

**T.C.  
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HAVA KİRLİLİĞİNE NEDEN OLAN GAZLARIN ALGILANMASINA YÖNELİK  
SENSÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ**

**ŞEYMA ALTIN**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
FİZİK ANABİLİM DALI  
FİZİK PROGRAMI**

**DANIŞMAN  
PROF. DR. AHMET ALTINDAL**

**İSTANBUL, 2015**

**T.C.**  
**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HAVA KİRLİLİĞİNE NEDEN OLAN GAZLARIN ALGILANMASINA YÖNELİK  
SENSÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ**

Şeyma ALTIN tarafından hazırlanan tez çalışması 24.11.2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

**Tez Danışmanı**

Prof. Dr. Ahmet ALTINDAL

Yıldız Teknik Üniversitesi

**Jüri Üyeleri**

Prof. Dr. Ahmet ALTINDAL

Yıldız Teknik Üniversitesi

\_\_\_\_\_

Doç. Dr. Mustafa OKUTAN

Yıldız Teknik Üniversitesi

\_\_\_\_\_

Doç. Dr. Fatih DUMLUĞAĞ

Marmara Üniversitesi

\_\_\_\_\_

Bu alışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü' nn 2014-01-01-YL01 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

## ÖNSÖZ

---

Öncelikle yüksek lisans tezimi planlayıp yöneten, bilgi ve tecrübesi ile çalışmalarına yön veren, tezimin her aşamasında yanımda olan değerli hocam Sayın Prof. Dr. Ahmet ALTINDAL'a teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca tez çalışmalarım boyunca yardımlarını benden esirgemeyen Sayın Doç.Dr. Fatih DUMLUDAĞ' a

Yüksek lisans eğitimim boyunca her zaman ilgiyle ve sabırla beni destekleyen aileme çok teşekkür ederim.

Aralık, 2015

Şeyma ALTIN

## İÇİNDEKİLER

---

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	vi
KISALTMA LİSTESİ.....	viii
ŞEKİL LİSTESİ.....	ix
ÖZET.....	x
ABSTRACT .....	xiii
<b>BÖLÜM 1</b>	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti.....	1
1.2 Tezin Amacı.....	4
1.3 Hipotez .....	5
<b>BÖLÜM 2</b>	
GENEL BİLGİLER.....	6
2.1 Kimyasal Sensörler.....	6
2.1.1 Algılama Birimi.....	7
2.1.1.1 Fitalosiyanınlar.....	7
2.1.2 Transduser Birimi... ..	9
2.1.3 Elektronik Birimi.....	10
2.2 Sensör Karakteristikleri... ..	10
2.3 Katı-Gaz Etkileşimleri... ..	12
2.3.1 Adsorpsiyon İzotermi... ..	13
2.3.1.1 Langmuir Adsorpsiyon İzotermi... ..	13
2.3.1.2 B.E.T Adsorpsiyon İzotermi.....	14
2.3.1.3 Freundlich Adsorpsiyon İzotermi.....	15
2.4 Adsorpsiyon Kinetiği.....	17

2.4.1	Pseudo 1. Derece Denklem .....	18	
2.3.2	Ritchie Denklemi... ..	17	
2.3.3	Elovich Model.....	17	
<b>BÖLÜM 3</b>			
<b>MATERYAL VE YÖNTEM .....</b>			<b>18</b>
3.1	Organik Bileşiklerin Sentezi.....	18	
3.1.1.	Top tipi hexanuclear metalli ftalosiyeninler .....	18	
3.1.2.	Azo köprülü metalli ftalosiyeninler .....	19	
3.2	Sensörlerin Üretimi ve test edilmesi .....	20	
3.2.1	Interdijital elektrot yapısının oluşturulması.....	21	
3.2.2.	Altlık Malzemenin Seçilmesi Ve Temizlenmesi.....	22	
3.2.3.	Metal Kaplama İşlemi .....	22	
3.2.4.	Fotoesizt Kaplama .....	23	
3.2.5.	Pozlama ve Banyo.....	24	
3.2.6.	Metal Aşındırma .....	25	
3.3	Ftalosiyenin İnce Filmlerin Hazırlanması .....	27	
3.3.1.	Püskürtme Yöntemi .....	28	
3.3.2.	Spin Kaplama Yöntemi.....	29	
3.3.3.	Damlatma Yöntemiyle Film Kaplama.....	29	
3.4	Gaz Algılama Ölçümleri .....	30	
<b>BÖLÜM 4</b>			
<b>ELDE EDİLEN SONUÇLAR.....</b>			<b>32</b>
4.1	Hexilthio metalli ftalosiyenin substitute edilmiş top-tipi hexanuclear metalli ftalosiyenin (Ş1) ince filmlerin algılama özelliklerinden elde edilen sonuçlar.....	32	
4.2	Azo köprülü ve octa substitute İndiyum Ftalosiyenininin kullanıldığı sensörlerden elde edilen sonuçlar.....	33	
<b>BÖLÜM 5</b>			
<b>SONUÇ VE ÖNERİLER.....</b>			<b>41</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>			<b>45</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>			<b>50</b>

## SİMGE LİSTESİ

---

Au	Altın
Cu	Bakır
Co	Kobalt
Cr	Krom
HCl	Hidroklorik Asit
N <sub>2</sub>	Azot
NaOH	Sodyum Hidroksit
NO <sub>2</sub>	Azot Dioksit
Nm	Nanometre
O <sub>2</sub>	Oksijen
$\mu\text{m}$	Mikrometre
Å	Angstrom
K	Kelvin
mbar	Milibar
$\pi$	Pi sayısı
SnO <sub>2</sub>	Kalay Dioksit
S	Duyarlık
$\tau_{90}$	Sensör Akımının Ulaştığı Maksimum Akım Değerinin % 90'ına Ulaşması İçin Geçen Süre
Zn	Çinko
°C	Santigrat
°	Derece
$\alpha$	Alfa
$\beta$	Beta
$\gamma$	Gama

## KISALTMA LİSTESİ

---

IDT	Inter Dijital Transduser
KN	Kısmi Nem
LB	Langmuir Blodget
MPc	Metalofitalosiyenin
Pc	Fitalosiyenin

## ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2. 1 Kimyasal Sensör Sisteminin Şematik Gösterimi .....	6
Şekil 2. 2 Fitalosiyanın Molekülü ve Numaralandırılması.....	8
Şekil 3. 1 Hexylthio substitute edilmiş hexanuclear metalli ftalosiyanın'ın Molekül Yapısı.....	19
Şekil 3. 2 Azo köprülü metalli ftalosiyanınların moleküler yapıları .....	20
Şekil 3. 3 Octa substitute İndiyum ftalosiyanınların moleküler yapıları.....	21
Şekil 3.4 İnterdijital Elektrot Yapısı.....	21
Şekil 3. 5 Metal kaplama İşlemlerinde Kullanılan Isıl Buharlaştırma Sistemi .....	23
Şekil 3. 6 Spin Kaplama Düzeneği.....	24
Şekil 3. 7 Alümüne Üzerine Oluşturulmuş IDT Elektrot Yapısının Fotoğrafı.....	25
Şekil 3.8 IDT Elektrot Yapısının Eldesindeki İşlem Basamaklar .....	25
Şekil 3. 9 Püskürtme Düzeneği .....	29
Şekil 3.10 Filmlerin Gaz algılama Özelliklerinin Belirlenmesinde Kullanılan Deney Düzeneği.....	31
Şekil 4. 1 İnce filmin değişik konsantrasyonlardaki xylene buharı için cevap karakteristiği.....	33
Şekil 4. 2 KN'in sensörün xylene algılama özelliğine etkisi.....	34
Şekil 4. 3 KN'in sensör duyarlılığına etkisi .....	35
Şekil 4. 4 Farklı KN oranlarında cevap süresinin xylene konsantrasyonu ile değişimi	36
Şekil 4. 5 % 0 KN için I. derece Lagergreen modeli.....	37
Şekil 4. 6 % 40 KN için I. derece Lagergreen modeli.....	38
Şekil 4. 7 % 0 KN oranında elde edilen verilerin Ritchie denklemine uygulanmas. ....	39
Şekil 4. 8 % 40 KN oranında elde edilen verilerin Ritchie denklemine uygulanması.....	39
Şekil 4. 9 % 0 KN için Elovich Modeli.....	40
Şekil 4. 10 % 40 KN için Elovich Modeli.....	41
Şekil 4. 11 InPc ve AzoPc filmlerin oda sıcaklığında peş peşe %3 xylene buharına cevap karakteristikleri.....	42
Şekil 4. 12 InPc ve AzoPc filmlerin 40 °C'de peş peşe %3 xylene buharına cevap karakteristikleri.....	43
Şekil 4. 13 Sensörlerin xylene buharının artan ve azalan konsantrasyonlarına cevap karakteristikleri.....	44
Şekil 4. 14 AzoPc'nin kullanıldığı sensörün oda sıcaklığında xylene buharının artan ve konsantrasyonu ile değişimi.....	45

## HAVA KİRLİLİĞİNE NEDEN OLAN GAZLARIN ALGILANMASINA YÖNELİK SENSÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ

Şeyma ALTIN

Fizik Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ahmet ALTINDAL

Kimya endüstrisindeki hızlı gelişmelerle birlikte hava kirliliğini yerinde algılamak oldukça büyük bir önem kazandı. Dünya genelinde ana enerji kaynaklarından biri olan petrol, oluşum aşamasında çevreye zararlı atık ürünler çıkarmasıyla benzen ve onun homolog buharları arasında öne çıkmaktadır.

Amerika Birleşik Devletleri'nde zehirli maddeler ve hastalıkları kayıtları tutan birimin belirttiğine göre uzun süre düşük miktarlarda (yılda 200ppm)toluene maruz kalmak akciğer hasarına, hafıza kaybı ve mide bulantısı gibi şikayetlere neden olabilir. Daha yüksek miktarlarda (yılda 600 ppm) toluene maruz kalmak beyinde kalıcı hasara yol açarken, devamında ölüme sonuçlanır. Günümüzde bu organik uçucunun konsantrasyonunu saptamanın en güvenilir yolu, örneklerin kimyasal veya gaz kromatografi teknikleriyle ölçüldüğü laboratuvar analizidir. Bu yöntemler son derece doğru ve hassas sonuçlar elde etmesiyle avantaj sağlar. Ancak yinede örneği almak ve sonuçlara ulaşmak arasında doğal gecikmeler olabilir.

Bu yüzden taşınabilir, hassas, seçici ve güvenilir gaz sensörü tüm bu standartları karşılayacak özellikte geliştirilmiş olmalıdır. Geçmişte gaz kirleticileri algılamaya yönelik sensörlerin geliştirilmesi için yapılan çalışmalarda kullanılabilir tüm olası malzemeler arasında ilk olarak katı elektrolitlerden bahsedebiliriz. NO,NO<sub>2</sub> ve O<sub>3</sub> algılamak için birçok elektrolit

araştırma konusu olmaktadır. Diğer yoğun olarak araştırılan malzemeler de metal oksitlerdir. SnO<sub>2</sub> (katkılı veya katkısız) In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve WO<sub>3</sub> gibi..

Tatmin edici hassasiyeti ve sürekli üretilen sonuçlara rağmen seçiciliğin eksikliğinden şikayet edilir. Bu gibi cihazlar gazın yüzeyden ayrılmasına yardım etmek ve şehir atmosferindeki kirlilik konsantrasyonlarından daha geniş eşik değerini göstermesi için yüksek sıcaklıklarda çalıştırılması gerekir.

Bu cihazların tümleşik güç tüketimi bileşiklerin mobil gazları algılama uygulamalarını sınırlandırabilmesine dayanır.

Bir başka yaklaşım da organik malzemelerin ince filmleri. Yüksek cevap değeri, hızlı cevaplama, çabuk iyileşmesi, mükemmel kararlılığı ve üretimdeki basitliği göz önüne alınırsa organik malzemeler madde algılamada son 20 yılda geniş yer edinmiştir.

Birçok organik malzeme oda sıcaklığında yüksek hassasiyet sergilemesi ve tersinir olması ile bilinir. Süpermoleküler organik bileşikler ve polimerik ince filmler termal kararlılığı, düzgün sıralanmış ince film formunda olabilmeleri, görünür bölgede geniş absorbe bandı ve konjuge elektron sistemleri sayesinde eşiz fizikler ve kimyasal özellik gösterirler. Bu nedenle likit kristaller, güneş hücreleri, fotodinamik terapi, non-lineer optik, elektrokromik malzemeler ve gaz algılama potansiyel uygulamalarda kendine önemli yer edinmiştir. Metalli (MPc) ve metallsiz (H<sub>2</sub>Pc) her iki fitalosiyanın da kimyasal dirençli sensörlerde başvurulan yarıiletkenlerdir. Sensörlerde gaz algılama prensipleri kaplanan malzemedeki optik (absorbasyon katsayısı, reaktif indeks) veya elektriksel özelliklerindeki (iletkenlik, empedans) değişimlerin ölçülmesine dayanır.

MPclerin hassasiyeti gaz moleküllerin merkezindeki metal atomun etkisiyle veya organik halkadaki fonksiyonel grupların yer değiştirmesiyle yönlenebilir. Metalofitalosiyanın filmlerin iletkenliği daha çok yükseltgeyici ve indirgeyici gibi atmosferik kimyasal türlerle bağlıdır.

p-tipi metalofitalosiyanınlar karanlıkta ve yüksek vakum altında yalıtıcıdır. Hava ile temas ettiğinde yarıiletken hale gelir. Hava MPc yüzeyinin O<sub>2</sub> ile bağlanması sonucu iletkenliğe neden olur. Süperoksit halini alması esas elektronları yaklaştırarak bulk filmde yük taşıyıcıları (holleri) oluşturur.

Fitalosiyanın malzemeler gaz sensörü olarak kullanılması için daima ince film formunda hazırlanırlar. Bu bileşiklerin diğer bir kullanışlı ve tuhaf özellikleri ise farklı yoğun fazlara geçiş kolaylığı. Aslında bu malzemeleri ince film formunda biriktirmek için birkaç kimyasal ve fiziksel teknikler mümkündür. Döküm, döndürme ile kaplama, Langmuir Blodgett teknikleri, termal buharlaştırma gibi..

Bu tezde, toluen, etanol, ksilen gibi uçucu organik bileşiklerin algılanmasına yönelik sensörler geliştirmeyi amaçladık. Metalofitalosiyanın ince filmlerine gönderilen ksilen buharının iletkenliği, hassasiyeti ve adsorpsiyon kinetiklerine nemin etkisi araştırıldı.

**Anahtar Kelimeler:** Gaz algılama, uçucu organik bileşikler, sensörler

**DEVELOPING GAS SENSORS FOR DETECTION OF GASES CAUSING AIR POLLUTION**

Şeyma ALTIN

Department of Physics

MSc. Thesis

Adviser: Prof. Dr. Ahmet ALTINDAL

With the fast development of the chemical industry, the detection of air pollutants, especially in situ, is extremely important. Petroleum, as the main energy resource worldwide, has a remarkable number of various environmentally unfriendly by-products during its processing, among which benzene and its homologue vapors (benzene, toluene and xylene) are prominent. The Agency for Toxic Substances and Disease Registry in the USA state that long-term low-level exposure (200 ppm for over 1 year) to toluene can cause damage to kidneys, memory loss and nausea. Higher levels of toluene (600 ppm for over 1 year) can cause permanent damage to the brain, and continuous exposure can result in death. At present, the most reliable way to determine concentrations of this organic vapour is in an analytical laboratory, where samples of air are sent and tested by chemical or gas chromatography techniques. These methods have the advantages of being very accurate and sensitive (down the parts per billion level), yet there are inherent delays between taking the sample and receiving the results. Therefore, a portable, sensitive, selective and reliable gas sensor has to be developed to meet this new standard. Amongst all potential materials studied in the past to develop sensors dedicated to gaseous pollutants detection, we can mention at first solid electrolytes. Many electrolytes have been investigated for the detection of NO, NO<sub>2</sub> and O<sub>3</sub>. The second class of materials massively investigated is metallic oxides such as SnO<sub>2</sub> (doped or undoped), In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and WO<sub>3</sub> towards CO, NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub>, Volatil Organic Compounds and In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CH<sub>4</sub>. Although their satisfying sensitivity and reproducible results, they suffer from a lack of selectivity. Such devices have to be operated at elevated temperatures to aid desorption of the gas and exhibit detection thresholds larger than pollutant concentrations range in urban atmosphere. The associated power consumption of devices based on these compounds could limit portable gassensing applications. An alternative approach is to exploit thin films of organic materials. Based on their high

response value, fast response, quick recovery, excellent stability and simplicity in fabrication, organic materials have been widely chosen as sensing materials over the last 20 years. Many organic materials are known to exhibit a high sensitivity to gases and good reversibility at room temperature.

Supramolecular organic compounds and polymeric thin films display unique chemical and physical properties due to their thermal stability, their ability to form well ordered thin films, high absorption band in the visible region and their conjugated  $\pi$ -electron system. Accordingly, they have generated a great deal of interest because of their potential applications as liquid crystals, solar cells, photodynamic therapy, non-linear optic, electrochromic materials and the detection of gases. Phthalocyanines (Pcs), both metalated (MPcs) and metal-free ( $H_2Pc$ ), are metal-organic semiconductors that have been applied as chemiresistive sensors. The detection principles of the phthalocyanines based sensors is based on the measurement of the change in optical properties (absorption coefficient, refractive index) or electrical properties (conductivity, impedance etc.) of the coating material. MPc sensitivity to vapor phase molecules may be tuned by manipulation of the metal center and by substitution of functional groups on the organic ring. Conductivity in MPc films depends strongly on atmospheric chemical species, particularly oxidants and reductants. P-type MPcs are insulating in dark, high-vacuum environments and become semiconducting on exposure to air. This air induced conductivity has been attributed to coordination of  $O_2$  to surface MPc metal centers, forming superoxide adducts which extract electrons, generating charge carriers (holes) in the bulk film. Oxygen adsorption on  $H_2Pc$  has been reported as occurring on the four *meso*-nitrogens, leading to weaker conductivity gains. Other oxidizing gases ( $O_3$ ,  $NO_x$ ,  $Cl_2$ , and others) induce similar conductivity gains in p-type MPc films through charge transfer or redox reactions which generate holes in the film. To be used as a gas sensor, the phthalocyanine materials are always prepared in thin film form. Another peculiar and useful feature of these compounds is their ability to form different kinds of condensed phases. In fact, it is possible to deposit these materials in thin film form by using several physical and chemical techniques, such as casting, spin coating, Langmuir-Blodgett techniques, thermal evaporation, that allow fabrication of practical devices.

In this thesis, we aimed to develop a sensor for the detection of volatile organic compound vapors such as toluene, xylene and ethanol. The effects of relative humidity on baseline conductivity, volatile organic compound (VOC) sensitivity and adsorption kinetics of xylene vapor on metallophthalocyanine thin films have been studied. The first results showed that the presence of humidity, acting as interference gas, modifies both the baseline conductivity and sensitivity of the film toward VOC vapors. Three kinetic models, the first-order equation, the Elovich model and the Ritchie's equation were selected to follow the adsorption process. The rate constants, equilibrium capacities and related correlation coefficients for each kinetic model were calculated and discussed. The first-order equation was the best of the various kinetic models studied to describe the adsorption kinetic of VOC vapor on Pc film in humid conditions, as evidenced by the highest correlation coefficients. On the other hand, it was observed that Elovich equation generates a straight line that best fit to the data of adsorption of xylene on Pc film in dry atmosphere.

