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

ORGANİK İNCE FİLMLERİN GAZ SENSÖR KARAKTERİZASYONU VE KİNETİK MEKANİZMALARININ İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

ZİKRİYE ÖZBEK

BALIKESİR, ARALIK - 2011

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

ORGANİK İNCE FİLMLERİN GAZ SENSÖR KARAKTERİZASYONU VE KİNETİK MEKANİZMALARININ İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

ZİKRİYE ÖZBEK

BALIKESİR, ARALIK - 2011

KABUL VE ONAY SAYFASI

Zikriye ÖZBEK tarafından hazırlanan "**ORGANİK İNCE FİLMLERİN GAZ SENSÖR KARAKTERİZASYONU VE KİNETİK MEKANİZMALARININ İNCELENMESİ**" adlı tez çalışmasının savunma sınavı 26.12.2011 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri	İmza
Danışman Prof. Dr. Matem ERDOĞAN	.....
Üye Prof. Dr. Rifat ÇAPAN	.....
Üye Prof. Dr. Asuman AYDIN	.....
Üye Doç. Dr. Selim KARA	.....
Üye Doç. Dr. Haluk ÖZBEK	.....

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

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Doç. Dr. Hilmi NAMLI .....

Bu tez çalışması Balıkesir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından 2010/31 nolu proje ile desteklenmiştir.

ÖZET

ORGANİK İNCE FİLMLERİN GAZ SENSÖR KARAKTERİZASYONU VE KİNETİK MEKANİZMALARININ İNCELENMESİ
DOKTORA TEZİ
ZİKRİYE ÖZBEK
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI
(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. MATEM ERDOĞAN)
BALIKESİR, ARALIK - 2011

Bu çalışmada, piren etiketli polistiren (PS) molekülleri sensör maddesi olarak seçilmiş ve nano boyutlarda ince film tabakaları Langmuir-Blodgett ince film ve Spin Kaplama tekniği ile üretilmiştir. Elde edilen ince filmlerin karakterizasyonu, UV-görünür Spektroskopisi, Kuartz Kristal Mikrobalans (QCM), Yüzey Plazma Rezonansı (SPR), Atomik Kuvvet Mikroskopi (AFM) teknikleri ile takip edilmiştir. Üretilen bu ince filmlerin gaz etkileşme özellikleri için QCM ve SPR teknikleri kullanılmış ve organik uçucu buharlara karşı olan sensör özellikleri incelenmiştir. Elde edilen polimer filmlerinin gaz sensörü olarak kullanılabilecekleri gösterilmiş ve aynı zamanda sensör uygulaması sırasındaki kinetik süreçler modellenerek difüzyon katsayıları hesaplanmıştır. Gaz ölçümlerindeki etkileşim sonuçları arasındaki ilişki, erken-zaman Fick yasası ile doğrusal olduğu gözlemlenmiş ve difüzyon katsayıları Fick yasası yardımıyla hesaplanmıştır.

Gaz etkileşme özellikleri, ince filmlerin, test edilen gazların incelenen derişim aralıklarında bu gazlara karşı duyarlı, geri dönüşümlü ve tekrarlanabilir tepkiler verdiği gözlenmiştir. Etkileşmeler kırıcılık indisleri, çözünürlük parametreleri, viskozite ve molar hacimleri cinsinden yorumlanmıştır. Sensör uygulamalarında yüksek molekül ağırlıklı PS ince filmlerin organik buhar difüzyonunun düşük molekül ağırlıklı olanlardan daha duyarlı olduğu gözlemlenmiştir. Bu polimer türevlerinin sensör maddesi olarak potansiyel uygulama alanına sahip olacağı bu çalışma ile ortaya çıkmıştır.

ANAHTAR KELİMELER: Piren etiketli polistiren, LB tekniği, spin kaplama, difüzyon katsayısı.

ABSTRACT

GAS SENSOR CHARACTERIZATION AND STUDY KINETIC OF MECHANISMS OF ORGANIC THIN FILMS
PH.D THESIS
ZİKRİYE ÖZBEK
BALIKESIR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
PHYSICS
(SUPERVISOR: PROF. DR. MATEM ERDOĞAN)
BALIKESİR, DECEMBER 2011

In this study, pyrene-labelled polystyrene (PS) molecules were selected as sensor material and nano-scale thin film layers were produced with Langmuir-Blodgett and Spin Coating techniques. Characterization of thin films produced by the UV-visible Spectroscopy, Quartz Crystal Microbalance (QCM), Surface Plasma Resonance (SPR), Atomic Force Microscopy (AFM) techniques were followed. Gas interaction properties of these thin films were used QCM and SPR techniques and the gas sensor properties were investigated against of volatile organic vapors. The resulting polymer films shown to be used as gas sensors and also diffusion coefficients calculated by the modeled kinetic processes during sensor application. The relationship between the results of measurement of gas diffusion interaction was observed linear early-time Fick's law and the diffusion coefficients were calculated with the Fick's law.

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 refractive indeces, solubility parameters, viscosity and molar volumes of the analyte gases. The PS thin films which have high-molecular-weight of the organic vapor diffusion was observed to be more sensivite to low-molecular-weight ones. Owing to this study, these polymer derivatives have found potential applications as a sensor material.

KEYWORDS: Pyrene-labelled polystyrene, LB technique, spin coating, diffusion coefficient.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET i
ABSTRACT ii
İÇİNDEKİLER iii
ŞEKİL LİSTESİ v
TABLO LİSTESİ ix
ÖNSÖZ x
1. GİRİŞ 1
2. MATERYAL VE YÖNTEM 5
2.1 Kullanılan Polimer Maddeleri 5
2.2 Langmuir-Blodgett (LB) İnce Film Tekniği 8
2.3 Spin Kaplama Yöntemi 12
2.4 Karakterizasyon Teknikleri 18
2.4.1 UV-görünür Spektroskopisi 18
2.4.2 Atomik Kuvvet Mikroskopisi 20
2.5 Kuartz Kristal Mikrobalans Yöntemi 23
2.6 Yüzey Plazma Rezonans Sistemi 26
3. DENEYSEL VERİLER 33
3.1 Langmuir-Blodgett İnce Film Yöntemiyle Elde Edilen PS1 İnce Filmlerine Ait Deneysel Veriler 33
3.1.1 PS1 Maddesi İzoterm Grafiği 33
3.1.2 PS1 Maddesinin UV-görünür Spektroskopisi Sonuçları 37
3.1.3 PS1 Maddesinin Atomik Kuvvet Mikroskopisi ile Alınan Ölçümleri 40
3.1.4 PS1 Maddesinin Kuartz Kristal Mikrobalans Yöntemi ile Alınan Ölçümler 44
3.1.5 PS1 Maddesinin Yüzey Plazma Rezonans Sistemi ile Alınan Ölçümler 45
3.1.6 PS1 Maddesinin Kuartz Kristal Mikrobalans Yöntemi ile Alınan Gaz Ölçümleri 49
3.1.7 PS1 Maddesinin Yüzey Plazma Rezonans Sistemi ile Alınan Gaz Ölçümleri 59
3.1.7.1 PS1 Maddesinin Langmuir-Blodgett İnce Film Üretim Tekniği ile Üretilen İnce Filmlerin Gaz Etkileşmelerinin İncelenmesi 60
3.1.8 Spin Kaplama Yöntemiyle Üretilen PS1 İnce Filmlerine Ait Deneysel Veriler 67
3.1.8.1 PS1 Maddesinin UV-görünür Spektroskopisi Sonuçları 68
3.1.8.2 PS1 Maddesinin Atomik Kuvvet Mikroskopisi Sonuçları 69
3.1.8.3 PS1 Maddesinin Yüzey Plazma Rezonans Sistemi ile Alınan Ölçümleri 72
3.1.8.4 PS1 Maddesinin Spin Kaplama İnce Film Üretim Tekniği ile Üretilen İnce Filmlerin Gaz Etkileşmelerinin İncelenmesi 77
3.2 Langmuir-Blodgett İnce Film Yöntemiyle Elde Edilen PS2 İnce Filmlerine Ait Deneysel Veriler 82
3.2.1 PS2 Maddesinin İzoterm Grafiği 82

3.2.2 PS2 Maddesinin UV-görünür Spektroskopisi Sonuçları 85
3.2.3 PS2 Maddesinin Atomik Kuvvet Mikroskopisi ile Alınan Ölçümler 87
3.2.4 PS2 Maddesinin Kuartz Kristal Mikrobalans Yöntemi ile Alınan Ölçümleri 89
3.2.5 PS2 Maddesinin Yüzey Plazma Rezonans Sistemi ile Alınan Ölçümler 91
3.2.6 PS2 Maddesinin Kuartz Kristal Mikrobalans Yöntemi ile Alınan Gaz Ölçümleri 95
3.2.7 PS2 Maddesinin Yüzey Plazma Rezonans Sistemi ile Alınan Gaz Ölçümleri 99
3.2.8 Spin Kaplama Yöntemiyle Üretilen PS2 İnce Filmlerine Ait Deneysel Veriler 103
3.2.8.1 PS2 Maddesinin UV-görünür Spektroskopisi Sonuçları 104
3.2.8.2 PS2 Maddesinin Atomik Kuvvet Mikroskopisi Sonuçları 105
3.2.8.3 PS2 Maddesinin Yüzey Plazma Rezonans Sistemi ile Alınan Ölçümleri 108
3.2.8.4 PS2 Maddesinin Spin Kaplama İnce Film Üretim Tekniği ile Üretilen İnce Filmlerinin Gaz Etkileşmelerinin İncelenmesi 109
3.3 Langmuir-Blodgett İnce Film Yöntemiyle Elde Edilen PS3 İnce Filmlerine Ait Deneysel Veriler 114
3.3.1 PS3 Maddesinin İzoterm Grafiği 114
3.3.2 PS3 Maddesinin UV-görünür Spektroskopisi Sonuçları 117
3.3.3 PS3 Maddesinin Atomik Kuvvet Mikroskopisi ile Alınan Ölçümleri 119
3.3.4 PS3 Maddesinin Kuartz Kristal Mikrobalans Yöntemi ile Alınan Ölçümler 122
3.3.5 PS3 Maddesinin Yüzey Plazma Rezonans Sistemi ile Alınan Ölçümleri 123
3.3.6 PS3 Maddesinin Kuartz Kristal Mikrobalans Yöntemi ile Alınan Gaz Ölçümleri 127
3.3.7 PS3 Maddesinin Yüzey Plazma Rezonans Sistemi ile Alınan Gaz Ölçümleri 130
3.3.8 Spin Kaplama Yöntemiyle Üretilen PS3 İnce Filmlerine Ait Deneysel Veriler 134
3.3.8.1 PS3 Maddesinin UV-görünür Spektroskopisi Sonuçları 135
3.3.8.2 PS3 Maddesinin Atomik Kuvvet Mikroskopisi ile Alınan Ölçümleri 137
3.3.8.3 PS3 Maddesinin Yüzey Plazma Rezonans Sistemi ile Alınan Ölçümleri 140
3.3.8.4 PS3 Maddesinin Spin Kaplama İnce Film Üretim Tekniği ile Üretilen İnce Filmlerin Gaz Etkileşmelerinin İncelenmesi 141
4. SONUÇ VE TARTIŞMA 145
5. KAYNAKLAR 152
6. EKLER 171
EK A: Fick İkinci Yasasının Düzlem İnce Film için Çözümü 171

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Piren etiketli polistiren kimyasal gösterimi..... 7
Şekil 2.2: Çift vagonlu LB film teknesi..... 9
Şekil 2.3: Çok katlı LB ince film tipleri..... 10
Şekil 2.4: Moleküllerin su yüzeyindeki davranışları..... 11
Şekil 2.5: İzoterm grafiği..... 11
Şekil 2.6: Spin kaplama yöntemi..... 13
Şekil 2.7: SK film üretim aşamaları..... 14
Şekil 2.8: Film kalınlığını etkileyen parametreler..... 15
Şekil 2.9: Spin kaplama yöntemi fiziksel gösterimi..... 16
Şekil 2.10: Spektrofotometrenin çalışma prensibi..... 18
Şekil 2.11: Desteğin ve ucun örnek üzerindeki hareketi..... 21
Şekil 2.12: İtici ve çekici modların fiziksel gösterimi..... 22
Şekil 2.13: Metal elektrot kaplı kuartz kristal..... 23
Şekil 2.14: Kuartz kristal mikrobalans ölçüm sistemi düzeneği..... 24
Şekil 2.15: İdeal kinetik çalışma grafiği..... 25
Şekil 2.16: Kretschmann modeli, SPR etkileşmesi..... 27
Şekil 2.17: Yansıyan ışık şiddeti ile (a) oluşan SPR açısı (b) cam üzerine kaplanan metal yüzey, metal yüzey üzerine kaplanan ince filme göre değişim eğrileri..... 27
Şekil 2.18: Gaz sensör ölçümlerinde kullanılan SPR sistemi..... 28
Şekil 3.1: PS1 maddesine ait izoterm grafiği..... 34
Şekil 3.2: Kuartz kristal transfer grafiği..... 35
Şekil 3.3: PS1 çözeltisine ait UV-görünür spektrumu..... 38
Şekil 3.4: PS1 LB ince filmlerin UV-görünür spektrumları..... 39
Şekil 3.5: PS1 LB ince filmlerin tabaka sayısına bağlı soğurma grafiği.. 39
Şekil 3.6: 4 tabaka PS1 ince filmin AFM görüntüsü..... 41
Şekil 3.7: 12 tabaka PS1 ince filmin AFM görüntüsü..... 41
Şekil 3.8: 20 tabaka PS1 ince filmin AFM görüntüsü..... 42
Şekil 3.9: PS1 filmlerin frekans değişiminin tabaka sayısına göre değişimi..... 44
Şekil 3.10: LB tekniğine göre üretilen filmlerin SPR spektrumu..... 45
Şekil 3.11: Tabaka sayısına bağlı açı değişimi grafiği..... 46
Şekil 3.12: Altın yüzey için elde edilen fit grafiği..... 47
Şekil 3.13: Kalınlığın tabaka sayısına göre değişimi..... 48
Şekil 3.14: PS1 maddesine ait molekül çizimi..... 49
Şekil 3.15: PS1 ince kloroform buharı ile etkileşmesi..... 50
Şekil 3.16: PS1 kloroform için zamana karşı frekans grafiği..... 50
Şekil 3.17: PS1 kloroform için zamana karşı kütle değişimi grafiği..... 51
Şekil 3.18: PS1 kloroform için zamanın karekköküne karşı kütle değişimi grafiği..... 52
Şekil 3.19: PS1 için konsantrasyona göre difüzyon katsayısı..... 52
Şekil 3.20: PS1 ince benzen buharı ile etkileşmesi..... 53
Şekil 3.21: PS1 benzen için zamana karşı frekans grafiği..... 54
Şekil 3.22: PS1 benzen için zamana karşı kütle değişimi grafiği..... 54
Şekil 3.23: PS1 benzen için zamanın karekköküne karşı kütle

değişimi grafiği..... 55
Şekil 3.24: PS1 benzen için konsantrasyona göre difüzyon katsayısı..... 55
Şekil 3.25: PS1 farklı gazlar için difüzyon katsayıları..... 56
Şekil 3.26: Sensör ölçümlerinde kinetik grafiği..... 59
Şekil 3.27: PS1 ince kloroform buharı ile etkileşmesi..... 61
Şekil 3.28: PS1 kloroform için zamana karşı ışık şiddeti değişimi grafiği..... 61
Şekil 3.29: PS1 kloroform için zamanın karekköküne karşı ışık şiddeti değişimi grafiği..... 62
Şekil 3.30: PS1 kloroform için konsantrasyona göre difüzyon katsayısı.. 62
Şekil 3.31: PS1 ince benzen buharı ile etkileşmesi..... 63
Şekil 3.32: PS1 benzen için zamana karşı ışık şiddeti değişimi grafiği... 63
Şekil 3.33: PS1 benzen için zamanın karekköküne karşı ışık şiddeti değişimi grafiği..... 64
Şekil 3.34: PS1 benzen için konsantrasyona göre difüzyon katsayısı..... 64
Şekil 3.35: PS1 ince toluen buharı ile etkileşmesi..... 65
Şekil 3.36: PS1 ince etil alkol buharı ile etkileşmesi..... 65
Şekil 3.37: SK ile üretilen PS1 ince filmlerin UV-görünür spektrumları.. 68
Şekil 3.38: PS1 ince filmlerin dönme hızına bağlı soğurma grafiği..... 68
Şekil 3.39: SKyöntemi ile 1000 rpm hızında üretilen PS1 ince filmin AFM görüntüsü..... 70
Şekil 3.40: SKyöntemi ile 2000 rpm hızında üretilen PS1 ince filmin AFM görüntüsü..... 70
Şekil 3.41: SKyöntemi ile 3000 rpm hızında üretilen PS1 ince filmin AFM görüntüsü..... 71
Şekil 3.42: Spin kaplama yöntemine göre üretilen filmlerin SPR spektrumu..... 73
Şekil 3.43: Altın yüzey için fit grafiği..... 74
Şekil 3.44: 5000 rpm hızındaki PS1 ince filmi için fit grafiği..... 74
Şekil 3.45: 4000 rpm hızındaki PS1 ince filmi için fit grafiği..... 75
Şekil 3.46: 3000 rpm hızındaki PS1 ince filmi için fit grafiği..... 75
Şekil 3.47: 2000 rpm hızındaki PS1 ince filmi için fit grafiği..... 76
Şekil 3.48: 1000 rpm hızındaki PS1 ince filmi için fit grafiği..... 76
Şekil 3.49: PS1 ince kloroform buharı ile etkileşmesi..... 78
Şekil 3.50: PS1 kloroform için zamana karşı ışık şiddeti değişimi grafiği..... 78
Şekil 3.51: PS1 kloroform için zamanın karekköküne karşı ışık şiddeti değişimi grafiği..... 79
Şekil 3.52: PS1 ince kloroform buharı ile difüzyon katsayıları (a) hızlı (b) yavaş..... 80
Şekil 3.53: PS2 maddesine ait izoterm grafiği..... 82
Şekil 3.54: Kuartz kristal transfer grafiği..... 84
Şekil 3.55: PS2 çözeltisine ait UV-görünür spektrumu..... 85
Şekil 3.56: PS2 LB ince filmlerin UV-görünür spektrumları..... 86
Şekil 3.57: PS2 LB ince filmlerin tabaka sayısına bağlı soğurma grafiği..... 86
Şekil 3.58: 4 tabaka PS2 ince filmin AFM görüntüsü..... 87
Şekil 3.59: 12 tabaka PS2 ince filmin AFM görüntüsü..... 88
Şekil 3.60: 20 tabaka PS1 ince filmin AFM görüntüsü..... 88
Şekil 3.61: PS2 filmlerin frekans değişiminin tabaka sayısına

göre değişimi..... 90
Şekil 3.62: LB tekniğine göre üretilen filmlerin SPR spektrumu..... 91
Şekil 3.63: Tabaka sayısına bağlı açı değişimi grafiği..... 92
Şekil 3.64: 2 tabaka PS2 ince filmi için fit grafiği..... 93
Şekil 3.65: Kalınlığın tabaka sayısına göre değişimi..... 94
Şekil 3.66: PS2 maddesine ait molekül çizimi..... 95
Şekil 3.67: PS2 ince benzen buharı ile etkileşmesi..... 96
Şekil 3.68: PS2 benzen için zamana karşı frekans grafiği..... 97
Şekil 3.69: PS2 benzen için zamana karşı kütle değişimi grafiği..... 97
Şekil 3.70: PS2 benzen için zamanın karekköküne karşı kütle değişimi grafiği..... 98
Şekil 3.71: PS2 benzen için konsantrasyona göre difüzyon katsayısı..... 98
Şekil 3.72: PS2 ince toluen buharı ile etkileşmesi..... 100
Şekil 3.73: PS2 toluen için zamana karşı ışık şiddeti değişimi grafiği.... 101
Şekil 3.74: PS2 toluen için zamanın karekköküne karşı ışık şiddeti değişimi grafiği..... 101
Şekil 3.75: PS2 toluen için konsantrasyona göre difüzyon katsayısı..... 102
Şekil 3.76: PS2 için difüzyon katsayıları..... 102
Şekil 3.77: SK ile üretilen PS2 ince filmlerin UV-görünür spektrumları.. 104
Şekil 3.78: PS2 ince filmlerin dönme hızına bağlı soğurma grafiği..... 104
Şekil 3.79: SKyöntemi ile 1000 rpm hızında üretilen PS2 ince filmin AFM görüntüsü..... 106
Şekil 3.80: SKyöntemi ile 2000 rpm hızında üretilen PS2 ince filmin AFM görüntüsü..... 106
Şekil 3.81: SKyöntemi ile 3000 rpm hızında üretilen PS2 ince filmin AFM görüntüsü..... 107
Şekil 3.82: Spin kaplama yöntemine göre üretilen filmlerin SPR spektrumu..... 109
Şekil 3.83: PS2 ince toluen buharı ile etkileşmesi..... 110
Şekil 3.84: PS2 toluen için zamana karşı ışık şiddeti değişimi grafiği.... 110
Şekil 3.85: PS2 toluen için zamanın karekköküne karşı ışık şiddeti değişimi grafiği..... 111
Şekil 3.86: PS2 ince toluen buharı ile difüzyon katsayıları (a) hızlı (b) yavaş..... 112
Şekil 3.87: PS3 maddesine ait izoterm grafiği..... 114
Şekil 3.88: Kuartz kristal transfer grafiği..... 116
Şekil 3.89: PS3 çözeltisine ait UV-görünür spektrumu..... 117
Şekil 3.90: PS3 LB ince filmlerin UV-görünür spektrumları..... 118
Şekil 3.91: PS3 LB ince filmlerin tabaka sayısına bağlı soğurma grafiği..... 118
Şekil 3.92: 4 tabaka PS3 ince filmin AFM görüntüsü..... 120
Şekil 3.93: 12 tabaka PS3 ince filmin AFM görüntüsü..... 120
Şekil 3.94: 20 tabaka PS3 ince filmin AFM görüntüsü..... 121
Şekil 3.95: PS3 filmlerin frekans değişiminin tabaka sayısına göre değişimi..... 122
Şekil 3.96: LB tekniğine göre üretilen filmlerin SPR spektrumu..... 124
Şekil 3.97: Tabaka sayısına bağlı açı değişimi grafiği..... 124
Şekil 3.98: Kalınlığın tabaka sayısına göre değişimi..... 126
Şekil 3.99: PS3 maddesine ait molekül çizimi..... 126
Şekil 3.100: PS3 ince toluen buharı ile etkileşmesi..... 127

Şekil 3.101: PS3 toluen için zamana karşı frekans grafiği..... 128
Şekil 3.102: PS3 toluen için zamana karşı kütle değişimi grafiği..... 128
Şekil 3.103: PS3 toluen için zamanın karekköküne karşı kütle değişimi grafiği..... 129
Şekil 3.104: PS3 toluen için konsantrasyona göre difüzyon katsayısı..... 129
Şekil 3.105: PS3 ince benzen buharı ile etkileşmesi..... 131
Şekil 3.106: PS3 benzen için zamana karşı ışık şiddeti değişimi grafiği.. 131
Şekil 3.107: PS3 benzen için zamanın karekköküne karşı ışık şiddeti değişimi grafiği..... 132
Şekil 3.108: PS3 benzen için konsantrasyona göre difüzyon katsayısı.... 132
Şekil 3.109: PS3 için difüzyon katsayıları..... 133
Şekil 3.110: SK ile üretilen PS3 ince filmlerin UV-görünür spektrumları..... 135
Şekil 3.111: PS3 ince filmlerin dönme hızına bağlı soğurma grafiği..... 136
Şekil 3.112: SKyöntemi ile 1000 rpm hızında üretilen PS3 ince filmin AFM görüntüsü..... 137
Şekil 3.113: SKyöntemi ile 2000 rpm hızında üretilen PS3 ince filmin AFM görüntüsü..... 138
Şekil 3.114: SKyöntemi ile 3000 rpm hızında üretilen PS3 ince filmin AFM görüntüsü..... 138
Şekil 3.115: Spin kaplama yöntemine göre üretilen filmlerin SPR spektrumu..... 140
Şekil 3.116: PS3 ince etil alkol buharı ile etkileşmesi..... 141
Şekil 3.117: PS3 etil alkol için zamana karşı ışık şiddeti değişimi grafiği..... 142
Şekil 3.118: PS3 etil alkol için zamanın karekköküne karşı ışık şiddeti değişimi grafiği..... 142
Şekil 3.119: PS3 ince etil alkol buharı ile difüzyon katsayıları (a) hızlı (b) yavaş..... 143

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 3.1: Çözelti bilgileri 33
Tablo 3.2: İzoterm grafiğine ait detaylar..... 34
Tablo 3.3: PS1 maddesinin Langmuir özellikleri ve molekül başına düşen alan grafiğine ait detaylar..... 35
Tablo 3.4: PS1 maddesinin transfer oran yüzdeleri..... 36
Tablo 3.5: AFM görüntülerine ait detaylar..... 42
Tablo 3.6: PS1 maddesine ait kalınlık ve kırıcılık indisi değerleri..... 48
Tablo 3.7: PS1 farklı gazlar için difüzyon katsayıları..... 57
Tablo 3.8: Organik uçucu buharların fiziksel parametreleri..... 58
Tablo 3.9: PS1 için difüzyon katsayıları..... 67
Tablo 3.10: AFM görüntülerine ait detaylar..... 71
Tablo 3.11: PS1 farklı gazlar için difüzyon katsayıları (a) hızlı (b)yavaş.. 81
Tablo 3.12: Çözelti bilgileri..... 82
Tablo 3.13: İzoterm grafiğine ait detaylar..... 83
Tablo 3.14: PS2 maddesinin Langmuir özellikleri ve molekül başına düşen alan grafiğine ait detaylar..... 83
Tablo 3.15: PS2 maddesinin transfer oran yüzdeleri..... 84
Tablo 3.16: AFM görüntülerine ait detaylar..... 89
Tablo 3.17: PS2 maddesine ait kalınlık ve kırıcılık indis değerleri..... 93
Tablo 3.18: PS2 LB ince filmine ait farklı gazlar için difüzyon katsayıları..... 99
Tablo 3.19: PS2 farklı gazlar için difüzyon katsayıları..... 103
Tablo 3.20: AFM görüntülerine ait detaylar..... 108
Tablo 3.21: PS2 farklı gazlar için difüzyon katsayıları (a) hızlı (b) yavaş.. 113
Tablo 3.22: Çözelti bilgileri..... 114
Tablo 3.23: İzoterm grafiğine ait detaylar..... 115
Tablo 3.24: PS3 maddesinin Langmuir özellikleri ve molekül başına düşen alan grafiğine ait detaylar..... 115
Tablo 3.25: PS3 maddesinin transfer oran yüzdeleri..... 116
Tablo 3.26: AFM görüntülerine ait detaylar..... 121
Tablo 3.27: PS3 maddesine ait kalınlık ve kırıcılık indis değerleri..... 125
Tablo 3.28: PS3 LB ince filmine ait farklı gazlar için difüzyon katsayıları..... 130
Tablo 3.29: PS3 farklı gazlar için difüzyon katsayıları..... 134
Tablo 3.30: AFM görüntülerine ait detaylar..... 139
Tablo 3.31: PS3 farklı gazlar için difüzyon katsayıları (a) hızlı (b)yavaş.. 144

ÖNSÖZ

Doktora çalışmalarım boyunca, her türlü imkanı sağlayan, desteklerini esirgemeyen, ufkumu genişleten, bilgisinden ve deneyiminden her zaman yararlandığım ve tüm aşamada rehber olan danışman hocam Prof. Dr. Matem ERDOĞAN'a teşekkür ederim. Tez çalışmasının her aşamasına destek veren hocam Prof. Dr. Rifat ÇAPAN'a gösterdiği özverili katkıları nedeniyle teşekkürlerimi sunarım.

Tez izleme komitemde bulunarak özveriyle raporlarımı değerlendirip yorumlarıyla katkılarını tez süresince eksik etmeyen sayın Doç. Dr. Selim KARA'ya teşekkürlerimi sunarım. Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddelerin teminini yapan Prof. Dr. Yusuf YAĞCI'ya; Atomik Kuvvet Mikroskobu görüntülerinin elde edilmesi için Prof. Dr. George STANCIU'ya ve Kuartz Kristal Mikrobalans sisteminin geliştirilmesini sağlayan Mustafa KARAPINAR'a teşekkür ederim. Teorik çalışmalarım sırasında hiçbir şekilde yardımlarını esirgemeyen Arş. Gör. Dr. Beyza Billur İSKENDER'e çok teşekkür ederim.

Ayrıca Balıkesir Üniversitesi LB ince Film Üretimi ve Karakterizasyonu Laboratuarında yardımlarını bir gün olsun esirgemeyen, birçok deneysel problemde yapmış oldukları destekler için birlikte çalıştığım hocalarım Yrd. Doç. Dr. İnci ÇAPAN ve Yrd. Doç. Dr. Tayfun UZUNOĞLU'na teşekkürleri bir borç bilirim. Grup arkadaşlarım Arş. Gör. Murat EVYAPAN, Yaser AÇIKBAŞ ve diğer grup arkadaşlarıma çalışma ortamımızda paylaşımcı ve dayanışmacı bir atmosfer oluşmasını sağladıkları ve tez çalışmam boyunca gösterdikleri manevi destek için teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan ve tez yazımı esnasındaki destekleri için aileme sonsuz teşekkürlerimi ve en içten minnettarlığımı sunarım.

1. GİRİŞ

Teknolojik gelişmeler, bir yandan kuramsal çalışmalar, öte yandan da geliştirilen yeni malzemelerle ilişkilidir. Doğadaki mükemmel yapıları/sistemleri örnek alan mühendisler, nanoteknoloji ve akıllı üretim yöntemleri sayesinde daha akıllı malzemeler (çevreden gelen uyarılara, özelliklerini veya şeklini değiştirerek cevap veren) üretmeye çalışmaktadırlar. Üretilen bu yapıların enerji verimliliği, performans, maliyet, ekolojik uyumluluk vb. hususlarda iyileştirilebilmesi için çok küçük boyutlarda işlenmiş olmaları gerekmektedir. Bu yapılardan biri olan ince film kaplamalı yapılar, mikroelektronik entegre devreler; manyetik bilgi saklama sistemleri, optik kaplamalar (filtreler), aşınma veya korozyon dayanımlı kaplamalar, seramik kompozitlerin takviye kaplamaları, güneş pili hücresi, yakıt pili, sensörler, mikro elektromekanik sistemlerde kuvvet üreteci, vb., uygulama alanlarında kullanılmaya başlanmış ve günümüzde de artan bir hızla kullanılmaya devam edilmektedir.

Sensörler ve sensör ağları, çevresel zorlukların üstesinden gelinmesinde ve birden çok fiziksel özelliklerin belirlenmesinde önemli bir etkiye sahiptirler. Sensör uygulamaları, akıllı elektrik şebekeleri, akıllı binalar ve endüstriyel süreçlerin kontrolü gibi birden fazla alanda, kaynakların daha verimli kullanılabilir hale gelmesinde büyük ölçüde katkıda bulunur. Son yıllarda teknolojinin birçok farklı alanında sensör ile ilgili yapılan çalışmalarda önemli bir artış söz konusudur.

Sensör, Latince'de algılamak, kavramak olan "sentire" kelimesinden türetilmiş olup, "algılayıcı" anlamına gelen bir kelimedir. Dış dünyadaki fiziksel veya kimyasal değişimleri anlamakta kullanılan hassas maddelerden üretilir. Sensör sanayisi birçok alana yayılmış olup, bunlardan birisi de çevre kirliliği ölçüm ve kontrolünde kullanılan gaz sensörleridir. 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. Zararlı gaz ölçümlerinde kullanılan cihazlar sensör maddesi, elektronik değerlendirme ve uyarı ünitesi olmak üzere üç ana kısımdan oluşur. Sensör maddesi seçiminde, kimyasal seçiciliği yüksek, hızlı geri dönüşüme sahip, çok kez kullanılabilen, uzun ömürlü, sağlığa zararı olmayan özellikleri olmasına dikkat edilir. Üretim aşaması kolay, maliyeti düşük, farklı sıcaklık ortamlarında çalışabilen ve düşük gürültü oranına sahip gaz sensörlerinin üretilmesi konusunda, organik, inorganik veya hibrid türü birçok malzeme üretilmiştir. Sensör maddesinin gazlarla olan etkileşim mekanizmasının aydınlatılması sentezlenecek yeni maddelerin özelliklerinin tespit edilmesinde ve daha kaliteli sensör üretiminde oldukça önemlidir.

Organik madde sentezinin kolay olması, molekül yapısı üzerinde farklı grupların eklenebilmesi, farklı sıcaklık aralığında çalışılabilmesi gibi özellikleri nedeniyle sensör olarak kullanılmalarını sağlamıştır. Sensör maddesi olarak, ftalosiyanin [1-3], kalikseren [4-6], porfirin [7-11] ve polimer tabanlı birçok organik madde mevcuttur. Organik iletken polimerlerden polidodeksiltiyofen (poly (3-dodecylthiophene)) farklı kalınlıklarda LB ince film olarak üretilmiş, UV–görünür spektroskopisi yardımıyla optik özellikleri hakkında bilgi alınmış, yüzey morfolojisinin incelenmesi için Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM) ölçümleri elde edilmiş ve akım-voltaj (I-V) ölçümleri alınarak bu ölçümler sonucunda polidodeksiltiyofen maddesinin optoelektronik ve sensor türü cihazlarda kullanılabileceği bulunmuştur [12]. Polydimetilsiloksan (Polydimethylsiloxane (PDMS)), polibütadien (polybutadiene (PBD)) ve polieterüretan (polyetherurethane (PEUT)), maddeleri kullanılarak oktan, toluen ve proponal gazlarına karşı duyarlılığı araştırılmış, sensör olarak kulanılabileceği gösterilmiştir [13]. Sensör uygulamalarında polimerlerin uçucu organik buharlar ile etkileşimleri de incelenmiştir. Çevremizde yaygın olarak bulunan polisiloksan (polysiloxanes) ve poliüretan (polyurethane) polimerlerinin tetra kloro eten (tetrachloroethene), toluen ve siklohekzan buharlarıyla etkileşimleri araştırılmış, bu polimerlerin organik buhar sensör uygulamasında kullanılabileceğini göstermiştir [14]. Si ve diğ. [15] tarafından, Kuartz Kristal Mikrobalans (QCM) sensör yüzeylerin farklı iletken polimerlerden oluşan tiyofen ve türevleri ile kaplanarak uçucu organik buharlar olan asetik asit, aseton, p-ksilen,1-oktanol, asetonitril, toluen ve etanol ile etkileşimleri

incelenmiştir. QCM sensörlerinde kullanılan politiyofen maddesinin farklı gazlar için yüksek duyarlılığa, seçicililiğe ve kararlılığa sahip olduğu gözlemlenmiştir [15].

Polimer türevi olan polistiren maddesi QCM biyosensör uygulamalarında da kullanılmaktadır. Artan tüketici talepleri nedeniyle, tıbbi ve askeri alanda son derece duyarlı olan biyosensörün geliştirilmesi önem kazanmıştır. Polistiren maddesinin ultra ince bir film tabakası olarak biyomoleküllere bağlanması gerçekleştirilmiştir [16]. Diğer bir çalışmada da, kuartz kristal üzerine polisitiren kaplanarak benzen, toluen, etilbenzen ve ksilenden oluşan BTEX gazlarının tespitinde kullanılabileceği gözlemlenmiştir [17]. Bu nedenle sensör çalışmalarında kullanılan organik malzemelerin özelliklerinin incelenmesi bu alandaki çalışmalarda önemli bir yer tutmaktadır.

Farklı üretim teknikleri kullanılarak ince tabakaların katı yüzey üzerine aktarılmasıyla organik ince filmler elde edilmektedir. Bu filmlerin geniş bir kullanım alanı olması sebebiyle, bilim insanlarının ilgisini çekmektedir.

Nanometre boyutundaki organik ince filmlerin üretimi için, Kendiliğinden Yığılma (selfassembly), Elektroaktarım, Sol-jel, Langmuir-Blodgett (LB) tekniği [18-20] ve Spin Kaplama (SK) gibi birçok yöntem bulunmaktadır [21-23]. Kullandığımız LB tekniği, organik moleküllerin homojen ve çok katlı ince film üretimi için ideal bir yöntemdir. SK yöntemi, pratik ve kısa süreçte ince film üretilmesine olanak sağlaması açısından başta polimerler olmak üzere birçok molekülün ince film kaplamasında sıkça kullanılan bir yöntemdir.

Bu tez çalışması ile polimer tabanlı malzemelerin ince film üretimi ve sensör özellikleri incelenecektir. Geleneksel gaz sensörleri üzerine gerçekleştirilen çalışmaların çoğu kullanılan malzemelerin sensör karakteri üzerine kurulu iken, etkileşme mekanizmalarının aydınlatılması konusunda literatürde büyük bir eksiklik olduğu gözlenmektedir. Doktora çalışması kapsamında üç farklı molekül ağırlıklı piren etiketli polistiren seçilmiştir. LB ve SK teknikleri ile üç molekülden ince filmler üretilecek ve bu filmler, farklı organik buharlara maruz bırakılarak sensör özellikleri karakterize edilecek ve sensör uygulaması esnasındaki kinetik süreçleri incelenecektir.

Bölüm 2'de, ince film üretiminde kullanılan polistiren (PS) molekülü hakkında ön bilgi, LB film ve SK üretiminde kullanılan moleküllerin su üzerindeki davranışları ve farklı alttaş (substrate) üzerine ince film üretim işlemleri verilecektir. İnce film karakterizasyonunda kullanılan UV-görünür spektroskopisi ve AFM, organik buhar tepkilerinin ölçüldüğü QCM ve SPR sistemleri anlatılmıştır.

3. bölümde, PS çözeltilerin hazırlanması, ince film üretimi öncesi hazırlık ve farklı alttaş üzerine ince film üretimi incelendi. Organik buhar tepkilerinin ölçümleri ve etkileşim mekanizmasındaki fiziksel süreçler Fick yasası yardımıyla modellenerek incelendi.

Bölüm 4'de deneysel sonuçlar yorumlandı. Deneysel sonuçlardan farklı molekül ağırlığına sahip piren etiketli polistiren maddelerinin, LB ve SK üretim tekniği ile ince film şeklinde hazırlanabileceği ve elde edilen ince filmin organik buhar sensörü olarak kullanılabileceği gözlendi. Bu maddelerin sensör yapımında kullanılabileceği bu tez çalışması ile gösterildi.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1 Kullanılan Polimer Maddeleri

Polimer, Yunanca: poli "çok", meros "parça" anlamına gelmekte olup, en basit tanımıyla monomer denilen küçük moleküllerin ardı ardına dizilmesi ile oluşan uzun zincirli büyük molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Polimer zincirini oluşturan monomerlerin özellikleri ve zincirlerin birbirleri ile olan etkileşimleri polimer malzeme özelliklerinde belirleyici olmaktadır. Canlıların yaşam sürecinde önemli rol oynayan pek çok organik polimer olduğu gibi, doğada da pek çok inorganik polimer bulunur. Örnek olarak, PVC (Poli Vinil Klorür), PU (Poli Üretan) ve PS (Polistiren) termoplastik sınıfına giren polimerlerdir. Yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerin varlığı ilk olarak 1920'li yıllarda Hermann Staudinger tarafından öne sürülmüş ve zamanla polimerler günlük yaşamımızın hemen her safhasında kullanılır hale gelmiştir [24]. Polimerlerin hafif olmaları, korozyona karşı dayanıklılıkları ve kolay işlenebilirlikleri nedeniyle, yapı malzemeleri olarak yaygın bir kullanım alanları vardır.

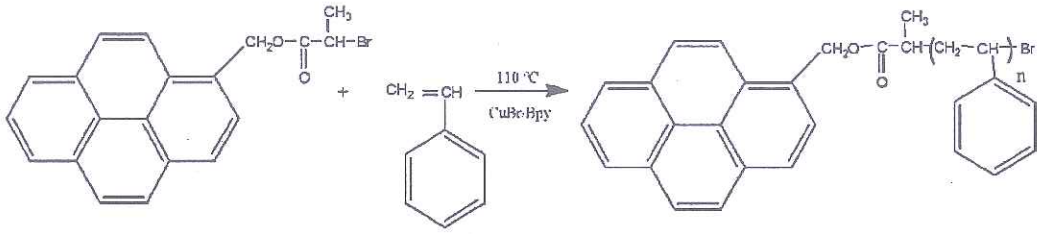
Günümüzde plastiklerin en önemlilerinden biri olan polistirenin ticari üretimi 1930 yılında başlanmıştır. Polistiren doymamış hidrokarbon olan stirenden elde edilir. Oda sıcaklığında, PS katı halde bir termoplastiktir, fakat enjeksiyon veya ekstrüzyon yolu ile işlenirken yüksek sıcaklıklarda eriyik hale getirilir. Daha sonra soğutularak tekrar katılaşması sağlanır. PS üstün mekanik ve termik özelliklerinden dolayı dayanıklı tüketim malları, mutfak eşyaları imalatı, yiyecek paketlenmesi ve inşaat sektöründe geniş çapta kullanılmaktadır. Düşük maliyeti, iyi kalıplanabilme özelliği, düşük miktarda nem kapma, iyi boyutsal kararlılık, iyi elektrik yalıtkanlığı, renklendirilebilme kabiliyeti, kolay işlenebilme ve kimyasal etkilere karşı yüksek direnç gibi özelliklerinden dolayı günden güne tahta, kağıt ve metallerin yerini almaktadır. Bunlara ilave olarak, ısı yalıtımı için PS köpük kullanılmaktadır.

Polistirenin önemli optik özelliklerinin arasında; tüm dalga boyundaki görünür ışıklara karşı yüksek geçirgenlik ve kısmi bir parlaklık veren kırıcılık indisi yer alır.

Son yıllarda klasik sensör malzemeleri yerine, nano teknoloji içeren polimerler malzemeleri, üretilen sensörlerde daha hızlı ölçüm alınması ve seçiciliğin artması sağlanmıştır. QCM sensörler, gaz sensörleri, pH sensörleri, iyon seçici sensörler, nem sensörleri, biyosensör, vb., gibi sensör endüstrisinde polimer malzemeleri yaygın bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır [25-27].

Giordano ve diğ., [28] sindiyotaktik (syndiotactic) polistiren (sPS) molekülünü kullanarak yaptıkları çalışmada, bir optoelektronik sensör ve QCM sensör sistemi için sulu ortamda kloroform ve toluen buharlarıyla etkileşimleri incelemiş ve elde edilen verilerle, sPS molekülü kullanılarak üretilecek olan iki sensör sistemi kıyaslanmıştır. sPS molekülünün PS molekülünden farkı, polimer zincirinin simetrisinden dolayı kristallenmeye oldukça yatkın olmasıdır. Sonuçta, optoelektronik tabanlı sensör için üretilen ince filmin kalınlığı daha düşük olmasına karşın QCM sensöründen, organik buharların çok düşük konsantrasyonlarında dahi, daha hızlı tepki verdiği gözlemlenmiştir. Rubinger ve diğ., [29] yaptıkları çalışmada ise polistiren ve sülfonatlı polistiren maddelerini kullanarak nem sensörü üretilebilirliğini araştırmışlardır. Nem sensörleri, gıda kalitesi ve depolama, meteorolojik çalışmalar, klima sistemleri için çevresel nem uygulamaları nedeniyle ve aynı zamanda kurutma makineleri, mikrodalga fırın gibi elektrikli ev aletleri gibi geri beslemeli kontrol için son zamanlarda artan bir ilgi çekmektedir. Rubinger ve diğ., bulduğu deneysel sonuçlarda, polistiren ve sülfonatlı polistiren maddeleri kullanılarak piyasada bulunan benzer özelliklere sahip nem sensörlerinden daha ucuz nem sensörü üretilebileceğini göstermişlerdir.

Sanayide ve günlük yaşamda açığa çıkan, zehirli ve zararlı gazların ortamda bulunup bulunmadığının belirlenmesinde gaz sensörlerinin yaşamsal bir değeri vardır [30-31]. Aynı zamanda bir sanayi işlemi sonucu açığa çıkan gazlar ve konsantrasyonları, bu gazlara maruz kalınmadan gaz sensörleriyle belirlenebildiği için gaz sensörleri iş güvenliği açısından da önemlidir. Polimer tabanlı sensörlerin avantajlarından biri düşük elektrik enerjisi tüketimi ile oda sıcaklığında çalıştırılabilir olmasıdır. Ha ve diğ., [32] siyah karbon (karbon-black) polimer kompoziti kullanarak üretilecek gaz sensöründe, kloroform, metanol, benzen, aseton ve siklohekzan organik buharlarının tepkilerini ölçmüş ve çevre sıcaklığının etkisinin ortadan kalktığını gözlemlemiştir.



Şekil 2.1: Piren etiketli polistiren kimyasal gösterimi.

Polimer malzemelerle yapılan çalışmalar doğrultusunda, Şekil 2.1'de molekül şekli verilen, ayrı ayrı sentezlenmiş piren etiketlenmiş polistiren (PS) polimerik zincirlerinden oluşan polimerin üç farklı molekül ağırlığına sahip türevleri bu tez çalışmasında kullanılmıştır.

Kullanılan PS molekülü atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) ile üretilmiştir. Sentezi için üç boyunlu alt şişe bulunan manyetik karıştırıcı sistemi kullanılmış, sistem üç kez kuru azot ile doldurularak vakum altında ısıtılmıştır. Azot atmosferi altında üç boyunlu yuvarlak balon jöjede bulunan stiren (3 mL, 26 mmol) içerisine, CuBr (0.0285 g, 0.2 mmol), 2,2′-bi piridin (bby) (0.0927 g, 0.6 mmol) katalizör olarak ve başlatıcı olarak da 1-pirenilmetil 2-bromo propan (PMBP(3)) (0.0726 g, 0.2 mmol) maddesi eklenmiştir. Balon jöje daha sonra 110 °C'de bir termostatlı yağ banyosu içerisine daldırılarak manyetik karıştıcı ile karıştırılmıştır. Belli bir süre sonra, karışımı tetrahidrofuran (THF) çözücüsü ile seyreltilmiş ve katalizörü ortadan kaldırmak için içerisinden alüminyum oksit geçirilmiş, çözücü buharlaştırılmış ve geri kalanı metanol içerisine çöktürülmüştür. Son aşamada madde filtrelenmiş ve vakum yardımıyla kurutulularak PS molekülü elde edilmiştir. Y. Yağcı ve grubu tarafından sentezi yapılan bu maddelere ait detaylı bilgi literatürden elde edilebilir [33].

Elde edilen bu maddeler ile, LB film ve Spin Kaplama teknikleri yardımıyla ince filmler hazırlanmış ve UV-görünür spektroskopisi, AFM, QCM ve SPR teknikleri kullanılarak ince film özellikleri incelenmiştir. Üretilen ince filmlerin zararlı organik buharlara karşı duyarlılıkları araştırılmıştır. Zararlı organik buharlar günümüzde birçok çevre kirliliğine neden olmakta ve canlı hayatını tehdit etmektedir. Bu gazların algılanması birçok çevre kirliliğinin önlenmesine neden

olmaktadır. Çevre kirliliğinin etkenlerinden biri olan hava kirliliğine neden olan başlıca kirleticiler arasında bulunan organik buharlardan kloroform, benzen, toluen ve etil alkol seçilmiştir. Seçilen bu organik buharların PS ince filmlerle olan tepkileri QCM ve SPR teknikleri yardımlarıyla incelenmiştir. Elde edilen polimer ince filmlerin hem gaz sensörü olarak kullanılabilecekleri gösterilmiş ve aynı zamanda sensör uygulaması sırasındaki fiziksel süreçler Fick yasası yardımıyla modellenerek difüzyon katsayıları hesaplanmıştır.

2.2 Langmuir-Blodgett (LB) İnce Film Tekniği

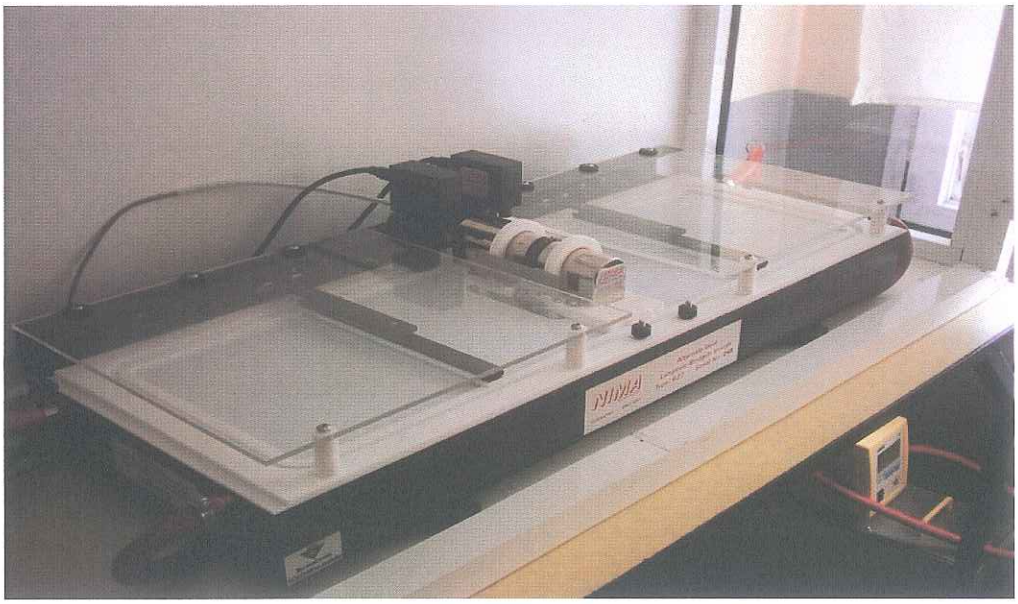
Langmuir-Blodgett ince film tekniğinin temeli, su yüzeyinde yüzen organik moleküllerin katı bir alttaş üzerine transfer edilmesine dayanır ve kalınlığı nanometre mertebesinde simetrik veya simetrik olmayan LB ince filmler bu teknik yardımıyla kolayca üretilebilir.

Su yüzeyindeki yağ moleküllerinin davranışları yıllar öncesinden biliniyor olmasına rağmen, detaylı araştırmalar 17. yüzyılın sonlarına kadar yapılmamıştır. Benjamin Franklin su yüzeyi üzerinde yüzen moleküllere ait birçok deney yapmış ve çalışmasını 1774 yılında yayınlamıştır. 1891'de Anges Pockels mutfağında yağ tabakasının su yüzeyindeki hareketini incelemiş ve su yüzeyindeki moleküllere ait yüzey basınç-alan değişim grafikleri ilk olarak onun tarafından elde edilmiştir. Anges Pockels, Lord Rayleigh'e çalışmalarıyla ilgili göndermiş olduğu mektubuna karşılık, Lord Rayleigh su yüzeyi üzerine yayılmış bu moleküllerin su yüzeyindeki bir molekül kalınlığında tek tabaka olduğunu açıkladı. Daha sonra Irving Langmuir moleküllerin yüzey basıncı-alan arasındaki değişimleri gözlemlemek için birçok araştırma yapmıştır. Langmuir, su yüzeyinde düzenli bir şekilde dizilmiş moleküllerin cam, kuartz cam, mika, silikon gibi farklı alttaşlar üzerine tek tabaka halinde transfer edilebileceği fikrini ortaya atmış ve bu fikir çalışma arkadaşı olan Katherine Blodgett tarafından başarıyla gerçekleştirilmiştir. Bu süreç sonucunda LB film üretimine başlanmıştır [34-36].

Üretilen ince filmler; sensör [37-40], gösterge [41-42], dedektör [43-45] ve elektronik devre elemanları [46-49] gibi değişik ticari ve pratik uygulama alanları olduğundan yoğun ilgi görmektedir. Birçok farklı şartlarda istenilen yapı ve

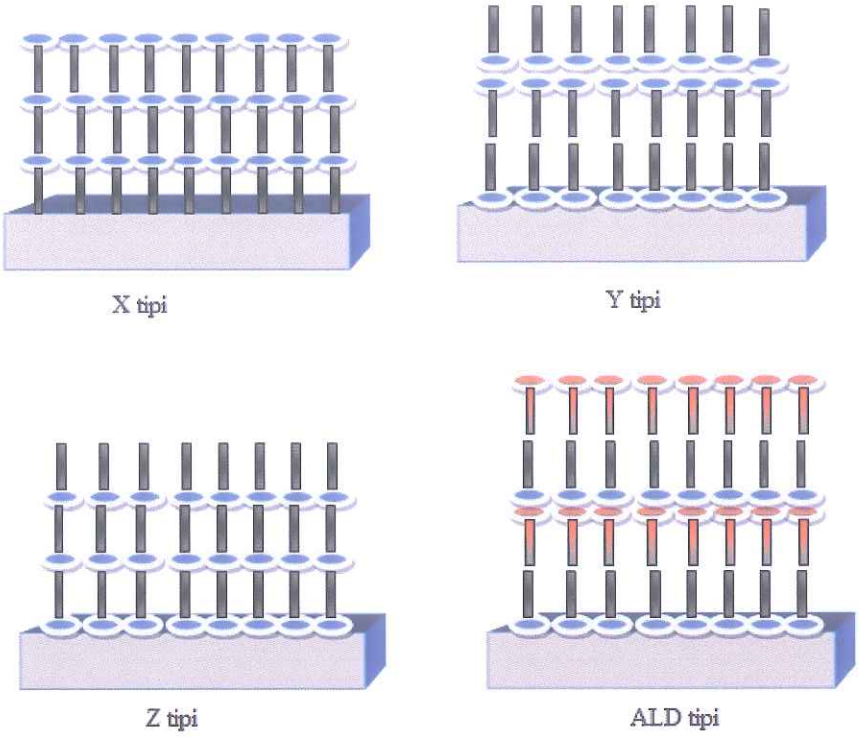
fonksiyonelliğe sahip organik moleküllerin sentezlenebilmesi gelişmekte olan film büyütme teknikleriyle birleştiğinde nanometre boyutunda elektrik, optik ve biyolojik olarak aktif parça üretimi yapılabilmektedir.

Langmuir tarafından geliştirilen Langmuir teknesi ile su yüzeyinde yüzen moleküllerin davranışları incelenmektedir. Şekil 2.2 su yüzeyindeki moleküllerin karakteristik davranışlarının incelenmesinde ve LB ince film üretiminde kullanılan, iki vagonlu Langmuir teknesini göstermektedir.



Şekil 2.2: Çift vagonlu LB film teknesi.

Çift vagonlu ince film teknesi ile aynı molekül ya da farklı iki molekül kullanılarak simetrik veya simetrik olmayan ince filmler üretilmektedir. Çok katlı simetrik veya simetrik olmayan organik LB ince filmleri, ince film tabakalarının üst üste transfer işleminin tekrarlanması ile üretilirler. Dört tip çok katlı LB ince film vardır. Bunlar Şekil 2.3'de verilen X, Y, Z ve alterne tabaka (Alternate Layer Deposition (ALD)) tipidir.

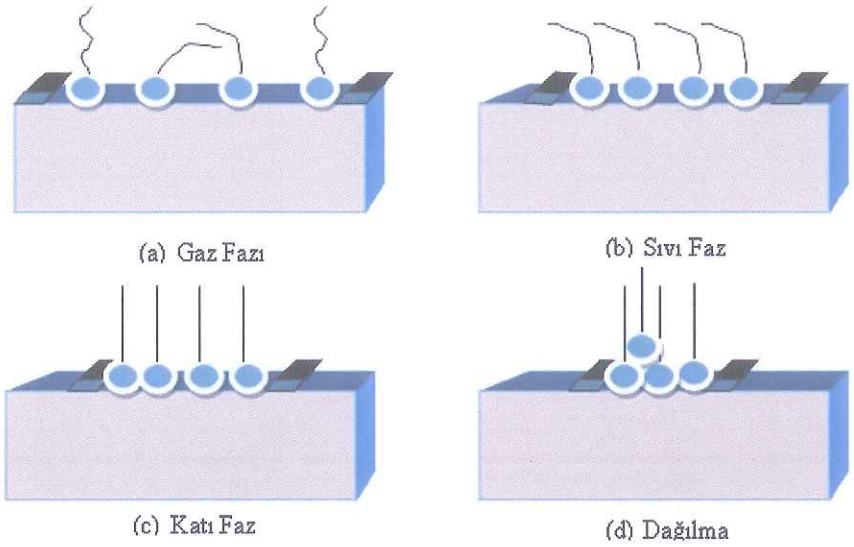


Şekil 2.3: Çok katlı LB ince film tipleri.

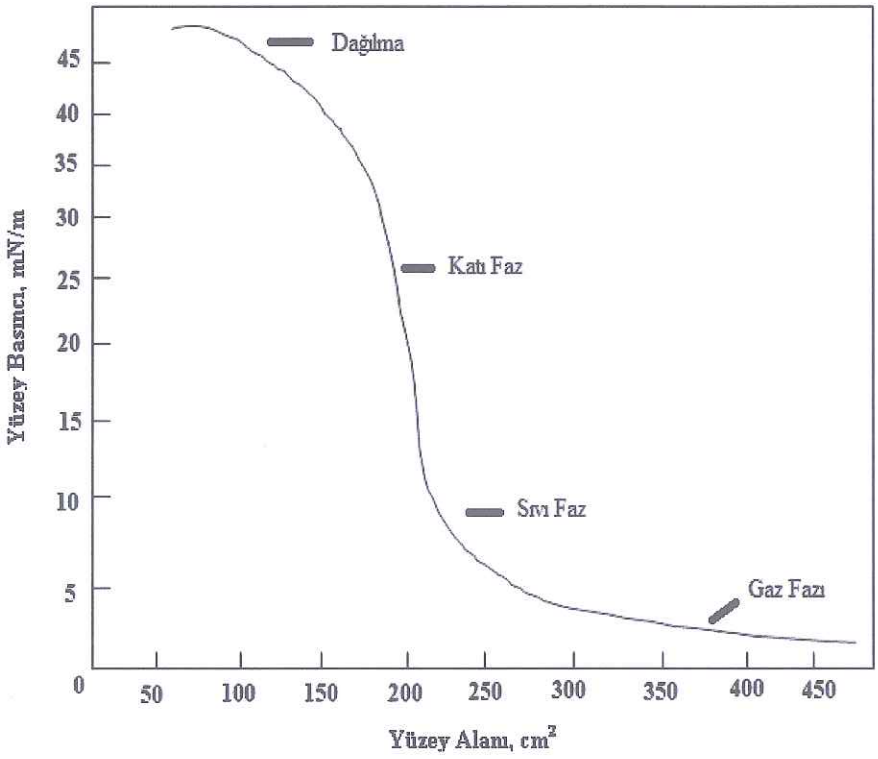
Y-tipi LB ince film katı yüzeyin sıvıya daldırılması ya da sıvıdan çekilerek yapılan transfer ile elde edilir. Diğer LB ince filmlerde de benzer işlemler yapılır. X ve Z tiplerinde madde suya girerken ya da çıkarken ince tabaka kaplanır. Bunlardan Y tipi simetrik yapıya sahip olup, diğerleri asimetrik yapıya sahiptirler. X, Y ve Z tiplerinde aynı madde kullanılır fakat ALD-tipinde iki farklı madde kullanılmaktadır.

LB ince film maddelerinin su yüzeyindeki davranışları, yüzey basıncı ile yüzey alanı arasındaki değişim ile incelenir. Elde edilen yüzey basınç-alan grafiği 'izoterm grafiği' olarak adlandırılır. Su yüzeyinde yüzen moleküller, Şekil 2.2'deki bir bariyer sistemi ile yavaş yavaş sıkıştırılır. Bariyerlerin açık olduğu durumda, moleküller arasındaki etkileşimler çok azdır. Bu durum Şekil 2.4 (a)'da gösterilmiş olan gaz fazı olarak isimlendirilir. Şekil 2.4 (b)'de su yüzeyindeki moleküllerin kapladığı alan, yavaş yavaş azaltıldığında moleküller arasındaki etkileşme ve yüzey basıncı artar. Bu faz durumu sıvı faz olarak isimlendirilir. Şekil 2.4 (c)'de verilen katı faz durumunda, yüzey basıncının artmasına karşın, yüzey alanı sabit olup bu fazda, moleküller su yüzeyinde düzenli bir şekilde dizilmişlerdir. Şekil 2.4 (d)'de bariyerlerin daha fazla sıkıştırılması ile katı fazdaki düzenli yapının bozulduğu bu

durum, dağılma durumudur. Bu değişim izoterm grafiği olarak Şekil 2.5'de özetlenmiştir.



Şekil 2.4: Moleküllerin su yüzeyindeki davranışları.



Şekil 2.5: İzoterm grafiği.

Katı fazda moleküller su yüzeyinde düzenli yapıya sahip oldukları bilinmektedir. LB ince film üretimi çoğunlukla bu faz değerinde gerçekleştirilir. İzoterm grafiği ve Eşitlik (2.1) kullanılarak, yüzey basıncına karşın molekül başına düşen yüzey alanı hesaplanmaktadır.

$$a = \frac{AM_w}{cN_A V} \tag{2.1}$$

Burada, A : bariyer sistemi içerisindeki yüzey alanındaki azalma, M_w : kullanılan malzemenin molekül ağırlığı, c: çözelti konsantrasyonu, N_A: Avagadro sayısı, V : çözelti hacmi'dir.

LB ince filmlerin düzenli olup olmadığı transfer oranının (τ) hesaplanmasıyla takip edilir (Eşitlik 2.2). Bu eşitlikte, A_A: hareketli bariyerin sınırladığı alandaki azalma miktarı, A_K: katı yüzeyin alanındaki azalmadır.

$$\tau = \frac{A_A}{A_K} \tag{2.2}$$

Transfer oranı $0 \leq \tau \leq 1$ şeklindedir. $\tau = 0$ durumu transfer işleminin olmadığı anlamını taşır. $\tau = 1$ durumunda ise molekülün katı yüzeye % 100 oranında transfer olduğunu gösterir. LB filmleri için iyi bir transfer işlemi $0.9 \leq \tau \leq 1$ arasındadır.

2.3 Spin Kaplama Yöntemi

SK yöntemi katı yüzeyler üzerine özellikle polimerler olmak üzere çok farklı malzemelerin kaplaması işlemi için kullanılan tekniklerden biridir [50-52]. Düz yüzeylere ince ve düzgün (uniform) filmlerin uygulaması için tercih edilen yöntemdir. İnce film kaplama işlemlerinde Şekil 2.6'daki SK sistemi kullanılmıştır.

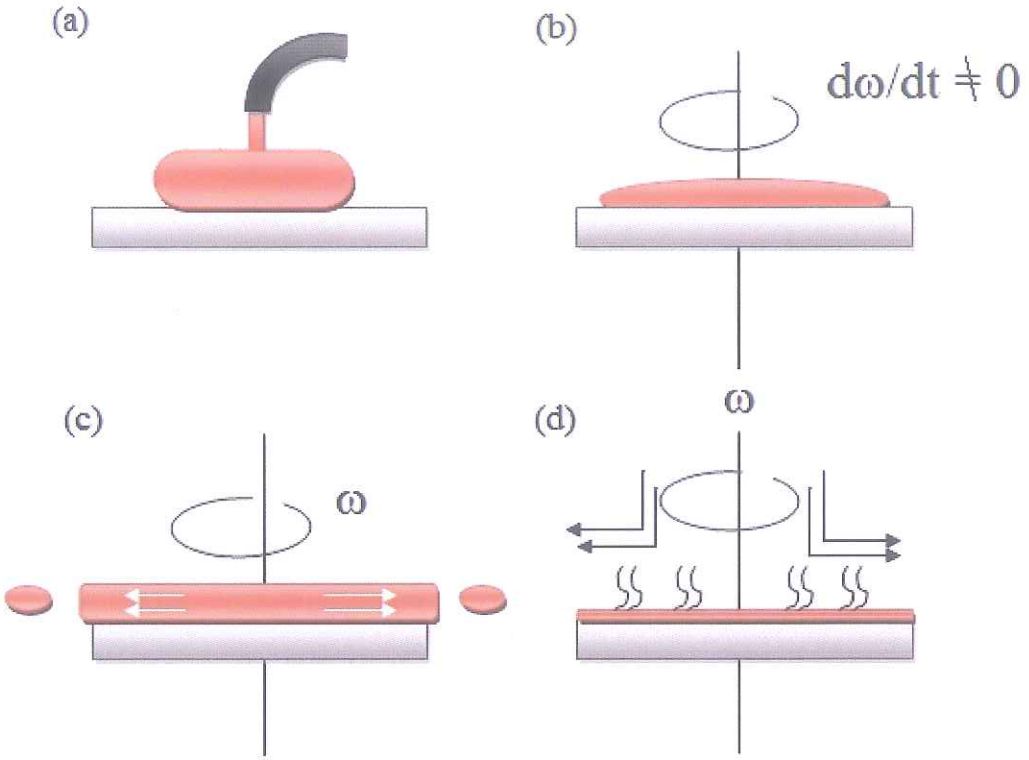


Şekil 2.6: Spin kaplama sistemi.

Sistemde kaplamanın yapılacağı bölüm bir kapakla ortamdan yalıtılmıştır. Bu, filmlerin tozdan arındırılmış bir alanda kaplanmasına izin vermektedir. Ön tarafta görülmekte olan kontrol paneli yardımıyla dönüş hızı veya süresini ayarlamak için komutlar verilebilmektedir. Kaplama sırasında oluşabilecek zararlı gazları sistemden uzaklaştırmak için kullanım sırasında saf N_2 gazı sistemi sürekli temizlemektedir.

Dakikada binlerce dönüş yapan bir alttaş üzerine kaplama yapılmak istenen maddenin çözeltisi dökülür. Merkezcil kuvvetin etkisi altında çözelti tüm alttaş üzerine düzgün şekilde yayılır. Dönme esnasında çözücünün uzaklaşmasıyla, ince film tabakası oluşur.

SK yöntemi, mikrodevre yapımında kullanılan fotodirenç tabakalarda [53], mikrodevre üretiminde kullanılan dielektrik tabakaların kaplanmasında (örneğin polimerler) [54,55], magnetik disk kaplamalarında, düz ekran display kaplamalarında, DVD, CD ROM üretiminde [56], mikroelektronikte [57], mikrosensör ve gaz sensörlerin üretimlerinde kullanılmaktadır [58-64].



Şekil 2.7: SK film üretim aşamaları.

SK'da film oluşumu dört aşamada gerçekleşir ve Şekil 2.7'de bu aşamalar verilmektedir:

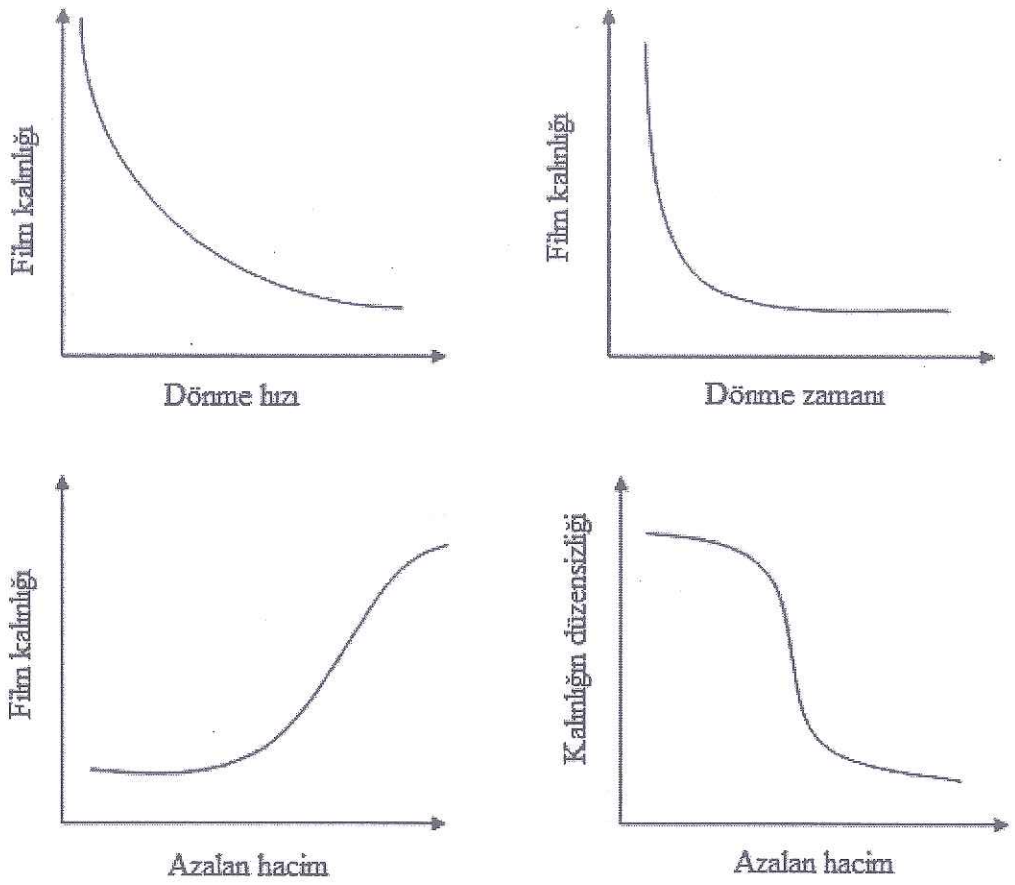
(a) alttaş üzerine çözeltinin yayılması,

(b) dönüş hızının belirli bir değere kadar artması,

(c) bu hızda dönen çözeltinin hız ve akışkanlığa bağlı olarak incelmesi,

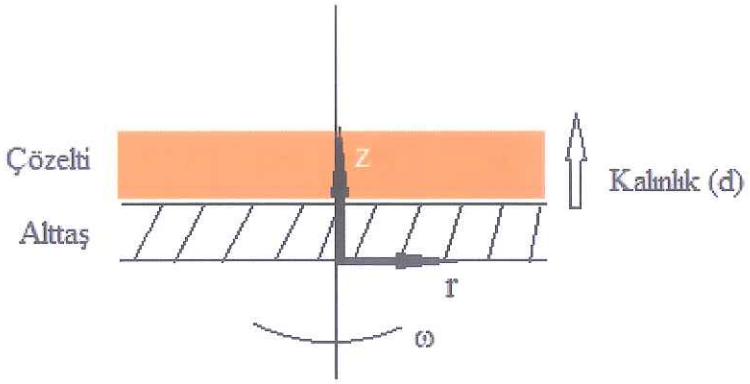
(d) çözücünün buharlaşması ve ince film kaplamasının oluşması şeklindedir.

SK tekniğinin son iki aşaması, sıvı durumun ve buharlaşmanın etkin olduğu aşamalar için geliştirilmiştir. SK tekniğinde üretilen filmin kalınlığı çözelti özelliklerine (viskozite, buharlaşma hızı, konsantrasyonu, hacmi, yüzey gerilimi) ve işlem koşullarına (devir, hızlandırma) göre Şekil 2.8'de gösterilmiştir. En kalın filmi elde etmek için, materyalin yüksek viskozitesine, düşük dönme hızına ve çok kısa dönme zamanına ihtiyaç duyulur. Bu parametreler kaplamanın her yerde eşit kalınlıkta olmasını da etkiler.



Şekil 2.8: Film kalınlığını etkileyen parametreler.

Bu yöntemde en önemli faktörlerden birisi, bu yöntemin hidrofobik (suyu sevmeyen) ya da hidrofilik (suyu seven) her türlü malzeme ile yapılabilir olmasıdır. Çözeltinin yayılmasında dinamik ve statik olarak iki yaygın yöntem vardır. Statik yayılım, çözeltinin alttaşın merkezine veya merkezine yakın bölgeye damlatılmasıdır. Alttaşın boyutlarına ve çözelti viskozitesine bağlı olarak gerekli çözelti miktarı 1-500 mikrolitre arasında değişir. Yüksek viskozitelerde veya büyük alttaşlarda yüksek dönme hızlarında (~ 5000 dev/dak) alttaşın yüzeyini tamamen kaplaması için daha fazla çözelti damlatılması gerekir. Dinamik yayılma ise, alttaş düşük hızlarda dönerken çözeltinin damlatılmasıdır. Bu işlem esnasında yaklaşık 500 dev/dak dönüş hızları kullanılır. Bu hızlar çözeltinin tüm alttaş boyunca yayılmasını ve daha az çözelti kullanılmasını sağlar.



