

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

PORFİRİN LANGMUIR BLODGETT (LB) İNCE FİLMLERİN GAZ
ETKİLEŞME VE YÜZEY ÖZELLİKLERİ ARASINDAKİ İLİŞKİNİN
İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DERYA ÇAYCI

Balıkesir, 2010

**Bu alışma 109 T 612 nolu Tübitak – ANCS Uluslararası İkili İşbirliği Projesi
ve 2010 22 nolu Balıkesir Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi kapsamında
desteklenmiştir.**

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

PORFİRİN LANGMUIR BLODGETT (LB) İNCE FİLMLERİN GAZ
ETKİLEŞME VE YÜZEY ÖZELLİKLERİ ARASINDAKİ İLİŞKİNİN
İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DERYA ÇAYCI

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. İnci ÇAPAN

Sınav Tarihi : 02.12.2010

Jüri Üyeleri : Doç. Dr. Matem ERDOĞAN (BAÜ)

Yrd. Doç. Dr. İnci ÇAPAN (Danışman-BAÜ)

Yrd. Doç. Dr. Sibel ŞEN (ÇOMÜ)

Balıkesir, 2010

ÖZET

PORFİRİN LANGMUIR BLODGETT (LB) İNCE FİLMLERİN GAZ ETKİLEŞME VE YÜZEY ÖZELLİKLERİ ARASINDAKİ İLİŞKİNİN İNCELENMESİ

DERYA ÇAYCI

Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı

(Yüksek Lisans Tezi / Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. İnci ÇAPAN)

Balıkesir, 2010

Kimyasal formülü $C_{36}H_{46}N_4$ olan porfirin maddesi ve türevleri Langmuir-Blodgett (LB) ince film üretim tekniği yardımıyla cam yüzey üzerine kaplanarak ince film üretimi gerçekleştirilmiştir. Cam yüzey üzerine kaplanan bu ince filmlerin üretim kalitesi UV Görünür Bölge Spektrofotometresi ve Atomik Kuvvet Mikroskobu ile karakterize edilmiştir. Kuartz kristal üzerine kaplanan ince filmlerin kuartz kristal mikrobalsans sistemi kullanılarak benzen, toluen, metanol ve kloroform gazlarına maruz bırakılmaları esnasında kuartz kristalin rezonans frekansındaki değişimler izlenerek gaz algılayıcı özellikleri belirlenmiştir. İnce filmlerin yüzey özellikleri ile gaz etkileşme özellikleri arasında yüzey alanının artışıyla artan gaz etkileşmesi dikkat çekmiştir.

Anahtar Sözcükler: Langmuir Blodgett İnce Film, Kuartz Kristal Mikrobalsans, Gaz Algılayıcı, Porphirin

ABSTRACT

INVESTIGATION ON THE RELATIONSHIP BETWEEN THE GAS SENSING AND THE SURFACE PROPERTIES OF PORPHYRINE LANGMUIR BLODGETT (LB) THIN FILMS

DERYA ÇAYCI

Balıkesir University, Institute of Science, Department of Physics

(M. Sc. Thesis / Supervisor : Assist. Prof. Dr. İnci ÇAPAN)

Balıkesir, 2010

Thin films of the chemical porphyrine and its derivatives with the chemical formula of $C_{36}H_{46}N_4$ has been fabricated onto the glass substrates using the Langmuir Blodgett thin film fabrication technique. The quality of this thin films has been characterised using the UV- Spectroscopy and Atomic Force Microscopy. Gas sensing properties of the thin films has been investigated by monitoring the changes on the resonance frequency due to the exposure to benzene, toluene, methanol and chloroform gases of the thin films which have been fabricated onto quartz crystals using Quartz Crystal Microbalance system. The relationship between the surface properties and the gas sensing properties has attracted attention as the increasing surface area lead to increasing gas response.

Key Words : Langmuir Blodgett Thin Film, Quartz Crystal Microbalans, Gas Sensor, Porphyrin

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET, ANAHTAR SÖZCÜKLER	ii
ABSTRACT, KEY WORDS	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİL LİSTESİ	vii
TABLO LİSTESİ	xi
ÖNSÖZ	xii
1 GİRİŞ	1
2 LANGMUIR - BLODGETT (LB) İNCE FİLM ÜRETİM TEKNİĞİ	3
2.1 LB İnce Film Üretim Tekniği ve Tarihçesi	3
2.2 LB İnce Film Üretim Maddeleri	4
2.3 LB İnce Film Üretim Teknesi	5
2.3.1 Tek Vagonlu LB İnce Film Üretim Teknesi	5
2.3.2 Çift Vagonlu LB İnce Film Üretim Teknesi	6
2.4 Organik Maddelerin Su Hava Ara Yüzeyindeki Davranışları	7
2.4.1 Yüzey Basıncının Ölçülmesi	7
2.4.2 Yüzey Basınç / Alan İzoterm Grafiği	8
2.5 LB İnce Film Üretimi	11
2.6 LB İnce Film Üretim Tipleri	11
2.7 LB İnce Film Üretim Tekniğinin Kullanım Alanları	14
2.8 LB İnce Film Üretim Tekniğinin Diğer İnce Film Üretim Tekniklerine Göre Üstün Olan Yönleri	14

3	KARAKTERİZASYON TEKNİKLERİ	16
3.1	Kuartz Kristal Mikrobalans (QCM) Tekniği	16
3.1.1	Kuartz Kristal Yapısı	17
3.1.2	QCM Tekniğinin Çalışma Prensibi	18
3.1.3	QCM Sisteminde LB İnce Filmlerin Kullanımı	22
3.2	UV Görünür Bölge Spektroskopisi	22
3.2.1	Elektromanyetik Spektrum	23
3.2.2	Beer - Lambert Yasası	25
3.2.3	UV Görünür Bölge Spektrofotometresinin Çalışma Prensibi	27
3.2.4	UV Görünür Bölge Spektrofotometresinin Kullanım Amacı	28
3.3	Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)	28
3.3.1	AFM'nin Çalışma Prensibi	28
3.3.2	AFM Görüntülerinin Analiz Edilmesi	30
3.3.3	AFM'nin Kullanım Alanları	30
4	DENEYSEL BÖLÜM	30
4.1	Giriş	30
4.2	LB İnce Film Maddeleri	30
4.3	İzoterm Grafiğinin Elde Edilişi	35
4.3.1	2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-21H,23H-porphine (Porp1), 2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-21H,23H-porphine iron(III) chloride (Porp2), 2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-21H,23H-porphine magnesium (Porp3) ve 2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-21H,23H-porphine cobalt(II) (Porp4) Maddelerine Ait İzoterm Grafikleri	35
4.4	LB İnce Film Üretimi	38
4.4.1	Cam ve Kuartz Yüzey Üzerine Transfer İşlemleri	39
4.5	UV Görünür Bölge Spektrofotometresi	44
4.6	QCM - Gaz Etkileşme Sonuçları	47
4.6.1	Kinetik Çalışma	48
4.6.2	Kalibrasyon Grafikleri	53

4.7	AFM Sonuçları	56
4.7.1	Yüzey Ölçümleri	57
4.7.2	AFM Görüntü Analiz Sonuçları	68
5	SONUÇ	70
KAYNAKÇA		73
EKLER		
EK A: WILHEMLY PLATE TEKNİĞİ		78
EK B: SAUERBREY DENKLEMİ		81

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil Numası	Adı	Sayfa
Şekil 2.2.1	Sterik asit ($C_{18}H_{36}O_2$)'in molekül yapısı	4
Şekil 2.3.1	Tek vagonlu LB ince film teknesinin şematik gösterimi	6
Şekil 2.3.2.1	Çift vagonlu LB ince film teknesinin şematik gösterimi	7
Şekil 2.4.2.1	LB film maddesinin su yüzeyi üzerine serpilmesi ve çözücünün buharlaşması	0
Şekil 2.4.2.2	İdeal izoterm grafiği	9
Şekil 2.6.1	X - tipi LB ince filmi	12
Şekil 2.6.2	Y - tipi LB ince filmi	12
Şekil 2.6.3	Z - tipi LB ince filmi	13
Şekil 2.6.4	AL - tipi LB ince filmi	13
Şekil 3.1.1	Piezoelektrik malzemelerin tersinirliği	16
Şekil 3.1.1.1	AT - kesim kuartz	17
Şekil 3.1.1.2	Kuartz kristalin kalınlık - makaslama modülünde titreşimi	18
Şekil 3.1.2.1	Kuartz kristal	19
Şekil 3.1.2.2	Rezonans durumundaki kuartz kristalin eşdeğer devresi	19
Şekil 3.1.2.3	Üzerine kütle eklenen kuartz kristalin eşdeğer devresi	21
Şekil 3.1.3.1	İdeal kinetik çalışma grafiği	22
Şekil 3.2.1.1	Elektromanyetik spektrum	24
Şekil 3.2.1.2	Elektromanyetik dalga bileşenleri ve yayılma yönü	24
Şekil 3.2.2.1	Madde üzerine gönderilen ışın ve soğurulması	25
Şekil 3.2.3.1	UV Görünür Bölge Spektrofotometresinin şematik gösterimi	27
Şekil 3.3.1.1	AFM çalışma prensibi	29

Şekil 4.2.1	Pirol halkasının kimyasal gösterimi	32
Şekil 4.2.2	Porfin halkasının kimyasal gösterimi	32
Şekil 4.2.3	Porp1 maddesinin kimyasal gösterimi	33
Şekil 4.2.4	Porp2 maddesinin kimyasal gösterimi	34
Şekil 4.2.5	Porp3 maddesinin kimyasal gösterimi	34
Şekil 4.2.6	Porp4 maddesinin kimyasal gösterimi	34
Şekil 4.3.1.1	Porp1 maddesine ait izoterm grafiği	36
Şekil 4.3.1.2	Porp2 maddesine ait izoterm grafiği	36
Şekil 4.3.1.3	Porp3 maddesine ait izoterm grafiği	37
Şekil 4.3.1.4	Porp4 maddesine ait izoterm grafiği	37
Şekil 4.4.1.1	LB ince film üretim teknesindeki katı yüzey pozisyonu	39
Şekil 4.4.1.2	İdeal transfer grafiğinin şematik gösterimi	40
Şekil 4.4.1.1	Porp2 molekülünün 12.5 mN m^{-1} sabit yüzey basıncı (II) ile cam yüzey üzerine transfer grafiği	42
Şekil 4.4.1.2	Porp2 molekülünün 15 mN m^{-1} sabit yüzey basıncı (II) ile cam yüzey üzerine transfer grafiği	43
Şekil 4.4.1.3	Porp2 molekülünün 17.5 mN m^{-1} sabit yüzey basıncı (II) ile cam yüzey üzerine transfer grafiği	44
Şekil 4.5.1	Porp1 maddesinin yüzey basıncı (II) 15 mN m^{-1} ve 1.5 mN m^{-1} iken üretilen ince filmlerin UV Görünür Bölge Spektrumu	45
Şekil 4.5.2	Porp2 maddesinin yüzey basıncı (II) 12.5 mN m^{-1} , 15 mN m^{-1} ve 17.5 mN m^{-1} iken üretilen ince filmlerin UV Görünür Bölge Spektrumu	45
Şekil 4.5.3	Porp3 maddesinin yüzey basıncı (II) 12.5 mN m^{-1} , 15 mN m^{-1} ve 17.5 mN m^{-1} iken üretilen ince filmlerin UV Görünür Bölge Spektrumu	46
Şekil 4.5.4	Porp4 maddesinin yüzey basıncı (II) 12.5 mN m^{-1} , 15 mN m^{-1} ve 17.5 mN m^{-1} iken üretilen ince filmlerin UV Görünür Bölge Spektrumu	46
Şekil 4.6.1	Bu çalışmada beklenen kinetik çalışma grafiği	47
Şekil 4.6.1.1	Porp1 maddesinin 15 mN m^{-1} yüzey basıncında (II) üretilen ince filmine ait kinetik çalışma grafiği	48
Şekil 4.6.1.2	Porp1 maddesinin 17.5 mN m^{-1} yüzey basıncında (II) üretilen ince filmine ait kinetik çalışma grafiği	49

Şekil 4.6.1.3	Porp2 maddesinin 12.5 mN m^{-1} yüzey basıncında (II) üretilen ince filmine ait kinetik çalışma grafiği	49
Şekil 4.6.1.4	Porp2 maddesinin 15 mN m^{-1} yüzey basıncında (II) üretilen ince filmine ait kinetik çalışma grafiği	50
Şekil 4.6.1.5	Porp2 maddesinin 17.5 mN m^{-1} yüzey basıncında (II) üretilen ince filmine ait kinetik çalışma grafiği	50
Şekil 4.6.1.6	Porp3 maddesinin 12.5 mN m^{-1} yüzey basıncında (II) üretilen ince filmine ait kinetik çalışma grafiği	51
Şekil 4.6.1.7	Porp3 maddesinin 15 mN m^{-1} yüzey basıncında (II) üretilen ince filmine ait kinetik çalışma grafiği	51
Şekil 4.6.1.8	Porp4 maddesinin 12.5 mN m^{-1} yüzey basıncında (II) üretilen ince filmine ait kinetik çalışma grafiği	52
Şekil 4.6.1.9	Porp4 maddesinin 15 mN m^{-1} yüzey basıncında (II) üretilen ince filmine ait kinetik çalışma grafiği	52
Şekil 4.6.1.10	Porp4 maddesinin 17.5 mN m^{-1} yüzey basıncında (II) üretilen ince filmine ait kinetik çalışma grafiği	53
Şekil 4.6.2.1	Porp2 maddesinin benzen gazı ile etkileşmesine ait kalibrasyon grafiği	55
Şekil 4.6.2.2	Porp3 maddesinin kloroform gazı ile etkileşmesine ait kalibrasyon grafiği	55
Şekil 4.6.2.3	Porp4 maddesinin metanol gazı ile etkileşmesine ait kalibrasyon grafiği	56
Şekil 4.6.2.4	Porp1 maddesinin toluen gazı ile etkileşmesine ait kalibrasyon grafiği	56
Şekil 4.7.1.1	Porp1 maddesinin 15 mN m^{-1} yüzey basıncındaki (a) üç boyutlu AFM görüntüsü (b) iki boyutlu AFM görüntüsü ve yükseklik diyagramı	58
Şekil 4.7.1.2	Porp1 maddesinin 17.5 mN m^{-1} yüzey basıncındaki (a) üç boyutlu AFM görüntüsü (b) iki boyutlu AFM görüntüsü ve yükseklik diyagramı	59
Şekil 4.7.1.3	Porp2 maddesinin 12.5 mN m^{-1} yüzey basıncındaki (a) üç boyutlu AFM görüntüsü (b) iki boyutlu AFM görüntüsü ve yükseklik diyagramı	60
Şekil 4.7.1.4	Porp2 maddesinin 15 mN m^{-1} yüzey basıncındaki (a) üç boyutlu AFM görüntüsü (b) iki boyutlu AFM görüntüsü ve yükseklik diyagramı	61

Şekil 4.7.1.5	Porp2 maddesinin 17.5 mN m^{-1} yüzey basıncındaki (a) üç boyutlu AFM görüntüsü (b) iki boyutlu AFM görüntüsü ve yükseklik diyagramı	62
Şekil 4.7.1.6	Porp3 maddesinin 12.5 mN m^{-1} yüzey basıncındaki (a) üç boyutlu AFM görüntüsü (b) iki boyutlu AFM görüntüsü ve yükseklik diyagramı	63
Şekil 4.7.1.7	Porp3 maddesinin 15 mN m^{-1} yüzey basıncındaki (a) üç boyutlu AFM görüntüsü (b) iki boyutlu AFM görüntüsü ve yükseklik diyagramı	64
Şekil 4.7.1.8	Porp3 maddesinin 17.5 mN m^{-1} yüzey basıncındaki (a) üç boyutlu AFM görüntüsü (b) iki boyutlu AFM görüntüsü ve yükseklik diyagramı	65
Şekil 4.7.1.9	Porp4 maddesinin 12.5 mN m^{-1} yüzey basıncındaki (a) üç boyutlu AFM görüntüsü (b) iki boyutlu AFM görüntüsü ve yükseklik diyagramı	66
Şekil 4.7.1.10	Porp4 maddesinin 15 mN m^{-1} yüzey basıncındaki (a) üç boyutlu AFM görüntüsü (b) iki boyutlu AFM görüntüsü ve yükseklik diyagramı	67
Şekil 4.7.1.11	Porp4 maddesinin 17.5 mN m^{-1} yüzey basıncındaki (a) üç boyutlu AFM görüntüsü (b) iki boyutlu AFM görüntüsü ve yükseklik diyagramı	68
Şekil A.1	Wilhemly Plate tekniği	78

TABLO LİSTESİ

Tablo Numarası	Adı	Sayfa
Tablo 4.3.1.1	İzoterm grafikleri kullanılarak her bir madde için belirlenen faz aralıkları	38
Tablo 4.6.1.1	İnce filmlerin gazlara olan maksimum tepkileri	54
Tablo 4.7.2.1	Porp1, Porp2, Porp3 ve Porp4 ince filmlerinin SPIP analiz sonuçları	69

ÖNSÖZ

Çalışmalarım süresince bana her aşamada yardımcı olan, öneri ve desteğini esirgemeyen danışman hocam Yrd. Doç. Dr. İnci ÇAPAN'a teşekkürlerimi sunuyorum.