**Keywords:** Gas sensing properties, phthalocyanines, volatile organic compounds, sensors, gas sensing

#### 1.1 Literatür Özeti

Gaz sensörleri, anında ve hızlı ölçüm tekniğine uygun olmaları, örnek toplamayı ve hazırlamayı gerektirmemeleri, ucuz ve az enerji harcamaları gibi nedenlerden dolayı dünya gündemindedir. Son yıllarda gaz sensörlerine, elektronik aygıt üretim endüstrisinden gıda sanayine kadar oldukça geniş bir alanda giderek artan bir ihtiyaç belirmektedir. Bir gaz sensörü genel olarak bir transduser ile kimyasal olarak kararlı (gaz molekülleri ile reaksiyona girmeyen) bir algılayıcı malzemeden oluşur. Fitalosyaninler kimyasal ve ısıl kararlılıkları nedeniyle gaz sensörlerinde en çok kullanılan algılayıcı malzemelerdir. Çoğunlukla algılayıcı malzemenin transduser yapısı üzerine ince film halinde hazırlanması gerekir. Fitalosyanin ince filmlerin hazırlanmasında yaygın olarak spin kaplama (spin coater), Langmuir Blodget (LB) ve vakum depozisyon yöntemleri kullanılmaktadır. Langmuir Blodget ve vakum depozisyon yöntemleri spin kaplama yöntemine nazaran daha pahalı cihazlar gerektirir. Dolayısıyla, spin kaplama yöntemi en uygun yöntem olarak görülmektedir. Bir kimyasal sensörde aranan en önemli nitelikler sensörün, hızlı cevap vermesi, geniş bir konsantrasyon aralığında yüksek duyarlık göstermesi, seçici olması, histeresis etkisi göstermeden geri dönüşebilir olması, çalışma koşullarından (nem, sıcaklık vb.) etkilenmemesi sayılabilir. Tüm bu beklentiler göz önüne alındığında bir gaz sensörünün performansı kullanılan algılayıcı maddenin moleküler yapısına, transduser tipine, transduserlerin imalinde kullanılan metalin türüne ve algılayıcı filmin kalınlığı ile filmin hazırlanma yöntemi başta olmak üzere bir çok parametreye bağlıdır. Fitalosyaninler kimyasal kararlılıkları, ince filmlerinin kolay hazırlanabilmesi, moleküler yapıya substitute gruplarının eklenip-

çıkarılması durumunda malzemenin fiziksel özelliklerinde ciddi anlamda değişikliklerin gözlenmesi gibi nedenlerden dolayı üzerinde en çok çalışılan algılayıcı malzeme grubudur.

Altun ve Altındal [1] azo ve oxo köprülü ftalosiyanın bileşiklerinin toluen algılama özelliklerini incelemiştir. Çalışmada ayrıca, ortamdaki nemin filmlerin gaz algılama özelliklerine etkisinde incelenmiş ve bir adsorpsiyon-desorpsiyon modeli önerilmiştir. Çalışmada, nemin gerek azo gerekse oxo köprülü ftalosiyanınlerin toluene algılama özelliklerini önemli ölçüde etkilediği, artan nem oranı ile sensörlerin duyarlıklarının azaldığı, rapor edilmiştir. Yine aynı çalışmada, azo köprülü bileşiklerin duyarlıklarının oxo köprülü bileşiklerin duyarlıklarından daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir.

Altındal ve çalışma arkadaşları [2] nemin top tipi substitute ftalosiyanın ince filmlerde xylene adsorpsiyon kinetiğini incelemiştir. Araştırmacılar, nemin hem sensörün baseline iletkenliğini hemde xylene duyarlılığını etkilediğini gözlemlemiştir. Xylene-ftalosiyanın etkileşimlerini açıklamak için birinci derece, Ritchie denklemi ve Elovich modelini uygulamışlardır. Çalışmada xylene adsorpsiyonunun yüzeysel bir durum olduğu ve nemin filmlerin xylene duyarlılığını düşürdüğü görülmüştür. Adsorpsiyon verilerinin modellenmesinde ise düşük nem oranlarında adsorpsiyon kinetiğinin Elovich modeline uyarken artan nem oranı ile adsorpsiyon kinetiğinin değiştiği ve birinci derece denkleme uyduğu rapor edilmiştir.

Altındal ve çalışma arkadaşları [3] N,N'-bis(salicylidene)-1,2-phenyldiamine substitute mono ve top tipi ftalosiyanın ince filmlerin SO<sub>2</sub> gazı algılama özelliklerini inceledikleri çalışmada, filmlerin SO<sub>2</sub> algılama özelliklerinin merkezi metal atomuna, moleküler yapıya ve substitute gruplara oldukça bağlı olduğunu gözlemlemiştir. Algılayıcı olarak mono ftalosiyanınlerin kullanıldığı sensörlerin SO<sub>2</sub> gazına duyarlılık göstermezken top tipi ftalosiyanınlerin SO<sub>2</sub> gazına oldukça duyarlı oldukları gözlemlenmiştir. Top tipi ftalosiyanınlerin kullanıldığı bileşiklerin cevap süresinin 2 dakika geri dönüşüm süresinin ise 40 saniye civarında olduğu rapor edilmiştir.

Altındal ve diğerleri [4] alfa tetra, beta tetra ve beta octa 4-(4-methoxyphenyl)-8-methyl-coumarin-7-oxy, and beta octa 4-chloro-5-(4-(4-methoxyphenyl)-8-methylcoumarin-7-oxy) substitute demir(II) ftalosiyanın filmlerin CO<sub>2</sub>, CO and SO<sub>2</sub> algılama özelliklerini 300-500 K sıcaklık aralığındaki farklı sıcaklıklarda incelemişler ve

sensörlerin, SO<sub>2</sub> gazına herhangi bir duyarlık göstermezken CO ve CO<sub>2</sub> gazlarını oldukça hassas bir şekilde algıladığı görülmüştür. CO ve CO<sub>2</sub> adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesinde düşük nem oranlarında adsorpsiyon kinetiğinin Elovich modeline uygun olarak gerçekleşirken yüksek nem oranları için bu modelden ciddi sapmaların olduğu görülmüştür.

Ü. Salan ve A.Altındal [5] Azoquinoxaline bridged bisfitalosyaninlerin nem algılama özelliklerini empedans spektroskopisi yöntemiyle incelemişler ve nemin, empedansın hem gerçel hemde sanal kısmında bir düşüşe neden olduğunu saptamışlardır. Yazarlar, empedansın reel ve sanal kısmındaki azalmayı nemin fitalosyanin filmin yüzeyinde adsorplanması sonucu fitalosyaninin dielektrik sabitindeki değişime bağlamışlardır.

Altındal ve diğerleri [6] substitute grup olarak dört cyclohexyl-phenoxyphthalonitrile içeren Co, Zn ve Cu fitalosyaninlerin toluene, ethanol and carbon tetrachloride algılama özelliklerini incelemişler ve algılama işleminde molekülün merkezinde bulunan metal atomunun temel rolü oynadığı sonucuna varmışlardır.

Yuh-Lang Lee , Chuan-Yi Sheu, Rung-Hwa Hsiao [7] Vakum deposisyon yöntemiyle hazırlanan bakır fitalosyanin ince filmlerin NO<sub>2</sub> algılama ve geri dönüşebilirlik özelliklerini sıcaklığın ve film kalınlığının fonksiyonu olarak incelemişler ve hem sıcaklığın hem de film kalınlığının algılama özelliklerini önemli derecede etkilediği sonucuna varmışlardır. Film kalınlığı artarken duyarlığında arttığı ancak geri dönüşümün kötüleştiği görülmüştür. Geri dönüşümün en iyi olduğu durumun oda sıcaklığında ve 50 nm kalınlığındaki filmde elde edilmiştir. 100 °C nin üzerindeki sıcaklıklara çıktığında kalın filmlerin geri dönüşebilirliklerinde bir ilerleme olduğu ancak yüksek sıcaklıklarda da duyarlığın düştüğünü gözlemlemişlerdir.

Luciana Gaffo ve diğerleri [8], Cl<sub>2</sub> gazının Langmuir Blodgett yöntemiyle hazırlanan rodyum fitalosyaninin filmlerin optik özelliklerine etkisini incelemişler, filmin klor gazına maruz bırakılması durumunda renginin maviden transparan bir renge dönüştüğünü gözlemlemişlerdir. Aynı araştırmacılar, filmin gaza tutulması sonucu 662 nm deki Q bandı civarındaki karakteristik triplette bariz bir zayıflama gözlemlemişlerdir. Bununla beraber spektrumun yakın UV civarındaki absorpsiyon bandının gazdan etkilenmediğini bulmuşlardır. Filmin optik özelliklerinin geri dönüşebilir olduğu ve geri dönüşüm zamanının gaz tutma süresine çok bağlı olduğu sonucuna varmışlardır.

Yazarlar, rodyum fitalosyaninin optik özelliklerindeki değişimlerin gözlenmesi esasına dayalı potansiyel bir klor sensörü olduğu sonucuna varmışlardır.

Yuh-Lang Lee, Wen-Ching Tsai, Chien-Hsiang Chang, Yu-Min Yang [9] ısııl işlem ile substrate malzemesinin vakum deposisyon yöntemiyle hazırlanan bakır fitalosyanin ve tetra-tert-butyl bakır fitalosyanin filmlerin karakteristikleri ve gaz algılama özelliklerine etkisini incelemişler; altın üzerine oluşturulan filmin amorf yapıda cam üzerine oluşturulan filmin de  $\beta$  formda olduğunu gözlemlemişlerdir. Filmlerin ısııl işleme tabii tutulması sonucu her iki tür substrate üzerindeki filmde  $\beta$  forma dönüştüğünü gözlemlemişlerdir. Bu filmlerin NO<sub>2</sub> gazını algılama özelliklerinin incelenmesinde de, ısııl işlem görmeyen filmlerin daha hızlı cevap vermelerine ve duyarlıklarının daha yüksek olmasına rağmen geri dönüşümlerinin kötü olduğu olduğunu bulmuşlardır. Tetra-tert-butyl bakır fitalosyaninin bakır fitalosyanin ile karşılaştırılmasında, Tetra-tert-butyl bakır fitalosyaninin geri dönüşümünün daha iyi olduğu ancak duyarlılığının daha düşük olduğu sonucuna varmışlardır.

C. J. Liu, S. Y. Wang, J. C. Hsieh, Y. H. Ju [10] Vakum deposisyon yöntemiyle hazırlanan titanyl phthalocyanine filmlerde kristal yapının ve morfolojinin deposisyon hızı ve substrate sıcaklığı ile kontrol edilebileceğini göstermişlerdir. Oda sıcaklığında ve 0.1-1 nm/s hızla hazırlanan filmlerin  $\alpha$  fazda olduğu, substrate sıcaklığının 170-230 °C deposisyon hızının 0.1-1 nm/s olması durumunda filmin  $\gamma$  fazda olduğu, substrate sıcaklığının 70-150 °C deposisyon hızının 3 nm/s olması veya substrate sıcaklığının 150-230 °C deposisyon hızının 5 nm/s olması durumunda filmin m fazda olduğu, oda sıcaklığında ve 1-5 nm/s hızla hazırlanan filmlerin amorf yapıda olduğunu gözlemlemişlerdir. Geniş bir sıcaklık aralığında ve deposisyon hızında oluşan filmlerin  $\beta$  olduğunu bulmuşlardır. Bu filmlerin NO gazını algılama özelliklerinin incelenmesi sonucunda da  $\beta$  fazdaki filmin cevap süresinin en hızlı geri dönüşüm süresinin de en uzun olduğunu  $\gamma$  fazdaki filmde aynı gaza en yavaş cevap veren ve en hızlı geri dönebilen faz olduğunu görmüşlerdir. Filmlerin ısııl işleme tabii tutulmaları sonucu  $\alpha$  fazın  $\beta$  fazına dönüştüğü ve sonuçta da NO gazına daha hızlı cevap verdiği ve geri dönüşüm süresiniğn uzadığını bulmuşlardır.

Sakuntala Gupta, Tridibendra N. Misra [11] balıkların tazeliğini anlamak için balıklar tarafından salgılanan trimethylamine deteksiyonu için manganez fitalosyanin ince

filmleri kullanmışlardır. Araştırmacılar, manganez fitalosyanin ince filmlerin iletkenliklerinin balıklar bayatladıkça hızla arttığını gözlemlemişlerdir.

J. Spadavecchiab, G. Ciccarella, R. Rella [12] spin coating yöntemiyle hazırlanan Zn(II) tetra-4-(2,4-di-*t*-amylphenoxy)-phthalocyanine , Zn(II) tris-(2,4-di-*t*-amylphenoxy)-[4-(4-mercapto-phenylimino-methyl)-phenoxy] and Zn(II) tris-(2,4-di-*t*-amylphenoxy)-[4-(4-formyl)-phenoxy] fitalosyanin filmlerde uçucu organik bileşikleri filmlerin optik özelliklerindeki değişimleri ölçmek suretiyle incelemişlerdir. Araştırmacılar fitalosyaninin moleküler yapısındaki substitute gruplarına bağlı olarak, filmlerin optik özelliklerinde ciddi anlamda değişimler olduğunu gözlemişlerdir.

G. Maggioni, T. A. Quaranta, S. Carturan, A. Patelli, M. Tonezzer, R. Ceccato, G. Della Mea [13] glove discharge-induced bakır fitalosyanin filmlerde 500 ppm N<sub>2</sub> + NO<sub>2</sub> için optik özelliklerindeki değişimle ile 10 ppm ve 100 ppm N<sub>2</sub>+NO<sub>2</sub> karışımlarında da elektriksel iletkenliklerindeki değişimleri incelemişler, filmlerin elektriksel iletkenliklerinin gaz konsantrasyonu ile arttığını gözlemlemişlerdir. Yazarlar gözlemlenen değişimleri NO<sub>2</sub> moleküllerinin fitalosyaninin moleküler yapısındaki  $\pi$ -elektron sistemi ile etkileşmesi ile açıklamışlar vardıkları sonucu Fourier transform infrared spektroskopu ile desteklemişlerdir.

Bir başka grup C. J. Liu, J. J. Shih, Y.H. Ju [14] vakum depozisyon yöntemiyle hazırlanan Ni fitalosyanin ince filmlerde morfolojinin sensör akımına etkisini ve NO gazı algılama özelliklerini incelemişler; hazırlanan filmlerin substrate sıcaklığına bağlı olarak 3 farklı morfolojide oluştuğunu gözlemlemişler. Ayrıca, bu filmlerin her birinin NO gazına verdiği tepkinin de farklı olduğunu görmüşlerdir. Yazarlar, algılama özelliklerinin film morfolojisine bağlılığını filmin yüzeyindeki aktif adsorpsiyon sitelerinin sayısının farklı olmasına bağlamışlardır. Gerek burada verilen literatür analizlerinden gerekse burada her birinin teker teker analizi mümkün olmayan çalışmaların analizinden anlaşılmaktadır ki, fitalosyanin ince filmlerin gaz algılama özelliklerinin sıcaklık, konsantrasyon vb. gibi parametrelere bağlılığı en yoğun çalışılan araştırma konuları arasında yer almaktadır.

Bu Yüksek Lisans tez çalışmasında farklı substitute gruplara sahip mono ve top tipi fitalosyanin bileşiklerinin sentezi gerçekleştirilerek algılayıcı olarak sentezlenen bu bileşiklerin kullanıldığı sensörler üretilmiştir. Sensörlerde inter dijital elektrot yapısına

sahip IDT tipi transduserler kullanılmıştır. Algılayıcı olarak kullanılan ftalosiyanın bileşiklerinin ince filmlerinin hazırlanmasında drop casting yöntemi kullanılmıştır. Sensörlerin söz konusu uçucu organik buharlarını algılama özellikleri ile temel performans parametreleri sıcaklığa, gaz konsantrasyonuna ve nem oranına bağlı olarak incelenmiştir. Ayrıca, gaz molekülleri ile ftalosiyanın ince film yüzeyi arasındaki etkileşme kinetiği aydınlatılmaya çalışılmıştır. Bu amaçla, deneysel olarak elde edilen veriler I. derece denklem, elovich modeli ve Ritchie denklemi kullanılarak modellenmiştir. Elde edilen sonuçlar adsorpsiyon kinetiğinin ortamdaki nem oranına oldukça bağlı olduğunu göstermiştir.

## **1.2 Tezin Amacı**

Bu Yüksek Lisans tez çalışmasının amaçlarından birisi; ftalosiyanın bileşiklerinin moleküler yapılarının uçucu organik buharlarını algılama özellikleri üzerindeki etkisinin belirlenmesi olarak özetlenebilir. Bu amaçla, algılayıcı olarak farklı moleküler yapılara sahip ftalosiyanın ince filmlerin kullanıldığı sensörler üretilmiş ve duyarlık, cevap süresi, geri dönüşüm süresi gibi temel performans parametreleri incelenmiştir. Tez çalışmasının bir diğer amacı da sıcaklık, nem oranı gibi dış parametrelerin üretilen sensörlerin performans parametrelerine etkisinin belirlenmesidir. Bu amaçla da, üretilen sensörlerin uçucu organik buharlarına karşı cevap karakteristikleri farklı sıcaklık ve nem koşullarında ölçülmüştür. Tez çalışmalarındaki bir diğer amaç da adsorpsiyon kinetiğinin aydınlatılması olarak belirlenmiştir.