Şekil 2.9: Spin kaplama yöntemi fiziksel gösterimi.

Şekil 2.9'da SK tekniğinde çözeltinin sıvı durumun etkin olduğu aşama gösterilmiş ve bu aşamadaki, merkezkaç ve viskozite arasındaki ifade Eşitlik (2.3) ile tanımlanmıştır:

$$\eta \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} = -\rho \omega^2 r \tag{2.3}$$

Burada z ve r, silindirik koordinatlarda sırasıyla düşey ve radyal yönleri gösterirler. η ve ρ sırasıyla sıvının viskozitesi ve yoğunluğu'dur. v: akış hızı ve $\omega = 2\pi f$ dönüş frekansıdır. Süreklilik şartları ($d\omega / dt = 0$) altında Eşitlik (2.3)'ün çözümü kalınlığa (d) bağlı olarak;

$$d' = -\frac{2\rho\omega^2}{3\eta} d^3 \tag{2.4}$$

şeklindedir. Burada d' kalınlığın zamana bağlı değişimidir. Film kalınlığı ise aşağıdaki ifadeyle tanımlanmıştır.

$$d = d_0 \left[1 + \left(\frac{4\rho\omega^2}{3\eta} \right) d_0 t \right]^{-1/2} \tag{2.5}$$

d_0 : başlangıçtaki (t=0) film kalınlığı'dır.

Dönmekte olan sıvıdan çözücünün buharlaşması 4. aşama için göz önünde bulundurulmaz. Sıvı yoğunluğu ve viskozitesi işlem sırasında sabit kabul edilir. Film kalınlığının zamana bağlı değişimi, katı spin filmin oluşumu sırasında çözücünün buharlaşma oranına (e) bağlı olarak aşağıdaki eşitlikle ifade edilir.

$$d' = -\frac{2\rho\omega^2}{3\eta}d^3 - e \tag{2.6}$$

Eşitlik (2.6)'daki ρ ve η parametrelerinin her ikisi, çözücünün buharlaşması esnasında spin filmin katılaşması ve sertleşmesi sebebiyle zamana bağlı olarak değişir. Bu parametreler başlangıçtaki çözeltinin, ρ_0: yoğunluk, η_0: viskozitedir. c_0: konsantrasyonu cinsinden e'ye bağlı olarak;

$$e = (1-c_0)\frac{2\rho_0\omega^2}{3\eta_0} \tag{2.7}$$

eşitliğiyle ifade edilebilir. Bu durumda, viskozite terimi, Eşitlik (2.5)'in dışında kalır. Spin filmin kalınlığı için çözüm;

$$d_f = c_0(1-c_0)^{-1/2}\left(\frac{\rho_0}{\eta_0}\right)^{1/3}\omega^{-2/3}e^{1/3} \tag{2.8}$$

eşitliğiyle ifade edilir.

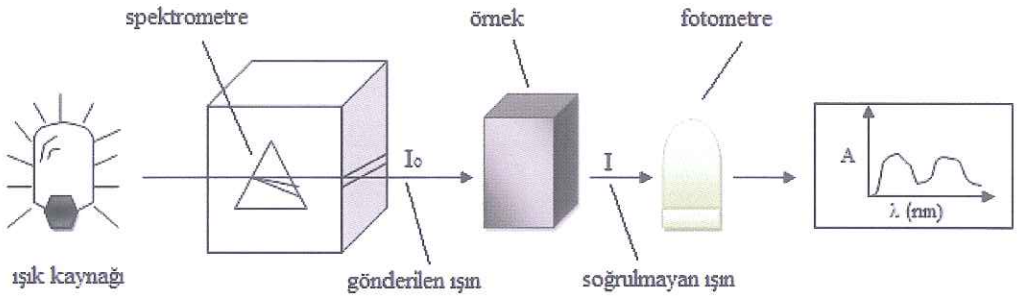
Eşitlik (2.8)'e göre film kalınlığının dönüş hızına bağımlılığı $d_f \sim \omega^{-2/3}$ şeklindedir. SK için uygun koşullar, çözücü çeşidi, çözelti konsantrasyonu, çözelti miktarı, dönüş hızı, zaman ve eğim deneysel olarak bulunmuştur. Benzen, hekzan, toluen ve özellikle kloroform gibi yüksek uçuculuğa sahip çözücüler kullanıldığında, kalınlığın dönüş hızına bağımlılığı $d_f \sim \omega^{-2/3}$ ve çözelti konsantrasyonuna bağımlılığı da $d_f \sim c$ olarak verilmektedir. Uçuculuğu düşük olan çözücüler için (etil alkol, metanol) ise kalınlığın $d_f \sim \omega^{-1/2}$ ile orantılı olduğu gözlenmiştir [65].

2.4 Karakterizasyon Teknikleri

Üretilen ince filmlerin karakterizasyonu UV–görünür, AFM, QCM, ve SPR teknikleri ile yapılarak film üretim aşamaları takip edilmiştir.

2.4.1 UV-görünür Spektroskopisi

UV-görünür spektrofotometresinin temel mantığı, hazırlanan çözeltiden belirli spektrumlarda ışık geçirilmesi ve bu ışının ne kadarının çözelti tarafından soğurulduğunun bulunması esasına dayanır [66]. Çözeltinin içerdiği madde miktarı ne kadar fazla ise daha fazla ışın, çözelti tarafından soğurulur. Spektrofotometre, çözeltinin içinden geçebilen-çözelti tarafından soğrulmayan- ışığın yoğunluğunu tespit ederek çözelti içeriğindeki aranan maddenin miktarı hakkında nicel (kantitatif) bilgi verir.



Şekil 2.10: UV-görünür spektrofotometresi.

İncelenecek örnek, Şekil 2.10'da gösterilen spektrometre ile fotometre arasına yerleştirilir. Gönderilen ışık, örnekten geçtikten sonra fotometreye ulaşır. Gelen ışığın şiddeti (I_0) ile örnekten geçen ışığın şiddeti (I) arasındaki fark bize soğurma miktarını verir ve soğurma miktarı (absorbans), A, Eşitlik (2.9)'daki Beer-Lambert yasasıyla uyum içerisindedir [67].

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon bc \qquad (2.9)$$

Burada, ε :molar soğurma katsayısını, b: gönderilen elektromanyetik ışığın madde içinde aldığı yol ve c: incelenen maddenin konsantrasyonu göstermektedir. LB ince filmler için kalınlık,

$$b = Nd \tag{2.10}$$

olarak ifade edilir [49]. Bu eşitlikte N: tabaka sayısı ve d: bir tabakanın kalınlığıdır. Eşitlik (2.9)'daki ifade, LB ince filmler için,

$$A = \varepsilon cNd \tag{2.11}$$

şekline dönüşür. İnce film kaplamada kullanılan SK tekniğinde üretilen filmlerin, soğurma miktarı (A) ile dönüş hızı (ω) arasındaki ilişki ise;

$$A = \varepsilon c_0^2 (1-c_0)^{-\frac{1}{3}} \left(\frac{\rho_0}{\eta_0}\right)^{\frac{1}{3}} \omega^{-\frac{2}{3}} e^{\frac{1}{2}} \tag{2.12}$$

ile verilir. Burada, c_0: çözelti konsantrasyonu, ρ_0 ve η_0 parametrelerinin her ikisi, çözücünün buharlaşması esnasında spin filmin katılaşması sebebiyle zamana bağlı olarak değişir. Uçuculuğu yüksek olmayan çözeltiler için dönüş hızına bağımlılık $\omega^{-\frac{1}{2}}$ şeklindedir [53].

Bu çalışmada T80+ UV/VIS Spectrometer (PG Instruments Ltd.) model UV-görünür spektrofotometresi kullanılmaktadır. UV-görünür spektroskopisi sistemi 190 – 900 nm dalga boyu aralığında çalışmaktadır. Üretilen ince filmlerin karakterizasyonu için kullandığımız bu yöntem, LB ve SK tekniği ile üretilen optik özelliklerinin incelenmesinde önemli tekniklerden birisidir. UV-görünür spektrofotometresi yardımıyla ince filmlerinin üretilebilirliği ve homojenliği hakkında da bilgi elde edilmiştir. Bu teknik yardımıyla LB ince film üretilecek maddenin hangi dalga boylarında soğurma yaptığı ve bu bilgiler ışığında farklı alttaş üzerine ince filmlerin üretilip üretilemediği hakkında bilgi edilinilmektedir. Bu yöntemin ince filmlere uygulanması ile alttaş üzerine aktarılan madde miktarı

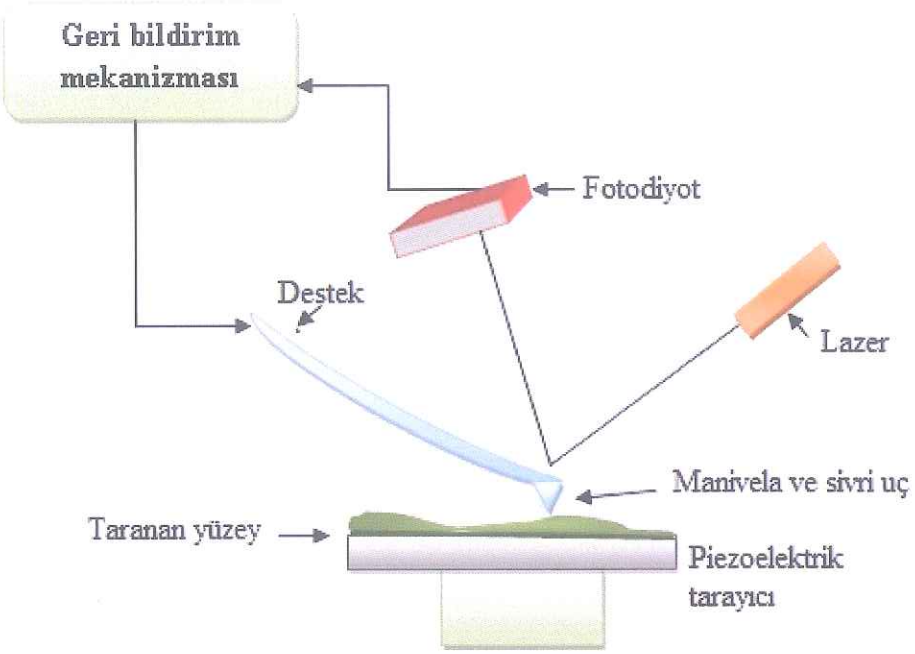
hakkında bilgiler elde edilir. Dolayısıyla da filmlerin yüzeyler üzerine kaplanıp kaplanmadığı elde edilen UV-görünür spektrumu sayesinde gözlenir [68-70].

2.4.2 Atomik Kuvvet Mikroskopisi

AFM malzemelerin özellikle yüksek teknolojik araştırmaların ve uygulamalarında yüzeylerin incelenmesinde kullanılan görüntüleme yöntemlerinden birisidir [71]. AFM yüzey topografisini nanometre mertebesinden 100 mikrona kadar görüntüleyebilen yeni kuşak mikroskoptur. Nanometre boyutlarında yüzey özelliklerinin incelenmesi amacıyla yaygınlaşan bir uygulama alanı bulmuştur.

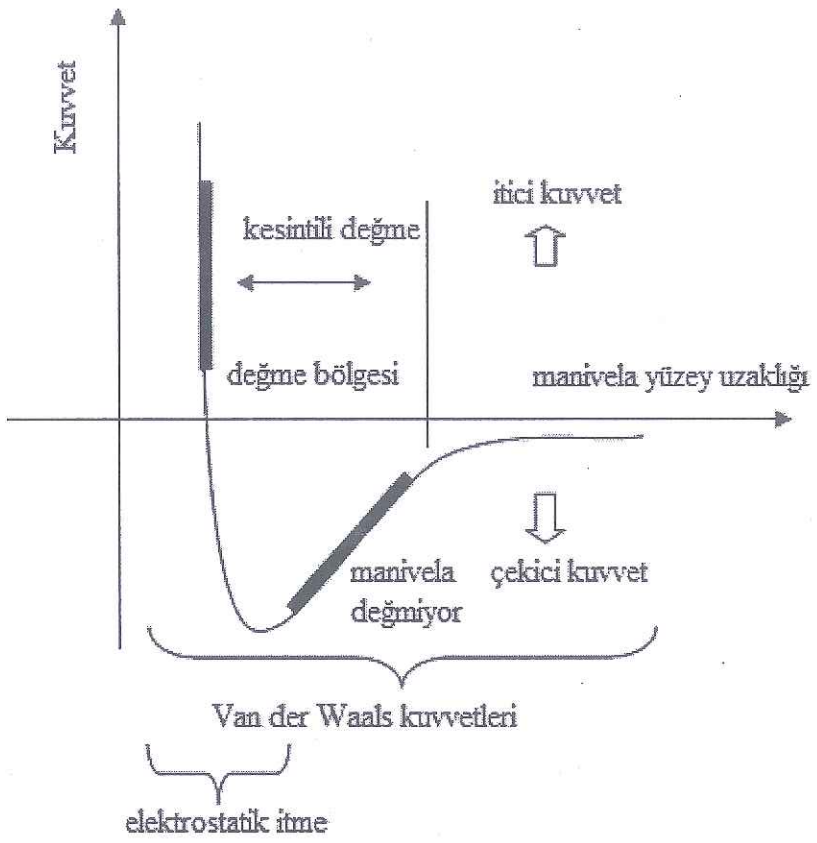
AFM özellikle gıda, çevre ve tıp teknolojileri başta olmak üzere elektronik, telekominikasyon, biyomedikal, kimyasal, otomotiv, uzay havacılık ve enerji gibi alanları etkileyen geniş bir teknoloji aralığında malzeme problemlerini çözmek amacıyla kullanılmaktadır [72-75]. İncelenen malzemeler, ince ve kalın film kaplamaları, seramikler, alaşımlar, camlar, sentetik ve biyolojik membranlar, metaller, polimerler ve yarı iletkenleri içermektedir [76-80].

AFM, temelde moleküler derecede hassas bir algılayıcı ile kristal yüzeyinde boyuna ve enine hareket edebilen bir uçtan oluşmakta olup, Şekil 2.11'de sistem gösterilmektedir. Uç ve örnek arasındaki moleküler kuvvetler desteğin hareketi sayesinde ölçülebilir. Bir lazer kaynağından gelen ışın destekten fotodedektöre yansıtılır. Fark sinyali ölçülerek desteğin yer değişimi belirlenebilir. Uç ve örnek arasındaki kuvvet hesaplanabilir ve desteğin x, y ve z doğrultusundaki hareketi kaydedilerek bilgisayar ortamında iki veya üç boyutlu görüntüler elde edilir.



Şekil 2.11: Desteğin ve ucun örnek üzerindeki hareketi.

Şekil 2.11'de verilen atomik kuvveti, manivelanın (sivri uç) ucundaki atom ile yüzeydeki atom arasındaki kuvvet şeklinde tanımlayabiliriz. Mikroskobun iki modu vardır: itici ve çekici. İtici ve ve çekici modların fiziksel gösterimi de Şekil 2.12'de verilmiştir. Manivela ile yüzey arasında eğer uzaklık çok fazla ise yüzey manivelayı çeker, bu çekici moddur. Çekici modda iken manivela ve yüzey arası uzaklık 10-100 Å arasıdır, atomik kuvvet değeri ise 10^{-12} N'dur. Eğer uzaklık 10 Å'den az ise, itici moda geçilir. İtici modda iken manivela yüzeyle temas halindedir. Atomik kuvvet değeri ise 10^{-6} ila 10^{-7} N arasındadır.



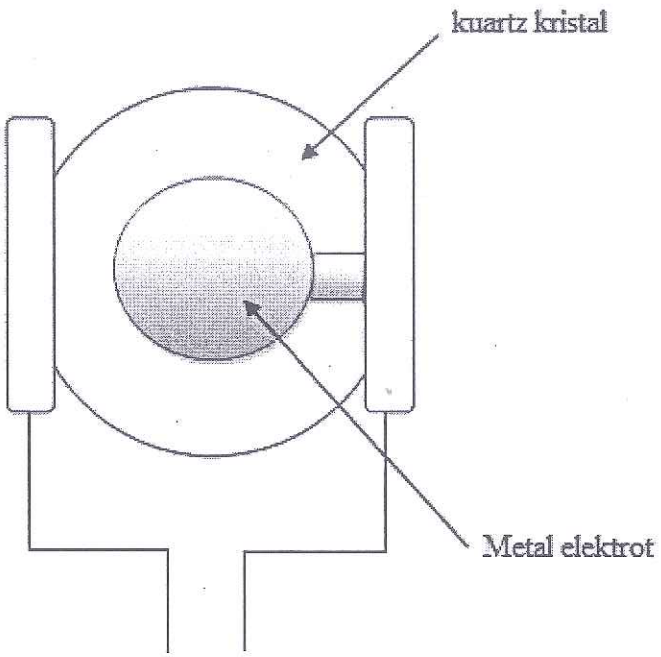
Şekil 2.12: İtici ve çekici modların fiziksel gösterimi.

Manivela bir yay gibi düşünülürse yay sabiti ne kadar düşükse yay o kadar hassastır. Dolayısıyla, mikroskobun hassas olması için kullanılan manivelaların da düşük yay sabitine sahip olması gerekmektedir. En fazla kullanılan malzemeler silikon, silikon oksit, silikon nitritdir.

Alınan ölçümler renklendirilerek iki ve üç boyutlu resimlerde ince filmin yükseklik değerinden başka, AFM yazılım programları kullanılarak filmin yüzey pürüzlülüğü 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. Bu çalışmada LB ve SK ince film üretim yöntemleri kullanılarak üretilen ince filmlerin yüzey pürüzlülüğü ve film oluşumu için AFM görüntüleri elde edilmiştir.

2.5 Kuartz Kristal Mikrobalans Yöntemi

QCM elektriksel enerjiyi, mekanik enerjiye dönüştüren elektromekanik bir dönüştürücüdür [81]. Kuartz, akustik dalga aygıtlarında yaygın olarak kullanılan piezoelektrik malzemelerden birisidir. Küçük elektromekanik kuplaj (bağlama) katsayısı ve oda sıcaklığındaki düşük sıcaklık katsayısı gibi birçok avantajından dolayı, sensör (biosensör, gaz sensörü vb.) uygulamalarında yaygın bir şekilde kuartzın tercih edilmesine neden olmaktadır [82-84]. Kuartzın diğer avantajları olarak, ucuz olması, kolay imal edilebilmesi, mikro elektroniğe uygun olması, yüksek duyarlılığa sahip olması, cevap süresinin kısa olması olarak sıralanabilir. Şekil 2.13'de tipik bir kuartz kristalin yapısı görülmektedir.



Şekil 2.13: Metal elektrot kaplı kuartz kristal.

Çok ince kesilmiş iki elektrot arasına yerleştirilmiş olan bir kuartz kristal, uygun bir elektronik devreye bağlandığında bir rezonans frekansıyla titreşir. Bu frekans, elektrotların yüzey alanına ve kristalin kalınlığına bağlı olup çok küçük miktarlardaki kütle değişimlerine hassastır. İlk kez 1959 yılında, Sauerbrey tarafından rezonans frekansındaki değişimin Eşitlik (2.13)'de kuartz kristal üzerine depolanmış kütle ile orantılı olduğu gösterilmiştir [85].

$$\Delta f = -\frac{2 f_0^2 \Delta m}{\rho_q^{1/2} \mu_q^{1/2} A} N \qquad (2.13)$$

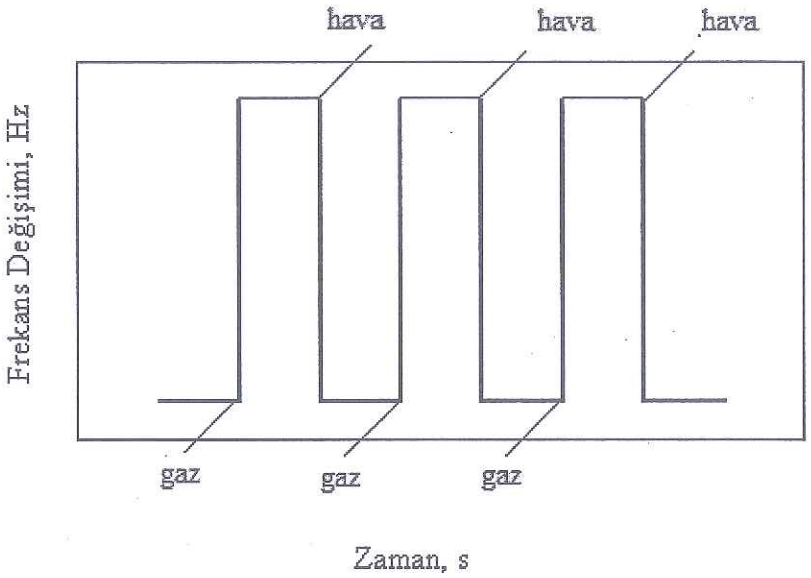
Bu denklemde, f_0 : kuartz kristalin doğal titreşim frekansı, ρ_q : piezoelektrik katmanın yoğunluğu, μ_q : kuartz kristal içindeki akustik dalgaların yayılma hızı, Δm: depozit olayı nedeniyle kütledeki değişim, A: elektrot alanı ve N : kaplanan tabaka sayısıdır. Eğer her bir tabakanın üretimi düzenli bir şekilde ise Δf tabaka sayısıyla doğru orantılı olarak değişir. QCM sistemi, LB ince film tekniği ile üretilen filmlerin karakterizasyonu ve ayrıca ince filmin farklı gazlara karşın sensör özelliklerinin incelenmesi için kullanılan tekniklerden biridir [86-92]. Bu tez kapsamında kullanılan QCM ölçüm sistemi deney düzeneği Şekil 2.14'de verilmiştir.



Şekil 2.14: Kuartz kristal mikrobalans ölçüm sistemi deney düzeneği.

LB ince filmlerin üretim aşamasının takip edilmesi ve üretilen filmlerin sensör özelliklerinin incelenmesi için QCM sistemi kullanılmıştır. Kullanılan sistemde de kuartz kristal üzerine kaplanan LB ince filmin kalitesinin belirlenmesi ve filmin farklı gazlara karşı tepkilerinin ölçülmesi için frekans ile kütle değişimi arasındaki ilişki incelenebilmektedir.

QCM sistemindeki gaz algılama özelliğinin incelenmesi için alınan gaz ölçüm grafikleri, kinetik çalışma olarak bilinmektedir. İdeal bir kinetik çalışma grafiği Şekil 2.15'de gösterilmektedir.



Şekil 2.15: İdeal kinetik çalışma grafiği.

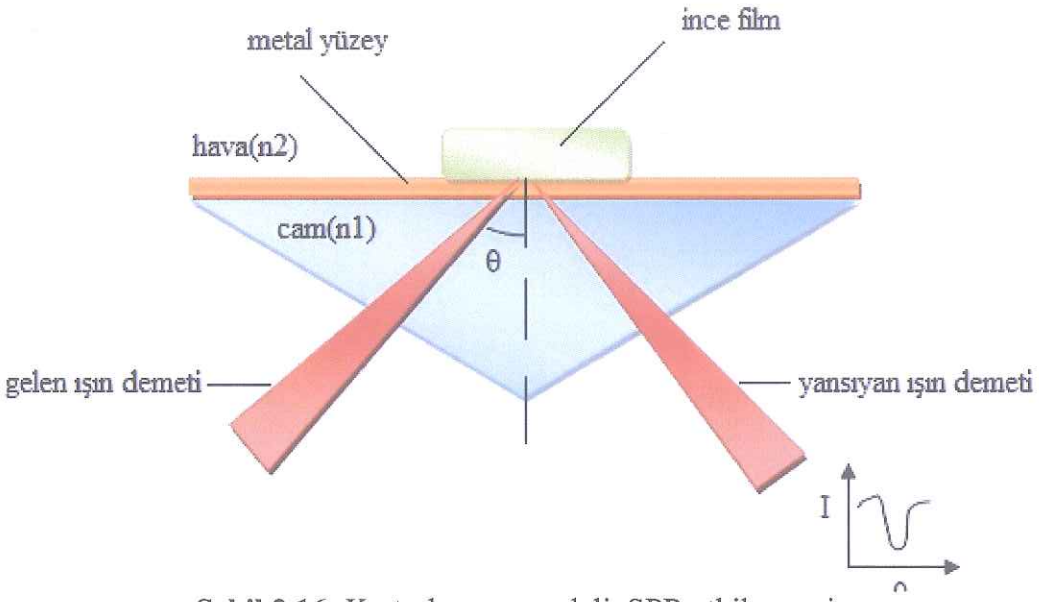
İdeal bir gaz algılayıcıya ait kinetik çalışma Şekil 2.15'teki grafikte, ince film kaplı kuartz kristalin içinde bulunduğu gaz hücresi içine, gaz uygulandığında frekans değişimi gözlenmekte, gaz hücresine temiz hava uygulandığında frekans değişimi zamanla eski değerine geri dönmektedir. Gaz ile etkileşme kinetiğini bir veya birkaç kez gözlenmesi gaz algılayıcının tekrarlanabilirlik özelliği olduğunu ve gaz sensörü olarak kullanılabileceğini gösterir. Eğer geri dönüşüm yoksa, bu gaz sensörün endüstriyel uygulamalarda tek kullanımlı olduğunu gösterir.

Son yıllardaki gelişmeler, kuartz elektrot yüzeyi, seçilmiş maddeler ile kaplanarak farklı malzemelerin saptanmasına olanak sağlanabileceğini göstermektedir. Bu uygulamalara, biyolojik ve gaz sensörleri örnek verilebilir. QCM sistemi, fizikçiler, biyologlar ve biyokimyacılar tarafından, protein absorpsiyonu, protein-protein etkileşmesi, biyofilm yapıları, ilaç analizi, biyosensörler, nem sensörleri ve gaz sensörleri gibi uygulamalarda kullanılmaktadır [93-97].

2.6 Yüzey Plazma Rezonans Sistemi

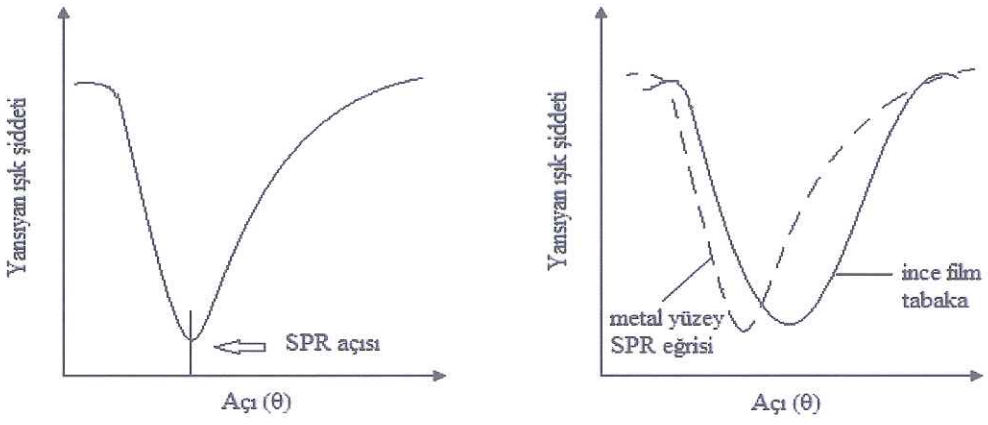
SPR, yüzey plazmonlarının üzerine gelen elektromanyetik dalgalarla etkileşmesi ile ilgilidir [98]. Yüzey plazmonlarının gözlemlenmesi için prizma etkileşimli (tam iç yansıma yöntemi), optik ağ etkileşimli ve optik klavuzlu olmak üzere üç farklı yöntem vardır. Bu teknikler içinde prizma etkileşimli yöntem olarak isimlendirilen tam iç yansıma yöntemi ile yüzey plazmonlarının optik uyarılması ilk kez Otto ve Kretschman tarafından 1960'lı yılların sonlarına doğru açıklanmıştır [99,100]. Otto ve Kretschmann'ın yüzey plazmon rezonansını gözlemek üzere ileri sürdükleri modelden sonra bu yöntemi kullanarak sensör çalışmaları yapılmaya başlanmıştır [70-74]. SPR sensörlerinin performans özelliklerinden en önemlileri duyarlılık, ayırım, doğruluk, tekrarlanabilirlik ve tayin limitidir. SPR; hızlı, işaretlemeye gerek göstermeyen, yüksek duyarlılığa sahip, gerçek zamanlı ölçüm yapma gibi avantajlarından dolayı sensör etkileşimlerin karakterizasyonunda güçlü bir araç olma özelliğindedir. Aynı zamanda SPR sisteminde uçucu buharların ince filmle etkileşimleri yani gaz sensörlerinin de incelemeleri yapılmaktadır [101-108].

Şekil 2.16'da prizma etkileşimli Kretschmann modelinde, polarize ışın demeti (genellikle He-Ne lazer) üst kısmı çok iyi iletken bir metal (altın, gümüş veya bakır) ince filmle kaplı olan bir yüzeye çarpar. Cam ve prizma arasına optik bağlantıyı sağlamak için yüzeye indis eşleyici bir sıvı sürülür. Belirli şartlar altında ışık fotonları tarafından taşınan enerji metal yüzeyinde bulunan ve plazmon adı verilen elektron paketçiklerine transfer edilir. Enerji transferi ışığın spesifik bir dalga boyunda meydana gelir. Bu rezonans dalga boyu fotonlar tarafından kuantumlanmış enerji seviyesine eşit olduğu dalga boyudur. Yüzey plazmon rezonansı iki optik ortamın ara yüzeyine ince iletken bir film yerleştirildiğinde meydana gelir. Yüzey plazmonlarının titreşimi sonucu elektromanyetik dalgalar oluşur [110]. P-polarize ışığın fotonları metal yüzeyindeki serbest elektronlarla etkileşime girerek serbest elektronların dalga benzeri salınımlarına neden olur ve böylece yansıyan ışığın şiddeti azalır. Bu değişimler dedektör tarafından açı değeri okunarak SPR eğrileri elde edilir.



Şekil 2.16: Kretschmann modeli, SPR etkileşmesi.

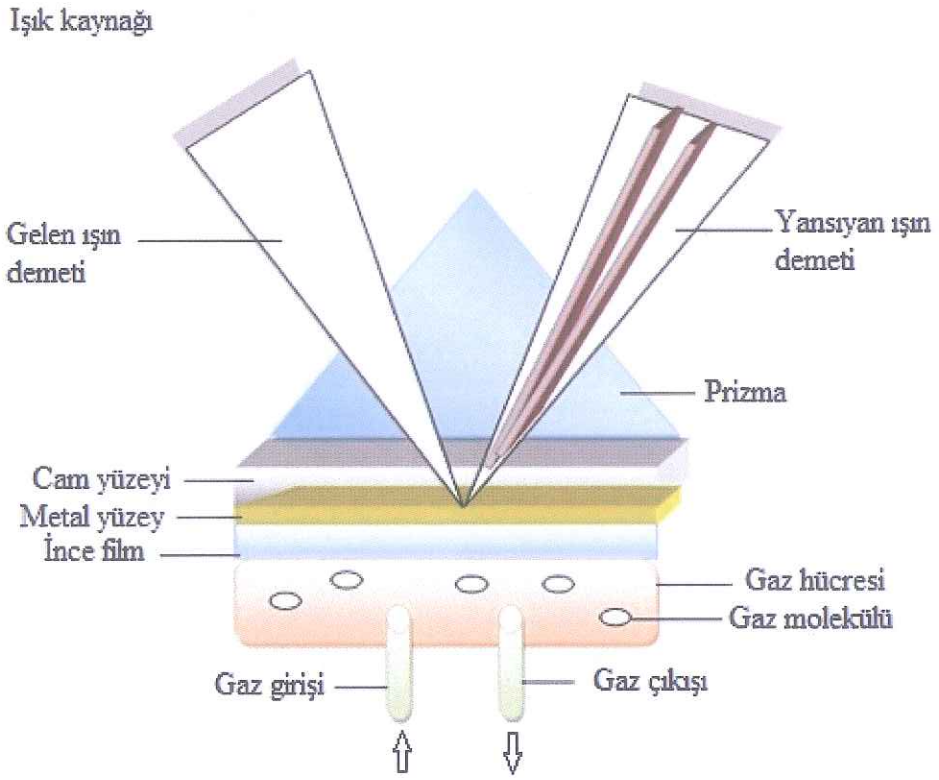
Polarize ışık, yüzeyi altın kaplı bir prizmaya gönderildiğinde ışığın bir kısmı soğurulur ve bir kısmı da yansır. Geliş açısı değiştirilip yansıyan ışığın şiddeti izlendiğinde yansıyan ışık şiddetinin minimuma kaydığı görülür. Bu geliş açısında ışık, yüzey plazmonlarını harekete geçirecek, yüzey plazmon rezonans olayı gerçekleşecek ve yansıyan ışığın şiddetinde bir minimuma ulaşılacaktır. Yansıyan ışığın şiddetinde maksimum kaybın gerçekleştiği açı değeri rezonans açısı olarak adlandırılır. Bu açı Şekil 2.17'de verilmiştir [109].



Şekil 2.17: Yansıyan ışık şiddeti ile (a) oluşan SPR açısı (b) cam üzerine kaplanan metal yüzey, metal yüzey üzerine kaplanan ince filme göre SPR eğrileri.

SPR, yüzey kalınlıklarının değişimine oldukça duyarlı bir ölçümdür. Kaplanan yüzeye bağlı olarak kırıcılık indisi değişir. SPR açısını alabileceğimiz en uygun cam yüzey için kaplama malzemesi altın'dır. SPR açısı, esasen metal filmin özelliklerine, kaplanan filmin kırıcılık indisine ve ışığın dalga boyuna bağlıdır. Şekil 2.17'de metal yüzey üzerine kaplanan ince filme göre elde edilen SPR eğrilerinin açıya bağlı değişimi, ince filmin kalınlığı artıkça açıdaki değişim sağa doğru kaymaktadır.

Kırıcılık indisi ve film kalınlığı değerlerinin elde edilmesinde SPR sistemi yüksek duyarlılığa sahiptir. SPR sistemi kullanılarak malzemenin kırıcılık indisi ve kalınlık değerleri hesaplanabilmektedir. Kaplanan filmin kalınlığının belirlenmesi sensör alanındaki teknolojide büyük önem taşır. Alınan SPR spektrumları, Winspall modelleme programı yardımıyla ince filmlerin kalınlık ve kırıcılık indisleri hesaplanmıştır.



Şekil 2.18: Gaz sensör ölçümlerinde kullanılan SPR sistemi.

SPR sistemi aynı zamanda farklı üretim teknikleri kullanılarak üretilen ince film yüzeyine çok yakın kısımlarda oluşan, ışık ile metal yüzeyinin etkileşiminden meydana gelen gaz etkileşimlerin izlenmesinde kullanılan yüzey duyarlı optik bir tekniktir.

Gaz sensör özelliklerinin incelenmesi için kinetik çalışmalar hakkında bilgi Bölüm 2.5.1'de verilmiş ve ideal bir gaz sensör için kinetik çalışma grafikleri Şekil 2.15 ile gösterilmişti. Şekil 2.18'deki SPR sistemi kullanılarak yapılan kinetik çalışmalar ise gelme açısı rezonans açısı yakınlarında sabitlenerek, ince filmin gaz ile etkileşmesi ve geri dönüşümü esnasında yansıyan ışık şiddetinin zamana karşı incelenmesi yapılmıştır.

2.7 Etkileşme Mekanizmasının Aydınlatılması

Klasik teoride difüzyon, moleküllerin rastgele hareketinin meydana getirdiği, kendiliğinden olan, yayılma-dağılma ya da madde hareketidir. Difüzyon, bir konsantrasyon değişiminden hareket eder, yani moleküller, yüksek konsantrasyonda bulundukları bir bölgeden konsantrasyonlarının daha düşük olduğu bir alana doğru hareket ederler. En basit şekliyle düşünüldüğünde bir etkin maddenin herhangi bir ortamda, örneğin suda çözünebilmesi için moleküllerin bu ortamda difüzlenmesi gerekir. Benzer şekilde, uçucu özellikteki bir molekülün hava içinde bir taraftan diğer tarafa hareket etmesi molekülün bu ortamdaki difüzyonundan kaynaklanır. Moleküllerin difüzyonu kinetik bir olaydır ve Fick yasaları ile matematiksel olarak ifade edilir. Eşitlik (2.14), moleküllerin bir bölgeden diğer bir bölgeye difüzyon hızına *akı (J, flux)* denir. Bu değer birim zamanda (t) birim alandan (S) geçen madde miktarını (M) gösterir. Difüzlenen kütle (M) gram veya mol olarak, enine kesit alan (S) cm^2 olarak ve zaman (t) saniye olarak alındığında, akının birimi g cm^{-2} s^{-1} veya mol cm^{-2} s^{-1} olur.

$$J = \frac{1}{S}\frac{dM}{dt} \tag{2.14}$$

Akı değeri iki bölge arasındaki konsantrasyonla ilişkilidir. Buna göre bu eşitlik, konsantrasyon farkı esas alınarak tekrar yazılırsa, Fick'in birinci yasası olarak bilinen (2.15) eşitliği elde edilir.

$$J = -D\frac{dC}{dx} \tag{2.15}$$

Bu eşitliğe göre, molekül hareketi iki bölge arasında konsantrasyon değişimi "sıfır" oluncaya kadar devam eder. Bu kanun, difüzyonun denge durumu koşullarında gerçekleşmesi durumunda geçerlidir. *dC/dx*, konsantrasyon değişimi olup, zamandan bağımsız bir değerdir. Bu, difüzyonun gerçekleştiği bölgedeki her birim mesafede az yoğun bölge ile çok yoğun bölge arasındaki konsantrasyon farkının zamanla değişmediği anlamına gelir. İlgili eşitlikte *D*, molekülün difüzyon katsayısını ($cm^2\ s^{-1}$); *C*, konsantrasyonu ($g\ cm^{-3}$) ve *x*, molekülün yüzeye paralel olarak katettiği mesafeyi (cm) gösterir. *D* değeri, molekülün bulunduğu ortamda birim zamanda ne kadarlık bir alanı geçebildiği veya ortamdan uzaklaşmayı gösterir. Eşitlikteki "-" işaret, molekül hareketinin daha az yoğun bölgeye doğru olduğunu, yoğun bölgeden uzaklaştıkça konsantrasyonun azaldığını ve bu nedenle akı değerinin her zaman "+" olacağını ifade eder.

Fick'in birinci yasasına göre konsantrasyonun mesafe ile değişimi zamandan bağımsız iken, Fick'in 2. yasasına göre ise, konsantrasyon ve akı hem zaman, hem de mesafeye bağlıdır. Kısaca konsantrasyon ve akı, zaman ve mesafenin bir fonksiyonudur ve Eşitlik (2.16)'da verilmişir:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} \tag{2.16}$$

Eşitlik (2.15)'in ikinci dereceden kısmi diferansiyeli alınarak,

$$-\frac{\partial J}{\partial x} = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \tag{2.17}$$

elde edilir. Bu eşitlikte, - *dJ/dx* ifadesi yerine *dC/dt* ifadesi konduğunda, Fick'in 2. yasası olarak bilinen (2.18) eşitliği elde edilir:

$$-\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \tag{2.18}$$

Bu eşitlikte molekül hareketinin sadece bir yöne doğru olduğu kabul edilir. Difüzyon bölgesinde, zamanla konsantrasyonun değişim hızı (*dC/dt*), alınan mesafedeki konsantrasyon farkının değişim hızı ile orantılıdır. Çalışılan koşullarda bu iki hız arasındaki oran sabit olup, difüzyon katsayısı kadardır.

Eşitlik (2.18)'de görülen Fick 2. yasası iki boyutlu bir düzleme uygulanırsa ve sabit difüzyon katsayısı kabul edilerek çözülürse (Ek A), zamana bağlı konsantrasyon değişimi için;

$$\frac{C}{C_0} = \frac{x}{d} + \frac{2}{\pi}\sum_{m=1}^{\infty}\frac{\cos m\pi}{m}\sin\frac{m\pi x}{d}\exp(-\frac{Dm^2\pi^2}{d^2}t) \tag{2.19}$$

elde edilir [111]. Burada, d: kalınlık, D: difüzyon katsayısı, C: ve C_0: , t ve t=0 zamandaki difüzyonun konsantrasyonunu, x: C'nin ölçüldüğü mesafeyi gösterir. Belli bir hacim üzerindeki konsantrasyon değişimi oradaki toplam kütle değişimini yani madde üzerine difüz eden madde miktarını (M) verir:

$$M = \int_V CdV \tag{2.20}$$

Eşitlik (2.20) kullanılarak konsantrasyon aralıkları ile difüzyon miktarı direkt olarak değiştirilebilir. Bu eşitliği bir yüzey hacim elemanı için düşünürsek ve Eşitlik (2.19)'daki yerine konulursa aşağıdaki Eşitlik (2.21) elde edilir.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2}\sum_{m=0}^{\infty}\frac{1}{(2m+1)^2}\exp(-\frac{(2m+1)^2 D\pi^2}{d^2}t) \tag{2.21}$$

Burada M_t ve M_∞ difüzyonun t ve sonsuz zaman anındaki yüzeye difüz eden miktarlarıdır. Bu eşitlik daha basit bir forma indirgendiğinde Eşitlik (2.22) elde edilir.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 4\sqrt{\frac{D}{\pi d^2}}t^{1/2} \tag{2.22}$$

Bu eşitlik erken zaman eşitliği olarak adlandırılır ve karekök bağıntısı şişme verilerini açıklamak için yani difüzyon katsayısını bulmak için kullanılır. Organik polimer türü üç farklı molekül ağırlığına sahip olan PS maddelerine ait LB ve SK ince filmlerin farklı organik gazlarla olan etkileşimleri QCM ve SPR sistemlerinde incelenmiştir. Elde edilen gaz ölçüm grafikleri ve Eşitlik (2.22) yardımıyla difüzyon katsayıları hesaplanmıştır.

3. DENEYSEL VERİLER

3.1 Langmuir-Blodgett İnce Film Yöntemiyle Elde Edilen PS1 İnce Filmlerine Ait Deneysel Veriler

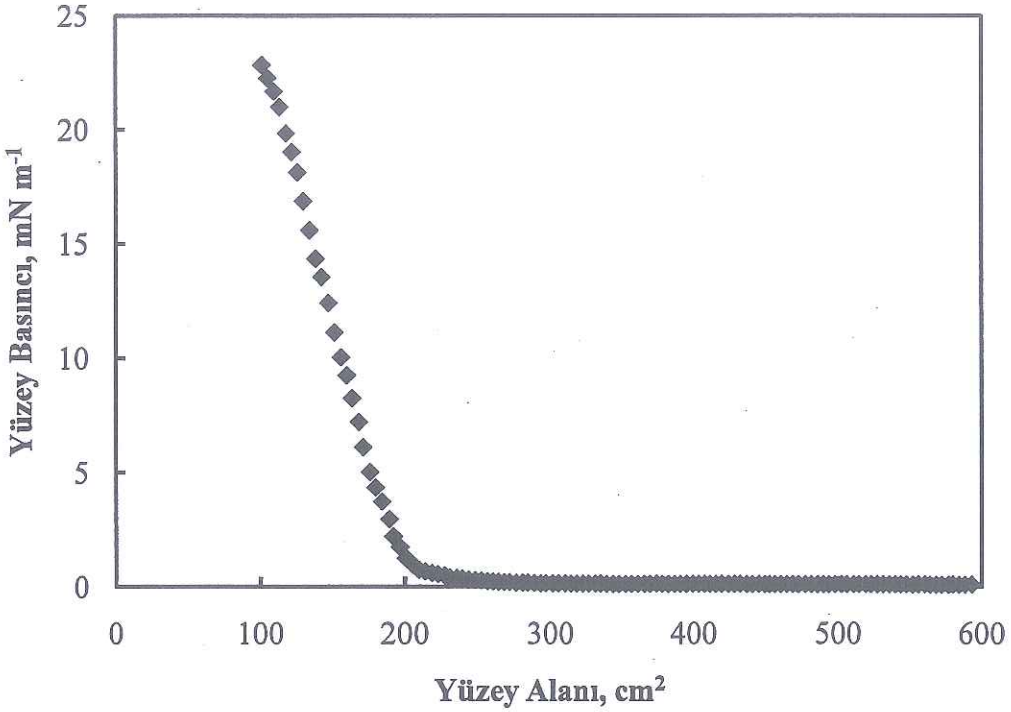
3.1.1 PS1 Maddesi İzoterm Grafiği

LB ince film üretimi öncesi PS1 maddesinin su yüzeyindeki karakteristik davranışı yüzey basıncı ile yüzey alanı arasındaki değişimin (izoterm grafiği) takibi ile incelenmiştir [112-114]. PS1 maddesi kullanılarak Tablo 3.1'de belirtilen oranlarda çözelti hazırlandı ve bu çözelti kullanılarak bu moleküllerin su yüzeyindeki davranışları incelendi.

Tablo 3.1: Çözelti bilgileri.

Kullanılan madde	Molekül ağırlığı (g/mol)	Kullanılan çözücü	Madde miktarı (mg)	Çözücü miktarı (ml)	Konsantrasyon Oranı (mg/ml)
PS1	5000	Kloroform	~ 2.0	~ 10	~ 0.20

300 µl miktarlı PS1 çözeltisi Hamilton şırıngası yardımıyla su yüzeyi üzerine serpilmiş ve kloroform çözücüsünün buharlaştırılmasından sonra hareketli bariyer sistemi kullanılarak, su yüzeyi üzerinde yüzen moleküller yavaş yavaş sıkıştırılmıştır. Yüzey alanın azalması ile birlikte yüzey basıncı artmıştır. Katı, sıvı, gaz fazları gözlenmiş fakat dağılma geçişleri gözlenememiştir. Şekil 3.1'de verilen izoterm grafiği, Tablo 3.2'de özetlenmiştir.



Şekil 3.1: PS1 maddesine ait izoterm grafiği.

Tablo 3.2: İzoterm grafiğine ait detaylar.

PS1	Gaz fazı	Sıvı faz	Katı faz	Dağılma
Yüzey Basıncı ($mN\ m^{-1}$)	~ 0-1	~ 1-10	~ 10-20	-
Yüzey Alanı (cm^2)	~ 600-201	~ 201-168	~ 168-114	-

Şekil 3.1'de PS1 maddesi için LB ince film üretimi, 10-20 mN m^{-1} yüzey basınç değerleri arasındaki katı fazda 16 mN m^{-1} yüzey basınç değerinde üretilmiştir. Literatürlerde de polimer ve polistiren türevleri olan polistiren-blok-poli(2-vinilpiridin) diblok kopolimerler ((polystyrene-block-poly(2-vinylpyridine) (PS-b-P2VP) diblock copolymers) ve polistiren/polistiren-4-vinil piridin (polystyrene/poly-4-vinylpyridine) için yüzey basıncı 10-20 mN m^{-1} değerlerinde elde edilmiştir [115-120].

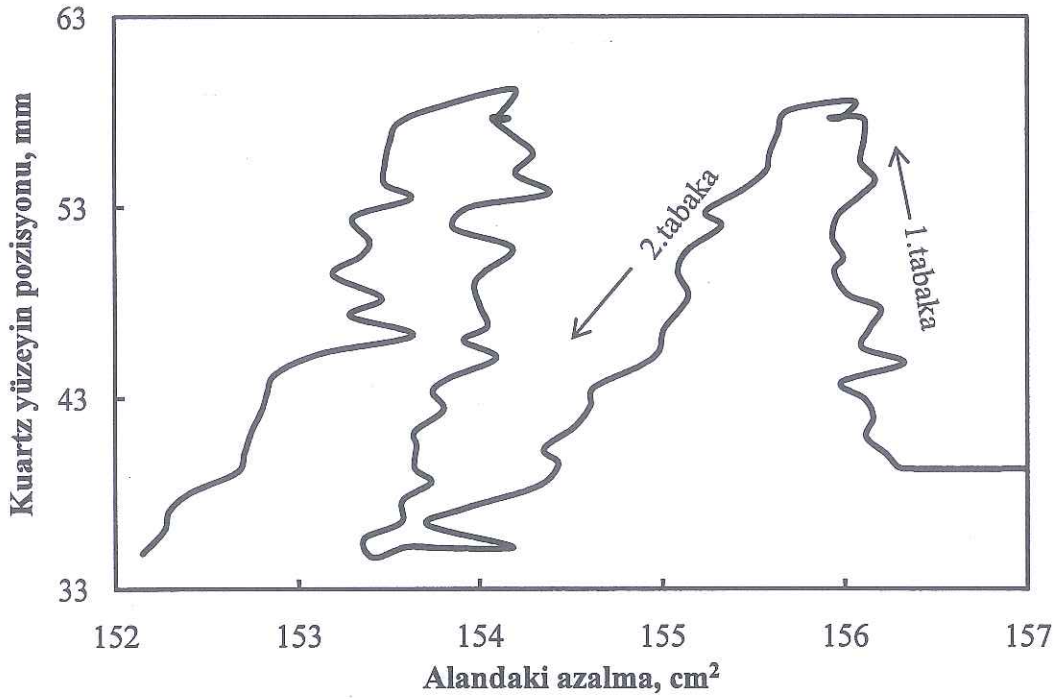
İzoterm grafiği kullanılarak ayrıca, her bir molekül başına düşen yüzey alanı Eşitlik (2.1) kullanılarak hesaplanmış ve Tablo 3.3'de özetlenmiştir.

Tablo 3.3: PS1 maddesinin Langmuir özellikleri ve molekül başına düşen alan grafiğine ait detaylar.

PS1	Gaz fazı	Sıvı faz	Katı faz	Dağılma
Yüzey Basıncı ($mN\ m^{-1}$)	~ 0-1	~ 1-10	~ 10-20	-
Molekül başına düşen alan (nm^2)	~ 12-4.3	~ 4.3-3.3	~ 3.3-2.3	-

LB film sisteminden elde edilen alan azalması su yüzeyindeki ince tabakanın katı yüzeye transfer olacağını göstermiştir. Transfer işleminin düzenli olup olmadığı ise QCM, UV-görünür spektroskopisi, AFM ve SPR yöntemleri kullanılarak gösterilmiştir.

PS1 maddesi kuartz kristal üzerine 4 tabaka LB filmi üretilmiş, LB üretimi esnasında yüzey alanındaki azalmaya ait 4 tabaka transfer grafiği Şekil 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.2: Kuartz kristal transfer grafiği.

LB film transferi esnasında kristal yüzeyin pozisyonuna bağlı olarak su yüzeyindeki moleküllerin kapladığı alandaki azalmayı göstermektedir. Şekil 3.2'de kuartz kristal hava ortamında iken moleküllerin kapladığı yüzey alanı 157 cm^2 değerindedir. Kristal hava ortamından su ortamına doğru hareket ettirilerek 1 tabaka transfer edilmiş ve su yüzeyindeki molekül alanı 155.5 cm^2'ye kadar azalmıştır. Su ortamından hava ortamına doğru hareket ettirilmeden önce yüzeydeki moleküllerin alanı 155.5 cm^2'dir. Kristalin harekete başlamasıyla 2'inci tabakanın transferi de başlamıştır. Kristalin su ortamından çıkması ile 2'inci tabakanın transferi tamamlanmış ve alan 154.3 cm^2 değerine düşmüştür. İki tabakanın transferi sırasında yüzeydeki moleküllerin azalmasına bakılarak transfer işlemi gerçekleştirildi. Bu işlemler 3 ve 4 tabaka film transferi için de aynı şekilde devam ettirilip PS1 maddesi 4 tabaka LB ince filmi olarak üretilmiştir. Şekil 3.2'deki grafikten gözlenen dört tabakanın transferinde, yüzey alanında meydana gelen azalma miktarları ortalama 1 cm^2'dir. Bu durum her tabakada yaklaşık eşit miktarda molekülün kuartz kristal yüzeye transfer olduğunu göstermektedir.

LB filmi transfer işlemi tek vagonlu LB film teknesinde ve ince filmler X-tipi şeklinde gerçekleştirilmiştir. Alttaş olarak kuartz kristal kullanıldı. Maddelerin öncelikle kuyruk grupları cam yüzey ile temas ederek ilk tabaka transferi gerçekleştirildi.

Su yüzeyindeki tek tabakanın alttaş üzerine transfer oranı, üretilen ince filmin düzenlenmesi hakkında önemli bilgiler içerir.

Tablo 3.4: PS1 maddesinin transfer oran yüzdeleri.

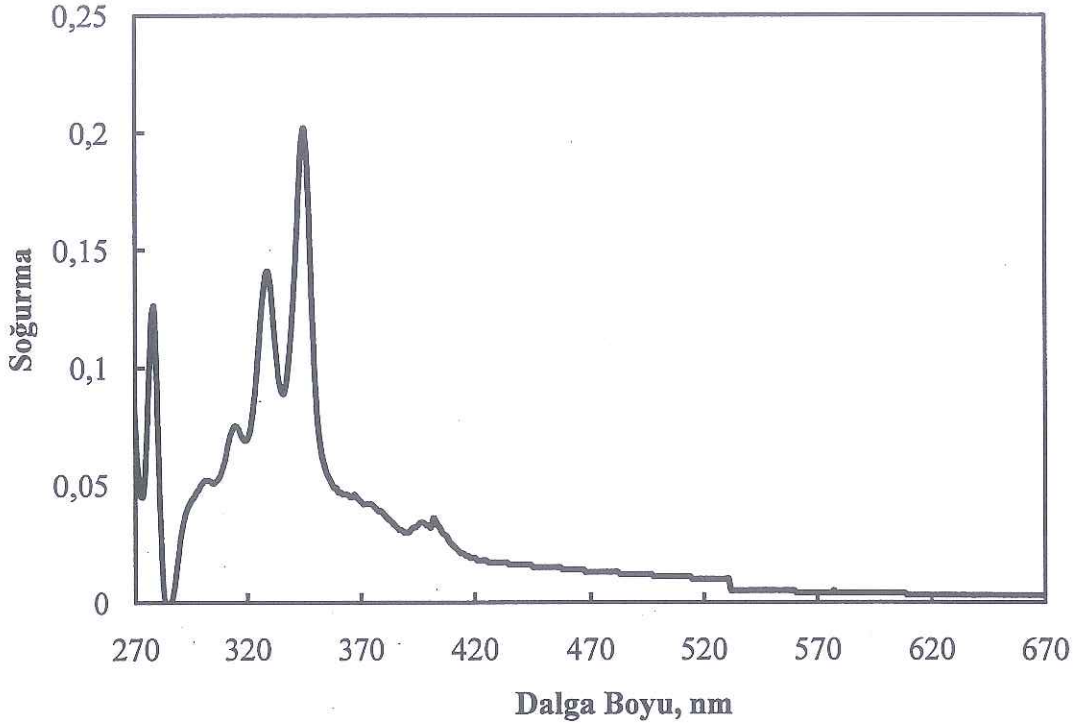
Madde	Molekül Ağırlığı	Transfer Oranı (%)			
		1. tabaka	2. tabaka	3. tabaka	4. tabaka
PS1	5000 g/mol	94	92	85	78

PS1 polimer maddesinin molekül ağırlığı ve maddenin ilk dört tabakalarına ait transfer oranları Eşitlik (2.2) ile hesaplanmış ve Tablo 3.4'de verilmiştir. Transfer oranını etkileyen en büyük faktörün molekül ile katı yüzey ve moleküllerin

birbirleriyle olan etkileşmeleri olduğu bilinmektedir. Transfer oranlarına bakıldığında PS1 maddesinin % 90 üzerinde ilk tabaka transfer oranına sahip olduğu görülmektedir. İlk tabakanın transfer kalitesi madde ile kuartz kristal arasındaki etkileşmenin kuvvetine bağlıdır. LB ince filmlerinde ilk tabakanın transferi çok önemlidir, çünkü bu tabakanın düzenliliği üzerine transfer edilen diğer tabakaları doğrudan etkilemektedir. Sonuç olarak, Tablo 3.4 incelendiğinde PS1 maddesinin kuartz kristal yüzey üzerine LB ince film olarak transferi gerçekleştirilmiştir. Ancak, ince filmin alttaş üzerine transfer oranı tabaka sayısı artışıyla giderek azalma göstermiştir. Bunun nedeni, PS1 moleküllerinin zincir uzunluğundan dolayı katı yüzeye transfer olurken tam 90° lik açıyla değil, belli bir eğim ile transfer olması olarak yorumlanabilir.

3.1.2 PS1 Maddesinin UV-görünür Spektroskopisi Sonuçları

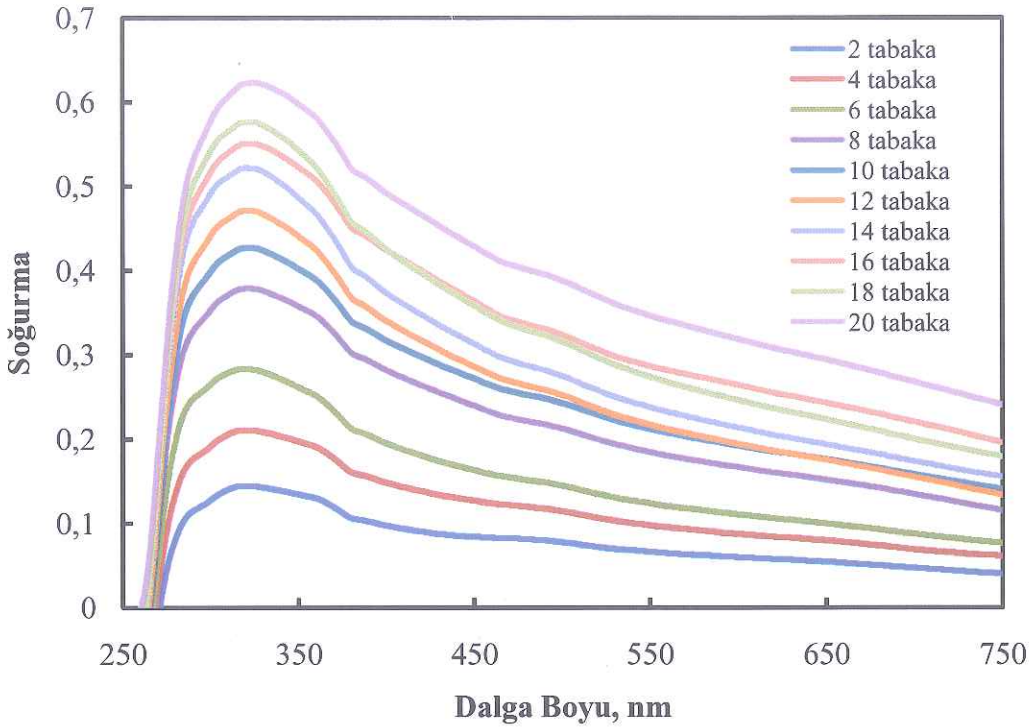
Kuartz cam yüzey üzerine PS1 maddesi ile kaplanan LB ince filmlerin karakterizasyonu hakkında bilgi edinmek için kullanılan tekniklerden diğeri de UV-görünür spektroskopisi'dir. Kloroform ile hazırlanan PS1 çözeltisinin 100 µl miktarında UV-görünür spektrumu elde edilmiş ve Şekil 3.3'de verilmiştir.



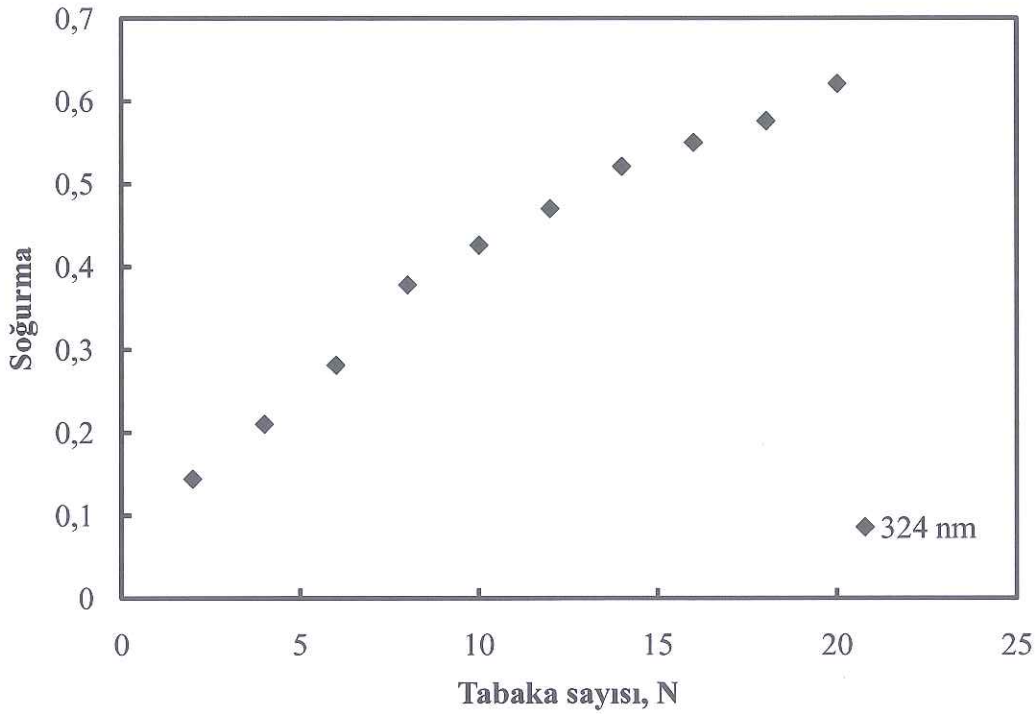
Şekil 3.3: PST çözeltisine ait UV-görünür spektrumu.

Şekil 3.3 incelendiğinde, UV-görünür bölgesinde organik moleküllerde p, s ve n orbitalleri arasındaki geçişler molekül içerisinde soğurmaya yol açar. Bir organik molekülde soğurmaya neden olan elektronlar şunlardır: bağ elektronları (p ve s bağ orbitallerindeki elektronlar), n bağ yapmayan orbitaldeki elektronlar (oksijen, kükürt, azot, halojenler gibi atomların çevresinde bulunan ortaklanmamış elektron çiftleri).

σ-σ^* geçişleri, bir molekülde s bağ orbitalindeki bir elektron, vakum UV bölgesindeki bir ışını soğurarak antibağ orbitaline uyarılır, bu durumda σ-σ^* geçisi meydana gelmiş olur. Genelde n-σ^*geçisleri, σ-σ^* geçislerinden daha az enerji gerektirir ve soğurma piklerinin çoğu 150-250 nm aralığındaki bölgede yer alır. n-σ^* geçislerine ait soğurma maksimumları, su ve kloroform gibi polar çözücüler varlığında daha düşük dalga boylarına kayma eğilimindedir. Morötesi bölgede yer alan n-σ^* pikleri veren organik fonksiyonel grupların sayısı nispeten azdır. n-π^* ve π-π^* geçisleri 200-700 nm arasındaki spektral bölgede soğurma yaptıklarından UV-görünür spektroskopisinde en çok karşılaşılan geçişlerdir. Bu geçişlerin her ikisi de, π^* orbitallerini içerdiğinden doymamış fonksiyonel grup içeren organik bileşiklerde gözlenir.



Şekil 3.4: PS1 LB ince filmlerin UV-görünür spektrumları.



Şekil 3.5: PS1 LB ince filmlerin tabaka sayısına bağlı soğurma grafiği.

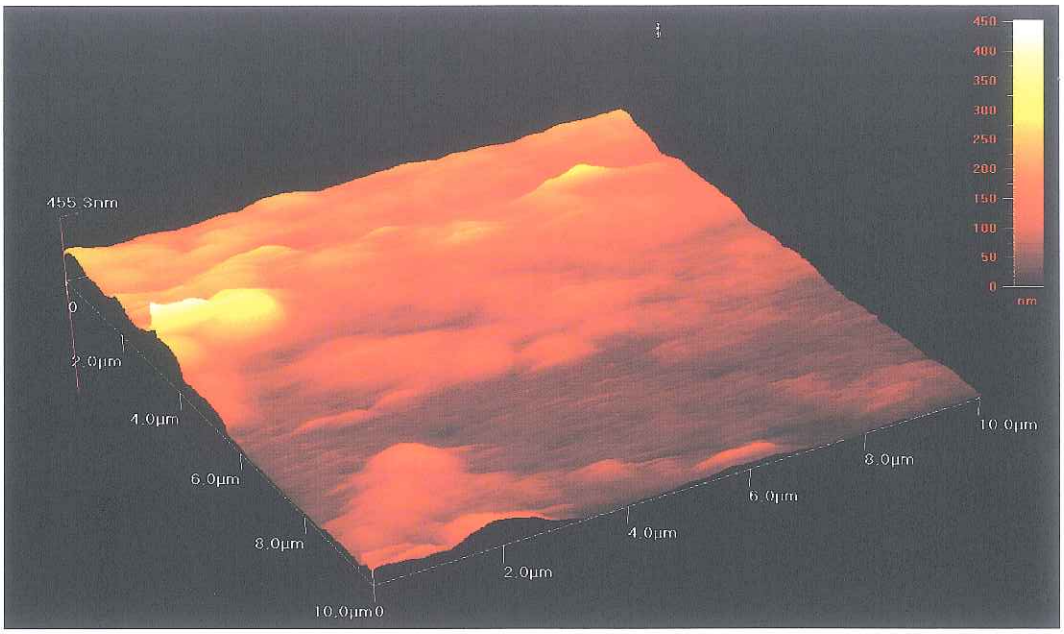
Çözeltiden elde edilen spektrumda 340 nm'de büyük bir pik gözlenmiştir. UV-görünür spektrumundaki 340 nm civarındaki bu pik molekül içerisindeki piren maddesinin etkisi ve madde içerisinde bulunan benzen halkasındaki C=C (karbon-karbon) çift bağından kaynaklanan π-π^* geçişinden kaynaklanmaktadır [121]. Şekil

3.4'de ise bu maddenin tabaka sayısına bağlı UV-görünür spektrumu gösterilmektedir. Bu spektrumlarda ise maksimum pik 324 nm'de bulunmaktadır. Bunun sebebi film üretimi sırasında meydana gelen katı faz durumu ile açıklanabilir. Bir başka deyişle, çözelti spektrumu alınırken madde sıvı halde, film üretiminde ise kaplanan cam yüzey üzerinde katı şeklinde olduğundan böylesi bir kayma gözlemlenmiştir. Bu esnada madde içerisindeki moleküler kümelenme için gerekli olan enerjinin yüksek olması kısa dalga boyuna (maviye) kayma (hipsokromik) etkisine götürmektedir.

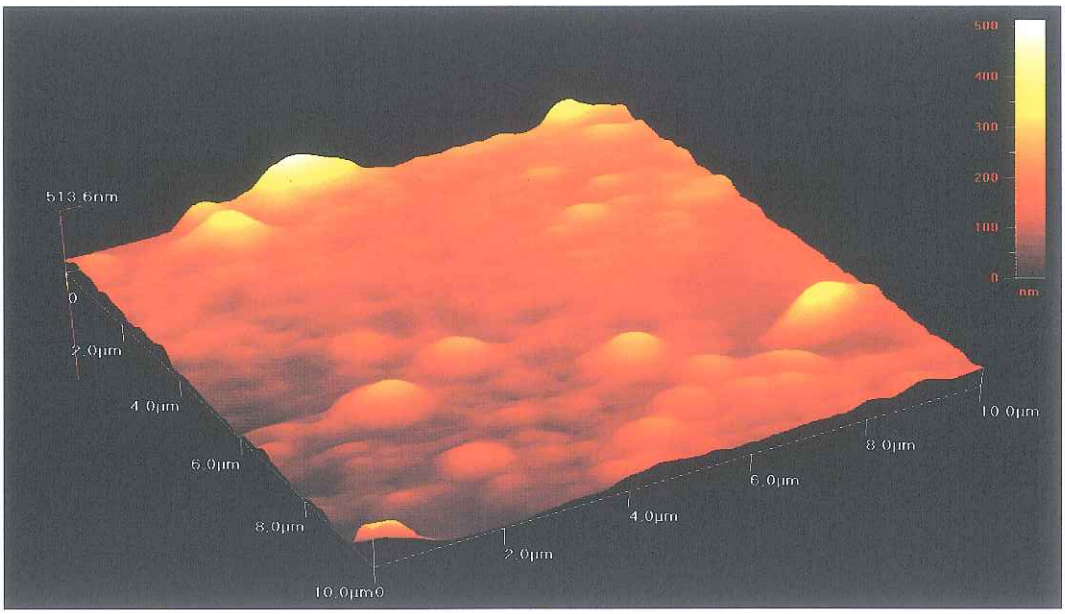
Şekil 3.5'deki grafik 324 nm'de tabaka sayısına bağlı soğurma şiddetlerini göstermektedir. Tabaka sayısı arttıkça soğurmanın da artması çok katlı film üretiminin gerçekleştirildiğinin göstermektedir. Literatürde yapılan piren türevli çalışmalarda da 327–330 nm dalga boylarında UV-görünür spektrumları elde edilmiştir [122-125].

3.1.3 PS1 Maddesinin Atomik Kuvvet Mikroskopisi ile Alınan Ölçümleri

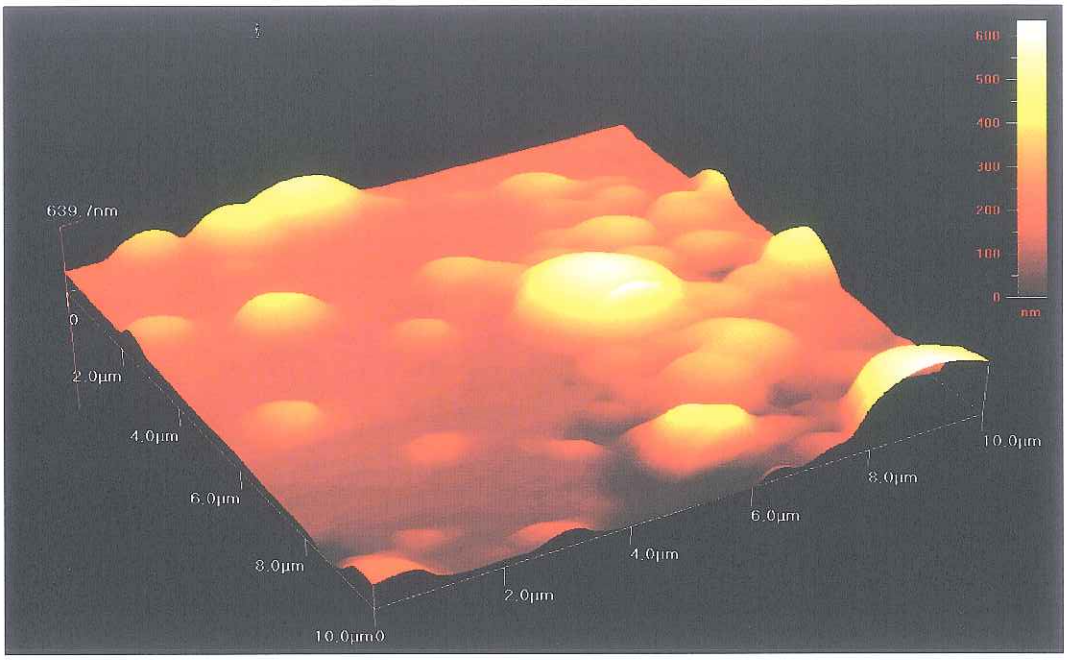
AFM ile yüzey görüntülerinde alttaş olarak cam yüzey kullanıldı. 0.2 mg ml^{-1} derişimine sahip çözelti kullanılarak 4, 12 ve 20 tabaka PS1 LB filmleri üretildi. Bu filmlere ait 10 μm x 10 μm ölçekli 3 boyutlu AFM görüntüleri, Şekil 3.6, Şekil 3.7 ve Şekil 3.8'de verilmiştir.



Şekil 3.6: 4 tabaka PS1 LB ince filmin AFM görüntüsü.



Şekil 3.7: 12 tabaka PS1 LB ince filmin AFM görüntüsü.



Şekil 3.8: 20 tabaka PS1 LB ince filmin AFM görüntüsü.