Çalışmalarımı gerçekleştirebilmem için LB İnce Film Üretimi ve Spektroskopik Yöntemler laboratuvarlarını kullandığım sevgili hocalarım Prof. Dr. Rifat ÇAPAN ve Doç. Dr. Matem ERDOĞAN'a, deney aşamasında AFM ölçümlerinde bizlerden desteğini esirgemeyen Bükreş Politeknik Üniversitesi öğretim üyesi Prof. Dr. George STANCIU'a ve doktora öğrencileri olan Stefan STANCIU ve Radu HRISTU'ya, laboratuvar ortamında birlikte çalıştığım grup arkadaşlarıma ve yine her zaman yardımlarını esirgemeyen değerli hocalarıma ve okul arkadaşlarıma, katkılarından dolayı teşekkür ediyorum.

Ve beni bugünlere kadar iyi bir birey olarak yetiştirmeye çalışan ve maddi manevi her türlü desteği esirgemeyen aileme minnettarım.

1 GİRİŞ

Teknolojinin gelişiminin yaşamımıza getirdiği rahatlığın yanı sıra çevreye verdiği kirliliğin boyutu gün geçtikçe artmaktadır. Yaşamı daha konforlu hale getirmek amacıyla geliştirilen bu teknolojinin doğal kaynakları tahrip ettiği, su, hava, toprak kirlenmesine yol açtığı, bitki ve hayvan varlığına zarar verdiği son yıllarda gözardı edilemez bir gerçektir [1].

Atmosferde bulunan zararlı kimyasalların insanlara ve diğer canlılara zarar verecek miktara yükselmesiyle oluşan kirlilik canlı yaşamını tehdit etmektedir. Canlıların daha uzun süre ve daha sağlıklı yaşayabilmeleri bu kirleticilere karşı alınacak önlemler ile sağlanabilir. Zararlı gazların tespiti ve kontrol altına alınması yapılabilecek önlemler arasında yer almaktadır.

Zararlı gazların tespiti için gaz sensörleri kullanılmaktadır. Farklı teknikler kullanılarak üretilen gaz sensörleri gazlara karşı duyarlı, seçici ve geri dönüşümlü olmalıdırlar. Bu teknikler arasında termal buharlaştırma, püskürtme, elektrodopolama, moleküler demet epitaksi, çözelti soğurma, Langmuir Blodgett (LB) ince film üretim tekniği gibi teknikler yer almaktadır [2]. LB ince film üretim tekniği diğer farklı teknikler arasında üretiminin kolay ve maliyetinin düşük olması açısından bu teknikler arasında en çok tercih edilen teknik olarak bilinmektedir.

Bölüm 2’de LB ince film üretim tekniğinin tarihçesi, ince film üretim maddeleri, ince film üretim teknesi, ince film üretim maddelerinin su - hava ara yüzeyindeki davranışları, ince film üretimi ve üretim tipleri, ince film üretim

tekniklerinin kullanım alanları ve diğer üretim tekniklerine göre üstün olan yönleri tanıtılmıştır.

Bölüm 3’de karakterizasyon teknikleri olarak bilinen Kuartz Kristal Mikrobalans Tekniği, UV Görünür Bölge Spektrofotometresi ve Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)’nin çalışma prensipleri ve kullanım amaçları anlatılmaktadır.

Bölüm 4 bu çalışma süresince elde edilen deneysel sonuçları içermektedir. Porfirin maddesi incelenerek LB ince film üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretimi gerçekleştirilen ince filmlerin kalitesi UV Görünür Bölge Spektrofotometresi ile incelenmiştir. Kuartz Kristal Mikrobalans (QCM) Tekniği ile üretilen ince filmlerin gaz etkileşme özellikleri ve yüzey özellikleri AFM ile incelenmiştir.

Son bölüm olan Bölüm 5’de ise Bölüm 4’de elde edilen deneysel sonuçlar yorumlanmıştır.

2 LANGMUIR BLODGETT (LB) İNCE FİLM ÜRETİM TEKİNİĞİ

2.1 LB İnce Film Üretim Tekniğı ve Tarihçesi

LB ince filmlerin gemişı insanoğlunun çok önceleri su üzerine yayılan yağ moleküllerini incelemesi ile başlamıştır. Babiller'in su üzerine serpilen yağ damlalarıyla gelecek hakkında yorum yaptıkları söylenir.

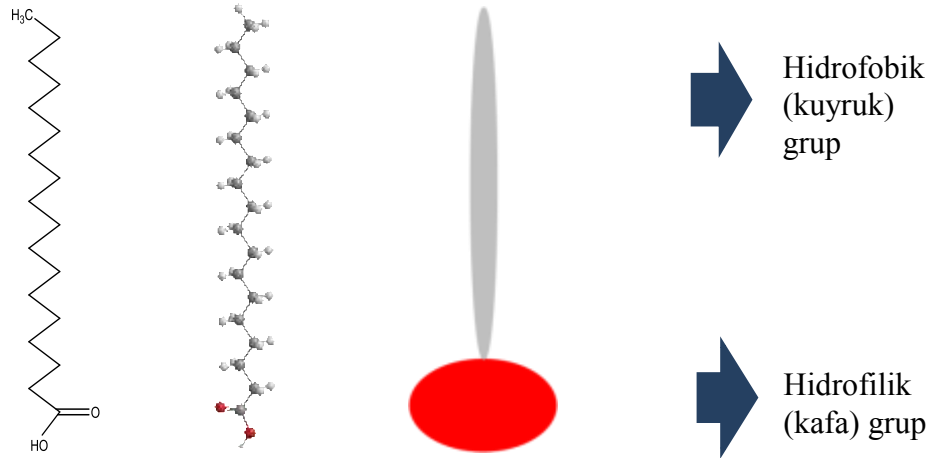
Lipitler, polimerler veya diğerk suda nmeyen atomlar veya moleküller su yüzeyi üzerinde ince tek katlı tabakalar halinde film oluşturabilirler. Bu tek katlı tabakalar katı yüzey üzerine son derece düzenli tek veya çok katlı tabakalar halinde aktarıldıklarında bu ince filmlere LB ince filmleri adı verilir. Aktarılma işlemi sırasında tek katlı tabaka sabit bir molekül yoğunluğv veya sabit bir basınç altında sağılam bir zeminin yukarı veya aşağı hareket ettirilmesi ile hazırlanmaktadır. Bu şekilde birkaç nanometre kalınlığında tek veya çok katlı ince filmler üretilmektedir. Bu filmleri ilk kez Irving Langmuir ve Katherine Blodgett 20. yüzyılın başlarında üretmeye başlamışlardır [3].

Son 30 yıldır, organik malzemelerin türlü endüstriyel uygulamalarda yer bulmaları nedeniyle bu maddelerin katı bir yüzey üzerine aktararak ince film üretilmesi önem kazanmıştır.

2.2 LB İnce Film Üretim Maddeleri

LB ince film üretim tekniği katı bir yüzeye transfer edilecek olan organik moleküllerin su yüzeyi üzerinde yüzmesine gereksinim duyar. Bu gerekçeyle her kimyasal madde LB ince film üretimi için kullanılamayabilir. LB ince film maddelerinin üretimde kullanılabilmeleri için suda çözünmemeleri ve dolayısıyla su yüzeyi üzerinde yüzebilmeleri sahip olması gereken özellikleri arasında en önemlilerindendir.

Bu özelliklerden dolayı LB ince film maddeleri amfifilik özellik göstermelidirler [4]. Amfifilik moleküller, bir kısmı hidrofobik diğer kısmı hidrofilik özellik gösteren şekilde tanımlanabilen moleküllerdir [5]. Hidrofobik (suyu sevmeyen) moleküllere apolar molekül ve hidrofilik (suyu seven) moleküllere ise polar molekül adı verilmektedir. Apolar moleküller elektriksel olarak kutuplanmadıkları için su molekülleriyle bağ kurmak yerine kendi aralarında bağ kurmaktadır. CH_2 ve CH_3 molekülleri apolar moleküllerdir [4] ve molekülün kuyruk kısmını oluşturmaktadır. Hidrofilik moleküller ise elektriksel olarak kutuplandıkları için su molekülleriyle hidrojen bağı kurmaktadır. $-\text{COOH}$ ve $-\text{OH}$ grupları polar gruplardır [4] ve molekülün hidrofilik kafa kısmını oluşturmaktadır.



Şekil 2.2.1: Sterik asit ($\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$)'in molekül yapısı

Amfifilik moleküle örnek olarak Şekil 2.2.1 de gösterilen siterik asit verilebilir. Bu moleküller su yüzeyinde tek tabaka halinde bulunmaktadır.

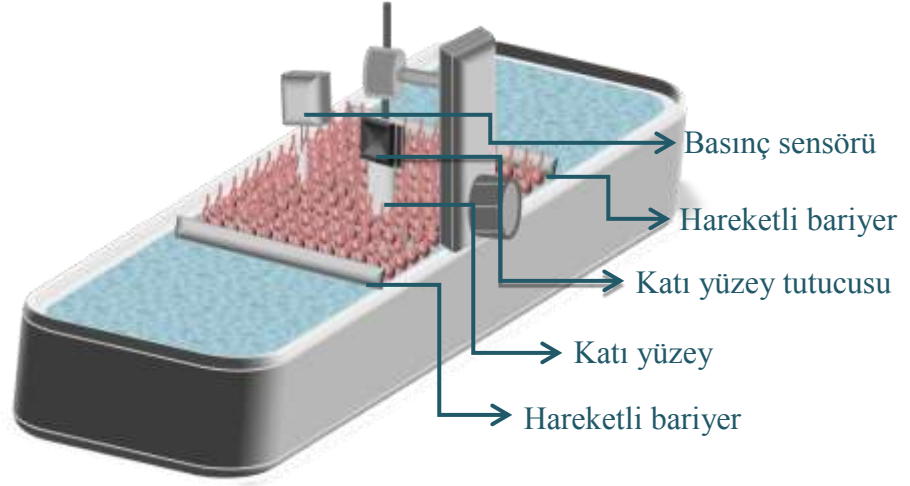
2.3 Langmuir Blodgett İnce Film Üretim Teknesi

LB ince filmlerinin üretimi için başlangıçta Langmuir tarafından geliştirilen tekneler elle kontrol edilen tekneler iken gelişen teknoloji ile birlikte son yıllarda kullanılan tekneler bilgisayar kontrollü son derece modern tasarıma sahip teknelerdir. Bu teknenin amacı su yüzeyi üzerinde yüzen molekülleri incelemek ve onları katı bir yüzeye aktararak film üretimini gerçekleştirmektir. Günümüzde kullanılan LB ince film üretim teknesi Bölüm 2.3.1 ve 2.3.2’de tek ve çift vagonlu LB ince film üretim teknesi olarak tanıtılmıştır.

Elde edilen LB ince filmler bazı uygulamalarda kullanılmaktadırlar. Farklı uygulamalar için üretilen LB ince film yapısının özel mimariye ihtiyaç duyulabilmektedir. Örneğin LB ince filmlerinin bazı uygulamalarında (payroelektrik ve piezoelektrik gibi), filmlerin simetrik olmayan yapıya sahip olmaları gerekir [6]. Simetrik olmayan yapıya sahip filmlerin üretimi tek vagonlu LB ince film teknesi ile oldukça zor olduğu için bu ince filmlerin üretimi çift vagonlu LB ince film teknesi kullanılarak sağlanmaktadır.

2.3.1 Tek Vagonlu LB İnce Film Üretim Teknesi

Tek vagonlu LB ince film üretim teknesinin şematik gösterimi Şekil 2.3.1.1’de verilmiştir

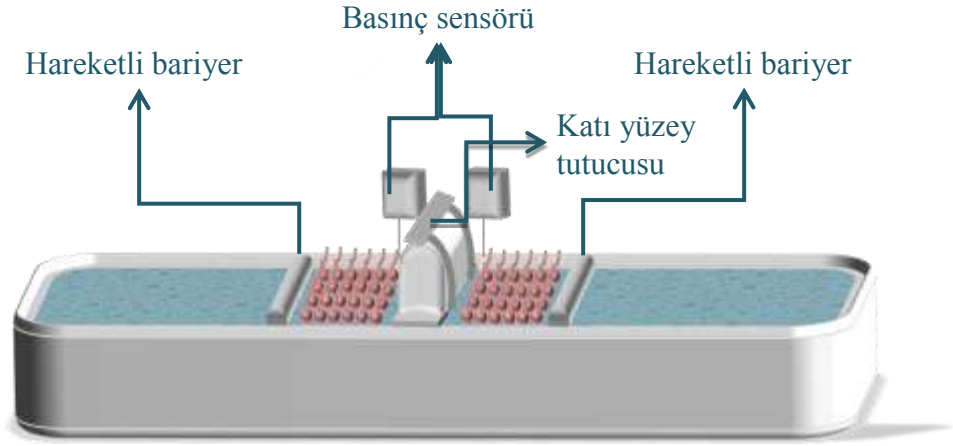


Şekil 2.3.1: Tek vagonlu LB ince film üretim teknesinin şematik gösterimi

Şekil 2.3.1’de görülen hareketli bariyerler su yüzey alanını belirlemenin yanı sıra yüzey basıncının da kontrol edilmesini sağlar. Bariyerlerin tam açık olması su yüzeyinin maksimum alana, bariyerlerin tam kapalı olması su yüzeyinin minimum alana sahip olduğunu göstermektedir. Bariyerlerin hareketi aynı zamanda su yüzeyi üzerine moleküller serptiğinde yüzey basınç değişimine de neden olmaktadır. Yüzey basınç değişimi basınç sensörü yardımıyla gözlemlenebilmektedir. Yüzey basıncı, sensör ucuna asılı olan kromatografi kağıdı vasıtası ile ölçülür. Bu ölçüm işlemi ile ilgili ayrıntılı bilgi bölüm 2.4.1’de verilmiştir. Bu sistemler bilgisayar kontrolü altında çalışmaktadır ve ölçülen değerler bilgisayardan okunabilmektedir.

2.3.2 Çift Vagonlu LB İnce Film Üretim Teknesi

Çift vagonlu LB ince film teknesi ile hem simetrik hem de simetrik olmayan filmler üretilmektedir. Aynı zamanda farklı iki molekül ile ya da farklı basınçlarda daha kolay ve daha kısa bir sürede film üretebilmek için yine çift vagonlu tekne kullanılmaktadır.



Şekil 2.3.2.1: Çift vagonlu LB ince film teknesinin şematik gösterimi

Çift vagonlu LB ince film teknesi Şekil 2.3.2.1’de gösterilmiştir. Teknenin ortasında teknenin iki ayrı kısma ayrılmasını sağlayan sabit bir bariyer üzerinde 360° dönebilen bir katı yüzey tutucusu bulunmaktadır. Teknenin birbirinden ayrılmış her iki vagonunda da yüzeyleri kontrol edebilen ayrı basınç sensörleri ve hareketli bariyerler bulunmaktadır. Her iki bariyer ve basınç sensörü birbirlerinden bağımsız olarak bilgisayar ile kontrol edilebilmektedir. Katı yüzey tutucusunun tekneye tanıtılabilen farklı hızları ve iki farklı hareket yönünde aşağı-yukarı hareketi ile ince film transferi gerçekleştirilebilmektedir.

2.4 Organik Maddelerin Su-Hava Ara Yüzeyindeki Davranışları

2.4.1 Yüzey Basıncının Ölçülmesi

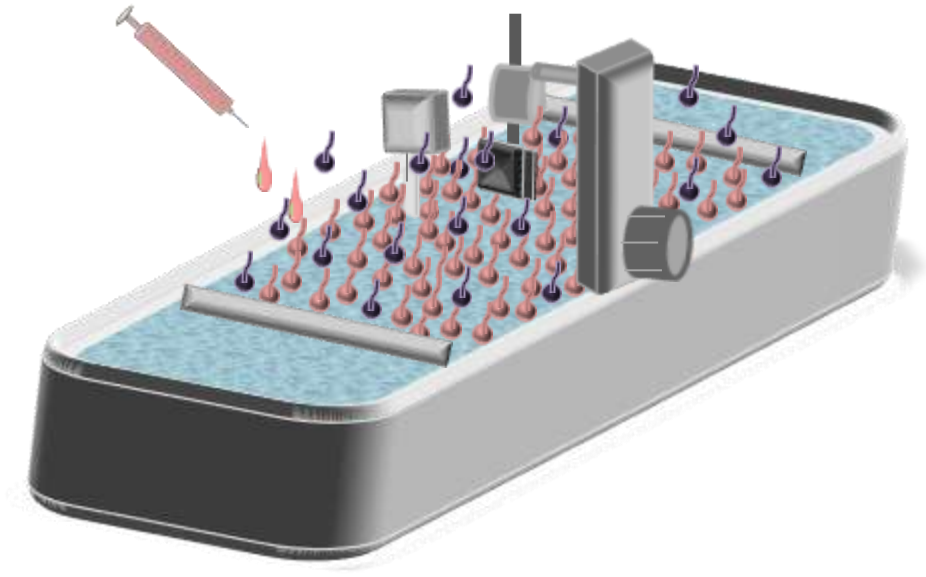
Langmuir ve Wilhemly Plate tekniği olmak üzere iki yöntemle yaklaşık 10^{-3} mN m⁻¹ mertebesinde yüzey basıncı ölçülebilmektedir [7]. Bu iki yöntemden en çok kullanılmakta olan Wilhemly Plate tekniğidir. Bu teknikte kromatografi kağıdı

basınç sensörüne su - ince tabaka - hava ara yüzeyinde bir kısmı suyun içinde olacak şekilde asılır ve kağıt üzerine etki eden kuvvetler yardımıyla hesaplamalar yapılmaktadır [8]. Hesaplamalar EK A'de verilmiştir. Aynı zamanda su yüzeyindeki moleküllerin kromatografi kağıdı üzerine transfer olamamaları önem taşımaktadır [9].