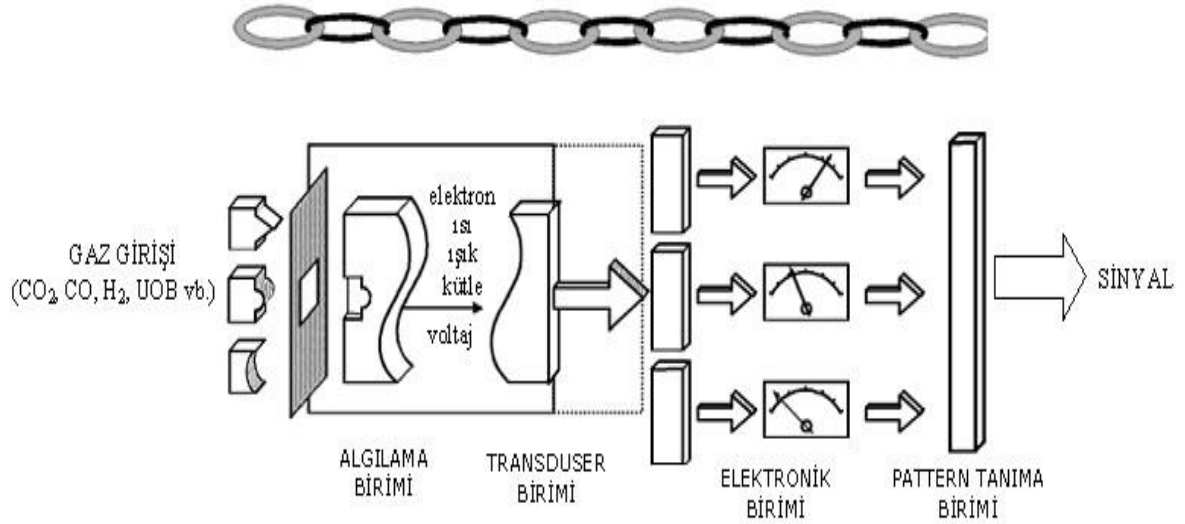
## **1.3 Hipotez**

Atom ya da moleküllerin yarıiletken malzemelerin yüzeyi ile etkileşiminin yarıiletken malzemenin yüzey iletkenliği ve yüzey potansiyeli gibi “yüzey” özelliklerini etkilediği uzun yıllardan beri bilinmektedir. 1955 yılında ortam koşullarının yarıiletkenlerin elektriksel iletkenliğine etkisinin ayrıntılı olarak incelenmesinden sonra ilk defa, 1970 yılında Taguchi bu keşfi ilk kimyasal resistif yarıiletken gaz sensörünü geliştirmekle gaz algılanmasına uygulamıştır. Kimyasal ve ısıl olarak oldukça kararlı oldukları bilinen ftalosiyanın bileşiklerinin yüzeyinin ortamdaki gaz molekülleri ile etkileşimlerinin (dolayısıyla yüzey özelliklerindeki değişimlerin) ftalosiyanın bileşiklerinin moleküler yapısına ve gaz molekülüne bağlı olarak farklılıklar göstereceği dolayısıyla, ftalosiyanın

bileşiklerinin yüzey iletkenliklerindeki değişimlerin ortamdaki gaz molekülünün miktarının ve türünün belirlenmesinde kullanılabileceği bu Yüksek Lisans tez çalışmasının hipotezini oluşturmaktadır.

#### 2.1 KİMYASAL SENSÖRLER

Elektronik duyu organları da diyebileceğimiz kimyasal sensörler, konsantrasyon, pH, basınç vb. kimyasal bir girişi elektriksel yada optik bir sinyale dönüştüren aygıtlardır. Diğer bir ifadeyle kimyasal sensörler, kimyasal bilgiyi elektronik bilgiye dönüştüren aygıtlardır. Şekil 2.1’de bir kimyasal sensörün bileşenleri şematik olarak gösterilmiştir. Şekil 2.1’den görüleceği gibi bir kimyasal sensör algılama birimi, transduser birimi ve elektronik birim olmak üzere birbirini tamamlayan üç temel birimden oluşmaktadır.



Şekil 2. 1 Kimyasal Sensör Sisteminin Şematik Gösterimi

Kimyasal sensörler, kullanılan transduser tipine göre çeşitlere ayrılmaktadır. Optik,

elektrokimyasal, kütle, manyetik, kalorimetrik sensörler bunlardan bazılarıdır.

### **2.1.1 Algılama Birimi**

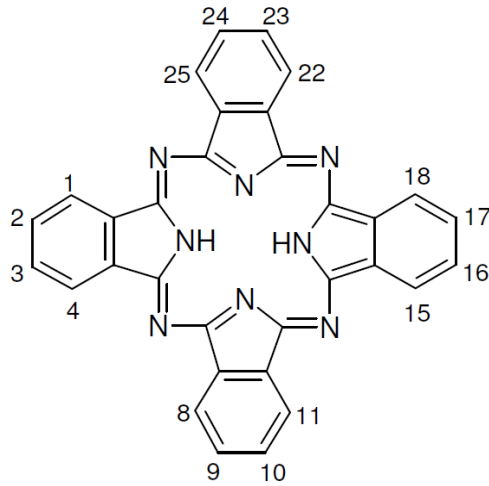
Ortamda bulunan ve algılanmak istenen hedef moleküllerle etkileşimi sonucu elektriksel iletkenlik, dielektrik sabiti, absorpsiyon katsayısı gibi fiziksel özelliklerinde bazı değişimler olan “algılayıcı” bir malzemeden oluşur. Bir kimyasal sensör sisteminde en önemli birim algılama birimidir. İdeal bir kimyasal sensörde algılama birimi; ısı ve kimyasal olarak kararlı olmalı, hedef moleküllerle etkileşmesi seçici, hızlı ve geri dönüşebilir olmalı ayrıca, etkileşme sonucuna fiziksel özelliklerindeki değişim kolayca ölçülebilir büyüklükte olmalıdır. Bunun dışında, düşük sıcaklıklarda, tercihen oda sıcaklığında, algılanmak istenen gaz molekülleri ile etkin ve geridönüşebilir olarak etkileşebilmelidir. Algılama biriminden beklenen diğer önemli bir özellikte ucuz ve uzun ömürlü olmasıdır. Dolayısıyla, algılama birimi bir sensör sisteminin en kritik birimidir. Bu tez çalışmasındaki temel hedeflerimizden biriside bu kriterleri sağlayan algılayıcı malzemelerin üretilmesi ve karakterizasyonlarının yapılmasıdır.

Tez kapsamında yapılan çalışmalarda algılayıcı olarak iki farklı moleküler yapıya sahip ftalosiyanın bileşikleri kullanılmıştır. Aşağıda ftalosiyanın ve bunların fiziksel özellikleri ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

#### **2.1.1.1 Ftalosiyanınlar**

Ftalosiyanın ilk defa 1907 yılında bir rastlantı sonucu keşfedilmiştir. Ftalosiyanın birçok metal iyonu alabilecek büyüklükte, kompleks oluşumuna doğrudan katılabilen pirol halkarındaki dört azot atomu ile iki imino hidrojen atomu içeren iminozindolin ünitesinden oluşmuş simetrik bir makrohalkadır. Bu yapı X-ışını kırınım Analizi ile doğrulanmıştır. İlk zamanlarda ftalsiyanınlar çeşitli malzemeler için renklendirici olarak kullanılmıştır. Ftalosiyanınlar dört isoindol biriminin kondensasyon ürünü tetrabenzotetraazaporfirin olarak da adlandırılmaktadır. Ftalosiyanınların, yapı olarak yeşil yapraklı bitkilerin pigmenti olan klorofil ve kana renk veren hemoglobin ile yakın

benzerliği vardır. Ftalosiyenin molekülünün merkezindeki atomunun periyodik tablonun hemen hemen bütün metal iyonları ile yer değiştirebilmesi sonucu birçok metalli ftalosiyenin sentezlenebilmektedir. Ftalosiyenin çekirdeği üzerine çeşitli substitüentlerin ve çeşitli metal iyonlarının bağlanmasıyla kimyasal ve fiziksel özellikleri büyük oranda kontrol edilebilmektedir. Bu özelliklerinden dolayı, fotodinamik terapi [15], non-linear optik [16], gaz sensörü [17], foto-voltaik hücreler [18] ve ışık yayan diyotlar [19] gibi bir çok ileti teknoloji ürünü cihazın yapımında yaygın olarak kullanılmaktadır. Şekil 2.2'de tipik bir ftalosiyenin'in moleküler yapısı gösterilmiştir. Şekil 2.2'den görüleceği gibi, makrosiklik substitüsyon için benzen üniteleri üzerinde 16 tane uygun yer vardır. 2,3,9,10,16,17,23,24 numaralı karbon atomları periferel (p) ve 1,4,8,11,15,18,22,25 numaralı karbon atomları periferel olmayan (np) yerlerdir. Makrosikliğe bağlanmış olan substitüentler Pc kısaltma formundan sonra yer alırlar. Periferel ve periferel olmayan substitüentlerin her ikisini de taşıyan okta(o)- substitüe ftalosiyenlerden oluşmuş önemli maddeler vardır ve bunlar sırasıyla Op ve Onp kısaltmaları ile gösterirler.



Şekil 2.2 Fitalosiyenin Molekülü ve Numaralandırılması

Oldukça kararlı yapıdaki ftalosiyenin bileşikleri moleküler fizigin önemli bir inceleme alanıdır. Fitalosiyenler termal ve kimyasal olarak kararlı bir yapıya sahiptirler. Yapısına katılan azo nitrojenleri porfirinlere göre moleküle ısı ve oksidasyona karşı çok daha iyi dayanıklılık katmasına karşılık  $\pi$ -konjugasyonu nedeniyle ftalosiyenin halkaları

arasındaki agregasyon artar, bu yüzden molekülün su ve çeşitli organik çözücülerdeki çözünürlüğü azalır. Havada 400–500 °C' ye kadar bozunmaya uğramazlar. Vakum ortamında ise metal komplekslerin büyük bir kısmı 900 °C' den önce bozunmaz. Kuvvetli asitlere ve bazlara karşı dayanıklıdırlar. Bozunmadan süblimlesir ve kolay kristallenebilirler ve böylece çok saf ürünler elde edilebilir. Elektromanyetik spektrumunda biri 400 nm diğreide 700 nm'de olmak üzere iki siddetli absorpsiyon maksimumlarına sahiptirler. Periyodik tablodaki 70' ten fazla metal ile metalo-ftalosiyanın sentezlenebilmektedir. Ftalosiyanın molekülünün ortasına yerlesen metal iyonunun metalo-ftalosiyanın fizikokimyasal özellikleri üzerinde önemli bir etkisi vardır. Makrosiklik yapının okside-reduksiyon veya fotokimyasal uyarılmış haldeki özellikleri metalin özelliklerine oldukça bağlıdır.

Ftalosiyanınlar genellikle isomorfik kristal yapıdadırlar. Substitüe olmamış ftalosiyanınların  $\alpha$ -yapısı ve  $\beta$ -yapısı olmak üzere 2 tip kristal yapısı vardır. Bu iki tip yapı arasında çözünürlük, renk, termodinamik kararlılık açısından farklar vardır.  $\beta$ -formu,  $\alpha$ -formuna göre daha karardır ve en çok rastlanan yapıdır. Bu yapılar X-ışını difraksiyonu yöntemiyle ayrılabilirler.  $\alpha$ -Yapısı, sentez sırasında polar çözücüler kullanılarak elde edilebilir. Derişik sülfat asidi içinde çözünmüş ftalosiyanınin hızla seyreltilmesi ile  $\alpha$ -formunun çökmesi bu olaya örnek verilebilir. Daha kararlı olan  $\beta$ -formu ise, sentez sırasında organik çözücü kullanıldığında oluşur.  $\alpha$ -Formu yüksek sıcaklıklara ısıtılır veya aromatik karakterli organik çözücülerle muamele edilirse  $\beta$ -formu elde edilir Ftalosiyanın bileşiklerinin çoğunda makrosiklik halka 0.3 Å sapma ile düzlemseldir. Ftalosiyanın molekülünün kalınlığı yaklaşık 3.4 Å'dır ve molekül simetrisi  $D_{4h}$  simetrisine uymaktadır. Ftalosiyanınlar yarı iletken ve metalik iletken özellik göstermektedirler. İletkenlikleri  $10^{-15}$  ile  $10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$  arasında değışmektedir.

### **2.1.2 Transduser Birimi**

Transduser Birimi; algılama biriminin fiziksel özelliklerindeki değişimleri ölçülebilir bir sinyale (elektriksel, optik vb.) dönüştürdüğü birimdir. Sensörlerde, yaygın olarak kullanılan transduser'ler genel olarak;

- Elektrokimyasal (Amperometrik , Potansiyometrik vb.)
- Optik
- Akustik
- Isıl

olmak üzere dört ana gruba ayrılabilir. Transduser tipinin seçiminde en belirleyici etken algılama biriminde elde edilen çıktıdır. Seçilen transduser tipi algılama biriminin fiziksel özelliklerindeki değişimle uyumlu olmalıdır. Örneğin, hedef moleküllerle etkileşim sonucu algılama biriminde değişen fiziksel büyüklük kütle ise bu durumda transduser olarak rezonans frekansında titreştirilen kuartz kristaller kullanılmalıdır. Etkileşimin sonucunda değişen fiziksel büyüklük algılama biriminin elektriksel iletkenliği ise bu durumda da transduser olarak Interdijital amperometrik veya potansiyometrik transduser'lar kullanılmalıdır. Sensör tasarımında transduser biriminin seçimi en az algılama birimi kadar önemlidir. Mesela, gaz molekülleri ile algılama birimi arasındaki etkileşime yük alış-verişine dayalı değilde optik özelliklerindeki ya da kütle değişimlerine dayalı bir etkileşime ise bu durumda amperometrik veya potansiyometrik tipi transduserin kullanılması sensörün, algılanmak istenen hedef molekülleri duymaması anlamına gelecektir. Bu proje çalışmasında interdijital elektrot yapısına sahip (IDT) transduserler kullanılmıştır.

### **2.1.3 Elektronik Birimi**

Transduserler biriminin ürettiği sinyalin elektriksel bir sinyal olması için gerekli osilator, fark devresi, yükselteç devresi, besleme devresi gibi devrelerden oluşur. Tez çalışmaları kapsamında geliştirilen sensörlerde elektronik birim IDT elektrotlara sabit bir gerilim uygulamak ve algılayıcı malzemenin iletkenliğindeki değişimleri ölçmek için kullanılan bir elektrometreden oluşmaktadır. Sensör sisteminin bu biriminin sağlaması gereken en önemli şart devrenin, özellikle uzun süre kullanımlarında kararlı olmasıdır.

## 2.2 Sensör Karakteristikleri

Bir kimyasal sensörün performansını tanımlamak için bazı sensör karakteristiklerinin iyi tanımlanması ve anlaşılması gerekir. Kimyasal sensörlerin karakteristiklerini tanımlamada izlenen standart bir yol olmamasına rağmen yaygın olarak kullanılan ve kısaca 3S olarak adlandırılan duyarlık (Sensitivity), seçicilik (Selectivity) ve kararlılık (Stability) parametreleri kullanılır. Aşağıda bu karakteristik parametreler kısaca açıklanmıştır.

**Duyarlık:** Bir sensörün performansını belirleyen en önemli parametrelerden birisidir. Duyarlık; bir sensörün algılayabildiği minimum hedef miktarı olarak tanımlanabilir. Sensör duyarlığını belirlemek için bir giriş-çıkış ilişkisi tanımlanır. İdeal bir sensörde çıkış daima uyarımın doğru değerini verecektir. Bu giriş-çıkış ilişkisi *transfer fonksiyonu* denilen bir fonksiyonla tanımlanır. Bu fonksiyon, sensör tarafından üretilen sinyal (S) ile uyarım arasındaki ilişkiyi tanımlar ve  $S = f(s)$  şeklinde ifade edilir. Giriş ve çıkış arasındaki bu ilişki basitçe doğrusal bir ilişki olabileceği gibi, logaritmik, üstel veya kuvvet şeklinde olabilir. Bu ilişkinin logaritmik, üstel, kuvvet ve doğrusal olmaları durumunda sırasıyla,

$$S = a + b \ln s (\text{logaritmik ilişki}) \quad (2.1)$$

$$S = a e^{ks} (\text{üstel ilişki}) \quad (2.2)$$

$$S = a_0 + a_1 s^k (\text{kuvvet ilişki}) \quad (2.3)$$

$$S = a + bs (\text{doğrusal ilişki}) \quad (2.4)$$

şeklinde olacaktır. Bir sensör yukarıdaki transfer fonksiyonlarından herhangi birisine sahip olabilir. Çoğu durumda gözlenen ilişki,

$$S = a + bs \quad (2.5)$$

şeklinde dir. Burada a, herhangi bir uyarımın olmadığı durumdaki çıkış sinyali b ise giriş-çıkış grafiğinin eğimi olup buna **duyarlık** denir.

**Seçicilik:** Seçicilik, bir gaz sensörünün çok sayıda farklı türdeki hedef molekülün bulunduğu bir ortamda sadece belirli bir tür hedef molekülü algılayıp, ayırt edebilme

kabiliyeti olarak tanımlanabilir. Kullanılan sensörünün çalışma prensibi dolayısıyla ürettiği çıkış sinyali cinsinden tanımlamak gerekirse, sensörün değişik türdeki hedef molekülün bulunduğu bir ortamda her bir türdeki hedef molekül için farklı seviyelerde çıkış üretmesi ya da sadece tek tür hedef moleküllerinin varlığında bir çıkış sinyali üretmesi olarak tanımlanabilir.

**Stabilitiy (kararlılık):** Kararlılık temel olarak sensörün uzun süre kullanımı durumunda ürettiği çıkış sinyalinin tekrarlanabilirliğinin bir göstergesidir. Dolayısıyla, sensörlerinde kararlılık son derece önemlidir. Her kullanımda farklı çıkış sinyalleri üreten bir gaz sensörü hem yanlış bilgi verecek hemde çıkış sinyalinin örüntü tanıma birim tarafından işlenmesini güçleştirecektir.

Temel olarak bu şekilde tanımlanan sensör karakteristik parametreleri dışında bir kimyasal sensörde aranan diğer nitelikler ;

- Geri dönüşümlü bir tepkiye sahip olma
- Gaza karşı tepkinin hızlı ve kendini yenileme süresinin kısa olması
- Yüksek ayırıcılık gücüne sahip olması
- Uzun ömürlü olması
- Canlı sağlığına zarar vermemesi
- Basit çalışma sistemine sahip olması
- Kolay taşınabilir olması
- Üretimi basit maliyeti düşük olması
- Değişik sıcaklık ortamlarına uygun olması

şeklinde özetlenebilir.

**Algılama Limiti:** Belirli koşullarda sensörün tepki verebildiği minimum hedef molekül konsantrasyonunun bir ölçüsüdür.

**Dinamik Algılama Aralığı:** Deteksiyon limiti ile ölçebildiği maksimum konsantrasyon değeri arasındaki analit yoğunluğunun ölçüsüdür.

### 2.3 Katı - Gaz Etkileşmeleri

Gaz yada sıvı fazdaki maddelerin veya herhangi bir çözeltilde bulunan çözünmüş maddelere ait atom, molekül veya iyonların katı bir maddenin yüzeyinde toplanması olayına adsorpsiyon denir. Bir gaz molekülü bir katının yüzeyine yeterince yaklaşarak yüzeye temasa geçtiği sırada enerjisinin bir kısmı katı maddenin atomları tarafından soğurulur. Böylece enerji kaybetmiş olan gaz molekülü ile katı arasında bir bağ oluşur ve gaz adsorplanmış olur. Adsorpsiyon olayının gerçekleşmesi için gaz molekülünün yüzeye tutunma süresi  $4 \times 10^{-13}$  —  $5 \times 10^{-13}$  saniye civarlarında olmalıdır. Bu olayın tam tersi olan desorpsiyon ise gazın katı madde atomlarından yeterli enerjiyi geri alarak katının yüzeyinden kopması olayıdır.