AFM görüntüleri incelendiğinde, PS1 molekülleri, ince tabakalar halinde cam yüzey üzerine transfer edilmiş ve LB ince film üretimi gerçekleşmiştir. Bölüm 3.1.1'de hesaplanan transfer oranı yüzdeleri, tabaka sayısı arttıkça cam yüzey üzerine transfer olan madde miktarının azaldığını göstermektedir. İnce filmin cam yüzey üzerinde tabaka sayısı arttıkça RMS değerinin arttığı gözlenmiştir. Bu sonuç, transfer oranlarıyla ilişkilendirildiğinde, azalan transfer oranı ile RMS değeri artış göstermiştir. Netice olarak, yüzey pürüzlülüğü artmış ve cam yüzey üzerinde tabaka sayısı arttıkça rastgele dağılmış şekilde bulunan kümelenmiş polimer grupları gözlenmiştir. Üretilen PS1 maddesinin AFM görüntülerine ait detaylar Tablo 3.5'de verilmiştir.

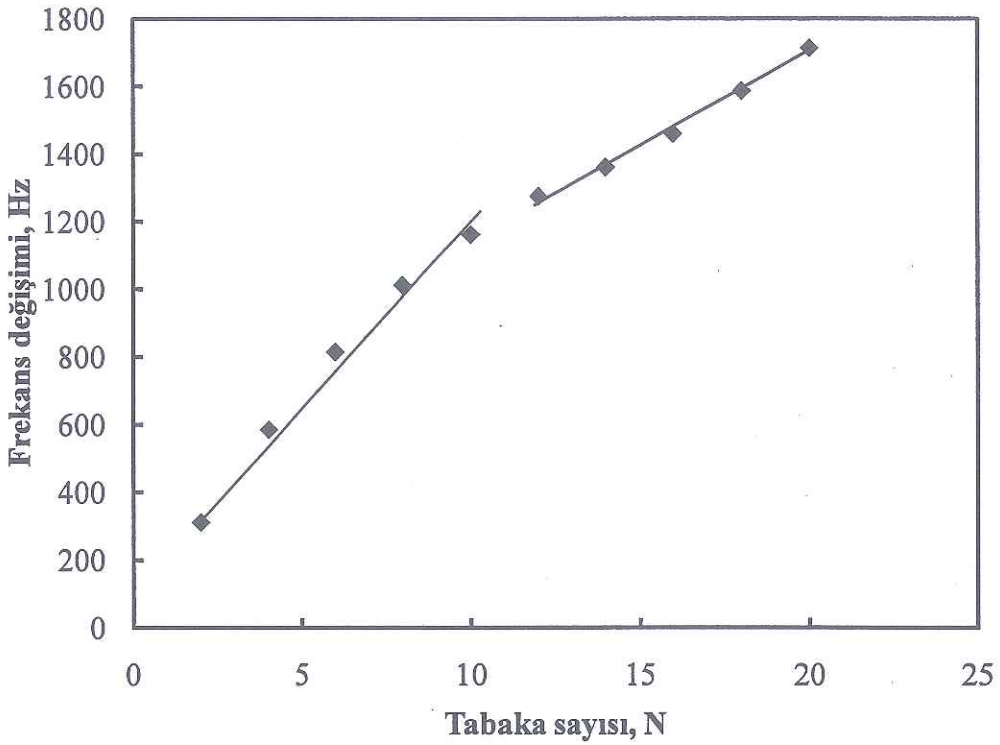
Tablo 3.5: AFM görüntülerine ait detaylar.

Tabaka sayısı	Tarama Alanı (μm x μm)	Yüzey yükseklik dağılım aralığı (nm)	Yüzey yükseklik dağılımına ait pik değeri (nm)	RMS değeri (nm)
4 tabaka	10x10	30-150	113.80	63.33
12 tabaka	10x10	50-220	148.80	60.45
20 tabaka	10x10	60-250	215.80	118.00

AFM'den alınan ölçümler ile ince filmlerin yüzey morfolojisi incelenmiştir. AFM analiz ölçümlerinden tabaka kalınlığına bağlı olarak RMS değerleri bulunmuştur. PS1 maddesine ait veriler incelendiğinde film yüksekliğinin 4 tabaka için ortalama değeri 113.80 nm olup, değişiminin 30 -150 nm aralığında olduğu görülmektedir. RMS değeri 63.33 nm olarak bulunmuştur. Yüksek çıkmasının nedeni, cam yüzey üzerine kaplanan filmdeki polimer moleküllerinin ince film oluşumu esnasında uzun zincirlerin moleküler yığılımı ile yüksek tepelerin oluşumlarından kaynaklanmaktadır. Bunun nedeni PS1 maddesinin tabaka sayısı artmasına karşılık alınan AFM görüntülerinden elde edilen Tablo 3.5'deki veriler doğrultusunda tabaka sayısı arttıkça yüzey yükseklik dağılım aralığının, yüzey yüksekliğine ait pik değerinin lineer olarak arttığı ancak RMS değerinin 12 tabaka da azaldığı gözlemlenmiştir. Bu durum, cam yüzey üzerine kaplanan maddenin 12 tabakadan sonra transfer oranının giderek düşmesi şeklinde açıklanabilir. Bölüm 3.1.1, Tablo 3.4'deki PS1 maddesinin tabaka sayısına bağlı hesaplanan transfer oran yüzdeleri incelendiğinde, tabaka sayısı arttıkça PS1 maddesinin cam yüzey üzerine transfer oranı azalmaktadır. AFM görüntülerinden elde edilen bilgiler de RMS değerleriyle transfer oran yüzdeleri arasında lineer bir ilişki olduğunu göstermiştir. Kalınlığın artması ile PS1 moleküllerinin RMS değerlerinin doğru orantılı olarak arttığı görülmüştür [126]. Aynı zamanda polimer filmler üretilirken viskozite nedeniyle her zaman aynı homojenlikte üretilememektedir [127,128]. Hatırlanacağı gibi, LB tekniğinde ince film üretimi katı faz durumunda üretilir. Su yüzeyine serpilen PS1 çözeltisi, sıvı faz durumundan katı faz durumuna geçerken polimer molekülleri arasındaki boşluk sayısı azalmakta ve bunun sonucu olarak moleküllerin hareketi zorlaşmaktadır. Tabaka sayısı arttıkça moleküllerin hareketinin de zorlaşması sonucu viskozite de artmakta ve polimer moleküllerinin daha fazla kümelenmesi ile ince film üretimi benzer homojenlikte olmamaktadır.

3.1.4 PS1 Maddesinin Kuartz Kristal Mikrobalans Yöntemi ile Alınan Ölçümler

LB ince film tekniği kullanılarak, PS1 maddesinden 20 tabakaya kadar ince film hazırlanmış ve frekans değişimleri ölçülmüştür. Şekil 3.9, bu değişimi göstermektedir.



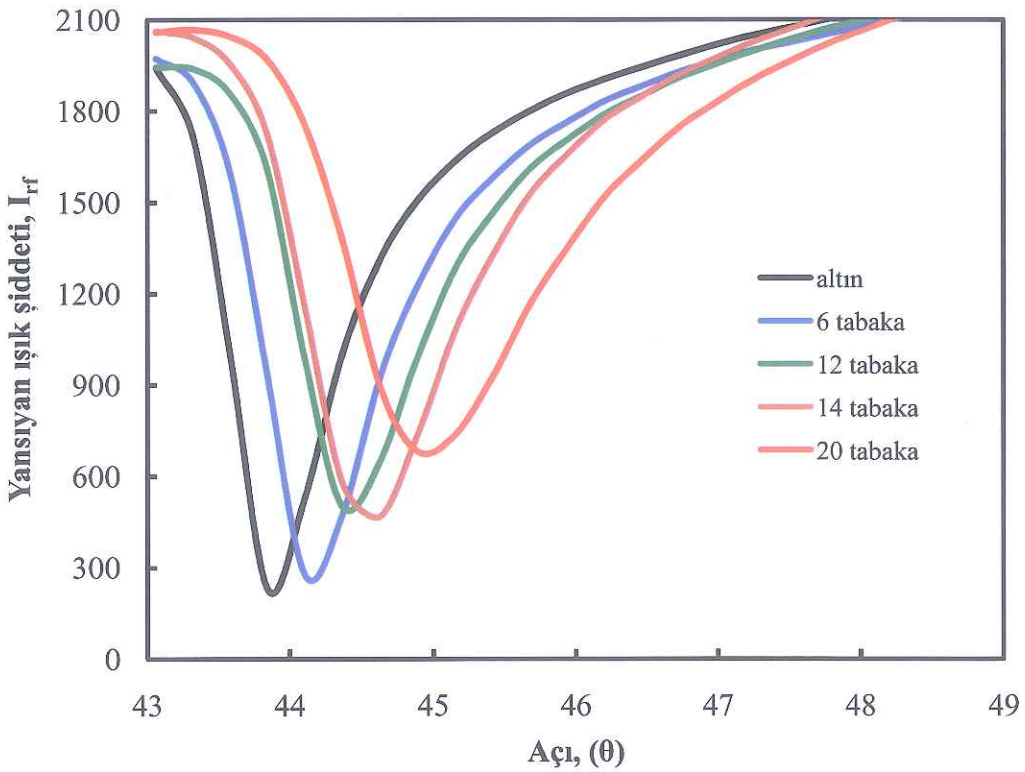
Şekil 3.9: PS1 filmlerinin frekans değişiminin tabaka sayısına göre değişimi.

LB film transfer işleminin takip edilmesinde kullanılan diğer bir teknik QCM tekniği olup, kuartz kristal üzerine yapılmıştır. Her bir madde için farklı tabaka sayılarında, frekans değişimi gözlenmiştir. PS1 LB filmine ait iki lineer değişim gözlenmiş ve bu değişimin şu şekilde yorumlanmıştır: 1. PS1 maddesi kuartz kristal üzerine transfer olmaktadır. Grafiğe ait eğimden frekans değişimi 106.3 Hz olarak elde edilmiş ve tabaka başına depolanmış madde miktarı ise 4135 ng olarak hesaplanmıştır. 2. Elde edilen grafikte 0-10 ve 10-20 tabakaları arasında iki lineer kısım bulunmaktadır. İkinci eğimden frekans değişimi, 55.1 Hz, depozit olan madde miktarı ise 2142 ng olarak elde edilmiştir. Bu molekül 0-10 tabakaları arasında kuartz kristal üzerine daha fazla miktarda transfer olurken, 10 tabakadan sonra kuartz

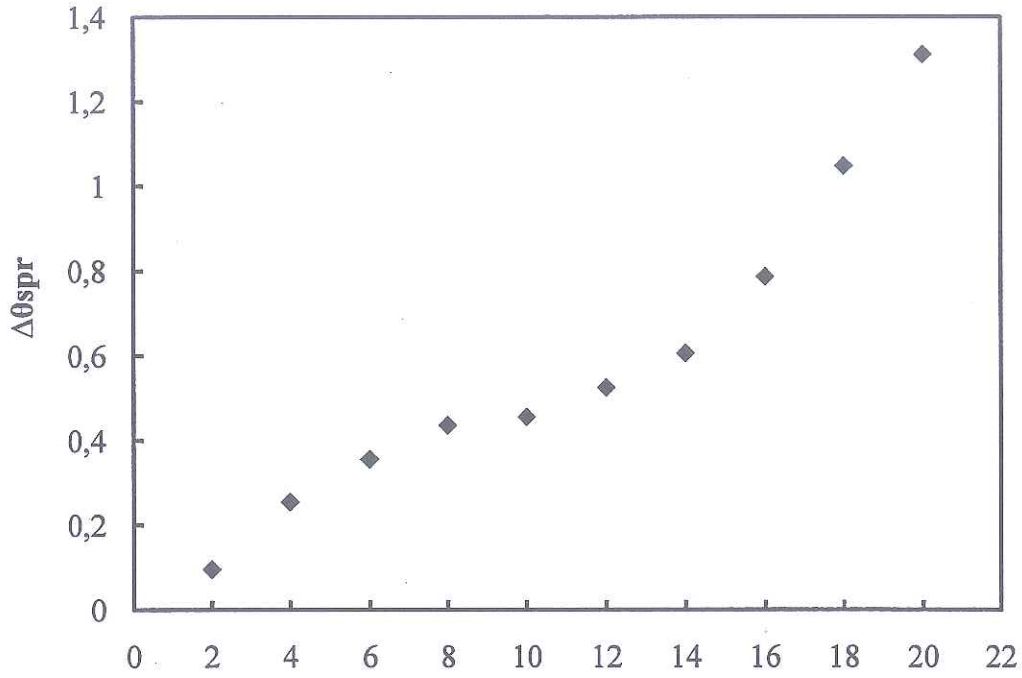
kristal üzerine transfer olan madde miktarı azalmaktadır; yani transfer oranı düşmektedir.

3.1.5 PS1 Maddesinin Yüzey Plazma Rezonans Sistemi ile Alınan Ölçümler

LB ince film tekniği ile PS1 maddesi ile altın yüzey üzerine kaplama yapılmış ve SPR ölçümleri alınmıştır. Şekil 3.10'da PS1 maddesinin farklı tabaka LB ince filmlerine ait SPR ölçümleri görülmektedir. Üretilen LB ince filmlerin tabaka sayısı arttıkça SPR eğrilerinde sağa doğru kaymalar gerçekleşmiştir. Bunun nedeni; SPR sisteminin çalışma prensibi, ışık kırınımı (Snell kanunu) ilkesini esas almaktadır. Işık kırıcılık indisi yüksek bir ortamdan gelip, kırıcılık indisi düşük bir ortama geçerken geliş açısından farklı bir açıyla kırılarak yoluna devam eder. Kırıcılık indis değerleri ve bununla birlikte kalınlığın da artması ile SPR eğrilerinin x-ekseni üzerindeki açı değerleri artar bu da sonuçta LB ince film üretiminin gerçekleştiğini ifade etmektedir. Tabaka sayısına bağlı açı değişim grafiği Şekil 3.11'de gösterilmiştir.



Şekil 3.10: LB tekniğine göre üretilen filmlerin SPR spektrumu.

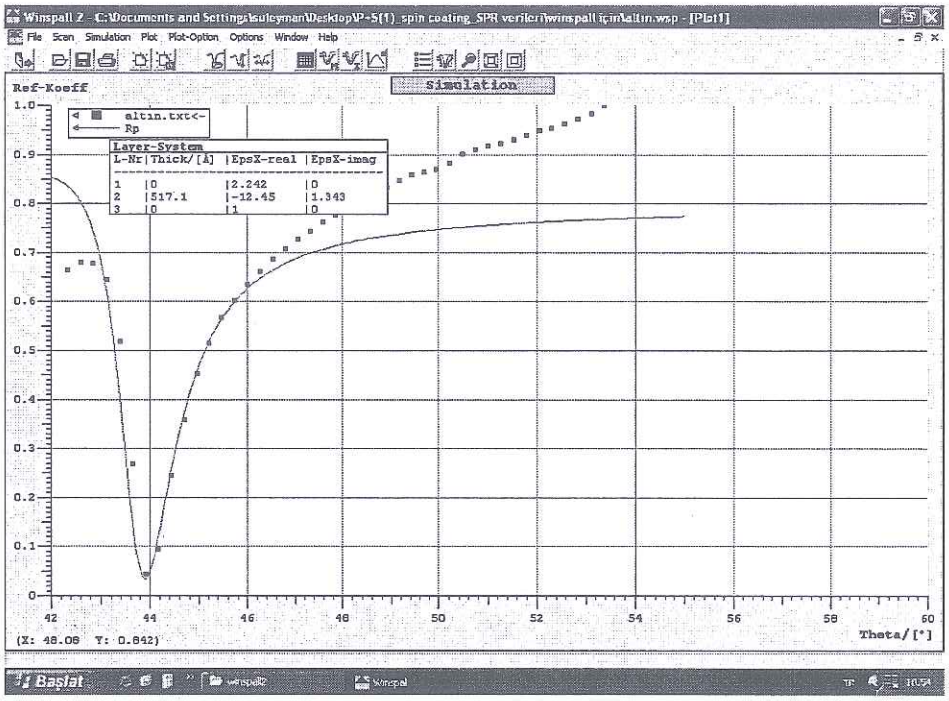


Şekil 3.11: Tabaka sayısına bağlı açı değişimi grafiği.

Tabaka sayısına bağlı açı değişimi grafiği incelendiğinde PS1 maddesinin 12 tabakaya kadarki açı değişimi ile 12 tabakadan sonraki açı değişimleri farklıdır. Bu sonuç ince filmin altın kaplı cam yüzey üzerine 12 tabakadan sonra daha fazla kaplanmış olduğunu ve bunun nedeninin ise polimer moleküllerinin kümelenmiş gruplar halinde kaplanmış olduğunu göstermektedir. Ayrıca SPR eğrileri incelendiğinde eğrilerin tabaka sayısı artıkça daha yayvan bir şekilde olduğu gözlenmiştir, bu durum ince filmin yüzeye tabaka sayısı artıkça transfer oranının azalması sonucu homojen bir şekilde kaplama olmamasından kaynaklanmaktadır.

Şekil 3.10'daki sonuçlara göre alınan SPR spektrumlarının modellenmesinin yapıldığı Winspall programı kullanıldı. Winspall programı, SPR eğrilerinin özelliklerini anlamamıza yardımcı olmaktadır. Winspall, Fresnel denklemlerine dayalı yüzey plazmon rezonans eğrilerinin modellendiği bir yazılım programıdır ve kullanımı kolaydır. SPR açısındaki değişimleri, oldukça dikkatli bir şekilde çok küçük kalınlık, kırıcılık indisi gibi fiziksel parametrelere çevirmemize olanak sağlar. Winspall programında, üzeri altın kaplı cam alttaşlar üzerine üretilen LB filmlerin kalınlık ve kırıcılık indislerine ait hesaplar yapıldı. İlk olarak LB filmlerin kalınlıklarının hesaplanması için altın yüzeyin hangi kalınlıkta olduğu bilinmelidir.

Bu aşamada, film kaplanması gerçekleştirilmeden önce alınan altın yüzey için elde edilmiş SPR spektrumu kullanılarak, Winspall modelleme programında altın yüzeyin kalınlığı hesaplanmıştır. Şekil 3.12'de altın yüzey için elde edilen fit grafiği gösterilmiştir.



Şekil 3.12: Altın yüzey için elde edilen fit grafiği.

Cam yüzey üzerine kaplanmış olan altın yüzey SPR sistemi ile birlikte hazır olarak alınmıştır. Üretici firma tarafından bu altın kaplamaların kalınlıkları 500 Å olarak hesaplanmıştır. Laboratuarımızda yapılan SPR ölçümleri sonucunda bu altın kaplamanın kalınlık değeri 517 Å olarak bulunmuştur. Bu iki sonucun birbiri ile uyumludur. LB ince filmlere ait kırıcılık indis değerlerinin hesabı Eşitlik (3.1) ile yapılmaktadır.

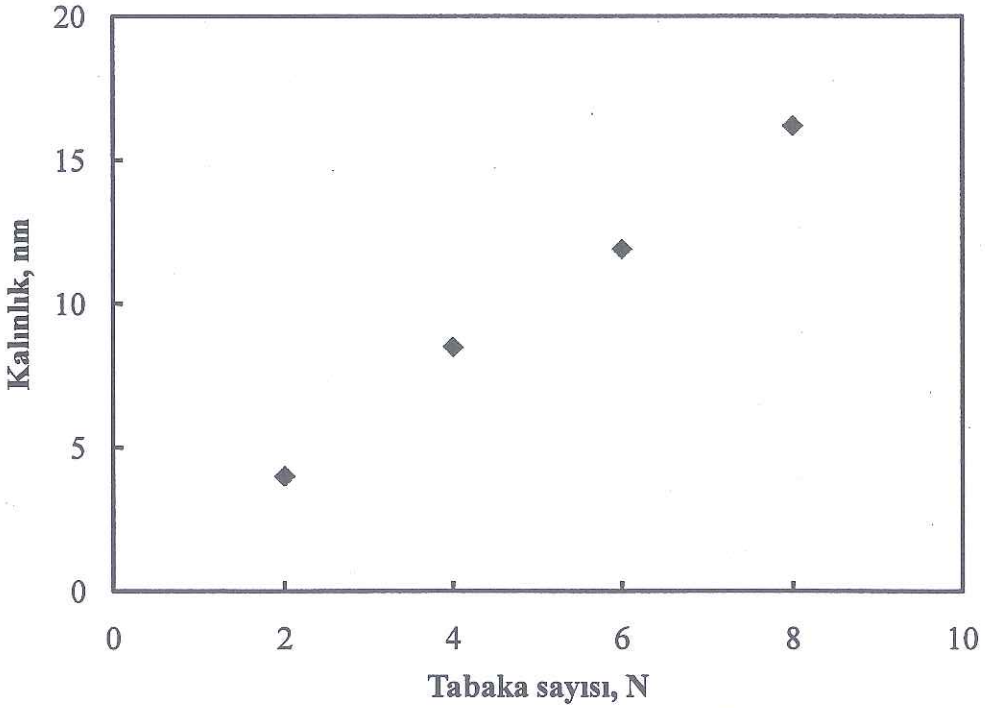
$$n = \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} + \varepsilon'}{2}} \qquad (3.1)$$

Burada, ε', dielektrik sabitinin gerçek kısım, ε'', dielektrik sabitinin sanal kısım'dır. Kırıcılık indis değerleri Eşitlik (3.1) yardımıyla Winspall programından

hesaplanmıştır. Altın yüzey üzerine kaplanan 4 tabaka PS1 için, aynı yöntemle hesapladığımızda kalınlık değeri 85 Å olarak bulunmuştur. PS1 LB ince filmi için tabaka sayısına bağlı hesaplanan kalınlık ve kırıcılık indis değerleri Tablo 3.6'da verilmiştir. Kalınlık değerlerinin tabaka sayısına göre değişimi Şekil 3.13'de gösterilmiştir. Bu grafiğin eğiminden faydalanılarak ortalama tek tabakanın kalınlığı hesaplanmış ve bu değer 2.01 nm olarak elde edilmiştir.

Tablo 3.6: PS1 maddesine ait kalınlık ve kırıcılık indisi değerleri.

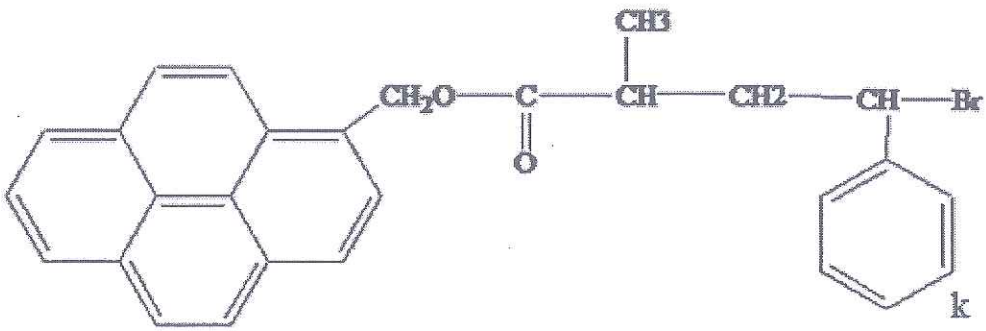
Tabaka Sayısı	Kalınlık, d (nm)	Kırıcılık indisi, n
2	4.0	1.34
4	8.5	1.38
6	11.9	1.40
8	16.2	1.44



Şekil 3.13: Kalınlığın tabaka sayısına göre değişimi.

PS1 gösteriminde benzen halkası dışında sağ altta yer alan –k- simgesi, 1 tane polistiren molekülünde bulunan ortalama yinelenen birim sayısına karşılık gelir. PS1 maddesine ait teorik kalınlık hesaplaması da Şekil 3.14'de gösterilen molekül şekli ChemDraw Office programı kullanılarak çizilmiş ve program yardımıyla tek tabaka

kalınlığı 21 Å bulunmuştur. Bu sonuçlara göre teorik ve deneysel tek tabaka kalınlık değerinin tutarlı olduğu gözlenmiştir.



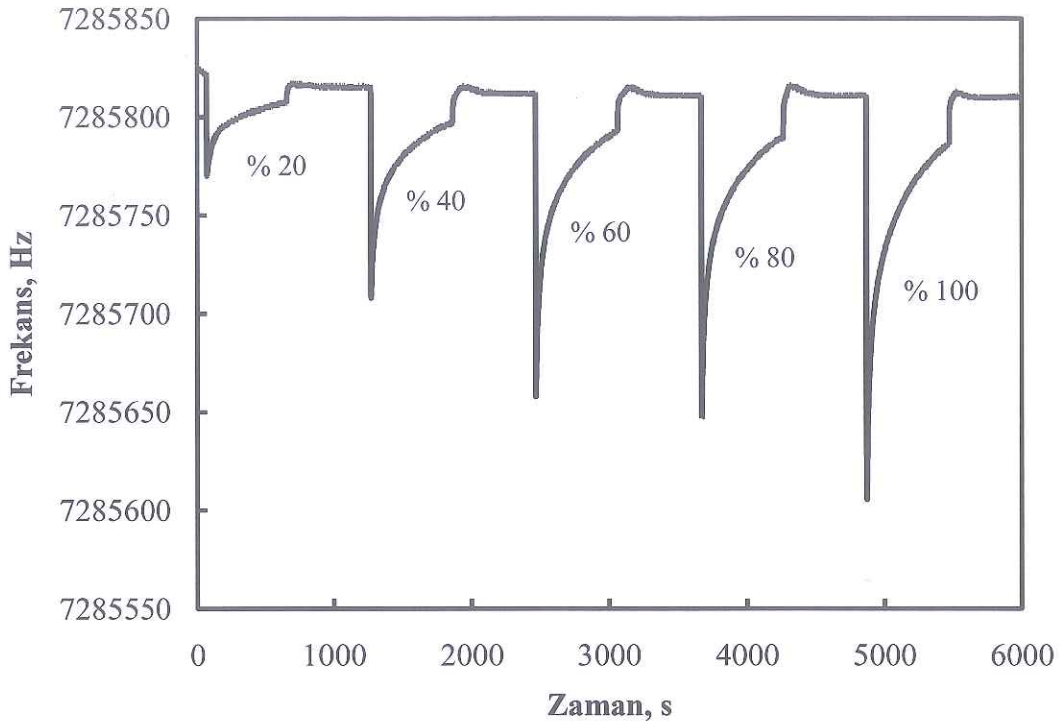
Şekil 3.14: PS1 (k:44) maddesine ait molekül çizimi.

Benzer bir PS molekülü kullanılarak üretilen ince filmler için farklı ortam ve kalınlıklardaki kırıcılık indis değerleri 1.4628 [28], 1.5781 [27] ve 1.5820 [129] olarak elde edilmiştir.

3.1.6 PS1 Maddesinin Kuartz Kristal Mikrobalans Yöntemi ile Alınan Gaz Ölçümleri

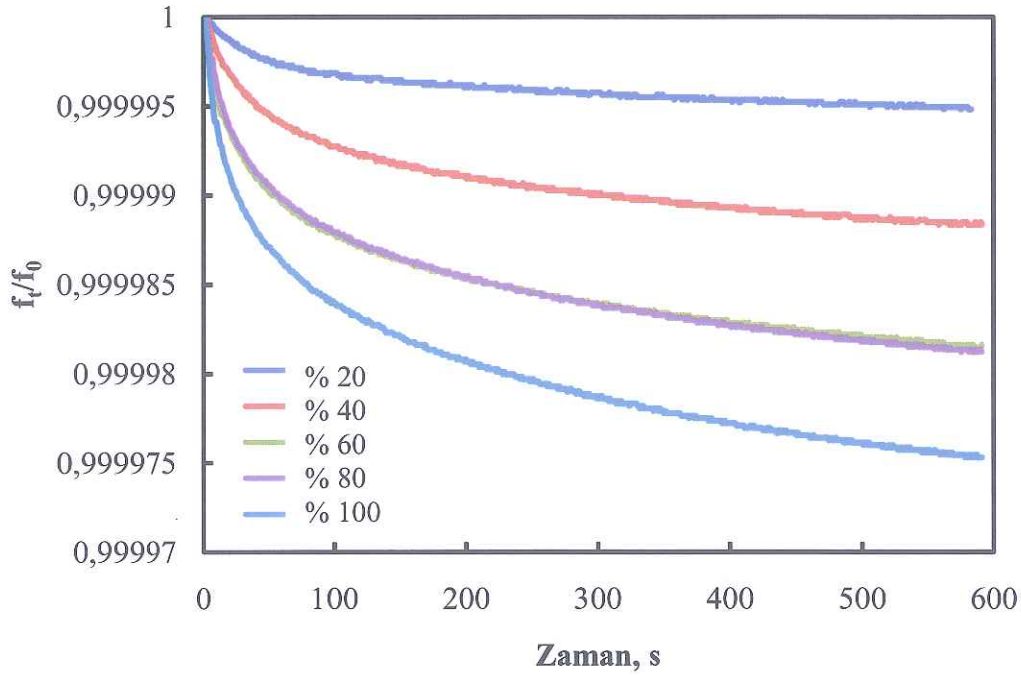
Bu bölümde kuartz kristal üzerine LB ince film üretme tekniği kullanılarak 4 tabaka kaplanmış PS1 maddesinin zararlı organik buhar ile etkileşmeleri incelenmiştir. Üretilen bu film, dört farklı organik buhar kloroform, benzen, toluen ve etil alkol için LB gaz sensör denemelerinde kullanılmıştır. QCM sistemi çok küçük kütle değişimlerine hassas olduğu için verilen değişik gazların etkisiyle frekans değişimleri zamana bağlı olarak 10 dakika ara ile gaz ve hava verilerek elde edildi.

PS1 maddesinin QCM sisteminde alınan gaz ölçüm grafiklerinin yardımıyla kloroform, benzen, toluen ve etil alkol gazları ile olan etkileşimlerinden ayrı ayrı difüzyon katsayıları hesaplanmıştır. Difüzyon katsayıları hesaplanırken Fick yasasından faydalanılmıştır [111].



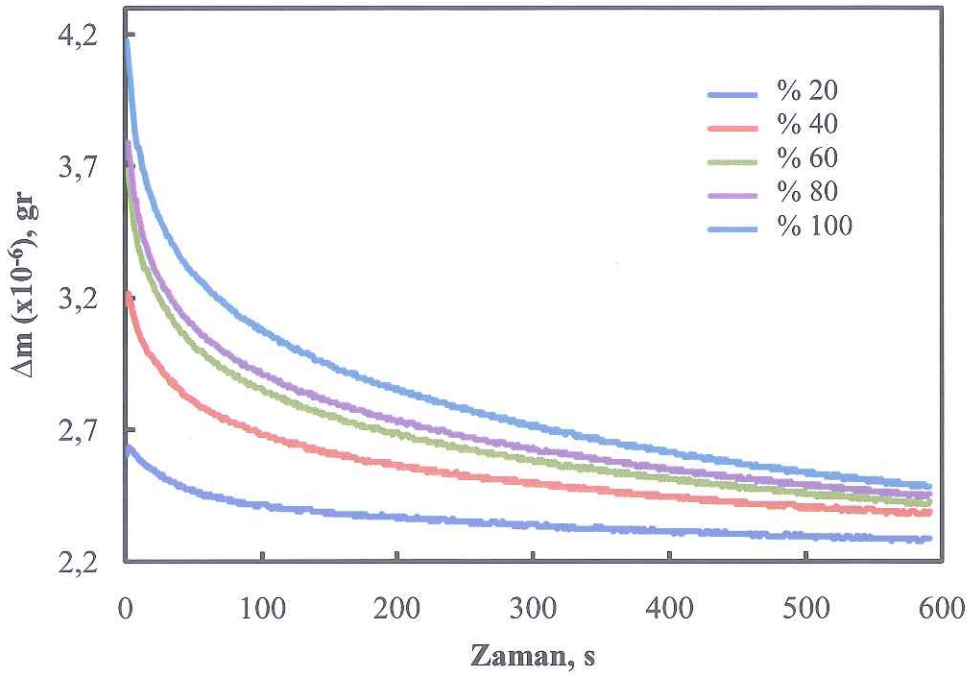
Şekil 3.15: PS1 ince kloroform buharı ile etkileşmesi.

PS1 filmine % 20, % 40, % 60, % 80 ve % 100 olarak 5 farklı konsantrasyonda verilen gaz buharının her 10 dk'da bir gaz verme süreçlerindeki frekans değişimi ele alınarak gaz buharının film içerisine difüzyonu incelenmiştir.



Şekil 3.16: PS1 kloroform için zamana karşı frekans grafiği.

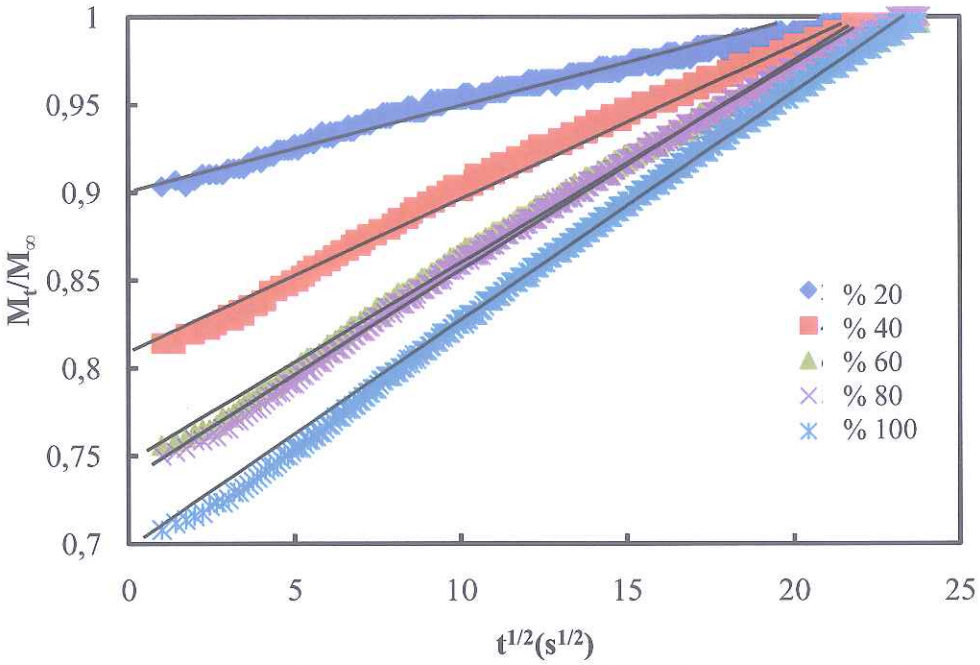
PS1 maddesinin kloroform buharı ile konsantrasyona bağlı etkileşmesini Şekil 3.15'de verilmiştir. Bu grafik PS1 maddesinin parametrelerini elde etmek için kullanılmıştır. PS1 maddesinin 5 farklı konsantrasyondaki kloroform buharıyla olan etkileşim süreçleri incelenmiş ve her bir konsantrasyondaki bu etkileşimler ayrı ayrı ele alınmıştır. İlk aşama olarak, 5 farklı konsantrasyon yüzdesindeki, gaz buharı verildikten sonra 10 dk içerisindeki ince film ve gaz buharının etkileşme sürecindeki frekans değişim verileri (f_t), gaz buharı verildiğinde ince filmle etkileştiği andaki ilk frekans (f_0) değerine oranlanmıştır. Şekil 3.16'da farklı konsantrasyondaki kloroform buharına karşı 5 farklı difüzyon süreçleri için f_t/f_0, t=0'dan başlatılmış ve 1'e normalize edilmiştir. Kloroform buharının konsantrasyonu arttıkça frekans değişiminin azaldığı gözlenmektedir. Bu davranış, kloroform buharının polimer zincirleri içerisine difüz ettiği şeklinde açıklanabilir. İkinci aşamada, Şekil 3.16'daki gaz verildiği süreçler dikkate alınıp ve Eşitlik (2.13) kullanılarak zamana karşı kütle değişimi grafiği elde edilmiş ve Şekil 3.17'de verilmiştir.



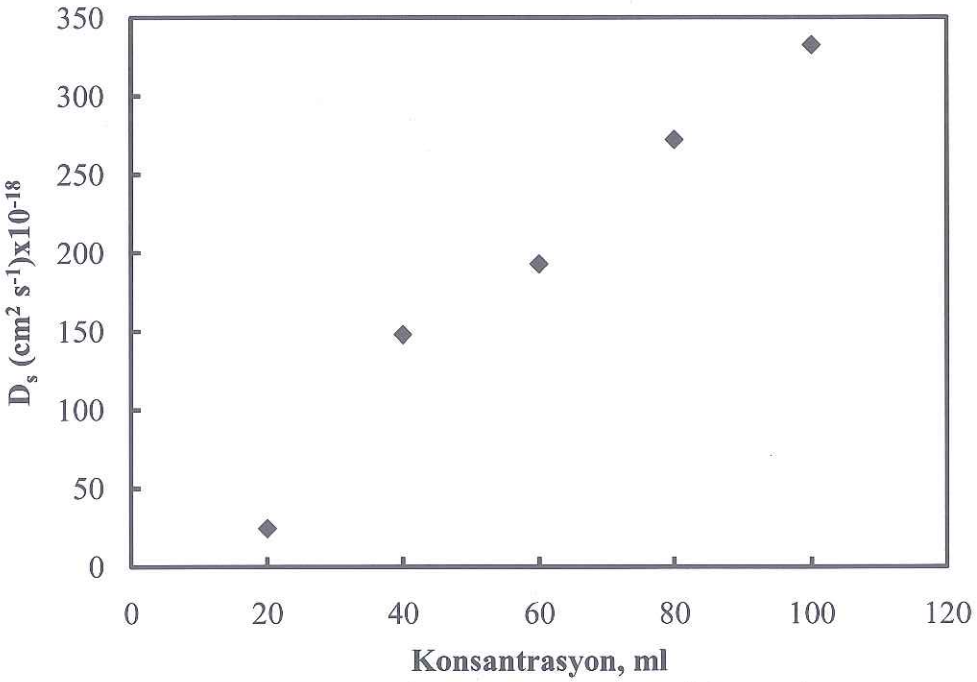
Şekil 3.17: PS1 kloroform için zamana karşı kütle değişimi grafiği.

Üçüncü aşamada, Şekil 3.17'de t zamandaki kütle değişim değerleri M_t ile zaman t_∞'a giderkenki M_∞ verileri kullanılarak $[M(t)/M(\infty)]$'ın zamanın karekökünе karşı Şekil 3.18'deki grafik elde edilmiş ve bu grafiğin eğiminden PS1 için kloroform buharının farklı konsantrasyonlardaki difüzyon katsayıları, Eşitlik (2.22)

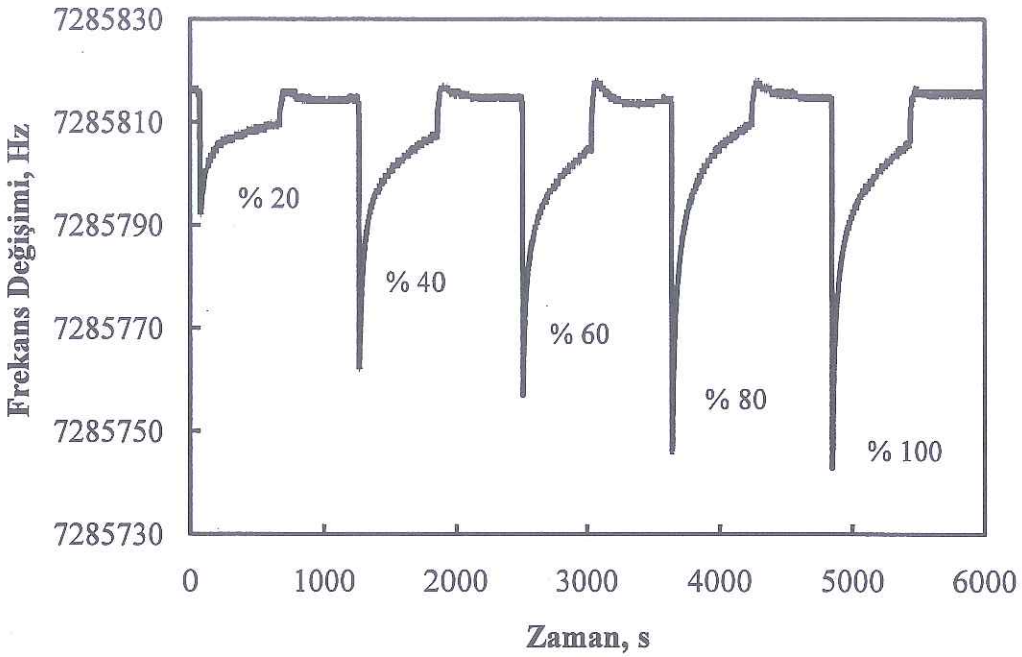
yardımıyla hesaplanmıştır. Bu işlemler her bir gaz ve madde için ayrı ayrı uygulanmış ve hesaplanmıştır.



Şekil 3.18: PS1 kloroform için zamanın karekökünе karşı kütle değişimi grafiği.

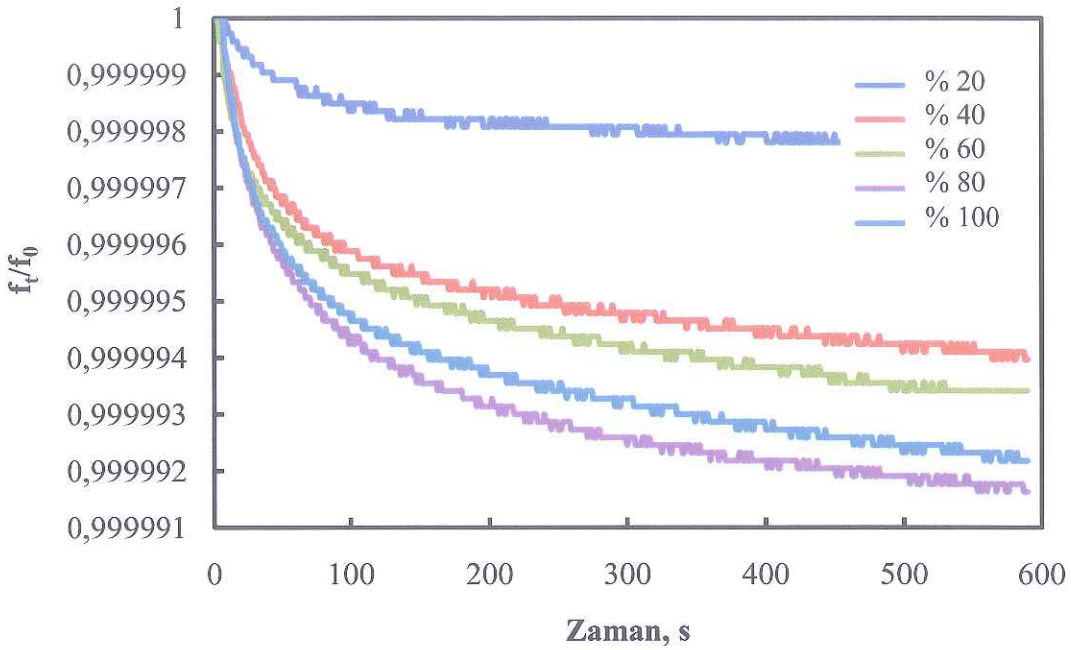


Şekil 3.19: PS1 için konsantrasyona göre difüzyon katsayısı.

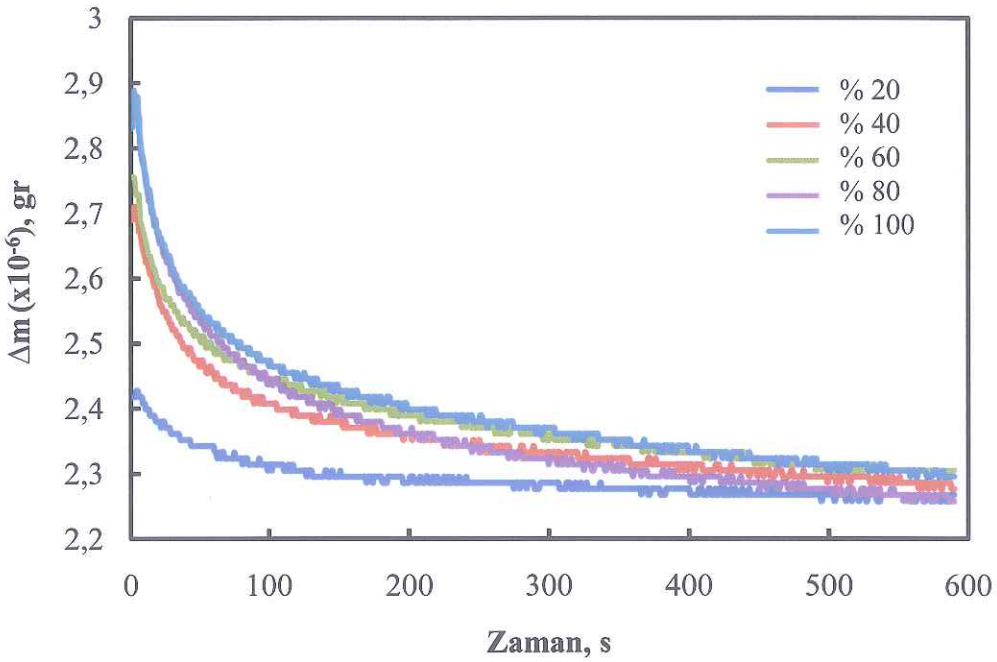


Şekil 3.20: PS1 ince benzen buharı ile etkileşmesi.

Şekil 3.20, PS1 maddesinin benzen buharı ile konsantrasyona bağlı etkileşmesini göstermektedir. Şekil 3.20'de farklı konsantrasyondaki benzen gazına karşı difüzyon süreçleri t=0'dan başlatılmış ve 1'e normalize edilmiştir. Benzen buharı için de konsantrasyonu arttıkça frekans değişiminin azaldığı gözlenmektedir. Şekil 3.21'deki gaz verilen süreçler dikkate alınıp ve Eşitlik (2.13) kullanılarak zamana karşı kütle değişimi grafiği elde edilmiş ve Şekil 3.22'de verilmiştir.

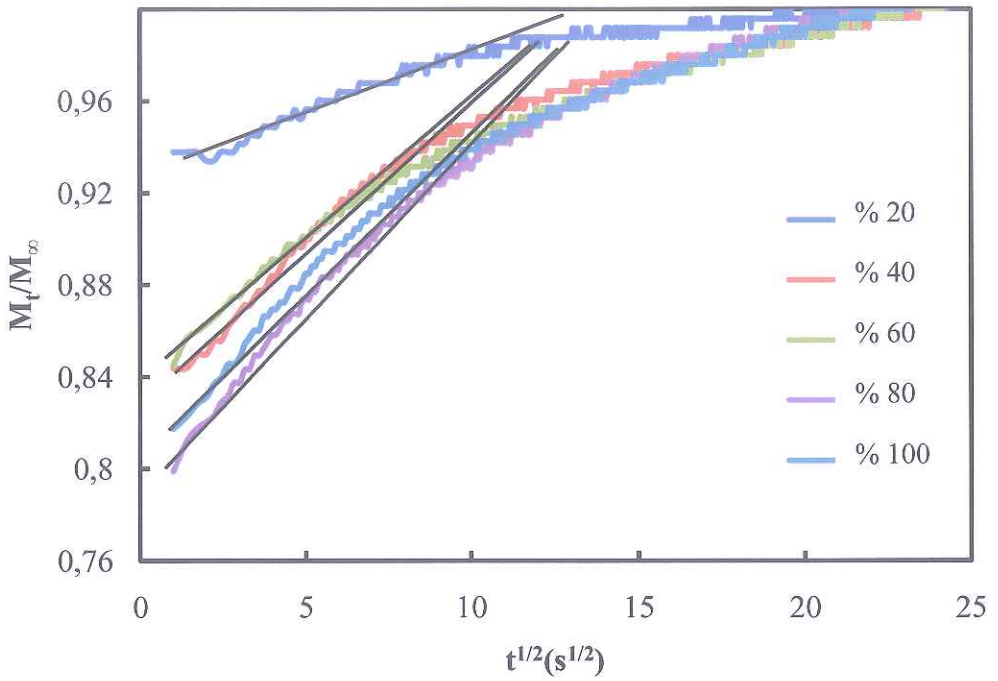


Şekil 3.21: PS1 benzen için zamana karşı frekans grafiği.

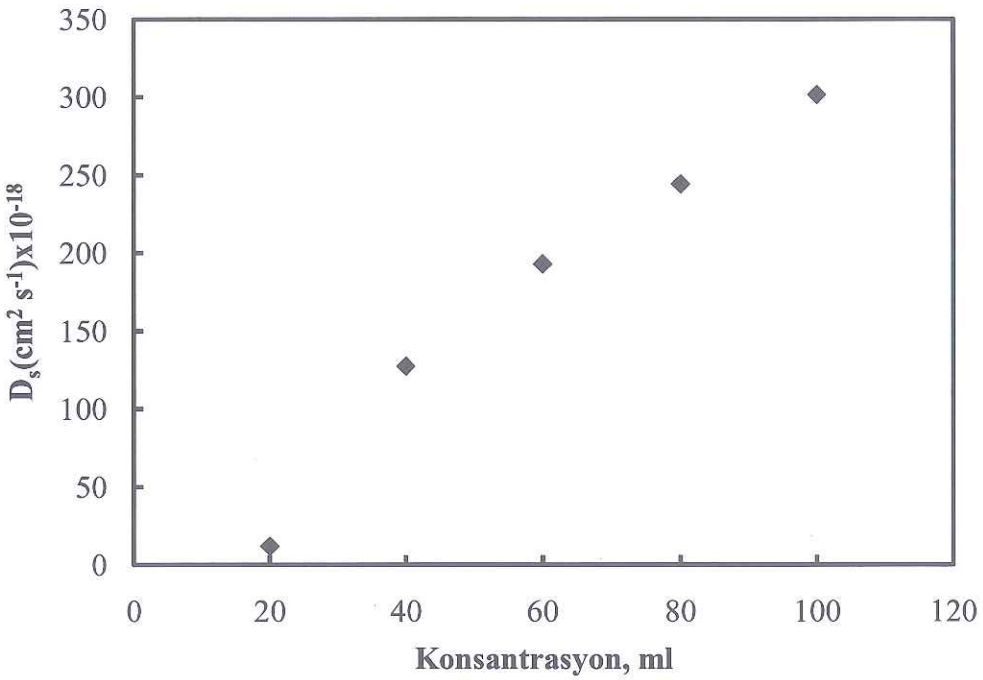


Şekil 3.22: PS1 benzen için zamana karşı kütle değişimi grafiği.

Şekil 3.22'den elde edilen M_t ve M_∞ verileri oranlandığında $[M_{(t)}/M_{(\infty)}]$'un zamanın karekköüne karşı Şekil 3.23'deki grafik elde edilmiş ve bu grafiğin eğiminden PS1 için benzen buharının farklı konsantrasyonlardaki difüzyon katsayıları, Eşitlik (2.22) kullanılarak hesaplanmıştır.

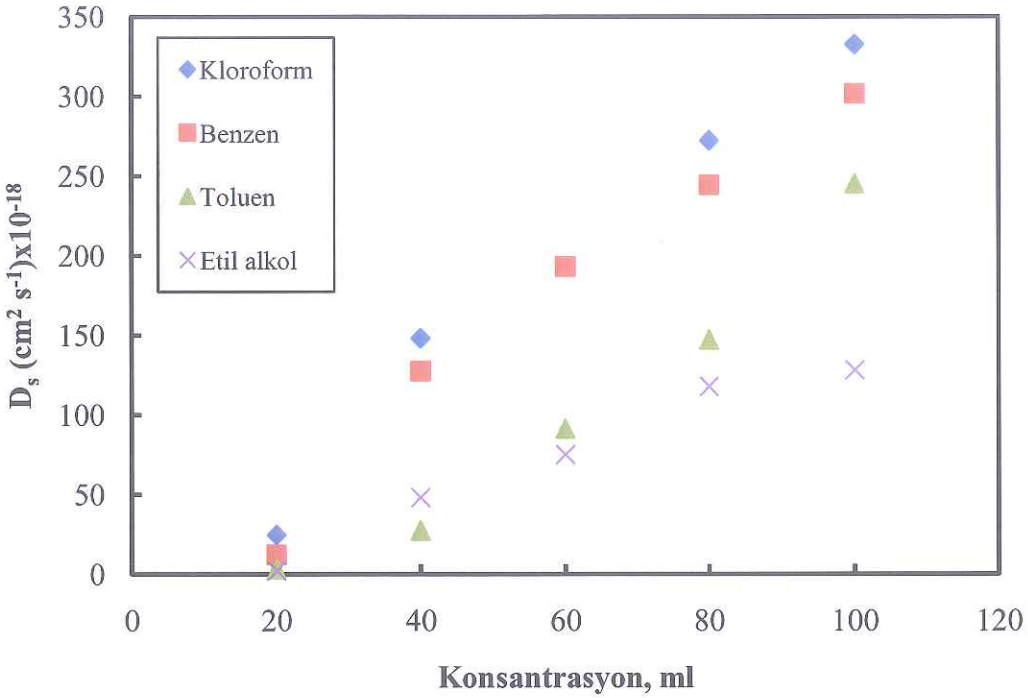


Şekil 3.23: PS1 benzen için zamanın karekköküne karşı kütle değişimi grafiği.



Şekil 3.24: PS1 benzen için konsantrasyona göre difüzyon katsayısı.

PS1 maddesi benzen gazı için de % 20 ve % 100 arasındaki konsantrasyon değişimlerinde, konsantrasyon arttıkça difüzyon katsayısının arttığı Şekil 3.24'de görülmektedir. PS1 ince filminin 4 farklı gaza karşı etkileşimlerinden elde edilen difüzyon katsayları Şekil 3.25'de verilmiş ve Tablo 3.8'de, elde edilen sayısal değerler özetlenmiştir.



Şekil 3.25: PS1 farklı gazlar için difüzyon katsayıları.

PS1 maddesinin QCM'de farklı gazlarla alınan gaz sensör ölçümlerinde, kloroform gazının daha hızlı difüz olduğu gözlenmiştir. Kullanılan dört farklı gaz arasından etil alkol gazının ise daha yavaş difüz olduğu elde edilmiştir. Feller ve diğ. tarafından yapılan deneylerde poli (amide 12-b-tetrametilen oksit)-karbon siyahı (PEBAXCB), poli(propilen)-karbon siyahı (PP-CB) ve poli(etilen-co-etil akrilat)-karbon siyahı (EEA-CB) polimerlerin dört farklı organik buharlara karşı duyarlılığı incelenmiş ve elde edilen sonuçlarda polimer ve türevlerinin en fazla kloroform gazına karşı duyarlı olduğu bulunmuştur [130].

Tablo 3.7: PS1 farklı gazlar için difüzyon katsayıları.

d (kalınlık) nm	Gaz %	D_s-Kloroform ($cm^2\ s^{-1}$)x10^{-18}	D_s-Benzen ($cm^2\ s^{-1}$)x10^{-18}	D_s-Toluen ($cm^2\ s^{-1}$)x10^{-18}	D_s-Etil alkol ($cm^2\ s^{-1}$)x10^{-18}
8.5	20	24.5	12.0	3.0	1.9
	40	148.0	127.4	27.1	48.0
	60	193.0	193.0	91.2	75.0
	80	272.1	244.2	147.0	117.7
	100	332.5	301.5	245.0	128.0

Kullandığımız dört farklı organik gaz moleküllerinin polimer zincirleri arasına difüz olması ve bu etkileşimlerin ortadan kaldırılması çok kolay değildir. Çözünmenin gerçekleşmesi için uygun koşulların sağlanması gerekir. Polimerin ve kullanılan gaz buharınının etkileşimine bağlı olarak çözünme hızlı olabileceği gibi çok yavaş da sürebilir. Gaz molekülleri polimer zincirlerinin içine girer ve zincirin hacmini genişleterek şişmesine (swelling) sebep olur. Polimer zincirinin büyüklüğüne göre (yani molekül ağırlığına bağlı olarak) çözeltinin viskozitesi de değişim gösterir. Polimer zincirlerinin çevresi sisteme gönderilen gaz molekülleriyle sarmalanır. Polimer zincirinin bu durumda kapladığı hacim değişir. Polistiren polimerini kloroform ya da benzen gibi organik çözücülerde çözebiliriz. Bunun nedeni polimer molekülü ve gaz molekülü arasındaki '*çözünürlük parametreleri*'nin (δ) birbirine yakın olması esas geçerli kuraldır. Bu çözünürlük parametresi değerleri birbirine yaklaştıkça çözünürlük yani madde içerisine gaz moleküllerinin geçirgenliği artar.

$$\chi = \frac{\Delta H_m}{kTN_1 v_2} = \beta_1 + \frac{V_1}{RT}(\delta_1 - \delta_2)^2 \qquad (3.2)$$

Eşitlik (3.2) Flory-Huggins etkileşme parametresi [131] hakkında bilgi vermektedir, burada χ : polimer-çözücü etkileşim parametresi, δ_1: polimerin çözünürlük parametresini, δ_2: kulanılan organik gazların çözünürlük parametresini göstermektedir. Bu iki değer arasındaki fark birbirine çok yakın ise polimer molekülleri ve gaz molekülleri arasındaki etkileşme fazladır. Eğer bu iki değer arasındaki fark fazla ise etkileşme azdır ve moleküllerinin polimer içerisine difüz etmesi zorlaşır. Tablo 3.8'de tez kapsamında kullanılan organik buharların molar

hacmi, çözünürlük parametresi ve viskozite değerleri verilmiştir. En düşük molar hacme sahip olan buhar etil alkol buharıdır. Küçük moleküler hacme sahip olan gazlar film içerisine en fazla nüfuz etmektedir. Ancak etil alkolün viskozite değeri diğer buharlardan daha yüksek olduğu için daha fazla difüz olması gerekirken ince film ile etkileşimi viskozitesi yüzünden düşüktür. Bir diğer etken de çözünürlük parametresidir, PS molekülünün çözünürlük parametresi 19.0 $(MPa)^{1/2}$ değerindedir [128]. Bu yüzden Eşitlik (3.1)'den çözünürlük parametresi birbirine uzak olan gaz molekülü etil alkoldür. QCM gaz ölçüm sonuçlarında PS1 molekülleri ile en az tepki gösteren (en az difüz olan) gaz, etil alkol bulunmuştur. Etil alkolün çözünürlük parametresinin PS moleküllerinden fazla olması nedeniyle madde içerisine difüz etmesi yavaş gerçekleşmiştir.

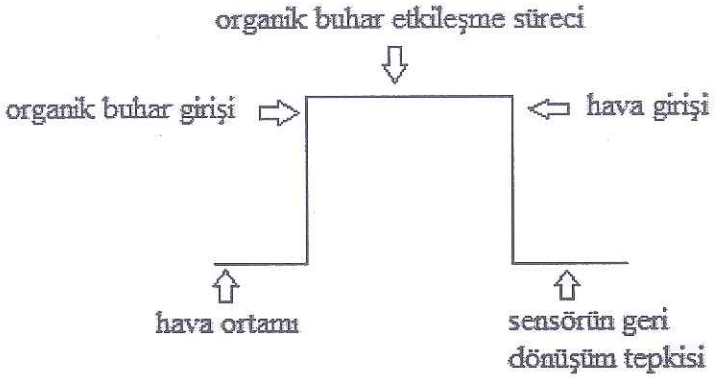
Tablo 3.8: Organik uçucu buharların fiziksel parametreleri [130].

	Molar hacim ($cm^3\ mol^{-1}$)	Çözünürlük $(MPa)^{1/2}$	Viskozite (cSt)
Kloroform	80.70	18.80	0.380
Benzen	86.36	18.70	0.744
Toluen	107.00	18.30	0.680
Etil alkol	58.50	19.40	1.200

Literatürdeki PS molekülleri ile yapılan gaz etkileşim çalışmalarında difüzyon katsayısı kloroform için $1.05x10^{-12}$ $cm^2\ s^{-1}$, toluen için $7x10^{-14}$ $cm^2\ s^{-1}$ olarak bulunmuştur [28]. Giordano ve diğ. [28] yaptıkları bu çalışmada, optoelektronik sensör sistemi için sindiyotaktik polistiren (sPS) polimeri spin kaplama ile 500 nm kaplanarak sulu ortamda kloroform ve toluen gazına maruz bırakılmıştır. Bulunan difüzyon katsayısı sonuçlarının bizim bulduğumuz deneysel sonuçlardan daha büyük çıkmasının nedeni, üretilen filmin başka bir teknikle üretilmesi bununla birlikte filmin kalın olması, aynı zamanda sulu ortamda gaz ölçümlerinin alınmasıdır. Sulu ortamdaki, sensörlerin diğer sensörlere göre pek çok avantajlı özelliği vardır. Bu özellikle, düşük gaz konsantrasyonlarında yüksek hassasiyet (algılama kabiliyeti), düşük çalışma sıcaklığı, basit dizayn ve düşük maliyetleridir.

3.1.7 PS1 Maddesinin Yüzey Plazma Rezonans Sistemi ile Alınan Gaz Ölçümleri

SPR yüzey plazmonlarının üzerine gelen elektromanyetik dalgalarla etkileşmesi ile ilgilidir. SPR gaz ölçüm sisteminde hava ortamında fotodetektör tepkisi belli bir zaman aralığında ölçülür. Hava ortamındaki tepki sabit olup, sensör maddesinde bir değişim gözlenmez. Ortama organik buhar girişinde sensör maddesi ile organik buhar arasında bir etkileşme varsa, fotodedektör tepkisinde değişiklik gözlenir ve organik buhar ile film arasında etkileşme devam eder. Ortama tekrar hava gönderilir. Eğer sensör tepkisi geri dönüşümlü ise hava girişi ile başlangıç durumuna tekrar döner. Aynı ölçüm birkaç kez tekrar edilerek, sensör tepkisinin kendini yenilenebilir olup olmadığı takip edilir. Eğer tepkiler aynı veya çok benzer ise sensör maddesinin kararlı olduğu ve birçok kez kullanılabileceğini gösterir.



Şekil 3.26: Sensör ölçümlerinde kinetik grafiği.

SPR sistemi sensör ölçümlerindeki kinetik grafiği ile QCM sisteminde kullanılan kinetik çalışma grafiği karşılaştırıldığında (Şekil 2.15), grafiğin y-eksenindeki organik buhar girişinde değişen fiziksel parametrenin farklı olmasıdır. SPR sistemi için Şekil 2.15'de verilen kinetik çalışma grafiğinde, frekans değişimi yerine yansıyan ışık şiddeti olarak belirlenmiştir.

3.1.7.1 PS1 Maddesinin Langmuir-Blodgett İnce Film Üretim Tekniği ile Üretilen İnce Filmlerin Gaz Etkileşmelerinin İncelenmesi

Altın kaplı cam yüzey üzerine 1 tabaka PS1 LB filmi üretilmiş ve SPR sisteminde karakterizasyon amacıyla kullanılmıştır.

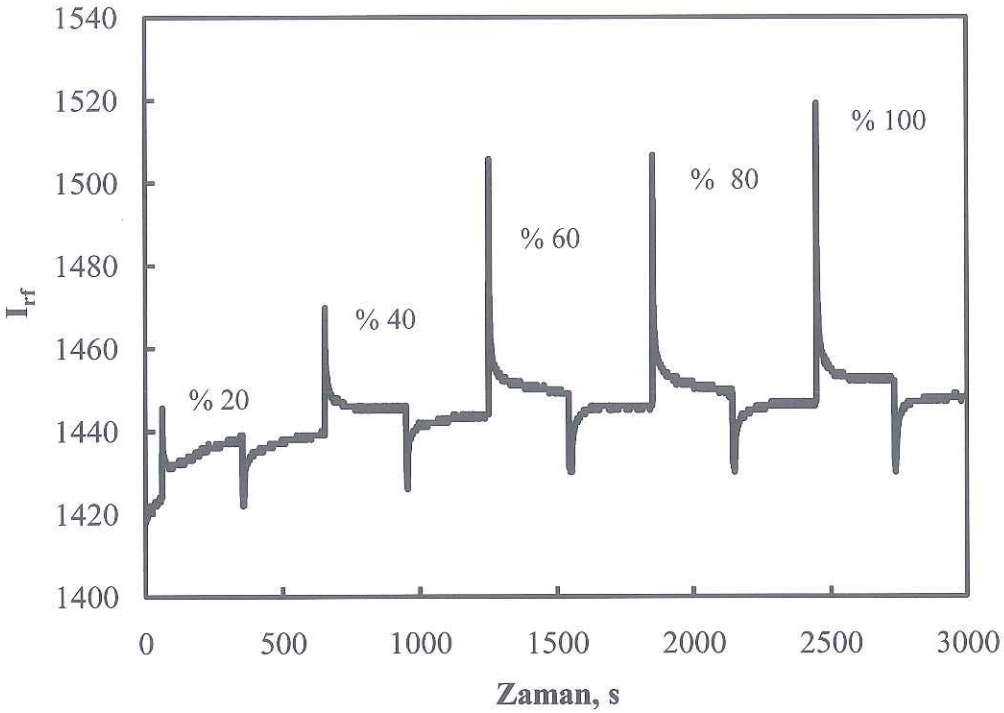
PS1 ince filmlerin kloroform, benzen, toluen ve etil alkol gazlarına olan duyarlılıklarına SPR kinetik ölçüm ile incelenmiştir. Gaz hacmi % 20, % 40, % 60, % 80 ve % 100 olmak üzere arttırılmıştır. Tüm gazlar sisteme yaklaşık 1. dk'da verilmiş ve kuru hava ise ilk defa yaklaşık 6. dk'da verilmiştir. Tekrar gaz vermek için 5 dk beklenmiştir. Böylece filme her gaz ya da kuru hava verilme periyodu 5 dk'dır. Şekil 3.27'de PS1 ince filminin kloroform gazı ile etkileşimi verilmiştir.

PS1 maddesinin SPR sisteminde alınan konsantrasyona bağlı gaz ölçüm grafiklerinin yardımıyla farklı gazlar ile olan etkileşimlerinden ayrı ayrı difüzyon katsayıları hesaplanmıştır. Difüzyon katsayıları hesaplanırken Fick yasasından faydalanıldı. Eşitlik (2.22) difüzyon katsayısını bulmak için kullanıldı. Bu eşitlik ele alınarak film üzerindeki kütle değişimi, SPR'da alınan ölçümlerde yansıyan ışık şiddetindeki değişime karşılık gelmektedir. Filme verilen gaz miktarı arttıkça yansıyan ışık şiddeti (I_{rf}) azalmaktadır. Çünkü film içerisine difüz eden yani moleküllerin aralarına giren gaz miktarı arttığında filmin geçirgenliği de artmaktadır. Dolayısıyla yansıyan ışık şiddeti azalmaktadır. Bu sonuçlar film içerisine giren kütle miktarı Eşitlik (2.22) ve ışık şiddeti arasında ters orantı olduğunu göstermektedir. Bu doğrultuda Eşitlik (2.22), Eşitlik 3.3 haline dönüştürülebilir.

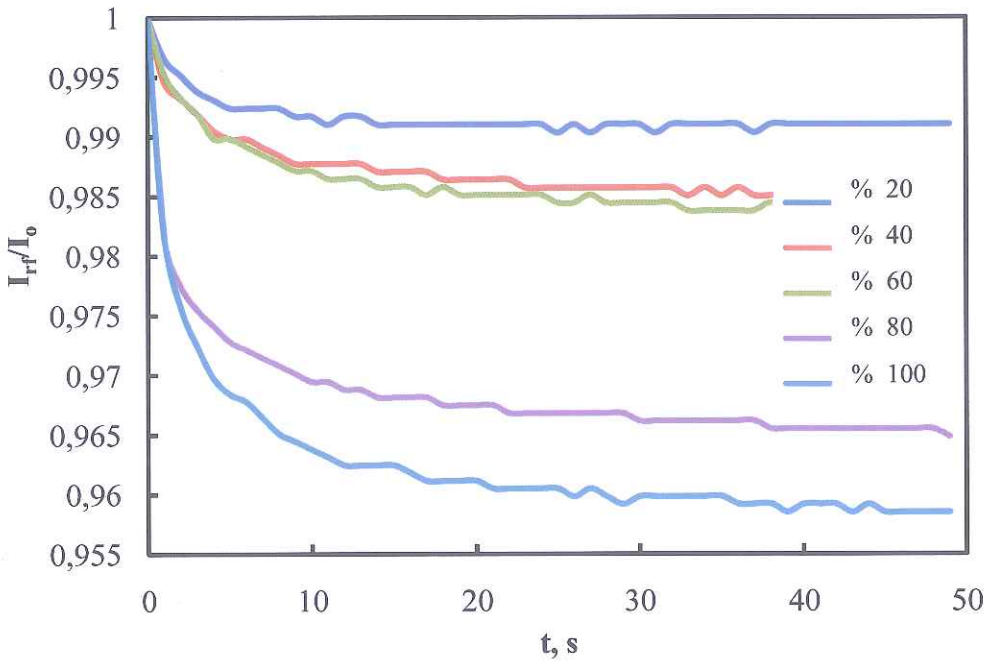
$$\left(\frac{M_t}{M_\infty}\right) \sim \left(\frac{I_{rf(t)}}{I_{rf(\infty)}}\right)^{-1} = 4\sqrt{\frac{D}{\pi d_0^{\,2}}}\,t^{1/2} \qquad (3.3)$$

Şekil 3.28'den elde edilen $I_{rf(t)}$ve $I_{rf(\infty)}$ verileri oranlanarak $[I_{rf(\infty)}/I_{rf(t)}]$'ın zamanın kareköküne karşı grafiği olan Şekil 3.29 elde edildi ve bu grafiğin eğiminden PS1 için kloroform buharının farklı konsantrasyonlardaki difüzyon katsayıları Eşitlik (3.3) kullanılarak hesaplandı. Şekil 3.30 incelendiğinde, sisteme gaz verdiğimizde 0-10 s aralığında etkileşme gerçekleşmektedir. PS1 ince film maddesiyle gaz buharının difüzyonu bu kısa zaman sürecinde gerçekleşmiştir. Daha

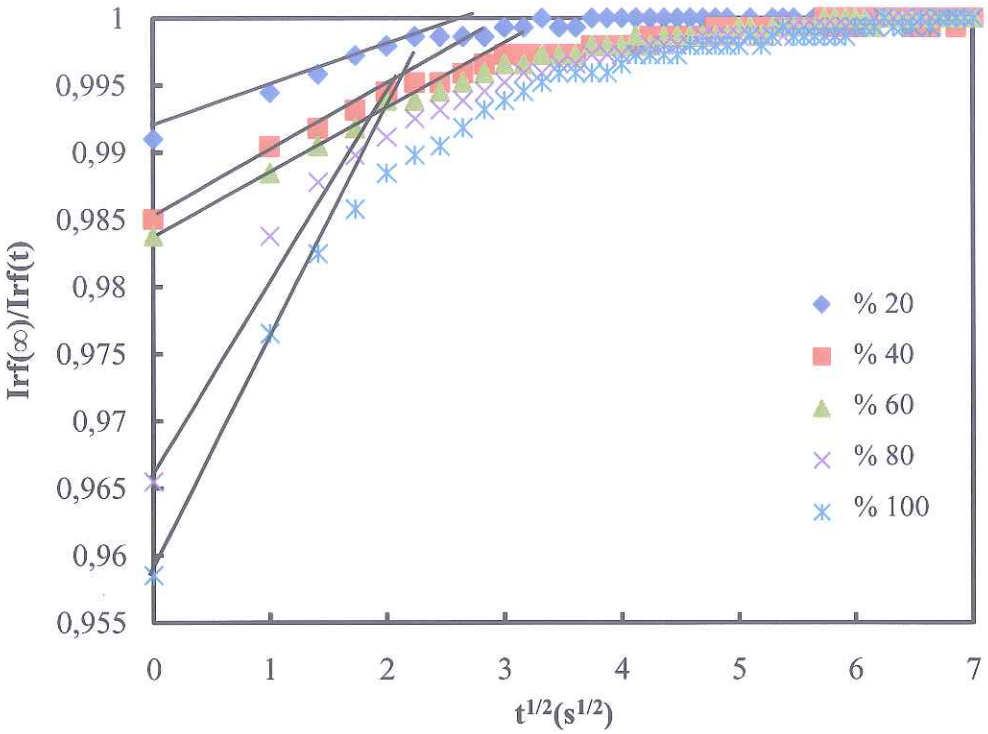
sonraki süreçlerde artık saturasyona başka bir deyişle doyuma ulaşıldığı için 10 s'den sonraki eğimler difüzyon katsayısı hesaplanırken ele alınmadı. Bu işlemler her bir gaz ve madde için ayrı ayrı uygulandı ve hesaplandı.