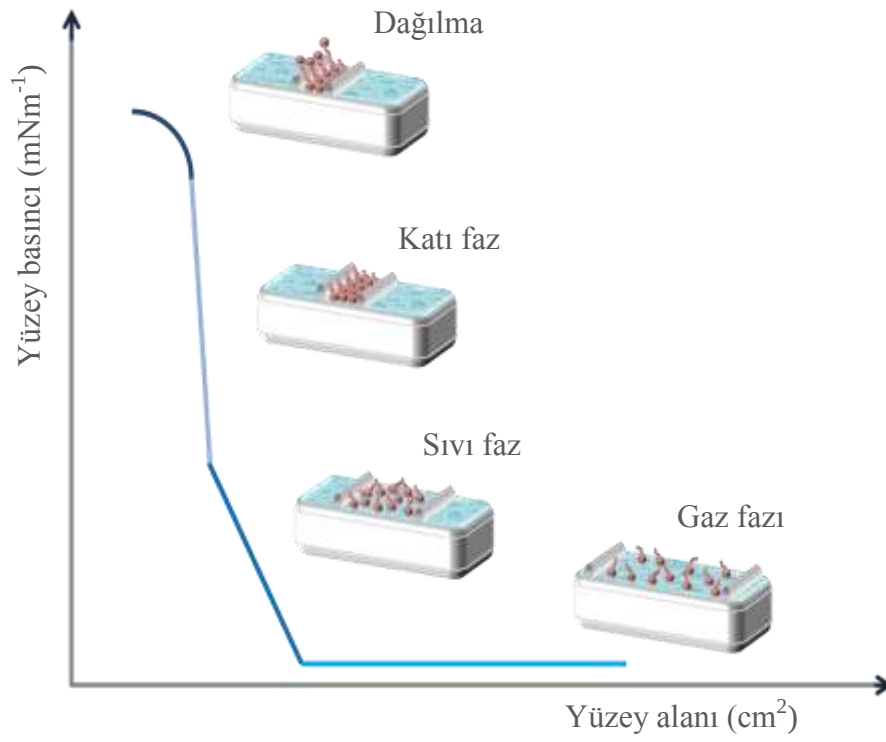
2.4.2 Yüzey Basınç / Alan İzoterm Grafiği

Langmuir Blodgett ince film üretimi için ilk adım moleküllerin su-hava arayüzeyindeki davranışlarını incelemektir. Moleküllerin su - hava ara yüzeyindeki davranışları izoterm grafiği adı verilen bir grup molekülün su - hava ara yüzeyinde bulunmaları durumunda yüzey alanı değişiminin yüzey basıncına etkisini gösteren grafik yardımıyla incelenir.

İzoterm grafiği elde etmek amacıyla, Şekil 2.4.2.1'de gösterildiği gibi ince film üretiminde kullanılacak madde uygun bir çözücü yardımı ile çözülerek elde edilen bu çözelti mikrolitrelik bir enjektör yardımı ile su-hava yüzeyine serpilir. Çözücünün buharlaşması için 10-15 dakika beklendikten sonra bariyerler yavaş yavaş kapatılmaya başlanır. Bariyerler kapanmaya başladığında su yüzeyi üzerindeki alan da azalmaya başlar. Bu alanın azalması moleküllerin birbirlerine yaklaşmasına sebep olacaktır.



Şekil 2.4.2.1: LB film maddesinin su yüzeyi üzerine serpilmesi ve çözücünün buharlaşması



Şekil 2.4.2.2: İdeal izoterm grafiği

Bariyerler sıkıştırılmadan önce su - hava arayüzeyindeki moleküllerin arasındaki uzaklık büyük olduğu için etkileşimleri çok zayıf olacaktır. Bu durumda su yüzeyindeki moleküller yüzey basıncına çok küçük bir katkıda bulunabilir. Bu faz gaz fazı olarak isimlendirilmektedir. Bariyerler sıkıştırıldıkça moleküller arasındaki etkileşimler artacak ve su yüzeyi üzerinde yarı düzenli bir yapı oluşmaya başlayacaktır. Bu faz sıvı faz olarak isimlendirilmektedir. Moleküllerin tam düzenli hale ulaştığı faz olan katı faz, sıvı faz sonrasında yüzey alanındaki çok küçük bir değişimin dahi çok büyük bir basınç değişimine neden olduğu durumdur. Katı faza ulaşıldıktan sonra bariyerlerin kapatılmasına devam edilirse düzenli yapının bozulması gerçekleşecektir. Bu duruma dağılma ismi verilmektedir. LB ince film üretiminin gerçekleştirilebileceği en uygun faz katı faz olarak bilinir. En düzenli yapının katı fazda elde edileceği düşünülür. Yüzey alanı ve yüzey basıncı arasındaki ilişkiyi veren bu grafiğin ideal olarak Şekil 2.4.2.2’de verilen şekilde olması beklenir.

İzoterm grafiği yardımıyla molekül başına düşen alan hesaplanabilmektedir. Bunun için kullanılan eşitlik (2.4.2.1) ile verilmiştir.

$$\alpha = \frac{AM_w}{cVN_A} \quad (2.4.2.1)$$

Molekül başına düşen alan α , su yüzey alanı A , kullanılan maddenin molekül ağırlığı M_w , çözelti konsantrasyonu c , avagadro sayısı N_A ve su yüzeyi üzerine serpilen çözeltinin hacmi V ile gösterilmektedir.

2.5 LB İnce Film Üretimi

Su yüzeyi üzerinde yüzen moleküllerin düzenli bir yapıda katı yüzeye (cam, kuartz kristal, ...) transfer edilmesi ilkesine dayanan LB ince film üretimi ilk kez Katherine Blodgett tarafından gerçekleştirilmiştir [10].

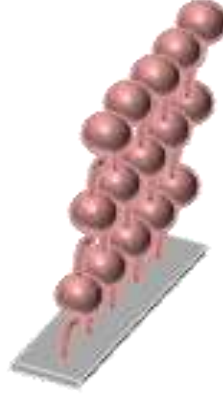
Düzenli ince film oluşturabilmek için su yüzeyi üzerinde belli bir düzene sahip olan tek katlı molekül tabakasının katı yüzey üzerine aktarılırken düzeninin sabit kalması gerekmektedir. Bu nedenle ince film üretimi sırasında yüzey basıncı sabit tutularak tek katlı tabakanın düzeninin sabit kalması sağlanmaktadır. Bu sabit yüzey basınç değeri genellikle izoterm grafiğinde elde edilen katı faz basınç aralığında seçilmektedir. Farklı uygulamalar için sıvı faz basınç aralığı da seçilebilmektedir.

LB ince film üretimi, sabit yüzey basıncı altında üzerine transfer yapılacak olan katı yüzeyin aşağıdan yukarıya (su - ince tabaka - hava) ya da yukarıdan aşağıya (hava - ince tabaka - su) hareketi ile gerçekleştirilmektedir. Langmuir-Blodgett ince film üretiminde katı yüzeyin hareket hızı önem teşkil etmektedir. Transfer işlemi yapılacak olan katı yüzeyin hidrofilik ya da hidrofobik olması durumunda yüzey üzerine transfer bu iki yöntemle de yapılabilmektedir.

2.6 LB İnce Film Üretim Tipleri

Hidrofilik ya da hidrofobik olan katı yüzeyin aşağı ya da yukarı yönde hareketinin birden fazla tekrarı durumunda çok katlı Langmuir-Blodgett ince filmi elde edilmektedir. LB ince film tipleri Şekil 2.6.1, Şekil 2.6.2, Şekil 2.6.3 ve Şekil

2.6.4’de gösterildiği gibi farklı üretim yöntemlerine ait olan X - tipi, Y - tipi, Z - tipi ve AL - tipi (Alternate Layer)’dir.



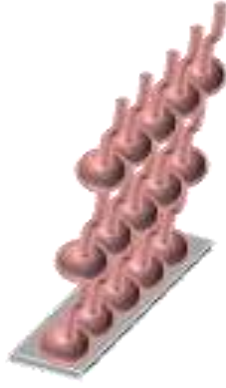
Şekil 2.6.1: X - tipi LB ince filmi

X - tipi üretimde katı yüzey hidrofobik olmalıdır. Katı yüzey yukarı (hava - ince tabaka - su) yönde hareket ettirilerek X - tipi üretim yapılmaktadır.



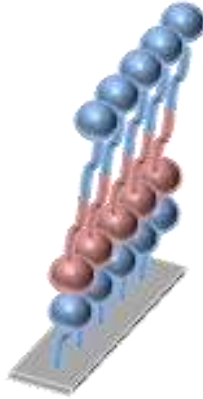
Şekil 2.6.2: Y - tipi LB ince filmi

Y - tipi üretimde katı yüzey hidrofilik olmalıdır. Katı yüzey ilk önce yukarı (su - ince tabaka - hava) yönde daha sonra aşağı (hava - ince tabaka - su) yönde hareket ettirilerek Y - tipi ince film üretilmektedir.



Şekil 2.6.3: Z - tipi LB ince filmi

Z - tipi üretimde katı yüzey hidrofilik olmalıdır. Katı yüzey yukarı (su - ince tabaka - hava) yönde hareket ettirilerek Z - tipi üretim yapılmaktadır.



Şekil 2.6.4: AL - tipi LB ince filmi

AL - tipi üretimde teknenin birinci vagonuna bir madde serpilirken ikinci vagonuna farklı bir madde serpilir. Katı yüzey aşağı (hava - ince tabaka - su) ve yukarı (su - ince tabaka - hava) yönde hareket ettirilerek AL - tipi üretim yapılmaktadır.

LB ince film tiplerinden X – tipi, Y - tipi, Z - tipi tek tür moleküllerden oluşurken AL - tipi farklı tür moleküllerden oluşmaktadır. Bu tiplerden sadece Y - tipi simetrik yapıya sahip iken diğer tipler simetrik olmayan yapıya sahiptirler.

2.7 LB İnce Film Üretim Tekniğinin Kullanım Alanları

Çevre kirliliğini önlemek ve zararlı gazları ölçmek için LB film tekniği kullanılarak gaz sensörleri üretilebilmektedir. Son yıllardaki çalışmalar, zararlı gazları saptayabilen hassas ve ucuz gaz sensörlerinin LB ince film tekniği yardımı ile organik moleküllerden üretilebileceğini göstermiştir [11].

Simetrik yapıya sahip olmayan, payroelektrik özellik gösteren ve sıcaklık değişimlerine duyarlı olan LB ince filmleri askeri, sanayi ve uzay araştırmalarında sensör olarak kullanılmaktadır. Pyroelektrik özellik gösteren LB ince filmleri termal kameralar, gece görüntüleme cihazları, hırsız ve yangın alarmları gibi sistemlerde kullanılmaktadır. Bu tip sistemlerde LB ince filmlerinin kullanılması hassaslığı arttırdığı gibi maliyeti de düşürmektedir [12].

2.8 LB İnce Film Üretim Tekniğinin Diğer İnce Film Üretim Tekniklerine Göre Üstün Olan Yönleri

LB ince film tekniğinin;

- Nanometre kalınlığında olup kalınlığının rahatça kontrol edilebilmesi,
- Organik moleküllerin moleküler yapısının kontrol edilebilmesi,
- Farklı uygulamalar için simetrik ve simetrik olmayan yapıların üretilebilmesi,

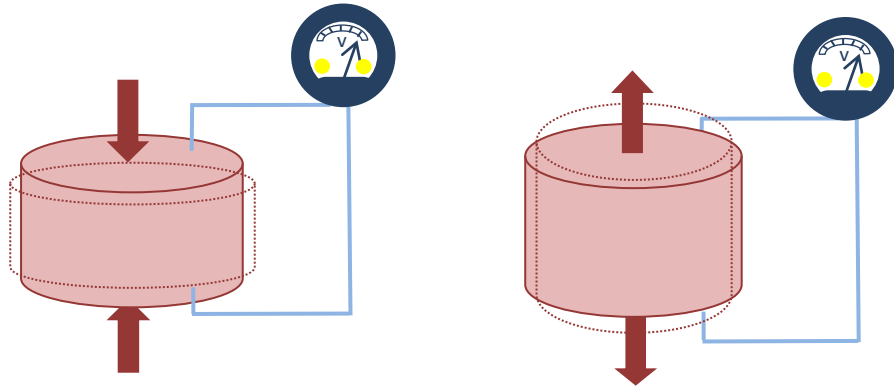
- Üretimlerinin basit ve maliyetinin düşük olması,
- Fizik, kimya, biyoloji, moleküler elektronik vb. alanlarda birçok uygulaması olması,

gibi avantajları nedeniyle son yıllarda hem bilimsel araştırmalarda hem de teknolojide yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır.

3 KARAKTERİZASYON TEKNİKLERİ

3.1 Kuartz Kristal Mikrobalans (QCM) Tekniği

Piezo kelimesi, Yunanca'dan türetilmiştir; “sıkıştırmak, basınç uygulamak” anlamlarına gelmektedir. Piezo kelimesinden adını alan piezoelektrik; bazı malzemelere uygulanan mekanik stres sonucunda, malzemenin elektrik alan dolayısıyla akım yaratma yeteneği olarak bilinmektedir [11].



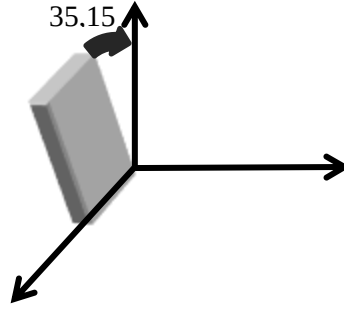
Şekil 3.1.1: Piezoelektrik malzemelerin tersinirliği

Piezoelektrik malzemeler terslenebilirler; yani direk piezoelektrik etki sergileyen (stress uygulandığında elektrik potansiyel üreten) malzemeler, ters

piezoelektirik etki (uygulanan elektrik alan sonucunda stress-strain üretimi) de gösterirler [12].

3.1.1 Kuartz Kristal Yapısı

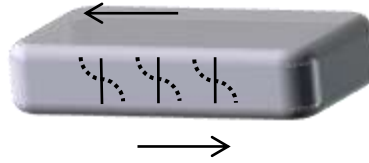
Piezoelektrik özellik gösteren maddelerden biri olan kuartz kristal, doğal piezoelektrik bir maddedir. Kuartz kristal, kristalinden ince bir tabaka kesilerek elde edilir. Kesilen tabaka belirli bir kesim doğrultusuna göre kesilmektedir. Bu doğrultu Şekil 3.1.1.1’de gösterildiği gibi; x eksen kuartz kristalin uzunluğu, y eksen kuartz kristalin kalınlığı olup z eksen de saat ibresinin tersi yönünde 35.15° döndürülerek kesilmekte olan kuartz AT - kesim kuartz olarak bilinmektedir [14]. AT - kesim kuartz tek bir modülde titreşebilen, sıcaklık değişimlerine en az duyarlı olan ve kalınlık makaslama modülünde çalışabilen kuartz olarak bilinmektedir [9].



Şekil 3.1.1.1: AT - kesim kuartz

Kuartz kristale enerji verildiğinde farklı modüllerde ve farklı frekanslarda titreşim hareketi yapmaktadır. AT - kesim kuartz kristali Şekil 3.1.1.2’de de

gösterilen kalınlık - makaslama modülünde titreşmektedir. Aynı zamanda AT - kesim kuartz kristali ani ısı değişikliklerinden daha az etkilendiğinden dolayı frekans kontrolü daha rahat bir şekilde yapılmaktadır [14].

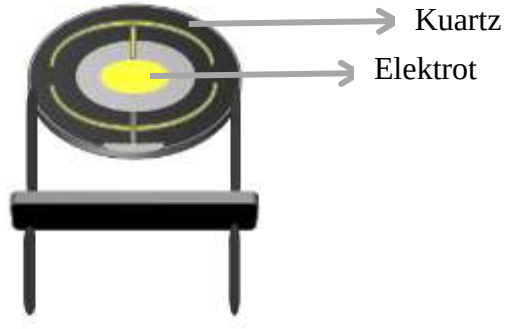


Şekil 3.1.1.2: Kuartz kristalin kalınlık - makaslama modülünde titreşimi

Kalınlık - makaslama modülünde titreşen AT - kesim kuartz kristalin yüzeyi üzerindeki kütle değişimleri oldukça hassastır. Kristalin yüzeyine bağlanan kütle, kristalin yüzeyi ile birlikte hareket etmektedir ve kristalin rezonans frekansını değiştirmektedir.