Adsorpsiyon, gaz moleküllerinin katı yüzeyine kovalent bağ yapmak suretiyle bağlanırsa bu tür bir adsorpsiyona kimyasal adsorpsiyon denir. Gaz moleküllerinin katı yüzeyine bağlanması Van der Waals kuvvetleri sayesinde oluyorsa bu tür adsorpsiyona da fiziksel adsorpsiyon denir. Gaz moleküllerinin bir katı yüzeyindeki adsorpsiyonu hem gazın hemde katı maddenin türüne bağlı olduğu gibi gazın kısmi basıncına da bağlıdır [20]. Fiziksel adsorpsiyon düşük aktivasyon enerjili bir işlemdir (5-12 kCal/mol, 0.217-0.521 eV) ve genellikle oda sıcaklığında geri dönüşümlüdür fakat seçici değildir. Kimyasal adsorpsiyon genelde 10 kCal/mol'den daha fazla enerjilerle, elektron yoğunluğunun yeniden dağılımıyla ve 25-100 kCal/mol (1.086-4.346 eV) ve daha büyük enerjili kimyasal bağların oluşumuyla karakterize edilirler. Kimyasal adsorpsiyon durumunda hedef moleküller arasındaki kimyasal bağlar bozularak ara yüzey olarak kullanılan algılayıcı madde ile reaksiyona girebilir ve yeni bağlar oluşabilir. Böylece ara yüzey olarak kullanılan algılayıcı madde orijinal özelliğini kaybeder. Adsorblanan madde adsorbanın üzerine bir tabaka halinde tutunmuşsa buna tek moleküllü adsorpsiyon veya tek tabaka adsorpsiyonu, daha fazla tabakalar halinde tutunmuşsa buna da çok moleküllü adsorpsiyon veya tabakalı adsorpsiyon denir.

#### 2.3.1 Adsorpsiyon İzotermi

Bir yüzeyde adsorpsiyon olup olmadığı, olduyorsa ne kadar olduğu teorik olarak hesaplanabilir. Sabit bir sıcaklıkta, bir katı yüzeyinde adsorplanan gaz molekülü

miktarının gazın kısmi basıncına göre değişimine Adsorpsiyon izotermi denir. Adsorpsiyon izotermi kullanılarak gaz veya sıvı moleküllerinin katı yüzeylerinde adsorplanmalarına ilişkin pek çok bilgi edinilebilir. Katı- Gaz etkileşimlerinde sıkça gözlemlenen adsorpsiyon izotermi bazılarını kısaca özetlenmiştir.

### **2.3.1.1 Langmuir Adsorpsiyon izotermi**

Irwing Langmuir tarafından 1916 yılında geliştirilen bu teoriye göre, katı yüzeyinde aktif adsorpsiyon merkezleri vardır ve adsorpsiyon işlemi bu merkezlerde gerçekleşir. Langmuir Adsorpsiyon izotermi aşağıdaki varsayımlara dayanır;

- 1.) Katı yüzeyine bağlanma fiziksel veya kimyasal yollarla olabilir. Her iki durumda da bağlanma enerjisi adsorplanan molekülün hareketini engelleyecek kadar büyüktür.
- 2.) Adsorpsiyon olayı adsorbanın üzerinde belli bölgelerde (adacıklarda) olur ve bütün bu bölgeler birbiri ile aynı özelliklere sahiptirler.
- 3.) Adsorpsiyonun etkileşim enerjisi yani adsorpsiyonun gerçekleşmesi için gerekli olan enerji miktarı adsorpsiyonun olduğu merkezin etrafındaki diğer adsorpsiyon merkezlerinin sayısına bağlı değildir. Yani adsorplanan moleküller birbirleriyle etkileşmezler.
- 4.) Her bir adsorpsiyon merkezi yalnızca bir molekül adsorbe edebilir ve adsorbe olan moleküller sadece bir tabaka halinde birikebilirler. Bu şekilde bütün merkezler dolduğunda adsorpsiyon olayı sonlanır. Langmuir ayrıca adsorpsiyonun dinamik bir durum olduğunu yani dengeye ulaştığında yüzeye adsorplanan gaz miktarı ile yüzeyden ayrılan gaz miktarının eşit olması gerektiğini söyler.

### **2.3.1. 2. B.E.T Adsorpsiyon izotermi**

Fiziksel adsorpsiyon Van der Waals kuvvetlerinden dolayı olur ve bu kuvvetler ayrıca gaz moleküllerinin sıvı faza geçmesine sebep olur. Bu yüzden, Langmuir izotermi

olduğu gibi gaz moleküllerinin sadece bir tabaka halinde yüzeye tutunmalarını daha fazla tabakalı yapıları oluşturmamalarını gerektirecek bir zorunluluk yoktur. Çoğunlukla sıvı fazda olan çok tabakalı oluşumlar günümüzde birçok araştırmacı tarafından test edilmiş durumdadır. B.E.T. adsorpsiyon izotermi diye bilinen ve kalınlığı bir tabakanın üzerinde olan fiziksel adsorpsiyon teorisi Brunauer, Emmett ve Teller tarafından 1938 yılında geliştirilmiştir. B.E.T. denklemleri aslında Langmuir izoterm denkleminin kinetik argümanlar ve çok katmanlı yapılar da işin içine katılarak genişletilmiş halidir. B. E. T. izotermine de Langmuir izotermine olduğu gibi bazı ön kabullenmeler vardır. B.E.T Adsorpsiyon izotermine varsayımları

- 1.) Adsorblanan moleküller adsorpsiyondan sonra kendi bölgelerinden ayrılmazlar.
- 2.) Her bir ilk tabaka kendinden sonraki moleküller için potansiyel bir adsorpsiyon bölgesi gibi davranır. Aynı şekilde ikinci tabakadaki moleküller de kendinden sonraki moleküller için potansiyel birer adsorpsiyon bölgesi gibi davranır. Böylece çok tabakalı yapıların oluşmasına olanak sağlanmış olur.
- 3.) İlk tabaka hariç diğer bütün tabakaların adsorpsiyon enerjileri birbirine eşittir. İlk tabakadaki moleküllerin potansiyel enerjileri katı yüzeydeki atomların potansiyellerinden etkileneceği için diğer tabakalardan farklı olacaktır.
- 4.) Tabakalar arası enerji etkileşimleri olmaz
- 5.) Bir tabaka tamamen oluşmadan diğer bir tabakada oluşumlar gözlenebilir.
- 6.) Denge durumunda her bir tabakanın kendi içinde yoğunlaşma ve buharlaşma oranları birbirine eşittir.

### **2.3.1. 3. Freundlich Adsorpsiyon izotermi**

Freundlich adsorpsiyon izotermi genelde pürüzlü ve tek düze olmayan yüzeylerdeki adsorpsiyon olaylarında gözlenir. Yüzeydeki adsorpsiyon merkezlerinin hepsi enerji olarak birbirlerine eşit olmalarına rağmen adsorplanan moleküller arasındaki etkileşmelerden dolayı adsorpsiyon enerjisinde bir düşüş gözlenir. Adsorpsiyon enerjisindeki azalma doluluk oranında bir artış, adsorpsiyon ısısında da bir azalış demektir. Langmuir izotermi artan doluluk oranı ile adsorpsiyon

ısındaki düşüşü açıklayamaz. Freundlich modeli artan doluluk oranı ile adsorpsiyon ısında üstel bir sapma olduğunu varsayar.

## 2.4. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği, adsorbe edilmesi istenen niceliğin adsorbe etmesi beklenen yüzeyde hangi hızla adsorbe edildiğinin bir göstergesi olup adsorpsiyon prosesinin işleyişini en iyi göstergelerinden birisidir. Gaz moleküllerinin bir katı yüzeyinde adsorpsiyonu için birçok model geliştirilmiştir. Bu proje kapsamında gözlemlenene adsorpsiyon proseslerini açıklamada kullanılan adsorpsiyon modelleri kısaca özetlenmiştir.

### 2.4.1. Pseudo I. Derece Denklem

Adsorpsiyon işleyişinin bir sınır boyunca difüzyon şeklinde gerçekleşmesi durumunda kullanılan bir modeldir. Bu modelde, adsorpsiyon hızının gaz molekülleri tarafından doldurulmamış adsorpsiyon sitelerinin sayısı ile orantılı olduğu kabul edilir ve aşağıdaki denklemle ifade edilir [21]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{ads} (q_e - q_t) \quad (2.6)$$

Burada,  $q_e$  denge durumunda algılayıcı yüzeyinde adsorplanan gaz moleküllerinin miktarını  $q_t$  ise herhangi bir  $t$  anındaki adsorplanan gaz molekülü miktarını göstermektedir.  $k_{ads}$  I. derece adsorpsiyon sabitini göstermektedir.

$$t = 0 \Rightarrow q_e = 0 \quad (2.7)$$

$$t = t \Rightarrow q_t = q_t \quad (2.8)$$

sınır koşullarıyla denklem (2.6) entegre edilirse,

$$\log \frac{q_e}{q_e - q_t} = \frac{k_{ads}}{2.303} t \quad (2.9)$$

bulunur. Denklem (2.9) yeniden düzenlenerek

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_{ads}}{2.303} t \quad (2.10)$$

şeklinde yazılabilir. Sensör akımının adsorplanan gaz molekülü sayısı ile orantılı olduğu kabul edilecek olursa  $\log (q_e - q_t)$ 'nin  $t$ 'ye karşı grafiği bir doğru olacaktır.

### 2.3.2 Ritchie denklemi

Ritchie [22] tarafından gazların katı yüzeyindeki adsorpsiyonunu açıklamak için bir model önerilmiştir. Bu modelde  $\theta$  gaz molekülleri tarafından doldurulmuş yüzey sitelerinin kesri,  $m$  her bir gaz molekülü tarafından doldurulan adsorpsiyon sitelerinin sayısı,  $\alpha$ 'da bir sabit olmak üzere adsorpsiyonun sadece doldurulmamış sitelere bağlı olduğu kabul edilir ve  $\theta$ 'nın zamanla değişimi;

$$\frac{d\theta}{dt} = \alpha (1-\theta)^m \quad (2.11)$$

olarak verilir.

$$t = 0 \Rightarrow \theta = 0 \quad \text{ve} \quad (2.12)$$

$$t = t \Rightarrow \theta = q_t/q_e \quad (2.13)$$

sınır koşullarıyla denklem (2.11)' in entegre edilmesiyle

$$\frac{q_e^{m-1}}{(q_e - q_t)^{m-1}} = 1 + (m-1)\alpha t \quad \text{for } m \neq 1 \quad (2.14)$$

Gaz adsorpsiyonunun II. Derece bir reaksiyon olduğu kabul edilirse denklem (2.14),

$$\frac{q_e}{q_e - q_t} = 1 + \alpha t \quad (2.15)$$

olarak ifade edilebilir. Denklem (2.15),

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{\alpha q_e} + \frac{1}{t q_e} \quad (2.16)$$

### 2.3.3 Elovich Model

Elovich denklemi adsorpsiyon kapasitesine dayalı bir diğer kinetik modeldir. Bu modelde, gaz moleküllerinin bir katı yüzeyindeki adsorpsiyonunun artan adsorpsiyon miktarı ile üstel olarak azaldığı kabul edilir. Bu model matematiksel olarak [23]

$$\frac{dq_t}{dt} = a \exp(-bq_t) \quad (2.17)$$

şeklinde ifade edilir. Burada,  $q_t$  herhangi bir  $t$  anında adsorplanan gaz miktarını  $a$  ve  $b$  ise birer sabittir. Denklem (2.17)'in entegre edilmiş formu

$$q_t = \frac{1}{b} [\ln(abt + 1)] \quad (2.18)$$

olarak ifade edilir.  $abt \gg 1$  olduğu kabul edilir ve

$$t = 0 \Rightarrow q_t = 0 \quad \text{ve} \quad (2.19)$$

$$t = t \Rightarrow q_t = q_t \quad (2.20)$$

sınır koşullarının uygulanması ile denklem (2.18) [24]

$$q_t = \frac{1}{b} \ln(ab) + \frac{1}{b} \ln(t) \quad (2.21)$$

olarakta ifade edilebilir.

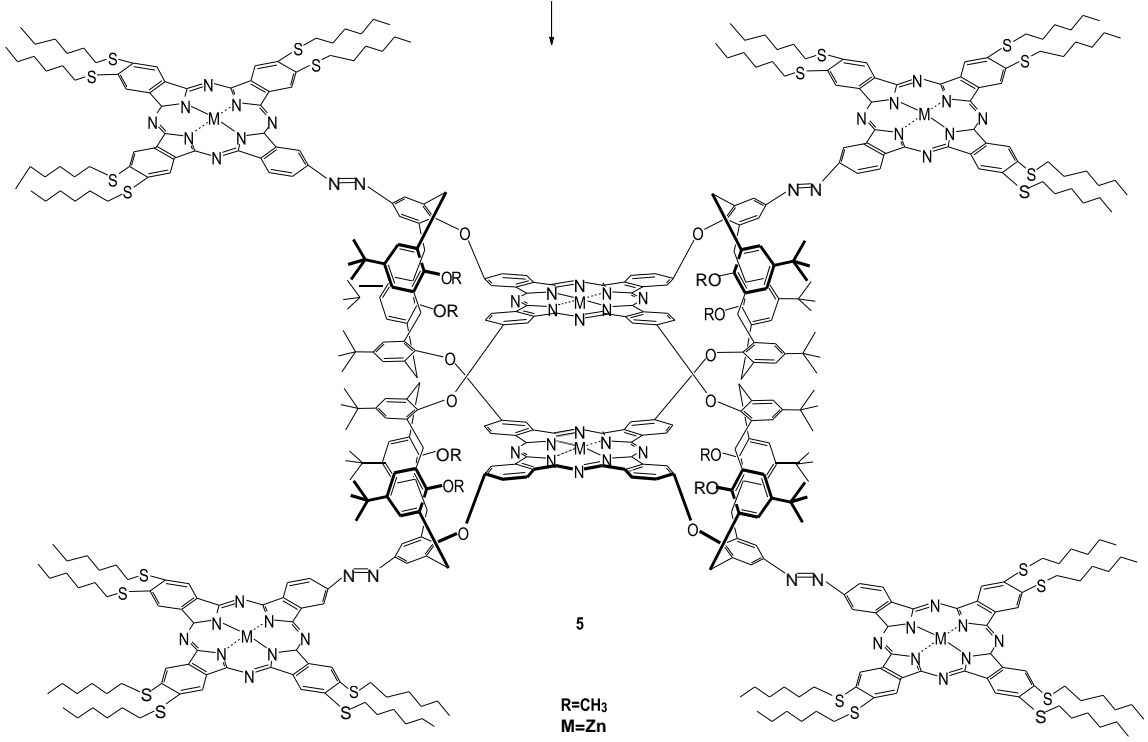
### DENEYSEL TEKNİKLER

#### 3.1. Organik Bileşiklerin Sentezi

Bu bölümde, tez kapsamında sentezlenen ve başta hava kirliliğine neden olan gazları algılama özelliklerinin incelendiği ftalosiyanın bileşiklerini sentez aşamaları ile sentezlenen bileşiklerin sözkonusu özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan deneysel düzenekler tanıtılacaktır. Algılayıcı olarak kullanılan ftalosiyanın bileşikleri Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü tarafından sentezlenmiştir.

##### 3.1.1. Top tipi hexanuclear metalliftalosiyanınlar

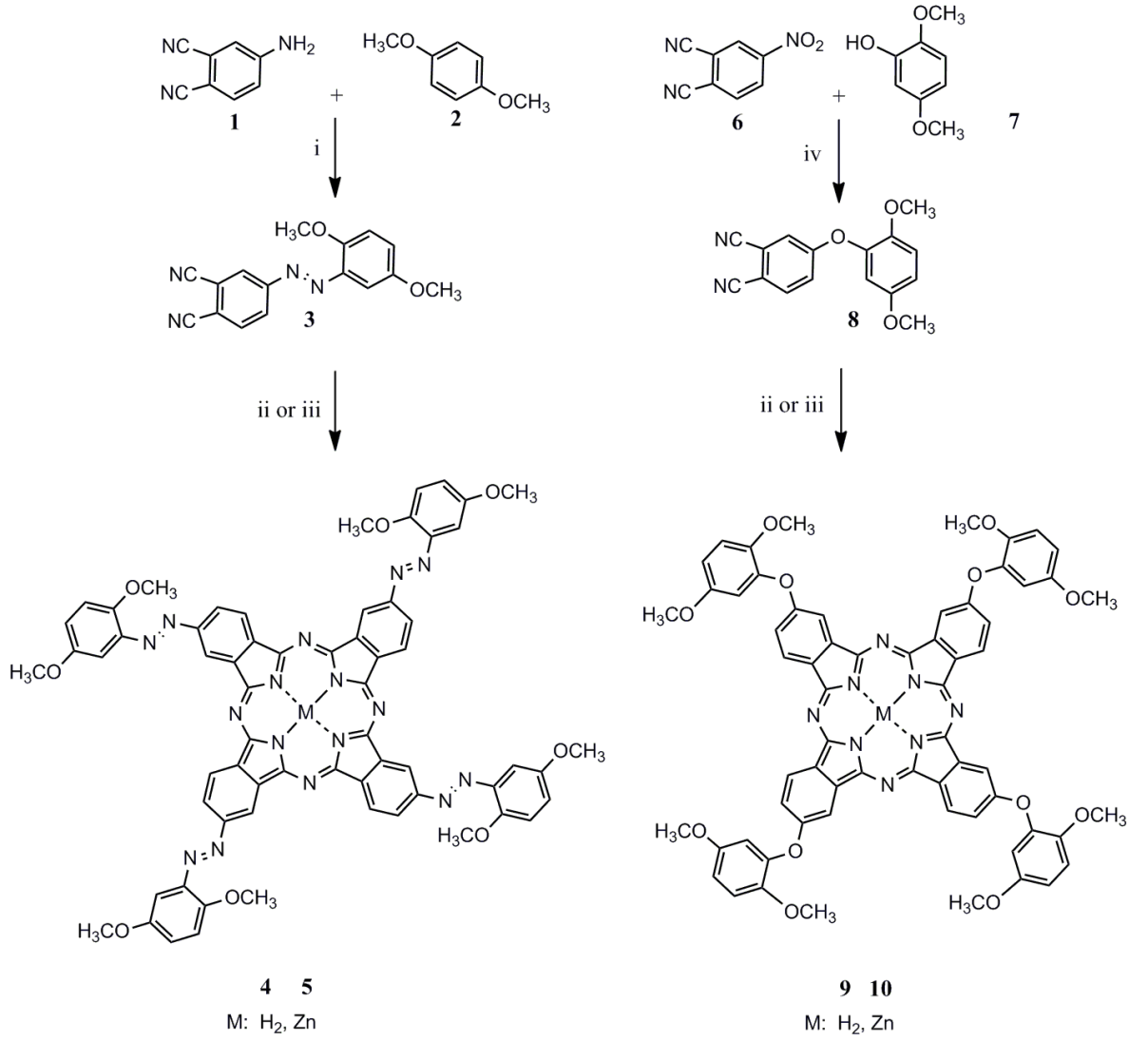
Tez kapsamında üretilen sensörlerde algılayıcı olarak kullanılan bileşiklerden birisi hexylthio substitute edilmiş hexanuclear metalli (Zn) ftalosiyanınlardır. Şekil 3.1'de algılayıcı olarak kullanılan hexylthio substitute edilmiş hexanuclear metalli (Zn) ftalosiyanın'ın moleküler yapısı gösterilmiştir.