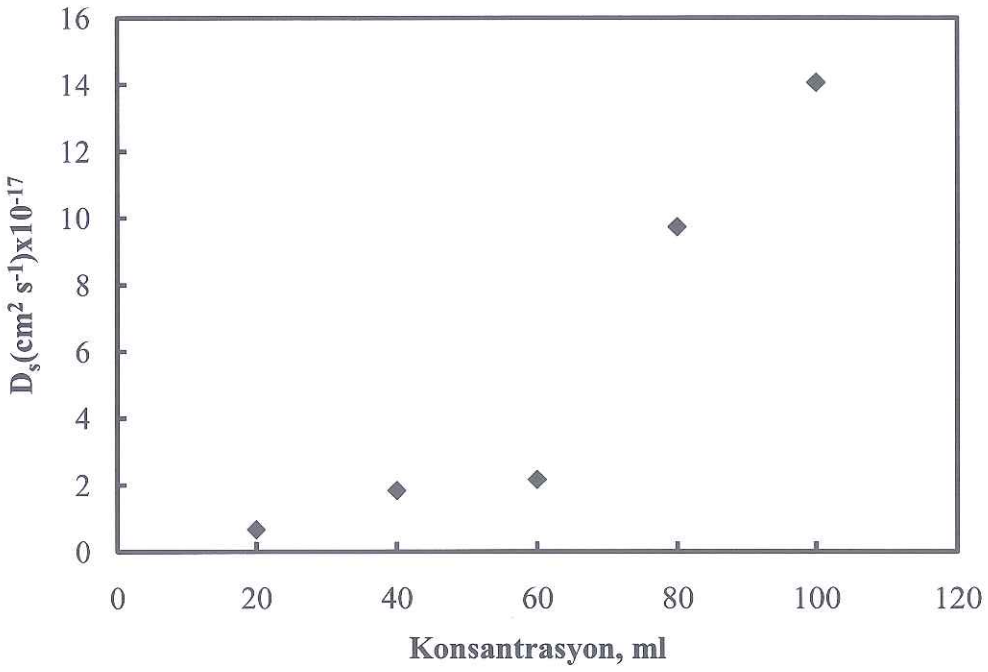
Şekil 3.27: PS1 ince kloroform buharı ile etkileşmesi.



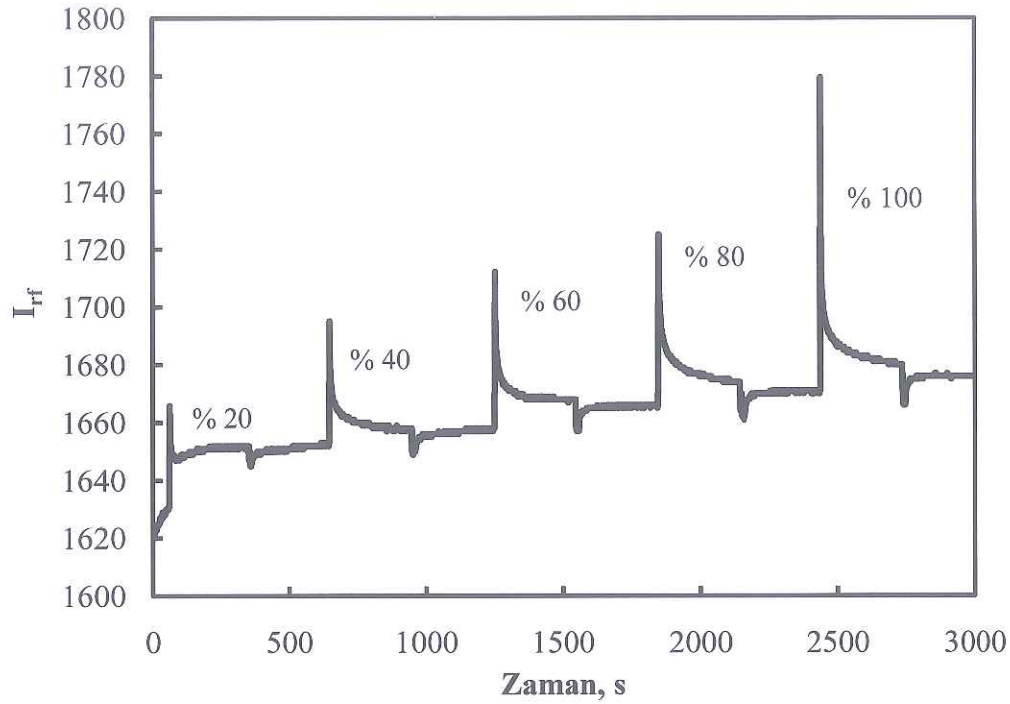
Şekil 3.28: PS1 kloroform için zamana karşı ışık şiddeti değişimi grafiği.



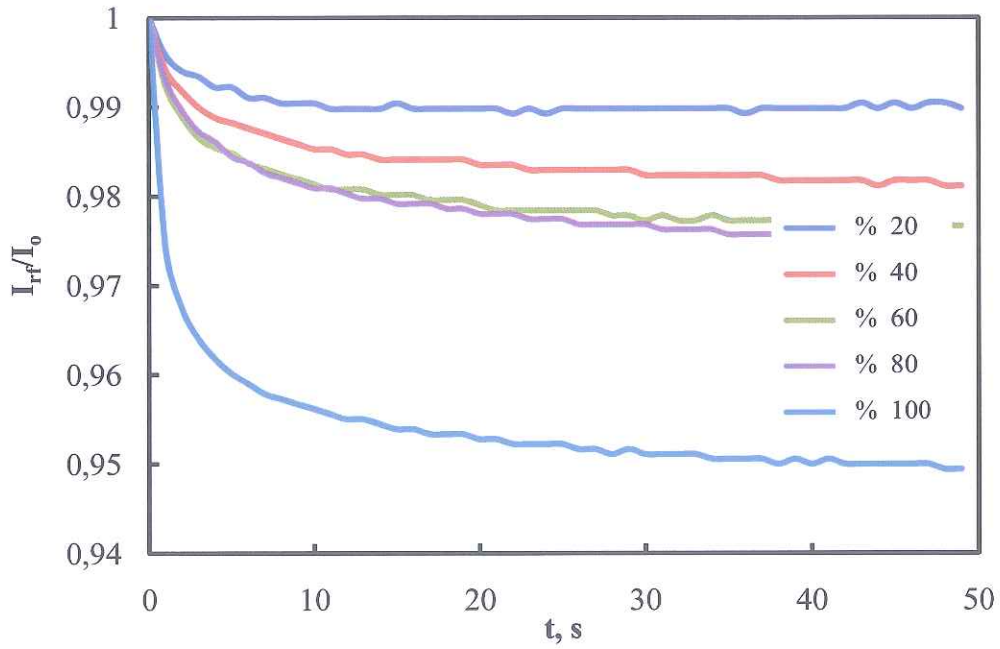
Şekil 3.29: PS1 kloroform için zamanın karekköüne karşı ışık şiddeti değişimi grafiği.



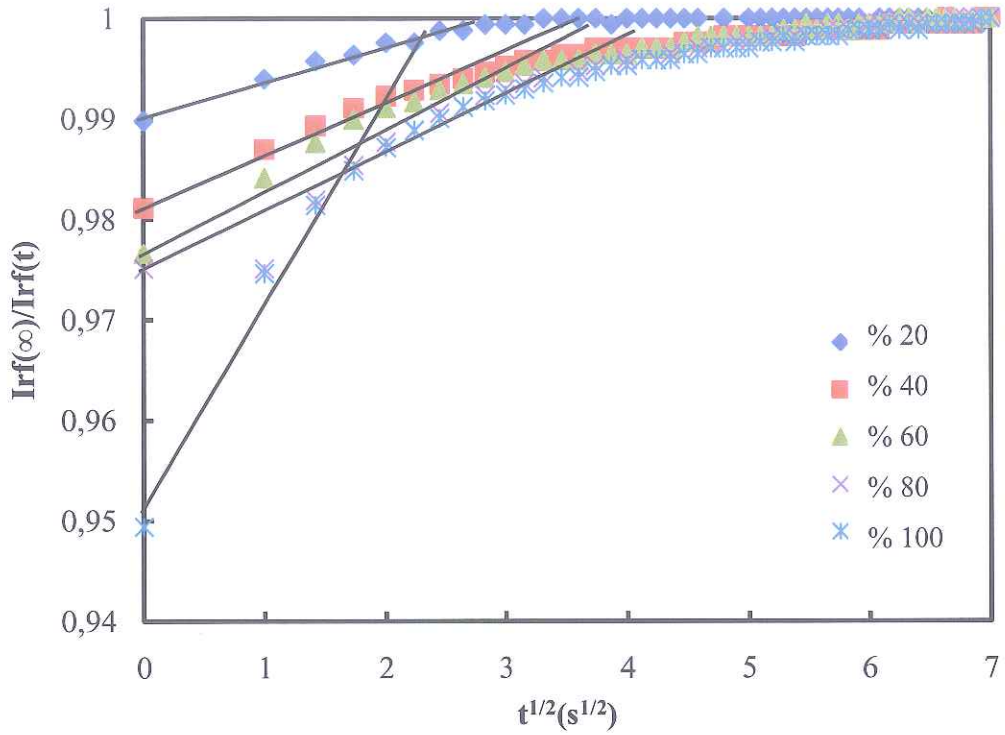
Şekil 3.30: PS1 kloroform için konsantrasyona göre difüzyon katsayısı.



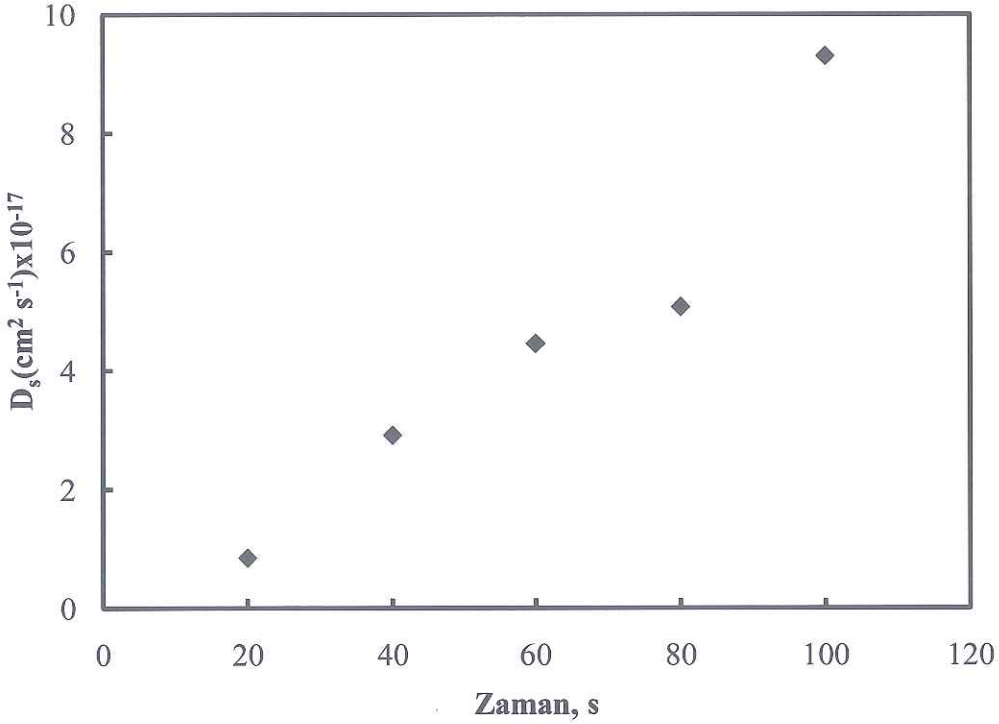
Şekil 3.31: PS1 ince benzen buharı ile etkileşmesi.



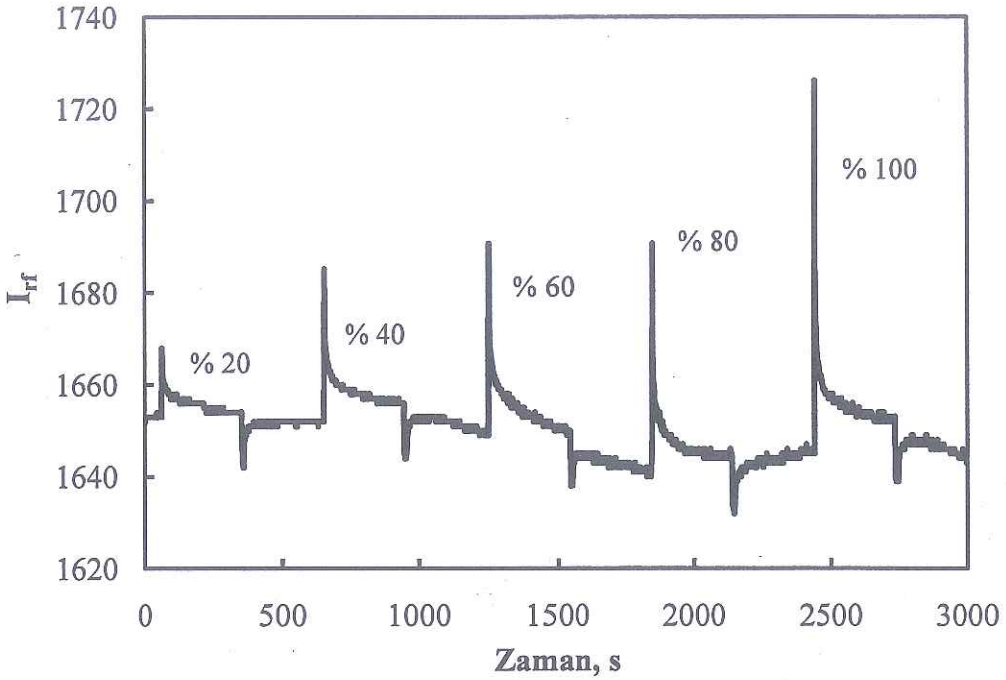
Şekil 3.32: PS1 benzen için zamana karşı ışık şiddeti değişimi grafiği.



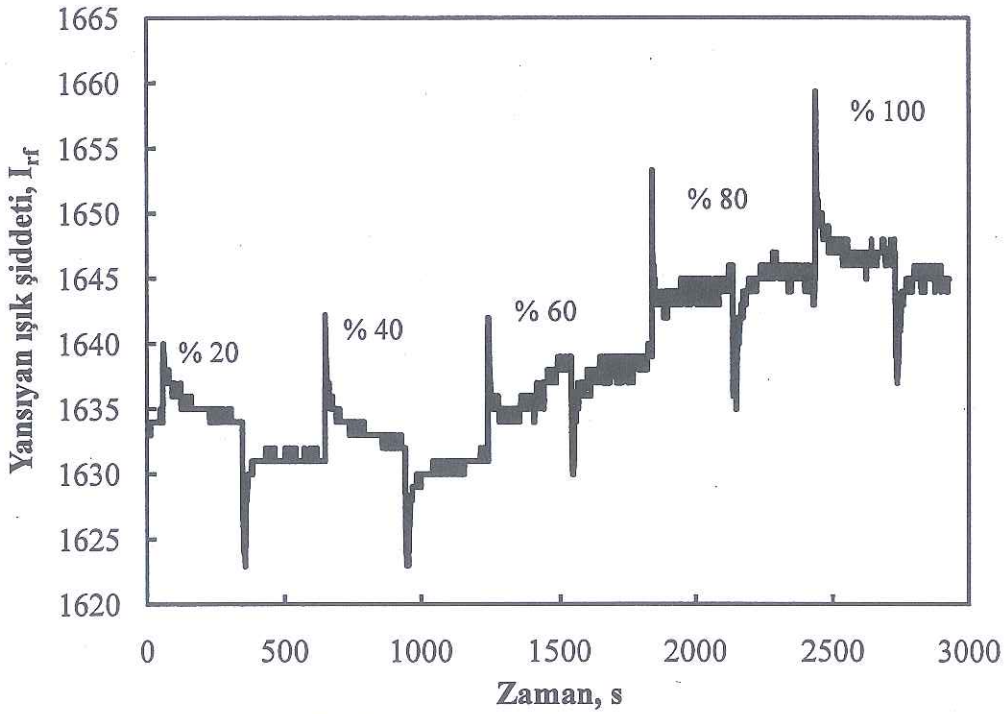
Şekil 3.33: PS1 benzen için zamanın kareköküne karşı ışık şiddeti değişimi grafiği.



Şekil 3.34: PS1 benzen için konsantrasyona göre difüzyon katsayısı.



Şekil 3.35: PS1 ince toluen buharı ile etkileşmesi.



Şekil 3.36: PS1 ince etil alkol buharı ile etkileşmesi.

Tablo 3.9: PS1 için difüzyon katsayıları.

d (kalınlık) nm	Gaz %	D_s-Kloroform ($cm^2 s^{-1}$)x10^{-17}	D_s-Benzen ($cm^2 s^{-1}$)x10^{-17}	D_s-Toluen ($cm^2 s^{-1}$)x10^{-17}	D_s-Etil alkol ($cm^2 s^{-1}$)x10^{-17}
2.01	20	0.66	0.851	0.35	0.04
	40	1.83	2.913	0.74	0.19
	60	2.15	4.45	1.27	0.07
	80	9.73	5.07	4.57	0.24
	100	14.06	9.29	5.47	0.42

Difüzyon katsayıları incelendiğinde, PS1 maddesinin SPR'da farklı gazlarla oda sıcaklığında alınan gaz sensör ölçümlerinde kloroform buharının daha hızlı difüz olduğu gözlenmiştir. Dört farklı gazın her biri, gaz konsantrasyonu artırıldığında difüzyon katsayı değeri de lineer olarak artış göstermiştir. Gazların duyarlılığı gazların çözünürlük parametresi haricinde kırıcılık indis değerleri ile de uyum sağladığı zaman en yüksek duyarlılığı yani en iyi tepkiyi göstermektedir [139,140]. Polistiren molekülünün kırıcılık indis değeri 1.55'dir [125]. Kullanılan dört farklı gazın kırıcılık indis değerleri ise $n_{kloroform}(1.51) > n_{benzen}(1.50) > n_{toluen}(1.49) > n_{etil\ alkol}$ (1.36) [141] sıralandığı için PS1 ince filmi en fazla kloroform buharına en düşük ise etil alkol buharına tepki vermiştir.

SPR ve QCM sisteminde alınan gaz ölçümleri sonucunda hesaplanan difüzyon katsayıları kıyaslandığında, SPR sisteminde hesaplanan difüzyon katsayı değeri daha düşük bulunmuştur. Gaz sensörlerinde algılama yüzeyi, gazın algılanmasında önemli bir fonksiyon olduğu için üretilen filmlerin tabaka kalınlığı arttıkça algılayıcı filmin yüzey pürüzlülüğü de artmaktadır. Bu sebeple, tabaka kalınlığı arttıkça madde ile gaz buharının difüzyonu daha hızlı gerçekleşmektedir.

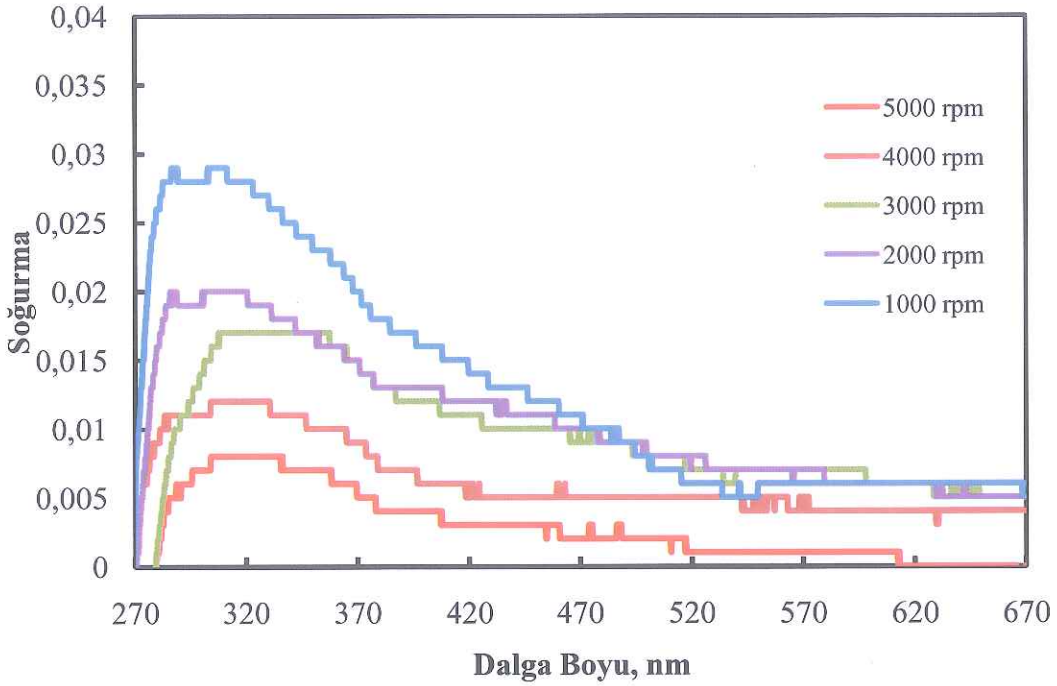
3.1.8 Spin Kaplama Yöntemiyle Üretilen PS1 İnce Filmlerine Ait Deneysel Veriler

PS1 maddesine ait çözelti hazırlandı. Spin kaplama yöntemiyle ince film elde edilirken çözelti belirli bir hızla dönen alttaş üzerine damlatıldı. LB ince film üretimi su yüzeyi üzerinde gerçekleştiği için ince film oluşumu sırasında çözücü buharlaştırıldı. Çözücünün uçuculuğunun hızlı olması ince film oluşumu süresini kısaltmaktadır. Çözelti, 2 mg PS1 ve 10 ml kloroform kullanılarak 0.2 mg ml^{-1} derişiminde hazırlandı. Çözeltinin homojen olarak elde edilmesi icin ultrasonik karıştırıcı kullanıldı. Kaplama işleminde kullanılacak alttaşlar ilk aşamada içinde ethanol olan bir kaba yerleştirildi ve 5 dakika ultrasonik karıştırıcıda bekletildi. Birkaç kez saf su ile yıkanarak üzerindeki alkol birlikte diğer kirliliklerden arındırıldı ve kompresör ile kurutuldu. Kullanılacak deney sistemine bağlı olarak cam, kuartz cam ve üzeri altın kaplanmış cam yüzeyler alttaş olarak kullanıldı.

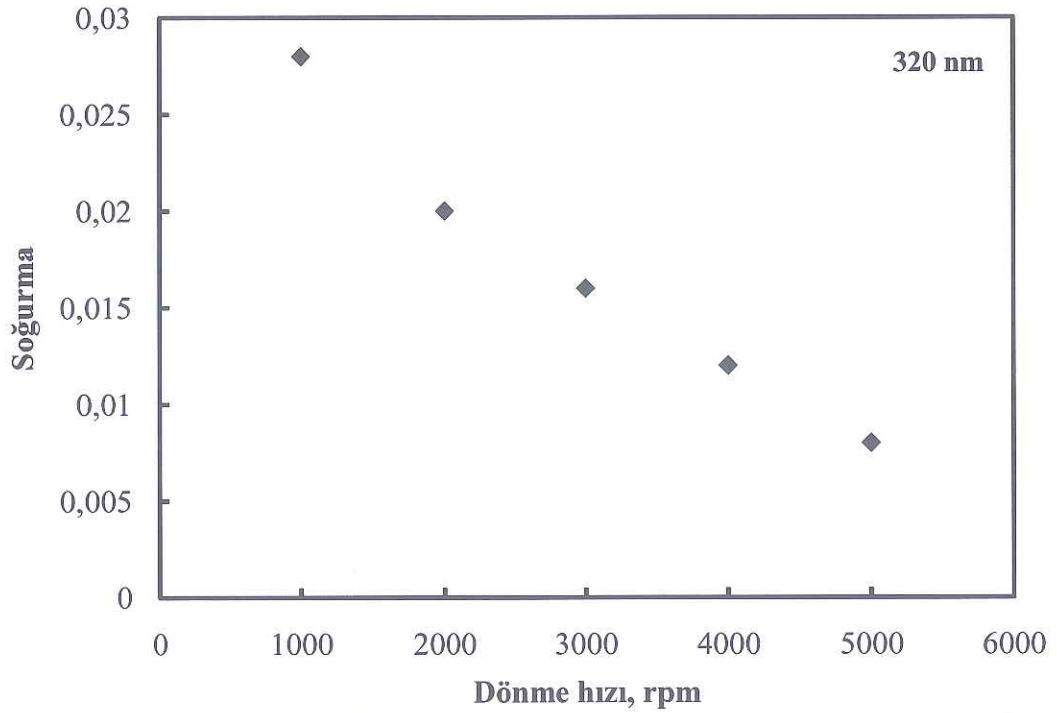
Kaplanacak olan alttaş spin kaplama sisteminde yerine yerleştirildi. Kontrol paneli yardımıyla sistemin dönüş hızı ve süresi ayarlandı. Dönme esnasında alttaşın sabit durmasını sağlamak için vakum sistemi kullanıldı. Hız istenen değere ulaştığında hamilton şırınga yardımıyla çözeltinin 200 µl'si dönen alttaş üzerine hızlı bir şekilde boşaltıldı. Çözücünün buharlaşmasıyla birlikte ince film oluşumu gerçekleşti ve sistemin hızı otomatik olarak azaltılarak durduruldu. Bu işlem sonunda yüzey üzerinde ince film kaplama işlemi gerçekleştirildi.

3.1.8.1 PS1 Maddesinin UV-görünür Spektroskopisi Sonuçları

SK tekniği kullanılarak, PS1 çözeltisinin 100 µl miktarında UV-görünür spektroskopisi elde edilmiş ve Şekil 3.5'de verilmişti.



Şekil 3.37: SK ile üretilen PS1 ince filmlerin UV-görünür spektrumları.



Şekil 3.38: PS1 ince filmlerin dönme hızına bağlı soğurma grafiği.

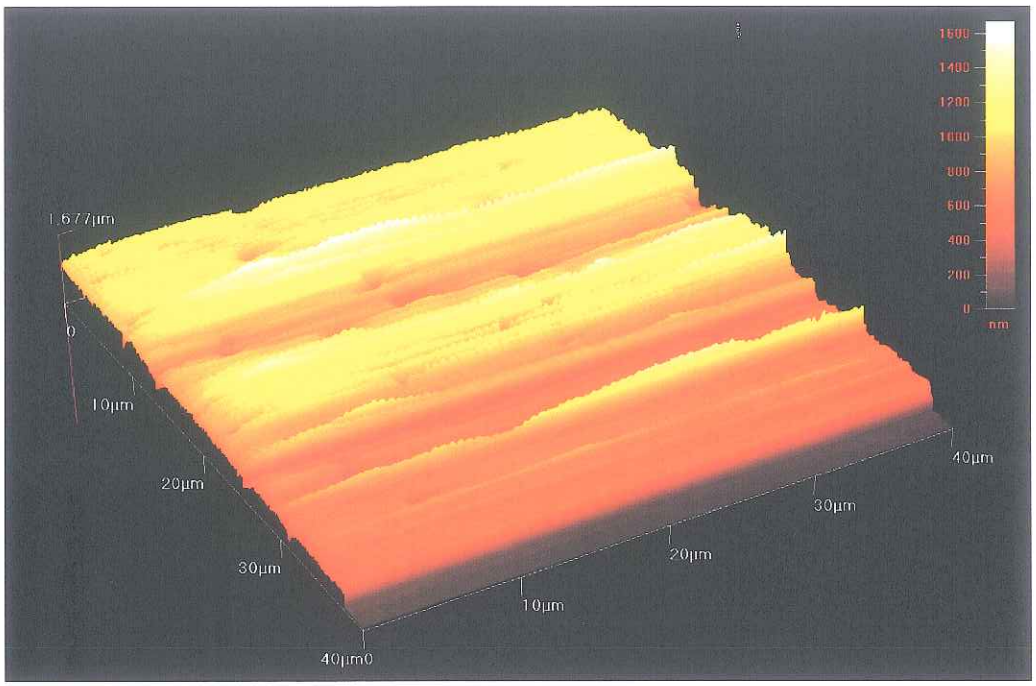
Şekil 3.37'de ise SK tekniği kullanılarak hazırlanan ince filmlerin, dönme hızına bağlı UV-görünür spektrumu gösterilmektedir. Çözeltiden elde edilen spektrumda 330 ve 346 nm de büyük iki pik gözlenmiş ve bu pikler Bölüm 3.1.2'de tartışılmıştı. Şekil 3.37'deki spektrumlarda ise bu pik 320 nm'de gözlenmiştir.

Şekil 3.38'deki grafik 320 nm'de dönme hızına bağlı soğurma şiddetlerini göstermektedir. Bu teknikle üretilen ince filmlerde dönme hızı artıkça katı yüzey üzerinde oluşan ince filmlerin kalınlıkları azalmakta ve soğurma şiddeti azalmaktadır. Spin kaplama yöntemi ile PS1 ince filminin üretildiğini gösterir. Moleküller çözelti içerisindeki dağınık hallerinden film içindeki düzenli hale geldiklerinde aralarındaki moleküler kümelenme (aggregation) sonucu dalga boyunda bir kayma gerçekleşmiştir.

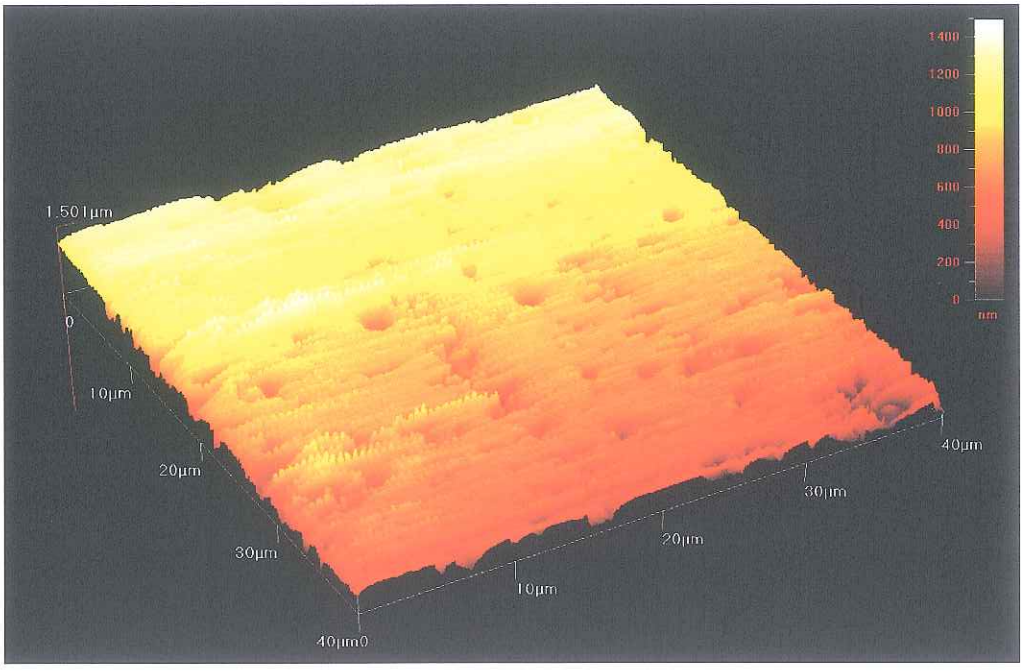
UV-görünür spektrumu sonuçları artan hız miktarı ile transfer olan madde miktarının azaldığı gözlenmiştir. Bu sonuç, üretilen filmlerde soğurma katsayısı (A) ve alttaş dönme hızının (ω) birbiriyle $A \sim \omega^{-y}$ şeklinde orantılı olduğunu göstermiştir. PS türevleri ile yapılan önceki UV-görünür bölge çalışmalarında elde edilen sonuçlarda dalga tepeleri, 250-380 nm dalga boylarında gözlenmiştir [122-124]. İnce filmlerinin soğurma oranlarının dönüş hızına bağımlı olduğu görülmüştür. Soğurma ile dönüş hızı arasındaki ilişki Şekil 3.38'de gösterilmiştir ve $A \sim \omega^{-0.72}$ olarak elde edildi. Sonucun literatüre uyum sağladığı gözlendi [53,132-135].

3.1.8.2 PS1 Maddesinin Atomik Kuvvet Mikroskopisi Sonuçları

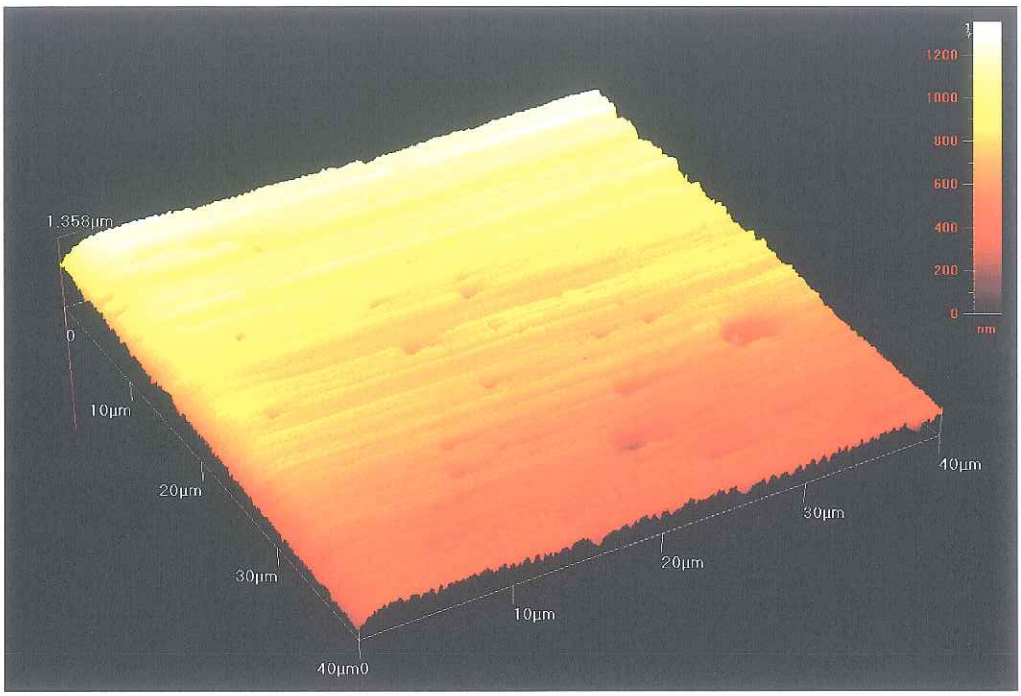
AFM ile yüzey görüntülerinin alınması için SK tekniği ile 3 farklı hızda üretilen ince filmler için cam yüzey kullanıldı. 0.2 mg ml^{-1} derişimine sahip çözelti kullanılarak SK tekniği PS1 ince filmlerin 40 μm x 40 μm ölçekli 3 boyutlu AFM görüntüleri, Şekil 3.39, Şekil 3.40 ve Şekil 3.41'de verilmiştir.



Şekil 3.39: SK yöntemi ile 1000 rpm hızında üretilen PS1 ince film AFM görüntüsü.



Şekil 3.40: SK yöntemi ile 2000 rpm hızında üretilen PS1 ince film AFM görüntüsü.



Şekil 3.41: SK yöntemi ile 3000 rpm hızında üretilen PS1 ince film AFM görüntüsü.

PS1 ince filmlerin AFM görüntüleri, PS1 molekülleri, farklı hızlarda cam yüzey üzerine film üretimi başarılı bir şekilde gerçekleşmiştir. AFM görüntülerinde düzensiz bir şekilde bulunan gözenekli yapılar görülmektedir. Oluşan bu gözenekli yapıların nedeni polimer zincirlerinin SK tekniğinde çözelti buharlaştıktan sonra hızlı bir şekilde alttaş üzerinde kümelenmesi ve alttaş üzerine maddenin yayılamaması sonucu gözeneklerin oluşması şeklinde açıklanır. PS1 maddesinin AFM görüntülerine ait detaylar Tablo 3.10'da verilmiştir.

Tablo 3.10: AFM görüntülerine ait detaylar.

Dönüş hızı (rpm)	**Tarama Alanı (µm x µm)**	**Yüzey yükseklik dağılım aralığı (nm)**	**Yüzey yükseklik dağılımına ait pik değeri (nm)**	**RMS değeri (nm)**
1000	40x40	500-850	812.30	290.00
2000	40x40	500-850	822.60	286.60
3000	40x40	700-850	797.90	236.30

RMS değerlerinden film yüksekliğinin 1000 rpm için ortalama değeri 812.30 nm olup değişimin 500-850 nm aralığında olduğu görülmektedir. RMS değeri

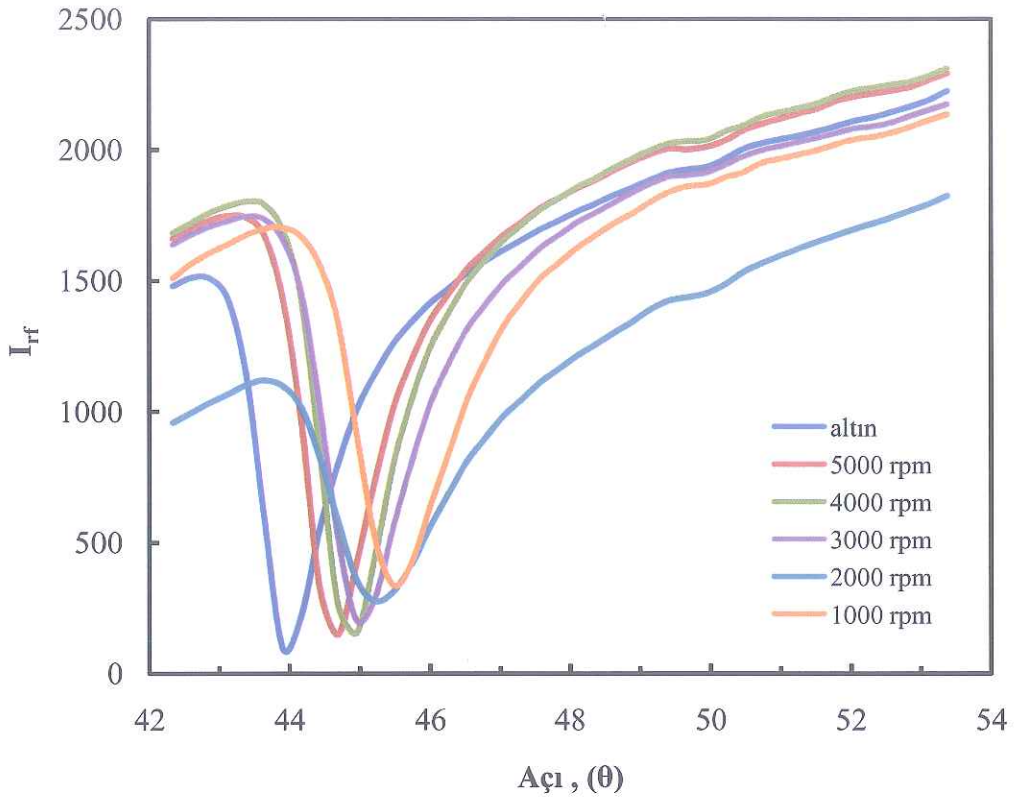
290.00 nm olarak bulunmuştur. Bu değerin yüksek olmasının nedeni cam yüzey üzerine kaplanan PS1 moleküllerinin çözücü madde buharlaştıktan sonra katı yüzey üzerinde kümelenmesi sonucu filmdeki yüksek tepelerin oluşumlarından kaynaklanmaktadır. AFM görüntülerinden ve Tablo 3.10'dan, hız miktarı arttıkça RMS değerinin lineer olarak azaldığı gözlemlenmiştir; çünkü cam yüzey üzerine kaplanan maddenin kalınlığının azaldığı şeklinde açıklanır.

AFM görüntüleri, UV-görünür sonuçlarını destekleyecek biçimde ince filmlerin alttaş üzerine üretimlerinin başarı ile gerçekleştirildiğini göstermiştir. İnce filmlerin yüzeylerinde meydana gelen polimer gruplarının kümelenmesi ise film üretimi esnasında polimer gruplarının vizkozlukları nedeniyle bir araya gelmeleri sonucudur [136].

SK yönteminde moleküller merkezkaç kuvvetin etkisi altında birbirleri üzerinden ötelenerek ince bir tabaka oluşturmuştur. Ürettiğimiz LB filmlere göre SK filmlerin yüzeyi daha düzensizdir. Buna uygun olacak şekilde, aynı molekül kullanılmasına rağmen iki farklı yöntemle elde edilen ince filmlerin yüzeylerinin birbirinden çok farklı yapıda olduğu görülmektedir. LB filmler düzenli ve homojen bir yapıya sahipken spin filmlerin yüzeyleri parçacıklı yapıya sahiptir. SK yöntemiyle elde edilen filmlerin LB ince film yöntemiyle elde edilenlere göre daha düzensiz yapıya sahiptir.

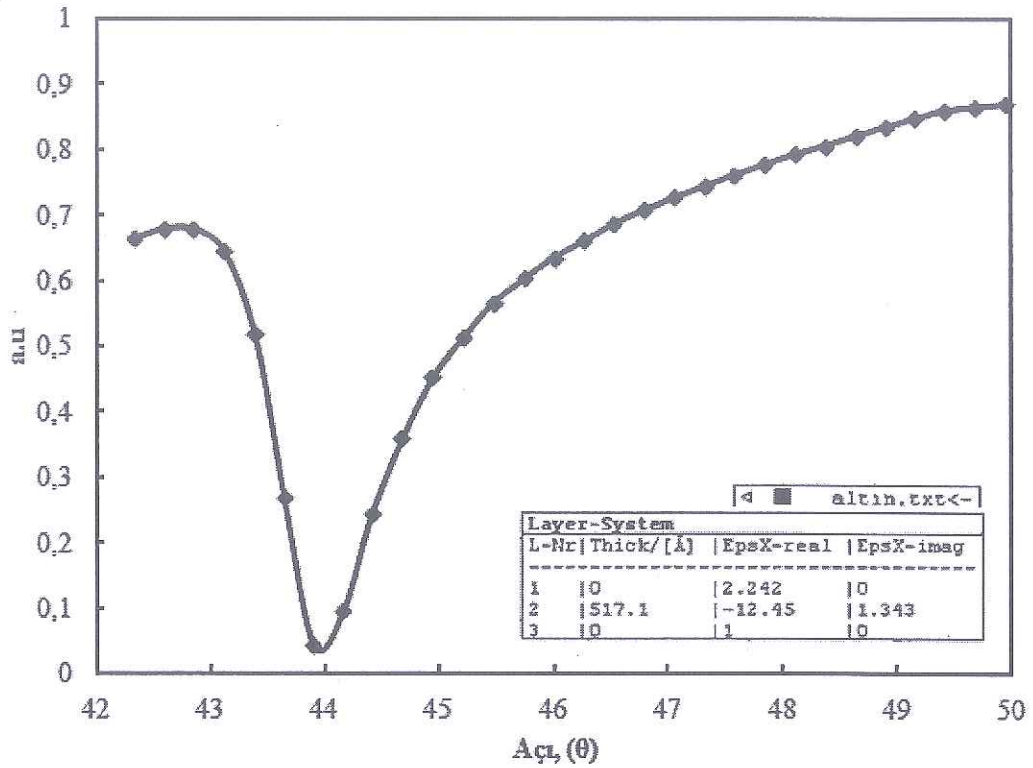
3.1.8.3 PS1 Maddesinin Yüzey Plazma Rezonans Sistemi ile Alınan Ölçümleri

SPR ölçümleri için, SK tekniği ile farklı dönüş hızları kullanılarak altın yüzey üzerine kaplama yapılmış ve ölçüm sonuçları Şekil 3.42'de verilmiştir. Film kalınlığı artıkça SPR eğrilerindeki kaymalar sağa doğrudur. Işığın tam olarak yansıdığı SPR açısı film yüzeyindeki kalınlık arttıkça sağa doğru orantılı olarak artmaktadır [4,108]. Yüksek dönüş hızlarında film kalınlığı azaldığı için SPR eğrilerindeki kayma küçük olmaktadır. Bu deneysel eğriler kullanılarak Winspall programında fit edildi ve her bir SPR eğrisi için ince film kalınlıkları ve kırıcılık indisleri elde edildi.

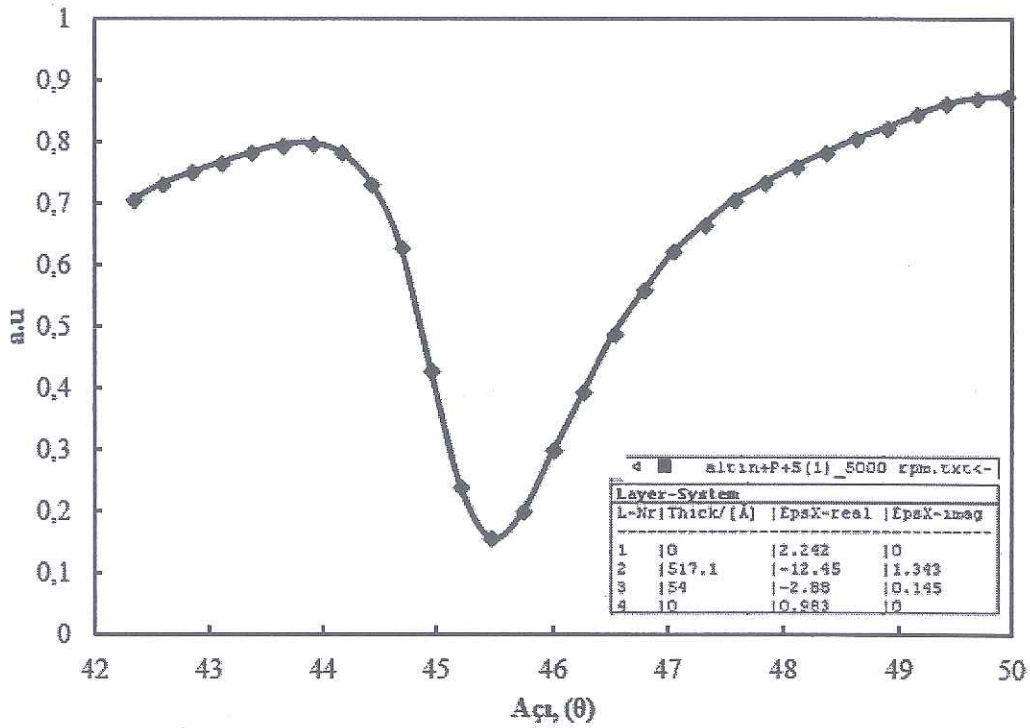


Şekil 3.42: Spin kaplama yöntemine göre üretilen filmlerin SPR spektrumu.

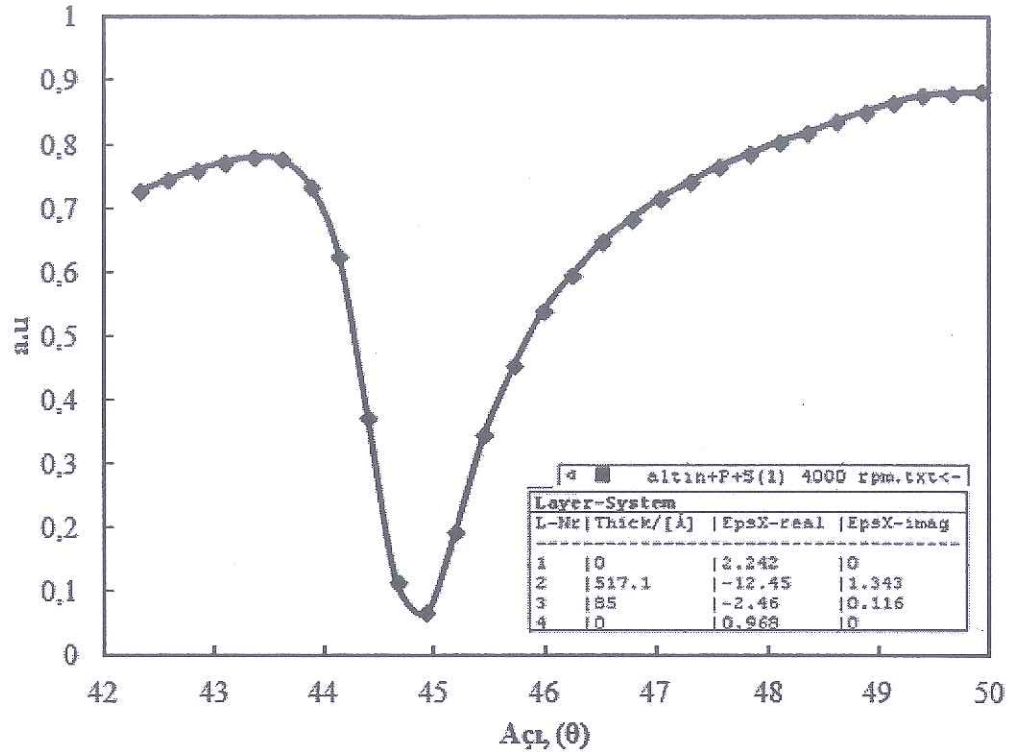
Şekil 3.42'deki sonuçlara göre alınan SPR spektrumları kullanılarak Winspall program ile altın yüzeyin ve farklı hızlardaki PS1 ince filmlerin kalınlık hesapları yapıldı. Şekil 3.43'de altın yüzey için elde edilen fit grafiği gösterilmiştir. Şekil 3.44-3.48 arasındaki şekillerde altın yüzey üzerine kaplanmış olan 1000-5000 rpm hızlarında üretilen PS1 ince filmlerine ait alınan deneysel sonuçların Winspall proramındaki fit grafikleri verilmiştir.



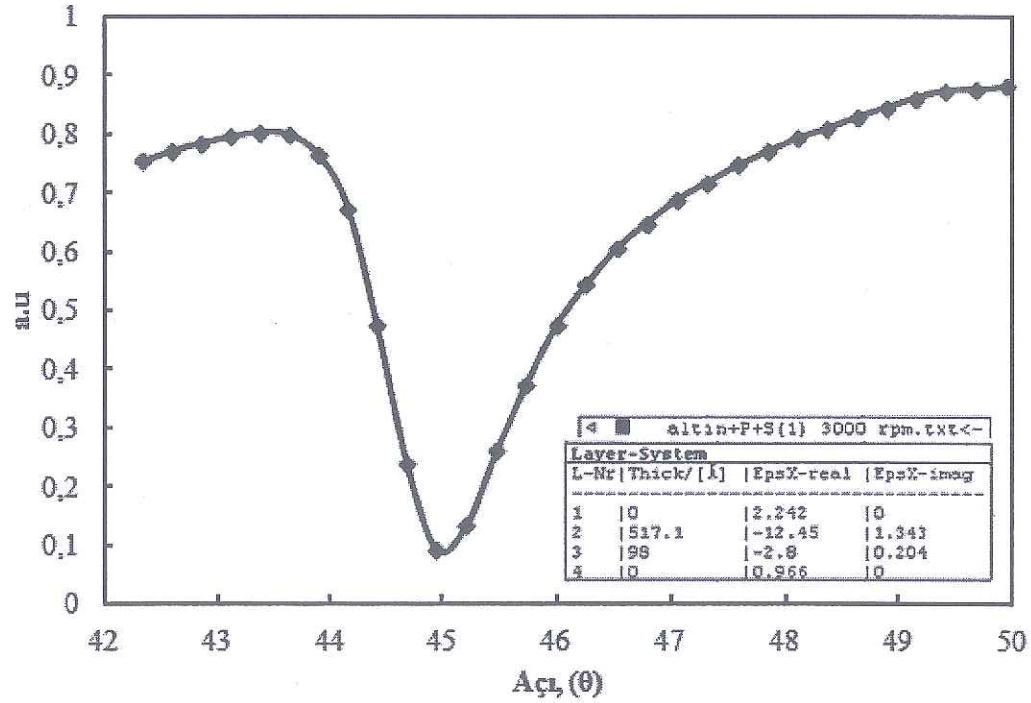
Şekil 3.43: Altın yüzey için fit grafiği.



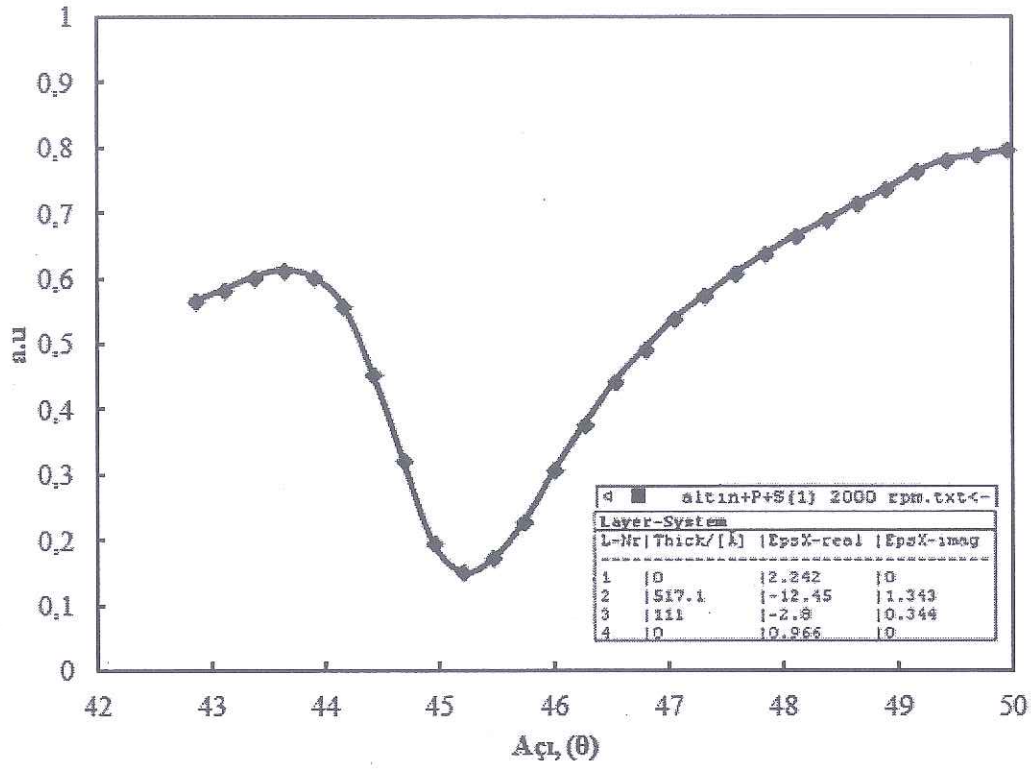
Şekil 3.44: 5000 rpm hızındaki PS1 ince filmi için fit grafiği.



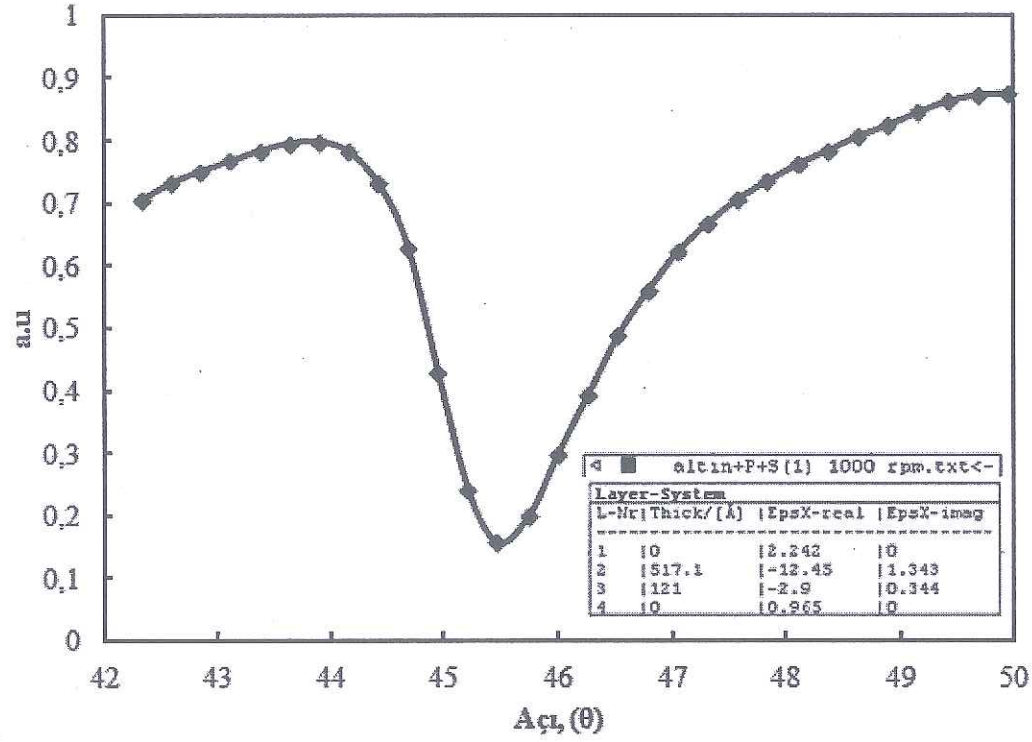
Şekil 3.45: 4000 rpm hızındaki PS1 ince filmi için fit grafiği.



Şekil 3.46: 3000 rpm hızındaki PS1 ince filmi için fit grafiği.



Şekil 3.47: 2000 rpm hızındaki PS1 ince filmi için fit grafiği.



Şekil 3.48: 1000 rpm hızındaki PS1 ince filmi için fit grafiği.

SPR ölçümleri sonucunda bu altın kaplamanın kalınlık değeri 517 Å olarak bulunmuştur. Yukarıdaki sonuçlardan PS1 için ortalama olarak elde edilen kalınlık 85 Å'dir.

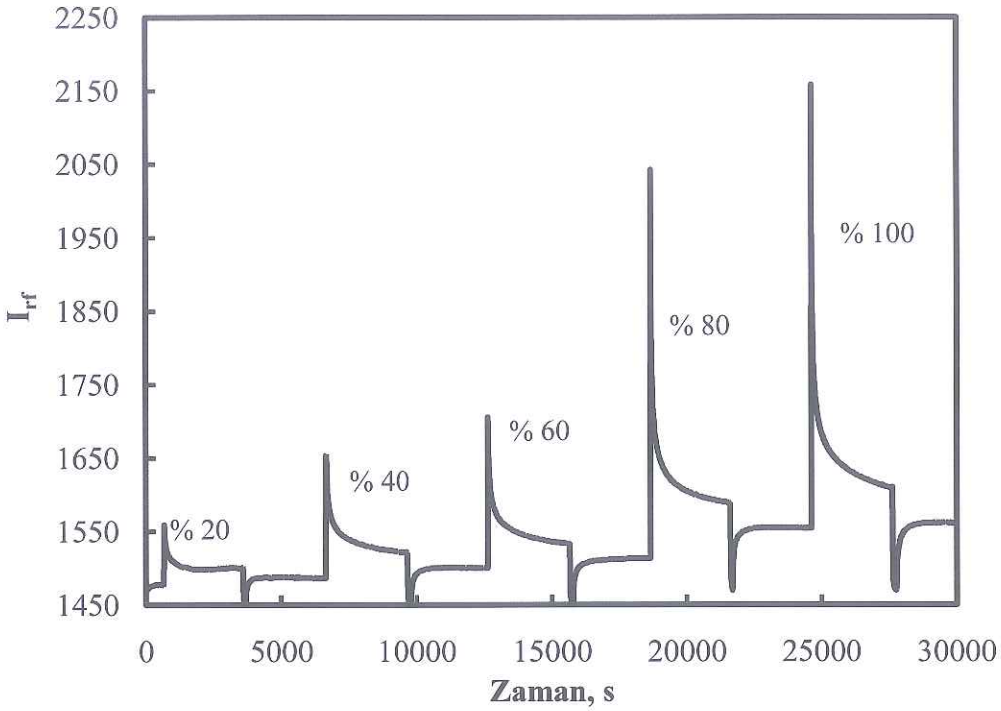
3.1.8.4 PS1 Maddesinin Spin Kaplama İnce Film Üretim Tekniği ile Üretilen İnce Filmlerin Gaz Etkileşmelerinin İncelenmesi

Gaz sensör uygulaması sırasında organik buharlara maruz bırakılan ince filmlerde gerçekleşen etkileşme süreçleri, ışık şiddetinin değişimi kaynaklı olup, üç aşamadan oluşmaktadır. PS1 ince film içerisine organik buharın soğurulması, organik buharın film içerisindeki konsantrasyon farkından dolayı film içerisine difüzyonu ve organik buharın polimerik ince film içerisinden buharlaştırma veya uzaklaştırılma işlemidir. Bu etkileşme süreçleri Fick difüzyon eşitlikleri aracılığı ile karakterize edilerek her bir sürece ait difüzyon katsayıları elde edilmiştir.

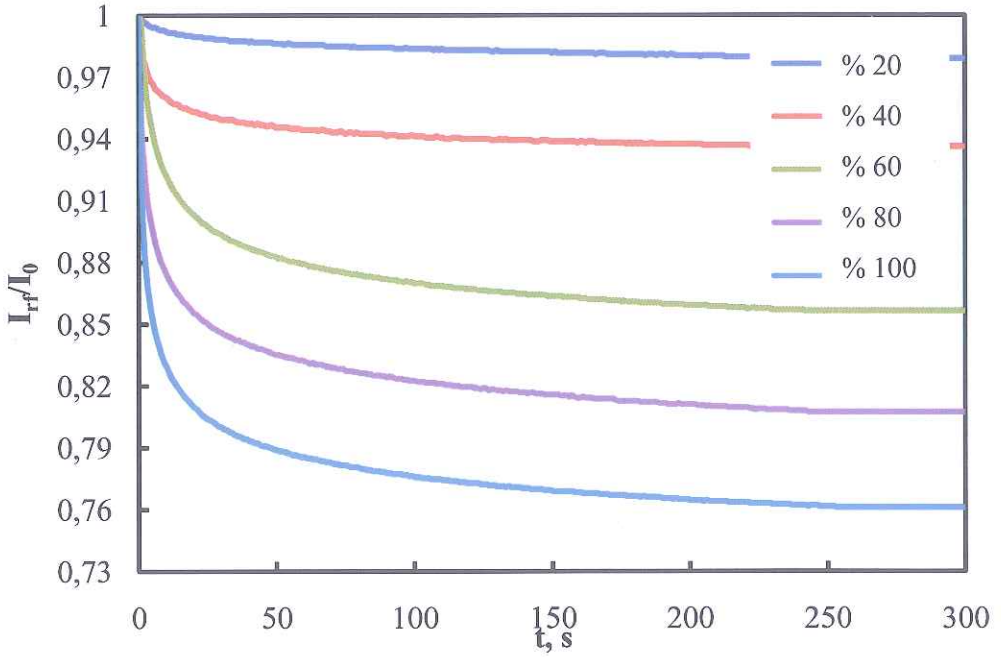
Altın kaplı cam yüzey üzerine 2000 rpm hızında film üretilmiş ve PS1 maddesinin zararlı dört farklı organik buhar (kloroform, benzen, toluen ve etil alkol) için test edilmiştir.

PS1 ince filmlerin kloroform buharına olan duyarlılığı SPR kinetik ölçümleri ile incelenmiştir. Şekil 3.49'da verilen grafik, gaz hacmi arttırılarak % 20, % 40, % 60, % 80 ve % 100 oranlarında alınan ölçümleri göstermektedir.

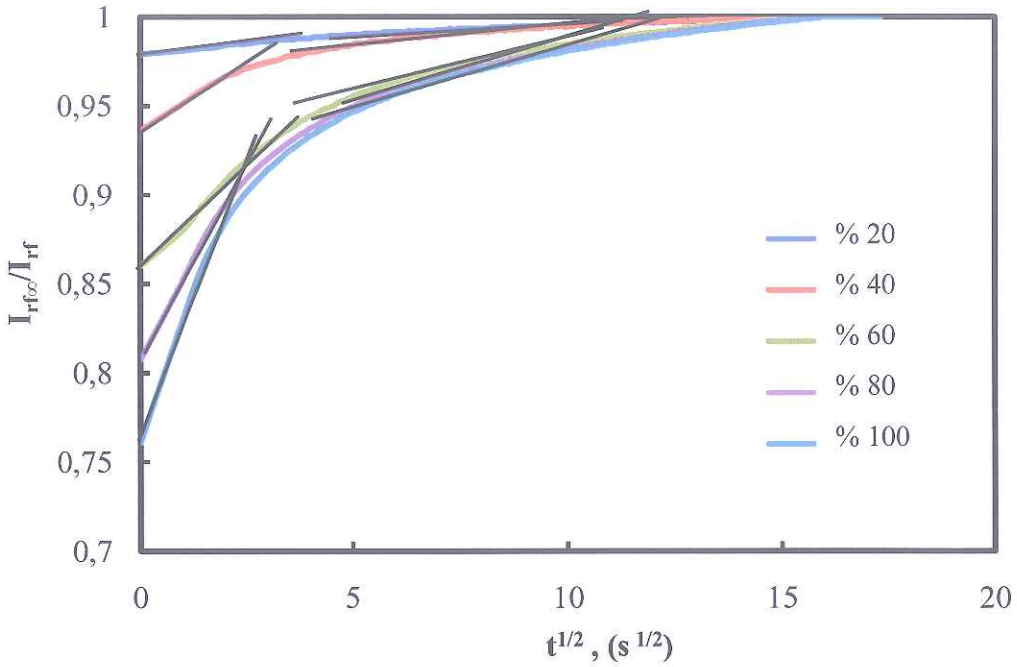
Her bir organik buhar için SPR sonuçları analiz edilerek difüzyon katsayıları hesaplanmıştır. Bu hesaplama işleminde Fick yasası kullanılmıştır.



Şekil 3.49: PS1 ince kloroform buharı ile etkileşmesi.

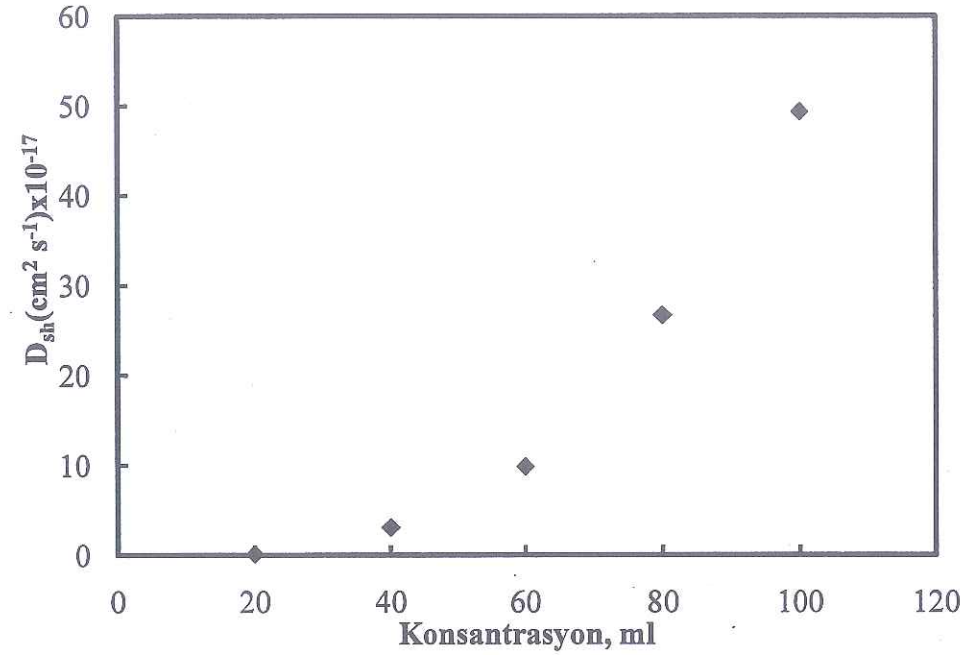


Şekil 3.50: PS1 kloroform için zamana karşı ışık şiddeti değişimi grafiği.

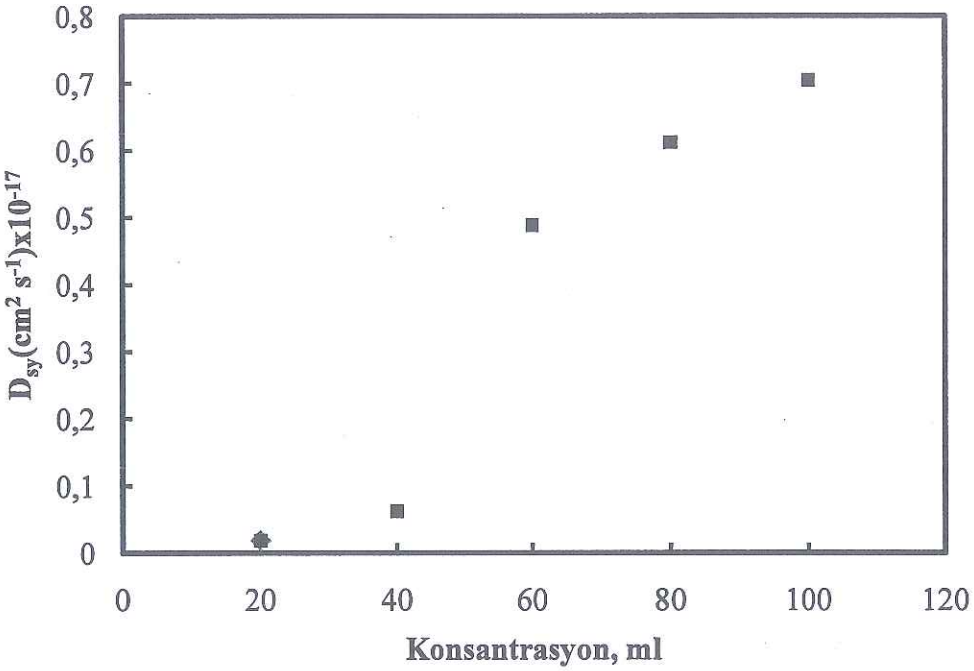


Şekil 3.51: PS1 kloroform için zamanın karekökünе karşı ışık şiddeti değişimi grafiği.

İnce film gaz sensörü, organik buhara maruz bırakıldığında, yüzeyin soğurma etkisinden dolayı yansıyan ışık şiddetinde hızlı bir değişim gözlenmiştir. Organik buhar ile film sensörü arasındaki hacimsel yayılma etkisi ile yansıyan ışık şiddetinin arttığı gözlenmiştir. Dinamik süreç olarak bilinen bu etkileşme süreci iki farklı süreç olarak izlenmiştir. Şekil 3.51'de elde edilen sonuçlarda PS1 maddesinin kloroform buharı ile etkileşmesinde hızlı ve yavaş olmak üzere iki süreç gözlenmiştir. Hızlı süreçte organik buharlar yüzeye tutunmuş, yavaş süreçte ise ince film içerisine nüfuz etmiştir. Hızlı ve yavaş süreçler için difüzyon katsayıları Şekil 3.52'de verilmiştir. Burada D_{sh} hızlı süreç için hesaplanan difüzyon katsayısı, D_{sy} yavaş süreç için ise difüzyon katsayısıdır. 0-10 s zaman aralığında gerçekleşen hızlı süreç aşamasında, farklı konsantrasyonlarda eğim çizgileri çakışmaktadır. Bu çakışma (crossover) olgusunun nedeni, sisteme organik buharın her zaman aynı akış hızında verilememesidir [149].



(a)



(b)

Şekil 3.52: PS1 ince kloroform buharı ile difüzyon katsayıları (a) hızlı (b) yavaş.

PS1 maddesinin SPR'da gaz sensör ölçümlerinde kloroform buharına ve diğer gazlara ait etkileşim süreçleri ile ilgili difüzyon katsayıları hesaplandı ve Tablo 3.11 (a)'da hızlı sürece ait, 3.11 (b)'de ise yavaş sürece ait olan hesaplamalar verildi.