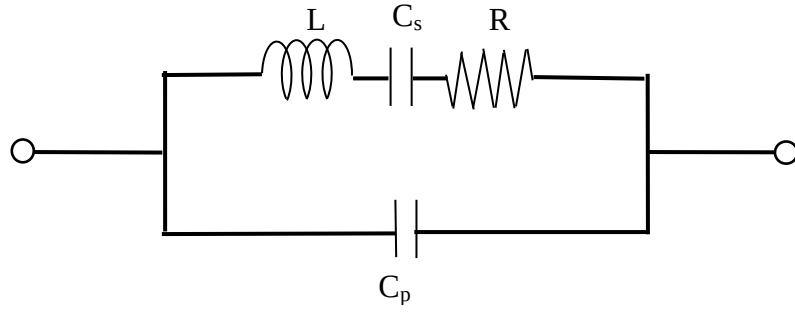
3.1.2 QCM Tekniğinin Çalışma Prensibi

QCM tekniği çok hassas kütle sensörü olarak bilinmektedir. Tekniğin bu özelliği ilk kez 1959'da Sauerbrey tarafından, kuartzın rezonans frekanslarının çok küçük kütle değişimlerine karşı hassas olduğunun gösterilmesiyle anlaşılmıştır [15].



Şekil 3.1.2.1: Kuartz kristal

Şekil 3.1.2.1’de yapısı gösterilen AT - kesim kuartz kristal iki metal elektrot arasına yerleştirilmiştir. Piezoelektrik özelliği gereği elektrotlara uygun gerilim uygulandığında belli bir rezonans frekansı ile titreşmektedir [16].



Şekil 3.1.2.2: Rezonans durumundaki kuartz kristalin eşdeğer devresi

Şekil 3.1.2.2’de rezonans durumundaki kuartz kristalin eşdeğer devresi verilmiştir [13]. Kuartz kristal gösterilen devreye yerleştirilerek, bu devreye bir akım kaynağı yardımı ile gerilim uygulanmaktadır. Uygulanan gerilim kuartz kristali gerilim kaynağının frekansı ile titreştirmektedir. Gerilim kaynağının frekansı doğal kuartz

kristalin frekansına eşit olduğunda kuartz kristalde oluşan genlik maksimum olmaktadır.

Şekil 3.1.2.2’de L kuartzın kütlesini, R sürtünmelerden dolayı kaybedilen enerjiyi, C_s kuartzın esnekliğini, C_p iki elektrot arasında bulunan kuartzın kapasitansını temsil etmektedir.

$$L = \frac{1}{C_s \omega^2} \quad (3.1.2.1)$$

$$C_s = \frac{8K^2 C_p}{\pi^2} \quad (3.1.2.2)$$

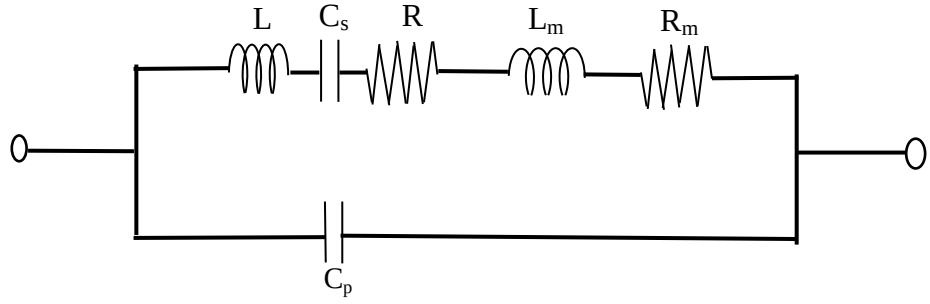
$$R = \frac{\eta}{\mu C_s} \quad (3.1.2.3)$$

$$C_p = \frac{\varepsilon A}{h} \quad (3.1.2.4)$$

$\omega = 2\pi f$ olmak üzere f kuartz kristalin titreşim frekansı, K elektromekanik etkileşim katsayısını, η viskozluğunu, μ sertliğini, ε dielektrik katsayısını ve h kalınlığı

$$f = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC_s}} \quad (3.1.2.5)$$

olarak bilinmektedir.



Şekil 3.1.2.3: Üzerine kütle eklenen kuartz kristalin eşdeğer devresi

Şekil 3.1.2.3’de üzerine kütle eklenen kuartz kristalin eşdeğer devresi [14] verilmiştir. Görüldüğü gibi L_m eklenen kütleyi ve R_m kaybedilen enerjiyi ifade etmektedir. Kuartz kristal üzerine eklenen kütle nedeniyle rezonans frekansındaki değişim

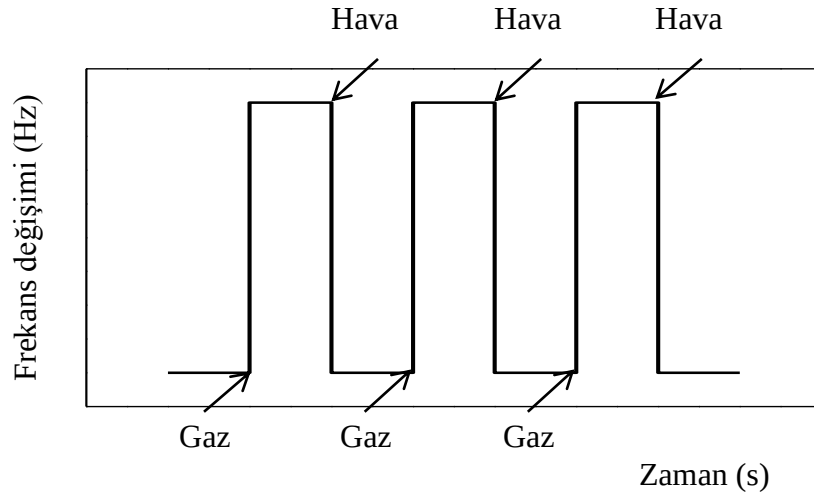
$$\Delta f = \frac{-2f^2 \Delta m}{A\sqrt{\rho\mu}} = -C\Delta m \quad (3.1.2.6)$$

ile gösterilmektedir.

Denklem 3.1.2.6’da görüldüğü gibi rezonans frekansındaki değişme kristal üzerine eklenen kütle ile doğru orantılıdır. Kütle arttıkça frekans değişimide artmaktadır [17].

3.1.3 Kuartz Kristal Mikrobalans Sisteminde LB İnce Filmlerin Kullanımı

Kuartz kristal mikrobalans değişik tip kimyasal gaz ve kokuların tespiti için gaz algılama sistemlerinde algılayıcı olarak kullanılmaktadır [18]. Bu gaz algılama özelliği kuartz kristal üzerine kaplanan ince filmin gaz soğurması ile meydana gelen kütle artışı ve buna bağlı olarak rezonans frekansındaki değişimin zamana bağlı olarak tesbiti ile incelenmektedir. Elde edilen grafik kinetik çalışma grafiği olarak bilinmektedir. İdeal bir kinetik çalışma grafiği şekil 3.1.3.1’de gösterilmektedir.



şekil 3.1.3.1: İdeal kinetik çalışma grafiği

3.2 UV Görünür Bölge Spektroskopisi

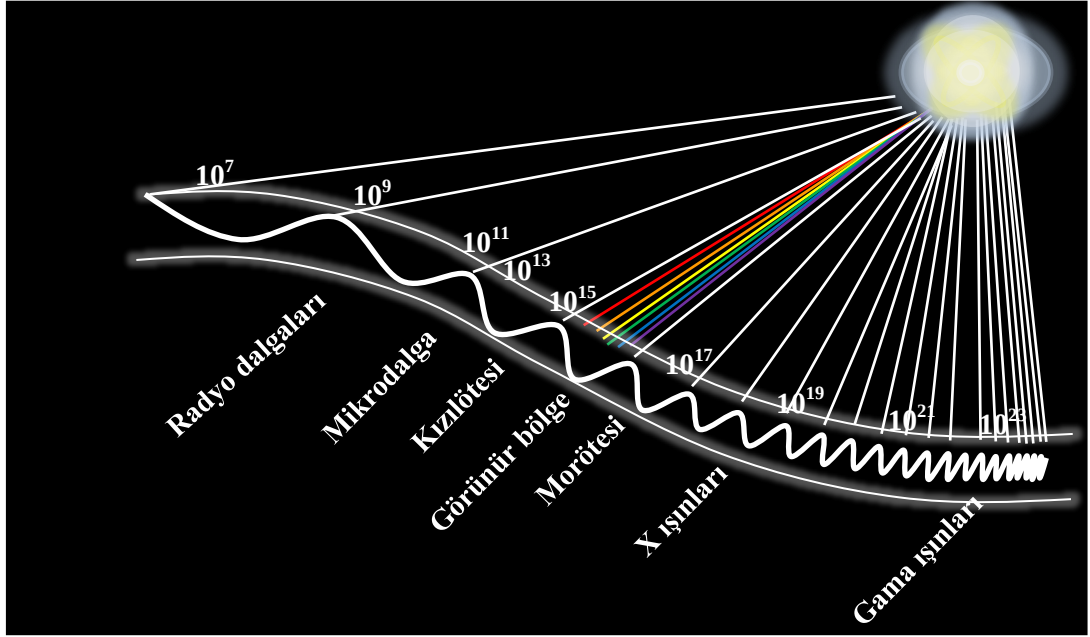
UV Görünür Bölge spektroskopisi elektromanyetik ışımının madde ile etkileşmesi sonucu atom ya da moleküllerin enerji düzeyleri arasındaki geçişi esnasında ışın soğrulması ya da yayınlanması ilkesine dayanmaktadır. Atom ya da

moleküller elektromanyetik ışıma ile etkileştiklerinde onların enerji düzeylerinde değişiklikler meydana gelebilmektedir [19]. Elektronların bir enerji düzeyinden daha üst bir düzeye geçmesi ile oluşan spektrumlara soğurma (absorbsiyon) spektrumları, bir üst enerji düzeyinden daha düşük enerji düzeyine geçişte ise yayımlanma (emisyon) spektrumları denir.

UV Görünür Bölge spektroskopisi Mor ötesi (UV) (190 - 400 nm) ve Görünür bölge olan (400 - 700 nm) dalgaboyu aralıklarındaki elektromanyetik ışıma karakterini incelemektedir [20].

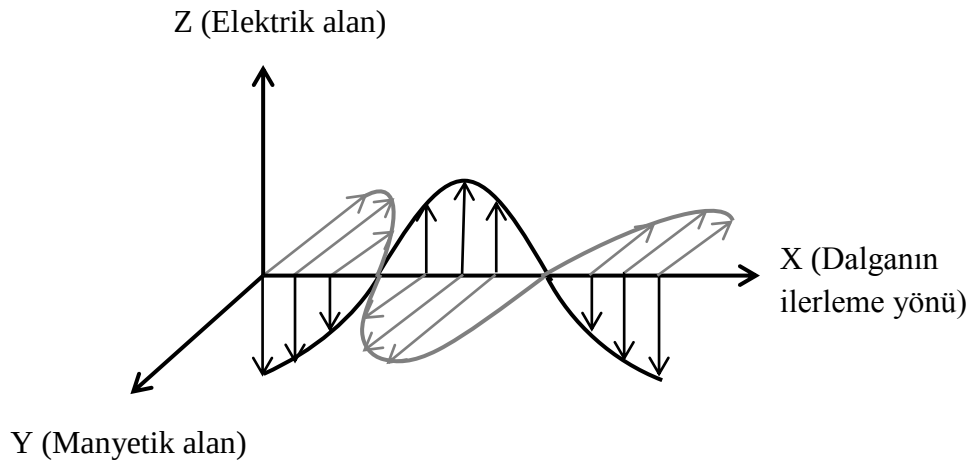
3.2.1 Elektromanyetik Spektrum

Radyo, kızılötesi, morötesi gibi elektromanyetik dalgaları duyu organlarımızla algılayamayız. Bu dalgaların her biri farklı frekans ve dalgaboyuna sahiptirler. Elektromanyetik dalgaların tümü bu özelliklerine göre sıralandıklarında elektromanyetik spektrum ortaya çıkmaktadır.



Şekil 3.2.1.1: Elektromanyetik spektrum

Elektromanyetik spektrumu oluşturan dalgalar enine dalgalardır. Bu dalgalar elektromanyetik alandaki bir dalga yada foton olarak isimlendirilen bir parçacık akışı biçiminde hareket etmektedirler.

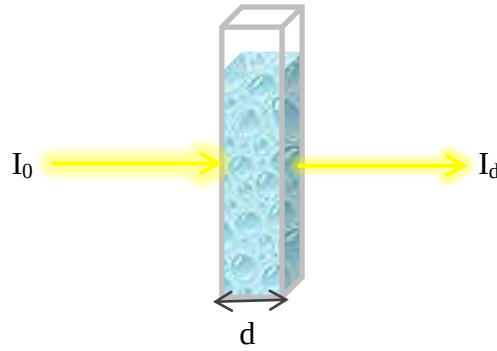


Şekil 3.2.1.2: Elektromanyetik dalga bileşenleri ve yayılma yönü

Elektromanyetik dalga, elektrik alan ve manyetik alan bileşenlerinin birbirine dik doğrultuda hareket eden dalgalardır [21]. Şekil 3.2.1.2’de elektromanyetik dalganın bileşenleri ve yayılma yönü gösterilmiştir.

3.2.2 Beer - Lambert Yasası

Elektromanyetik ışın bir madde üzerine gönderildiğinde, madde ışını soğurmaktadır. Maddenin ışını soğurma derecesini ölçmek için madde ile ışın arasında bir ilişki kurulmaktadır. Şekil 3.2.2.1’de madde üzerine gönderilen ışının madde ile etkileşmesi sonucunda soğurularak şiddetinin değişimi temsili olarak görülmektedir.



Şekil 3.2.2.1: Madde üzerine gönderilen ışın ve soğurulması

Bu olayı tanımlayan Denklem (3.2.2.1)

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon bc = A \quad (3.2.2.1)$$

eşitliği şeklindedir.

Bu eşitlikte; I_0 örnek kabına giren ışığın şiddeti, I örnek kabından dışarı çıkan ışığın şiddeti, ϵ molar soğurma katsayısı ($L / \text{mol.cm}$), b örnek kabının kalınlığı (cm), c örnek derişimi (mol / L), A soğurma miktarını temsil etmektedir. Burada moleküllerin seçilen dalgaboyundaki ışığı soğurması sonucu ışığın şiddetindeki azalma Beer - Lambert eşitliği olarak isimlendirilmektedir [22].

Bu eşitlikten yola çıkarak ince film durumunda incelenen örneğin kalınlığı:

$$b = Nd \quad (3.2.2.2)$$

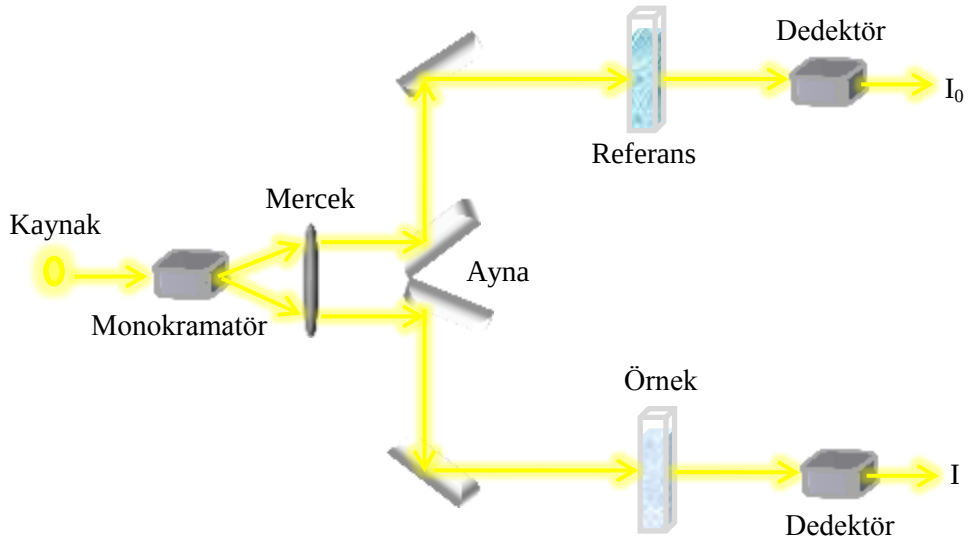
ve

$$A = \epsilon cNd \quad (3.2.2.3)$$

Denklem 3.2.2.2 ve Denklem 3.2.2.3 ile ifade edilmektedir [23]. Burada N tabaka sayısını d ise tek tabaka kalınlığını ifade etmektedir. Bu eşitliklere göre daha kalın ince filmlerin daha yüksek soğurma miktarı göstereceğini söyleyebiliriz.

3.2.3 UV Görünür Bölge Spektrofotometresinin Çalışma Prensibi

UV görünür bölge spektrofotometresinin şematik gösterimi Şekil 3.2.3.1’de gösterilmektedir.



Şekil 3.2.3.1: UV Görünür Bölge Spektrofotometresinin şematik gösterimi

Kaynaktan çıkan ışın, monokromatörde uygun dalgaboyu seçilerek ikiye ayrılmaktadır. Işınlardan biri optik düzenek yardımı ile referans üzerine diğeri ise örnek üzerine düşürülmektedir. Referans ve örnek ile etkileştikten sonra ışınlar dedektör tarafından algılanarak örneğin soğurma şiddeti saptanmaktadır [24].