Şekil 3.1 Hexylthio substitute edilmiş hexanuclear metalli ftalosiyanın'ın Molekül Yapısı

### 3.1.2. Azo köprülü metalli ftalosiyaninler

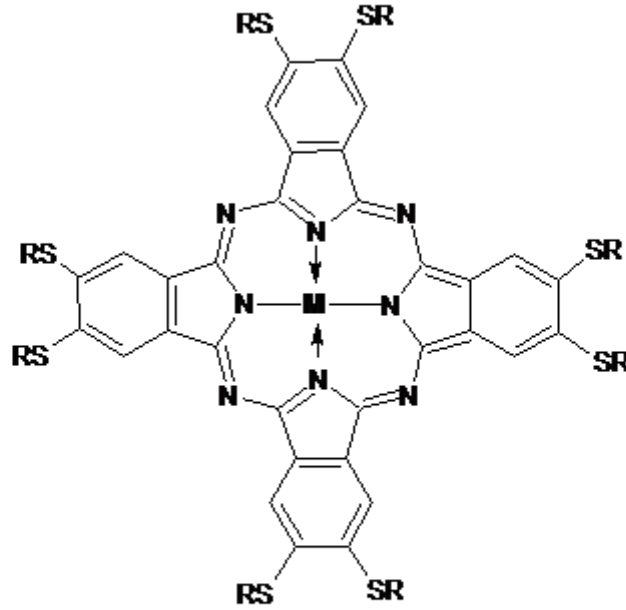
Başta tolene, xylene ve etanol gibi özellikli yaşam alanlarındaki hava kalitesinin en temel belirteçleri olan uçucu organik bileşiklerini algılamada kullanılan azo köprülü metalli ftalosiyaninlerin moleküler yapıları Şekil 3.2'de gösterilmiştir. Bu grup bileşiklerini tetrahidrofuran, dimetilsulfoksit ve dimetil formamid gibi temel çözücülerde oldukça iyi bir çözünürlüğe sahip oldukları gözlemlenmiştir.



Şekil 3.2 Azo köprülü metalli ftalosiyanınların moleküler yapıları

### 3.1.3 Octa substitute İndiyum Ftalosiyanınin

Tez kapsamında üretilen sensörlerde algılayıcı olarak kullanılan bileşiklerden birisi de octa substitute İndiyum ftalosiyanınlerdir. Şekil 3.3'de algılayıcı olarak kullanılan octa substitute İndiyum ftalosiyanın'in moleküler yapısı gösterilmiştir.



Şekil.3.3 Octa substitute İndiyum ftalosiyanınların moleküler yapıları

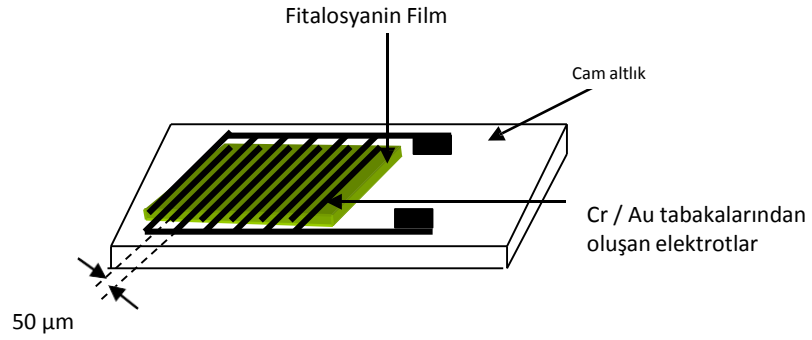
### 3.2 Sensörlerin Üretimi ve test edilmesi

Sentezlenen ftalosiyanınların gaz algılama özelliklerinin belirlenmesi amacıyla interdijital (IDT) elektrot yapısı kullanılmıştır. İnterdijital elektrot yapısı cam ve alümina olmak üzere iki farklı taşıyıcı üzerine fotolitografi tekniği ile oluşturulmuştur. İnterdijital elektrot yapısı Cr/Au tabakalarından oluşmaktadır.

#### 3.2.1 İnterdijital elektrot yapısının oluşturulması

- Organik yarıiletken malzemelerin ince filmlerinin gaz algılama özelliklerinin belirlenmesi için en uygun elektrot yapısı interdijital elektrot yapısıdır. IDT iç içe geçmiş parmaklı yapıya sahip elektrotlardan oluşur. Şekil 3.3’de bir IDT’nin şematik bir gösterimi verilmektedir. İnterdijital transduser’ların (IDT) üretimi, yüksek vakum ortamında ince metal film kaplama ve fotolitografi tekniğine dayanır. Bu tekniğe göre IDT üretimi için izlenecek yollar şunlardır; Altlık malzemesinin seçilmesi ve temizlenmesi

- Metal Kaplama İşlemi
- Fotorezist Kaplama
- Pozlama ve Banyo
- Metal Aşındırma
- Optik ve Elektriksel Test



Şekil 3.4 İnterdijital Elektrot Yapısı

### 3.2.2. Altlık Malzemenin Seçilmesi Ve Temizlenmesi

Altlık malzemenin seçilmesinde, malzemenin temiz, ısıl ve kimyasal işlemlerde dayanıklı ayrıca elektriksel özellikleri bakımından yalıtkan olması son derece önemlidir. Bu tezde altlık malzemesi olarak birisi 76 x 26 X 1 mm boyutlarındaki mikroskop lamaları diğeri de, 50 x 30 x 0.7 mm boyutlarındaki alümina olmak üzere iki farklı tür altlık kullanılmıştır. Altlıklar, metal kaplama işlemine hazır hale getirilmeleri aşağıdaki işlemlerden geçirilerek sağlanmıştır.

- De-iyonize su ve sıvı deterjan ile 5 dakika yıkama
- Sodyum bikromat dihidrat ile 5 dakika yıkama
- De-iyonize su ile 1 dakika durulama
- Ultrasonik Temizleyici’de Asetonla 1 dakika banyo
- Ultrasonik Temizleyici’de De-iyonize su ile 3 dakika durulama,
- Sıcaklığı 95°C ye ayarlanmış etüv de 30-35 dakika kurutma

### 3.2.3. Metal Kaplama İşlemi

Metal kaplama işlemleri Edwards Auto 500 Model Termal Kaplama Cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Metal kaplama işleminde kullanılan yüksek vakum ısıtılabilir buharlaştırma sistemi Şekil 3.5’de gösterilmiştir.

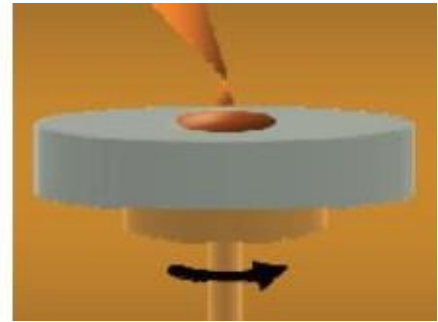


Şekil 3.5 Metal kaplama işlemlerinde Kullanılan Isıl Buharlaştırma Sistemi

Bu cihazın metal kaplama bölümündeki örnek tutucuya, temizlenmiş olan lamaların bir yüzeyi kaplanacak şekilde monte edilmiştir. Ardından bu hücredeki iki ayrı tungsten potaya sırasıyla %99.99 saflıkta 0.05g krom ve 0.7g altın metalleri yerleştirilerek, kaplama bölümü vakuma alınmış, vakum seviyesi  $10^{-6}$  mbar’a ulaştıktan sonra metal kaplama işlemine geçilmiştir. Lamaların yüzeyine ilk olarak, altının yüzeye sıkı tutunmasını kolaylaştırdığı için,  $100\text{\AA}$  kalınlıkta krom sonra  $1100\text{\AA}$  kalınlıkta altın kaplanmıştır. Kaplama sırasında dikkat edilecek husus krom ve altının metal aşındırma işleminde aşındırma işlemini kolaylaştıracak kadar ince olması gerektiğidir.

### 3.2.4. Fotoresizt Kaplama

Bu işlem sarı ışıklı temiz bir odada gerçekleştirilmiş ve ışığa pozitif direnç gösteren fotoresizt kullanılmıştır. Kaplama işlemi spin-coating film hazırlama cihazıyla gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalar esnasında kullanılan spin kaplama (döndürerek kaplama) cihazının fotoğrafı Şekil 3.6'de gösterilmiştir.



Şekil 3.6 Spin Kaplama Düzeneği

Cihaz kısaca yapısında delik bulunan bir örnek tutucu ve bu örnek tutucuyu döndüren milden oluşur. Cihazdaki örnek tutucuya lamın metal kaplı olmayan yüzeyi yerleştirilerek örnek tutucunun üzerindeki delikli kısımdan vakum yapılarak lamın tutucu üzerinde emniyetle tutunması sağlanmıştır. Sonra lamın metal kaplı olan yüzeyine bir pipet vasıtasıyla fotoresizt malzeme damlatılmış ve cihaz belli bir devrede çalıştırılmıştır. Bunun sonucunda fotorezist malzemenin metal kaplı lamın yüzeyine ince, düzgün ve pürüzsüzce kaplanması sağlanmıştır. Kaplama işleminin ardından lam üzerindeki metal film üzerine kaplanan ince fotorezist filmin kurutulması amacıyla numune 80°C'ye ayarlanmış bir fırında 25-30 dakika muhafaza edilmiştir.

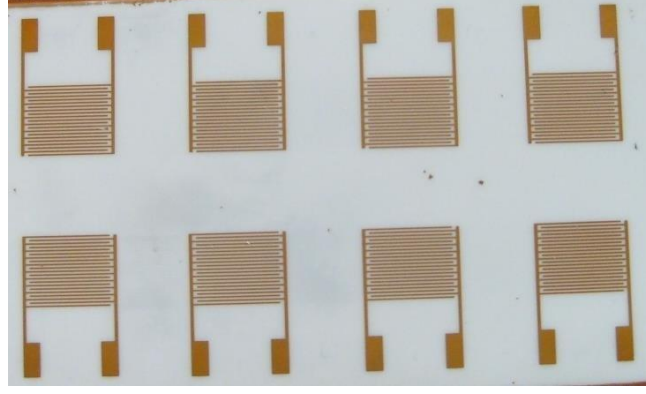
### **3.2.5. Pozlama ve Banyo**

Pozlama işleminde hemen her tür transduser için kritik olan, maske ile taban malzemesi arasındaki temasın iyi olmasıdır. Maske ile taban malzemesi arasında kalan küçük boşluklar kırılma olayından dolayı, daha geniş alanların pozlanmasına neden olur. Bu ise düzensiz pozlanan bu bölgelerde IDT yapının kısa devre oluşturmaya sebep olur. Ayrıca bu işlemde önemli diğer bir hususta kullanılan ışık kaynağının ışıma süresi ve şiddetidir. Pozlama işlemi, IDT yapısındaki maskenin fotorezist kaplı lam yüzeyine dikkatli bir şekilde yerleştirilmesi ve 3-5 dakika süreyle 500 W'lık bir ultraviyole ışık kaynağına maruz bırakılması suretiyle gerçekleştirilmiştir. Optimum pozlama süresi, kullanılan fotoreziste ve ışık kaynağının şiddetine bağlı olarak değiştiğinden, bu süre deneme yanılma yoluyla bulunmuştur. Pozlama işlemi bittikten sonra, IDT yapısındaki filmin saydam bölgelerinden geçen ışığın etkisiyle bozulan fotorezist %6'lık NaOH çözeltisinde 3-5 dakika süreyle banyolama işlemine tabii tutulduktan sonra IDT yapısının lam yüzeyinde belirginleştiği gözlenmiştir.

Banyolama işleminde süre çok önemlidir. Çünkü sürenin kısa olması fotorezistin yüzeyden atılmasını zorlaştırırken, uzun olması halinde ise IDT'nin elektrotları üzerindeki sağlam fotorezistin de bozulmasına neden olur. Banyo işlemi biten numunenin metal aşındırma işlemine hazır hale getirilmesi için deiyonize su ile yıkanması ve ardından da kurutulması gerekir.

### **3.2.6. Metal Aşındırma**

Bu bölümde, lam üzerindeki altın kaplı filmin üzerindeki bozulmamış fotorezist'e zarar vermeden, altın ve krom ince filmlerinin aşındırma işleminin kontrollü bir şekilde gerçekleştirilmesi bilhassa önem arz eder. Böylece ilk olarak IDT yapının haricinde kalan altın kaplı bölge özel bir altın aşındırma çözeltisi ile temizlenmiştir. Temizlenen altının altında kalan krom tabakalı lam numune, %37' lik HCl içerisine daldırılmış ve 60-70°C ye kadar ısıtılmıştır. Sonra krom tabakasının lam yüzeyinden kalktığı gözlenmiştir. Bu işlemlerden geçirilerek elde edilen IDT yapısı Şekil.3.7'da gösterilmiştir.



Şekil 3.7. Alüminüna Üzerine Oluşturulmuş IDT Elektrot Yapısının Fotoğrafi

Son olarak, IDT yapının elektrotları üzerindeki bozulmamış fotoresist asetonla temizlenerek de-iyonize su ile yıkanmış ve ardından da kurutulmuştur. Böylece imal edilen IDT'ler, optik mikroskop altında elektrot yapısında kusur olup olmadığına bakıldıktan ve vakum ortamında ( $\leq 10^{-3}$  mbar) iletkenlik değerleri analiz edildikten sonra ince film kaplamalarında kullanılmışlardır. Bu teknikle IDT oluşturma işlem basamakları aşağıdaki şekilde Şekil 3.8'de blok olarak gösterilmiştir.



### **3. 3 Ftalosiyenin İnce Filmlerin Hazırlanması**

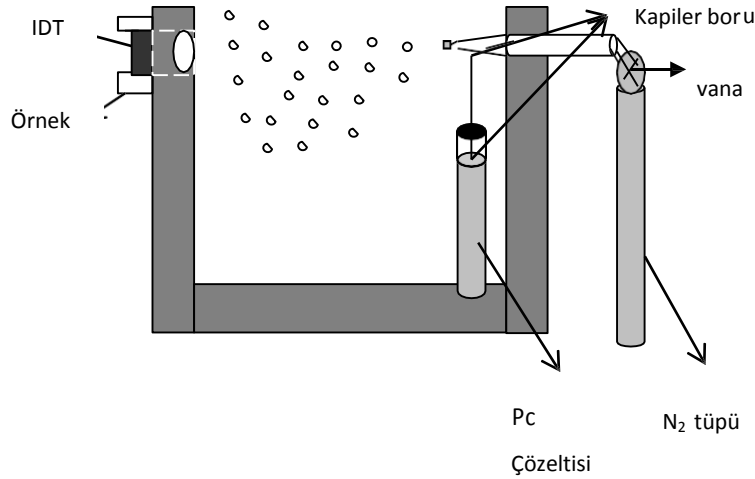
Ftalosiyenin pratikteki bir çok uygulanmasında ince filmlerinin hazırlanması gerekmektedir. Ayrıca, aktif tabaka olarak Ftalosiyenin kullanıldığı aygıtların performansının elde edilen filmin kalitesine oldukça bağlı olduğu bilinmektedir. (Örneğin, gaz sensörlerinde kullanılacak filmlerin yüzeylerinin olabildiğince pürüzlü olması istenirken elektriksel amaçlı kullanılacak filmlerin yüzey morfolojisinin ise oldukça düzgün olması istenir).

Ftalosiyenin'lerin ince filmlerini hazırlamada Lanmuir Blodget (LB), vakum süblimasyon, spin coating, püskürtme ve damlatma gibi yöntemler kullanılır. Ancak bu yöntemlerin hepsi her moleküler yapıdaki ftalosiyanine uygulanamamaktadır. Ayrıca, hazırlanan filmlerin başta yüzey morfolojisi olmak üzere bir çok özelliği kullanılan yöntemle göre farklılıklar gösterebilmektedir. Örneğin, LB ve ve vakum süblimasyon yöntemi gerek film kalınlığını kontrol etmede gerekse diğer yöntemlere nazaran daha düzgün bir yüzey filmi elde etmede popüler yöntemler olmasına rağmen gerekli olan makine teçhizatın pahalı olması ve her moleküle uygulanamaması gibi dezavantajları vardır. Bu tezde, hem her tür moleküle uygulanabilmesi hem de ekonomik olmamasından dolayı ftalosiyenin ince filmlerinin hazırlanmasında spin kaplama, püskürtme ve damlatma yöntemleri kullanılmıştır. Bu amaçla, Sentezlenen malzemeleri uygun çözücülerde (Kloroform, Dimetilsulfoksit vb.) çözmek suretiyle belirli konsantrasyonlardaki çözeltileri hazırlandı. Daha sonra bu çözeltiler kullanılarak ftalosiyenin, yukarıda verilen işlem basamaklarından geçirilerek elde edilen IDT elektrot yapıları üzerine spin kaplama, damlatma ve püskürtme yöntemleriyle ince filmleri hazırlanmıştır. Spin kaplama yöntemi, iyi bilinen bir yöntemdir. Bundan dolayı, püskürtme yöntemi ve damlatma yöntemi aşağıda kısaca açıklanmıştır.

#### **3.3.1. Püskürtme Yöntemi**

Bu tezde kullanılan kaplama yöntemlerinin birincisini oluşturan bu yöntem, kaplanan madde miktarının kolay denetlenebilmesi, homojen kalınlıkla kaplama elde edilmesi ve ekonomik olması gibi avantajlarından dolayı seçilmiştir. Bu yöntem, aseton, kloroform gibi uçucu organiklerde çözünebilir ftalosiyaninlere uygulanabilen bir yöntemdir. Bu yöntemde, filmi hazırlanacak malzemenin belirli bir konsantrasyondaki çözeltisi hazırlanarak elde edilen çözelti, Şekil 3.9'de gösterilen düzenek kullanılarak IDT

elektrot yapısı yüzeyine 30-35 saniye süreyle azot gazı akışı altında püskürtülmüştür. Düzenek, birbirlerine mümkün olduğunca yakın olacak şekilde ve “L” harfi şeklinde yerleştirilmiş iki kapiler borudan oluşmaktadır. Kapiler borulardan birisinin bir ucundan belirli bir akış hızında azot gazı gönderilir. Diğer kapiler borunun bir ucu filatosyanin çözeltisinin içerisine daldırılırken diğer ucu da, içinden azot gazı geçen borunun ucuna mümkün olduğu kadar yakın olacak şekilde yerleştirilir. Kapiler borulardan birisinden azot gazı gönderildiğinde ftalosiyenin içine daldırılmış boruda oluşan vakum çözeltinin, kapiler boru içerisinde yukarı doğru yükselmesine neden olur. Kapiler boruda yükselen çözelti azot gazı tarafından karşısında duran IDT elektrot yapısının yüzeyine püskürtülür. Böylece, ilgili bileşiğin ince filmi hazırlanmış olur. Bu yöntemle hazırlanan filmin kalınlığı gerek çözeltinin konsantrasyonu gerekse püskürtme süresi ile kontrol edilebilmektedir.



Şekil 3.9 Püskürtme Düzenği

### 3.3.2. Spin Kaplama Yöntemi

Bu yöntemin uygulanabilmesi için kaplanacak kimyasal malzemenin herhangi bir çözücü içinde çözülebilir olmasını gerekir. Sentezlenen bileşiklerin IDT yapısı üzerine ince filmlerinin hazırlanmasında kullanılan yöntemlerden birisi döndürerek kaplamadır. Bu amaçla, organik bileşiklerin uygun çözücülerde belirli konsantrasyonlarda çözeltileri hazırlanmış ve daha sonra Şekil 3.5’da gösterilen spin caoter kullanılarak ince filmleri hazırlanmıştır. Spin kaplama işlemi 1000 rpm hızda

gerçekleştirmiş ve gerektiğinde tekrarlanmıştır. Her kaplamadan sonra filmler yaklaşık 120 °C sıcaklıkta 10 dakika süreyle ısıtılmıştır.