Tablo 3.11: PS1 farklı gazlar için difüzyon katsayıları (a) hızlı (b) yavaş.

d (kalınlık) nm	Gaz %	D_{sh}-Kloroform $(cm^2\ s^{-1})x10^{-17}$	D_{sh}-Benzen $(cm^2\ s^{-1})x10^{-17}$	D_{sh}-Toluen $(cm^2\ s^{-1})x10^{-17}$	D_{sh}-Etil alkol $(cm^2\ s^{-1})x10^{-17}$
8.5	20	0.10	1.92	0.01	0.070
	40	3.09	2.37	0.20	0.008
	60	9.84	3.18	2.41	0.114
	80	26.70	11.60	1.99	0.335
	100	49.30	27.30	8.60	1.346

(a)

d (kalınlık) nm	Gaz %	D_{sy}-Kloroform $(cm^2\ s^{-1})x10^{-17}$	D_{sy}-Benzen $(cm^2\ s^{-1})x10^{-17}$	D_{sy}-Toluen $(cm^2\ s^{-1})x10^{-17}$	D_{sy}-Etil alkol $(cm^2\ s^{-1})x10^{-17}$
8.5	20	0.01	0.15	0.004	0.044
	40	0.06	0.17	0.009	1.610
	60	0.48	0.37	0.018	0.045
	80	0.61	0.47	0.033	0.044
	100	0.70	0.52	0.085	3.580

(b)

Tablo 3.11 incelendiğinde, kullanılan dört farklı organik buharların her iki süreçte de difüzyon katsayı değerlerinin konsantrasyon arttıkça arttığı görülmektedir. Difüzyonu etkileyen faktörler arasında, kullanılan organik buharların konsantrasyonu, molar hacmi, çözünürlük parametresi, viskozite değeri ve kırıcılık indisi bulunmaktadır. Hızlı süreç ve yavaş süreçlerdeki değişen konsantrasyon yüzdesi ile polimer zincirleri arasına gaz buharlarının difüzyon hızı da artmıştır. Gazların ince filmle difüzyonunu etkileyen parametreler arasında etil alkol gazının Tablo 3.8'de verilen molar hacmi en düşük değerde olmasına karşın, viskozite değeri, kullandığımız dört gaz içerisinde en yüksek değerde olmasından dolayı, ince film yüzeyine en yavaş difüz olan gazdır. Aynı zamanda, kloroform buharının çözünürlük değeri ile PS molekülünün çözünürlük değeri birbirlerine çok yakın olduğundan benzer benzeri çözer ilkesine dayanılarak en fazla difüz olan gaz kloroform gazıdır.

3.2 Langmuir-Blodgett İnce Film Yöntemiyle Elde Edilen PS2 İnce Filmlerine Ait Deneysel Veriler

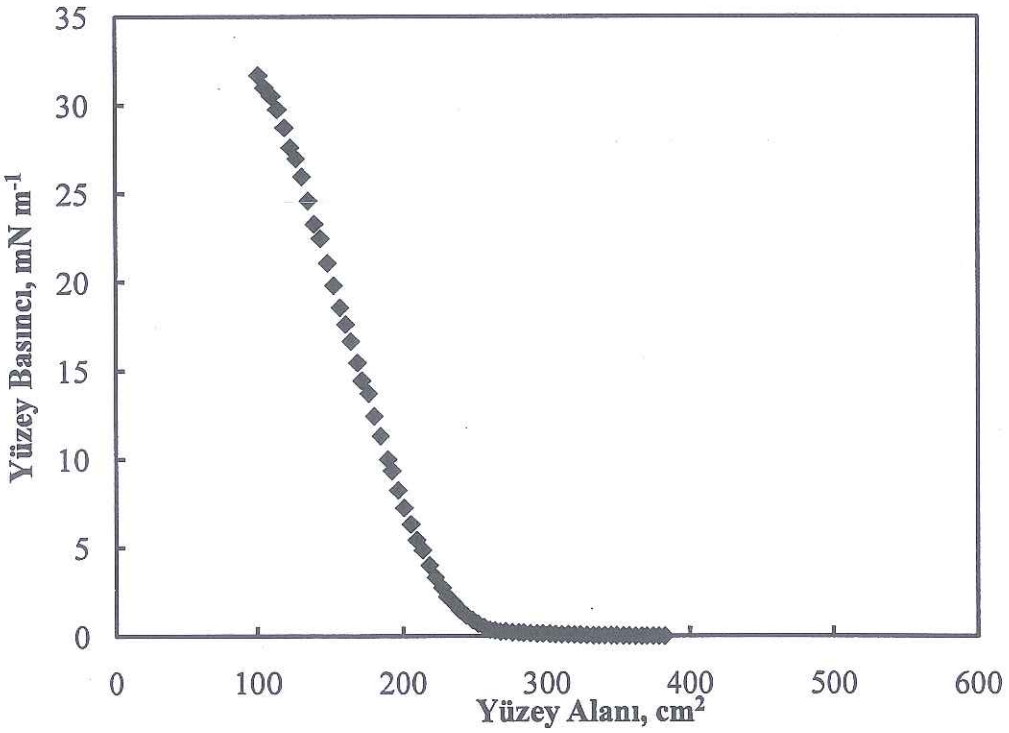
3.2.1 PS2 Maddesinin İzoterm Grafiği

PS2 maddesi kullanılarak Tablo 3.12'de belirtilen oranlarda çözelti hazırlandı ve bu çözelti kullanılarak bu moleküllerin su yüzeyindeki davranışları incelendi.

Tablo 3.12: Çözelti bilgileri.

Kullanılan madde	Molekül ağırlığı (g/mol)	Kullanılan çözücü	Madde miktarı (mg)	Çözücü miktarı (ml)	Konsantrasyon Oranı (mg/ml)
PS2	7500	Kloroform	~ 2.0	~ 10	~ 0.20

Şekil 3.53'de verilen izoterm grafiği, Bölüm 3.1'de anlatılan şekilde elde edilmiş ve PS2 maddesine ait yüzey davranışları Tablo 3.13'de özetlenmiştir.



Şekil 3.53: PS2 maddesine ait izoterm grafiği.

Tablo 3.13: İzoterm grafiğine ait detaylar.

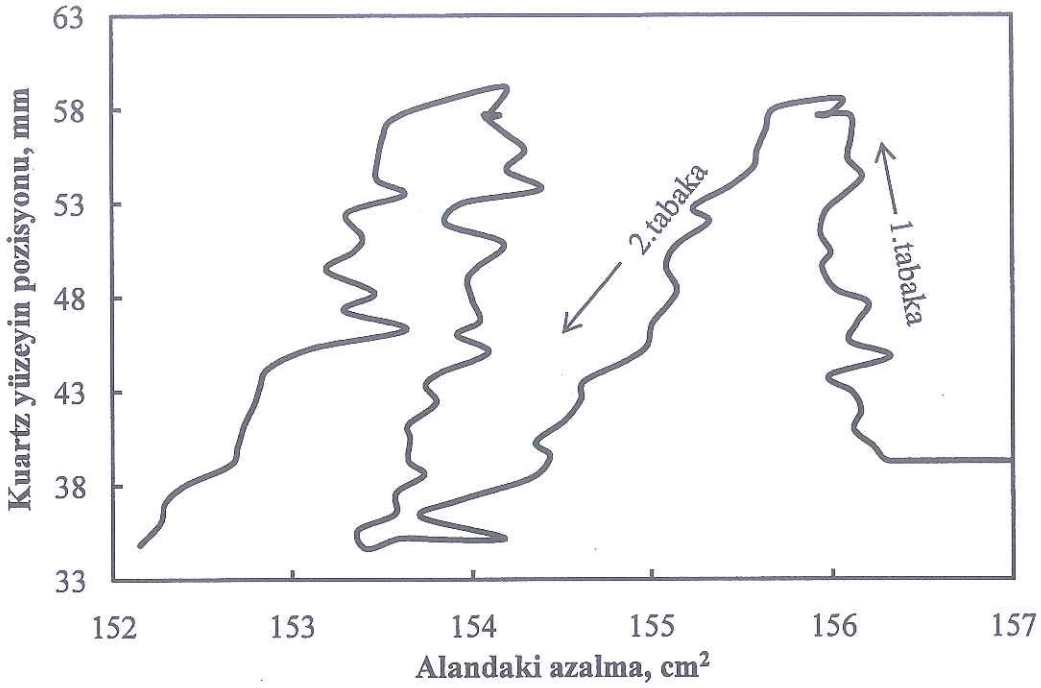
PS2	Gaz fazı	Sıvı faz	Katı faz	Dağılma
Yüzey Basıncı ($mN\ m^{-1}$)	~ 0-1	~ 1-15	~ 15-25	-
Yüzey Alanı (cm^2)	~ 600-239	~ 239-160	~ 160-126	-

Şekil 3.53'de PS2 maddesi için LB ince film üretimi 15-25 $mN\ m^{-1}$ yüzey basınç değerleri arasındaki katı faz aralığında gerçekleştirilmektedir. PS2 maddesi kullanılarak LB ince filmleri, 20 $mN\ m^{-1}$ yüzey basınç değerinde üretilmiştir. İncelenen literatürlerde polimer ve polistiren maddeleri için yüzey basınç değeri 10-15 $mN\ m^{-1}$ olarak bulunmuştur [115-120,137,138]. İzoterm grafiğinden elde edilen sonuçlara göre. PS2 maddesi su yüzeyinde organize olabileceğini göstermiş ve uygun bir yüzey basınç değeri 20 $mN\ m^{-1}$ seçilerek katı bir yüzeye ince tabaka halinde transfer işlemi gerçekleştirilmiştir.

Her bir molekül başına düşen yüzey alanı, izoterm grafiği verileriyle Eşitlik (2.1) kullanılarak hesaplanmış ve Tablo 3.14'de gösterilmiştir.

Tablo 3.14: PS2 maddesinin Langmuir özellikleri ve molekül başına düşen alan grafiğine ait detaylar.

PS2	Gaz fazı	Sıvı faz	Katı faz	Dağılma
Yüzey Basıncı ($mN\ m^{-1}$)	~0-1	~1-15	~15-25	>25
Molekül başına düşen alan (nm^2)	~12-5	~5-3.5	~3.5-2.8	<2.8



Şekil 3.54: Kuartz kristal transfer grafiği.

PS2 maddesi kuartz kristal üzerine 4 tabaka LB ince filmi olarak üretilmiştir. LB üretimi esnasında yüzey alanındaki azalmasına ait 4 tabaka transfer grafiği Şekil 3.54'de verilmiştir. Şekil 3.54'deki grafikte, dört tabakanın transferinde yüzey alanında meydana gelen azalmanın yaklaşık olarak aynı olduğu ve her tabakada yaklaşık eşit miktarda molekülün kuartz kristal yüzeye transfer edildiği görülmektedir.

PS2 maddesi X-tipi şeklinde transfer edilerek üretilmiş ve dört tabaka için transfer oranları Tablo 3.15'te verilmiştir.

Tablo 3.15: PS2 maddesinin transfer oran yüzdeleri.

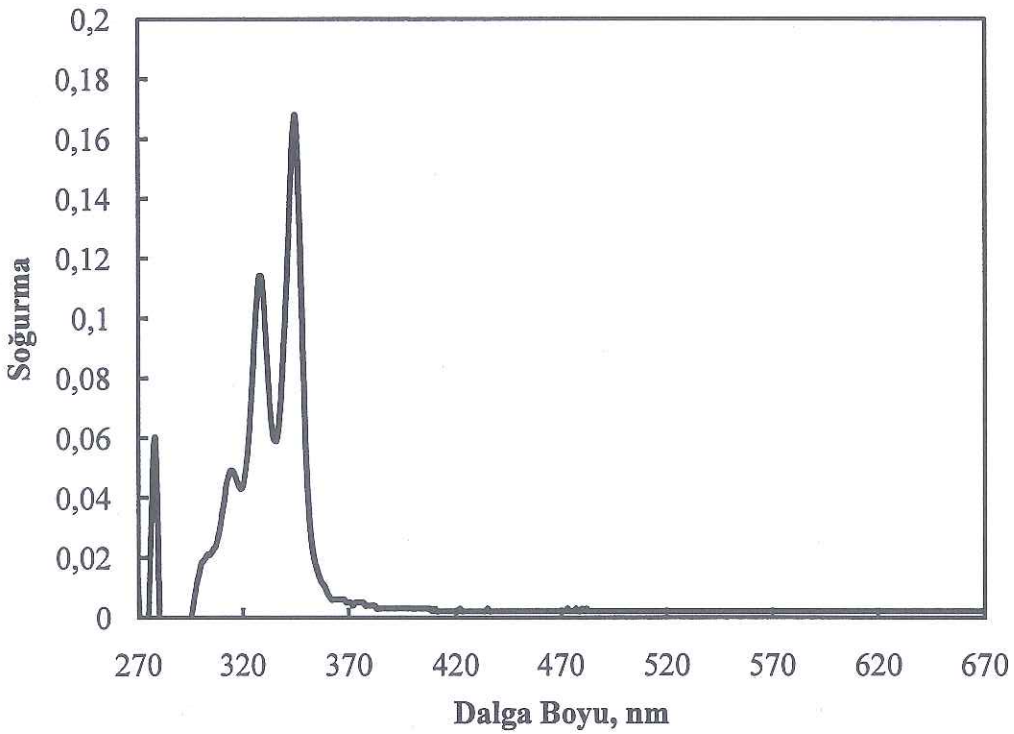
Madde	Molekül Ağırlığı	Transfer Oranı (%)			
		1. tabaka	2. tabaka	3. tabaka	4. tabaka
PS2	7500 g/mol	92	84	77	69

Tablo incelendiğinde, tabaka sayısı arttıkça transfer edilme oranının düştüğü görülmektedir. LB ince film tekniği ile ince film üretiminde, ilk tabakanın

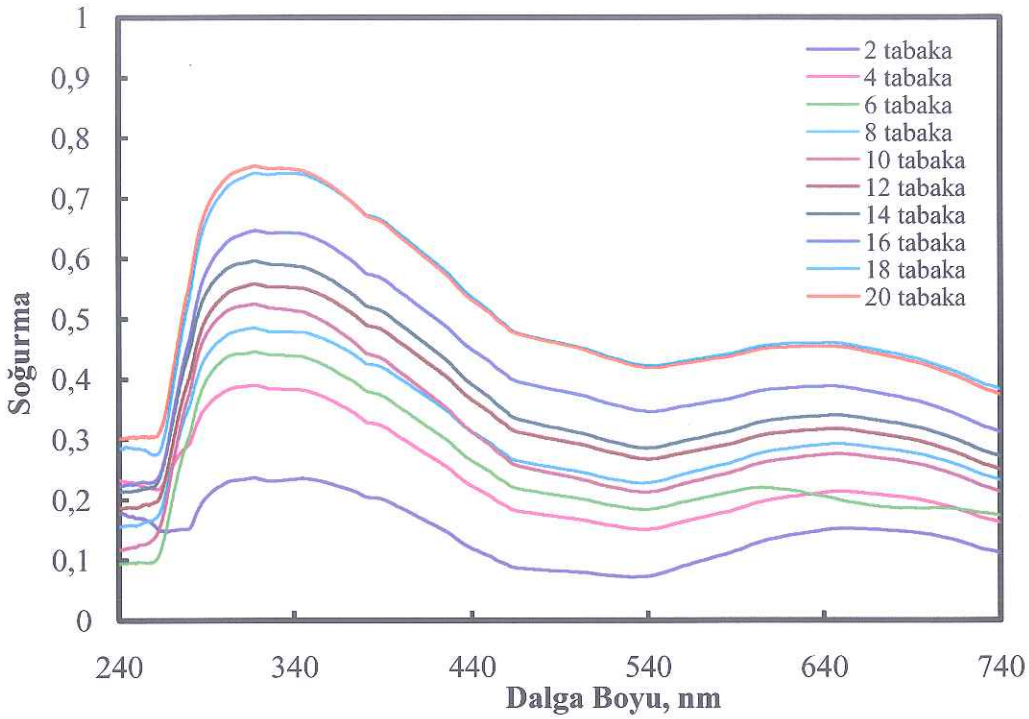
transferi diğer tabakaların transferini etkilemektedir. LB filmleri için iyi bir transfer işleminin $0.9 \leq \tau \leq 1$ arasında kabul edildiğini düşünürsek ilk tabaka % 92 oranında kaplanmış olup PS2 maddesi kuartz kristal yüzeye transfer edilmiştir. PS1 ince filmin ilk dört tabaka için transfer oranları ile PS2 ince filminin transfer oranları arasında farklılıklar görülmektedir. Bunun nedeni, PS2 maddesinin molekül ağırlığının PS1 maddesine göre fazla olması ve de polimer zincirlerinin daha uzun olduğundan dolayı, tabaka sayısı arttıkça, PS2 ince filmi yüzeye tutunmakta zorlanmış olmasıdır.

3.2.2 PS2 Maddesinin UV-görünür Spektroskopisi Sonuçları

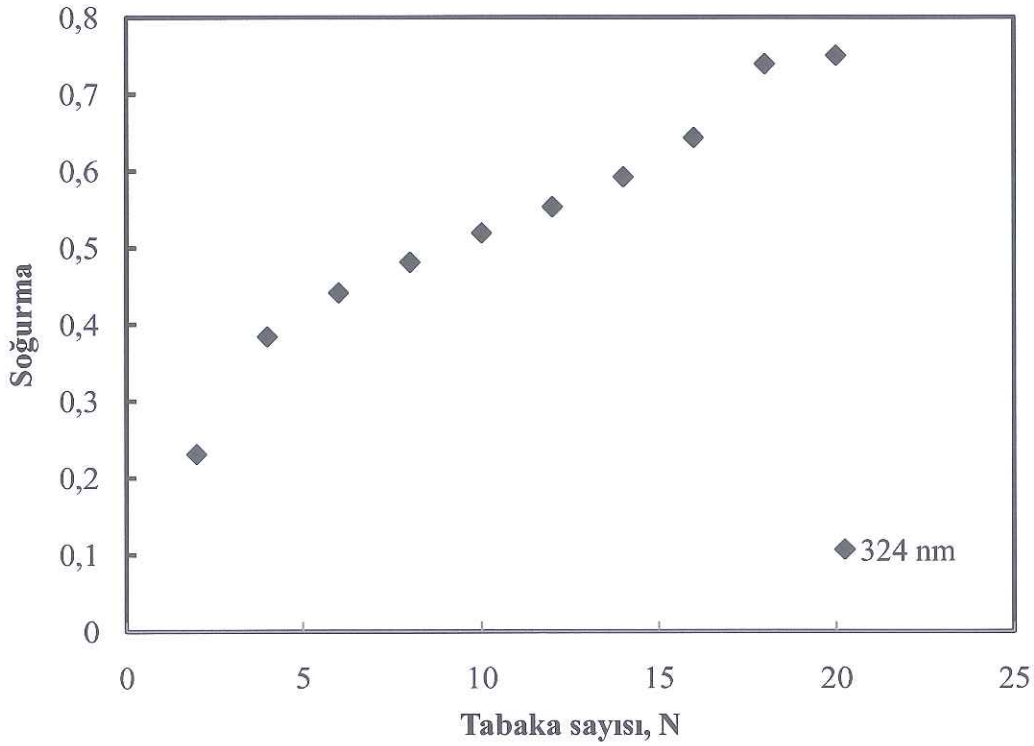
PS2 maddesi ile kuartz cam yüzey üzerine kaplanan LB ince filmlerin karakterizasyonu hakkında bilgi edinmek için kullanılan tekniklerden biri UV-görünür spektroskopisidir. Çözücü olarak kloroform kullanılarak hazırlanan PS2 çözeltisinin 100 µl miktarında UV-görünür spektroskopisi sonuçları Şekil 3.55'de verilmiştir.



Şekil 3.55: PS2 çözeltisine ait UV-görünür spektrumu.



Şekil 3.56: PS2 LB ince filmlerin UV-görünür spektrumları.



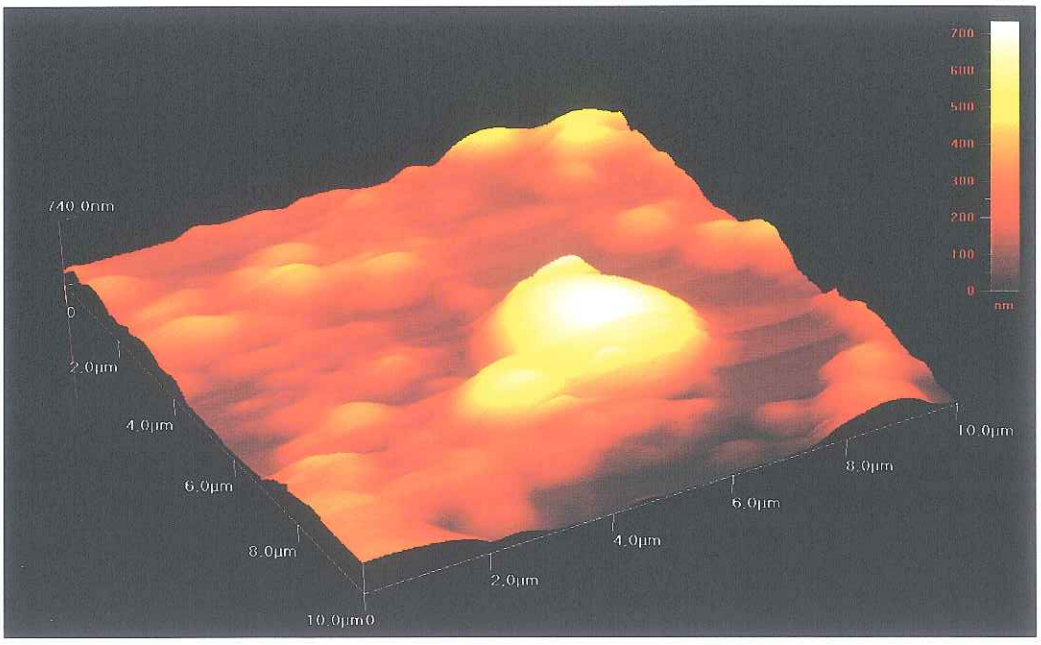
Şekil 3.57: PS2 LB ince filmlerin tabaka sayısına bağlı soğurma grafiği.

Şekil 3.56'da PS2 ince filminin tabaka sayısına bağlı UV-görünür spektrumu gösterilmektedir. Çözeltiden elde edilen spektrumda 340 nm'de pik gözlenmiştir. Üretilen filmlerden elde edilen spektrumlarda Şekil 3.56'da ise bu pik 324 ve 654 nm'de bulunmaktadır. Çözeltide görülen 340 nm'deki pik, filmlerde 324 nm'de gözlenmiştir. Piren maddesinin etkisi burada da görülmektedir. Molekül içerisinde moleküler kümelenme gerçekleşmiş ve enerji harcanılarak düşük dalga boyuna kayma olduğu gözlenmiştir [12].

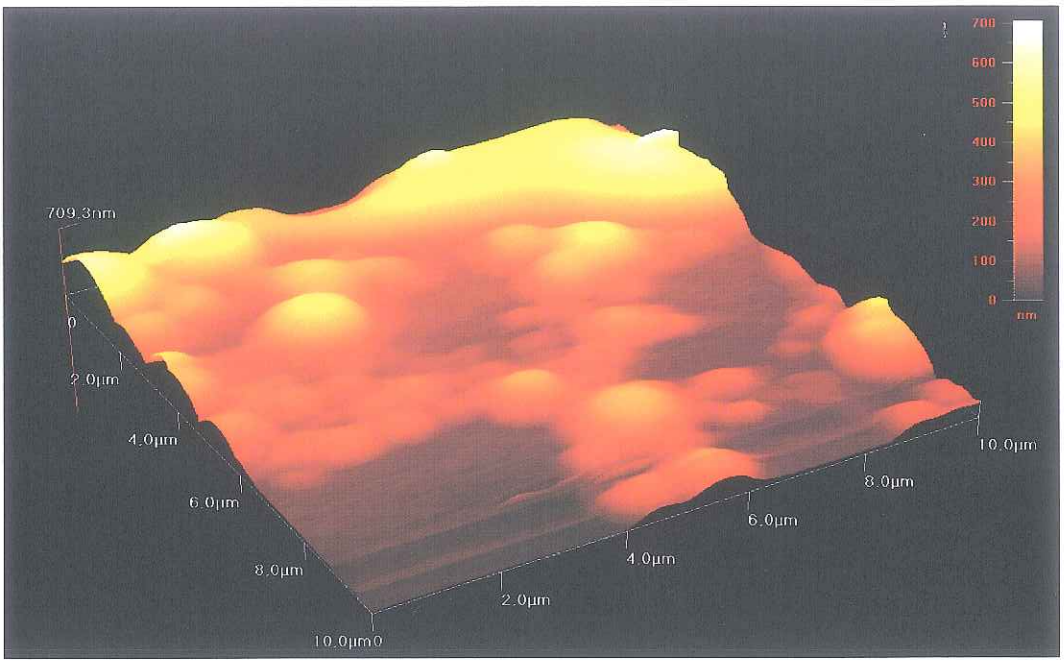
Şekil 3.57'deki grafik 324 nm'de tabaka sayısına bağlı soğurma şiddetlerini göstermektedir. Tabaka sayısı arttıkça soğurmanın da artması ince film üretiminin gerçekleştirildiğini göstermiştir.

3.2.3 PS2 Maddesinin Atomik Kuvvet Mikroskopisi ile Alınan Ölçümler

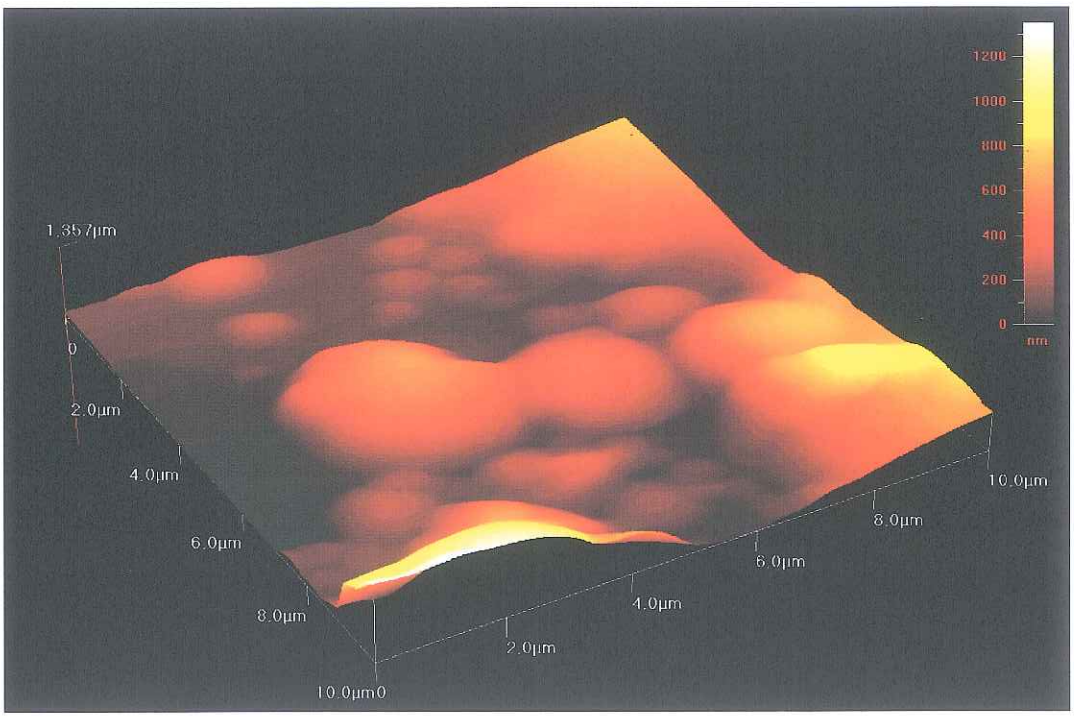
LB tekniği ile cam yüzey üzerine 0.2 mg ml^{-1} konsantrasyonununa sahip çözelti kullanılarak üretilen PS2 maddesi için 4, 12 ve 20 tabaka ince film AFM görüntüleri, Şekil 3.58, Şekil 3.59 ve 3.60'da verilmiştir.



Şekil 3.58: 4 tabaka PS2 LB ince filmin AFM görüntüsü.



Şekil 3.59: 12 tabaka PS2 LB ince filmin AFM görüntüsü.



Şekil 3.60: 20 tabaka PS2 LB ince filmin AFM görüntüsü.

Elde edilen AFM görüntülerinden de anlaşılacağı gibi, PS2 molekülleri, ince tabakalar şeklinde alttaş üzerine transfer edilmiş ve LB ince film üretimi gerçekleşmiştir. AFM görüntülerine göre ince filmin cam yüzey üzerinde rastgele dağılmış bir şekilde bulunan kümelenmiş polimer grupları ve bu kümelenmenin

sonucu yüksek tepeler görülmektedir. PS2 maddesinin AFM görüntülerine ait detaylar Tablo 3.16'da özetlenmiştir.

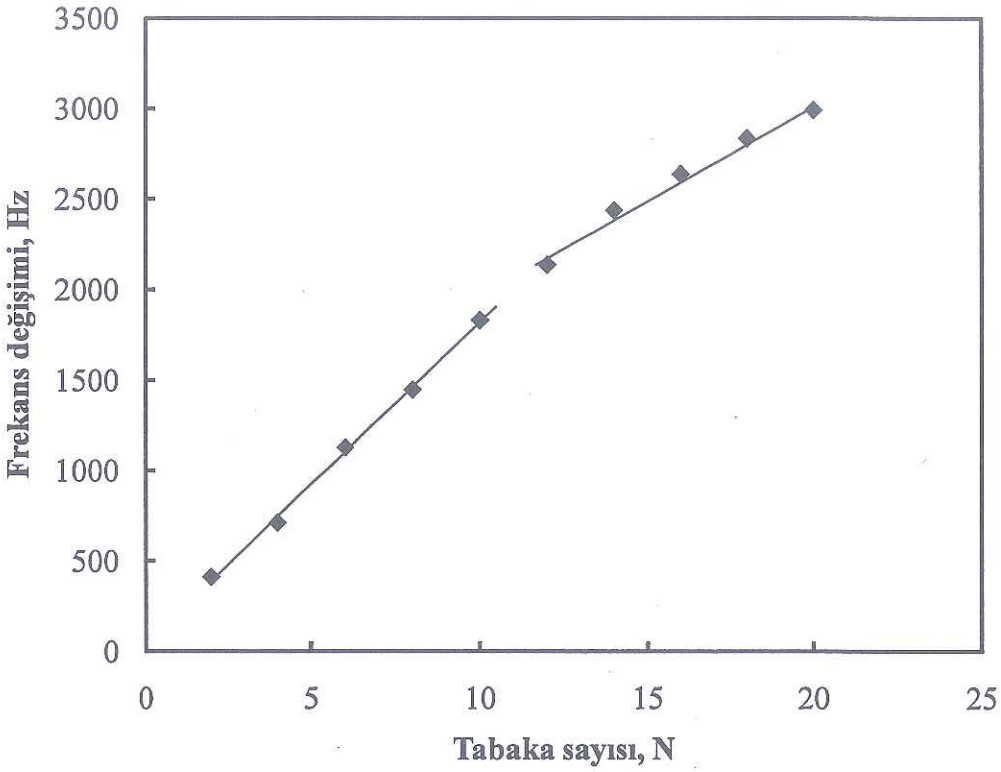
Tablo 3.16: AFM görüntülerine ait detaylar.

Tabaka sayısı	Tarama Alanı (μm x μm)	Yüzey yükseklik dağılım aralığı (nm)	Yüzey yükseklik dağılımına ait pik değeri (nm)	RMS değeri (nm)
4 tabaka	10x10	100-300	245.80	138.70
12 tabaka	10x10	50-250	229.90	152.00
20 tabaka	10x10	20-300	306.20	254.90

PS2 maddesine ait veriler incelendiğinde film yüksekliğinin 4 tabaka için ortalama değeri 245.80 nm olup, değişiminin 100-300 nm aralığında olduğu görülmektedir. RMS değeri 138.70 nm olarak bulunmuştur. PS2 maddesinin tabaka sayısı artmasına karşılık alınan AFM görüntülerinden elde edilen Tablo 3.16'daki veriler doğrultusunda tabaka sayısı arttıkça yüzey yükseklik dağılım aralığının ve RMS değerinin lineer olarak arttığı gözlemlenmiş, sonuç olarak cam yüzey üzerine PS2 maddesi ince film olarak transfer edilmiştir.

3.2.4 PS2 Maddesinin Kuartz Kristal Mikrobalans Yöntemi ile Alınan Ölçümleri

PS2 maddesi, LB ince film tekniği kullanılarak 20 tabakaya kadar ince filmler hazırlanmış ve frekans değişimleri ölçülmüştür. Şekil 3.61, bu değişimi göstermektedir. Bu grafiğe göre, PS2 maddeleri de kuartz kristal üzerine transfer olmaktadır.

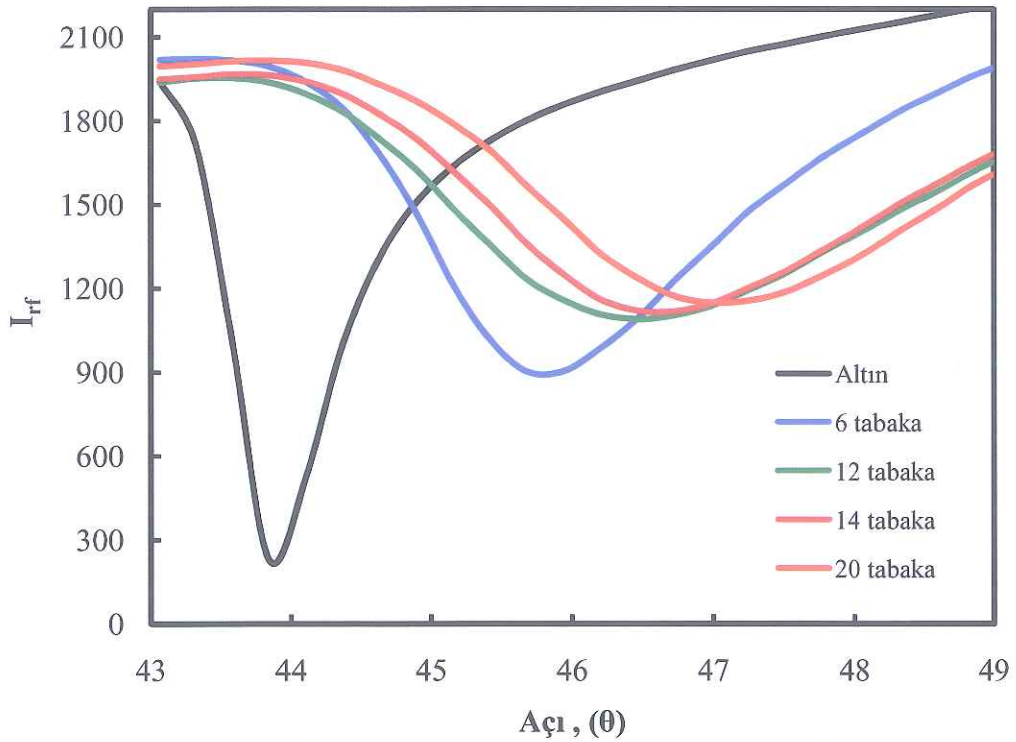


Şekil 3.61: PS2 filmlerinin frekans değişiminin tabaka sayısına göre değişimi.

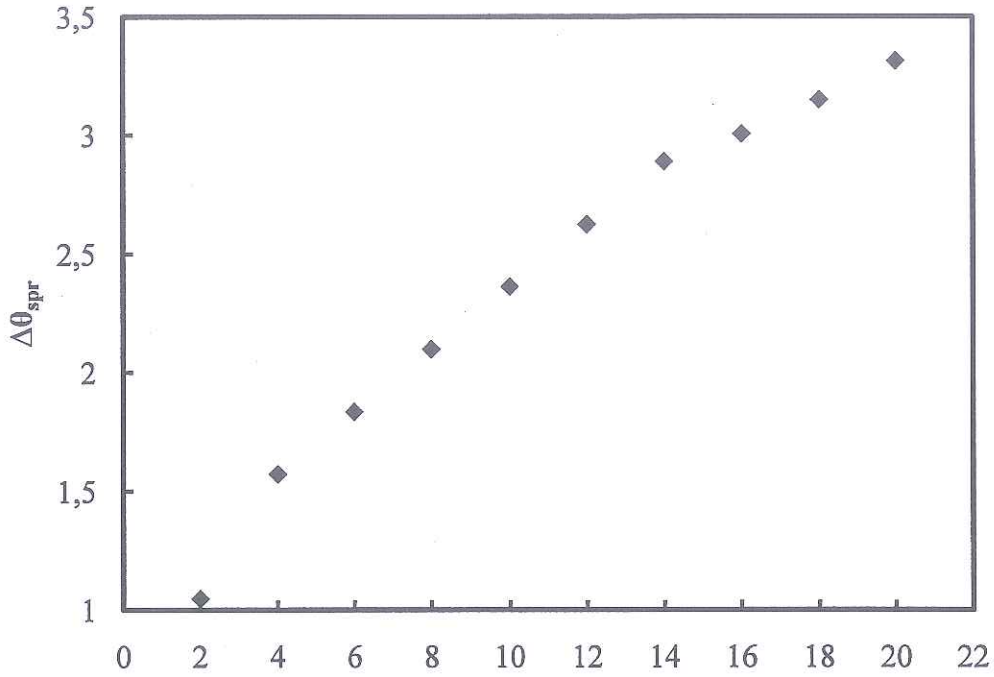
Şekil 3.61'de PS2 maddelerinin ince film üretimi sırasında kuartz kristal üzerine kaplanan her tabakadan sonra rezonans frekansında meydana gelen azalmaya ait grafik verilmiştir. Bu grafikteki doğrusal olmayan değişim kuartz kristal üzerine kaplanan her tabakanın aynı kalitede üretilemediği sonucunu doğurur. PS2 LB filmine ait iki lineer değişim gözlenmiştir. Grafiğe ait 0-10 tabakaları arasındaki eğimden frekans değişimi 178.5 Hz olarak elde edilmiş ve tabaka başına depolanmış madde miktarı ise 6944 ng olarak hesaplanmıştır. 10-20 tabakaları arasında ikinci eğimden frekans değişimi, 105.3 Hz, depolanan olan madde miktarı ise 4095 ng olarak elde edilmiştir. PS2 molekülü 0-10 tabakaları arasında kuartz kristal üzerine daha fazla miktarda transfer olurken, 10 tabakadan sonra kuartz kristal üzerine transfer olan madde miktarı azalmaktadır; yani transfer oranı düşmektedir. Hatırlanacağı üzere, PS2 maddesinin alttaş üzerine transfer oranı hesaplandı ve elde edilen sonuçlarda transfer oranının tabaka sayısı arttıkça azaldığı gözlenmişti. Tabaka sayısına bağlı frekans değişimi grafiği de frekans değişimine bağlı depolanan madde miktarı 12. tabakadan sonra aynı oranda artmadığını göstermiş bu da bize transfer oranlarıyla elde edilen sonucu doğrulamıştır.

3.2.5 PS2 Maddesinin Yüzey Plazma Rezonans Sistemi ile Alınan Ölçümler

PS2 maddesinin Şekil 3.62'de 6, 12, 14 ve 20 tabaka LB ince filmlerine ait SPR ölçümleri görülmektedir. Üretilen LB ince filmlerin tabaka sayısı arttıkça SPR eğrilerinde sağa doğru kaymalar gerçekleşmiştir. SPR eğrilerinin x-ekseni üzerindeki açı değerlerinin artması LB ince film üretiminin gerçekleştiğini ifade eder. Tabaka sayısına bağlı açı değişim grafikleri de Şekil 3.63'de gösterilmiştir.



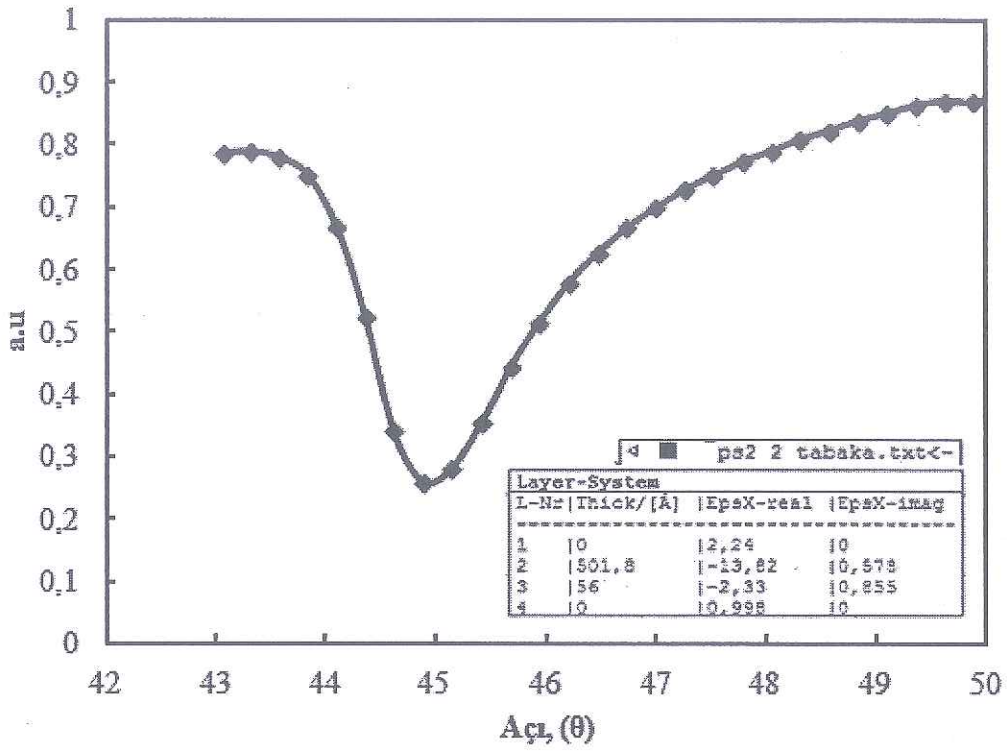
Şekil 3.62: LB tekniğine göre üretilen filmlerin SPR spektrumu.



Şekil 3.63: Tabaka sayısına bağlı açı değişimi grafiği.

PS2 maddesinin 20 tabakaya kadar olan açı değişimini veren Şekil 3.63 incelendiğinde, 12 tabakadan sonraki açı değişimleri farklıdır. PS2 ince filmin altın kaplı cam yüzey üzerine 12 tabakadan sonra polimer zincirlerinin kümelenmesinden dolayı bir yığılma gerçekleşmekte ve tabaka sayısı arttıkça alttaş üzerine kaplanan madde azaldığından açı değerindeki değişim azalmaktadır. Elde edilen bu sonuç, tabaka sayısına bağlı transfer oranı ve frekans değişimi sonuçlarını desteklemektedir.

Şekil 3.62'deki sonuçlara göre alınan SPR spektrumlarının modellemeleri, PS2 maddesi için de kullanılan Winspall programı yardımıyla gerçekleşti ve üzeri altın kaplı cam alttaşlar üzerine üretilen LB filmlerin kalınlık ve kırıcılık indislerine ait hesaplar yapıldı. Şekil 3.64'de altın yüzeye kaplanan 2 tabaka PS2 ince filmi için elde edilen fit grafiği verilmiştir.



Şekil 3.64: 2 tabaka PS2 ince filmi için fit grafiği.

Tablo 3.17: PS2 maddesine ait kalınlık ve kırıcılık indis değerleri.

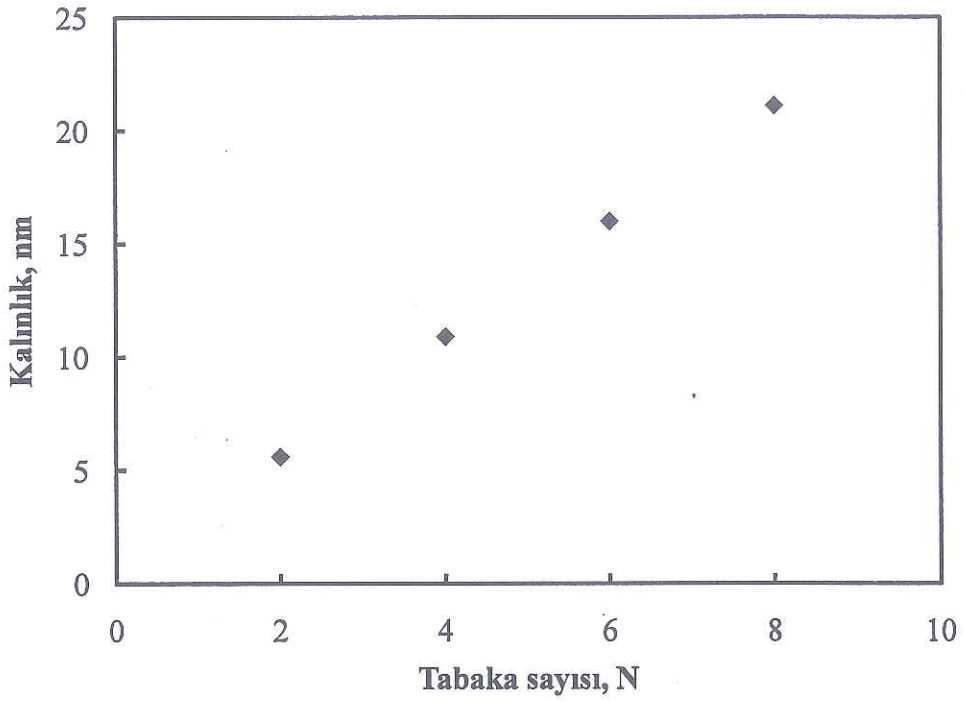
Tabaka Sayısı	Kalınlık, d (nm)	Kırıcılık indisi, n
2	5.6	1.40
4	10.9	1.41
6	16.0	1.44
8	21.1	1.55

Cam üzerine altın kaplamanın üretimi esnasında kalınlığı ~ 500 Å olarak hesaplanmıştır. Laboratuarımızda yapılan SPR ölçümleri sonucunda bu altın kaplamanın kalınlık değeri 501 Å olarak bulunmuştur. Bu iki sonucun birbiri ile uyumlu olduğu gözlenmiştir.

Altın yüzey üzerine kaplanan 4 tabaka PS2 ince filmine ait kalınlık aynı yöntemle hesaplanarak, 109 Å olarak bulunmuş ve kalınlık ve kırıcılık indis değerleri Tablo 3.17'de verilmiştir. Kırıcılık indis değerleri Eşitlik (3.1) yardımıyla Winspall

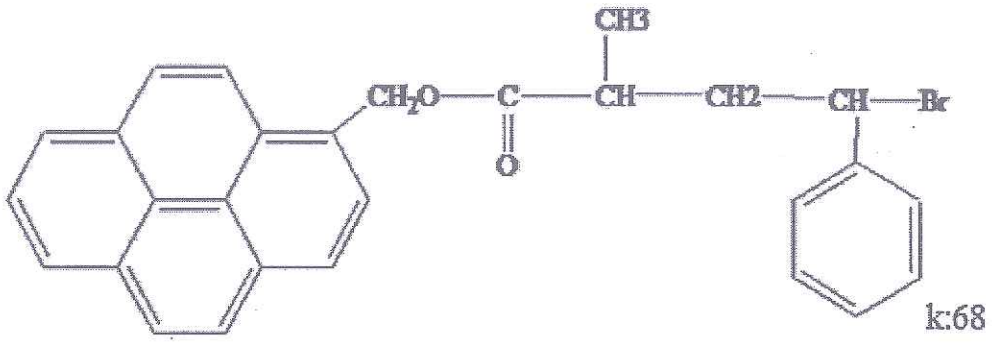
programından elde edilen veriler ile hesaplanmıştır. Benzer bir PS molekülü kullanılarak farklı kalınlık ve yöntemler ile üretilen ince filmleri için kırıcılık indis değerleri 1.4628 [28], 1.5781 [27] ve 1.5820 [129] olarak elde edilmiştir.

Kalınlık değerlerinin tabaka sayısına göre değişimi Şekil 3.65'de verilmiştir. Tek bir tabakanın kalınlığı grafiğin eğiminden faydalanarak hesaplanmış ve bu değer 2.6 nm olarak elde edilmiştir.



Şekil 3.65: Kalınlığın tabaka sayısına göre değişimi.

PS2(k:68, k: tekrarlanan stiren molekülü) maddesine ait teorik kalınlık hesaplaması da Şekil 3.66'da gösterilen molekül şekli bir önceki kısımda bahsedilen ChemDraw Office programı kullanılarak çizilmiş ve tek tabaka kalınlığı 28 Å bulunmuştur. Elde edilen sonuçlara göre teorik ve deneysel tek tabaka kalınlık değerinin tutarlı olduğu gözlenmiştir.

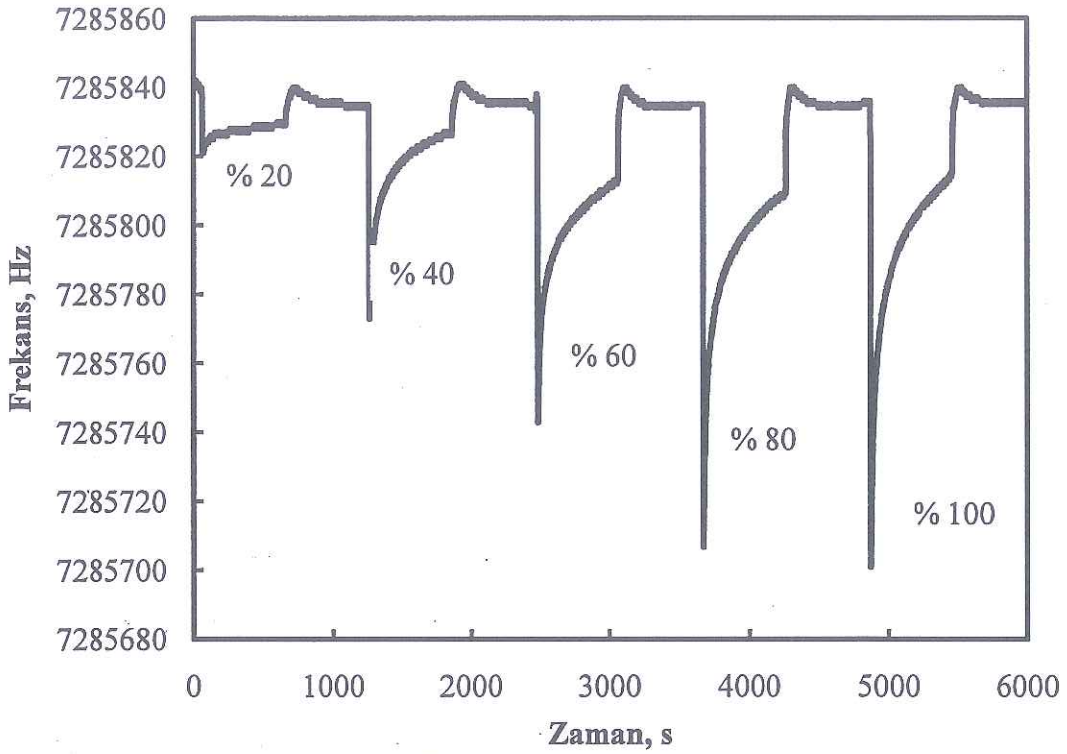


Şekil 3.66: PS2 maddesine ait molekül çizimi.

3.2.6 PS2 Maddesinin Kuartz Kristal Mikrobalans Yöntemi ile Alınan Gaz Ölçümleri

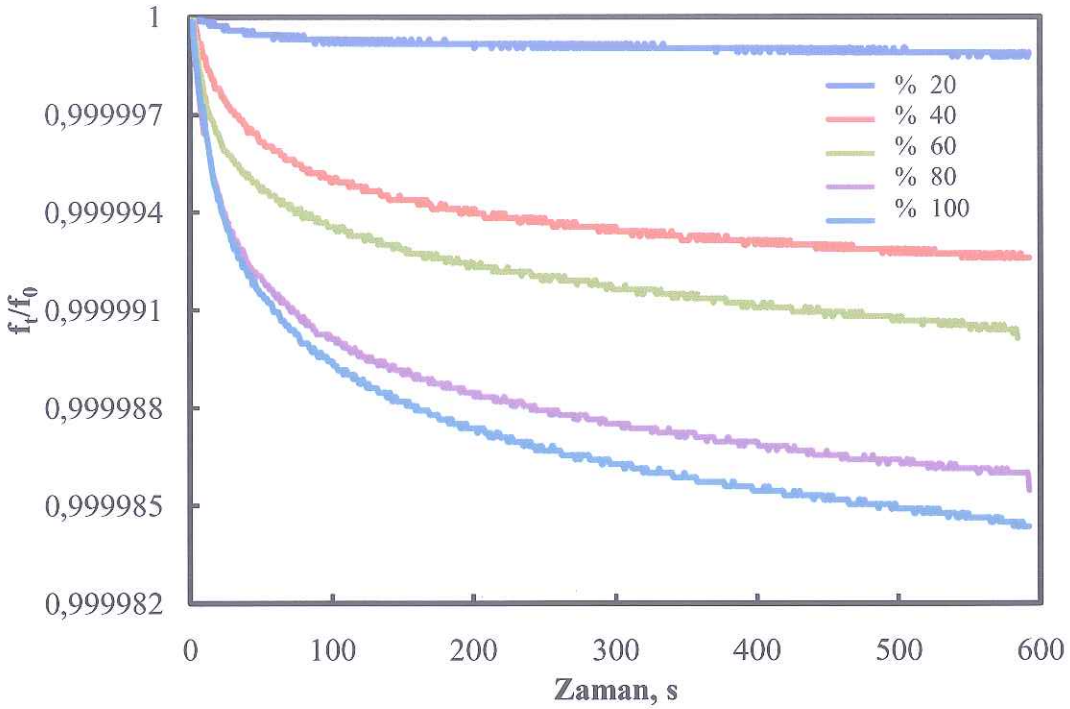
Kuartz kristal üzerine LB ince film üretme tekniği kullanılarak 4 tabaka PS2 maddesi kaplanmış ve PS2 maddesi dört farklı organik buhar; kloroform, benzen, toluen ve etil alkol için, LB gaz sensör denemelerinde kullanılarak difüzyon katsayıları hesaplanmıştır.

QCM sisteminde değişik gazların etkisiyle frekans değişimleri zamana bağlı olarak 10 dakika ara ile gaz ve hava verilerek elde edildi.

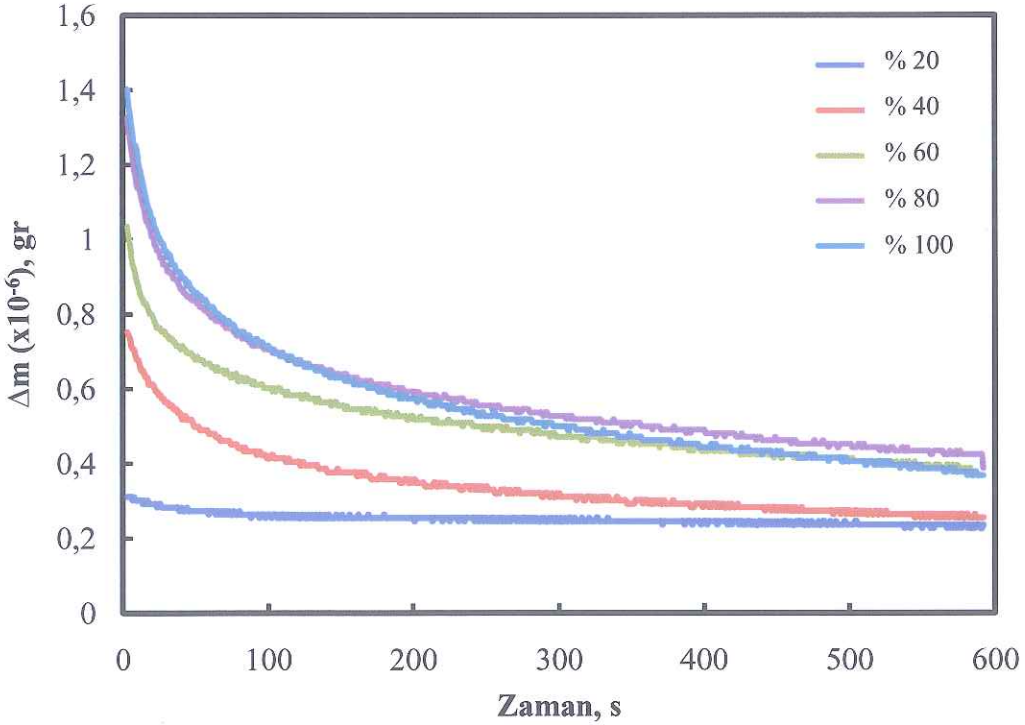


Şekil 3.67: PS2 ince benzen buharı ile etkileşmesi.

PS2 maddesinin benzen buharı ile konsantrasyona bağlı etkileşmesini Şekil 3.67'de görülmektedir. Bu grafik PS2 maddesinin parametrelerini elde etmek için kullanılmıştır. Şekil 3.68'de farklı konsantrasyondaki benzen buharına karşı difüzyon süreçleri t=0'dan başlatılmış ve 1'e normalize edilmiştir. Benzen buharının konsantrasyonu arttıkça frekans değişiminin azaldığı gözlenmektedir. Bu davranış, benzen buharının polimer zincirleri içerisine difuz etmesi ile açıklanmaktadır. Şekil 3.68'deki gaz verildiği süreçlerdeki difüzyon kısımları dikkate alınıp ve Eşitlik (2.11) kullanılarak zamana karşı kütle değişimi grafiği elde edilmiş ve Şekil 3.69'da verilmiştir.



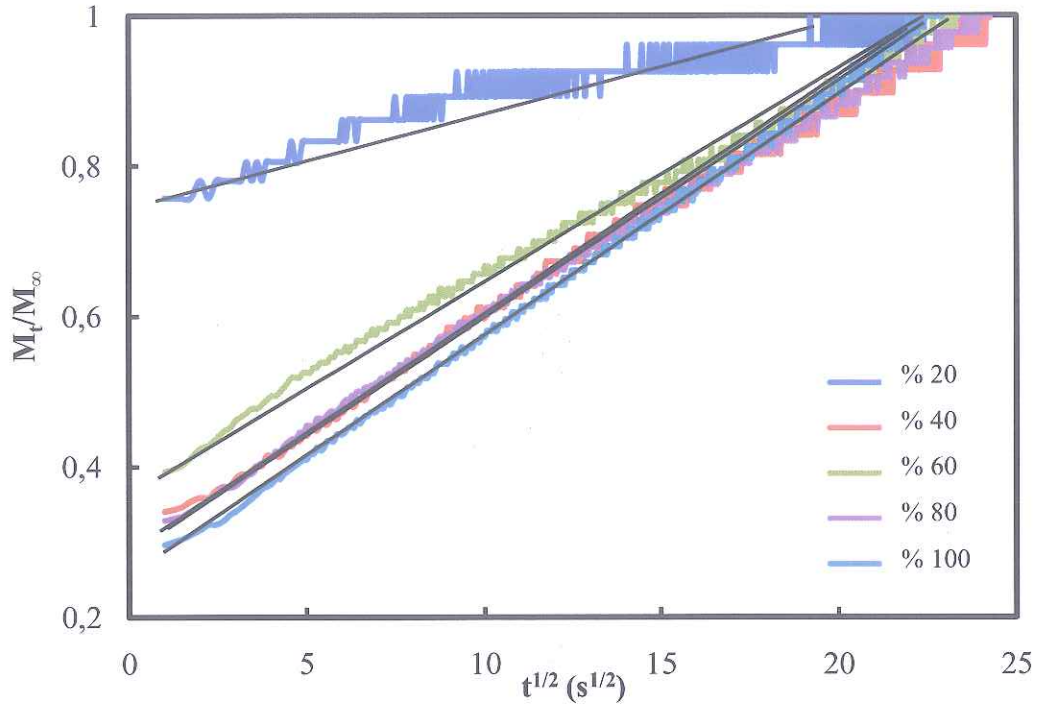
Şekil 3.68: PS2 benzen için zamana karşı frekans grafiği.



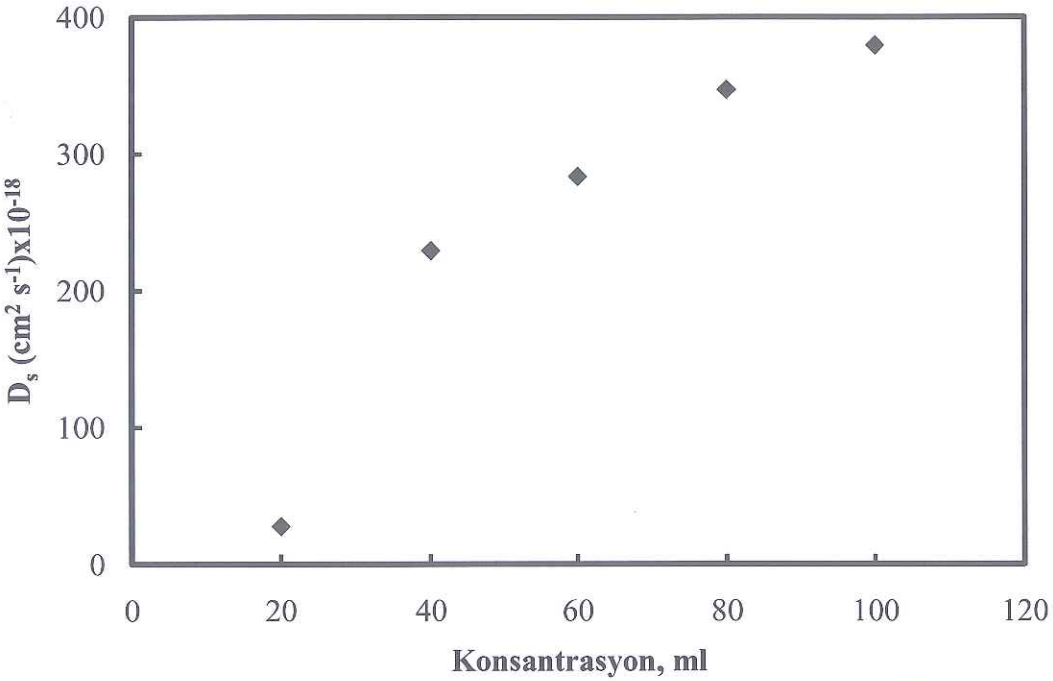
Şekil 3.69: PS2 benzen için zamana karşı kütle değişimi grafiği.

Şekil 3.69'dan elde edilen M_∞ verileri ve Eşitlik (2.22) kullanılarak $[M(t)/M(\infty)]$'ın zamanın kareköküne karşı Şekil 3.70'daki grafik elde edilmiş ve bu

grafiğin eğiminden PS2 için benzen buharının farklı konsantrasyonlardaki difüzyon katsayıları hesaplanmıştır.



Şekil 3.70: PS2 benzen için zamanın karekökünе karşı kütle değişimi grafiği.



Şekil 3.71: PS2 benzen için konsantrasyona göre difüzyon katsayısı.

PS2 maddesinin QCM'de farklı gazlarla alınan gaz sensör ölçümlerinde, kloroform buharının daha hızlı difüz olduğu Tablo 3.18'den görülmektedir. Bunun nedeni; kloroform buharının çözünürlük parametresi 18.8 $MPa^{1/2}$ iken PS maddesinin ise 19 $MPa^{1/2}$ değerindedir. Çözünürlük parametreleri birbirine yakın olan iki madde arasındaki etkileşim daha fazla gerçekleşmektedir. Sonuç olarak kloroform buharına karşı PS2 maddesi daha fazla tepki vermiştir. Toluen gazının ise daha yavaş difüz olduğu bunun nedeni de çözünürlük parametesinin 18.3 $MPa^{1/2}$ olması ile ilişkilendirilebilir [115]. Aynı zamanda gazların duyarlılığı gazların kırıcılık indisleriyle ilişkili olup, yüksek kırıcılık indisine sahip olanlar en iyi tepkiyi verirler [139,140]. Polistiren molekülünün kırıcılık indis değeri 1.55 idi.[125]. Kullandığımız dört farklı gazın kırıcılık indis değerleri ise $n_{kloroform}(1.51) > n_{benzen}(1.50) > n_{toluen}(1.49) > n_{etil\ alkol}$ (1.36) [141] sıralandığı için PS2 ince filmi en fazla kloroform buharına tepki vermiştir.

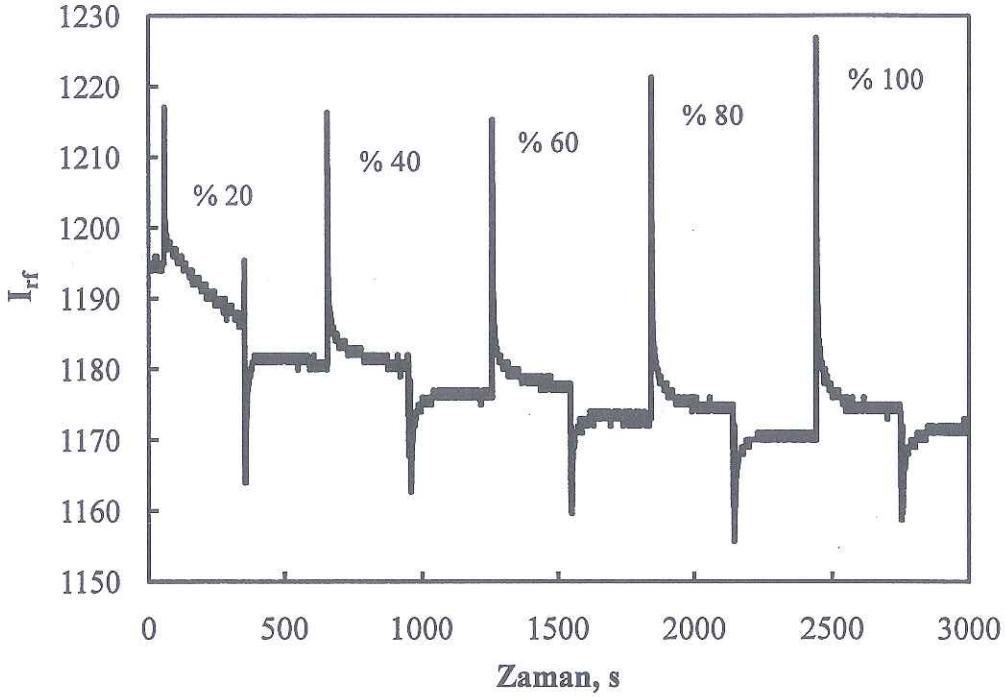
Tablo 3.18: PS2 LB ince filme ait farklı gazlar için difüzyon katsayıları.

d (kalınlık) nm	Gaz %	D_s-Kloroform $(cm^2\ s^{-1})x10^{-18}$	D_s-Benzen $(cm^2\ s^{-1})x10^{-18}$	D_s-Toluen $(cm^2\ s^{-1})x10^{-18}$	D_s-Etil alkol $(cm^2\ s^{-1})x10^{-18}$
10.9	20	110.84	27.50	3.0	11.25
	40	286.24	229.05	27.1	38.21
	60	329.59	283.23	91.2	96.08
	80	367.06	346.60	147.0	231.2
	100	474.02	373.16	245.0	261.51

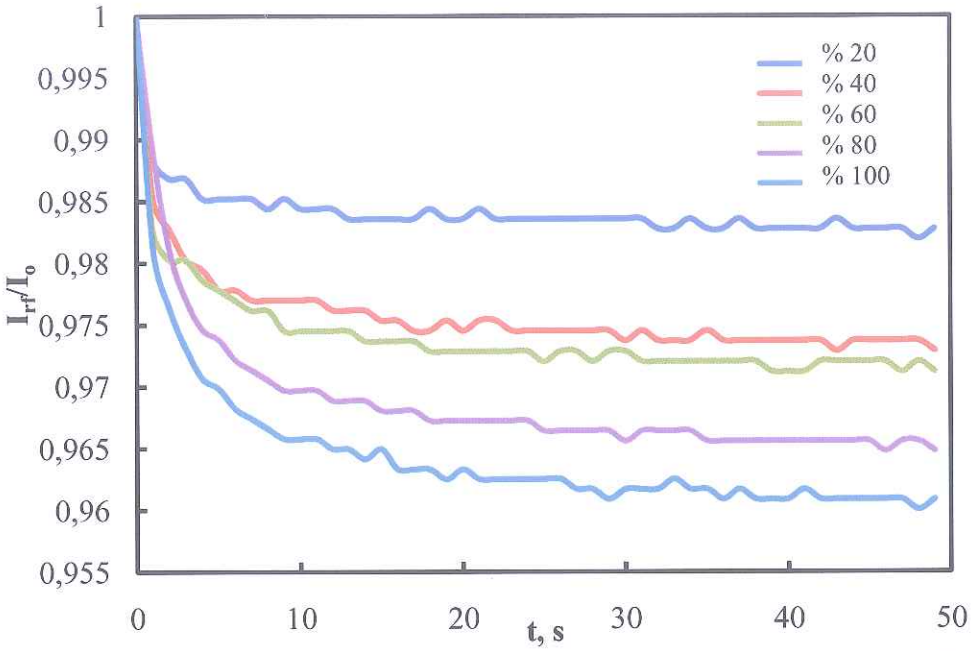
3.2.7 PS2 Maddesinin Yüzey Plazma Rezonans Sistemi ile Alınan Gaz Ölçümleri

PS2 maddesi altın kaplı cam yüzey üzerine tek tabaka LB filmi üretilmiş ve SPR sisteminde karakterizasyon amacıyla kullanılmıştır. PS2 ince filmlerin toluen, benzen, kloroform ve etil alkol gazlarına olan duyarlılıklarına SPR kinetik ölçüm ile bakılmıştır. Gaz hacmi arttırılarak % 20, % 40, % 60, % 80 ve % 100 gaz ile alınan ölçümleri göstermektedir.

PS2 maddesinin SPR sisteminde alınan konsantrasyona bağlı gaz ölçüm grafiklerinin yardımıyla, farklı gazlar; toluen, benzen, kloroform ve etil alkol ile olan etkileşimlerinden ayrı ayrı difüzyon katsayıları hesaplanmıştır. Difüzyon katsayıları hesaplanırken, Fick yasasından faydalanılmış ve Eşitlik (3.3) difüzyon katsayısını bulmak için kullanılmıştır.

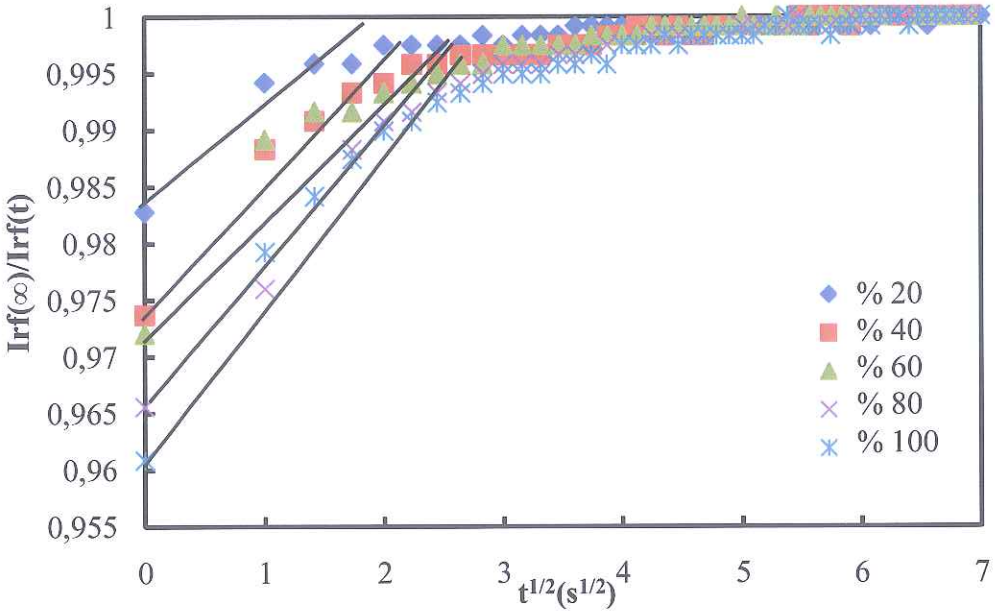


Şekil 3.72: PS2 ince toluen buharı ile etkileşmesi.