3.2.4 UV Görünür Bölge Spektrofotometresinin Kullanım Amacı

Son yıllarda ince film çalışmalarında UV Görünür Bölge Spektrofotometresi sıkça kullanılan bir yöntem haline gelmiştir. Bu yöntem ince filmlerin sensör ölçümleri için kullanılmaktadır [25]. Bu ölçüm şu şekilde gerçekleştirilmektedir: Sensör için üretilen filmin hava ortamında soğurması gerçekleştirilmektedir. Daha sonra ortama sensörün dedekte etmesi istenen gaz molekülleri gönderilerek tekrar ölçüm alınmaktadır. Bu iki ölçüm karşılaştırılarak sensör maddesinin gaz moleküllerinin tespiti hakkında yorum yapılmaktadır. Aynı zamanda UV Görünür Bölge Spektrofotometresi LB filmlerin üretiminde, üretimin sağlandığını doğrulamak amacı ile kullanılmaktadır [26, 27].

3.3 Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

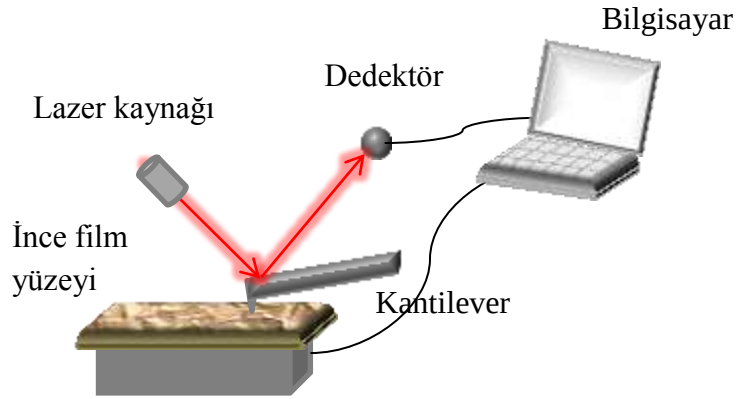
1986 yılında Binnig, Quate ve Gerber Tarama Tünelleme Mikroskobu (STM) çalışmaları sonucunda Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) üzerine ilk çalışmalarına başlamışlardır ve atomik kuvvete duyarlı bir mikroskop geliştirebileceklerini görmüşlerdir [28]. Yüzeyi tarayan esnek bir kola monte edilmiş çok ince bir iğne kullanılmaktadır. İncelenecek örnek ile iğne arasında meydana gelen itici ve çekici kuvvetlerin izlenmesi yardımıyla örneğin yüzey görüntüsü elde edilmektedir.

3.3.1 Atomik Kuvvet Mikroskobunun Çalışma Prensibi

Şekil 3.3.1.1’de AFM’nin çalışma prensibi gösterilmektedir. AFM’de kantilever adı verilen denge çubuğu bir yay üzerinde bulunmaktadır. Yay sabiti

0.001 ve 100 N arasında değişmektedir. Bir ucuna iğne tutturulmuş denge çubuğu yardımıyla örneğin yüzeyi ile iğne arasındaki itme ve çekme kuvvetleri izlenir. Denge çubuğu, uzunluğu 100 ile 400 mikron, kalınlığı 0.5 ile 5 mikron arasında olup silikon veya silikon nitrit kullanılarak üretilmektedir.

Lazer kaynağından çıkan ışın denge çubuğu üzerine düşürülerek dedektöre yansıtılır. Bu ışın dedektör tarafından tespit edilmektedir. Alınan sinyal farkı ölçülerek denge çubuğunun yer değişimi belirlenebilmektedir. Bu küçük yer değişimleri Hooke Yasasına uygulanarak örnek ile iğne arasındaki kuvvet hesaplanabilmektedir. Kuvvetlerin sabit olarak tutulması sırasında iğne ile yüzey arasındaki mesafelerin değişmesi durumunda kuvveti sabit kılmak için iğnenin aşağı-yukarı hareketi örneğin yüzeyi hakkında görüntü elde edilmesini sağlamaktadır. Piezoelektrik tarayıcı ile de örnek ve iğnenin hareketi incelenebilmektedir. Bu yolla denge çubuğunun üç boyutlu (x, y, z) hareketi ile örneğin üç boyutlu görüntüsü elde edilebilmektedir.



Şekil 3.3.1.1: AFM çalışma prensibi

Elde edilen görüntü üç farklı mod kullanılarak alınır. Bu modlar temaslı, temassız ve titreşim modlarıdır [29]. Temaslı modda iğne ile örnek birbirine temas

ederek ölçüm alınmaktadır. Temassız modda ise iğne ile örnek arasında Van Der Waals kuvvetleri ve bu kuvvetlerin değişimleri izlenerek ölçüm alınmaktadır. Titreşim modunda ise iğne örnek üzerinde titreşim hareketi yaparken aralarındaki kuvvetler ölçülerek işlem yapılmaktadır.

3.3.2 AFM Görüntülerinin Analiz Edilmesi

SPIP (Scanning Probe Image Processor) atomik kuvvet mikroskobu görüntü analiz yöntemi olarak kullanılmaktadır. Atomik kuvvet mikroskobu tarafından elde edilen verileri inceleyerek, yüzey hakkında bazı sayısal bilgiler edinilmesini sağlayan bu program film yüzeylerinin incelenmesi amacıyla kullanılmıştır.

SPIP gerçek yüzey alanının taranan yüzey alanına oranını tanımlayan Sdr (Surface Area Ratio) ve yüzeyin pürüzlülüğü hakkında bilgi veren Rms (Root Mean Square Roughness) gibi değerlerin elde edilmesini sağlamaktadır. Bu analizler Bükreş Politeknik Üniversitesinde yapılmıştır.

3.3.3 AFM'nin Kullanım Alanları

AFM elektronik, telekominikasyon, biyoloji, kimya, otomotiv, uzay-havacılık endüstrilerinde kullanım alanı kazanmıştır [30]. Bu çalışmada ise AFM üretilen ince filmlerin yüzey görüntüleri incelenmesi amacıyla kullanılmıştır. İnce filmlerin homojenliği, üretilebilirlikleri ve yüzey alanı gibi bazı özellikleri hakkında bilgi edinilmiştir.

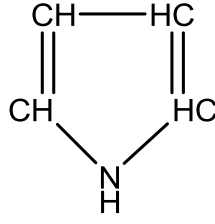
4 DENEYSEL BÖLÜM

4.1 Giriş

Bu bölümde ince film üretiminde kullanılan porfirin maddeleri hakkında bilgi verildikten sonra bu maddeler kullanılarak elde edilen ince filmelere ait deneysel sonuçlar özetlenmiştir. Öncelikle maddelere ait izoterm grafikleri elde edilmiş ve bu grafiklerden faydalanılarak ince film üretimi gerçekleştirilmiştir. Bölüm 4.4.1’de transfer grafikleri verilmiştir. Üretilen ince filmlerin UV Görünür Bölge spektroskopisi alınmış ve elde edilen sonuçlar Bölüm 4.5’de verilmiştir, QCM tekniği ile gaz etkileşme özellikleri incelenmiş elde edilen sonuçlar Bölüm 4.6.1’de verilmiştir ve AFM mikroskobu ile yüzey özellikleri elde edilmiş ve sonuçlar Bölüm 4.7’de özetlenmiştir.

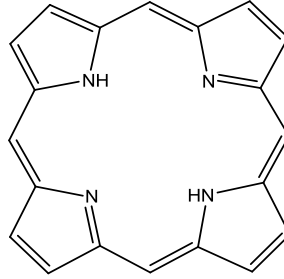
4.2 LB İnce Film Maddeleri

Porfirinler porfirin halka sistemi içeren renkli maddelerdir. Porfirin halka sisteminin en basit temel maddesi pirol halkasıdır [31].



Şekil 4.2.1: Prol halkasının kimyasal gösterimi

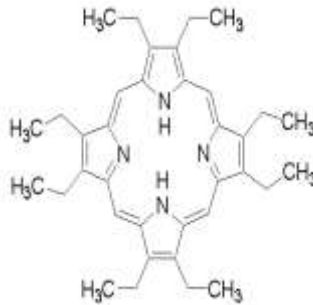
Porfirin, dört metil köprüsüyle birbirine bağlı olan dört prol halkasından oluşan molekül sistemidir. Porfirinler, yan zincir içermeyen dört prol halkasından kurulu kapalı bir yapı olan porfin maddesinin türevleri olarak tarif edilebilirler. En basit porfirin olarak porfin halkası gösterilebilir [32].



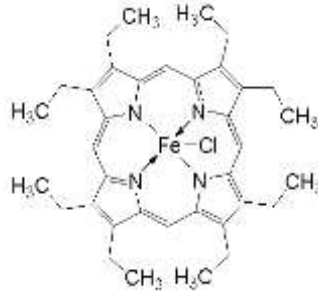
Porfirin halka sistemi doğada bulunmaz ve hiçbir tamamlayıcı ihtiva etmez [33]. Doğada bulunan porfirinler, porfin çekirdeğindeki hidrojenlerin yerine çeşitli yan grupların (asetil, propil, metil, vinil) bağlanmasıyla oluşurlar. Tamamlayıcı porfirinler ve doğada bulunan porfirinler bazen serbest halde ve çok defa merkezlerinde bir metal iyonu ihtiva eden kelat kompleksleri halinde bulunurlar [33].

Porfirin molekülleri biyomoleküller arasında en önemlilerden biridir. Tek tabaka porfirinler üzerine araştırma 50 yıl önce Alexander tarafından yapılmaya başlandı. Alexander çalışmalarının bir kısmında metal porfirinlerin biyolojik zar modelini incelemiştir. 1970 yılında yapılan bazı öncü araştırmalar porfirinlerin reaksiyon ortamındaki etkilerini ortaya çıkardı. Bu moleküller amino asitlerin sentezi, elektron transferi, oksijen transferi ve depolaması gibi temel yöntemleri içerir [34].

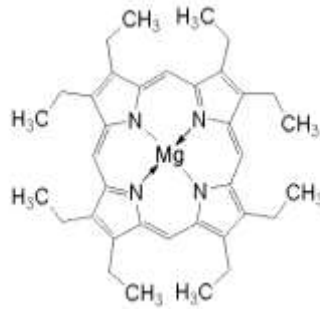
Bu çalışmada kullanılan porfirin molekülleri 2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-21H,23H-porphine, 2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-21H,23H-porphine iron(III) chloride, 2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-21H,23H-porphine magnesium, 2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-21H,23H-porphine cobalt(II) sırasıyla porp1, porp2, porp3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



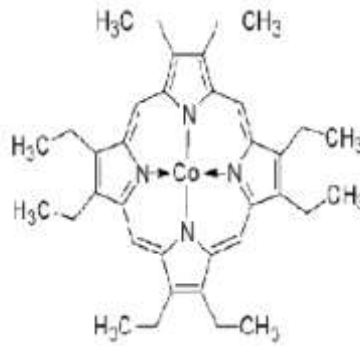
Şekil 4.2.3: Porp1 maddesinin kimyasal gösterimi



Şekil 4.2.4: Porp2 maddesinin kimyasal gösterimi



Şekil 4.2.5: Porp3 maddesinin kimyasal gösterimi



Şekil 4.2.6: Porp4 maddesinin kimyasal gösterimi

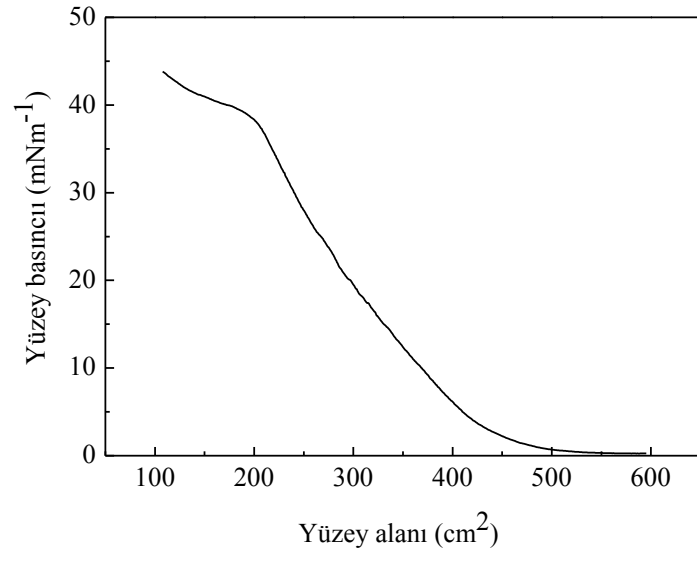
Porfirin maddelerinin önceden temizliği sağlanan balon jojelere 0.2 mg/ml derişiminde kloroform çözücüsü kullanılarak çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltilerin tamamen çözünmesini sağlamak amacıyla Bandelin Solorex RK 100 model karıştırıcı kullanılmıştır.

4.3 İzoterm Grafiğinin Elde Edilişi

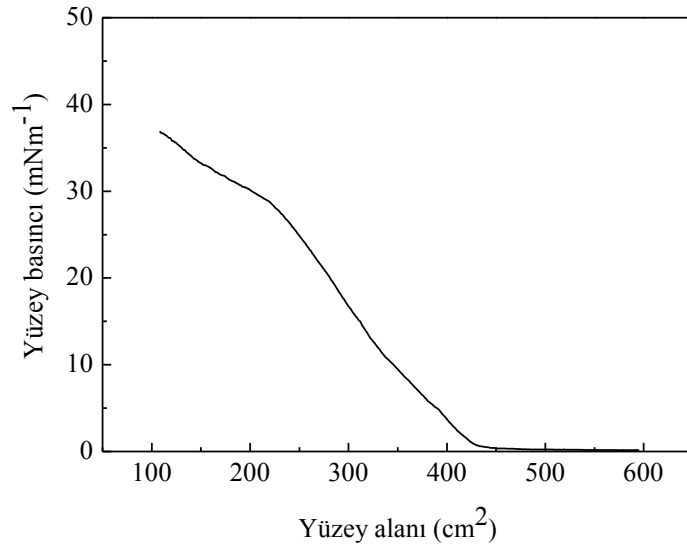
Çift vagonlu Langmuir Blodgett ince film üretim teknesi kloroform ile temizlendikten sonra saf su ile yıkanmıştır. Kullanılan saf su Aqua marka saf su arıtma cihazı ile elde edilmiştir. Yıkama işlemi bittikten sonra tekne tekrar saf su ile doldurulmuştur. Su yüzeyinin temizliği basınç sensörleri yardımı ile kontrol edilir. Yüzey kontrolü sağlandıktan sonra bariyerler yüzeyde maksimum alan sağlayacak şekilde açılarak çözelti su yüzeyine serpilmiştir. Çözücünün buharlaşması için yaklaşık 15 dakika beklenmiştir. Çözücü buharlaştıktan sonra hareketli bariyerler çok yavaş bir şekilde kapatılmıştır. Bariyerler kapandıkça yüzey alanı azalmasıyla birlikte yüzey basıncı artar. Elde edilen bu grafik izoterm grafiği olarak kaydedildi.

4.3.1 2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-21H,23H-porphine (Porp1), 2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-21H,23H-porphine iron(III) chloride (Porp2), 2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-21H,23H-porphine magnesium (Porp3) ve 2,3,7,8,12,13,17,18-Octaethyl-21H,23H-porphine cobalt(II) (Porp4) Maddelerine Ait İzoterm Grafikleri

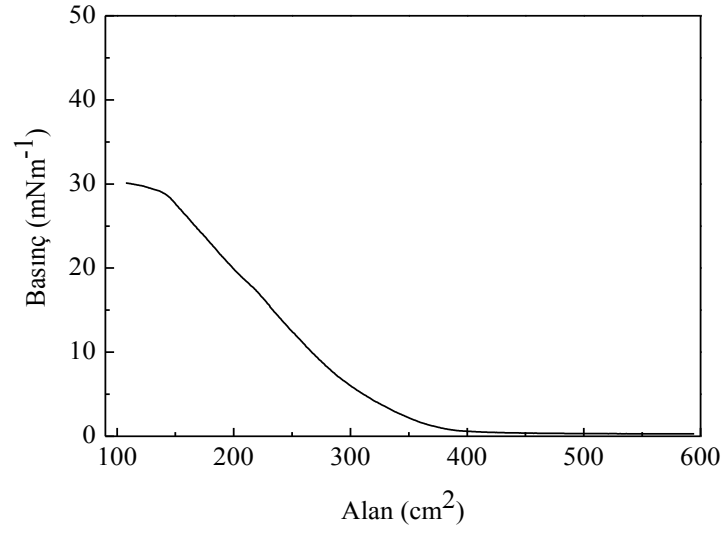
Teknenin temizliği sağlandıktan sonra 0.2 mg/ml derişiminde hazırlanmış olan Porp1, Porp2, Porp3 ve Porp4 çözeltileri belli miktarlarda su yüzeyine serpilmiştir. Çözücü buharlaştıktan sonra izoterm grafikleri elde edilmiştir.