### **3.3.3. Damlatma Yöntemiyle Film Kaplama**

Bu yöntemi uygulanabilmesi için kaplanacak kimyasal malzemenin bir çözücü içinde çözülebilir olması gerekir. Yöntemin olumsuz yönü ise hazırlanan filmin homojenliği ve kalınlığı gibi etkenlerin kontrol edilmesinin zorluğu ve film kalitesinin filmin hazırlanma parametrelerine bağlı olarak farklılıklar sergilemesidir. Bu yöntemde algılayıcı olarak kullanılacak malzemeler kloroform içerisinde çözüldükten sonra mikro şırınga yardımıyla IDT yüzeyine damlatılarak, uçucu olan kloroformun buharlaştırılması suretiyle ince filmler oluşturulur. Damlatma düzeneği şekilde verilmiştir

### **3.4 GAZ ALGILAMA ÖLÇÜMLERİ**

Bu tez çerçevesinde sentezlenen merkezinde değişik moleküler yapılara sahip ftalosiyanın ince filmlerin başta hava kirliliğine neden olan toluen, xylene ve metanol gibi uçucu organik buharlarını algılama özellikleri test edilmiştir. Sentezlenen malzemelerin ince filmleri, elektriksel karakterizasyonlarının yapılması için hazırlanan yöntemle hazırlanmıştır. Filmlerin hedef gazlara duyarlılıkları sıcaklığın ve nemin fonksiyonu olarak test edilmiştir. Sensörlerin algılama özelliklerinin belirlenmesi amacıyla kurulan sensör test sisteminin fotoğrafı Şekil 3.10'da gösterilmiştir. Sensörlerin gaz algılama ölçümleri için teflondan yapılmış silindirik bir test odacığı tasarlanmıştır. Ölçüm odacığını hacmi yaklaşık olarak 80 cm<sup>3</sup> olup, yanal yüzeyinde biri gaz girişi diğeri de çıkış için iki adet delik açılmış kapağında da, sensörlere elektriksel bağlantıyı sağlamak için BNC konektörler yerleştirilmiştir. Sensörler test odacığına yerleştirilip elektriksel bağlantıları yapıldıktan sonra, sensörlere bir elektrometre yardımıyla sabit bir gerilim (1 volt) uygulanmış ve yine aynı elektrometre ile algılayıcı malzeme üzerinden geçen akım zamana bağlı olarak gözlemlenerek kaydedilmiştir. Daha sonra, bilgisayar kontrollü gaz akış ölçerler yardımıyla sensörlerin bulunduğu test odacığından 100 sccm akış hızında kuru azot gazının akışı sağlanmıştır. Sensörlerin gaz algılama özelliklerinin belirlenmesinde Azot gazı taşıyıcı gaz olarak kullanılmıştır. Sensör akımı kararlı hale gelinceye kadar test odacığından azot gazı akışı devam etmiş ve bu esnada sensör akımı kaydedilmeye devam edilmiştir. Sensör akımı kararlı hale geldikten sonra, diğer bir gaz akış ölçerle algılanmak istenen gazın, hedef

gaz, test edilmek istenen konsantrasyonu ayarlanarak taşıyıcı gaz ile hedef gazın test odacığına girmeden karışması sağlanmıştır. Bu şekilde karıştırılan gazlar sensörlerin bulunduğu test odacığına gönderilerek sensörlerin üzerinden geçmesi sağlanmıştır. Bu karışım 5 dakika süreyle sensörlerin üzerinden geçirilmiş ve hedef gazın Sensör akımları üzerine etkisi ölçülerek kaydedilmiştir. 5 dakikanın sonunda hedef gaz akışı kesilerek bu kez 5 dakika süreyle sadece taşıyıcı gaz akışına izin verilmiştir. 5 dakika süreyle sadece taşıyıcı gaz akıtıldıktan sonra bu kez, hedef gazın farklı bir konsantrasyonu ayarlanarak taşıyıcı gaz + yeni konsantrasyondaki hedef gaz test odacığına gönderilmiştir. Daha sonra tekrar yine 5 dakika süreyle sadece taşıyıcı gaz akışı sağlanmış ve bu işlem her bir hedef gazın dört farklı konsantrasyonu için tekrarlanmıştır. Böylece sensörlerin, hedef gazın en az dört farklı konsantrasyonuna karşı duyarlılığı algılayıcı malzemenin iletkenliğindeki değişimler ölçülmek suretiyle test edilmiştir. Ayrıca, sadece taşıyıcı gaz akışına izin verilen aradaki 5 dakikalık sürelerde de sensörlerin geri dönüşebilirlikleri test edilmiş olmaktadır. Gerek taşıyıcı gazın gerekse hedef gazın test odacığına ulaştırılmasında, herhangi bir şekilde kirlenme ve olası reaksiyonları önlemek için, Swagelok firmasından satın alınan paslanmaz çelik borular kullanılmıştır



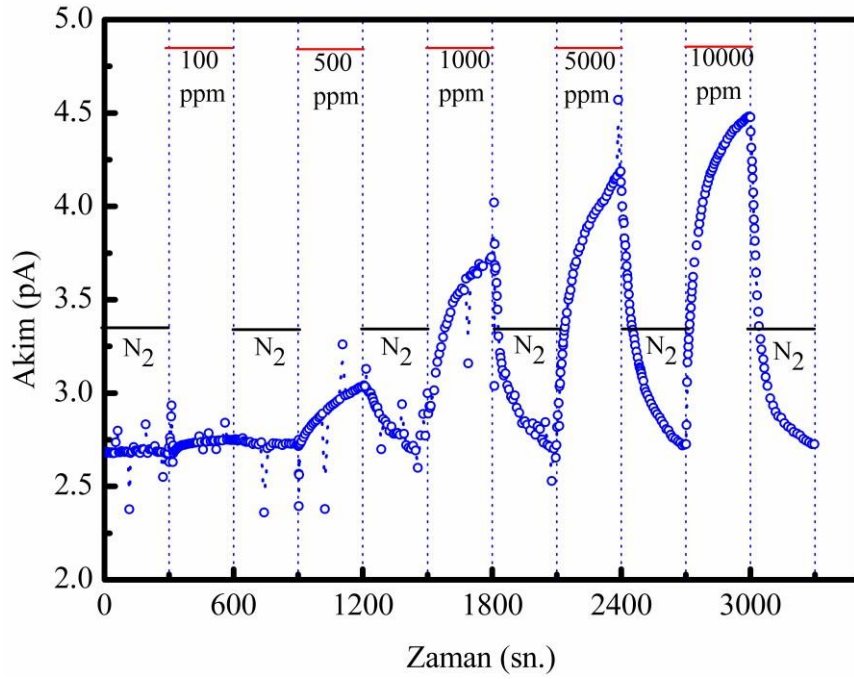
Şekil 3.10. Filmlerin Gaz algılama Özelliklerinin Belirlenmesinde Kullanılan Deney Düzenegi

### ELDE EDİLEN SONUÇLAR

Bu bölümde farklı moleküler yapılara sahip ftalosiyanın ince filmlerin kullanıldığı sensörlerin gaz konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlı olarak gerçekleştirilen gaz algılama özelliklerinden elde edilen sonuçlar verilecektir.

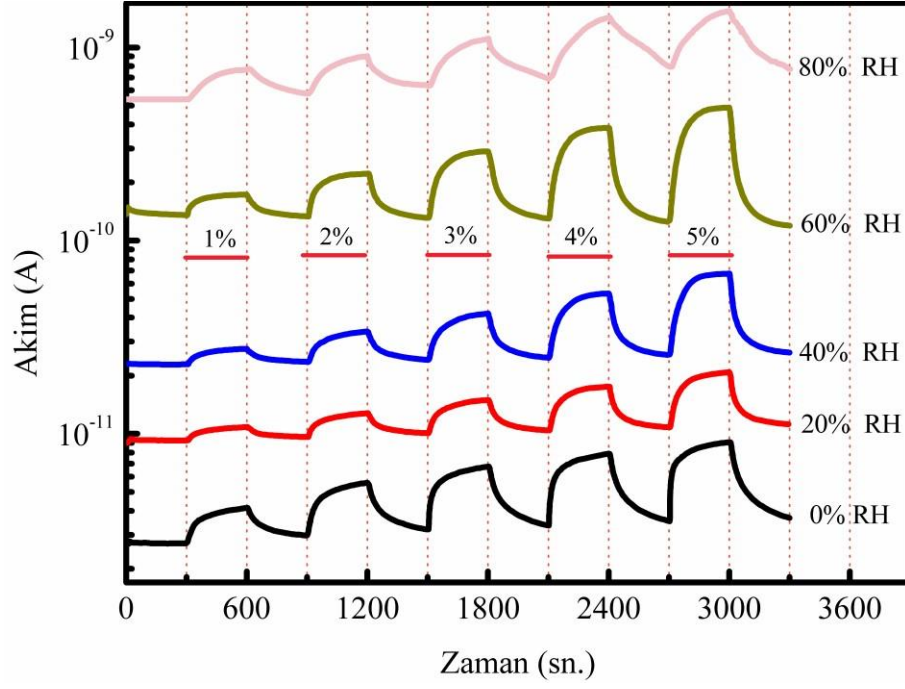
#### **4.1 Hexilthio metalli ftalosiyanın substitute edilmiş top-tipi hexanuclear metalli ftalosiyanın (Ş1) ince filmlerin algılama özelliklerinden elde edilen sonuçlar**

Ş1 ince filmlerin xylene algılama özelliklerinin belirlenmesi amacıyla film; 100 ile 10000 ppm arasında değişen beş farklı konsantrasyonda xylene buharına maruz bırakılmış ve elektriksel iletkenliklerindeki değişimler ölçülmüştür. Şekil 4.1’de, beş dakika süreyle xylene buharına maruz bırakma ve beş dakika süreyle N<sub>2</sub> gazı ile yıkama şeklinde gerçekleştirilen ölçümlerden elde edilen sonuçlar gösterilmiştir. Şekil 4.1’den açıkça görülebileceği gibi algılayıcı olarak kullanılan bileşik, xylene buharının düşük konsantrasyonlarını duymamaktadır. Bu nedenle, kısmi nemin (KN) sensörün algılama özelliklerine etkisinin incelenmesinde xylene buharının yüksek konsantrasyonları seçilmiştir. Algılayıcı filmin 500 ppm ve daha yüksek konsantrasyonlardaki xylene buharına maruz bırakılması durumunda ise sensör akımının, başlangıçta hızlı bir şekilde arttığı ve zamanla artış hızı yavaşlayarak bir doyum durumuna gitme eğiliminde olduğu görülmüştür. Beş dakika süreyle xylene buharına maruz bırakmadan sonra N<sub>2</sub> gazı ile yıkama aşamasında, sensör akımı başlangıçta hızlı bir şekilde ilerleyen zamanla daha yavaş olmak üzere azalmaya devam ettiği görülmüştür.



Şekil 4.1 Ş1 ince filmin değişik konsantrasyonlardaki xylene buharı için cevap karakteristiği

Ortamdaki KN'in algılayıcı olarak Ş1'in kullanıldığı sensörlerin xylene algılama özelliklerinin belirlenmesi amacıyla sensörün cevap karakteristiği %0 ile % 80 arasında değişen nem ortamlarında ölçülmüştür. Bu ölçümlerde xylene konsantrasyonu % 1 ile % 5 arasında değiştirilmiştir. Oda sıcaklığında gerçekleştirilen bu ölçümlerden elde edilen sonuçlar Şekil 4.2'de topluca gösterilmiştir. Şekil 4.2'den de görülebileceği gibi KN sadece sensörün xylene buharına maruz bırakılması durumunda akımdaki artışın büyüklüğünü değil aynı zamanda başlangıç akımında (N<sub>2</sub> ortamındaki akım) etkilemektedir. Nemsiz ortamdaki sensör akımı ile karşılaştırıldığında, artan nem oranı ile başlangıç sensör akımının büyük oranda arttığı gözlemlenmiştir. Sensörün yüksek KN oranlarında bile xylene buharına cevap verdiği ancak artan KN oranı ile (özellikle % 80 nem ortamında) sensörün geri dönüşüm özelliğinin kötüleştiği gözlemlenmiştir.

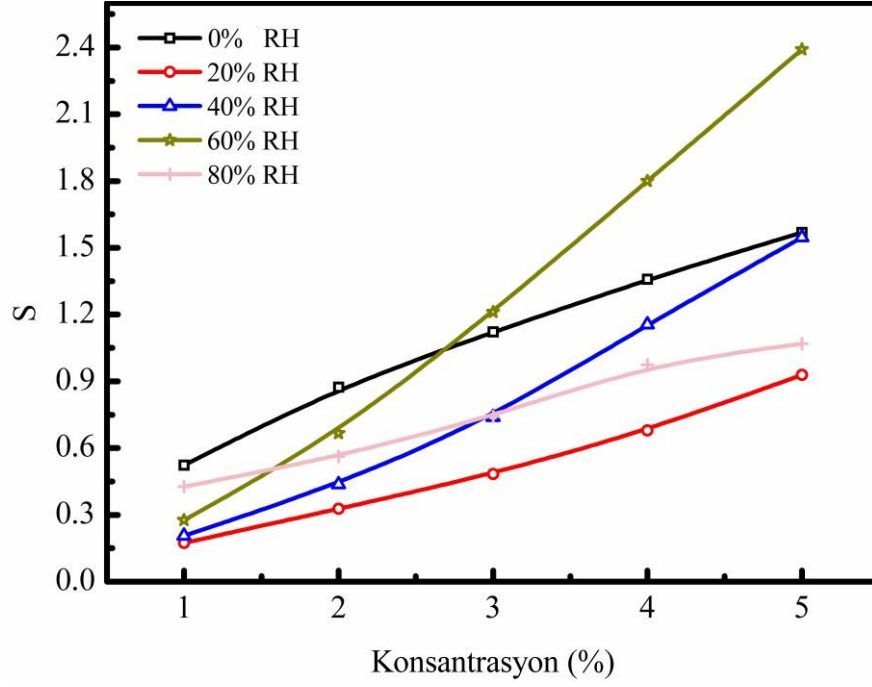


Şekil 4.2 KN'in sensörün xylene algılama özelliğine etkisi

KN'in sensörün xylene algılama performansına etkisi duyarlık (S) ve cevap süresi ( $\tau_{90}$ ) karşılaştırılmak suretiyle incelenmiştir. Tez çalışmaları boyunca sensör duyarlığı;

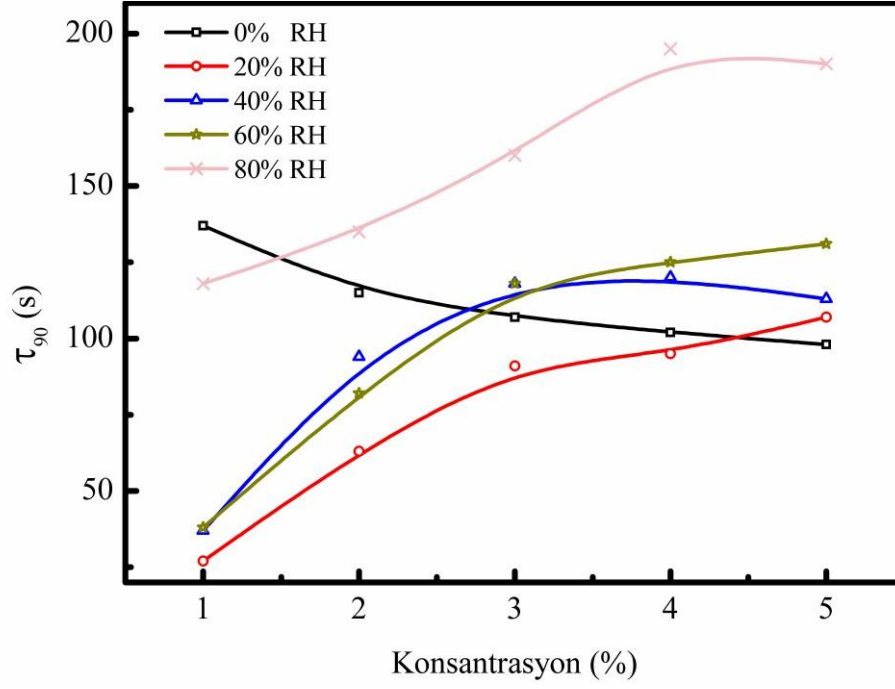
$$S = \frac{\Delta I}{I_0} \quad (4.2)$$

olarak tanımlanmıştır. Burada,  $\Delta I = I_{\text{mak}} - I_0$  olup  $I_{\text{mak}}$  sensör akımının xylene buharına maruz bırakıldıktan sonraki değeri  $I_0$  ise xylene buharına maruz bırakılmadan önceki değeridir. Şekil 4.3 farklı KN'lerde sensör duyarlığının xylene konsantrasyonu ile değişimini göstermektedir. Tüm KN oranları için sensör duyarlığı ile xylene konsantrasyonu arasında doğrusal bir ilişki olduğu görülmüştür. Şekil 4.3'den KN'in sensör duyarlığına etkisi açık bir şekilde görülmektedir. Test edilen tüm xylene konsantrasyonları için en düşük duyarlık % 20 KN ortamında gözlemlenmiştir. KN oranı % 0'dan % 20'ye çıkarıldığında sensör duyarlığının yaklaşık üç kat azaldığı görülmüştür. KN oranının artırılmasıyla sensör duyarlığı bir miktar artmakla beraber % 0 KN ortamındaki duyarlıktan hala düşük olduğu görülmüştür. Sensörün yalnızca % 80 KN ortamında ve xylene buharının yüksek konsantrasyonlarında % 0 KN ortamındaki duyarlıktan daha yüksek duyarlık gösterdiği görülmüştür.



Şekil 4.3 KN'in sensör duyarlılığına etkisi

Ortamdaki KN oranının sensörün cevap süresine etkisini incelemek için bir cevap süresi ( $\tau_{90}$ ) parametresi tanımlanmıştır.  $\tau_{90}$ , sensörün belirli bir konsantrasyondaki xylene buharına maruz bırakılması durumunda sensör akımının ulaştığı maksimum akım değerinin % 90'ına ulaşması için geçen süre olarak tanımlanmıştır. Şekil 4.4 farklı xylene konsantrasyonları için sensör cevap süresinin KN oranına bağlılığını göstermektedir. Şekil 4.4'den de görülebileceği gibi % 0 KN oranı için cevap süresi artan xylene konsantrasyonu ile azalmaktadır. Diğer yandan, KN ortamlarında cevap süresinin artan xylene konsantrasyonu ile arttığı görülmüştür. KN oranının cevap süresine etkisinin incelenmesinde, özellikle xylene'in düşük konsantrasyonları için, nemli ortamlardaki cevap süresinin nemsiz ortamdaki cevap süresinden daha kısa olduğu gözlemlenmiştir. Xylene buharının yüksek konsantrasyonları için ise cevap süresinin artan KN oranı ile arttığı gözlemlenmiştir.