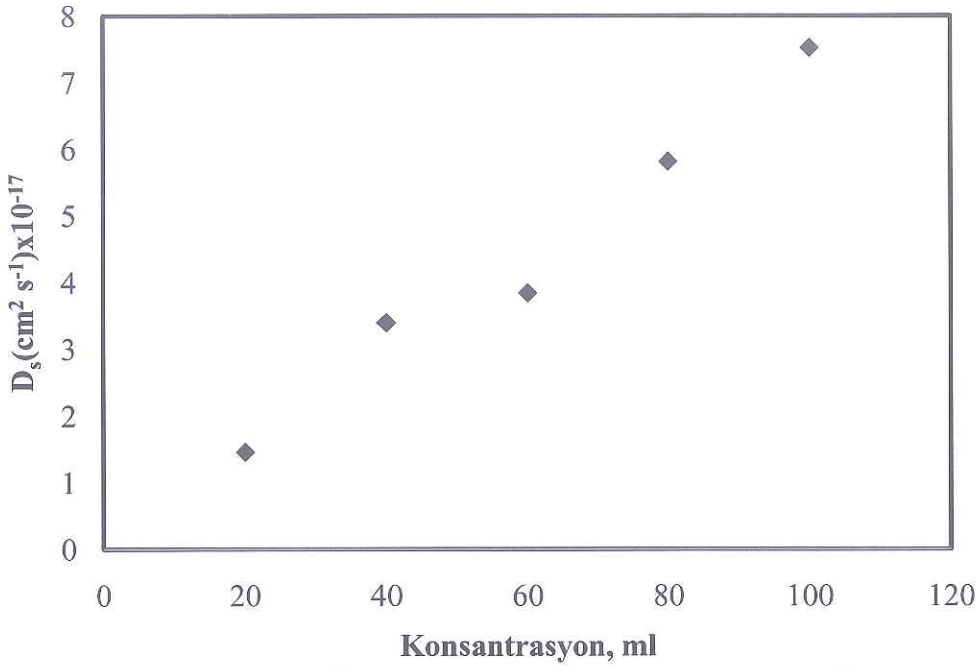


Şekil 3.73: PS2 toluen için zamana karşı ışık şiddeti değişimi grafiği.

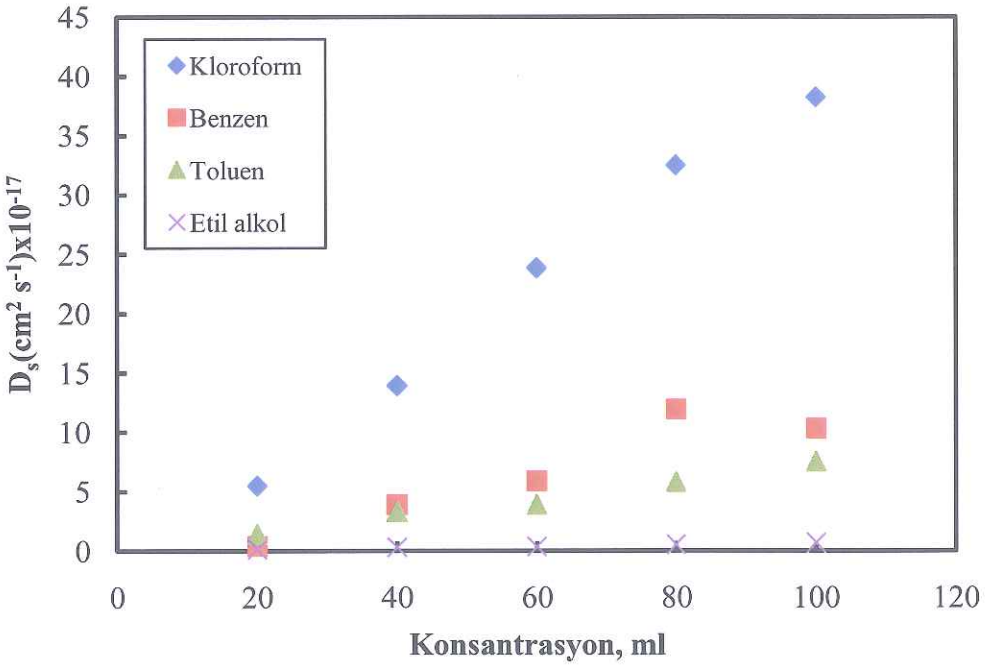
Şekil 3.73'den elde edilen $I_{rf(\infty)}$ verileri ve $I_{rf(t)}$ verileri kullanılarak $[I_{rf(\infty)}/I_{rf(t)}]$'ın zamanın karekökünе karşı grafiği elde edilmiş (Şekil 3.74) ve bu grafiğin eğiminden PS2 için toluen buharının farklı konsantrasyonlardaki difüzyon katsayıları Eşitlik (3.3) yardımıyla hesaplanmıştır. Bu işlemler her bir gaz ve madde için ayrı ayrı uygulanmış ve hesaplanmıştır.



Şekil 3.74: PS2 toluen için zamanın karekökünе karşı ışık şiddeti değişimi grafiği.



Şekil 3.75: PS2 toluen için konsantrasyona göre difüzyon katsayısı.



Şekil 3.76: PS2 için difüzyon katsayıları.

PS2 maddesine kloroform buharı daha hızlı difüz olduğu Tablo 3.19'dan görülmektedir. Etil alkol buharının ise difüzyon katsayısı düşüktür. Bunun anlamı; ince filmin etil alkol buharı ile çok fazla etkileşmemiş olması ve film içerisine çok yavaş difüz etmesidir. Gazların duyarlılığındaki etkenler arasında gazların kırıcılık indisleri ve çözünürlük parametreleri değerlerinin birbirlerine yakın olması

gösterilebilir. Kloroform buharının kırıcılık indis değeri $n_{kloroform}$(1.51), PS maddesinin ise $n_{polistiren}$(1.55) [141], ayrıca kloroform buharının çözünürlük parametresi 18.8 $MPa^{1/2}$ iken PS maddesinin ise 19 $MPa^{1/2}$ idi [115]. Bu veriler doğrultusunda, kloroform buharının kırıcılık indis ve çözünürlük değerleri PS maddesi ile yaklaşık aynı değerlerde olduğundan dolayı, PS2 ince filminin en fazla kloroform buharına tepki verdiği ve ince film içerisine daha hızlı difüz olduğu gözlenmiştir.

Tablo 3.19: PS2 farklı gazlar için difüzyon katsayıları.

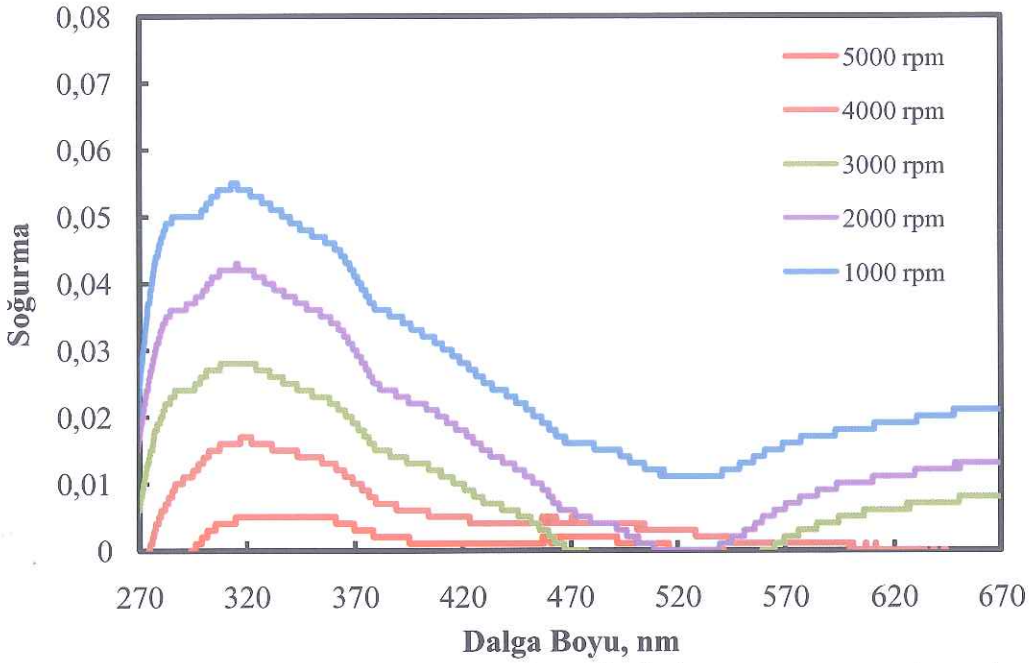
d (kalınlık) nm	Gaz %	D_s-Kloroform $(cm^2\ s^{-1})x10^{-17}$	D_s-Benzen $(cm^2\ s^{-1})x10^{-17}$	D_s-Toluen $(cm^2\ s^{-1})x10^{-17}$	D_s-Etil alkol $(cm^2\ s^{-1})x10^{-17}$
2.8	20	5.45	0.40	1.40	0.10
	40	13.90	3.90	3.30	0.30
	60	23.80	5.90	3.90	0.34
	80	32.46	11.90	5.80	0.50
	100	38.19	10.29	7.50	0.67

3.2.8 Spin Kaplama Yöntemiyle Üretilen PS2 İnce Filmlerine Ait Deneysel Veriler

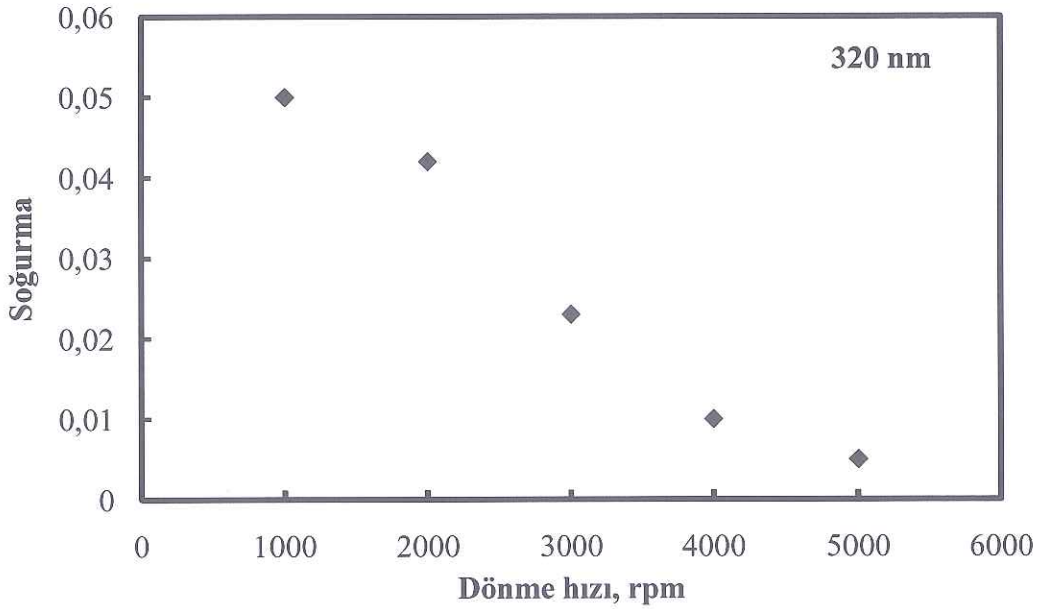
SK yöntemi ile ince film kaplama işleminin yapılabilmesi için PS2 maddesi ilk olarak çözelti haline getirildi. Çözelti, 2 mg PS2 ve 10 ml kloroform kullanılarak 0.2 mg ml^{-1} derişiminde hazırlandı. Alttaş temizlemesinde Bölüm 3.1.8'de anlatılan aşamalar tekrar edildi. Kuartz cam yüzey üzerine PS2 çözeltisi 200 µl dökülerek 1000-5000 rpm hızlarında ince film kaplaması gerçekleştirildi.

3.2.8.1 PS2 Maddesinin UV-görünür Spektroskopisi Sonuçları

Kuartz cam yüzey üzerine SK tekniği ile kaplanan PS2 ince filmlerin optik özellikleri hakkında UV-görünür spektroskopisi yardımıyla bilgi edinildi. Kloroform ile hazırlanan PS2 çözeltisinin 100 µl miktarında UV-görünür spektroskopisi elde edilmiş ve Şekil 3.55'de verilmişti.



Şekil 3.77: SK ile üretilen PS2 ince filmlerin UV-görünür spektrumları.



Şekil 3.78: PS2 ince filmlerin dönme hızına bağlı soğurma grafiği.

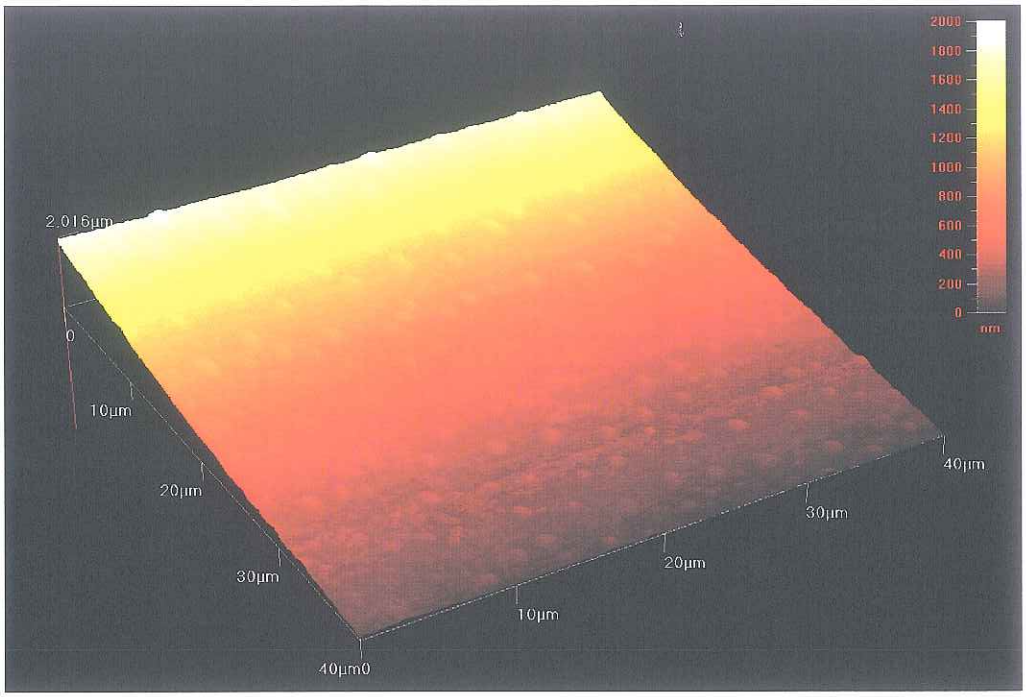
Şekil 3.77'de PS2 maddesinin dönme hızına bağlı UV-görünür spektrumu gösterilmektedir. Çözeltiden elde edilen spektrumda 330 ve 346 nm de büyük iki pik gözlenmiştir. Bu pik PS2 molekülündeki benzen halkasının π-π^* geçişinden kaynaklanır. Şekil 3.78'de üretilen filmlerden elde edilen spektrumlarda ise bu pik 320 nm'de bulunmaktadır. Çözeltide görülen 330 nm'deki pik filmlerde 320 nm'de gözlenmiştir.

Şekil 3.78'deki grafik 320 nm'de dönme hızına bağlı soğurma şiddetlerini göstermektedir. SK tekniğiyle üretilen ince filmlerde dönme hızı artıkça katı yüzey üzerinde oluşan ince filmlerin kalınlıkları azalmakta ve soğurma şiddeti azalmaktadır. Dönme hızı arttıkça soğurmanın da azalması SK ile üretilen ince film üretiminin gerçekleştirildiğini göstermiştir.

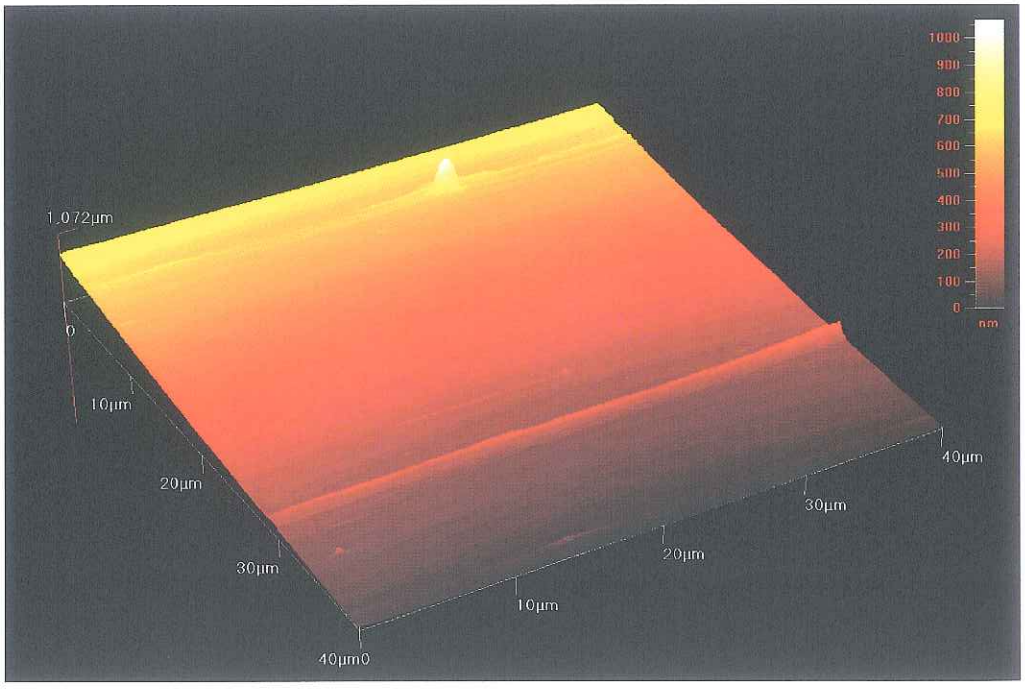
Piren etiketli polimer ile yapılan UV-görünür bölge çalışmalarında elde edilen sonuçlarda dalga tepeleri, 325-340 nm dalga boylarında gözlenmiştir [136,142,143]. İnce filmlerinin soğurma oranlarının dönüş hızına bağımlı olduğu görülmüştür. Bu sonuç soğurma ve alttaş dönme hızının ilişkisi $A \sim \omega^{-y}$ olacak şekilde bir önceki kısımda PS1 polimeri için bulunan ile benzerdir.

3.2.8.2 PS2 Maddesinin Atomik Kuvvet Mikroskopisi Sonuçları

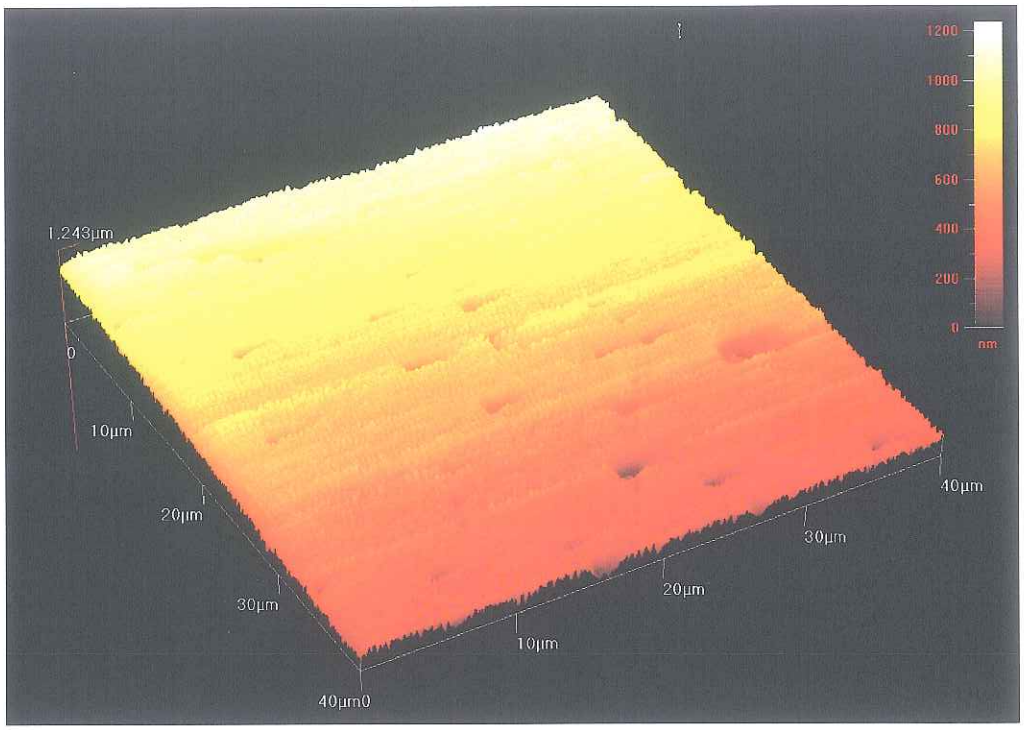
PS2 maddesi 0.2 mg ml^{-1} konsantrasyonunda hazırlanarak SK ince film tekniği ile cam yüzeyler üzerine 1000 rpm, 2000 rpm ve 3000 rpm hızlarında kaplandı ve AFM görüntüleri alındı. Alınan AFM görüntüleri Şekil 3.79, Şekil 3.80 ve Şekil 3.81'de verilmiştir.



Şekil 3.79: SK ile 1000 rpm hızında üretilen PS2 ince film AFM görüntüsü.



Şekil 3.80: SK ile 2000 rpm hızında üretilen PS2 ince film AFM görüntüsü.



Şekil 3.81: SK ile 3000 rpm hızında üretilen PS2 ince film AFM görüntüsü.

AFM görüntüleri incelendiğinde, PS2 molekülleri, farklı hızlarda cam yüzey üzerine düzenli olarak transfer edilememesine rağmen spin kaplama yöntemi ile ince film üretimi gerçekleşmiştir. AFM görüntülerine göre ince filmin cam yüzey üzerinde düzensiz bir şekilde bulunan kümelenmiş polimer grupları, gözenekli yapılar ve tepecikler görülmektedir. AFM'de gözlemlenen bu gözenekli yapılar gaz sensör üretiminde, kullanılan gazların ince film içerisine daha iyi difüz etmesini sağlar. Üretilen ince filmlerde yüzey pürüzlülüğü yani filmin morfolojisi sensör performansını desteklemektedir. Üretilen filmlerde oluşan büyük gözeneklerin avantajı; nano partikülün artmasıyla nano yüzeyli yapı sayesinde gaz buharlarının etkileşmesi daha fazla olduğundan, gaz sensörü uygulamalarında verimliliği arttırmasıdır. PS2 maddesinin AFM görüntülerine ait detaylar Tablo 3.20'de verilmiştir.

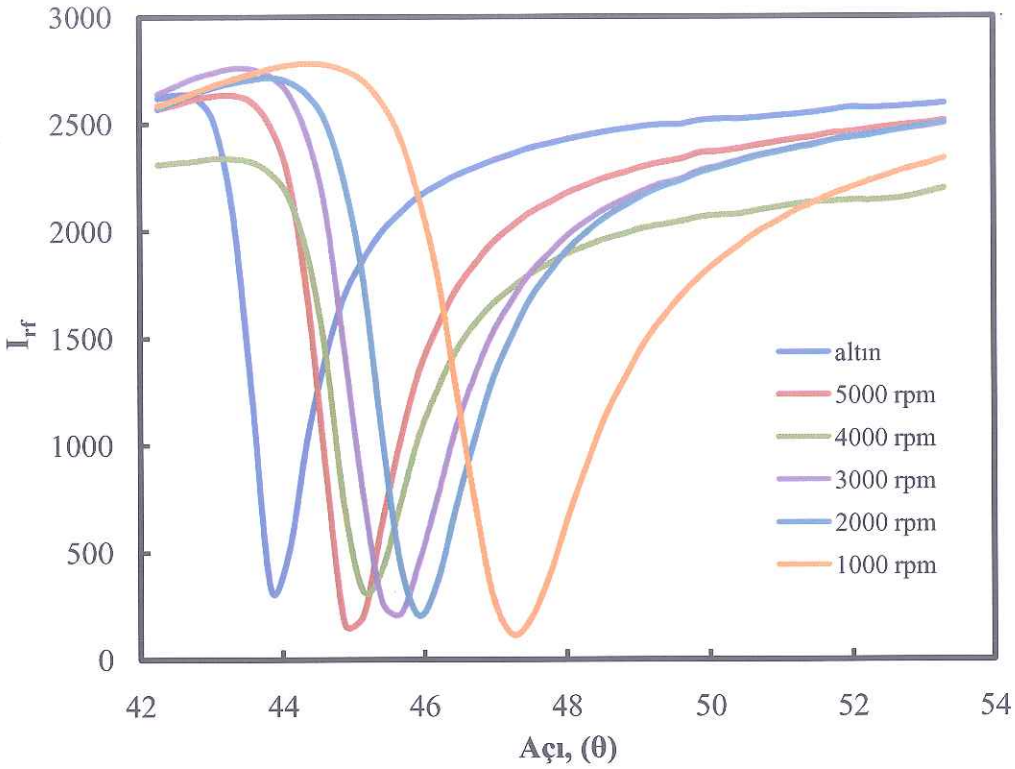
Tablo 3.20: AFM görüntülerine ait detaylar.

Dönüş hızı (rpm)	Tarama Alanı (μm x μm)	Yüzey yükseklik dağılım aralığı (nm)	Yüzey yükseklik dağılımına ait pik değeri (nm)	RMS değeri (nm)
1000	40x40	100-250	770.50	511.20
2000	40x40	150-270	659.70	247.70
3000	40x40	90-250	320.70	202.50

PS2 maddesine ait veriler incelendiğinde film yüksekliğinin 1000 rpm için ortalama değeri 770.50 nm olup, değişiminin 100 - 250 nm aralığında olduğu görülmektedir. RMS değeri 511.20 nm olarak bulunmuştur. AFM görüntülerinden elde edilen Tablo 3.20'deki veriler doğrultusunda dönme hızı arttıkça yüzey yükseklik dağılım aralığının ve RMS değerinin lineer olarak azaldığı gözlemlenmiştir. Bunun nedeni, cam yüzey üzerine kaplanan PS2 maddesinin hız arttıkça transfer oranının da düşmesidir ki bu da yüzey pürüzlülüğünün azalması ile sonuçlanır.

3.2.8.3 PS2 Maddesinin Yüzey Plazma Rezonans Sistemi ile Alınan Ölçümleri

SK tekniği ile kaplanmış filmler altın kaplanmış cam yüzey üzerine transfer edilmiş ve 1000-5000 rpm hızlarında PS2 filmlerine ait SPR spektrumları alınmış ve Şekil 3.82'de verilmiştir. PS2 maddesine ait kalınlık hesabı Winspall programı yardımıyla yapılmış ve altın yüzeyin kalınlığı 50.1 nm ve ince film kaplı tabakanın kalınlığı da ortalama 10.9 nm olarak hesaplanmıştır.

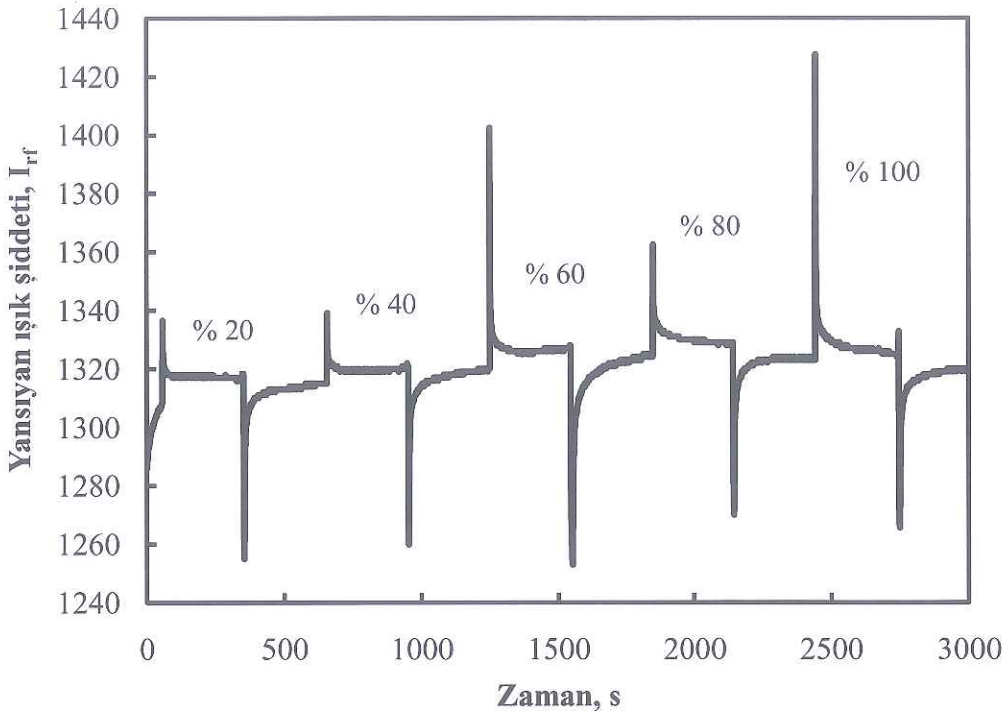


Şekil 3.82: Spin kaplama yöntemine göre üretilen filmlerin SPR spektrumu.

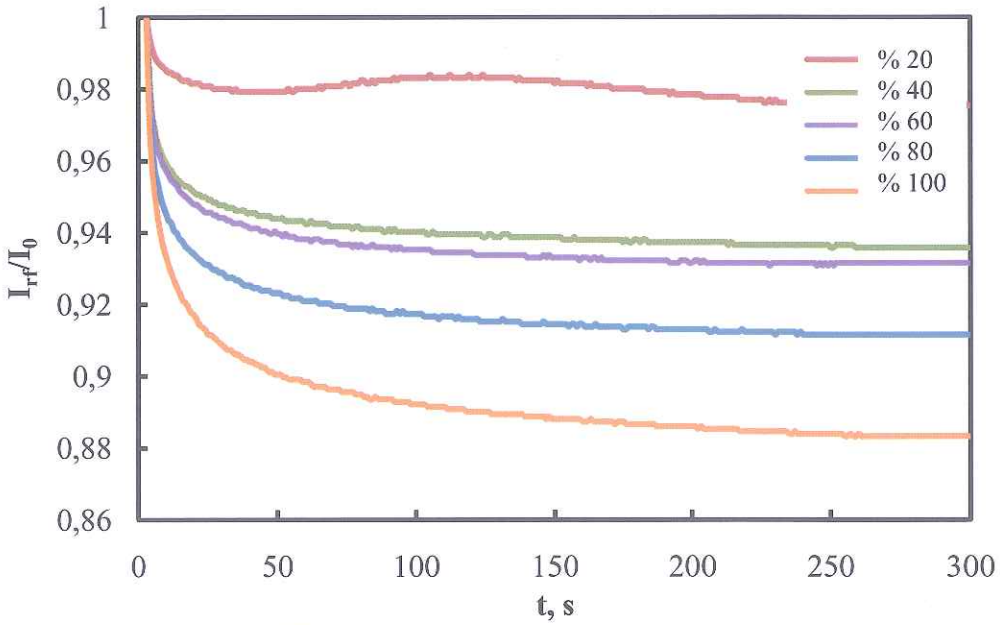
3.2.8.4 PS2 Maddesinin Spin Kaplama İnce Film Üretim Tekniği ile Üretilen İnce Filmlerinin Gaz Etkileşmelerinin İncelenmesi

SK ince film üretme tekniği ile 2000 rpm hızında film üretilen ve PS2 maddesinin zararlı organik buhar ile etkileşmeleri incelenmiştir. Kloroform, benzen, toluen ve etil alkol buharları ile PS2 ince filmi gaz sensör denemelerinde kullanılmıştır.

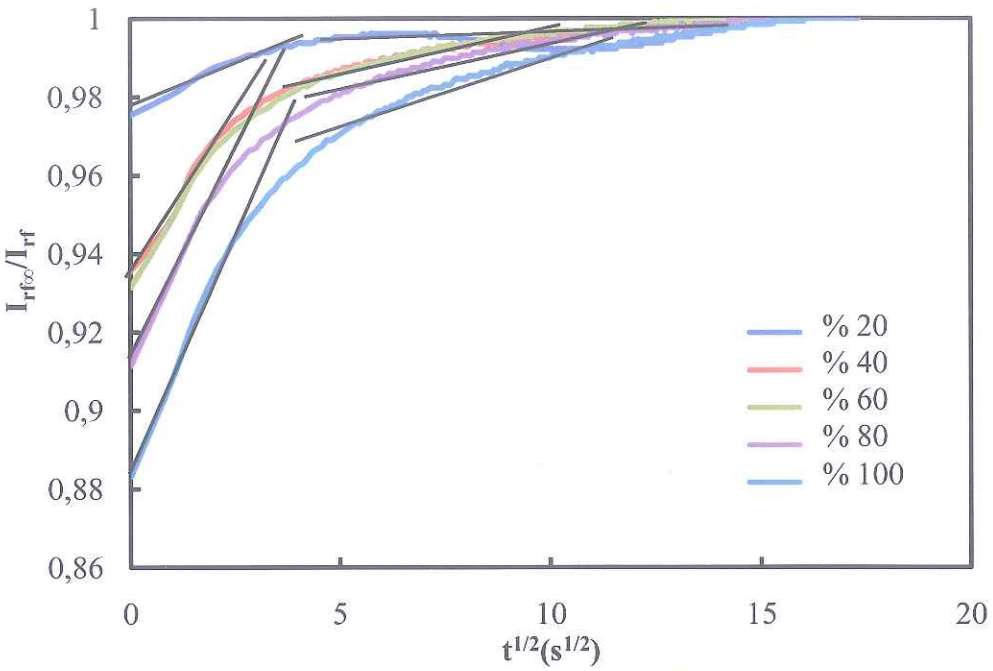
PS2 ince filmlerin toluen buharına olan duyarlılığı SPR kinetik ölçümleri ile incelenmiştir. Şekil 3.83'de verilen grafik, gaz hacmi arttırılarak % 20, % 40, % 60, % 80 ve % 100 gaz ile alınan ölçümleri göstermektedir.



Şekil 3.83: PS2 ince toluen buharı ile etkileşmesi.

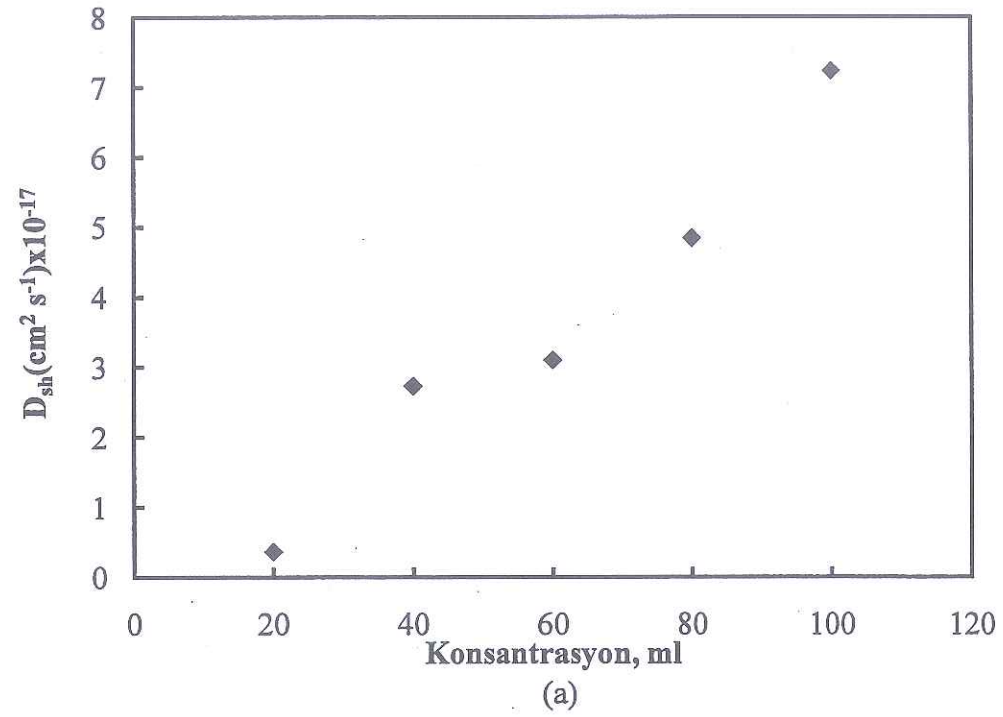


Şekil 3.84: PS2 toluen için zamana karşı ışık şiddeti değişimi grafiği.

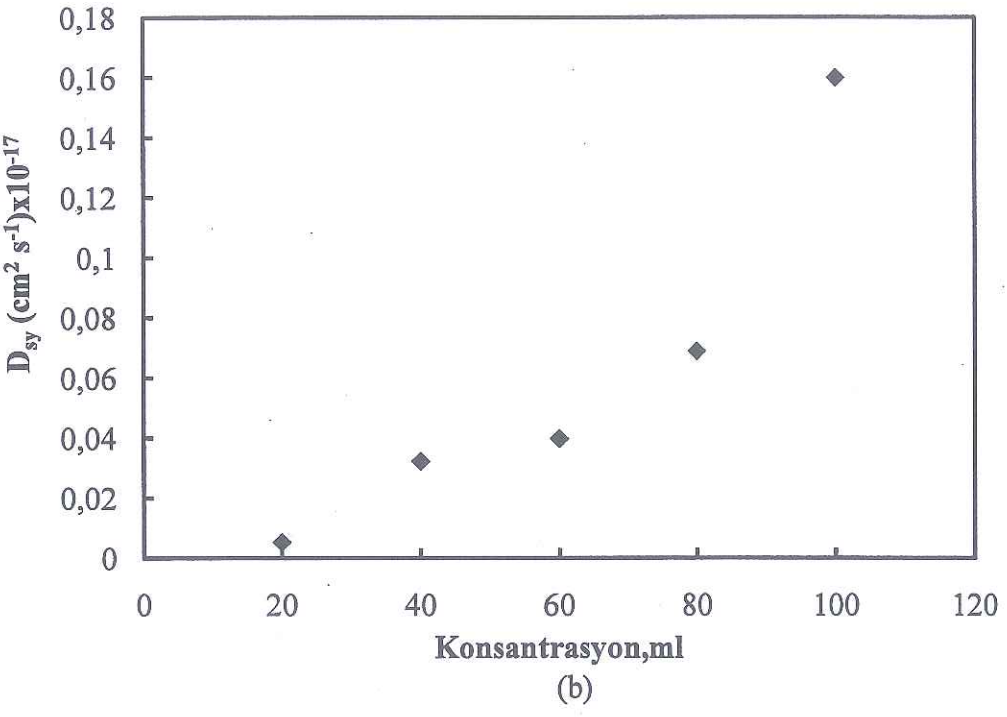


Şekil 3.85: PS2 toluen için zamanın karekökü ne karşı ışık şiddeti değişimi grafiği.

Şekil 3.85'deki elde edilen sonuçlarda da PS1 maddesinde gözlemlenen farklı iki eğim yani iki süreç gözlenmiştir. Hızlı süreç aşamasında kullandığımız etil alkol buharının yüzeye tutunduğu daha sonraki yavaş süreç aşamasında da etil alkol buharının PS2 ince film içerisine nüfuz ettiği gözlenmiştir. Bu iki ayrı süreç için difüzyon katsayısı hesaplanarak Şekil 3.86'da gösterilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 3.86: PS2 ince kloroform buharı ile difüzyon katsayıları (a) hızlı (b) yavaş.

PS2 maddesinin SPR'da farklı gazlarla alınan gaz sensör ölçümlerinde, diğer ölçümlerde olduğu gibi kloroform gazının daha hızlı difüz olduğu gözlenmiştir. Etil alkolün molar hacminin kloroformdan daha düşük olmasına rağmen difüzyon katsayısı daha düşük bulunmuştur. Düşük molar hacme sahip moleküllerin daha iyi

difüz olduğu bilinmesine karşın, etil alkolün viskozitesi kloroforma göre daha yüksek olduğundan, ince film içerisine difüzyonu yavaş gerçekleşmiştir [127]. PS2 maddesine ait difüzyon katsayıları Tablo 3.21 (a)'da hızlı sürece ait, (b)'de ise yavaş sürece ait olan hesaplamalar verilmiştir.

Tablo 3.21: PS2 farklı gazlar için difüzyon katsayıları (a) hızlı (b) yavaş.

d (kalınlık) nm	Gaz %	D_{sh}-Kloroform ($cm^2\ s^{-1}$)x10^{-17}	D_{sh}-Benzen ($cm^2\ s^{-1}$)x10^{-17}	D_{sh}-Toluen ($cm^2\ s^{-1}$)x10^{-17}	D_{sh}-Etil alkol ($cm^2\ s^{-1}$)x10^{-17}
10.9	20	1.13	1.23	0.36	0.01
	40	3.59	3.89	2.73	0.25
	60	15.26	11.48	3.10	0.41
	80	17.48	12.65	4.84	0.56
	100	58.66	45.48	7.22	6.15

(a)

d (kalınlık) nm	Gaz %	D_{sy}-Kloroform ($cm^2\ s^{-1}$)x10^{-17}	D_{sy}-Benzen ($cm^2\ s^{-1}$)x10^{-17}	D_{sy}-Toluen ($cm^2\ s^{-1}$)x10^{-17}	D_{sy}-Etil alkol ($cm^2\ s^{-1}$)x10^{-17}
10.9	20	0.04	0.012	0.053	0.0002
	40	0.11	0.080	0.032	0.0002
	60	0.23	0.710	0.039	0.0006
	80	0.80	1.060	0.068	0.0019
	100	1.85	1.160	0.159	0.0049

(b)

3.3 Langmuir-Blodgett İnce Film Yöntemiyle Elde Edilen PS3 İnce Filmlerine Ait Deneysel Veriler

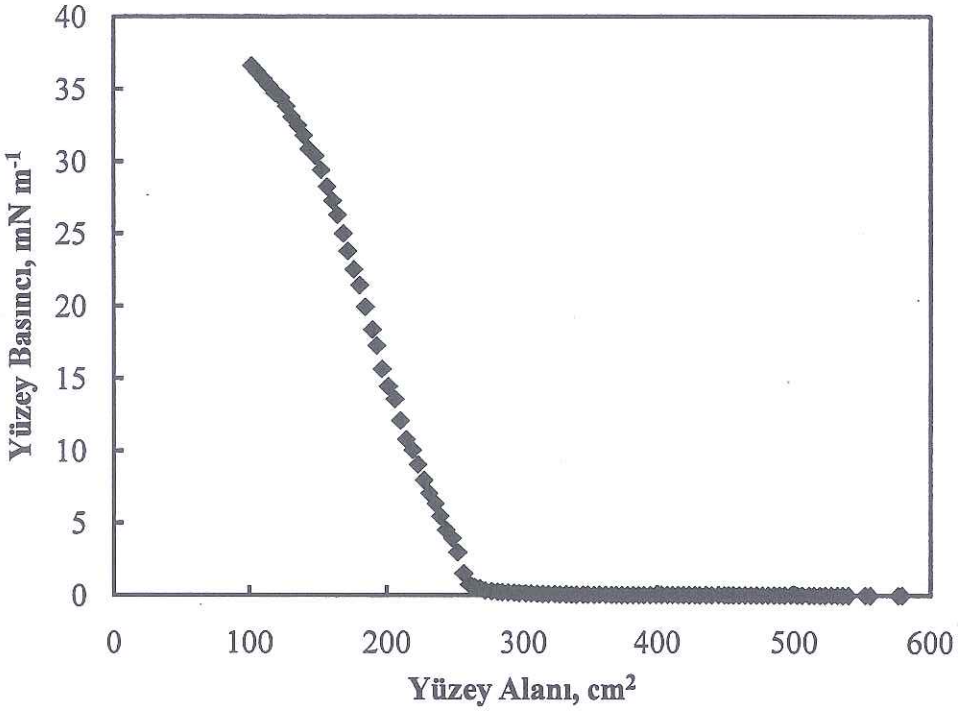
3.3.1 PS3 Maddesinin İzoterm Grafiği

PS3 maddesi kullanılarak Tablo 3.22'de belirtilen oranlarda çözelti hazırlandı ve bu çözelti kullanılarak bu moleküllerin su yüzeyindeki davranışları incelendi.

Tablo 3.22: Çözelti bilgileri.

Kullanılan madde	Molekül ağırlığı (g/ mol)	Kullanılan çözücü	Madde miktarı (mg)	Çözücü miktarı (ml)	Konsantrasyon Oranı (mg/ml)
PS3	9600	Kloroform	~ 2.0	~ 10	~ 0.20

Şekil 3.87'de verilen izoterm grafiği, Bölüm 3.1'de anlatılan şekilde elde edilmiş ve PS3 maddesine ait yüzey davranışları Tablo 3.23'de özetlenmiştir.



Şekil 3.87: PS3 maddesine ait izoterm grafiği.

Tablo 3.23: İzoterm grafiğine ait detaylar.

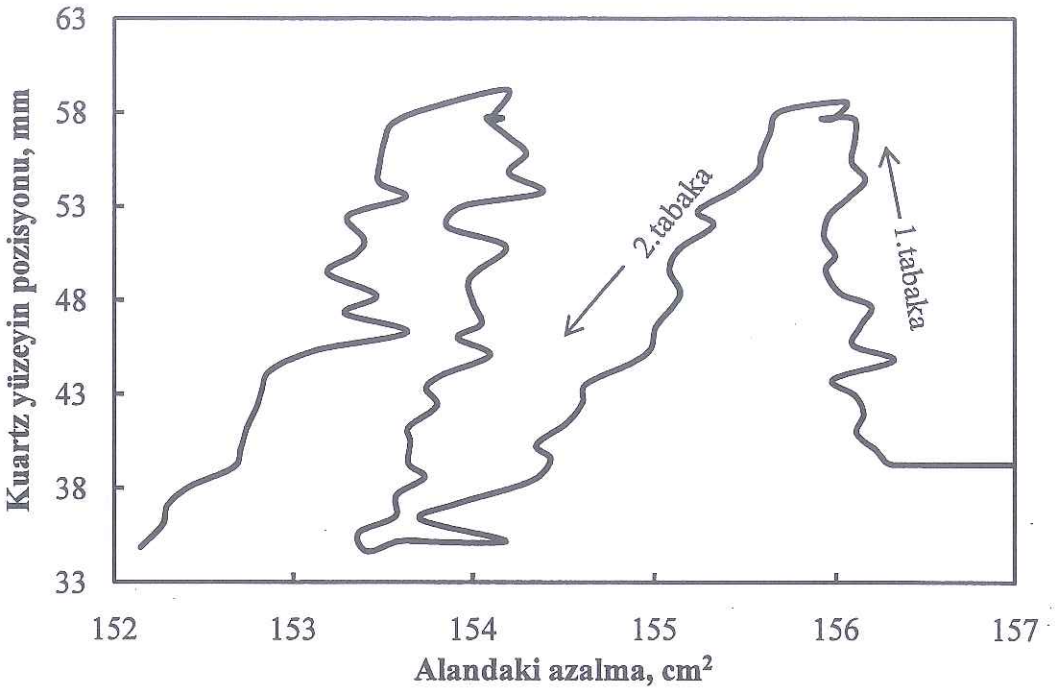
PS3	Gaz fazı	Sıvı faz	Katı faz	Dağılma
Yüzey Basıncı ($mN\ m^{-1}$)	~ 0-1	~ 1-18	~ 18-26	> 26
Yüzey Alanı (cm^2)	~ 600-256	~ 256-187	~ 187-142	< 142

Şekil 3.87'de PS3 maddesi için LB ince film üretimi 18-26 $mN\ m^{-1}$ yüzey basınç değerleri arasındaki katı faz aralığında gerçekleştirilmektedir. PS3 maddesi kullanılarak LB ince filmleri, 22 $mN\ m^{-1}$ yüzey basınç değerinde üretilmiştir. İncelenen literatürlerde polimer ve polistiren maddeleri için yüzey basınç değeri 10-30 $mN\ m^{-1}$ değerleri arasında bulunmuştur [137,138]. İzoterm grafiğinden elde edilen sonuçlar, PS3 maddesinin su yüzeyinde organize olabileceğini göstermiş ve uygun bir yüzey basınç değeri 22 $mN\ m^{-1}$ seçilerek katı bir yüzeye ince tabaka halinde transfer işlemi gerçekleştirilmiştir.

İzoterm grafiği kullanılarak, her bir molekül başına düşen yüzey alanı Eşitlik (2.1) yardımıyla hesaplanmış ve elde edilen veriler Tablo 3.24'de gösterilmiştir.

Tablo 3.24: PS3 maddesinin Langmuir özellikleri ve molekül başına düşen alan grafiğine ait detaylar.

PS3	Gaz fazı	Sıvı faz	Katı faz	Dağılma
Yüzey Basıncı ($mN\ m^{-1}$)	~ 0-1	~ 1-18	~ 18-26	> 26
Molekül başına düşen alan (nm^2)	~ 12-6	~ 6.3-4	~ 4-3.5	< 2.3



Şekil 3.88: Kuartz kristal transfer grafiği.

PS3 maddesi kuartz kristal üzerine 4 tabaka LB ince filmi olarak üretilmiş, LB üretimi esnasında yüzey alanındaki azalmaya ait 4 tabaka transfer grafiği Şekil 3.88'de verilmiştir. Şekil 3.88'deki grafikten gözlenen, 4 tabakanın transferinde yüzey alanında meydana gelen azalma yaklaşık olarak aynıdır ve tabaka sayısı arttıkça da PS3 maddesinin kuartz kristal yüzeye transfer olduğunu göstermektedir.

LB ince film üretim tekniği kullanılarak diğer iki PS türevi gibi PS3 maddesi de X-tipi şeklinde transfer edilerek üretildi. PS3 maddesine ait ilk dört tabaka transfer oranları Tablo 3.25'te verilmiştir.

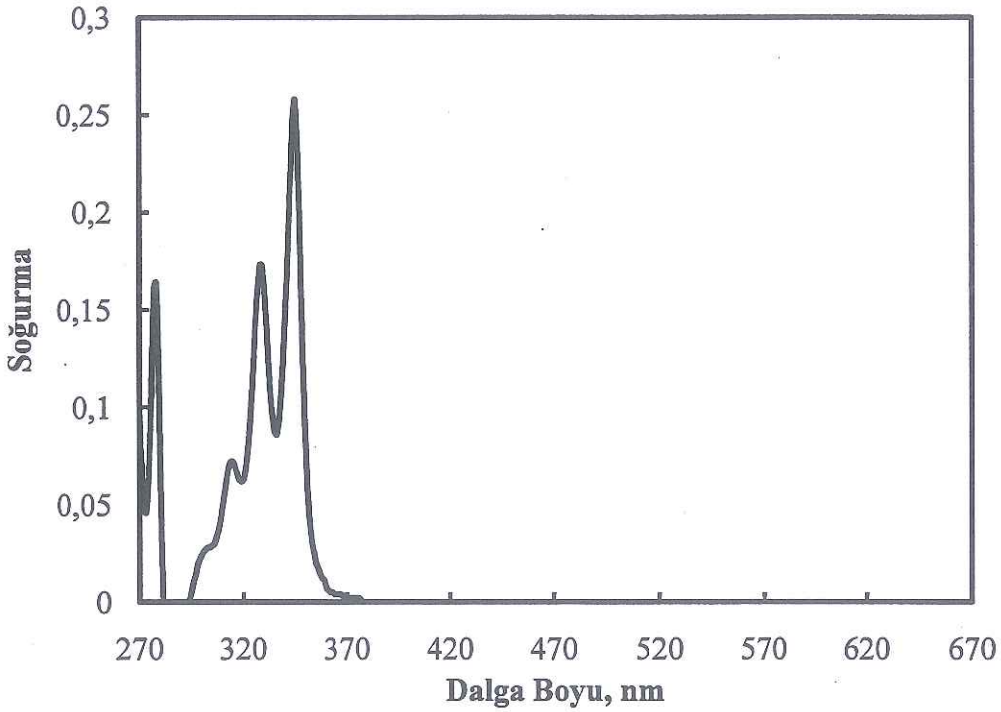
Tablo 3.25: PS3 maddesinin transfer oran yüzdeleri.

Madde	Molekül Ağırlığı	Transfer Oranı (%)			
PS3	9600 g/mol	1. tabaka	2. tabaka	3. tabaka	4. tabaka
		90	82	70	66

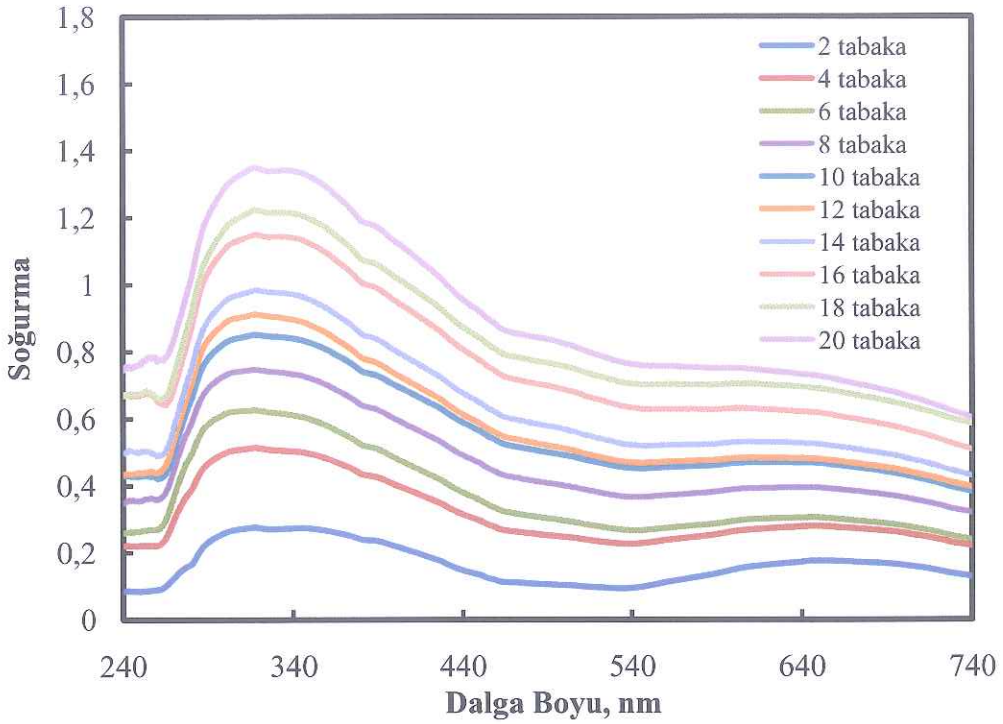
Tablo 3.25'de PS3 maddesinin transfer oranlarının tabaka sayısına bağlı değişimi verilmektedir. Ancak tabaka sayısı arttıkça transfer oranının her madde için düştüğü gözlenen önemli bir sonuçtur. PS3 maddesi molekül ağırlığı en yüksek olan madde olmasından dolayı, alttaş üzerine ince film kaplama gerçekleştirilirken diğer PS1 ve PS2'den daha az transfer olmuştur. Alttaş üzerine kaplama esnasında PS3 molekülleri tabaka tabaka kaplanırken zincir sayısının fazlalığından dolayı dağılma gerçekleşmiş ve transfer oranı giderek azalma göstermiştir.

3.3.2 PS3 Maddesinin UV-görünür Spektroskopisi Sonuçları

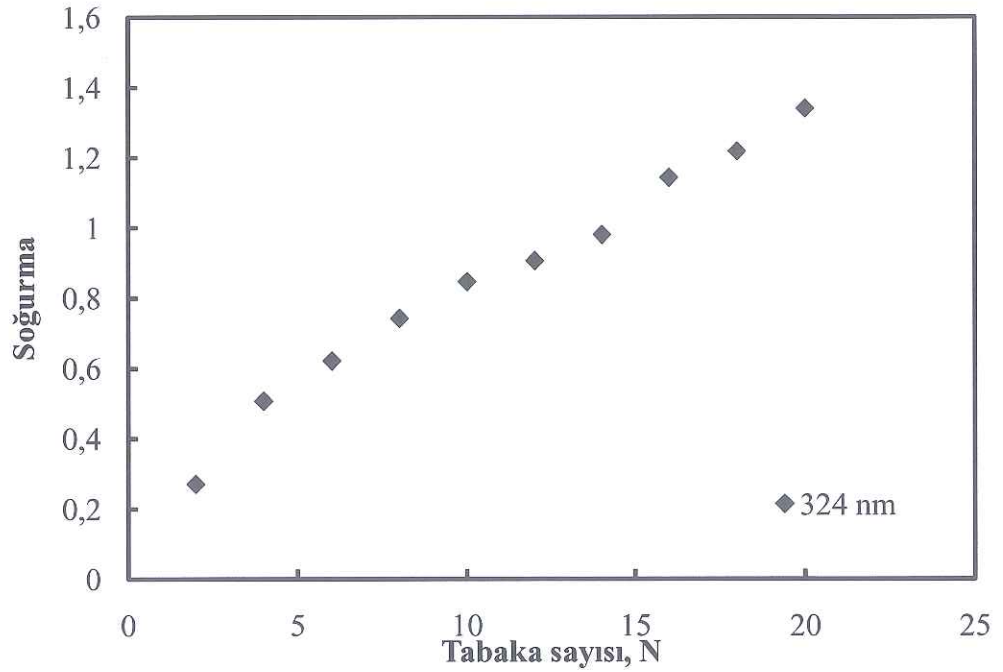
PS3 maddesi ile kuartz cam yüzey üzerine kaplanan LB ince filmlerin karakterizasyonu hakkında bilgi edinmek için kullanılan tekniklerden biri UV-görünür spektroskopisi idi. Kloroform ile hazırlanan PS3 çözeltisinin 100 µl miktarında UV-görünür spektroskopisi elde edilmiş ve Şekil 3.89'da verilmiştir.



Şekil 3.89: PS3 çözeltisine ait UV-görünür spektrumu.



Şekil 3.90: PS3 LB ince filmlerin UV-görünür spektrumları.



Şekil 3.91: PS3 LB ince filmlerin tabaka sayısına bağlı soğurma grafiği.

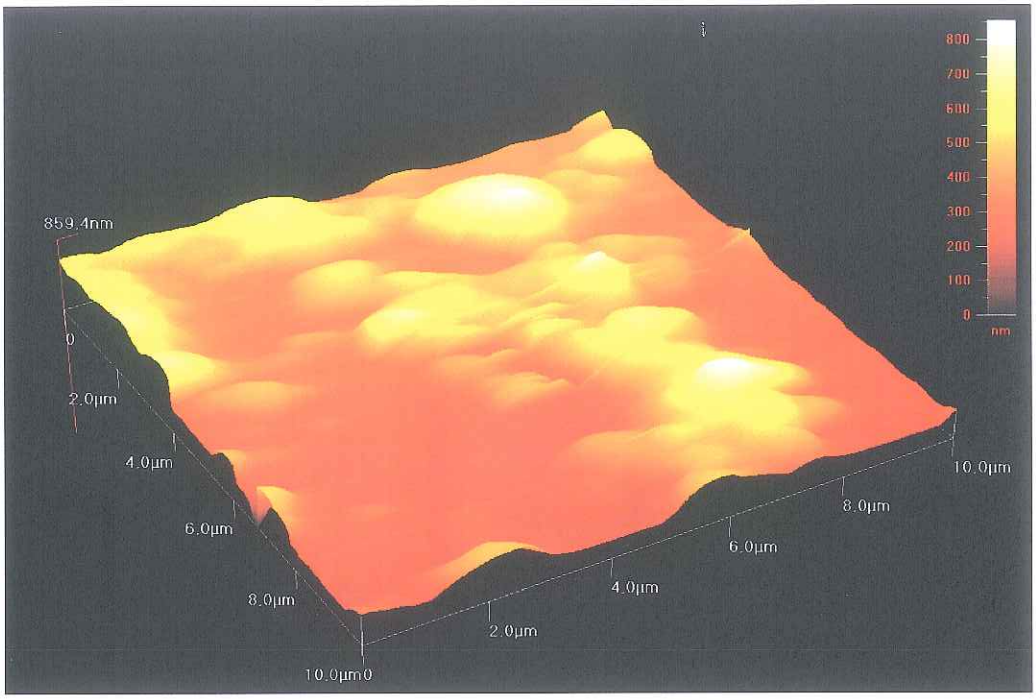
Şekil 3.89'da PS3 maddesinin kloroform ile hazırlanan çözeltisinin spektrum verilmiştir. Şekil 3.90'da ise bu maddenin tabaka sayısına bağlı UV-görünür spektrumu gösterilmektedir. Çözeltiden elde edilen spektrumda 327 nm ve 345 nm de pikler gözlenmiştir. Üretilen ince filmlerin spektrumunda ise bu pik 340 nm'de

bulunmaktadır. PS3 molekülü içerisinde soğurmaya neden olan n- π^* ve π-π^* geçişlerinin neden olduğu düşünülmektedir. Ayrıca çözeltinin spektrumundan farklı olarak filmlerde 324 nm civarında bir bant gözlenmiştir. Çözeltide görülen 345 nm ve 327 nm'deki pik filmlerde 324 nm'de gözlenmiştir. Moleküller çözelti içerisindeki dağınık hallerinden film içindeki düzenli hale geldiklerinde aralarındaki moleküler kümelenme sonucu, moleküller arası etkileşmeler artmaktadır. Pikteki bu kaymanın, film oluşumu sırasında moleküller arası etkileşme ile fazla enerji harcanmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

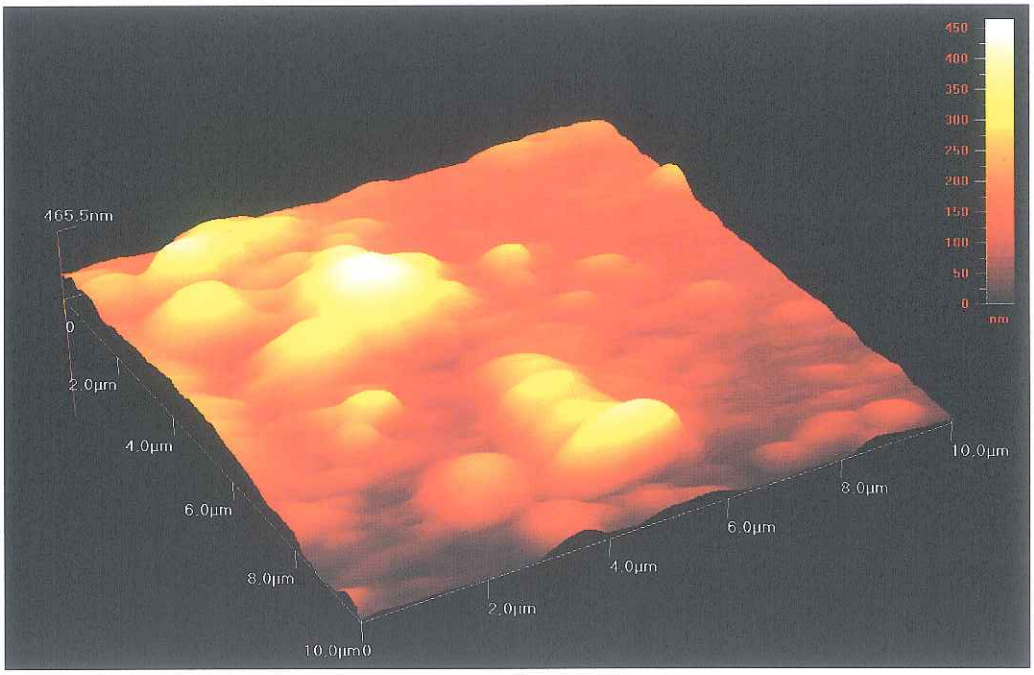
Şekil 3.91'deki grafik 324 nm'de tabaka sayısına bağlı soğurma şiddetlerini göstermektedir. Tabaka sayısı arttıkça soğurmanın da artması çok katlı film üretiminin gerçekleştirildiğinin bir sonucudur.

3.3.3 PS3 Maddesinin Atomik Kuvvet Mikroskopisi ile Alınan Ölçümleri

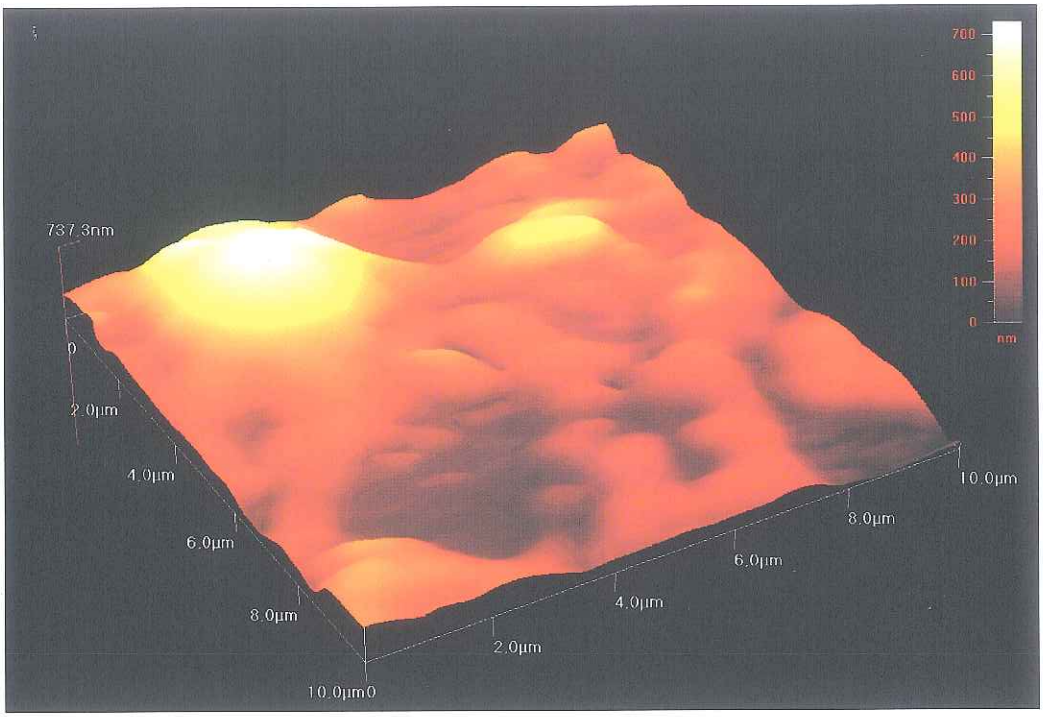
PS3 maddesi kloroform çözücüsü ile 0.2 mg ml^{-1} konsantrasyonunda hazırlanarak LB ince film tekniği ile cam yüzey üzerine 4, 12 ve 20 tabaka olarak üretilmiş ve AFM görüntüleri alınmıştır. Alınan AFM görüntüleri Şekil 3.92, Şekil 3.93 ve Şekil 3.94'de verilmiştir.



Şekil 3.92: 4 tabaka PS3 LB ince film AFM görüntüsü.



Şekil 3.93: 12 tabaka PS3 LB ince film AFM görüntüsü.



Şekil 3.94: 20 tabaka PS3 LB ince film AFM görüntüsü.

AFM görüntüleri incelendiğinde, PS3 molekülleri, ince tabakalar halinde cam yüzey üzerine düzenli olarak transfer edilmiş ve LB film üretimi gerçekleşmiştir. AFM görüntülerine göre, ince filmin cam yüzey üzerinde rastgele dağılmış tepeler şeklinde polimer grupları görülmektedir. Bu etkinin PS3 maddesi katı faz duruma geçerken polimer çözeltisinin birbirleriyle daha fazla etkileşime girdiği için üretilen ince filmlerde büyük tepeler oluşmaktadır. PS3 maddesinin AFM görüntülerine ait detaylar Tablo 3.26'da verilmiştir.

Tablo 3.26: AFM görüntülerine ait detaylar.

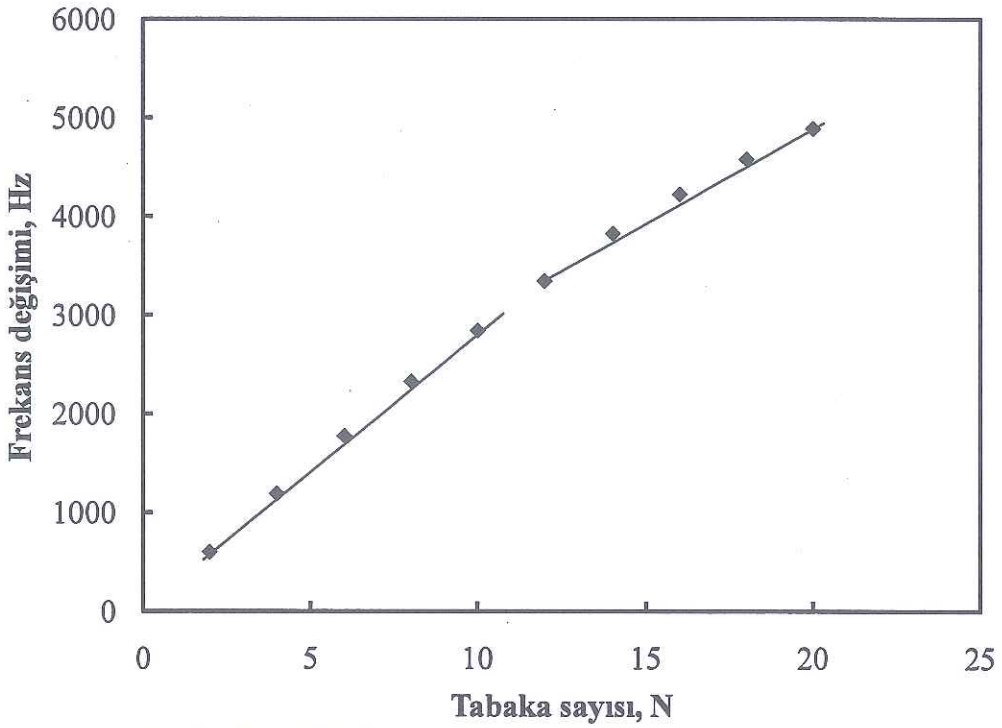
Tabaka sayısı	**Tarama Alanı (μm x μm)**	**Yüzey yükseklik dağılım aralığı (nm)**	**Yüzey yükseklik dağılımına ait pik değeri (nm)**	**RMS değeri (nm)**
4 tabaka	10x10	200-650	405.30	130.00
12 tabaka	10x10	55-200	167.80	83.56
20 tabaka	10x10	100-350	233.00	141.10

PS3 maddesine ait veriler incelendiğinde film yüksekliğinin 4 tabaka için ortalama değeri 405.30 nm olup, değişiminin 200-650 nm aralığında olduğu görülmektedir. RMS değeri 130.00 nm olarak bulunmuştur. PS3 maddesinin tabaka

sayısı artmasına karşılık alınan AFM görüntülerinden elde edilen Tablo 3.27'deki veriler doğrultusunda tabaka sayısı arttıkça yüzey yükseklik dağılım aralığının, yüzey yüksekliğine ait pik değeri ve RMS değerinin lineer bir artış göstermediği ancak yüzey yüksekliğine ait pik değeri ve RMS değerinin 12 ve 20 tabakada lineer arttığı gözlemlenmiştir. PS3 maddesinin 4 tabaka kaplandıktan sonra alınan AFM ölçümleri sonucunda yüzey yüksekliğine ait pik değerinin diğer tabakalara göre daha yüksek çıkmasının nedeni; PS3 maddesinin molekül ağırlığının fazla olması nedeniyle ilk 4 tabakaya yoğun bir şekilde kaplanmıştır ancak tabaka sayısı artıkça PS3 moleküllerinin kaplama esnasında moleküler arası etkileşim arttığından kümelenme gerçekleşmekte ve alttaş üzerine transfer oranı düşmektedir.

3.3.4 PS3 Maddesinin Kuartz Kristal Mikrobalans Yöntemi ile Alınan Ölçümler

LB ince film tekniği kullanılarak 20 tabakaya kadar PS3 maddesi ile ince filmler hazırlanmış ve frekans değişimleri ölçülmüştür. Şekil 3.95, bu değişimleri göstermektedir. Bu verilere göre, PS3 maddeleri de kuartz kristal üzerine transfer olmaktadır.