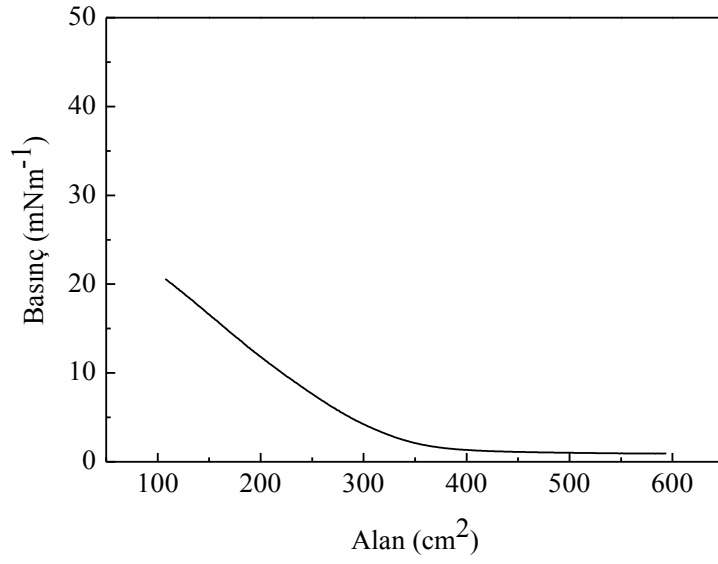
Şekil 4.3.1.1: Porp1 maddesine ait izoterm grafiği



Şekil 4.3.1.2: Porp2 maddesine ait izoterm grafiği



Şekil 4.3.1.3: Porp3 maddesine ait izoterm grafiği



Şekil 4.3.1.4: Porp4 çözeltisine ait izoterm grafiği

Şekil 4.3.1.1’de yüzeye serpilen 275 µl Porp1 çözelti ile elde edilen, Şekil 4.3.1.2’de yüzeye serpilen 375 µl Porp2 çözelti ile elde edilen, Şekil 4.3.1.3’de yüzeye serpilen 100 µl Porp3 çözelti ile elde edilen ve Şekil 4.3.1.4’de yüzeye serpilen 500 µl Porp4 çözelti ile elde edilen izoterm grafikleri gösterilmiştir. Grafiklerin her birinde gaz fazı, sıvı faz ve katı faz gözlemlenmiştir.

Tablo 4.3.1.1: İzoterm grafikleri kullanılarak her bir madde için belirlenen faz aralıkları

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

Tablo 4.3.1.1’de Porp1, Porp2, Porp3 ve Porp4 maddelerinin izoterm grafiklerinden elde edilen faz aralıkları belirtilmiştir. Dört maddede de gaz, sıvı ve katı faz gözlemlenirken, dağılma fazı gözlemlenememiştir.

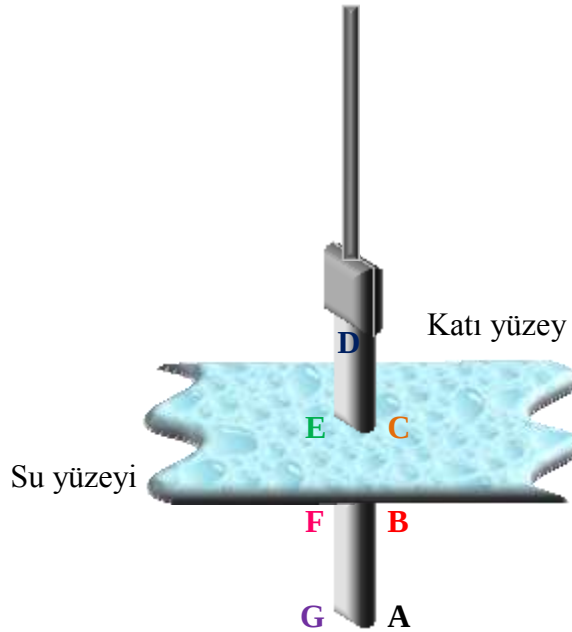
Üretim genellikle moleküllerin su yüzeyinde en düzenli hal aldıkları faz olarak bilinen katı faz aralığında gerçekleştirilmektedir. Her dört madde için katı faz aralığı yaklaşık olarak 12 ile 20 mN m⁻¹ yüzey basıncı aralığında [34-35] belirlendiği için ince film üretimi 12.5 mN m⁻¹, 15 mN m⁻¹ ve 17.5 mN m⁻¹ olan yüzey basınç değerlerinde gerçekleştirilmiştir.

4.4 LB İnce Film Üretimi

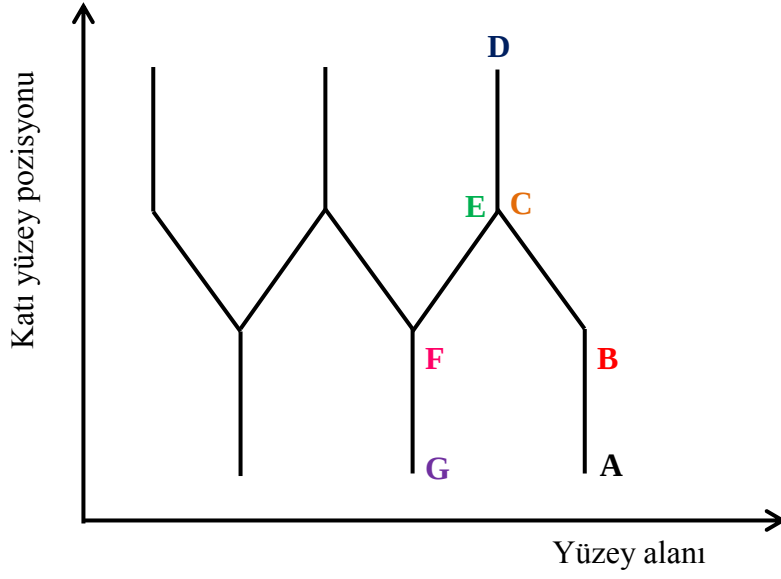
Porp1, Porp2, Porp3 ve Porp4 maddeleri kullanılarak ince film üretimi katı yüzey olarak cam ve kuartz kristal kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Üretimden önce katı yüzeyler kloroform ve saf su ile yıkanıp kurutularak katı yüzeyin temizliği sağlanmıştır.

4.4.1 Cam ve Kuartz Yüzey Üzerine Transfer İşlemleri

Katı yüzeyin temizliği sağlandıktan sonra, katı yüzey LB ince film üretim teknesinin tam orta kısmında bulunan ve 360^0 dönebilen katı yüzey tutucusuna yerleştirilmiştir. Su yüzeyinin temizliği sağlandıktan sonra bariyerler maksimum konumda açılarak porfirin çözeltisi su yüzeyi üzerine serpilmiştir. 15 dakika çözücünün buharlaşması beklenmiştir. Çözücünün buharlaşması sonucu üretimin gerçekleşeceği basınç değerini elde edebilmek için $30 \text{ cm}^2/\text{dk}$ hızla hareketli bariyerler belirlenen basınç değerine ulaşınca kadar sıkıştırılmıştır. Belirlenen basınç değerine ulaşılınca hareketli bariyerler üretim basınç değerini sabit tutmaya devam ederken transfer işlemi gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.4.1.1'de LB ince film üretim teknesindeki katı yüzeyin pozisyonu Şekil 4.4.1.2'de katı yüzey pozisyonuna bağlı transfer grafiği şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.4.1.1: LB ince film üretim teknesindeki katı yüzey pozisyonları



Şekil 4.4.1.2: İdeal transfer grafiğinin şematik gösterimi

Katı yüzey su ortamında bulunan A noktasından başlayarak B noktasına doğru hareket ettirilmiştir. Bu sırada katı yüzeyin hızı transfer işlemi sırasındaki hızla göre nispeten daha yüksektir. A - B aralığında transfer gerçekleşmediği için yüzey alanında bir azalma meydana gelmemektedir. Katı yüzey B noktasına yaklaşıncı katı yüzeyin hızı A ve B noktaları arasındaki hızdan daha düşük bir transfer hızıyla hareket etmeye başlamıştır. B noktasından itibaren moleküller katı yüzeye düzenli bir şekilde transfer edilmeye başlanmıştır. Bu işlem katı yüzey C noktasına gelinceye kadar devam etmiş ve alanda düzenli bir azalma gözlemlenmiştir. Eğer bu iki nokta arasında moleküller katı yüzeye düzenli bir şekilde transfer oluyorsa yüzey basıncında da değişme meydana geleceğinden bariyerler bu değişimin gerçeklememesi için yavaşça kapanırlar ve bu kapanma işlemi transfer işlemi bitinceye kadar devam etmektedir. Katı yüzey C noktasına geldiğinde artık transfer işlemi sona ermiştir ve tek tabaka ince film üretimi gerçekleştirilmiştir.

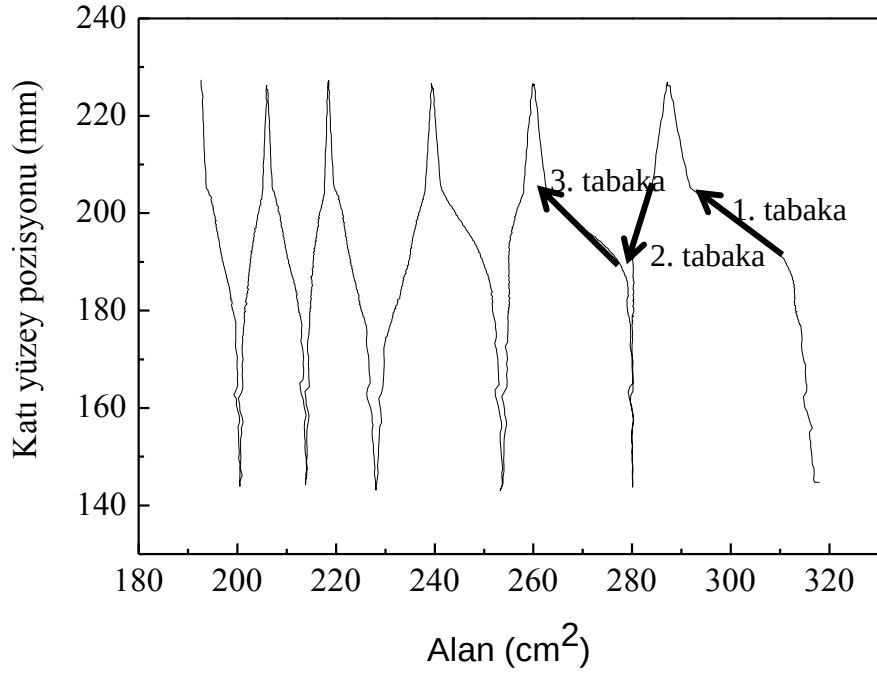
C noktasında transfer işlemi sona ermiş ve buna bağlı olarak bu noktadan itibaren yüzey alanı sabitlenmıştır. Katı yüzey D noktasına doğru hareket ederken

hızı tekrar artmıştır. D noktasından itibaren ikinci tabaka transfer işlemi başlaması için katı yüzey E noktasına ters yönde hareket etmeye başlamıştır. Katı yüzey E noktasına geldiğinde hızı azalarak transfer hızına geri dönmüş ve ikinci tabaka transferi gerçekleşmeye başlamıştır. E noktasından itibaren transfer işlemi başlamış ve F noktasına kadar transfer işlemi devam etmiştir. E ve F noktaları arasında yüzey basıncında azalma olmaması ve basıncın transfer boyunca sabit kalması için bariyerler transfer işlemi sona erinceye kadar kapanmaya devam etmiştir. F noktasında transfer işlemi sona ermiş, yüzey alanı sabitlenmiştir. F noktasından itibaren katı yüzey G noktasına kadar hareket etmeye devam etmiştir. Bu şekilde ikinci tabaka transfer işlemi gerçekleştirilmiştir.

Şekil 4.4.1.2’ de görüldüğü gibi transfer işleminin gerçekleştiği B - C ve E - F noktaları arasındaki alanda azalma eşit ise bu tabakalarda transfer edilen madde miktarının eşit ve aynı zamanda düzenli olduğu açıktır. Bu işlemin tekrar edilmesi ile daha yüksek istenilen sayıda tabaka oluşturulabilmektedir.

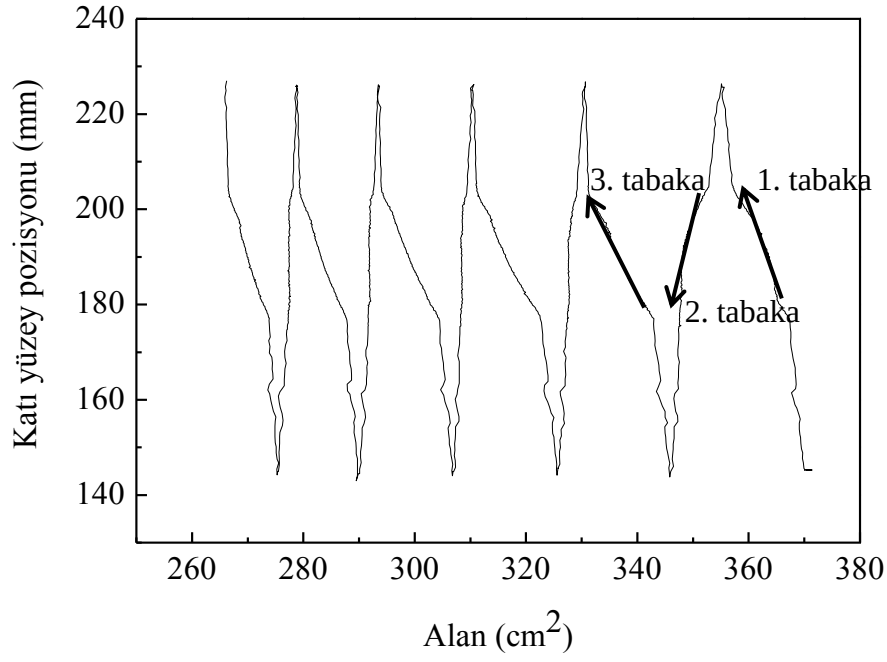
Üretilen bu ince filmler cam yüzeyi üzerine üretildiğinde UV Spektroskopisi ile üretimin gerçekleşip gerçekleşmediği hakkında bilgi edinebilmemizi ve Atomik Kuvvet Mikroskobu ile de üretilen ince filmlerin yüzey özelliklerini incelememizi sağlamıştır. Aynı yöntemle kuartz kristal katı yüzey üzerine üretilen ince filmlerle de gaz özelliklerinin incelenmesi sağlanmıştır.

Şekil 4.4.1.1, Şekil 4.4.1.2 ve Şekil 4.4.1.3’de Porp2 maddesinin cam yüzeyi üzerine transfer grafikleri gösterilmiştir. Görüldüğü üzere ince film üretimi katı yüzeyin 25 mm/dk transfer hızıyla aşağı ve yukarı yönde hareketi ile Y - tipi ince film üretimi gerçekleştirilmiştir. Y - tipinde üretim her dört madde için de gerçekleştirilmiştir.



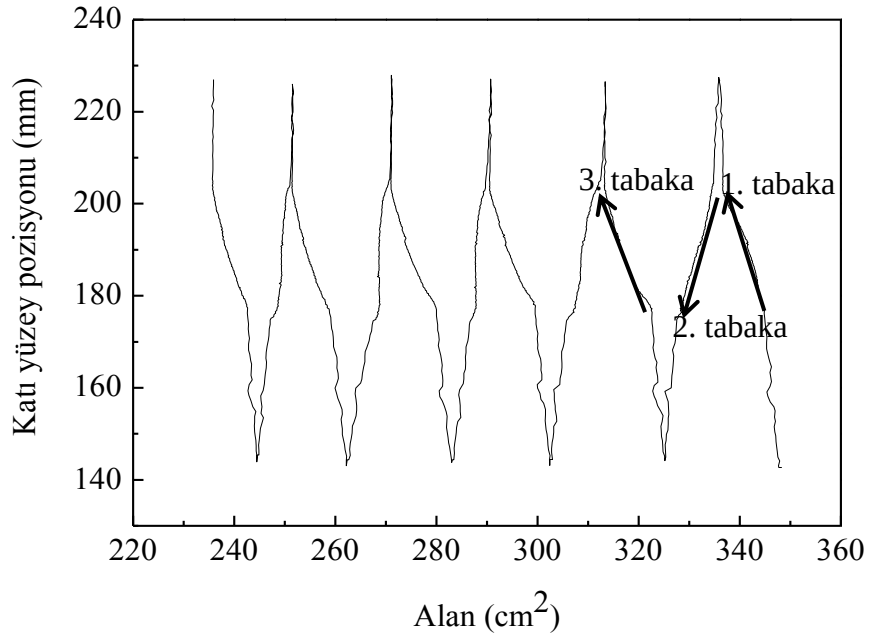
Şekil 4.4.1.1: Porp2 molekülünün 12.5 mN m^{-1} sabit yüzey basıncı (II) ile cam yüzey üzerine transfer grafiği

Porp2 maddesinin 12.5 mN m^{-1} sabit basıncında 11 tabaka üretimi gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.4.1.1’de görüldüğü gibi 1. tabakadaki alanda azalma 21 cm^2 gözlemlenmiştir. Diğer 10 tabakalardaki alanda azalma ise ortalama 10 cm^2 olarak gözlemlenmiştir.



Şekil 4.4.1.2: Porp2 molekülünün 15 mN m^{-1} sabit yüzey basıncı (II) ile cam yüzey üzerine transfer grafiği

Porp2 maddesinin 15 mN m^{-1} sabit basıncında 11 tabaka üretimi gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.4.1.2’de görüldüğü gibi film tabakaları için alanda azalma ortalama 10 cm^2 olarak gözlemlenmiştir.