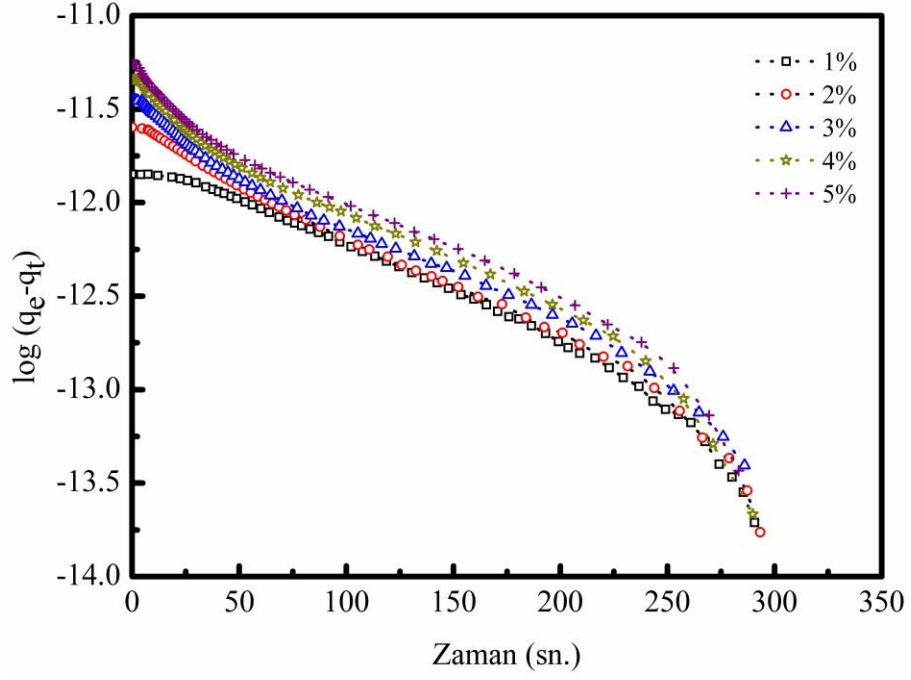
Şekil 4.4 farklı KN oranlarında cevap süresinin xylene konsantrasyonu ile değişimi

### Adsorpsiyon Kinetiği

Bir algılayıcı durumunda gaz molekülleri ile algılayıcı arasındaki etkileşimlerin anlaşılabilmesi için adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi büyük bir öneme sahiptir. Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması için uygun bir model seçilmelidir. Bu tez çalışmasında, Ş1 yüzeyinde xylene'nin adsorpsiyon kinetiğini açıklamak için I. derece Lagergreen denklemi, Ritchie denklemi ve Elovich modeli kullanılmıştır. Deneysel olarak elde edilen verilerle seçilen modelin uyumluluğu korelasyon katsayısı ( $R^2$ ) ile test edilmiştir.

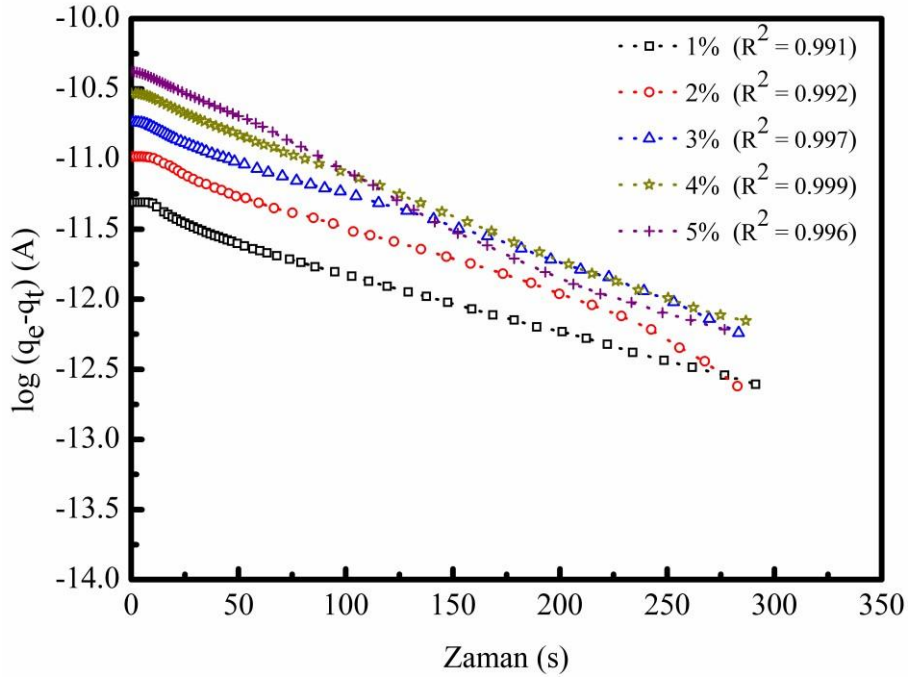
#### I. derece Lagergreen denklemi

Bu model, adsorpsiyon işleminin bir sınırdan difüzyonu yoluyla gerçekleşmesi durumunda kullanılan bir modeldir. Şekil 4.5'de her bir xylene konsantrasyonu için % 0 KN ortamında elde edilen deneysel verilerin I. derece Lagergreen denklemine uygulanmasından elde edilen sonuçlar gösterilmiştir. Şekil 4.5'den açık bir şekilde görülmektedir ki deneysel veriler teorik model oldukça büyük oranda sapmalar göstermektedir. Hesaplamalarda korelasyon katsayısının 0.938 (% 2 xylene konsantrasyonu için) ile 0.974 (% 2 xylene konsantrasyonu için) arasında değiştiği görülmüştür.



Şekil 4.5 % 0 KN için I. derece Lagergreen modeli

KN oranının xylene adsorpsiyon kinetiğine etkisini göstermesi ve % 0 KN ortamındaki verilerle karşılatırmak amacıyla I. derece Lagergreen denkleminin % 40 KN ortamında elde edilen deneysel verilere uygulanışı Şekil 4.6'da gösterilmiştir.

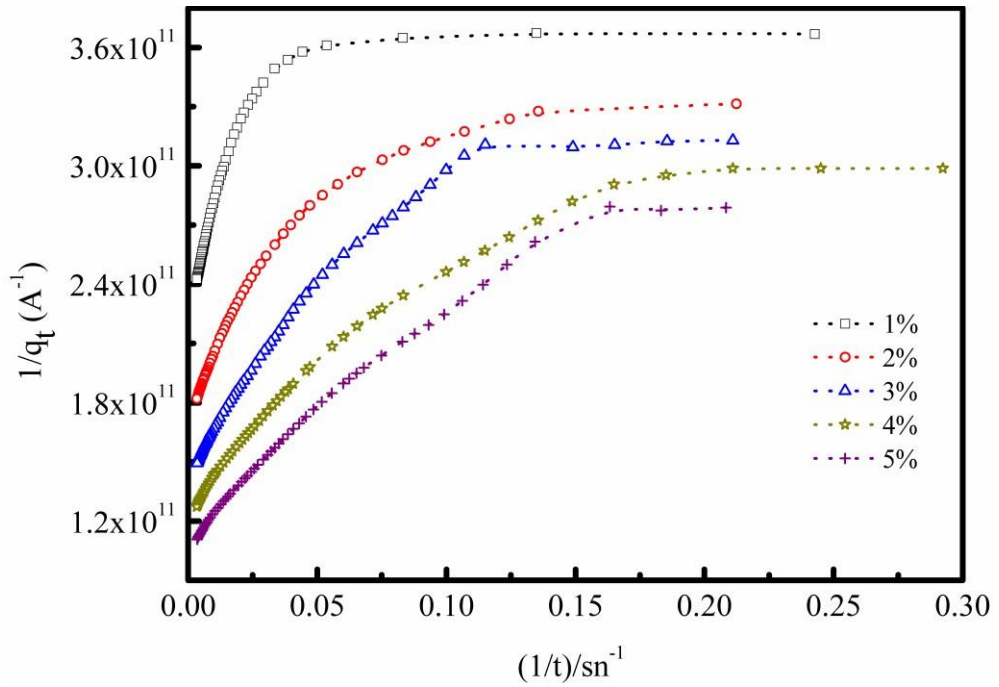


Şekil 4.6 % 40 KN için I. derece Lagergreen modeli

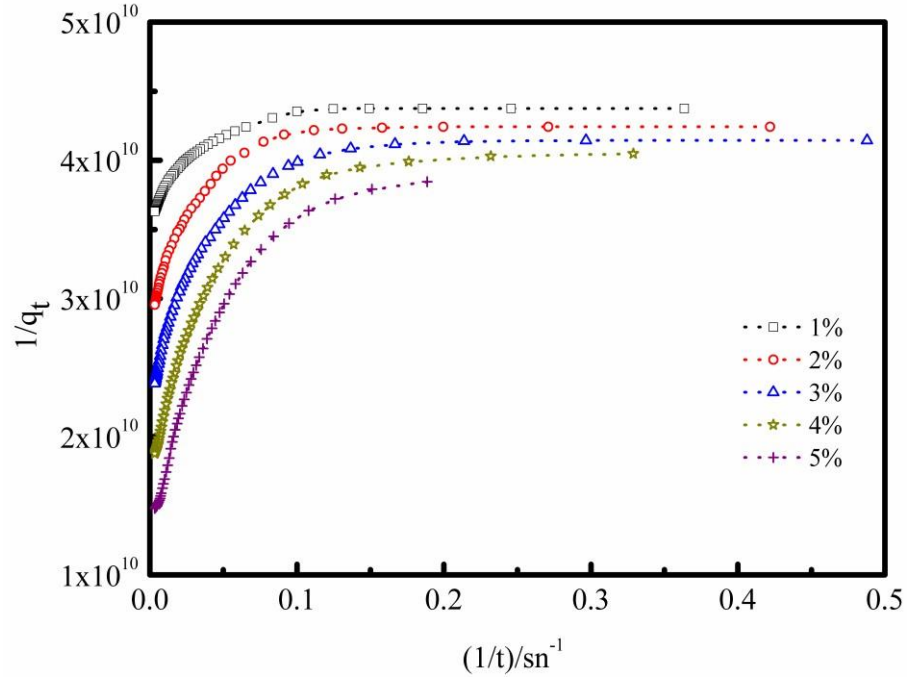
Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'nın karşılaştırılmasından görülmektedir ki düşük nem oranlarında gözlemlenen adsorpsiyon teorik modelden ciddi anlamda sapmalar gösterirken artan nem oranıyla model ile deneysel verilerin uyumu daha iyi olmaktadır.

### Ritchie denklemi

KN oranının Ritchie denkleminin uygulanabilirliğine etkisini göstermesi bakımından Şekil 4.7 ve Şekil 4.8'de sırasıyla, % 0 KN ve % 40 KN oranlarında elde edilen verilerin Ritchie denklemine uygulanışı gösterilmiştir. Ritchie modeline göre  $1/q_t$  nin  $1/t$  ye göre değişiminin bir doğru olması beklenir. Şekil 4.7 ve Şekil 4.8'in karşılaştırılmalarından açık bir şekilde görülmektedir ki ne % 0 ne de % 40 KN oranlarında elde edilen veriler Ritchie modeli ile açıklanamayacağı sonucuna varılmıştır.



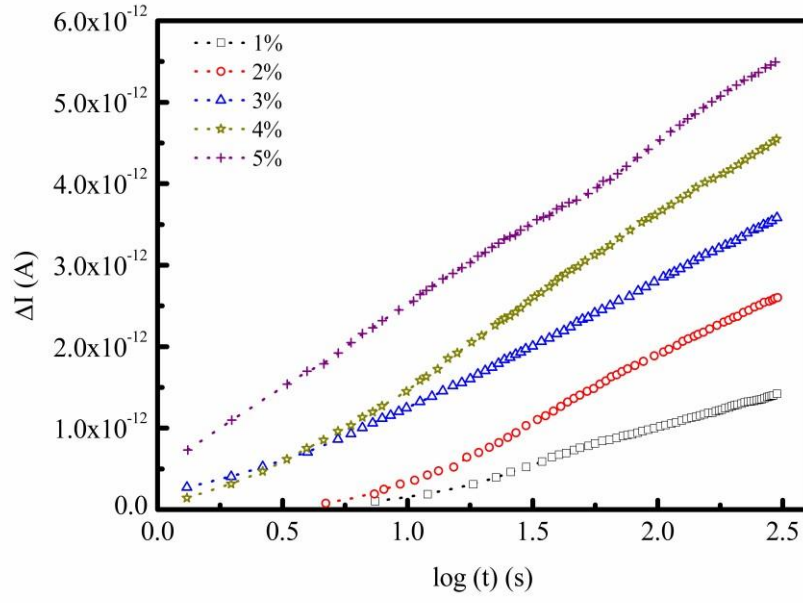
Şekil 4.7 % 0 KN oranında elde edilen verilerin Ritchie denklemine uygulanması



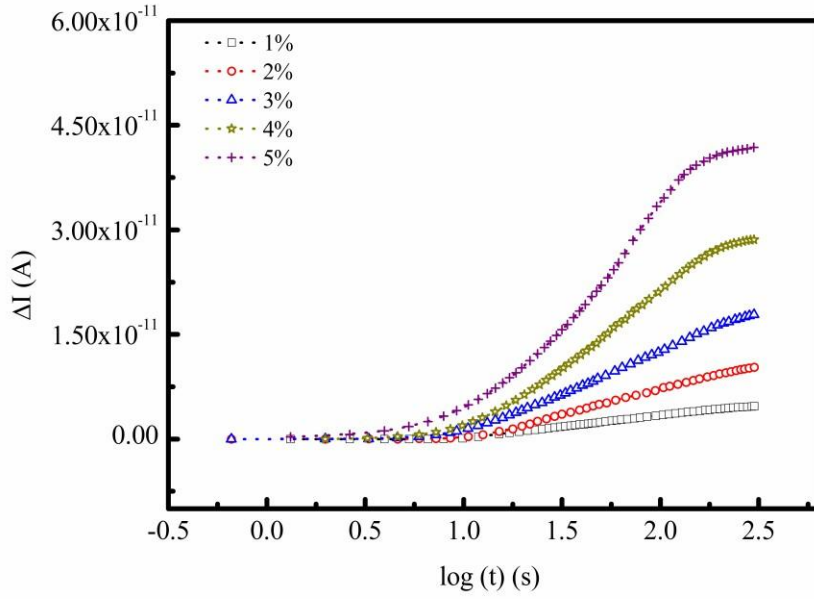
Şekil 4.8 % 40 KN oranında elde edilen verilerin Ritchie denkleminde uygulanması

### Elovich Modeli

Elovich modelinin gözlemlenen adsorpsiyon prosesine uygulanabilirliği  $\Delta I$ 'nin  $\ln(t)$ 'ye karşı grafikleri çizilmek suretiyle test edilmiştir. Şekil 4.9'da % 0 KN ortamında elde edilen adsorpsiyon verilerinin Elovich çizimi gösterilmiştir. KN oranının adsorpsiyon üzerindeki etkisini göstermesi için Şekil 4.10'da da % 40 KN ortamında elde edilen adsorpsiyon verilerinin Elovich çizimi gösterilmiştir.



Şekil 4.9 % 0 KN için Elovich Modeli

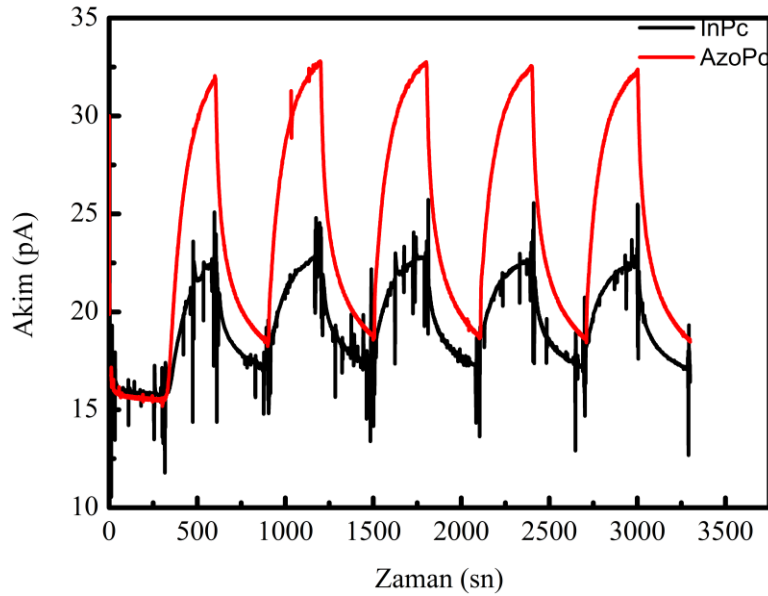


Şekil 4.10 % 40 KN için Elovich Modeli

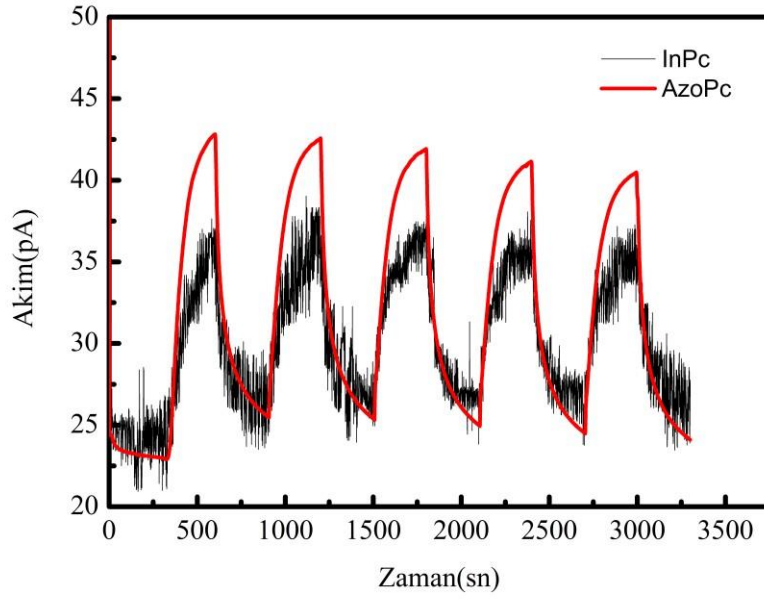
Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'un karşılaştırılmasından açık bir şekilde görülmektedir ki % 40 KN ortamında elde edilen adsorpsiyon verileri Elovich modeli ile açıklanamaz. Diğer yandan % 0 KN ortamında elde edilen adsorpsiyon verilerinin Elovich modelinin öngörülerile uyumlu olduğu görülmektedir.