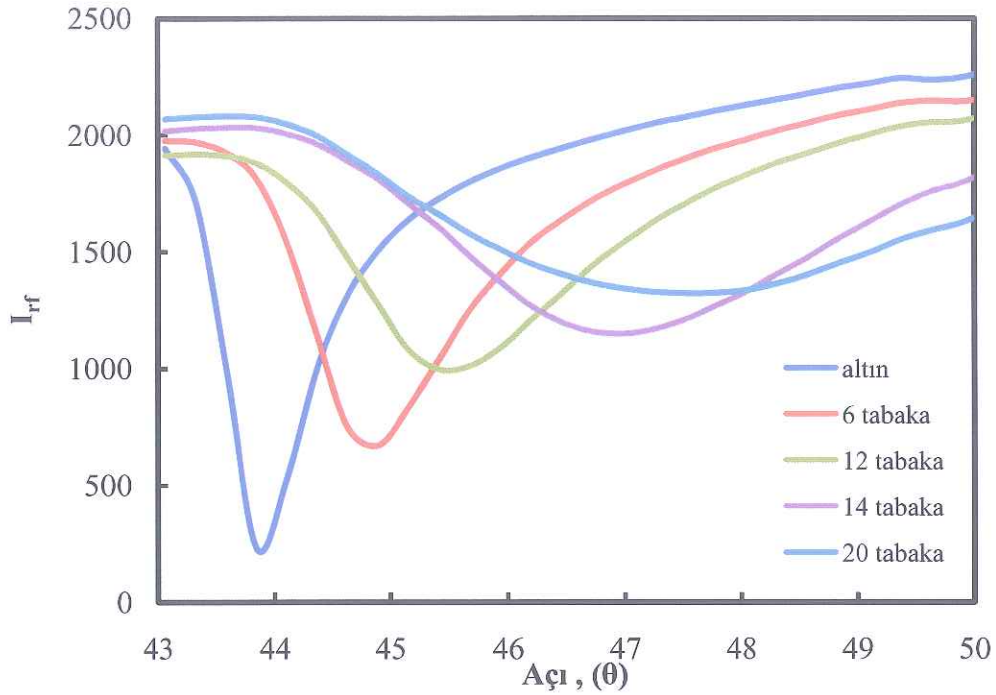


Şekil 3.95: PS3 filmlerinin frekans değişiminin tabaka sayısına göre değişimi.

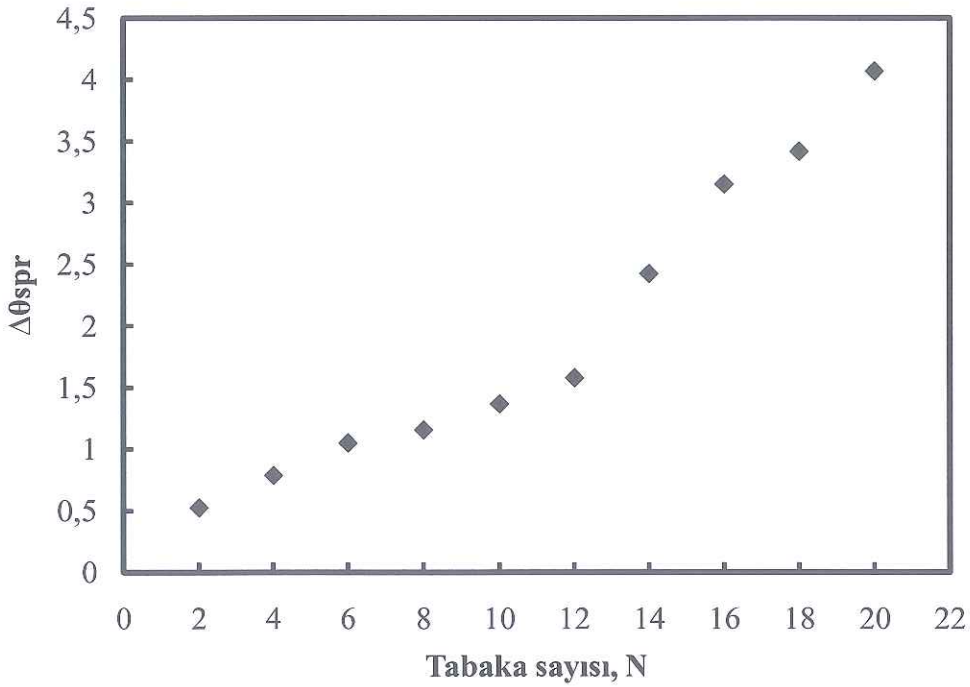
Şekil 3.95'de PS3 maddelerinin ince film üretimi sırasında kuartz kristal üzerine kaplanan her tabakadan sonra rezonans frekansında meydana gelen değişime ait grafik verilmiştir. Bu grafikteki lineer olmayan değişim kuartz kristal üzerine kaplanan her tabakanın aynı kalitede üretilemediği sonucunu doğurur. PS1 ve PS2 LB filminde de gözlemlenen iki faklı lineer eğim, PS3 LB filminde de gözlenmiştir. Şekil 3.95'te 0-10 tabakaları arasındaki eğimden frekans değişimi 281.0 Hz olarak elde edilmiş ve tabaka başına depolanmış madde miktarı ise 10.928 ng olarak hesaplanmıştır. 10-20 tabakaları arasında ikinci eğimden frekans değişimi, 192.1 Hz, depozit olan madde miktarı ise 7471 ng olarak elde edilmiştir. Bir başka söylem ile bu sonuç, kuartz kristal üzerine PS3 madde transferinin azaldığını gösterir ki daha önce bahsedilen transfer oran yüzde değerleriyle uyum içerisindedir.

3.3.5 PS3 Maddesinin Yüzey Plazma Rezonans Sistemi ile Alınan Ölçümleri

Şekil 3.96'da PS3 maddesinin 6, 12, 14 ve 20 tabaka LB ince filmlerine ait SPR ölçümleri görülmektedir. Üretilen LB ince filmlerin tabaka sayısı arttıkça SPR eğrilerinde sağa doğru kaymalar gerçekleşmiştir. X-eksendeki açı değerinin artması LB ince film üretiminin gerçekleştiğini ifade eder. PS1 ve PS2 maddelerinin SPR eğrilerinde de gözlemlenen tabaka sayısı arttıkça, SPR eğrisinin daha yayvan olması durumu, alttaş üzerine kaplanan ince filmin homojenliğini kaybetmesinden kaynaklanmaktadır [106,108]. Molekül ağırlığı en yüksek olan PS3 maddesi için film kaplama esnasında moleküler kümelenmeden dolayı bu değişimin daha fazla gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Tabaka sayısına bağlı açı değişim grafikleri de Şekil 3.97'de gösterilmiştir.



Şekil 3.96: LB tekniğine göre üretilen filmlerin SPR spektrumu.



Şekil 3.97: Tabaka sayısına bağlı açı değişimi grafiği.

Şekil 3.97'de PS3 maddesinin 12 tabakaya kadar olan açı değişimi ile 12 tabakadan sonraki açı değişimleri farklıdır. PS3 ince filmin altın kaplı cam yüzey üzerine 12 tabakadan sonra daha fazla kaplanmıştır. Bunun sebebi, PS3 ince filmi üretimi esnasında molekül ağırlığının da en yüksek olması sonucu, PS3

moleküllerinin zincir uzunluğunun büyüklüğünden, kümelenmiş gruplar oluşturarak kaplanmış olmasıdır.

Şekil 3.96'daki sonuçlara göre alınan SPR spektrumlarının modellemeleri PS1 ve PS2 maddesi için de kullanılan Winspall programı yardımıyla gerçekleştirildi ve üzeri altın kaplı cam alttaşlar üzerine üretilen PS3 LB ince filmlerin kalınlık ve kırıcılık indislerine ait hesaplamalar yapıldı. SPR spektrumu kullanılarak, Winspall modelleme programında altın yüzeyin kalınlığı hesaplandı.

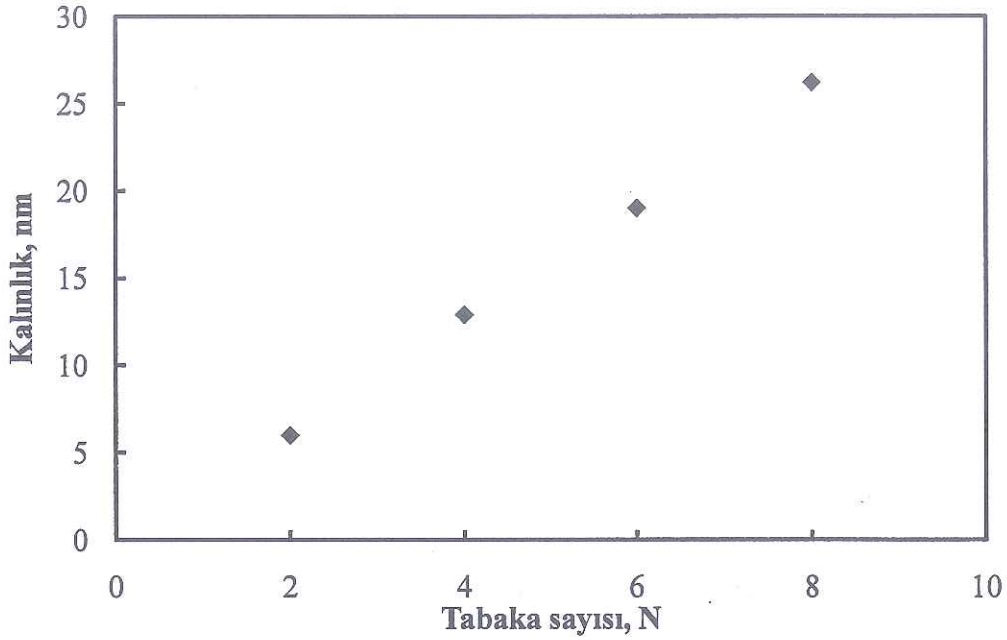
Tablo 3.27: PS3 maddesine ait kalınlık ve kırıcılık indis değerleri.

Tabaka Sayısı	Kalınlık, d (nm)	Kırıcılık indisi, n
2	6.0	1.31
4	12.9	1.48
6	19.0	1.56
8	26.2	1.68

Cam üzerine kaplı altın yüzeyin kalınlığı ~ 500 Å olarak bilinmektedir. Laboratuarımızda yapılan SPR ölçümleri sonucunda bu altın kaplamanın kalınlık değeri 501 Å olarak bulunmuştur. Bu iki sonucun birbiri ile uyumlu olduğu gözlenmiştir.

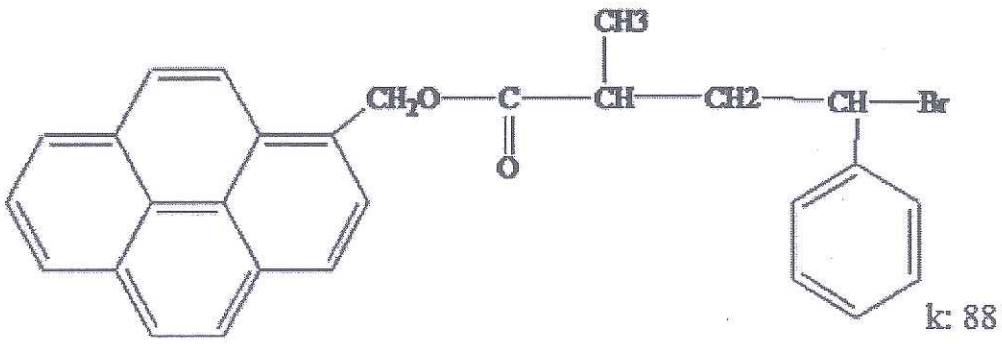
Altın yüzey üzerine kaplanan 4 tabaka PS3 için kalınlığını aynı yöntemle hesapladığımızda 129 Å olarak bulunmuş ve kalınlık ve kırıcılık indis değerleri Tablo 3.27'de verilmiştir. Kırıcılık indis değerleri Winspall programından alınan veriler ve Eşitlik (3.1) yardımıyla hesaplanmıştır. Benzer PS türevleri kullanılarak üretilen ince filmler için kırıcılık indis değerleri 1.4628 [28], 1.5781 [27] ve 1.5820 [129] olarak elde edilmiştir.

Kalınlık değerlerinin tabaka sayısına göre değişimi Şekil 3.98'de verilmiştir. Tek tabakanın kalınlığı, grafiğin eğiminden hesaplanmış ve 3.27 nm bulunmuştur.



Şekil 3.98: Kalınlığın tabaka sayısına göre değişimi.

PS3 (k:88, k: tekrarlanan stiren molekülü) maddesine ait teorik kalınlık hesaplanması için de ChemDraw Office programı kullanılmıştır. Şekil 3.99'da gösterilen PS3 molekül şekli ChemDraw Office programında çizilmiş ve program yardımıyla tek tabaka kalınlığı 34 Å bulunmuştur. Bu sonuçlara göre teorik ve deneysel tek tabaka kalınlık değerinin uyumlu olduğu gözlenmiştir.

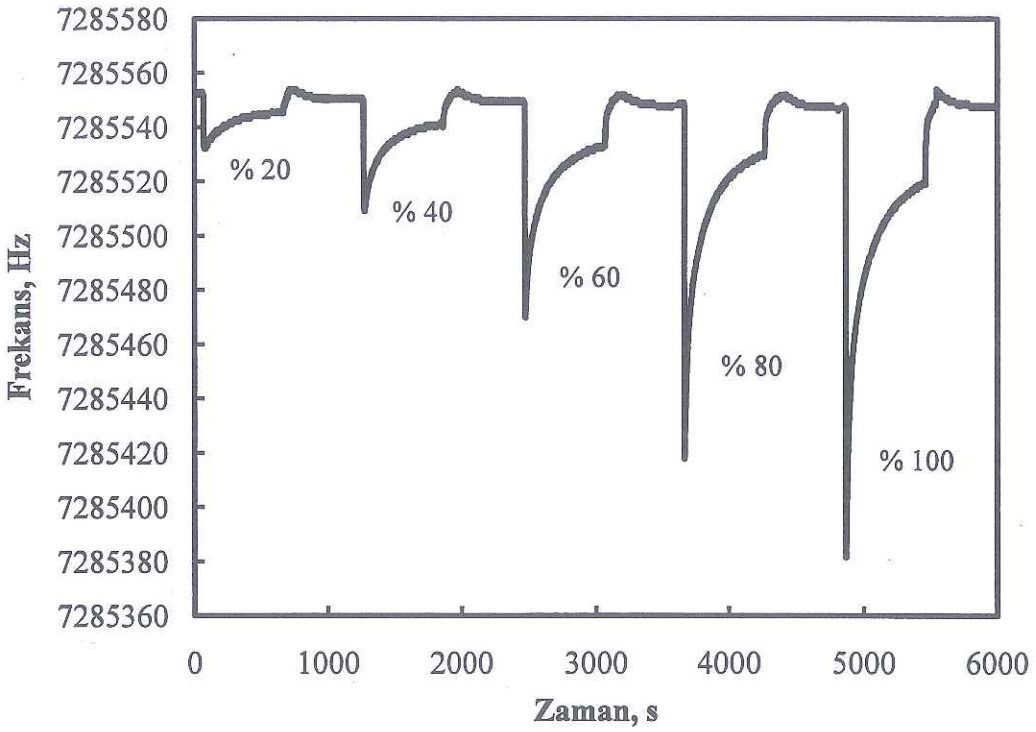


Şekil 3.99: PS3 maddesine ait molekül çizimi.

3.3.6 PS3 Maddesinin Kuartz Kristal Mikrobalans Yöntemi ile Alınan Gaz Ölçümleri

Kuartz kristal üzerine LB ince film üretme tekniği kullanılarak 4 tabaka PS3 maddesi kaplanmış ve PS3 maddesi dört farklı organik buhar için LB gaz sensör ölçümleri yardımıyla elde edilen veriler ve Fick yasası ile difüzyon katsayıları hesaplanmıştır.

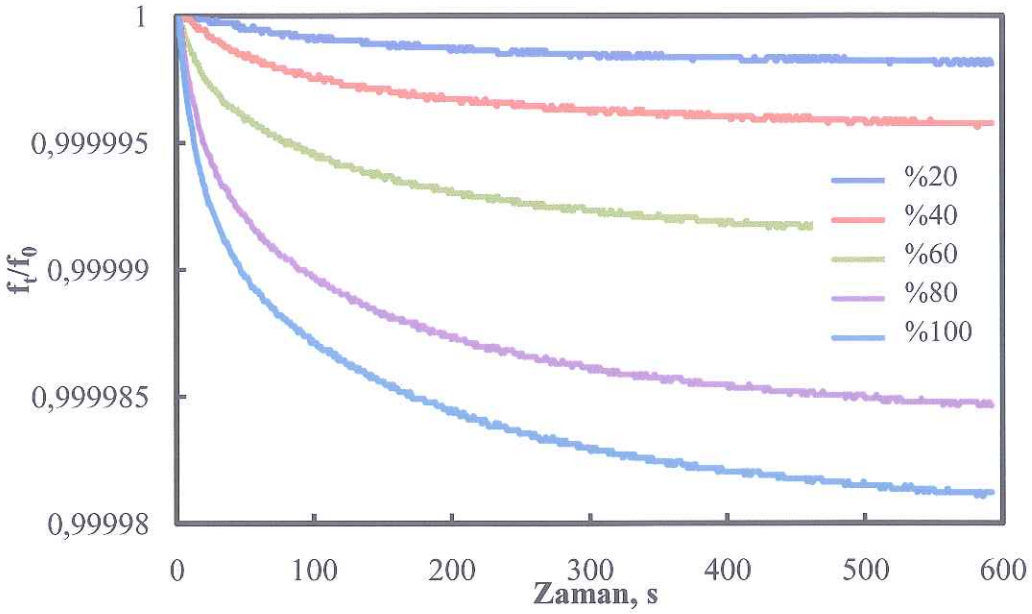
QCM sisteminde değişik gazların etkisiyle frekans değişimleri zamana bağlı olarak 10 dakika ara ile gaz ve hava verilerek elde edildi.



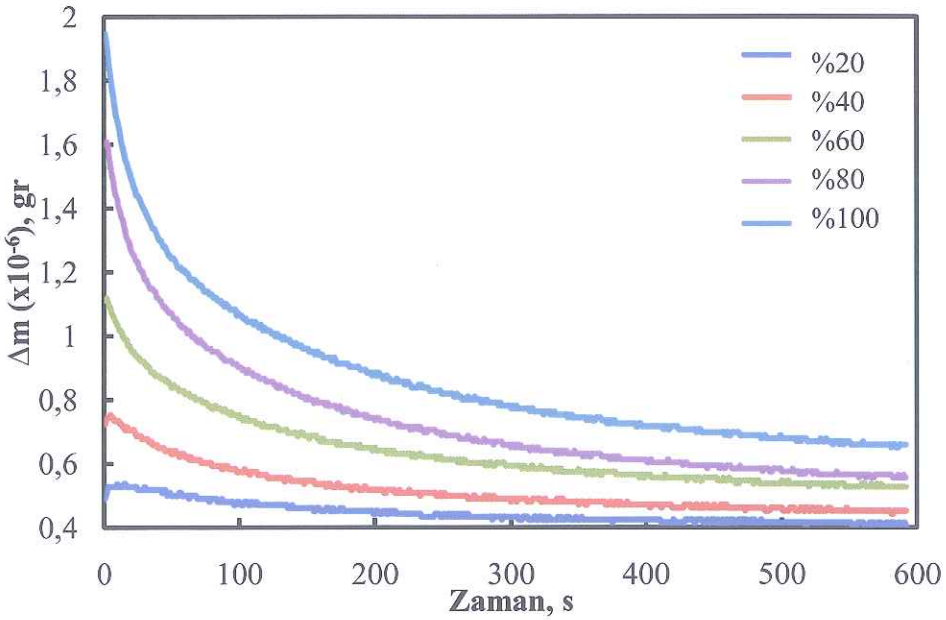
Şekil 3.100: PS3 ince toluen buharı ile etkileşmesi.

Şekil 3.100, PS3 maddesinin toluen buharı ile konsantrasyona bağlı etkileşmesini göstermektedir. Şekil 3.101'de farklı konsantrasyondaki toluen buharına karşı difüzyon süreçleri 1'e normalize edilerek toluen buharının konsantrasyonu arttıkça frekans değişiminin azaldığı gözlenmiştir. Bu davranış, toluen buharının polimer zincirleri içerisine difüz etmesi ile açıklanmaktadır. Şekil 3.101'deki gaz verildiği süreçlerdeki difüzyonlar dikkate alınmış ve Eşitlik (2.11)

kullanılarak zamana karşı kütle değişimi grafiği elde edilmiş ve Şekil 3.102'de verilmiştir.



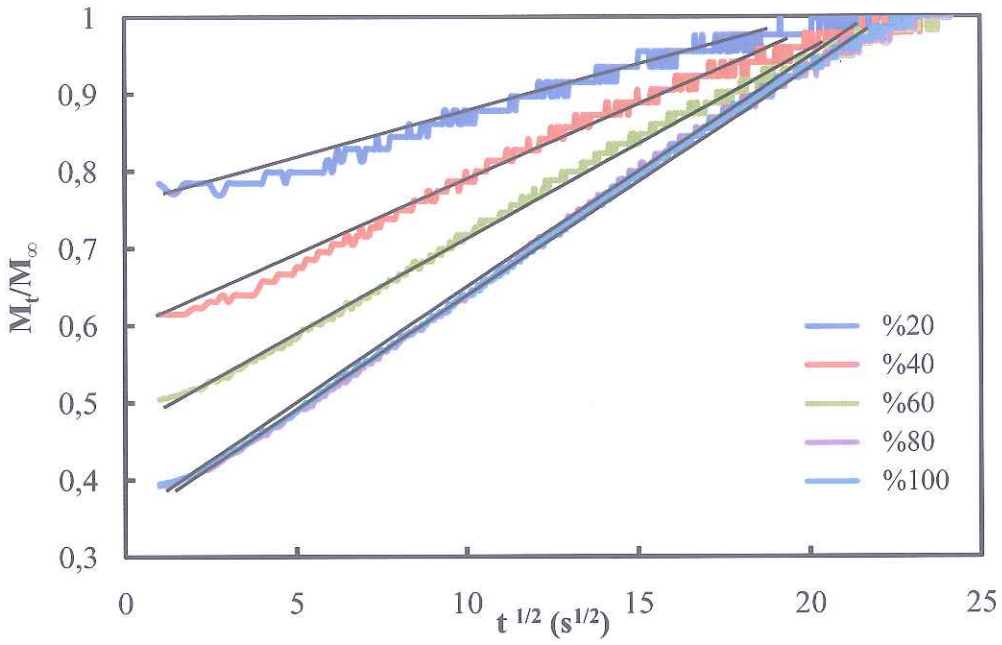
Şekil 3.101: PS3 toluen için zamana karşı frekans grafiği.



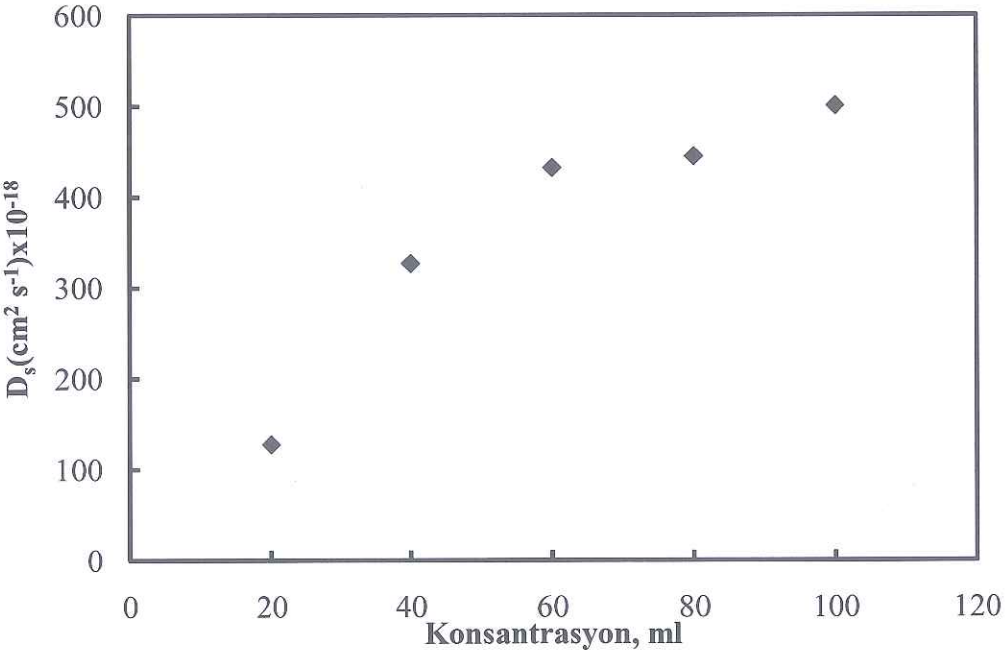
Şekil 3.102: PS3 toluen için zamana karşı kütle değişimi grafiği.

Şekil 3.102'den elde edilen M_∞ verileri ve Eşitlik (2.22) kullanılarak $[M(t)/M(\infty)]$'ın zamanın karekköüne karşı Şekil 3.103'deki grafik elde edilmiş ve bu

grafiğin eğiminden PS3 için toluen buharının farklı konsantrasyonlardaki difüzyon katsayıları hesaplanmıştır.



Şekil 3.103: PS3 toluen için zamanın karekökü ne karşı kütle değişimi grafiği.



Şekil 3.104: PS3 toluen için konsantrasyona göre difüzyon katsayısı.

PS3 maddesinin Tablo 3.28'deki difüzyon katsayısının diğer gazlara göre sayısal hesaplamaları verilmiştir. Etil alkol buharının difüzyon katsayısı diğer gazlarla kıyaslandığında daha düşüktür. Bu da etil alkol buharının PS3 ince filmi ile

etkileşiminin daha yavaş olduğunu göstermektedir. Bu etkileşimin düşük olma sebebinin ürettiğimiz PS3 ince filminin çözünürlük değeri (19 $MPa^{1/2}$) ile etil alkolün çözünürlük değerlerinin (19.4 $MPa^{1/2}$) birbirinden uzak olması ve de etil alkolün viskozitesinin diğer gazlara oranla daha yüksek olmasından dolayı daha yavaş difüz olmaktadır. İncelenen literatürde de benzer sonuçlar gözlemlenmiştir [130].

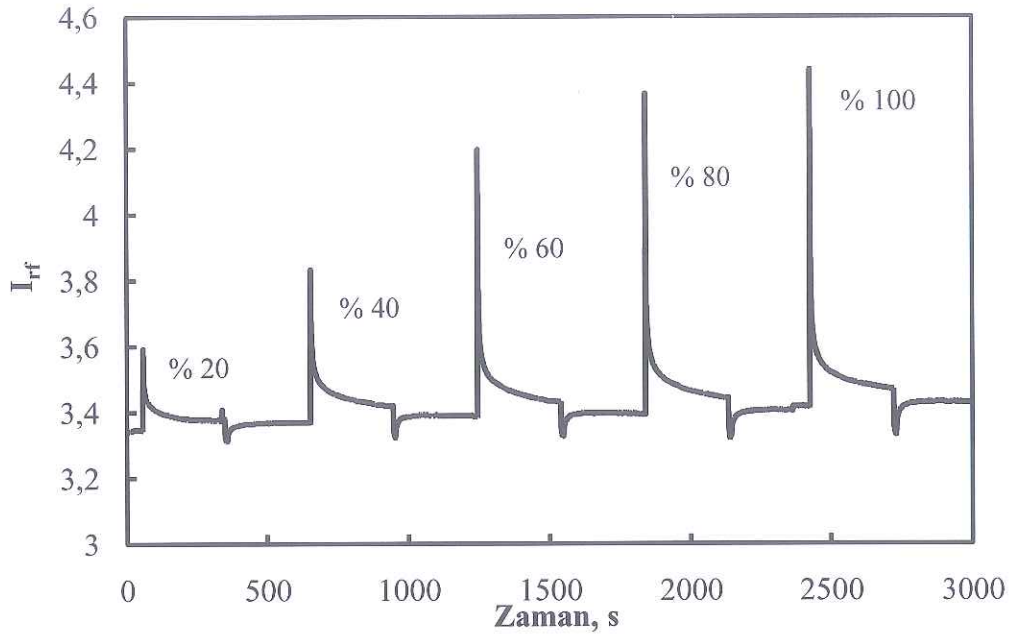
Tablo 3.28: PS3 LB ince filmine ait farklı gazlar için difüzyon katsayıları.

d (kalınlık) nm	Gaz %	D_s-Kloroform $(cm^2\ s^{-1})x10^{-18}$	D_s-Benzen $(cm^2\ s^{-1})x10^{-18}$	D_s-Toluen $(cm^2\ s^{-1})x10^{-18}$	D_s-Etil alkol $(cm^2\ s^{-1})x10^{-18}$
12.9	20	1103.02	294.83	127.61	5.10
	40	1058.46	503.66	326.68	88.61
	60	1078.15	520.70	432.04	163.91
	80	1452.14	486.90	444.65	183.76
	100	1581.15	496.92	500.28	274.50

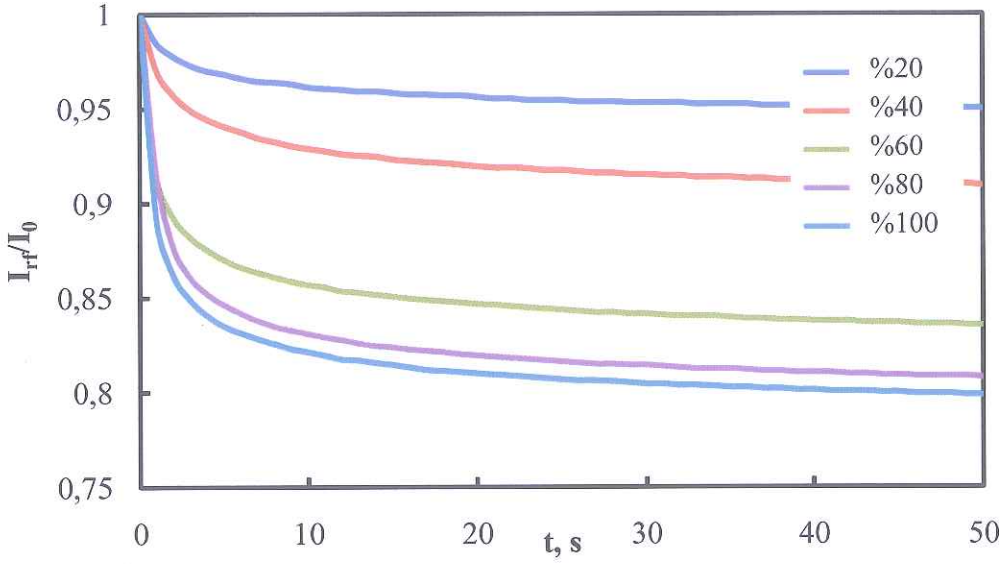
3.3.7 PS3 Maddesinin Yüzey Plazma Rezonans Sistemi ile Alınan Gaz Ölçümleri

Altın kaplı cam yüzey üzerine tek tabaka PS3 maddesi LB ince filmi üretilmiş ve SPR sisteminde gaz ölçümleri alınmıştır. PS3 ince filmlerin toluen, benzen, kloroform ve etil alkol gazlarına olan duyarlılıkları SPR kinetik ölçüm ile incelenmiştir. Gaz ölçümlerinde PS1 ve PS2 için kullanılan parametrelerin aynısı kullanılmıştır.

PS3 maddesinin SPR sisteminde alınan konsantrasyona bağlı gaz ölçüm grafiklerinin yardımıyla farklı gazlar toluen, benzen, kloroform ve etil alkol ile olan etkileşimlerinden ayrı ayrı difüzyon katsayıları hesaplanmıştır. Şekil 3.105'de PS3 ince filminin farklı konsantrasyonlardaki benzen ile etkileşimi verilmiştir.

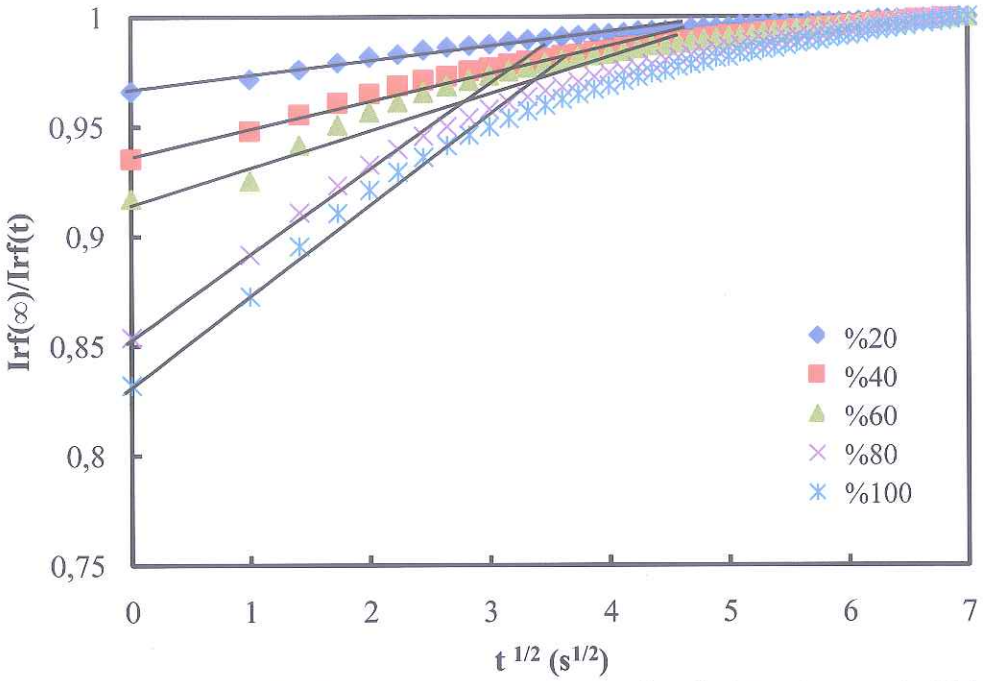


Şekil 3.105: PS3 ince benzen buharı ile etkileşmesi.

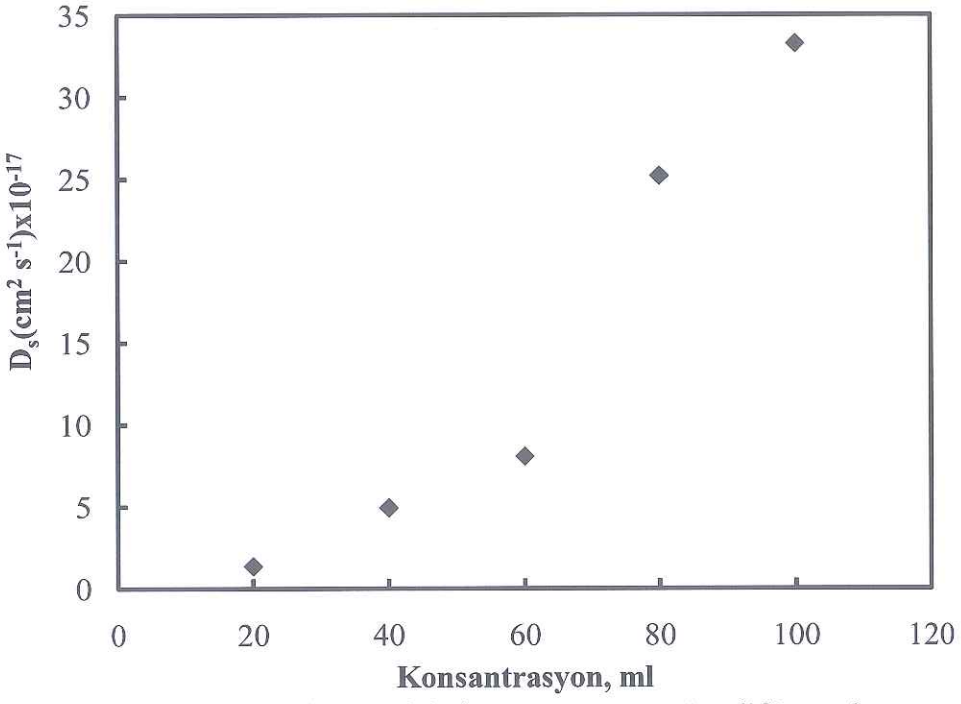


Şekil 3.106: PS3 benzen için zamana karşı ışık şiddeti değişimi grafiği.

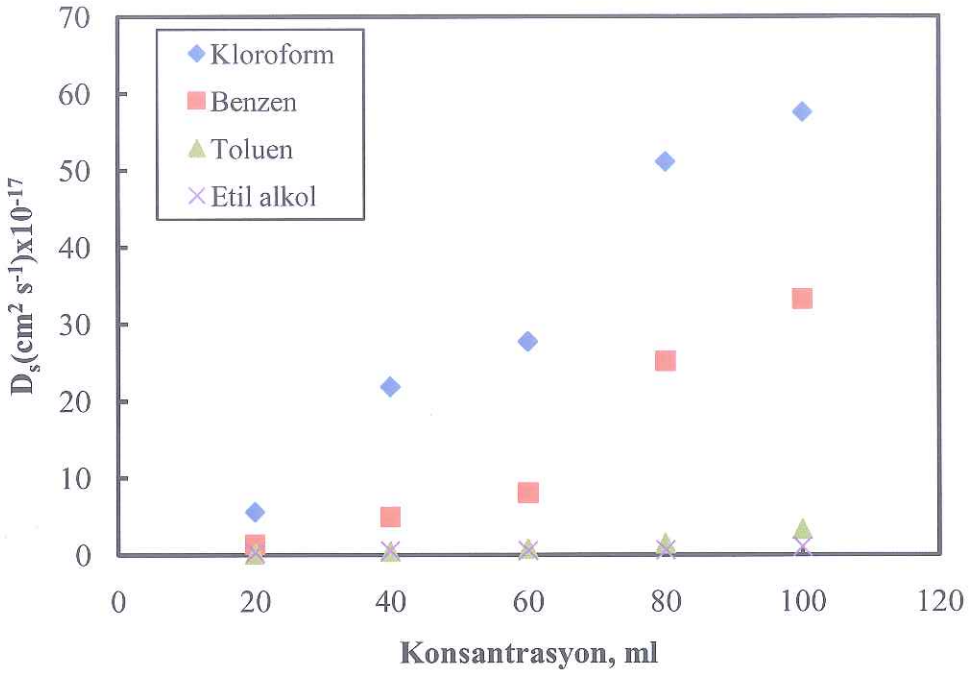
Şekil 3.106'dan elde edilen $I_{rf(\infty)}$ verileri ve Eşitlik (3.2) kullanılarak $[I_{rf(\infty)}/I_{rf(t)}]$'ın zamanın karekköküne karşı grafiği Şekil 3.107 elde edilmiş ve bu grafiğin eğiminden PS3 için benzen buharının farklı konsantrasyonlardaki difüzyon katsayıları hesaplanmıştır. Bu işlemler her bir gaz ve madde için ayrı ayrı uygulanmış ve hesaplanmıştır.



Şekil 3.107: PS3 benzen için zamanın kareköküne karşı ışık şiddeti değişimi grafiği.



Şekil 3.108: PS3 benzen için konsantrasyona göre difüzyon katsayısı.



Şekil 3.109: PS3 için difüzyon katsayıları.

LB tekniği ile altın yüzey üzerine tek tabaka olarak üretilen PS3 maddesinin dört ayrı organik buhar ile etkileşimi sonucunda, Tablo 3.29'da difüzyon katsayısı hesaplamaları verilmiştir. PS3 ince filmi kloroform buharına karşı fazla duyarlılık göstermiştir. Buna karşılık etil alkol buharının duyarlılığı yani difüzyonu diğer gazlarla kıyaslandığında daha düşüktür. Bu da etil alkol buharının PS3 ince filmi ile etkileşiminin daha yavaş gerçekleştiğini göstermektedir. Bu etkileşimin düşük olma sebebi, üretilen PS3 ince filminin çözünürlük değeri (19 $MPa^{1/2}$) ile etil alkolün çözürlük değerlerinin (19.4 $MPa^{1/2}$) birbirinden uzak olmasıdır [130]. Etil alkol difüzyonunu etkileyen diğer parametreler ise, Tablo 3.8'de verilen etil alkolün viskozite değerinin yüksek olması ve aynı zamanda kırıcılık indis değerinin de polistiren molekülünün kırıcılık indis değerinden düşük olmasıdır.

Tablo 3.29: PS3 farklı gazlar için difüzyon katsayıları.

d (kalınlık) nm	Gaz %	D_s-Kloroform ($cm^2\ s^{-1}$)x10^{-17}	D_s-Benzen ($cm^2\ s^{-1}$)x10^{-17}	D_s-Toluen ($cm^2\ s^{-1}$)x10^{-17}	D_s-Etil alkol ($cm^2\ s^{-1}$)x10^{-17}
3.0	20	5.59	1.36	0.12	0.25
	40	21.85	4.92	0.45	0.48
	60	27.73	8.06	0.82	0.52
	80	51.09	25.18	1.48	0.60
	100	57.53	33.24	3.31	1.04

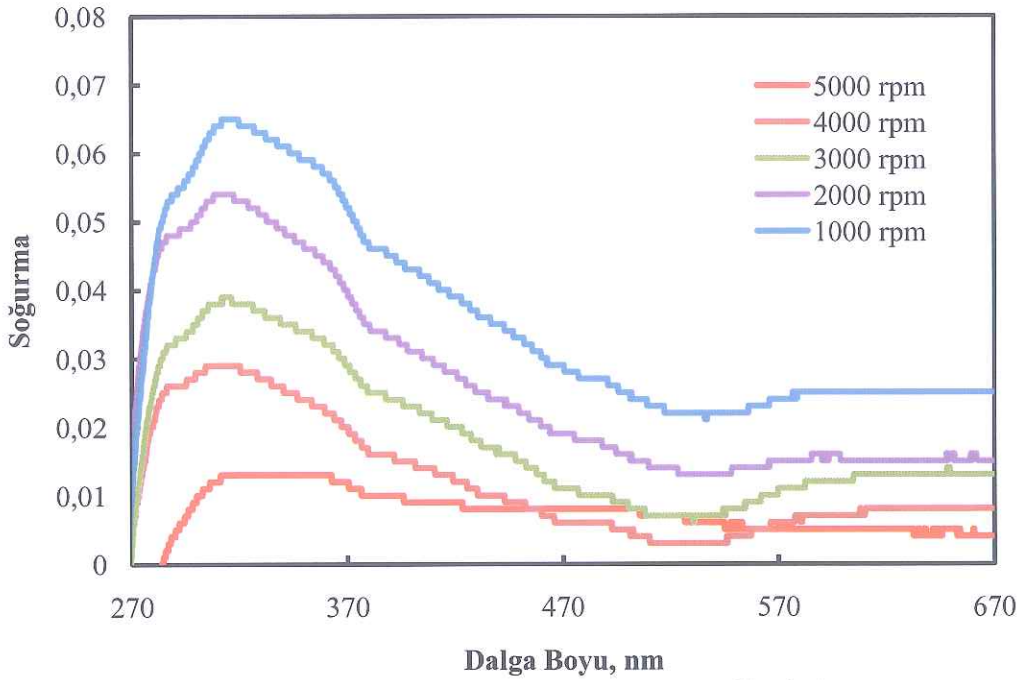
3.3.8 Spin Kaplama Yöntemiyle Üretilen PS3 İnce Filmlerine Ait Deneysel Veriler

SK yöntemi ile ince film kaplama işleminin yapılabilmesi için PS3 maddesi ilk olarak çözelti haline getirildi. Çözelti, 2 mg PS3 ve 10 ml kloroform kullanılarak 0.2 mg ml^{-1} derişiminde hazırlandı. Alttaş temizlemesinde Bölüm 3.1.8'de anlatılan aşamalar tekrar edildi.

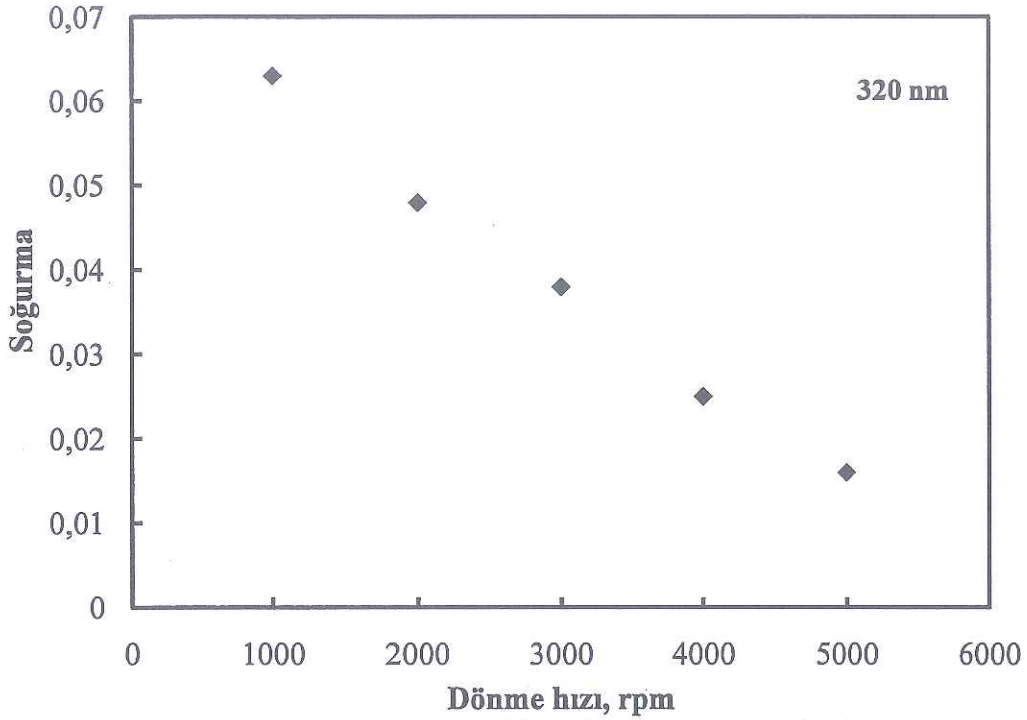
Kaplanacak alttaş spin kaplama sisteminde yerine yerleştirildi ve sistemin dönüş hızı ve süresi ayarlandı. Dönme esnasında alttaşın sabit durmasını sağlamak için vakum sistemi bulunmaktadır. Hız istenen değere ulaştığında hamilton şırınga yardımıyla çözeltinin 200 µl'si dönen alttaş üzerine hızlı bir şekilde boşaltıldı. Çözücünün buharlaşmasıyla birlikte ince film oluşumu gerçekleşti ve sistemin hızı otomatik olarak azaltılarak durduruldu. Bu işlem sonunda yüzey üzerinde ince film kaplama işlemi gerçekleştirildi.

3.3.8.1 PS3 Maddesinin UV-görünür Spektroskopisi Sonuçları

Kuartz cam yüzey üzerine PS3 maddesi ile SK tekniği ile kaplanan ince filmlerin optik özellikleri hakkında UV-görünür spektroskopisi yardımıyla bilgi edinildi. PS3 çözeltisinden 100 µl kullanılarak ilk olarak çözelti UV-görünür spektroskopisi elde edilmiş ve Şekil 3.89'da verilmişti.



Şekil 3.110: Spin kaplama ile üretilen PS3 ince filmlerin UV-görünür spektrumları.



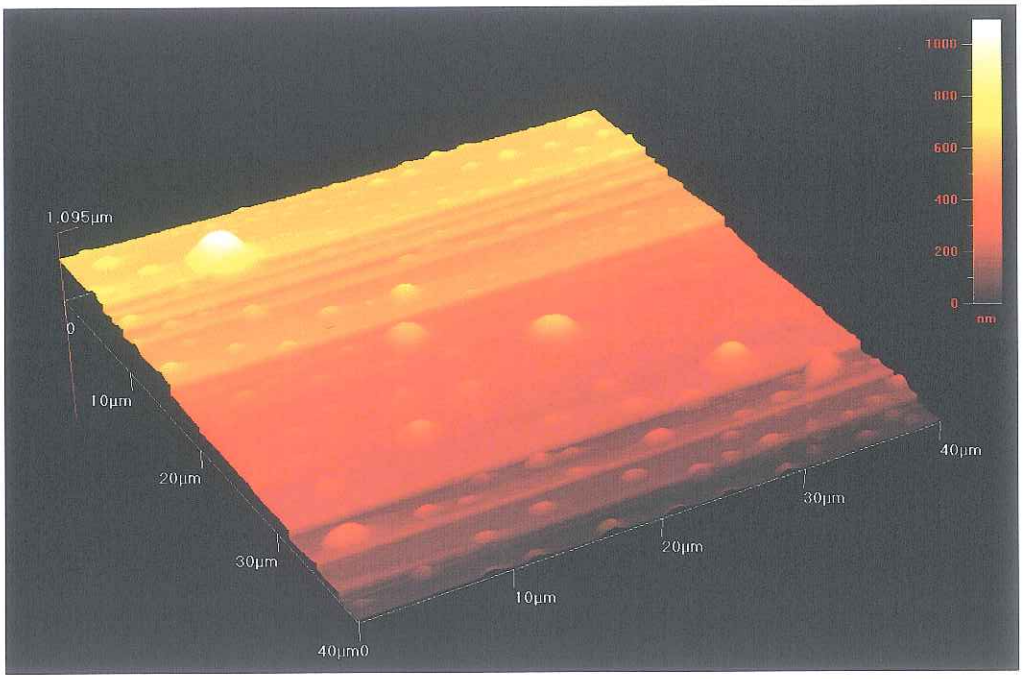
Şekil 3.111: PS3 LB ince filmlerin dönme hızına bağlı soğurma grafiği.

Şekil 3.110'de PS3 maddesinin kloroform ile hazırlanan çözeltisinin spektrum verilmiştir. Şekil 3.111'de ise bu maddenin dönme hızına bağlı UV-görünür spektrumu gösterilmektedir. Çözeltiden elde edilen spektrumda 345 nm'de büyük bir pik gözlenmiştir. Bu pik benzen halkasındaki π-π^* geçişinden kaynaklanmaktadır. Üretilen filmlerden elde edilen spektrumlarda ise bu pik 320 nm'de bulunmaktadır. Ayrıca çözeltinin spektrumundan farklı olarak filmlerde 330 nm ve 640 nm civarında iki omuz çıkıntısı gözlenmiştir. Çözeltide görülen 330 nm ve 345 nm'deki pik filmlerde 320 nm'de gözlenmiştir. Bunun nedeni, film üretimi katı faz durumunda gerçekleştiği için çözeltinin spektrumu sıvı halde alındığından dalga boyunda bir kayma gerçekleşmiştir. Katı faz durumuna geçerken moleküller çözelti içerisindeki dağınık hallerinden film içindeki düzenli hale geldiklerinde aralarındaki etkileşmeler artmaktadır. Bu etkileşmeler sonucu maksimum dalga boyunda kaymalar gözlenmektedir. Pikteki bu kaymanın film oluşumu sırasında moleküller arası etkileşmeden kaynaklanmaktadır.

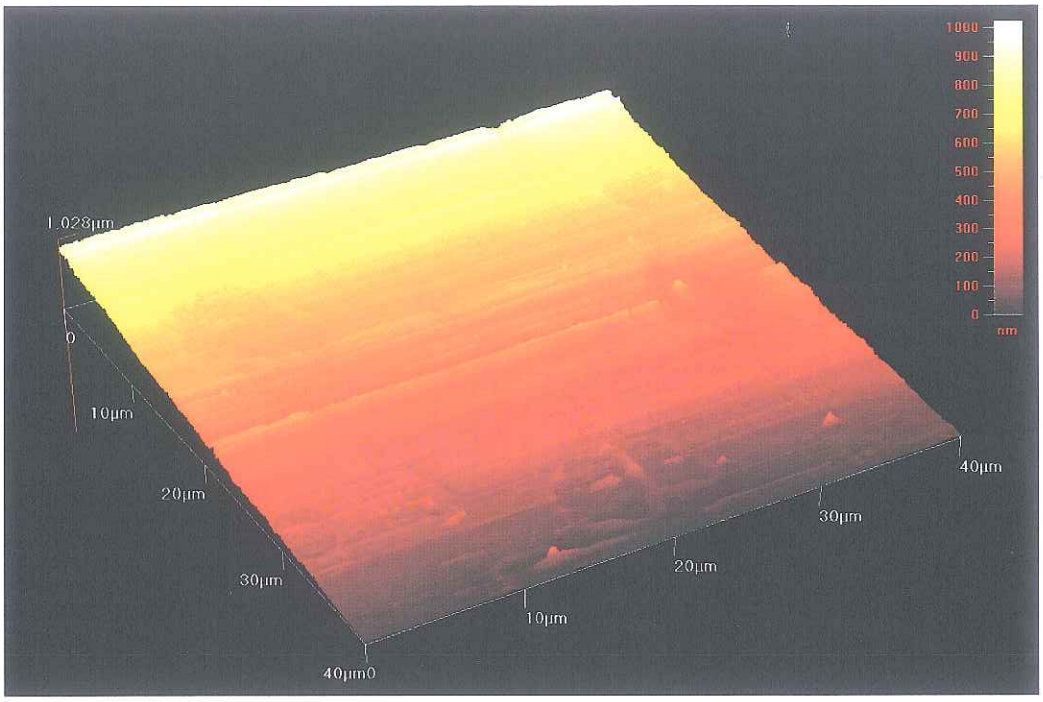
Şekil 3.111'deki UV-görünür spektrumu sonuçları artan hız miktarı ile transfer olan madde miktarının azaldığını göstermektedir. Bu sonuç soğurma ve alttaş dönme hızının ilişkisi $A \sim \omega^{-y}$ şeklinde ve PS1 ve PS2 polimerleri için bulunan ile sonuçlar ile benzerdir.

3.3.8.2 PS3 Maddesinin Atomik Kuvvet Mikroskopisi ile Alınan Ölçümleri

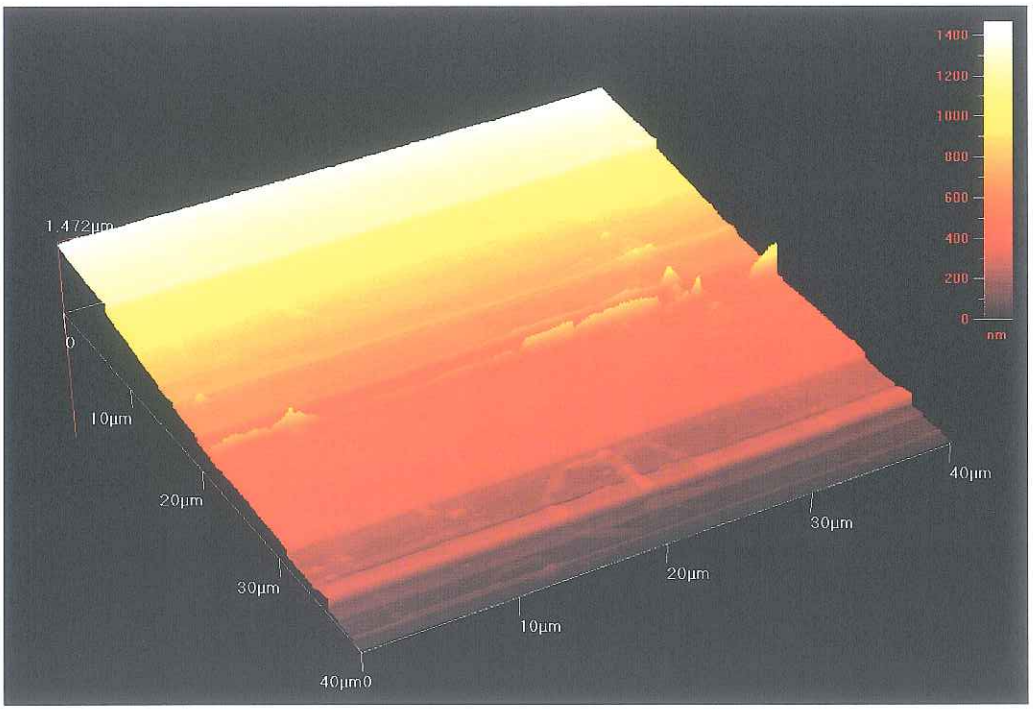
SK tekniği ile cam yüzey üzerine 0.2 mg ml^{-1} konsantrasyonunda çözelti kullanılarak PS3 maddesinin sırasıyla 1000 rpm, 2000 rpm ve 3000 rpm hızlarında üretilen ince filmlerin AFM görüntüleri, Şekil 3.112, Şekil 3.113 ve 3.114'de verilmiştir.



Şekil 3.112: SK yöntemi ile 1000 rpm hızında üretilen PS3 ince film AFM görüntüsü.



Şekil 3.113: SK yöntemi ile 2000 rpm hızında üretilen PS3 ince film AFM görüntüsü.



Şekil 3.114: SK yöntemi ile 3000 rpm hızında üretilen PS3 ince film AFM görüntüsü.

AFM görüntüleri incelendiğinde, PS3 molekülleri, farklı dönme hızlarında cam yüzey üzerine düzenli olarak transfer edilememesine rağmen SK yöntemi ile film üretimi gerçekleşmiştir. AFM görüntülerine göre ince filmin cam yüzey

üzerinde düzensiz bir şekilde bulunan kümelenmiş ve tepecikler şeklinde polimer grupları görülmektedir. PS3 maddesinin AFM görüntülerine ait detaylar Tablo 3.30'da verilmiştir.

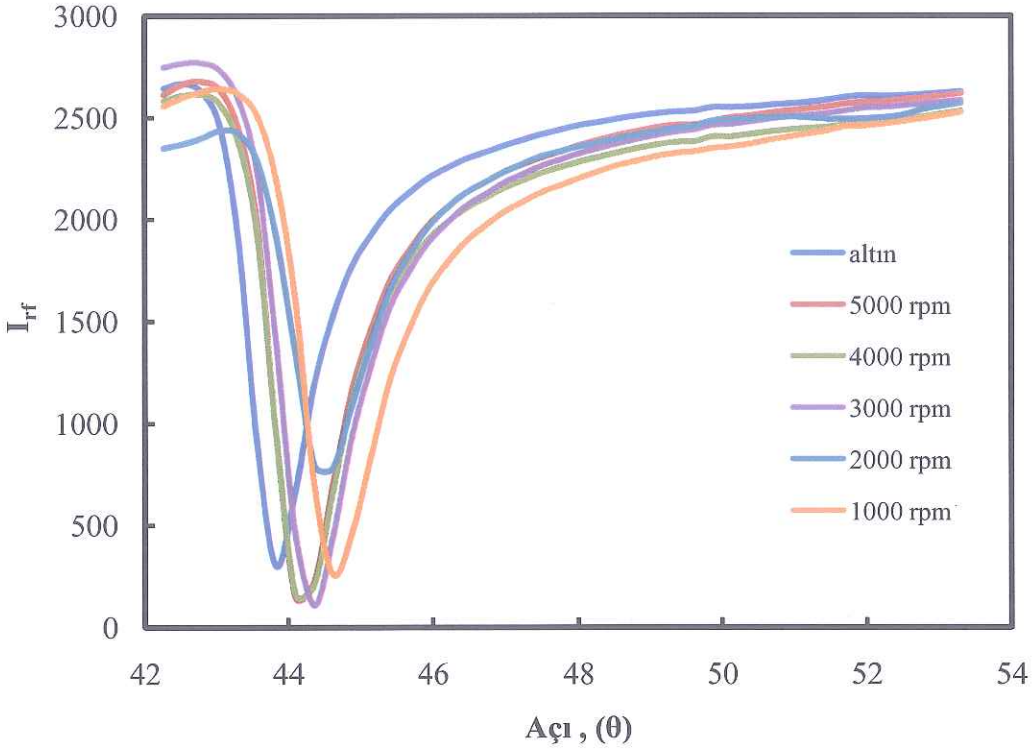
Tablo 3.30: AFM görüntülerine ait detaylar.

Dönme hızı (rpm)	**Tarama Alanı (μm x μm)**	**Yüzey yükseklik dağılım aralığı (nm)**	**Yüzey yükseklik dağılımına ait pik değeri (nm)**	**RMS değeri (nm)**
1000	40x40	250-450	383.10	192.00
2000	40x40	350-750	662.40	252.30
3000	40x40	200-450	415.70	398.30

Tablo 3.30'daki PS3 maddesine ait veriler incelendiğinde film yüksekliğinin 1000 rpm için ortalama değeri 383.10 nm olup, değişiminin 250-450 nm aralığında olduğu görülmektedir. RMS değeri 192.00 nm olarak bulunmuştur. PS3 maddesinin dönme hızını artmasına karşılık alınan AFM görüntülerinden elde edilen Tablo 3.31'deki veriler doğrultusunda dönme hızı arttıkça yüzey yükseklik dağılım aralığının, yüzey yüksekliğine ait pik değeri ve RMS değerinin lineer bir azalma göstermediği ancak RMS değerinin lineer arttığı gözlemlenmiştir. PS3 maddesinin 1000-2000-3000 rpm hızında kaplandıktan sonra alınan AFM ölçümleri sonucunda RMS değerinin diğer PS maddelerine göre daha yüksek çıkmıştır. Bunun nedeni, PS3 maddesinin molekül ağırlığının fazla olması nedeniyle bu kez daha yoğun bir şekilde kaplandığı ve dönme hızını arttırdığımız zaman PS3 polimer moleküllerinin çok hızlı bir şekilde kümelenmesinden dolayı yüzey pürüzlülüğünün artmasıdır.

3.3.8.3 PS3 Maddesinin Yüzey Plazma Rezonans Sistemi ile Alınan Ölçümleri

SK tekniği ile kaplanmış filmler altın kaplanmış cam yüzey üzerine transfer edilmiş ve 1000-5000 rpm hızlarında PS3 filmlerine ait SPR spektrumları alınmış ve Şekil 3.115'de verilmiştir. Winspall programı yardımıyla altın yüzeyin kalınlığı 49.9 nm ve PS3 ince filmlerin ortalama kalınlık değeri 12.9 nm olarak hesaplanmıştır.

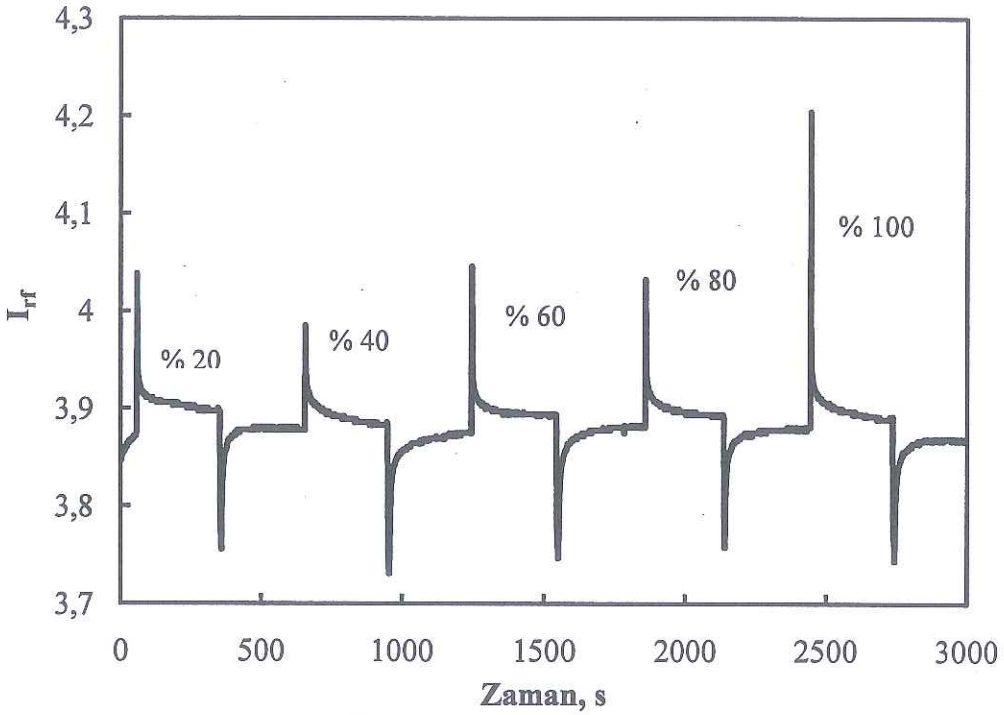


Şekil 3.115: Spin kaplama yöntemine göre üretilen filmlerin SPR spektrumu.

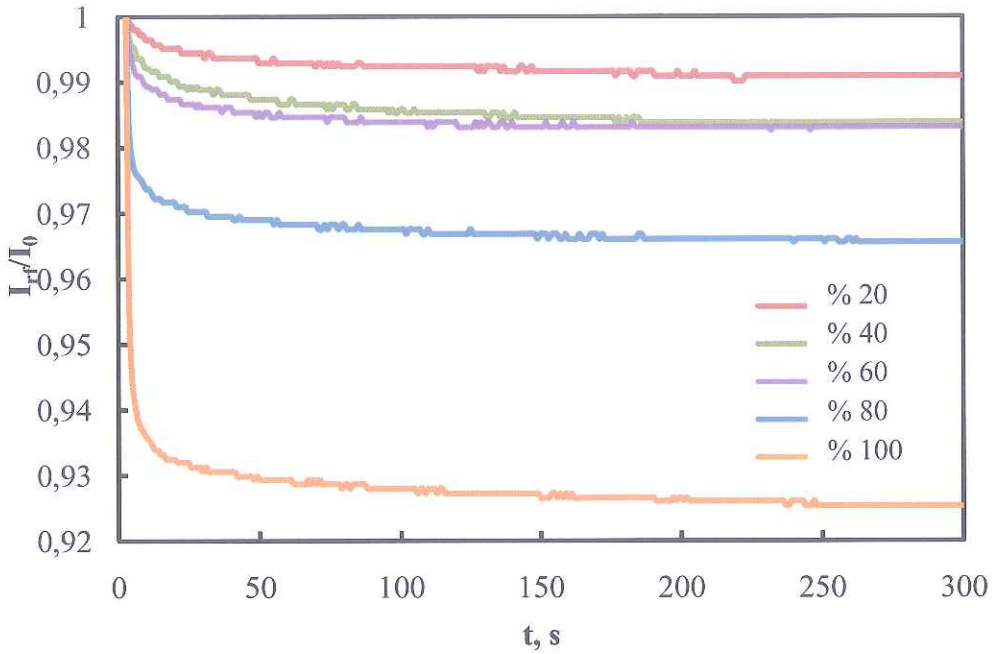
3.3.8.4 PS3 Maddesinin Spin Kaplama İnce Film Üretim Tekniği ile Üretilen İnce Filmlerin Gaz Etkileşmelerinin İncelenmesi

SK ince film üretme tekniği kullanılarak, 2000 rpm hızında film altın kaplı cam yüzey üzerine üretilmiş ve PS3 maddesinin zararlı organik buhar ile etkileşmeleri incelenmiştir. Üretilen bu film, aynı dört farklı organik buhar için gaz sensör çalışmalarında kullanılmıştır.

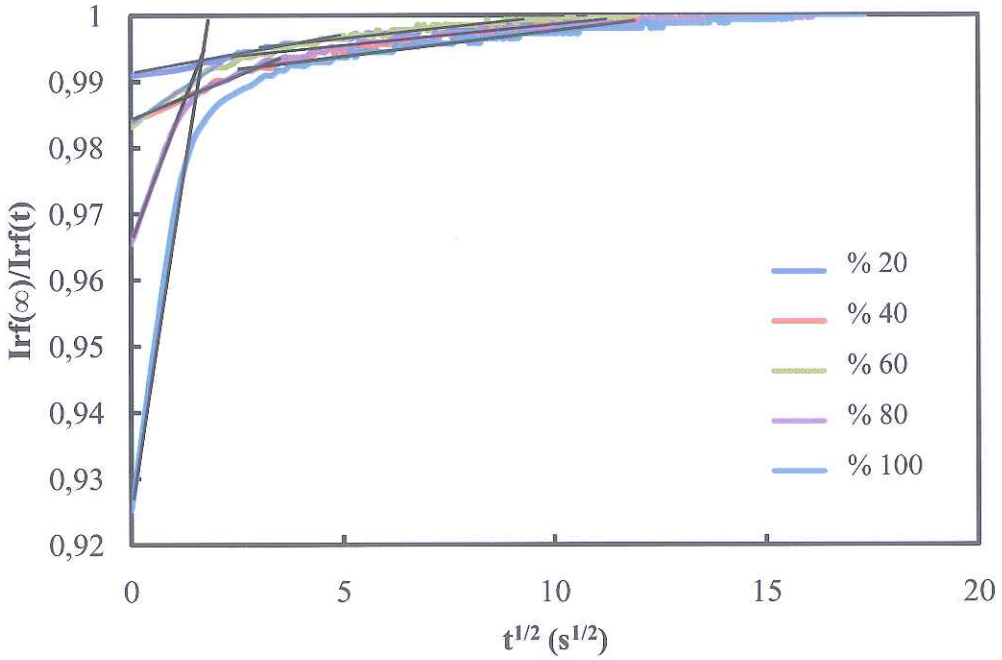
PS3 ince filmlerin etil alkol buharına olan duyarlılığına SPR kinetik ölçümleri ile incelenmiştir. Şekil 3.116'da verilen grafik, gaz hacmi arttırılarak % 20, % 40, % 60, % 80 ve % 100 gaz ile alınan ölçümleri göstermektedir. Tüm gazların sisteme yaklaşık 1. dk'da verilmiş ve kuru hava ise ilk defa yaklaşık 6.dk'da verilmiştir. Tekrar gaz vermek için 5 dk beklenmiştir. Böylece filme her gaz ya da kuru hava verilme periyodu 5 dk'dır.



Şekil 3.116: PS3 ince etil alkol buharı ile etkileşmesi.



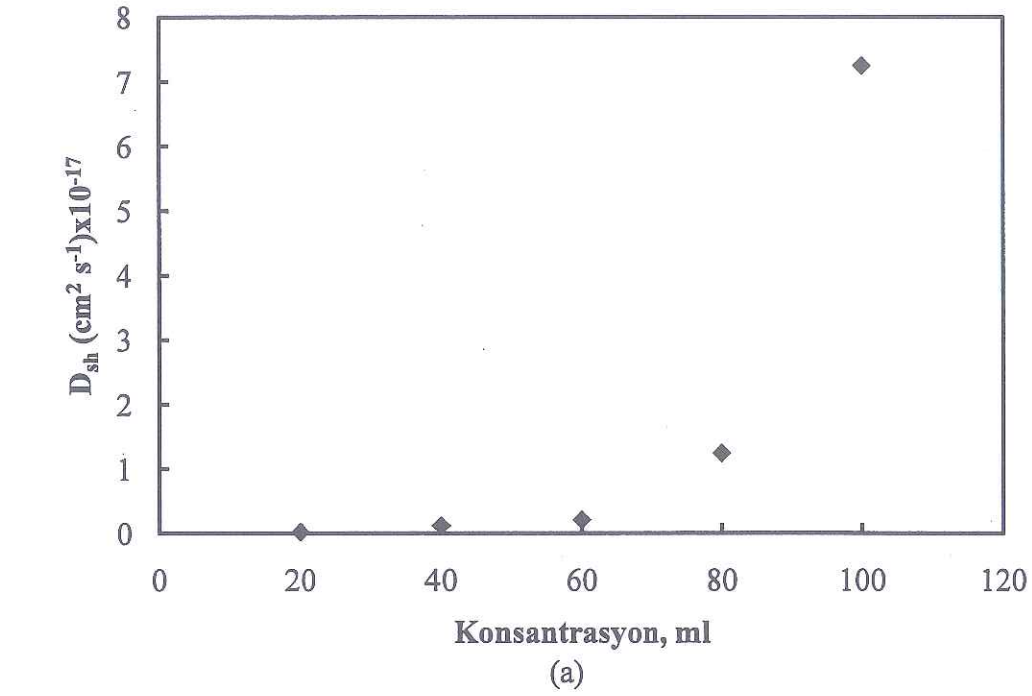
Şekil 3.117: PS3 etil alkol için zamana karşı ışık şiddeti değişimi grafiği.