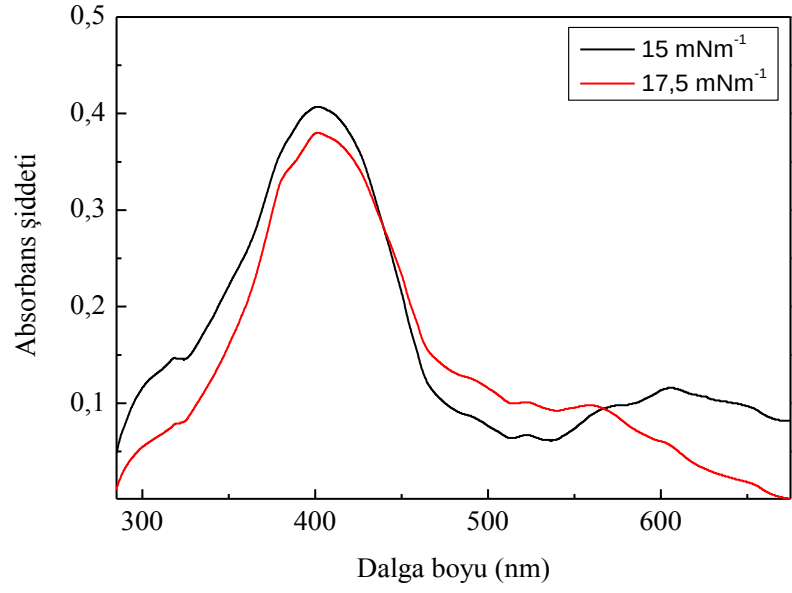


Şekil 4.4.1.3: Porp2 molekülünün 17.5 mN m^{-1} sabit yüzey basıncı (II) ile cam yüzey üzerine transfer grafiği

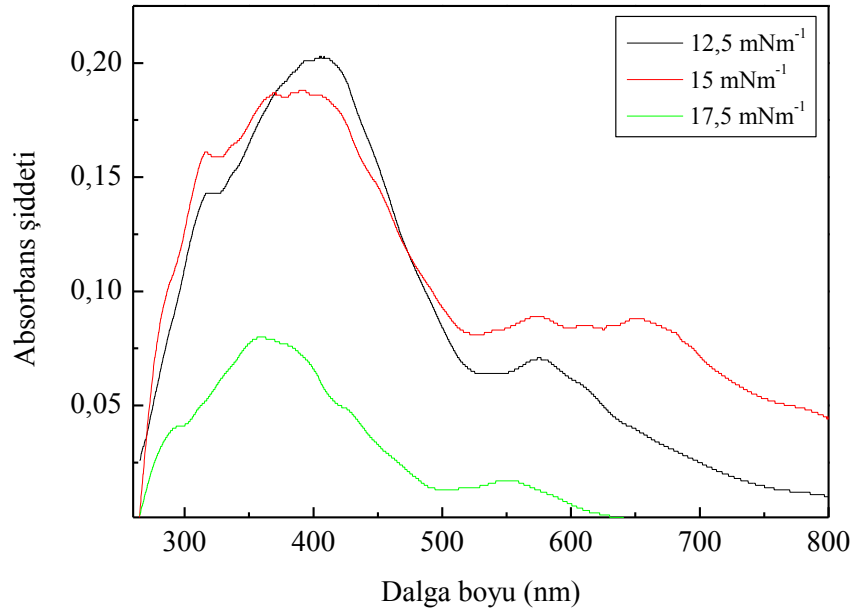
Porp2 maddesinin 17.5 mN m^{-1} sabit basıncında 11 tabaka üretimi gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.4.1.3’de görüldüğü gibi 1. tabakadaki alanda azalma 10 cm^2 gözlemlenirken diğer 10 tabakalardaki alanda azalma da ortalama 10 cm^2 olarak gözlemlenmiştir.

4.5 UV Görünür Bölge Spektrofotometresi

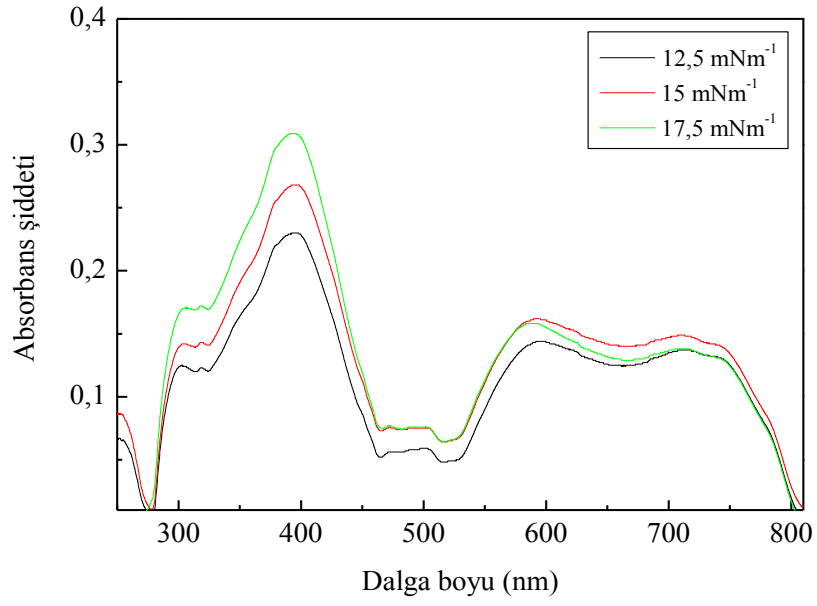
Basıncıları 12.5 , 15 ve 17.5 mN m^{-1} olan 11 tabaka porfirin maddesi cam yüzey üzerine transfer edilerek ince film üretimi sağlanmıştır. Üretimi gerçekleştiren ince filmin UV Görünür Bölge Spektrofotometresiyle homojen üretimin gerçekleşip gerçekleşmediği incelenmiştir.



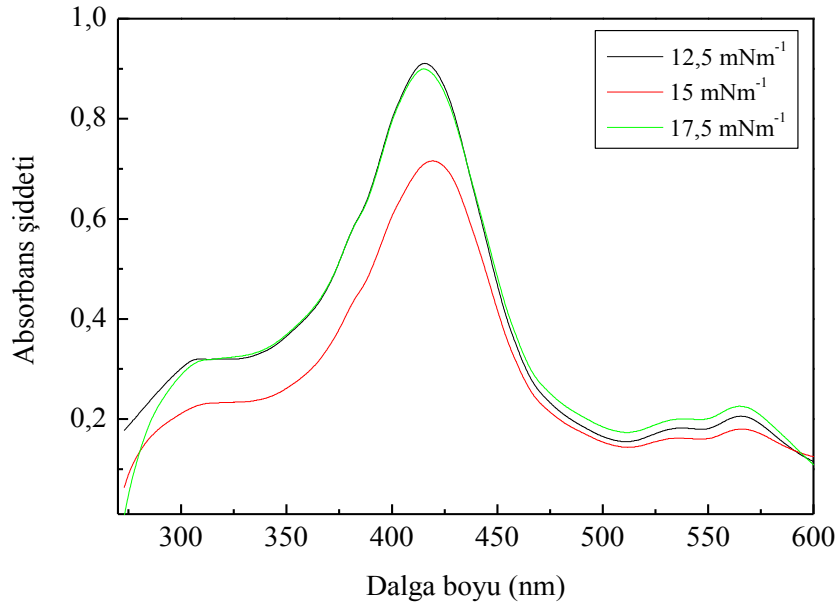
Şekil 4.5.1: Porp1 maddesinin yüzey basıncı (II) 15 mN m^{-1} ve 1.5 mN m^{-1} iken üretilen ince filmlerin UV Görünür Bölge Spektrumu



Şekil 4.5.2: Porp2 maddesinin yüzey basıncı (II) 15 mN m^{-1} ve 1.5 mN m^{-1} iken üretilen ince filmlerin UV Görünür Bölge Spektrumu



Şekil 4.5.3: Porp3 maddesinin yüzey basıncı (II) 12.5 mN m⁻¹, 15 mN m⁻¹ ve 17.5 mN m⁻¹ iken üretilen ince filmlerin UV Görünür Bölge Spektrumu



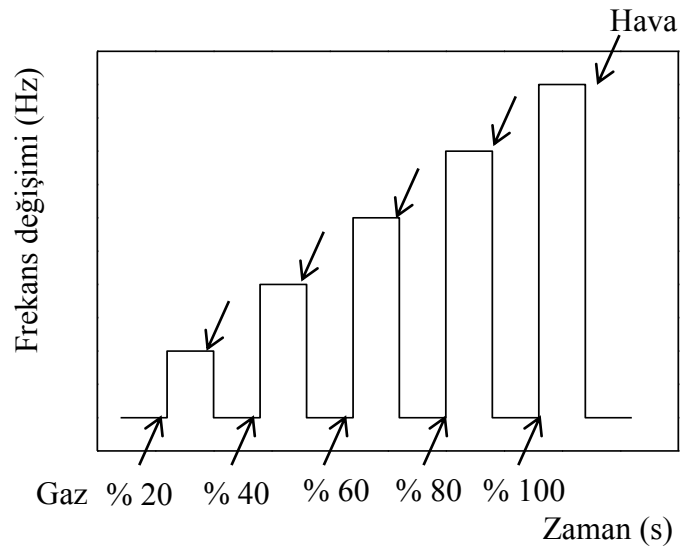
Şekil 4.5.4: Porp4 maddesinin yüzey basıncı (II) 12.5 mN m⁻¹, 15 mN m⁻¹ ve 17.5 mN m⁻¹ iken üretilen ince filmlerin UV Görünür Bölge Spektrumu

Porfirin maddelerine ait 11 tabaka ince film üretimi iki farklı basınçta cam yüzey üzerine üretilmiş ve UV görünür bölge spektrumu kaydedilmiştir. Her üç basınç için de cam yüzey üzerine üretilen ince filmlerin 400 nm dalga boyunda maksimum soğurma şiddeti verdiği gözlemlenmiştir. Her bir filmin tabaka sayıları aynı olduğu için absorbans şiddetlerinin de yaklaşık aynı değerde olması beklenmektedir.

Elde edilen UV Görünür Bölge Spektrumları, ince filmlerin porfirin maddesi kullanılarak belirtilen şekilde gerçekleştirilebildiğini göstermektedir.

4.6 QCM - Gaz Etkileşme Sonuçları

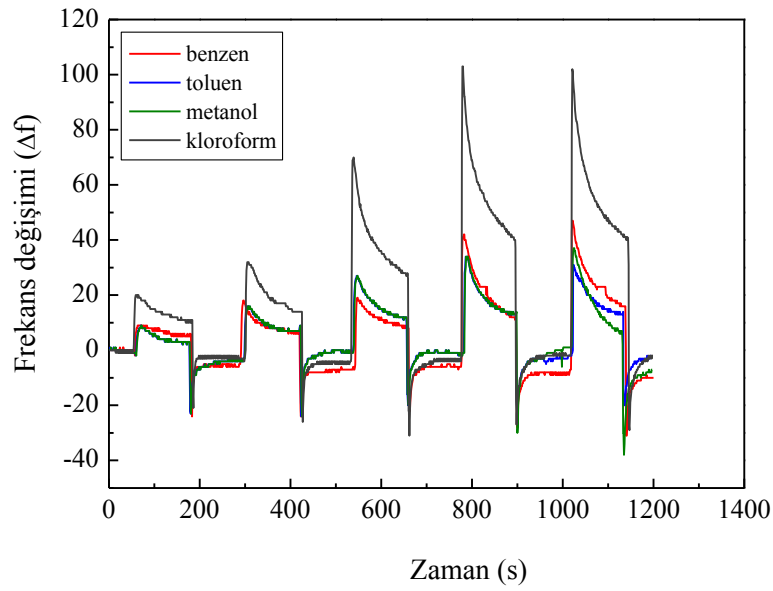
Gaz etkileşme incelemesi için LB ince film üretim teknesiyle, alttaş olarak kuartz kristal kullanılarak üretim gerçekleştirilmiştir. Porfirin maddeleri kullanılarak 12.5, 15 ve 17.5 mN m⁻¹ olmak üzere üç farklı basınçta 11 tabaka ince film üretilmiştir. Üretilen ince filmlerin Kuartz Kristal Mikrobals tekniği ile farklı derişimlerdeki benzen, toluen, metanol ve kloroform gazlarına karşı olan tepkileri incelenmiştir.



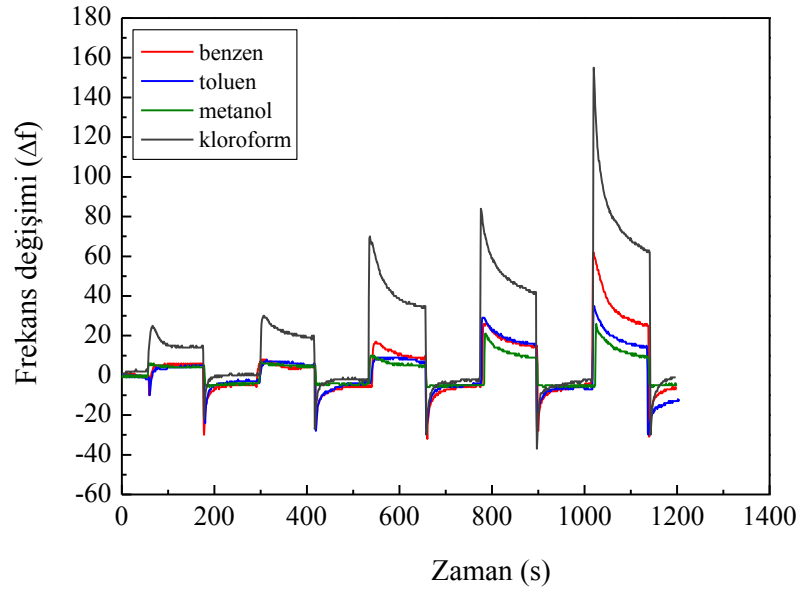
Şekil 4.6.1: İdeal kinetik çalışma grafiği

Şekil 4.6.1’de ideal kinetik çalışma grafiği verilmiştir. Gaz hücresine sırasıyla %20, %40, %60, %80 ve %100 oranlarda doymuş gaz gönderilmiş ve sonrasında bu gaz hücresine hava enjekte edilerek uzaklaştırılmıştır. İnce filmin gaz ile etkileşmesi ve gazın gaz hücresinden uzaklaştırılması süreçlerinin her ikisi için de 120 saniye süre tanınmıştır. Bu yolla ince filmlerin gazlara olan tepkileri ortama gönderilen gazların derişimlerine göre değişmesi beklenmektedir.

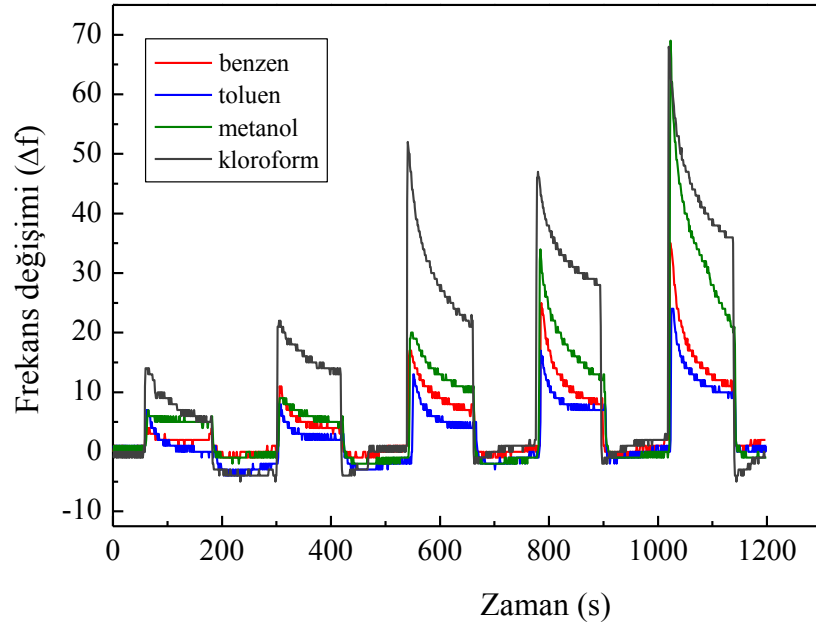
4.6.1 Kinetik Çalışma



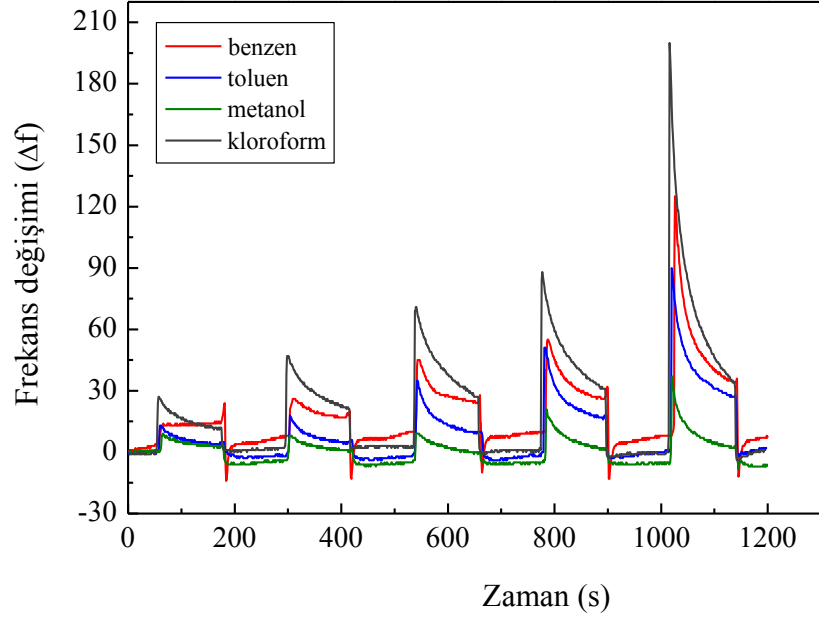
Şekil 4.6.1.1: Porp1 maddesinin 15 mN m^{-1} yüzey basıncında (II) üretilen ince filmine ait kinetik çalışma grafiği