## 4.2 Azo köprülü ve octa substitute Indiyum Ftalosiyanınin kullanıldığı sensörlerden elde edilen sonuçlar

Şekil 4.11 algılayıcı olarak kullanılan Azo köprülü ve octa substitute edilmiş metalli ftalosiyanınlerin oda sıcaklığında aynı konsantrasyondaki (%3) xylene buharına cevap karakteristiklerini göstermektedir. Bu ölçümlerde sensörler, peş peşe aynı konsantrasyondaki xylene buharına tutulmuştur. Şekil 4.11'den açıkça görüleceği gibi sensörlerin her ikisinde her seferinde yaklaşık olarak aynı cevabı vermektedir. Aynı koşullarda algılama özellikleri incelenen bileşiklerden AzoPc'nin kullanıldığı sensörün xylene duyarlılığının daha yüksek olduğu açık bir şekilde görülmektedir. Sıcaklığın sensörlerin algılama özelliklerine etkisini incelemek amacıyla sensörlerin cevap karakteristikleri farklı sıcaklıklarda ölçülmüştür. Şekil 4.12 aynı sensörlerin aynı gazın (xylene) aynı konsantrasyonlarına (%3) 40 °C'deki cevap karakteristiklerini göstermektedir. Sıcaklığa bağlı ölçümlerde artan sıcaklıkla sensörlerin başlangıç akımlarının (gaza maruz bırakılmadan önceki akımları) arttığı görülmüştür. Bu sıcaklıkta da AzoPc'nin kullanıldığı sensör duyarlılığının InPc'nin kulanıldığı sensör duyarlığından daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir.

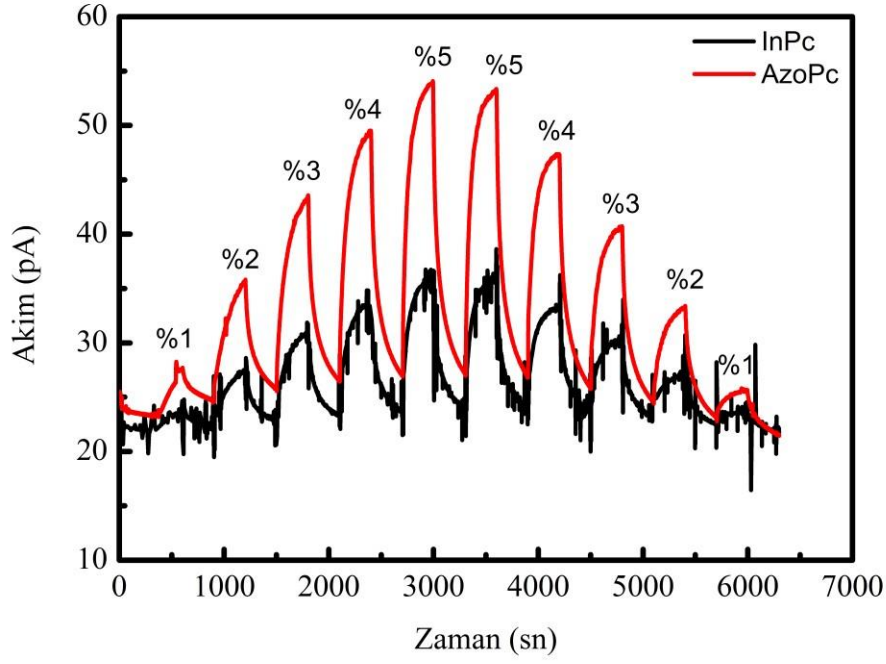


Şekil 4.11 InPc ve AzoPc filmlerin oda sıcaklığında peş peşe %3 xylene buharına cevap karakteristikleri



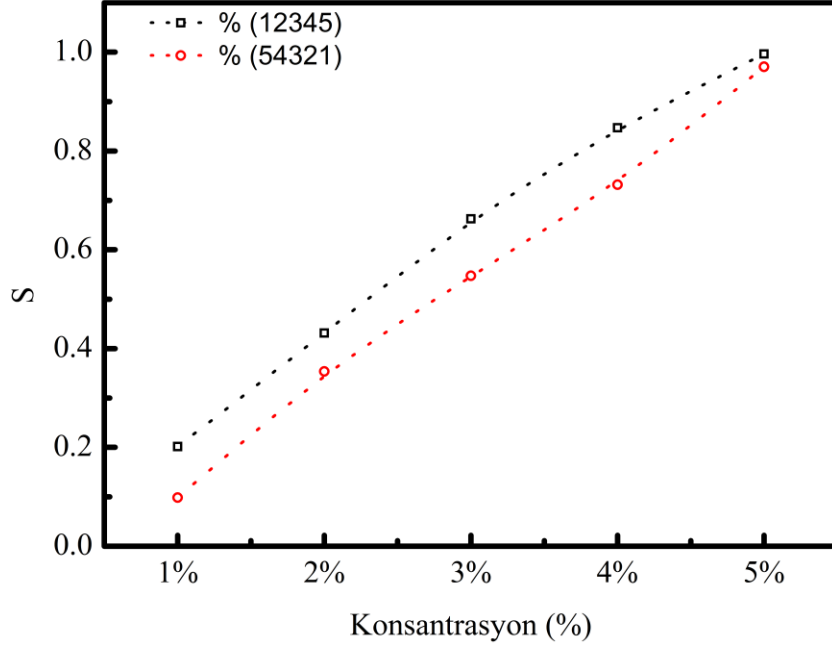
Şekil 4.12 InPc ve AzoPc filmlerin 40 °C’de peş peşe %3 xylene buharına cevap karakteristikleri

Şekil 4.13 Sensörlerin hedef moleküllerin %1 ile %5 arasında artan ve azalan konsantrasyonlarına cevap karakteristiklerini göstermektedir. Şekil 4.13’ün dikkatlice incelenmesinden, her iki sensörün de xylene buharının artan ve azalan konsantrasyonlarına verdiği cevaplar arasında küçükte olsa bir fark olduğu görülecektir. Her iki sensör içinde artan konsantrasyonlarda akım değişimlerinin daha büyük olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 4.13 Sensörlerin xylene buharının artan ve azalan konsantrasyonlarına cevap karakteristikleri

Sensörlerin hedef moleküllerin artan ve azalan konsantrasyonlarına cevap karakteristikleri arasındaki fark sensör duyarlıkları hesaplanmak suretiyle karşılaştırılmıştır. Şekil 4.14'de algılayıcı olarak AzoPc'nin kullanıldığı sensör duyarlılığının xylene buharının artan ve azalan konsantrasyonuyla değişimi gösterilmiştir. Şekil 4.14'den de görülebileceği gibi, özellikle xylene buharının düşük konsantrasyonları için, sensör duyarlılığının xylene buharının artan konsantrasyonları için daima daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. InPc'nin kullanıldığı sensör içinde benzer duyarlık davranışı gözlemlenmiştir.



Şekil 4.14 AzoPc'nin kullanıldığı sensörün oda sıcaklığında xylene buharının artan ve azalan konsantrasyonu ile değişimi

## BÖLÜM 5

### SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu Yüksek Lisans tez çalışmasında; algılayıcı olarak farklı moleküler yapılara sahip üç ftalosiyanın bileşiğinin kullanılışı sensörler üretilerek metanol, izopropil alkol, toluene ve xylene gibi uçucu organik buharlarını algılama özellikleri incelenmiştir. Sensörlerin algılama özellikleri hedef moleküllerin konsantrasyonuna, sıcaklığa ve ortamdaki kısmi nem oranına bağlı olarak incelenmiştir. Sensörlerin algılama özellikleri sabit bir gerilim (1 Volt) uygulayıp zamana bağlı olarak sensör akımındaki değişimler ölçülmek suretiyle belirlenmiştir. Üretilen sensörlerde transduser olarak inter dijital elektrot yapısı, taşıyıcı gaz olarak ise azot (N<sub>2</sub>) gazı kullanılmıştır. İnterdijital elektrotlar 100 µm genişlikte ve 100 µm aralıklara sahip Au elektrotlardan oluşmaktadır. Üç farklı moleküler yapıdaki algılayıcıların kullanıldığı sensörlerin test edilen uçucu organik buharlarından en yüksek duyarlılığı xylene buharına göstermiştir. Bu nedenle sensörlerin xylene algılama özellikleri üzerine yoğunlaşmıştır. Xylene buharının sensör yüzeyinde adsorplanması I. derece , Ritchie ve Elovich modelleri kullanılmak suretiyle analiz edilmiştir. Aşağıda deneysel verilerin analizinden elde edilen sonuçlar verilmiştir.

•Algılayıcı olarak kullanılan tüm ftalosiyanın bileşikleri durumunda sensörlerin hedef moleküllere maruz bırakılması durumunda sensör akımının başlangıçta hızlı bir şekilde arttığı ilerleyen zamanla daha yavaş bir artışla bir doyum durumuna gitme eğiliminde oldukları gözlemlenmiştir. Sensörlerin yüzeyinin N<sub>2</sub> gazı ile yıkanması aşamasında ise akımdaki düşüşün benzer bir davranışla başlangıç değerine döndüğü

gözlemlenmiştir. Bu durum; algılayıcı yüzeyinde adsorplanan gaz moleküllerinin akseptör (alıcı) seviyelerin oluşmasına neden olduğu şeklinde yorumlanmıştır. Başlangıçta, bu alıcı seviyeler Fermi seviyesinin altındadır ve valans elektronlarının yakalanmasını kolaylaştırır. Tuzaklanmış elektronların sayısı arttıkça Fermi seviyesi valans bandına doğru kayar. Fermi seviyesindeki bu kayma tuzaklama işleminin yavaşlamasına dolayısıyla, akımdaki artış hızının yavaşlamasına neden olur. Sensör yüzeyi N<sub>2</sub> gazına maruz bırakıldığında, adsorplanan gaz molekülleri yüzeyden atılır dolayısıyla alıcı konsantrasyonu azalır böylece akım düşer.

- Kısmi nemin sensörlerin performansına etkisinin incelenmesinde; sensörlerin başlangıç akımlarının artan nem oranı ile artarken sensör duyarlıklarının artan nem oranı ile düştüğü gözlemlenmiştir. Sensör başlangıç akımının nem oranı ile artması, su moleküllerinin film yüzeyinde adsorplanması sonucu hidrojen köprülü bağlar oluşturmasına, film içerisine difüze olarak filmin şişmesine ve boşlukların doldurulmasına neden olduğu ve böylece daha düzeli bir yapının oluştuğu bunun sonucu olarak da filmin iletkenliğinin arttığı şeklinde yorumlanmıştır. Sensörlerin duyarlıklarının artan nem oranı ile azalması ise; sensör yüzeyinin nem'e maruz bırakılması durumunda film yüzey alınının azalmasına dolayısıyla daha az sayıda gaz molekülü adsorplanmasına veya yine önceden adsorplanan su moleküllerinin hedef gaz moleküllerinin adsorplanmasına bir barrier oluşturduğu şeklinde yorumlanmıştır.

- Xylene buharının önce artan sonrada azalan sırayla verilmesi durumunda xylene buharının artan sırayla verilmesi durumundaki duyarlıklardan daima daha yüksek olduğu bulunmuştur. Bu sonuç, adsorplanan xylene moleküllerinin yüzeyden tam olarak atılamamış olmasına veya xylene molekülü adsorplandıktan sonra yüzeyden tam olarak atılmış olsa bile yüzeyde kalıcı kusurlar oluşturduğu şeklinde yorumlanmıştır.

- Sensör duyarlıklarının sıcaklığa bağlılığının incelenmesinde duyarlığın, artan sıcaklıkla arttığı gözlemlenmiştir. Bu sonuç sıcaklığın, film yüzeyindeki adsorpsiyon sitelerinin sayısını artırmasına ve/veya xylene buharının adsorpsiyonunu kolaylaştırmasına bağlanmıştır.

- Sensörlerin cevap sürelerinin, genel olarak, nemsiz ortamlarda artan xylene konsantrasyonu ile azalırken nemli ortamlarda artan xylene konsantrasyonu ile arttığı

gözlemlenmiştir. Ayrıca, sensörlerin cevap sürelerinin artan nem oranı ile arttığı görülmüştür. Bu sonuç, önceden adsorplanan su moleküllerinin xylene adsorpsiyonunu zorlaştıracak şekilde bir barrier tabakası oluşturduğu yorumunu güçlendirmektedir. Önceden yüzeyde adsorplanan su molekülleri xylene moleküllerinin adsorplanmasını güçleştirmekte ve sensörün cevap süresi uzamaktadır.

- Xylene adsorpsiyon kinetiğinin kısmi nem oranına bağlılığının incelenmesinde, adsorpsiyon kinetiğinin ortamdaki nem oranına oldukça bağlı olduğu görülmüştür.

- Nemsiz ve Düşük nem oranlarında gözlemlenen xylene adsorpsiyonunun Elovich modeline uygun şekilde gerçekleştiği gözlemlenirken, nem oranının yüksek değerlerinde gözlemlenen adsorpsiyonun I. derece denklemin öngörülerıyla uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır.

Elde edilen verilerin topluca değerlendirilmesinde; algılayıcı olarak hexilthio metalli ftalosiyanın substitute edilmiş top-tipi hexanuclear metalli ftalosiyanın, Azo köprülü ve octa substitute edilmiş İndiyum ftalosiyanın ince filmlerin xylene buharı algılama performanslarının (duyarlık, cevap süresi) birinci derecede ortamdaki kısmi nem tarafından belirlendiği sonucuna varılmıştır. Ayrıca, xylene adsorpsiyon kinetiğinin de kısmi nem oranına bağlı olarak farklılıklar gösterdiği sonucuna varılmıştır.

## KAYNAKLAR

---

- [1] Şahin, S., Altun, S., Altındal, A. ve Odabaş, Z., (2015). "Synthesis of novel azo-bridged phthalocyanines and their toluene vapour sensing properties", *Sensors and Actuators B*, 206: 601–608.
- [2] Altın, Ş., Dumludağ, F., Oruç, Ç. ve Altındal, A., (2015). "Influence of humidity on kinetics of xylene adsorption onto ball-type hexanuclear metallophthalocyanine thin film", *Microelectronic Engineering*, 134: 7–13.
- [3] Yazıcı, A., Sarıçicek, B., Altındal, A., Salih B. ve Bekaroğlu, Ö., (2015). "Synthesis and characterization, electrical and gas sensing properties of N,N'-bis(salicylidene)-1,2-phenyldiamine substituted novel mono and ball-type metallo phthalocyanines", *Inorganica Chimica Acta*, 428: 83–92.
- [4] Altun, S., Orman, E.B., Odabaş, Z., Altındal, A. ve Özkaya, A.R., (2015). "Gas sensing and electrochemical properties of tetra and octa 2H-chromen-2-one substituted iron(II) phthalocyanines", *Dalton Trans.*, 44: 4341–4354
- [5] Salan, Ü., Altındal, A., Bulut M. ve Bekaroğlu, Ö. (2005)., *Tetrahedron Letters*, 46: 6057-6061
- [6] Kaki, E., Özkaya, A.R., Altındal, A., Salih B.ve Bekaroğlu, Ö., (2013)., *Sensors and Actuators B* ,188: 1033–1042
- [7] Lee , Y.L., Sheu C.Y. ve Hsiao, R.H., (2004)., *Sensors and Actuators B*, 99: 281–287
- [8] Gaffo, L., Odilon D.D.C., Ronaldo G., Brasil, M. J. S.P., Galvao D.S, Cerdeira, F., Oliveira, O.N. ve Wohnrath, K., (2004)., *Solid State Communications*, 131: 53–56
- [9] Lee, Y.L., Tsai, W.C., Chang C.H. ve Yang, Y.M., (2001)., *Applied Surface Science*, 172: 191-199
- [10] Liu, C.J., Wang, S.Y., Hsieh J.C. ve Ju, Y.H., (2000)., *Sensors and Actuators B*, 65: 371–374
- [11] Gupta S. ve Misra, T.N., (1997)., *Sensors and Actuators B*, 41: 199-202
- [12] Spadavecchia, J., Ciccarella G. ve Rella, R., (2005)., *Sensors and Actuators B*, 106: 212–220

- [13] Maggioni, G., Quaranta, T.A., Carturan, S., Patelli, A., Tonezzer, M., Ceccato R. ve Della Mea, G., (2005)., *Surface & Coatings Technology*
- [14] Liu, C.J., Shih J.J. ve Ju, Y.H., (2004)., *Sensors and Actuators B*, 99: 344–349
- [15] Miller, J. W., Stinson, W. G., Gregory, W. A., El-Koumy, H. A. ve Puliafito, C. A., (1991)., “Phthalocyanine Photodynamic Therapy of Experimental Iris Neovascularization”, *Ophthalmology*, 98, (11): 1711–1719.
- [16] De La Torre, G., Vázquez, P., Agulló-López, F. ve Torres, T., (1998)., *Mater. Chem.*, 8: 1671–1683
- [17] Özer, M., Altındal, A., Özkaya, A.R., Bulut M. ve Bekaroğlu Ö., (2005)., “Synthesis, characterization, and electrical, electrochemical and gas sensing properties of a novel cyclic borazine derivative containing three phthalocyaninato zinc(II) macrocycles”, *Synthetic Metals*, 155(1): 222–231
- [18] Altun, S., Odabaş, Z., Altındal A. ve Özkaya, A.R., (2014)., “Coumarin-substituted manganese phthalocyanines: synthesis, characterization, photovoltaic behaviour, spectral and electrochemical properties” *Dalton Trans.*, 43: 7987-7997
- [19] Mori, T., Mitsuoka, T., Ishii, M., Fujikawa H. ve Taga, Y., (1992). “Improving the thermal stability of organic light-emitting diodes by using a modified phthalocyanine layer”, *Applied Physics Letters*, 80(21) 3895-3897.
- [20] Spadavecchia, J., Ciccarella G. ve Rella, R., (2005)., “Optical characterisation and analysis of the gas/surface adsorption phenomena on phthalocyanines thin films for gas sensing application”, *Sens. Actuat. B Chem.*, 106: 212–220.
- [21] Lagergren, S., (1898)., *Handlingar*, 24: 1–39.
- [22] Ritchie, A.G., (1977)., *J. Chem. Soc. ve Faraday Trans.*, 73: 1650–1653.
- [23] Zeldowitsch, J., (1934)., *Acta Physicochim.*, URSS 1: 364–449.
- [24] Tongpool, R. ve Yoriya, S., (2005)., *Thin Solid Films*, 477: 148–152.

## ÖZGEÇMİŞ

---

### KİŞİSEL BİLGİLER

**Adı Soyadı** : Şeyma ALTIN  
**Doğum Tarihi ve Yeri** : 12.09.1990  
**Yabancı Dili** : İngilizce  
**E-posta** : symaltin@gmail.com

### ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Fizik	Yıldız Teknik Üniversitesi	2015
Lisans	Fizik	Marmara Üniversitesi	2012
Lise	Fen	Şehit Üsteğmen Selçuk Esedoğlu (YDA) Lisesi	2008

### YAYINLARI

#### Makale

1. Altın, Ş., Dumludağ, F., Oruç Ç. ve Altındal, A., (2015)., "Influence of humidity on kinetics of xylene adsorption onto ball-type hexanuclear metallophthalocyanine thin film", Microelectronic Engineering 134: 7–13.

**Bildiri**

1. Altın Ş. , Dumludağ F. ve Altındal, A., (2014).“ Modeling of Adsorption Kinetics of VOC onto Phthalocyanine Thin Film“, Türk Fizik Derneği 31. Uluslararası Fizik Kongresi, 21-24 Temmuz 2014, Bodrum/Türkiye, 368.