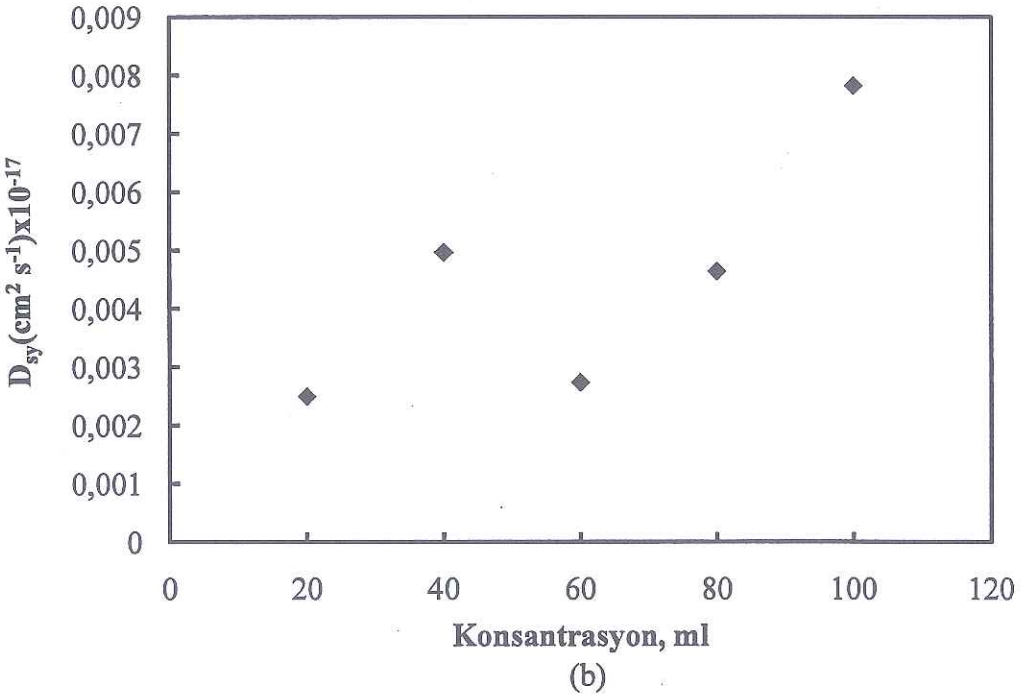
Şekil 3.118: PS3 etil alkol için zamanın karekköüne karşı ışık şiddeti değişimi grafiği.

Şekil 3.118'de elde edilen sonuçlarda PS3 maddesinin etil alkol buharı ile etkileşmesinde iki eğim yani iki süreç gözlenmiştir. Hızlı süreç aşamasında kullandığımız organik buharların yüzeye tutunduğu daha sonra da yavaş süreç

aşamasında da ince film içerisine nüfuz ettiği gözlenmiştir. Hızlı ve yavaş süreçler için difüzyon katsayısı ayrı ayrı hesaplanarak Şekil 3.119'da gösterilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 3.119: PS3 ince etil alkol buharı ile difüzyon katsayıları (a) hızlı (b) yavaş.

Tablo 3.31: PS3 farklı gazlar için difüzyon katsayıları (a) hızlı (b) yavaş.

d (kalınlık) nm	Gaz %	D_{sh}-Kloroform ($cm^2 s^{-1}$)x10^{-17}	D_{sh}-Benzen ($cm^2 s^{-1}$)x10^{-17}	D_{sh}-Toluen ($cm^2 s^{-1}$)x10^{-17}	D_{sh}-Etil alkol ($cm^2 s^{-1}$)x10^{-17}
12.9	20	1.40	0.96	0.21	0.02
	40	3.99	3.45	0.68	0.11
	60	9.47	6.33	1.75	0.21
	80	28.6	43.54	5.24	1.24
	100	70.62	54.66	13.10	7.24

(a)

d (kalınlık) nm	Gaz %	D_{sy}-Kloroform ($cm^2 s^{-1}$)x10^{-17}	D_{sy}-Benzen ($cm^2 s^{-1}$)x10^{-17}	D_{sy}-Toluen ($cm^2 s^{-1}$)x10^{-17}	D_{sy}-Etil alkol ($cm^2 s^{-1}$)x10^{-17}
12.9	20	0.058	0.040	0.014	0.002
	40	0.178	0.110	0.026	0.004
	60	0.420	0.230	0.025	0.003
	80	0.844	0.800	0.070	0.005
	100	0.711	1.850	0.142	0.007

(b)

PS3 maddesine ait difüzyon katsayıları Tablo 3.31 (a)'da hızlı sürece ait, (b)'de ise yavaş sürece ait olan hesaplamalar verilmiştir. Tablo 3.31 (a) ve 3.31 (b) incelendiğinde elde edilen sonuçlar kloroform buharının PS3 ince filmine diğer gazlara oranla daha hızlı difüz ettiğini göstermektedir. Bir önceki kısımlarda, kloroform buharının çözünürlük parametresi ve kırıcılık indisinin PS moleküllerine yakın olduğundan bahsedilmişti. Bu sebeble, PS3 ince filmi kloroform buharına daha fazla tepki göstermiştir.

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada farklı 3 adet piren etiketli polistiren (PS1, PS2 ve PS3) maddeleri kullanılmış, bu maddelere ait ince film özellikleri ve bu maddelerin bazı organik buharlara tepkileri incelenmiştir. İnce film hazırlama teknikleri olarak, LB film ve SK teknikleri kullanılmıştır. Analiz yöntemleri olarak, QCM, UV-görünür spektroskopisi, AFM ve SPR sistemleri seçilmiştir. Üretilen ince filmlerin gaz etkileşimlerini incelemek için QCM ve SPR sistemleri kullanılmıştır.

LB film üretimi su yüzeyi üzerindeki ince tabakaların katı yüzeylere aktarılması prensibine dayanmaktadır. Bu nedenle piren etiketli polistiren (PS) maddelerinin su yüzeyi üzerindeki karakteristik davranışlarının incelenmesi için izoterm grafikleri alınmıştır. PS1, PS2 ve PS3 olarak kodlanan maddelerden elde edilen izoterm grafiklerinde katı, sıvı, gaz fazları ve dağılma (collapse) geçişleri gözlenmiştir. Bu moleküllerin, su yüzeyinde organize olabileceği ve uygun yüzey basıncında LB ince film üretiminin mümkün olduğu gözlenmiştir. Su yüzeyindeki PS1 maddesine ait düzenli yapının yaklaşık 16 mN m^{-1} yüzey basınç değerinde gerçekleştiği gözlenmiş, diğer PS2 ve PS3 maddeleri için bu değer sırasıyla 20 mN m^{-1}, 22 mN m^{-1} yüzey basınç değerlerinde gözlenmiş ve bu değerler kullanılarak transfer işlemleri gerçekleştirilmiştir. Clarke ve diğ. kloroform çözeltisi ile hazırlanan polistiren b-poli alkil akrilat (polystyrene-b-poly(alkyl acrylate)) maddesinin LB ince film özelliklerini incelemiş ve yüzey basınç değerini 12.2-22.3 mN m^{-1} aralığında bulmuştur [144]. LB tekniği kullanılarak yapılan benzer çalışmalarda yüzey basınç değeri 10-30 mN m^{-1} aralığında gözlemlenmiştir [115-120]. Literatürdeki bu değerler elde ettiğimiz sonuçlarla uyum içerisindedir [149].

Farklı iki ince film üretim yöntemi ile üretilen ince filmlerin UV-görünür spektroskopisi incelemesi sonucu alttaş üzerine üretiminin gerçekleştirilebildiği anlaşılmıştır. LB ince film üretim yöntemi kullanılarak üretilen ince filmler için üretim sırasında her tabakanın kalitesinin birbirine benzer olduğu sonucuna varılmıştır. SK ince film yöntemi ile üretilen ince filmlerin UV-görünür spektroskopisi sonuçları ise ince filmlerin üretimi esnasında uygulanan dönme

hızının, film kalınlığına etki ettiğini göstermiştir. Quirk ve diğ.[123], Chen ve diğ. [124], Millan ve diğ. [125] yaptıkları çalışmalarda piren etiketli polistiren molekülleri için 327-340 nm dalga boylarında UV-görünür spektroskopisi sonuçlarını elde etmişlerdir. Bu sonuçlar ile elde ettiğimiz sonuçlar uyum içerisindedir. Kullanılan LB tekniği ile tabaka sayısına bağlı soğurma şiddetinin arttığı gözlemlenmiştir. Önceki LB ince film çalışmalarında tabaka sayısına ve dolayısıyla kalınlığa bağlı soğurma şiddetinin değişimiyle ilgili incelemeler yapılmış ve benzer sonuçlar elde edilmiştir [148]. Diğer ince film kaplama tekniği olan SK tekniği ile de dönme hızının artması ile soğurma şiddetinin bu kez azaldığı sonucu bulunmuştur. Şen'in [49] yapmış olduğu çalışmada da soğurma şiddetinin dönüş hızına bağımlılığının üstel olarak değiştiği gözlenmiştir.

AFM kullanılarak elde edilen ince filmlere ait yüzey görüntüleriden PS1, PS2 ve PS3 moleküllerinin alttaş üzerine transferinin gerçekleştiği sonucuna ulaşılmıştır. AFM görüntülerinde yüzey üzerine rastgele dağılmış şekilde bulunan kümelenmiş polimer grupları tespit edilmiş ve fiziksel özellikleri belirlenmiştir. Polimer türevi maddelere ait yüzey görüntülerinde de benzer yapılar gözlenmiştir [145-147]. Mukherjee ve diğ. [146] polistiren maddesi kullanarak silikon alttaş üzerine spin kaplama yöntemiyle ince film üretmişler ve elde ettikleri AFM görüntülerinden kalınlık değerini 10.2 nm olarak bulmuşlardır. Bulunan bu değer PS molekülleriyle elde ettiğimiz 8.5 - 12.9 nm kalınlık değerlerine oldukça yakındır. Ayrıca Antony ve diğ. [145] tarafından polistiren türevleriyle yapılan deneylerin AFM görüntülerinde de yüzey üzerinde gözenekli yapılar ve yüksek tepelerin olduğu gözlemlenmiştir. Elde ettiğimiz AFM görüntülerindeki farklı kalınlıklardaki RMS değerleri ile transfer oran yüzdelerinin uyum içerisinde olduğu gözlenmiştir. Başka bir ifadeyle, tabaka sayısı arttıkça RMS değerleri de artış göstermiş yani yüzey pürüzlülüğü artmıştır. Yüzey pürüzlülüğünün artması, alttaş üzerine ince film transferinin azaldığını gösterir ki, bu sonuç ta, transfer oran yüzdelerinin tabaka sayısı arttıkça düşmesini doğrulamıştır. Ayrıca AFM sonuçlarından çıkarılan diğer bir sonuçta, tabaka sayısı arttıkça ince film yüzeyindeki gözenekli yapılarda RMS değerleriyle lineer bir artış gözlenmiş, elde edilen bu tür yapıların gaza karşı tepki hızını arttırdığı gözlenmiştir. Alttaş üzerine kaplanan ince film alanının yüzey pürüzlülüğü yani morfolojisi sensör performansını desteklemektedir.

LB film transfer işleminin takip edilmesinde kullanılan diğer bir teknik QCM tekniği olup, kuartz kristal üzerine yapılmıştır. Her bir madde için farklı tabaka sayılarında, frekans değişimi gözlenmiştir. Polimer maddelerinden PS1, PS2 ve PS3 LB filmler arasındaki ilişkinin iki lineer değişim olduğu gözlenmiş ve tabaka sayısı arttıkça frekanstaki değişimde ona paralel olarak artmıştır. Elde edilen sonuçlarda ilk lineer kısım 0-10 tabakaları ve ikinci lineer kısım ise 10-20 tabakaları arasında bulunmuştur. Bu moleküller 0-10 tabakaları arasında kuartz kristal üzerine daha fazla miktarda transfer olurken, 10 tabakadan sonra kuartz kristal üzerine transfer olan madde miktarı azalmış başka bir deyişle transfer oranı düşmüştür. Tabaka sayısına bağlı hesaplanan transfer oranları da, tabaka sayısı arttıkça alttaş üzerine transfer oran yüzdeleri giderek azalmıştır. Bu iki sonuç, tabaka sayısı arttıkça alttaş üzerine transfer olan madde miktarının azalması, transfer oran yüzdelerinin göstermiş olduğu davranış ile paralellik göstermektedir.

PS1, PS2 ve PS3 maddeleri için, film oluşumu, aynı zamanda SPR yöntemi kullanılarak takip edilmiştir. Altın kaplanmış cam yüzey üzerine hem LB tekniği ile farklı tabakalarda film kaplanmış hem de SK tekniği ile farklı hızlarda ince filmler üretilmiştir. Farklı tabaka ve farklı hızlardaki SPR eğrisindeki açı kaymaları takip edilmiştir. Kalınlığın artmasıyla birlikte, açı kayması gözlenmiştir. Bu sonuç, PS1, PS2 ve PS3 maddeleri için, ince film tabakalarının katı yüzeye transfer olduğunu göstermektedir. Ayrıca, SPR sonuçları, film kalınlığının bulunmasında kullanılmıştır. Hazır olarak alınan cam üzerine kaplı altın yüzeylerin kalınlıkları 50 nm idi. Elde edilen deneysel SPR eğrilerinin Winspall programında fit edilerek kalınlık değerleri hesaplanabilmektedir. Bu nedenle altın yüzeylere ait SPR eğrilerine ait fit grafiklerinde ortalama kalınlık değeri 50.9 nm bulunmuş ve iki sonuç arasında iyi bir uyum olduğu gözlenmiştir. PS1, PS2 ve PS3 maddelerine ait farklı tabaka sayısına bağlı kalınlık hesabı da yapılmış ve tabaka sayısının kalınlığa bağlılığı lineer olarak elde edilmiştir. Özbek ve diğ. [108] yaptıkları çalışmada kalınlığın tabaka sayısı ile lineer olduğunu göstermişlerdir. Elde ettiğimiz sonuçlar ile uyumlu olduğu görülmüştür. SPR yöntemi kullanılarak PS moleküllerine ait kırıcılık indis değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen kırıcılık indis değerleri ortalama 1.52 olarak bulunmuştur. Polistiren kırıcılık indis değeri 1.55'tir [125]. Teorik ve deneysel verilerin birbirleriyle uyumlu olduğu gözlemlenmiştir [27,28,129].

Gaz sensör uygulaması sırasında organik buharlara maruz bırakılan ince filmlerde gerçekleşen etkileşme süreçleri kütle değişimi kaynaklı olup üç aşamadan oluşmaktadır. Öncelikle, polimerik ince film içerisine organik buharın soğurulması olayı gerçekleşmiştir. Daha sonra bu aşamayı, organik buharın film içerisindeki konsantrasyon farkından dolayı film içerisine dağılması ile difüzyon süreci takip etmiştir. Son aşama ise organik buharın polimerik ince film içerisinden buharlaştırma yani sisteme hava verilme aracılığı ile uzaklaştırılma işlemidir [149]. Bu etkileşme süreçleri Fick difüzyon eşitlikleri aracılığı ile karakterize edilerek her bir sürece ait difüzyon katsayıları elde edilmiştir. PS1, PS2 ve PS3 maddeleri için difüzyon katsayıları kullanılan her bir gaz için ayrı ayrı hesaplanmış ve gazların konsantrasyonları arttıkça difüzyon katsayılarının arttığı gözlenmiştir. PS1, PS2 ve PS3 maddeleri için difüzyon katsayıları, kloroform buharı için en yüksek, etil alkol buharı için ise en düşük değerde elde edilmiştir. Literatür çalışmalarında PS ve polimer türevleri ile yapılan çalışmalarda da farklı organik buharlara en fazla tepkinin kloroform gazına karşı olduğu sonucuna ulaşılmıştır [14,15,28,32,149].

PS1, PS2 ve PS3 maddelerinden kuartz kristal üzerine dört tabaka olarak üretilen LB filmlerin, kloroform, benzen, toluen ve etil alkol gibi zararlı olan organik buharlara olan tepkileri QCM sisteminde ölçülmüştür. Bu buharlarla yapılan deneylerde, 10 dakika süreyle, 5 farklı konsantrasyona bağlı tepkileri ölçülmüş ve sensör maddesinin kendisini yenileyip yenileyemediği gözlenmiştir. PS1, PS2 ve PS3 maddeleri tüm organik buharlara tepki vermiş ve bu tepkilerin geri dönüşümlü olduğu gözlenmiştir. Tepki ve geri dönüşüm süreleri saniyeler mertebesindedir. Bu LB ince filmin kloroform, benzen, toluen ve etil alkolü algılayabildiğini ancak elde edilen grafiklerden, bu organik buharlara karşı çok seçici olmadığını göstermiştir. PS1, PS2 ve PS3 maddeleri LB ince filminin organik buharları algılamasında birden fazla kullanılabileceği, geri dönüşümlü ve tekrarlanabilir olduğu belirlenmiştir. PS1, PS2 ve PS3 maddeleri için difüzyon katsayıları kloroform buharı için en yüksek değerde elde edilmiş ve bu değerler sırasıyla 325.5×10^{-18} cm^2 s^{-1}, 474.02×10^{-18} cm^2 s^{-1} ve 1581.15×10^{-18} cm^2 s^{-1} bulunmuştur. En düşük gaz hassasiyetini gösteren etil alkol buharı için ise PS1, PS2 ve PS3 maddeleri için sırasıyla 117.7×10^{-18} cm^2 s^{-1}, 261.51×10^{-18} cm^2 s^{-1} ve 274.50×10^{-18} cm^2 s^{-1} değerleri bulunmuştur. Erdoğan ve diğ. yaptıkları çalışmada kloroform buharının sensör maddesi olarak seçilen PS1, PS2 ve PS3 ile etkileşim süreçlerini incelemişlerdir. Elde ettikleri sonuçlara göre, molekül

ağırlığı en fazla olan PS3 maddesinin difüzyon katsayısı yüksek değerde bulunmuştur [149]. Gaz buharlarının sensör ince filmi ile etkileştiğinde difüzyonu etkileyen bir diğer etki de gaz moleküllerinin fiziko-kimyasal özelliklerinden olan polariteleridir. PS moleküllerinin sahip olduğu aromatik halkadaki p-elektronlarından doğan bir polarizasyonu mevcuttur. PS3 molekülünün zincir yapısının farklılığından dolayı diğerlerine göre daha güçlü bir polarizasyona sahiptir. Kloroform buharı gibi polar özelliğe sahip moleküllerin başka bir polar molekül ile etkileşimi daha hızlıdır. Kloroform buharının bu özelliğinden dolayı PS3 molekülü ile daha güçlü bir etkileşim gerçekleşmiş yani daha fazla gaz buharı difüz olmuştur. Sonuçta, molekül ağırlığının artması ile yani yapıdaki zincir sayısının artmasıyla, polimer molekülü ile organik buhar arasındaki etkileşim de artmıştır [149].

PS1, PS2 ve PS3 maddelerinden altın yüzey üzerine tek tabaka olarak üretilen LB filmlerin, kloroform, benzen, toluen ve etil alkol gibi zararlı olan organik buharlara olan tepkileri SPR sisteminde de ölçülmüştür. Dört farklı gaza karşı olan etkileşimleri incelenmiş ve 5 farklı konsantrasyondaki difüzyon katsayıları hesaplanmıştır. PS1, PS2 ve PS3 ince filmlerinin kloroform, benzen, toluen ve etil alkol gazları içinde kloroform buharına karşı yüksek duyarlılık gösterdiği belirlenmiştir. Konsantrasyon artıkça kullanılan organik buharların tepkisi de artış göstermiştir. SPR sistemindeki gaz ölçüm sonuçlarında en yüksek tepki veren kloroform buharı difüzyon katsayıları PS1, PS2 ve PS3 için sırasıyla $14.06x10^{-17}$ cm^2 s^{-1}, $38.19x10^{-17}$ cm^2 s^{-1} ve $57.53x10^{-17}$ cm^2 s^{-1} olarak hesaplanmıştır. En düşük tepkiyi veren etil alkol buharı için ise difüzyon katsayıları PS1, PS2 ve PS3 için sırasıyla $0.42x10^{-17}$ cm^2 s^{-1}, $0.67x10^{-17}$ cm^2 s^{-1} ve $1.04x10^{-17}$ cm^2 s^{-1} olarak hesaplanmıştır.

En son olarak ta, PS1, PS2 ve PS3 maddelerinden altın yüzey üzerine 2000 rpm dönme hızında üretilen SK ince filmlerin, kloroform, benzen, toluen ve etil alkol gibi zararlı olan organik buharlara olan tepkileri SPR sisteminde ölçülmüştür. SPR sistemindeki gaz ölçüm sonuçlarında en yüksek tepkiyi verenin yine kloroform buharı olduğu gözlenmiştir. Kloroform buharı difüzyon katsayıları PS1, PS2 ve PS3 için sırasıyla $49.30x10^{-17}$ cm^2 s^{-1}, $58.66x10^{-17}$ cm^2 s^{-1} ve $70.62x10^{-17}$ cm^2 s^{-1} olarak hesaplanmıştır. En düşük tepkiyi veren etil alkol buharı için ise difüzyon katsayıları

PS1, PS2 ve PS3 için sırasıyla $1.30x10^{-17}$ cm^2 s^{-1}, $6.15x10^{-17}$ cm^2 s^{-1} ve $7.24x10^{-17}$ cm^2 s^{-1} olarak hesaplanmıştır. Giordano ve diğ. [28] yaptıkları çalışmada kloroform buharı için difüzyon katsayı değerini $1.05x10^{-12}$ cm^2 s^{-1} olarak hesaplamışlardır. Elde edilen difüzyon katsayı değerinin bizim bulduğumuz sonuçlardan yüksek çıkmasının sebebi; Giordano ve diğ. ince filmleri daldırma kaplama (dip coating) yöntemiyle üretmeleri ve de alınan gaz ölçümlerinin sulu bir ortamda gerçekleştirilmiş olmasıdır.

Kloroform, benzen, toluen ve etil alkol buharlarının ince film ile etkileşme özellikleri, gaz moleküllerinin çözünürlük parametreleri, molar hacimleri ve kırıcılık indisi gibi parametreler ile kıyaslandığında, kloroform moleküllerinin çözünürlük ve kırıcılık indis parametrelerinin PS molekülününkineÇok yakın olması nedeniyle daha yüksek hassasiyete sahip olduğu sonucuna varılmıştır. Yüksek kırıcılık indisi ve çözünürlük parametreleri sayesinde, kloroform ince film yüzeyine yapışma kapasitesi ve dolayısıyla çözücülük etkisi artmaktadır. Bu sayede film şişmekte ve bu kalınlık artışı sistem tarafından iyi bir tepki olarak algılanarak difüzyon katsayısının yüksek çıkmasına neden olmaktadır.

LB ve SK teknikleri ile üretilen PS ince filmlerinin, QCM ve SPR gaz ölçüm sistemlerindeki organik buhar etkileşimleri sonucunda elde edilen difüzyon katsayı değerleri, birbirinden farklılık göstermiştir. PS ince filmlerin difüzyon katsayı değerleri incelendiğinde, kalınlık değerleri azaldıkça difüzyon değerleri artış göstermiştir. SK tekniği ile üretilen ince filmlerin organik buharlarla etkileşimi daha hızlı bir şekilde gerçekleştiği görülmüştür. Aynı zamanda, PS maddeleri arasında en yüksek molekül ağırlığına sahip olan PS3 maddesinin gaz etkileşiminin fazla olduğu gözlenmiştir. Üretilen ince filmlerin gaz etkileşme özelliklerinin, ince filmlerin molekül ağırlığı ve kalınlıklarına bağlı olduğu anlaşılmıştır. Molekül ağırlığı fazla ve kalınlığı daha ince olan filmlerin gazlar ile etkileşmesi yüksek duyarlılığa neden olmaktadır.

Gaz sensör cihazlarının üretim yönteminin ve kullanılan maddelerin düşük maliyetli olması istenmektedir. Kaplama yöntemi seçimi, maliyeti etkileyen faktörlerden biridir. Sonuç olarak, gaz sensörleri üzerine gerçekleştirilen bu tez çalışmasında, düşük maliyetli iki farklı teknik ile üretilen ince film ve organik buhar

arasındaki etkileşme mekanizmalarının aydınlatılması için üç farklı molekül ağırlıklı piren etiketli polistiren seçilmiştir. Bu iki yöntem ile gaz sensör üretilebilirliği farklı alttaşlar üzerine farklı kalınlıklarda gerçekleştirilmiştir. Dört farklı organik buhara maruz bırakılarak sensör özellikleri karakterize edilmiş ve sensör uygulaması esnasında difüzyon kinetik süreçleri incelenmiştir. Farklı gaz konsantrasyon aralığında PS1, PS2 ve PS3 ince filmlerinin gaz sensör özellikleri incelenmiş ve gerek duyarlılık gerek tekrarlanabilirlik gerekse geri dönüşümlülük ve difüzyon özelliklerinin uygunluğu nedeniyle gaz sensörü olarak kullanılabilir olacağı anlaşılmıştır. Bu maddelerin gaz sensörü endüstrisinde uygulama alanına sahip olabileceği belirlenmiştir.

Bundan sonraki aşamada, üretilen ince filmlerin gaz sensör özellikleri oda sıcaklığında hassasiyet, uzun süre kararlılıklarını koruma ve sağlamlık açısından incelenecektir. Daha hassas gaz sensör uygulamaları gerçekleştirilerek gaz sensörler daha da mükemmel hale getirilmeye çalışılacaktır.

5. KAYNAKLAR

[1] Guillaud, G., Simon, J. and Germain, J.P., "Metallophthalocyanines: Gas sensors, resistors and field effect transistors", *Coordin. Chem. Rev.*, 1433, 178–180, (1998).

[2] Xiang, H., Tanaka, K. and Kajiyama, T., "Gas-sensing properties of dilithium octacyanophthalocyanine Langmuir-Blodgett films", *Langmuir*, 18, 9102, (2002).

[3] Valli, L., "Phthalocyanine-based Langmuir–Blodgett films as chemical sensors", *Adv. Colloid Interfac.*, 116, 13-44, (2005).

[4] Çapan, R., Özbek, Z., Göktaş, H., Şen, S., İnce, F., Özel, M.E., et al., "Characterization of Langmuir-Blodgett films of a calix[8]arene and sensing properties towards volatile organic vapors", *Sensors and Actuators B*, 148, 358-365, (2010).

[5] Erdoğan, M., Çapan, R. and Davis, F., "Swelling behaviour of calixarene film exposed to various organic vapours by surface plasmon resonance technique", *Sensors and Actuators B*, 145, 66–70, (2010).

[6] Holloway, A.F., Nabok, A., Thompson, M., Ray, A.K. and Wilkop, T., "Impedance analysis of the thickness shear mode resonator for organic vapour sensing", *Sensors and Actuators B: Chem.*, 99, 355, (2004).

[7] George, C.D., Richardson, T., Hofton, M.E., Vale, C.M., Neves, M.G.M. and Cavaleiro, J.A.S., "Chlorine gas sensing using thin films of *meso*-tetra_*p*-stearamidophenyl/porphyrin", *Materials Science and Engineering C*, 8–9, 559–563, (1999).

[8] Tepore, A., Serra, A., Arnold, D.P., Manno, D., Micocci, G., Genga, A., et al., "Study of Gas Sensing Performances of Langmuir-Blodgett Films Containinig an Alkyne-Linked Conjugated-Porphyrin Dimer", *Langmuir*, 17, 8139, (2001).

[9] Pedrosa, J.M., Dooling, C.M., Richardson, T.H., Hyde, R.K., Hunter, C.A., Martin, M.T., et al., "Influence of Molecular Organization of Asymmetrically Substituted Porphyrins on Their Response to NO_2 Gas", *Langmuir*, 18, 7594, (2002).

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

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

[12] Niu, J.Z., Cheng, G., Li Z., Wang, H., Lou, S., Du, Z., et al., "Poly (3-dodecylthiophene) Langmuir–Blodgett Films: Preparation and Characterization", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 330, 62–66, (2008).

[13] Horrilloa, M.C., Ferna´ndez, M.J., Fontecha, J.L., Sayago, I., Garcı´a, M., M. Aleixandre, M., et al., "Detection of volatile organic compounds using surface acoustic wave sensors with different polymer coatings", *Thin Solid Films*, 467, 234– 238, (2004).

[14] Spaeth, K. and Gauglitz, G., "Characterisation of the optical properties of thin polymer films for their application in detection of volatile organic compounds", *Materials Science and Engineering C*, 5, 187-191, (1998).

[15] Si, P., Mortensen, J., Komolov, A., Denborg, J. and Møller, P. J., "Polymer coated quartz crystal microbalance sensors for detection of volatile organic compounds in gas mixtures", *Analytica Chimica Acta*, 597, 223–230, (2007).

[16] Atashbar, M. Z., Bejcek, B., Vijh, A. and Singamaneni, S., "QCM biosensor with ultra thin polymer film", *Sensors and Actuators B*, 107, 945–951, (2005).

[17] Mirmohseni A. and Rostamizadeh K., "Quartz Crystal Nanobalance in Conjunction with Principal Component Analysis for Identification of Volatile Organic Compounds", *Sensors*, 6, 324, (2006).

[18] Li, H., Mao, G. and Simon, K. Y., "AFM study of templated growth of cadmium sulfide nanoparticles using pure and mixed arachidate films", *Thin Solid Films*, 358, 1-2, (2000).

[19] Wang, X., Chen, Y., Liu, H. and Jiang, J., "Spectroscopic and structural characteristics of Langmuir–Blodgett films of bis[2,3,9,10,16,17,24,25-octakis(octyloxy)phthalocyaninato] rare earth complexes", *Thin Solid Films*, 496, 2, (2006).

[20] Lee, J.Y., Sung, G.C., Yang, C.H., Shin, D.S., Kim, C. and Kwon, Y.S., "Investigation of the monolayer LB film properties of a silsesquioxane hybrid containing phenyl groups using SPM", *Thin Solid Films*, 518, 829–834, (2009).

[21] Cao, G., "Nanostructures and Nanomaterials", *World Scientific Publishing Company*, Incorporated, Singapore, 173-224, (2004).

[22] Chung, W. Y., Sakai, G., Shimanoe, K., Miura, N., Lee, D.D. and Yamazoe, N., "Preparation of indium oxide thin film by spin-coating method and its gas-sensing properties", *Sensors and Actuators B*, 46, 139–145, (1998).

[23] Çapan, İ., Tarımcı, Ç., Erdoğan, M. and Hassan, A.K., "Characterisation and vapour sensing properties of spin coated thin films of anthracene labelled PMMA polymer", *Materials Science and Engineering C*, 29, 1114–1117, (2009).

[24] Ringsdorf, H., "Hermann Staudinger and the Future of Polymer Research Jubilees- Beloved Occasions for Cultural Piety", *Adgew. Chem. Int. Ed.*, 43, 1064-1076, (2004).

[25] Adhikari, B. and Majumdar, S., "Polymers in sensor applications", *Prog. Polym. Sci.*, 29, 699–766, (2004).

[26] Pejcic, B., Barton, C., Crooke, E., Eadington, P., Jee, E. and Ross, A., "Hydrocarbon sensing, Part 1: Some important aspects about sensitivity of a polymer-coated quartz crystal microbalance in the aqueous phase", *Sensors and Actuators B*, 135, 436–443, (2009).

[27] Giordano, M., Russo, M., Cusano, A. and Mensitieric, G., "An high sensitivity optical sensor for chloroform vapours detection based on nanometric film of δ-form syndiotactic polystyrene", *Sensors and Actuators B*, 107, 140–147, (2005).

[28] Giordano, M., Russo, M., Cusano, A., Mensitieri, G. and Guerra, G., "Syndiotactic polystyrene thin film as sensitive layer for an optoelectronic chemical sensing device", *Sensors and Actuators B*, 109, 177–184, (2005).

[29] Rubinger, C.P.L., Martins, C.R., De Paoli, M.A. and Rubinger, R. M., "Sulfonated polystyrene polymer humidity sensor: Synthesis and characterization", *Sensors and Actuators B*, 123, 42–49, (2007).

[30] Lee, J.C. and Lee, D. W., "Flexible and tactile sensor based on a photosensitive polymer", *Microelectronic Engineering*, 87, 1400–1403, (2010).

[31] Harbeck, M., "New Applications of Organic Polymers in Chemical Gas Sensors", Ph. D Thesis, *Eberhard Karls University*, Tuebingen, (2005).

[32] Ha, S.C., Yang, Y., Kim, Y. S., Kim, S. H., Young Jun Kim, Y.J. and Cho, S. M., "Environmental temperature-independent gas sensor array based on polymer composite", *Sensors and Actuators B*, 108, 258–264, (2005).

[33] Erdogan, M., Hepuzer, Y., Cianga, I., Yagcı, Y. and Pekcan, O., "Diffusion of Pyrene End-Capped Polystyrene Prepared via Atom Transfer Radical Polymerization into Polystyrene Gels in the Presence of Toluene", *J. Phys. Chem. A*, 107, 8363-8370, (2003).

[34] Roberts, G., *Langmuir-Blodgett Films*, Plenum Press, New York, 18-108, (1990).

[35] Pockels, A., *Surface Tension*, Nature, 43; 437, (1891).

[36] Petty, M.C., *Langmuir-Blodgett Films An Introduction*, Cambridge University Press, Cambridge, (1996).

[37] Zhu, B. L., Chen, X., Xu, L. M., Liu, H. G., Sui, Z. M. and Liu, J., "Fabrication of ZnS semiconductor nanodisks in layered organic–inorganic solid templakas", *Thin Solid Films*, 474, 114-118, (2005).

[38] Parhizkar, M., Kumar, N., P., Shukla, B., Srinivasa, R. S., Vitta, S., Kumar, N., et al., "ZnS nanoclusters in LB multilayers", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 7(182), 257-258, (2005).

[39] Capan, I., Tarımcı, C. and Capan, R., "Fabrication of Langmuir–Blodgett thin films of porphyrins and investigation on their gas sensing properties", *Sensors and Actuators B*, 144, 126–130, (2010).

[40] Richardson, T.H., Dooling, C.M., Jones, L:T. and Brook, R.A., "Development and optimization of porphyrin gas sensing LB films", *Advances in Colloid and Interface Science*, 116, 81–96, (2005).

[41] Dimitrakopoulos, B.C.D. and Malenfant, P.R.L., "Organic Thin Film Transistors for Large Area Electronics", *Adv. Mater.*, 14, 2, (2002).

[42] Pal, A.J., Östergård, T., Paloheimo, J. and Stubb, H., "Polymeric light-emitting diodes from molecularly thin poly(3-hexylthiophene) Langmuir–Blodgett films", *Appl. Phys. Lett.*, 69, 1137, (1996).

[43] Cano, M., Castillero, P., Roales, J., Pedrosa, J.M., Brittle, S., Richardson, T., et al., "A transparent TMPyP/TiO_2 composite thin film as an HCl sensitive optochemical gas sensor", *Sensors and Actuators B*, 150, 764–769, (2010).

[44] Saxena, V., Choudhury, S., Jhaa, P., Koirya, S.P., Debnath, A.K., Aswal, D.K., etl al., "In situ spectroscopic studies to investigate uncharacteristic NH3 sensing behavior of polycarbazole Langmuir–Blodgett films", *Sensors and Actuators B*, 150, 7–11, (2010).

[45] Matharu, Z., Sumana, G., Gupta, V. and Malhotra, B.D., "Langmuir–Blodgett films of polyaniline for low density lipoprotein detection", *Thin Solid Films*, 519, 1110–1114, (2010).

[46] Pal, A. J., Ostergard, T. P., Osterbacka, R.M., Paloheimo, J. and Stubb, H., "Langmuir–Blodgett Films of Conjugated Polymers: Electroluminescence and Charge Transport Mechanisms", *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 4, 1, (1998).

[47] Mochizuki, K., Ohnuki, H., Ikegami, K., Imakuboc, T. and Izumi, M., "Fabrication of Metal–Insulator–Metal Junction with Metallic Conductive Langmuir–Blodgett Films", *Physics Procedia*, 14, 134–138, (2011).

[48] Nabok, A. V., Iwantono, B., Hassan, A. K., Ray, A. K. and Wilkop, T., "Electrical characterisation of LB films containing CdS nanoparticles", *Materials Science and Engineering C*, 22, 355-358, (2002).

[49] Şen, S., Seçilmiş Organik Malzemelerin İnce Film ve Organik Buhar Sensörü Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, *Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Fizik Ana Bilimdalı, Çanakkale, (2008).

[50] Cregan, V. and O'Brien, S.B.G., "A note on spin-coating with small evaporation", *Journal of Colloid and Interface Science,* 314, 324–328, (2007).

[51] Benelmadjat, H., Touka, N., Harieche, B., Boudine, B., Halimi, O. and Sebais, M., "Study of structural and optical properties of Sb doped ZnO thin films deposited by spin coating method", *Optical Materials*, 32, 764–767, (2010).

[52] Wang, B., Zuo, X., Wu, Y., Chen, Z., He, C. and Duan, W., "Comparative gas sensing in copper porphyrin and copper phthalocyanine spin-coating films", *Sensors and Actuators B*, 152, 191–195, (2011).

[53] http://microchemicals.net/technical_information/spin_coating_photoresist, (01.11.2011).

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

[55] Park, J.H., Hwang, D.K., Lee, J., Im, S. and Kim, E., "Studies on poly(methyl methacrylate) dielectric layer for field effect transistor: Influence of polymer tacticity", *Thin Solid Films*, 515, 4041–4044, (2007).

[56] http://www.scribd.com/doc/38229103/Applications-of-Spin-Coating, (12.11.2011).

[57] Phani, A.R., Passacantando, M. and Santucci, S., "Synthesis and characterization of hafnium oxide and hafnium aluminate ultra-thin films by a sol–gel spin coating process for microelectronic applications", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353, 663–669, (2007).

[58] Wang, B., Zuo, X., Wua, Y., Chen, Z., He, C. and Duan, W., "Comparative gas sensing in copper porphyrin and copper phthalocyanine spin-coating films", *Sensors and Actuators B*, 152, 191–195, (2011).

[59] Wang, B., Li, Z., Zuo, X., Wu, Y., Wang, X., Chen, Z., et al., "Preparation, characterization and NO_2-sensing properties of octa-iso-pentyloxyphthalocyanine lead spin-coating films", *Sensors and Actuators B*, 149, 362–367, (2010).

[60] Chung, W.Y., Sakai, G., Shimanoe, K., Miura, N., Lee, D.D. and Yamazoe, N., "Preparation of indium oxide thin film by spin-coating method and its gas-sensing properties", *Sensors and Actuators B*, 46, 139–145, (1998).

[61] Chen, Z., Huang, F., Wu, Y., Gu, D. and Gan, F., "Synthesis of nickel(II) complexes of a-isoxazolylazo-b-diketones and their absorption of spin-coating films and thermal properties for HD-DVD-R", *Inorganic Chemistry Communications*, 9, 21–24, (2006).

[62] Rika, Rahman, M.Y.A., Salleh, M.M., Umar, A.A. and Ahmad, A., "Synthesis and characterization of TiO_2 nanoparticle films coated with organic dyes", *Physica B*, 404, 1420–1422, (2009).

[63] Thompson, J., Anni, M., Lattante, S., Pisignano, D., Blyth, R.I.R., Gigli, G., et al., "Amplified spontaneous emission in the near infrared from a dye-doped polymer thin film", *Synthetic Metals*, 143, 305–307, (2004).

[64] Machida, S., Wakamatsu, T., Masuo, S., Jinnai, H. and Itaya, A., "Morphology and photophysical properties of polymer thin films dispersed with dye nanoparticle", *Thin Solid Films*, 516, 2615–2619, (2008).

[65] Nabok, A., *Organic and Inorganic Nanostructure,* Artech House, Incorporated, Norwood, MA, USA, 13-53, (2005).

[66] Özbek, Z., Kalikseren Maddelerinin İnce Film ve Elektrik Özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Fizik Anabilim Dalı, Balıkesir, (2007).

[67] http://opencourseware.kfupm.edu.sa/colleges/cs/chem/chem303/files%5C3-Lecture_Notes_CHEM-303_UV_Spectroscopy.pdf, (15.11.2011).

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

[69] Evyapan, M., Capan, R., Namlı, H. and Turhan, O., "Fabrication of a novel 1,3-bis(*p*-hydrazonobenzoicacid) indane Langmuir–Blodgett film and organic vapor sensing properties", *Sensors and Actuators B*, 128, 622–627, (2008).

[70] Capan, I., Capan, R., Tanrisever, T. and Can, S., "Poly(methyl methacrylate) monolayers at the air–water interface", *Materials Letters*, 59, 2468–2471, (2005).

[71] Binning, G., Quate, C.F. and Gerber, C., "Atomic force microscope", *Physics Review Letters*, 56, 930, (1986).

[72] Bettini, E., Eriksson, T., Bostrom, M., Leygraf, C. and Pan, J., "Influence of metal carbides on dissolution behavior of biomedical CoCrMo alloy: SEM, TEM and AFM studies", *Electrochimica Acta*, 56, 9413– 9419, (2011).

[73] Wu, G., Datar, R.H., Hansen, K.M., Thundat, T., Cote, R.J., and Majumdar, A., "Bioassay of prostate-specific antigen (PSA) using microcantilevers", *Nature Biotechnology*, 19, (2001).

[74] Harada, Y., Kuroda, M. and Ishida, A., "Specific and Quantized Antigen−Antibody Interaction Measured by Atomic Force Microscopy", *Langmuir*, 16, 708, (2000).

[75] Song, C.S., Ye, R.Q. and Mu, B.Z., "Aggregation behavior and surface morphology studies of surfactin in Langmuir–Blodgett films", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 330, 49–54, (2008).

[76] Rochefeuille, S., Berjoan, B., Seta, P., Jimenez, C. and Desfours, J.P., "XPS and AFM characterisation of selective monolayers for cationic detection: application to field effect chemical micro-sensors", *Chemical Physics Letters*, 376, 274–281, (2003).

[77] Humen´ık, D., Chorv´at, J.D., Novotn´y, I., Tvaroˇzek, V., Oretskaya, T.S. and Hianik, T., "AFM images of short oligonucleotides on a surface of supported lipid films", *Medical Engineering & Physics*, 28, 956–962, (2006).

[78] Hirata, Y., Yabuki, S. and Mizutani, F., "Application of integrated SECM ultra-micro-electrode and AFM force probe to biosensor surfaces", *Bioelectrochemistry*, 63, 217– 224, (2004).

[79] Aguir, K., Lemire, C. and Lollman, D.B.B., "Electrical properties of reactively sputtered WO_3 thin films as ozone gas sensor", *Sensors and Actuators B*, 84, 1–5, (2002).

[80] Kocum, C., Ulgen, S.D., Cubukcu, E. and Piskin, E., "Atomic force microscopy tips (cantilevers) as molecular nucleic acid sensors", *Ultramicroscopy*, 106, 326–333, (2006).

[81] Marx, K.A., "Quartz crystal microbalance: a useful tool for studying thin polymer films and complex biomolecular systems at the solution-surface interface", *Biomacromolecules*, 4(5), 1099-120, (2003).

[82] Ahsen, V., Özdemir, M., Öztürk, Z. Z., Gül, A. and Bekâroğlu, Ö., "Synthesis and Electrical Properties of Alkanediyldisulfanyl-bridged Polymeric Phthalocyanines", *J.Chem.Research*, 348(349), 2050-2067, (1995).

[83] Ceyhan, T., Altındal, A., Özkaya, A. R., Erbil, M. K. and Bekaroğlu, Ö., "Synthesis, characterization, and electrochemical, electrical and gas sensing properties of a novel *tert*-butylcalix[4]arene bridged bis double-decker lutetium(III) phthalocyanine", *Polyhedron*, 2, 73-84, (2007).

[84] Öztürk, Z.Z., Altındal A., Gürek, A. G. and Bekaroğlu, Ö., "Electrical properties of tetraazamacrocycle-substituted phthalocyanine", *Synthetic Metals*, 52, 291-297, (1992).

[85] Acıkbas, Y., Evyapan, M., Ceyhan, T., Capan, R. and Bekaroglu, O., "Characterization and organic vapor sensing properties of Langmuir–Blodgett film using a new three oxygen-linked phthalocyanine incorporating lutetium", *Sensors and Actuators B*, 135, 426–429, (2009).

[86] Deng, Z.P., Stone, D.C. and Thompson, M., "Characterization of polymer films of pyrrole derivatives for chemical sensing by cyclic voltammetry, X-ray photoelectron spectroscopy and vapour sorption studies", *Analyst*, 122, 1129-1138, (1997).

[87] Chen, Z.K., Ng, S.C., Li, S.F.Y., Zhong, L., Xu, L.G. and Chan, H.S.O., "The fabrication and evaluation of a vapour sensor based on quartz crystal microbalance coated with poly(o-anisidine) Langmuir-Blodgett layers", *Synth. Met.*, 87, 201-204, (1997).

[88] Mirmohseni, A. and Rostamizadeh, K., "Quartz crystal nanobalance in conjunction with principal component analysis for identification of volatile organic compounds", *Sensors*, 6, 324-334, (2006).

[89] Kim, S.R., Choi, S.A., Kim, J.D., Kim, K.J., Lee, C. and Rhee, S.B., "Preparation of Polythiophene Lb Films and Their Gas Sensitivities by the Quartz-Crystal Microbalance", *Synth. Met.*, 71, 2027-2028, (1995).

[90] Syritski, V., Reut, J., Opik, A. and Idla, K., "Environmental QCM sensors coated with polypyrrole", *Synth. Met.*, 102, 1326-1327, (1999).

[91] Torsi, L., Tanese, M.C., Cioffi, N., Gallazzi, M.C., Sabbatini, L., Zambonin, P.G., et al., "Side-chain role in chemically sensing conducting polymer fieldeffect transistors", *J. Phys. Chem. B*, 107, 7589-7594, (2003).

[92] Henkel, K., Oprea, A., Paloumpa, I., Appel, G., Schmeisser, D. and Kamieth, P., "Selective polypyrrole electrodes for quartz microbalances: NO_2 and gas flux sensitivities", *Sensors and Actuators B*, 76, 124-129, (2001).

[93] Mutlu, S., Çökeliler, D., Shard, A., Goktas, H., Ozansoy, B. and Mutlu, M., "Preparation and characterization of ethylenediamine and cysteamine plasma polymerized films on piezoelectric quartz crystal surfaces for a biosensor", *Thin Solid Films*, 516, 1249–1255, (2008).

[94] Lazerges, M., Perrot, H., Zeghib, N., Antoine, E. and Compere, C., "In situ QCM DNA-biosensor probe modification", *Sensors and Actuators B*, 120, 329–337, (2006).

[95] Chen, Q., Huang, J., Yin, H., Chen, K. and Osa, T., "The applications of affinity biosensors: IAsys biosensor and quartz crystal microbalance to the study on interaction between Paeoniae radix 801 and endothelin-1", *Sensors and Actuators B*, 115, 116–122, (2006).

[96] Erol, A., Okur, S., Yagmurcukardes, N. and Arıkan, M.C., "Humidity-sensing properties of a ZnO nanowire film as measured with a QCM", *Sensors and Actuators B*, 152, 115–120, (2011).

[97] Koshets, I.A., Kazantseva, Z.I., Shirshov, Y.M., Cherenok, S.A. and Kalchenko, V.I., "Calixarene films as sensitive coatings for QCM-based gas sensors", *Sensors and Actuators B*, 106, 177–181, (2005).

[98] Yamamoto, M., "Surface plasmon resonance (SPR) theory: tutorial", *Rev. Polarogr.*, 48, 209, (2002).

[99] Kretschmann, E. and Raether, H., "Radiative decay of non-radiative surface plasmons excited by light", *Z. Naturforsch. 23A*, 2135, (1968).

[100] Otto, A., "Excitation of surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection", *Z. Physik*, 216, 398, (1968).

[101] Shankaran, D.R., Gobi, K. V. and Miura, N., "Recent Advancements in Surface Plasmon Resonance Immunosensors for Detection of Small Molecules of Biomedical, Food and Environmental Interest", *Sensors and Actuators B*, 121, 158–177, (2007).

[102] Homola, J., "Surface Plasmon Resonance Sensors for Detection of Chemical and Biological Species", *Chem. Rev.*, 108, 462-493, (2008).

[103] Indyk, H.E., *Optical Biosensors: Making Sense of Interactions*, Chemistry in New Zealand, Analytical Development Group, Fonterra Research Centre, Waitoa, (2006).

[104] Homola, J. and Piliarik, M., *Surface Plasmon Resonance (SPR) Sensors. Surface Plasmon Resonance Based Sensors*, Springer Berlin Heidelberg, 4, 45-67, (2006).

[105] Banerji, S., Peng, W., Kim, Y.C., Menegazzo, N. and Booksh, K.S., "Evaluation of polymer coatings for ammonia vapor sensing with surface plasmon resonance spectroscopy", *Sensors and Actuators B*, 147, 255–262, (2010).

[106] Erdogan, M., Capan, R. and Davis, F., "Swelling behaviour of calixarene film exposed to various organic vapours by surface plasmon resonance technique", *Sensors and Actuators B*, 145, 66–70, (2010).

[107] Nooke, A., Beck, U., Hertwig, A., Krause, A., Krüger, H., Lohse, V., et al., "On the application of gold based SPR sensors for the detection of hazardous gases", *Sensors and Actuators B*, 149, 194–198, (2010).

[108] Özbek, Z., Çapan, R., Göktaş, H., Şen, S., Ince, F.G., Ozel, M.E., et al., "Optical parameters of calix[4]arene films and their response to volatile organic vapors", *Sensors and Actuators B*, 158, 235– 240, (2011).

[109] Spadavecchia, J., Manera, M.G., Quaranta, F., Siciliano, P. and Rella, R., "Surface Plasmon Resonance Imaging of DNA Based Biosensors for Potential Applications in Food Analysis", *Biosensors and Bioelectronics*, 21, 894–900, (2005).

[110] http://people.clarkson.edu/~ekatz/spr.htm, (15.11.2011).

[111] Crank, J., *The Mathematics of Diffusion*, Second ed., Clarendon Press, Oxford, (1975).

[112] Ogi, T., Ohkita, H., Ito, S. and Yamamoto, M., "Preparation of porphyrin mono- and multi-layer films based on the polymer Langmuir–Blodgett method", *Thin Solid Films*, 415, 228–235, (2002).

[113] Evyapan M., Capan R., Namlı H., Turhan O. and Stanciu G.A., "Formation of Langmuir–Blodgett thin film of a novel N-dodecylphthalimide", *Materials Letters*, 60, 2371–2374, (2006).

[114] Llanes, D.S., Hempel, U. and Ocampo, A., "Interface layer to improve polystyrene attachment on a quartz crystal resonator", *ISSN*, 4, 9-19, (2005).

[115] Chung, B., Choi, M., Ree, M., Jung, J. C., Zin, W. C. and Chang, T., "Subphase pH Effect on Surface Micelle of Polystyrene-*b*-poly(2-vinylpyridine) Diblock Copolymers at the Air−Water Interface", *Macromolecules*, 39, 684-689, (2006).

[116] Ogi, T., Ohkita, H., Ito, S. and Yamamoto, M., "Preparation of porphyrin mono- and multi-layer films based on the polymer Langmuir–Blodgett method", *Synthetic Metals*, 84, 195-196, (1997).

[117] Li, S., Clarke, C.J., Eisenberg, A. and Lennox, R.B., "Langmuir films of polystyrene-b-poly(alkyl acrylate) diblock copolymers", *Thin Solid Films*, 354, 136-141, (1999).

[118] Wen, G., Chung, B. and Chang, T., "Effect of spreading solvents on Langmuir monolayers and LangmuireBlodgett films of PS-b-P2VP", *Polymer*, 47, 8575-8582, (2006).

[119] Zhi-cheng', L., Wei-dong', R., Ji Nan', L., Qian', C. and Zhao Bing', Z., "Fabrication of Large-scale Nanostructure by Langmuir-Blodgett Technique", *Journal of Bionic Engineering*, 3, 059-062, (2006).

[120] Torrisi, V., Tuccitto, N., Delfanti, I., Audinot, J.N., Zhavnerko, G., Migeon, H.N., et al., "Nano- and microstructured polymer LB layers: A combined AFM/SIMS study", *Applied Surface Science*, 255, 1006–1010, (2008).

[121] Kubát, P., Civiš, S., Muck, A., Barek, J. and Zima, J., "Degradation of pyrene by UV radiation", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 132, 33–36, (2000).

[122] Pujari, S.R., Kambale, M.D., Bhosale, P.N., Rao, P.M.R. and Patil,S:R., "Optical properties of pyrene doped polymer thin films", *Materials Research Bulletin*, 37, 1641-1649, (2002).

[123] Quirk', R.P. and Schock, L.E., "Quantitative Anionic Synthesis of Pyrene-End-Labeled Polystyrene and Polybutadiene", *Macromolecules*, 24, 1237-1241, (1991).

[124] Chen, W., Durning, C.J. and Turro, N.J., "Photodegradation of Pyrene-Labeled Polystyrene Adsorbed on Silica Surface in Chloroform", *Macromolecules*, 32, 4151-4153, (1999).

[125] Millan, M.D., Locklin, J., Fulghum, T., Baba, A. and Rigoberto, C.A., "Polymer thin film photo degradation and photochemical crosslinking: FT-IR imaging, evanes cent waveguide spectroscopy, and QCM investigations", *Polymer*, 46, 5556–5568, (2005).

[126] Uğur, Ş. and Pekcan, O., "Determination of relaxation and diffusion activation energies during dissolution of latex film using in situ fluorescence technique", *Polymer*, 38(22), 5579-5586, (1997).

[127] Feresenbet, E., Dalcanale, E., Dulcey, C. and Shenoy, D.K., "Optical Sensing of the Selective Interaction of Aromatic Vapors with Cavitands", *Sensors Actuators B*, 97, 211-220, (2004).

[128] Erdoğan, M., Capan, I., Tarimci, C. and Hassan, A.K., "Modeling of vapor sorption in polymeric film studied by surface plasmon resonance spectroscopy", *Journal of Colloid and Interface Science*, 323, 235–241, (2008).

[129] Becker M.R., Stefani V., Correia, R.R.B., Bubeck, C., Jahja, M. and Forte, M.M.C., "Waveguide optical properties of polystyrene doped with *p*-nitroaniline derivatives", *Optical Materials*, 32, 1526–1531, (2010).

[130] Feller, J.F. and Grohens, Y., "Evolution of electrical properties of some conductive polymer composite textiles with organic solvent vapours diffusion", *Sensors and Actuators B*, 97, 231–242, (2004).

[131] Andersson, C., *Flory-Huggins theory applied in atmospheric aerosol modelling*, Stockholm University, ITM, (2008).

[132] Leech, P.W. and Zeidler, H., "Microrelief structures for anti-counterfeiting applications", *Microelectronic Engineering*, 65(4), 439-446, (2003).

[133] Sukanek, P.C., "Dependence of Film Thickness on Speed in Spin Coating", *J. Electrochem. Soc.*, 138(6), 1712-1719, (1991).

[134] Sukanek, P.C., ""Anomalous" Speed Dependence in Polyimide Spin Coating", *J. Electrochem. Soc.*, 144(11), 3959-3963, (1997).

[135] Hassan A.K., Nabok A.V., Ray A.K. and Kiousis G., "The Interaction of ozone with Polyphenylsulfide Thin Films Studied by Ellipsometry and SPR", *Materials Science and Engineering: C*, 22(2), 197-200, (2002).

[136] Walsh C.B. and Franses E.I., "Ultrathin PMMA films spin-coated from toluene solutions", *Thin Solid Films,* 429, 71, (2003).

[137] Lopes, S.I.C., da Silva, A.M.P.G., Brogueira, P., Picüarra, S. and Martinho, J.M.G., "Interfacial Behavior of Poly(isoprene-*b*-methyl methacrylate) Diblock Copolymers and their Blends with Polystyrene at the Air-Water Interface", *Langmuir*, 23, 9310-9319, (2007).

[138] Baker, S.M., Leach, K.A., Devereaux, C.E. and Gragson, D.E., "Controlled Patterning of Diblock Copolymers by Monolayer Langmuir-Blodgett Deposition", *Macromolecules*, 33, 5432-5436, (2000).

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

[140] Wilde, J.N., "Optical sensing of aromatic hydrocarbons using Langmuir–Blodgett films of a Schiff base co-ordination polymer", *Thin Solid Films*, 327(329), 726-729, (1998).

[141] Topliss, S.M., James, S.W., Davis, F., Higson, S.P.J. and Tatam, R.P., "Optical fibre long period grating based selective vapour sensing of volatile organic compounds", *Sensors and Actuators B*, 143(2), 629-634, (2010).

[142] Torbiero, B., Pourciel-Gouzy, M.L., Humenyuk, I., Doucet, J.B., Martinez A. and Temple-Boyer, P., "Mass patterning of polysiloxane layers using spin coating and photolithography techniques", *Microelectron. J.*, 37, 133, (2006).

[143] Walsh, C.B. and Franses E.I., "Thickness and quality of spin-coated polymer films by two-angle ellipsometry", *Thin Solid Films*, 347, 167, (1999).

[144] Li, S., Clarke, C. J., Eisenberg, A. and Lennox, R.B., "Langmuir films of polystyrene-b-poly(alkyl acrylate) diblock copolymers", *Thin Solid Films*, 354, 136-141, (1999).

[145] Antony, P., Kwon, Y., Puskas, J.E., Kovar, M. and Norton, P. R., "Atomic force microscopic studies of novel arborescent block and linear triblock polystyrene–polyisobutylene copolymers", *European Polymer Journal*, 40, 149–157, (2004).

[146] Mukherjee, M., Deshmukh, N. and Kulkarni, S.K., "X-ray reflectivity and AFM studies of polystyrene-CdS nanocomposite thin films", *Applied Surface Science*, 218, 323–328, (2003).

[147] Yamamoto, T., Fukushima, T., Kanda, Y. and Higashitani, K., "Molecular-scale observation of the surface of polystyrene particles by AFM", *Journal of Colloid and Interface Science*, 292, 392–396, (2005).

[148] Acıkbaş, Y., Evyapan, M., Ceyhan, T., Capan, R. and Bekaroğlu, O., "Characterisation of Langmuir–Blodgett Films of New Multinuclear Copperand Zinc Phthalocyanines and Their Sensing Properties to Volatile OrganicVapours", *Sensors and Actuators B*, 123, 1017–1024, (2007).

[149] Erdogan, M., Özbek, Z., Çapan, R. and Yagci, Y., "Characterization of Polymeric LB Thin Films for Sensor Applications", *Journal of Applied Polymer Science*, in press, (2011).

EKLER

6. EKLER

EK A: Fick İkinci Yasasının Düzlem İnce Film için Çözümü

Fick ikinci yasası, atomların dinamik veya durağan olmayan durumlarını anlatır ve değişken koşullardaki difüzyonun belirlenmesi ile ilişkilidir;

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \tag{A.1}$$

şeklinde ifade edilir. C, konsantrasyon hem t, zamana hem de x, konuma bağlı olduğundan problemi çözmek için değişkenlerine ayırma yöntemi uygulanır. Dolayısıyla eşitlik (A.1)'in

$$C(x,t) = X(x)T(t) \tag{A.2}$$

şeklindeki çözümü bulunmalıdır. Böylece kısmi diferansiyel eşitliği daha kolay olan iki adi diferansiyel denkleme indirgenebilir. Eşitlik (A.2) ifadesini eşitlik (A.1)'de yerine yazarak;

$$X\frac{dT}{dt} = DT\frac{d^2X}{dx^2} \tag{A.3}$$

elde edilir. Her iki tarafı $X(x)T(t)$ 'e bölünüp değişkenlerine göre düzenleme yapılırsa,

$$\frac{1}{T}\frac{dT}{dt} = \frac{D}{X}\frac{d^2X}{dx^2} \tag{A.4}$$

bulunur. x ve t bağımsız değişkenler olduğundan eşitlik (A.4)'teki iki denklem sadece bir sabite eşit olduklarında birbirlerine eşit olabilirler. Genellikle bu sabit $-\lambda^2$ olarak alınır. Burada işlemlerde kolaylık sağlaması için $-\lambda^2 D$ olarak seçilir. Yani;

$$\frac{1}{T}\frac{dT}{dt} = \frac{D}{X}\frac{d^2X}{dx^2} = -\lambda^2 D \qquad \text{(A.5)}$$

olur. Öncelikle t, zamana bağlı kısmı ele alalım;

$$\frac{1}{T}\frac{dT}{dt} = -\lambda^2 D \qquad \text{(A.6)}$$

Birinci mertebeden homojen lineer diferansiyel denklemdir. Bu denklemin çözümü, her iki tarafında integrali alındığında;

$$T(t) = ke^{-\lambda^2 Dt} \qquad \text{(A.7)}$$

olarak elde edilir. x'e bağlı diferansiyel denklem ise;

$$\frac{d^2X}{dx^2} + \lambda^2 X = 0 \qquad \text{(A.8)}$$

İkinci dereceden lineer adi diferansiyeli çözmek için karakteristik denkleminden faydalanılarak,

$$X(x) = A\sin\lambda x + B\cos\lambda x \qquad \text{(A.9)}$$

elde edilir. Bu durumda genel çözüm,

$$C(x,t) = (A\sin\lambda x + B\cos\lambda x)e^{-\lambda^2 Dt} \qquad \text{(A.10)}$$

Bu kısmi diferansiyel denklemin genel çözümü bu tipteki çözümlerin toplamından oluşur.

$$C(x,t) = \sum_{m=1}^{\infty} \left[(A_m \sin\lambda_m x + B_m \cos\lambda_m x)e^{-\lambda^2 Dt} \right] \qquad \text{(A.11)}$$

Bu eşitlikteki A_m , B_m ve λ_m katsayıları, başlangıç ve sınır koşulları kullanılarak bulunur.

Başlangıç koşulu $C(x,0)=C_0$, sınır koşulları ise $C(0,t)=0$ ve $C(l,t)=0$ 'dir. Yani burada l değişkeni, x mesafesinin değişim aralığını vermekte bizim için d film kalınlığını ifade etmektedir.

$$x=0 \rightarrow C(0,t)=\sum_{m=1}^{\infty} B_m e^{-\lambda_m^2 Dt}=0 \qquad \text{(A.12)}$$

bu ifadenin sağlanması için $B_m=0$ olmalıdır.

$$x=d \rightarrow C(d,t)=\sum_{m=1}^{\infty} A_m \sin\lambda_m d + B_m \cos\lambda_m d e^{-\lambda_m^2 Dt}=0 \qquad \text{(A.13)}$$

$B_m=0$ olduğundan $A_m \sin\lambda_m d=0$ olmalıdır. Bu ifadeden de $\lambda_m=\frac{m\pi}{d}(m:1,2,...)$ elde edilir. Başlangıç koşulunu kullanarak A_m değerini de hesaplarsak;

$$C(x,t)=\sum_{m=1}^{\infty} A_m \sin\frac{m\pi x}{d}=C_0 \qquad \text{(A.14)}$$

Burada A_m katsayısını bulmak için her iki tarafı $\sin\frac{p\pi x}{d}$ ifadesi ile çarparız ve 0'dan d 'e integre ederiz. Sağ tarafin integrali;

$$\int \sin\frac{m\pi x}{d}\sin\frac{p\pi x}{d}dx=\begin{Bmatrix}\frac{d}{2},(m=p)\\0,(m\neq p)\end{Bmatrix}$$

olduğundan sonuç $A_m\frac{d}{2}$'dir. Sol tarafin integrali ise;

$$\int_0^d C_0 \sin\frac{p\pi x}{d}dx=2C_0\frac{d}{m\pi}$$

olur. Her iki sonucu yerine koyup birbirine eşitlediğimizde $A_m=\frac{4C_0}{\pi}$ katsayısını elde etmiş oluruz. Bulunan tüm değerler eşitlik (A.11)'de yerine yazıldığında,

$$C = \frac{4C_0}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} e^{-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 Dt}{d^2}} \sin \frac{(2n+1)\pi x}{d} \qquad \text{(A.15)}$$

elde edilir.

Şimdi problemimizi geçici durumlar (steady state) için incelersek, ($C = \frac{C_0}{d} x$ için), bir kez integre edildiğinde,

$$\frac{\partial C}{\partial x} = k_1(t) \qquad \text{(A.16)}$$

İkinci kez integre edildiğinde ise,

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = k_1(t)x + k_2(t) \qquad \text{(A.17)}$$

Buradan geçici durumlar için çözüm;

$$C_s(x,t) = k_1(t)x + k_2(t) \qquad \text{(A.18)}$$

elde edilir. Başlangıç koşulumuz $C(x,t) = C_0$ ve sınır koşullarımız ise $C(0,t) = 0$ ve $C(d,t) = C_0$ 'dir. k_1 ve k_2 fonksiyonlarını belirlemek için sınır koşullarını kullanırız:

$C_s(0,t) = k_2(t) = 0$ 'dır.

$C_s(d,t) = k_1(t)d + k_2(t) = C_0$ eşitliğinde de $k_1(t) = \frac{C_0}{d}$ olarak bulunur ve buradan geçici durumlar için çözüm;

$$C_s(x,t) = \frac{C_0}{d} x \qquad \text{(A.19)}$$

elde edilir. Fick ikinci yasası eşitlik (A.1)'in çözümü, eşitlik (A.19) ve diğer bir çözümün toplamı şeklinde ifade edilebiliyorsa yani,

$$C(x,t)=V(x,t)+C_s(x,t) \tag{A.20}$$

olduğundan, bu durumda bulunması gereken çözüm V 'dir.

$$V(x,t)=C(x,t)-C_s(x,t) \tag{A.21}$$

olarak ifade edilen çözümü eşitlik (A.1) kısmi diferansiyel denklemini sağlar. Çözüme ulaşmak için başlangıç ve sınır koşullarını yerine yazdığımızda.

$$V(x,0)=C(x,0)-C_s(x,0)=C_0-\frac{C_0}{d}x \tag{A.22}$$

$$V(d,t)=C(d,t)-C_s(d,t)=C_0-C_0=0 \tag{A.23}$$

$$V(0,t)=C(0,t)-C_s(0,t)=0-0=0 \tag{A.24}$$

Böylece problemi homojen sınır koşuluna indirgemiş oluruz. Bu ise çözümün daha kolay bulunmasını sağlar. Çünkü homojen başlangıç koşulları değişken ayırma yönteminin (separation variables) uygulanması için gereklidir. Dolayısıyla,

$$V(x,t)=X(x)T(t) \tag{A.25}$$

şeklindeki çözümün bulunmasını istiyoruz. Böylece kısmi diferansiyel denklemi daha kolay olan iki adi diferansiyel denkleme indirgeyebileceğiz.

$$V(x,t)=\sum_{m=1}^{\infty}\left(A_m\sin\lambda_m x+B_m\cos\lambda_m x\right)e^{-\lambda_m{}^2Dt} \tag{A.26}$$

Eşitlik (A.25), (A.11) eşitliğine benzerdir; bu yüzden çözüm için yine aynı basamaklar yapılmış ve geçici durumlar için çözüm,

$$C=\frac{C_0x}{d}+\frac{2C_0}{m\pi}\sum_{m=1}^{\infty}\sin\frac{m\pi x}{d}e^{-\frac{m^2\pi^2}{d^2}Dt} \tag{A.27}$$

bulunur ve eşitliğin her iki tarafı C_0 'a bölünerek,

$$\frac{C}{C_0}=\frac{x}{d}+\frac{2}{\pi}\sum_{m=1}^{\infty}\cos\frac{m\pi}{m}\sin\frac{m\pi x}{d}e^{-\frac{m^2\pi^2}{d^2}Dt} \qquad (A.28)$$

elde edilir.

Bir sonraki aşamada; $-d<x<d$ aralığında başlangıç ve sınır koşullarımız değiştiği için çözümü bir de bu şartlar altında inceledik. Bu kez başlangıç koşulu $C_s(x,t)=C_0$, $t\geq 0$ 'da sınır koşullarımız ise, $C(-d,t)=C(d,t)=C_1$ olmaktadır. Aynı şekilde sınır koşulları kullanılarak geçici durumlar için çözüm eşitlik (A.18) gibidir. Bu çözümde sınır koşullarını yazarsak,

$$C_s(-d,t)=-k_1(t)d+k_2(t)=C_1$$

$$C_s(d,t)=k_1(t)d+k_2(t)=C_1$$

olur ve buradan $k_2(t)=C_1$ ve $k_1(t)=0$ değerini alır. $C_s(x,t)=C_1$ bulunur. $C(x,t)$ 'nin çözümü için gerekli eşitlik (A.18)'de verilmişti. Bu eşitlikten yola çıkılarak, başlangıç ve sınır koşulları yerine yazıldığında,

$$V(x,0)=C(x,0)-C_s(x,0)=C_0-C_1$$

$$V(-d,t)=V(d,t)=0$$

ifadeleri elde edilir. Burada çözüm için değişen nokta sadece integralin $-d<x<d$ aralığında çözülmüş olmasıdır. Eşitlik (A.25) eşitliğindeki katsayıları bu kez $\lambda_n=\frac{(2n+1)\pi}{2d}$, $B_n=0$ ve $A_n=\frac{4(C_0-C_1)}{(2n+1)\pi}\sin\frac{(2n+1)\pi}{2}$ olarak elde ederiz. Eşitlik (A.20)'deki $C(x,t)$ 'de elde edilen veriler yerine yazıldığında,

$$C=C_1+\frac{4(C_0-C_1)}{\pi}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{(2n+1)}\sin\frac{(2n+1)\pi}{2}\cos\frac{(2n+1)\pi x}{2d}e^{\frac{-(2n+1)^2\pi^2}{4d^2}Dt} \qquad (A.29)$$

$$C=C_1+\frac{4(C_0-C_1)}{\pi}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(-1)^n}{(2n+1)}\cos\frac{(2n+1)\pi x}{2d}e^{\frac{-(2n+1)^2\pi^2}{4d^2}Dt} \qquad (A.30)$$

bulunur. Her iki taraftan C_0'ı çıkartırsak,

$$C - C_0 = C_1 - C_0 + (C_0 - C_1)\frac{4}{\pi}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(-1)^n}{(2n+1)}\cos\frac{(2n+1)\pi x}{2d}e^{\frac{-(2n+1)^2\pi^2}{4d^2}Dt} \qquad (A.31)$$

ve eşitlik (A.31)'in her iki kısmını $(C_1 - C_0)$'a bölersek,

$$\frac{C - C_0}{C_1 - C_0} = 1 - \frac{4}{\pi}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(-1)^n}{(2n+1)}\cos\frac{(2n+1)\pi x}{2d}e^{\frac{-(2n+1)^2\pi^2}{4d^2}Dt} \qquad (A.32)$$

elde ederiz. Bu eşitlik birim zaman aralığındaki konsantrasyon değişimini bize vermektedir. Yüzey üzerindeki konsantrasyon değişimi bize yüzeydeki M, difüzyon miktarını vermektedir. t zamanında yüzeydeki toplam difüzyon miktarı,

$$M_t = \int C dx \qquad (A.33)$$

ile ifade edilir. t sonsuz zamanda difüz olan madde miktarını ise,

$$M_\infty = \lim_{t\to\infty}\int C dx \qquad (A.34)$$

ile ifade ederiz. Eşitlik (A.32)'un 0'dan d'e integre ettiğimizde,

$$M_t = \int C dx = d - \frac{8d}{\pi^2}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{(2n+1)^2}\exp\left(-\frac{(2n+1)^2\pi^2}{4d^2}Dt\right) \qquad (A.35)$$

bulunur. t sonsuz zaman durumunda da integre edilip limit alındığında,

$$M_\infty = \lim_{t\to\infty}\int C dx = d \qquad (A.36)$$

sonucuna ulaşılır. M_t ve M_∞ oranlandığında,

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{(2n+1)^2}\exp\left(-\frac{(2n+1)^2\pi^2}{4d^2}Dt\right) \qquad (A.37)$$

elde edilir ve çok küçük zamanlar için Eşitlik (A.37)'nin çözümüne ulaşmak için hata fonksiyonlarından yararlanıldığında,

$$erfc(z) \approx \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{\exp(-z^2)}{z}, z \gg 1 \tag{A.38}$$

olarak tanımlanan hata fonksiyonunu Eşitlik (A.37)'de uygulandığı zaman,

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(-\left(\frac{(2n+1)\pi}{2d} \sqrt{Dt} \right)^2 \right) \tag{A.39}$$

burada $z = \frac{(2n+1)\pi}{2d} \sqrt{Dt}$ olarak tanımlanırsa,

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)} \frac{\exp(-z^2)}{\frac{(2n+1)\pi\sqrt{Dt}}{2d}} \frac{\sqrt{Dt}}{d} \tag{A.40}$$

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)} erfc(z) \sqrt{\frac{Dt}{\pi d^2}} \tag{A.41}$$

elde edilir. Eşitlik (A.41)'den çok küçük t değerleri için *erfc* fonksiyonunun asimtotik genişlemesini kullanmak daha uygun olacağından;

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{\pi^{1/2}} \left(\frac{Dt}{d^2} \right)^{1/2} - \frac{Dt}{d^2} - \frac{1}{3\pi^{1/2}} \left(\frac{Dt}{d^2} \right)^{3/2} + \ldots \tag{A.42}$$

çok küçük zaman aralığında;

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 4 \sqrt{\frac{D}{\pi d^2}} t^{1/2} \tag{A.43}$$

sonucu erken zaman eşitliği elde edilir.