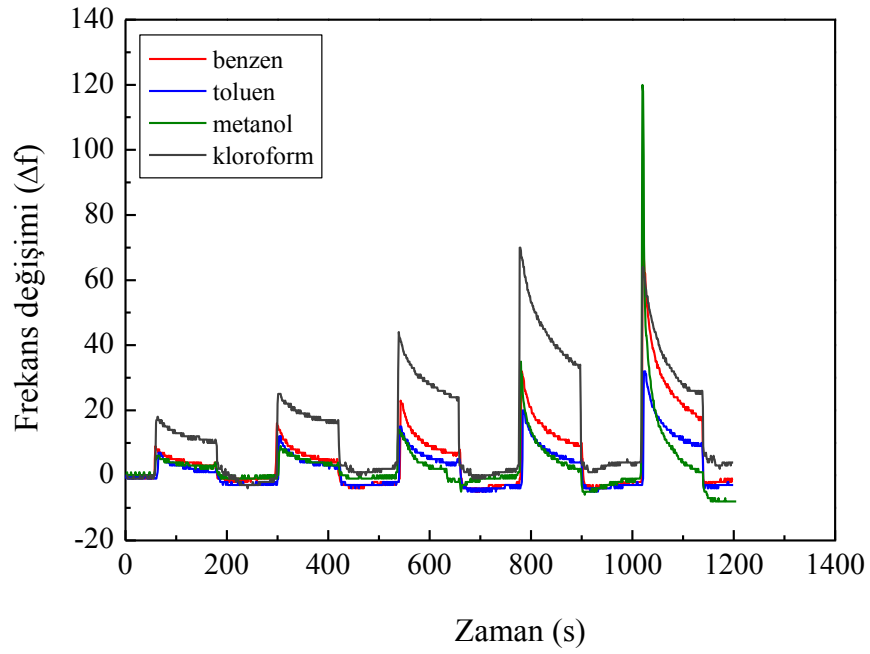
Şekil 4.6.1.2: Porp1 maddesinin 17.5 mN m^{-1} yüzey basıncında (II) üretilen ince filmine ait kinetik çalışma grafiği



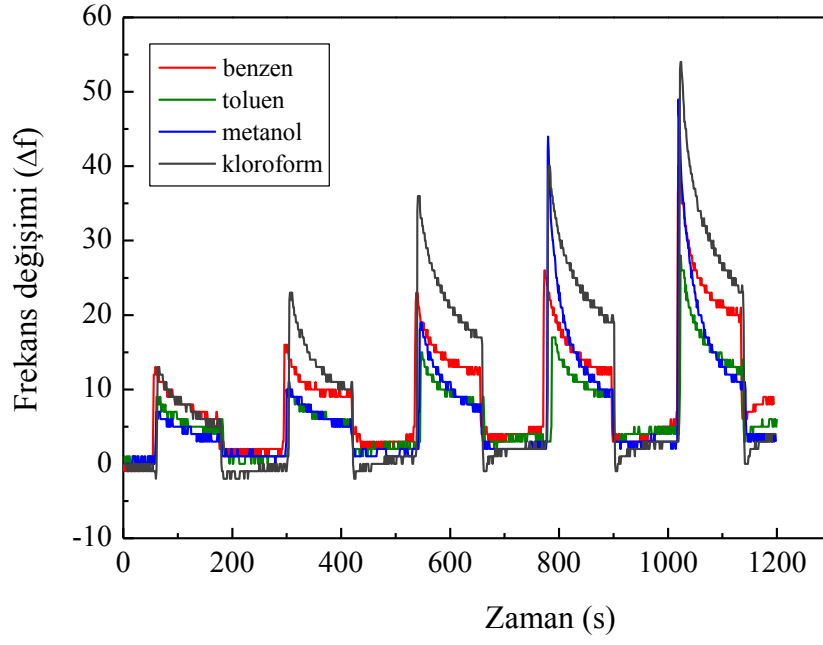
Şekil 4.6.1.3: Porp2 maddesinin 12.5 mN m^{-1} yüzey basıncında (II) üretilen ince filmine ait kinetik çalışma grafiği



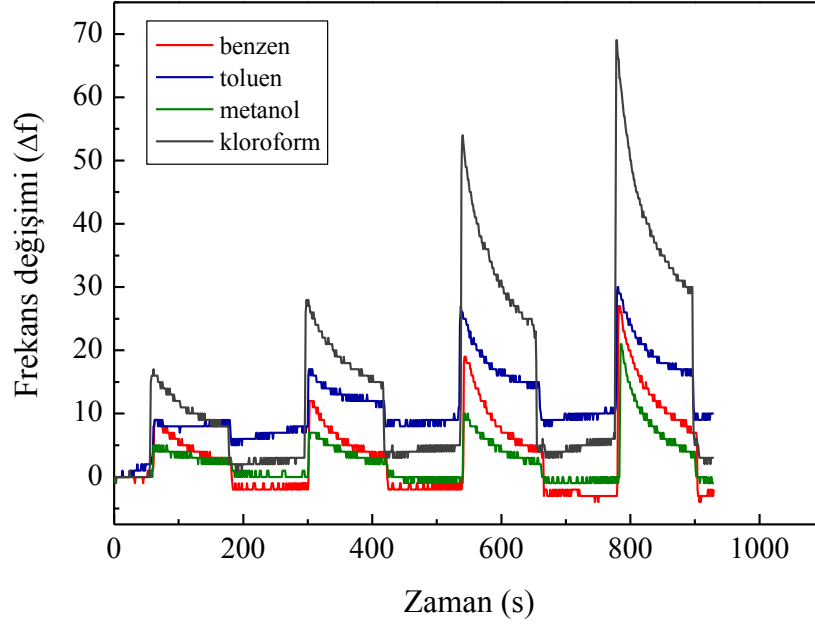
Şekil 4.6.1.4: Porp2 maddesinin 15 mN m^{-1} yüzey basıncında (II) üretilen ince filmine ait kinetik çalışma grafiği



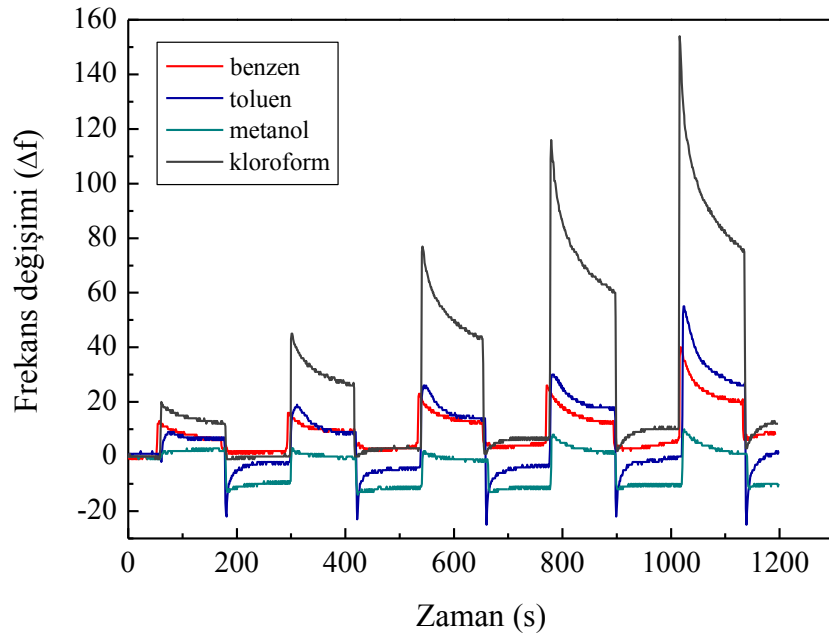
Şekil 4.6.1.5: Porp2 maddesinin 17.5 mN m^{-1} yüzey basıncında (II) üretilen ince filmine ait kinetik çalışma grafiği



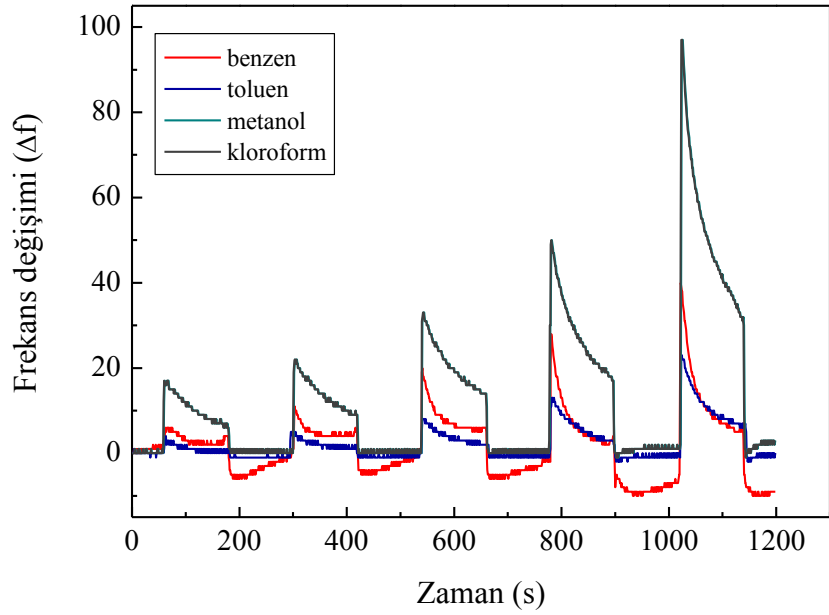
Şekil 4.6.1.6: Porp3 maddesinin 12.5 mN m^{-1} yüzey basıncında (II) üretilen ince filmine ait kinetik çalışma grafiği



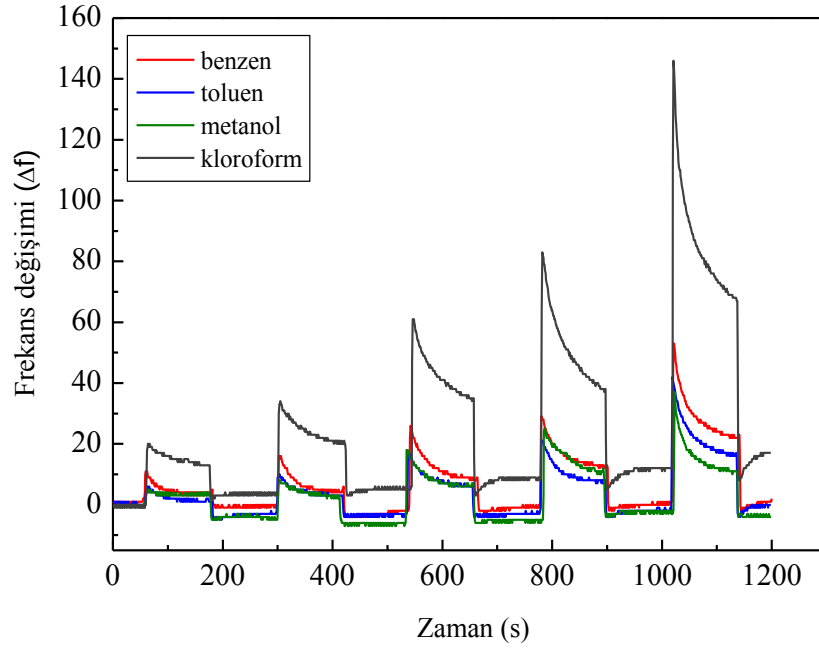
Şekil 4.6.1.7: Porp3 maddesinin 15 mN m^{-1} yüzey basıncında (II) üretilen ince filmine ait kinetik çalışma grafiği



Şekil 4.6.1.8: Porp4 maddesinin 12.5 mNm⁻¹ yüzey basıncında (II) üretilen ince filmine ait kinetik çalışma grafiği



Şekil 4.6.1.9: Porp4 maddesinin 15 mN m⁻¹ yüzey basıncında (II) üretilen ince filmine ait kinetik çalışma grafiği



Şekil 4.6.1.10: Porp4 maddesinin 17.5 mN m^{-1} yüzey basıncında (II) üretilen ince filmine ait kinetik çalışma grafiği

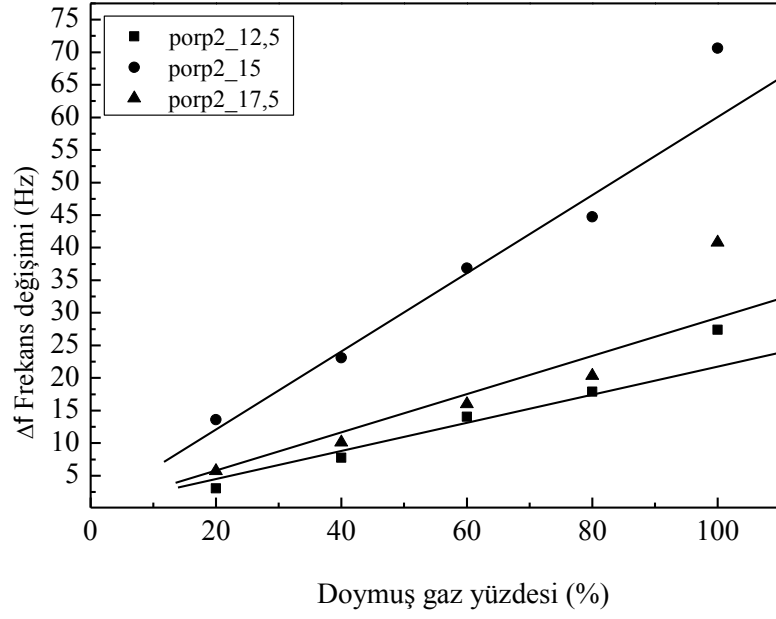
Porfirin maddesinin farklı üç basıncındaki kinetik çalışma grafikleri elde edilmiştir. Grafiklerde görüldüğü gibi farklı basınçlarda üretilen her bir ince film en fazla tepkiyi kloroform gazına karşı en az tepkiyi ise metanol ve toluen gazına karşı göstermiştir. Tablo 4.6.1.1’de benzen, toluen, metanol ve kloroform gazlarına olan tepkiler %100 doymuş buhar enjekte edilen durum için listelenmiştir.

Tablo 4.6.1.1: İnce filmlerin gazlara olan maksimum tepkileri

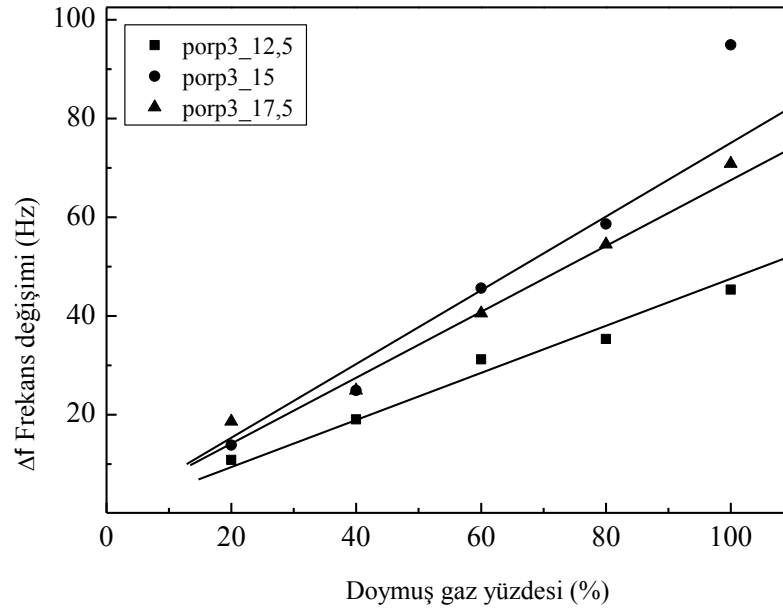
		Δf (Hz) ± 1			
		Benzen	Toluen	Metanol	Kloroform
Porp1	15 mNm ⁻¹	45	35	35	100
	17.5 mNm ⁻¹	60	30	25	130
Porp2	12.5 mNm ⁻¹	30	20	55	60
	15 mNm ⁻¹	120	75	40	160
	17.5 mNm ⁻¹	60	30	50	110
Porp3	12.5 mNm ⁻¹	35	25	45	55
	15 mNm ⁻¹	45	35	55	115
	17.5 mNm ⁻¹	20	30	20	60
Porp4	12.5 mNm ⁻¹	30	50	20	130
	15 mNm ⁻¹	40	20	90	90
	17.5 mNm ⁻¹	50	40	30	140

4.6.2 Kalibrasyon Grafikleri

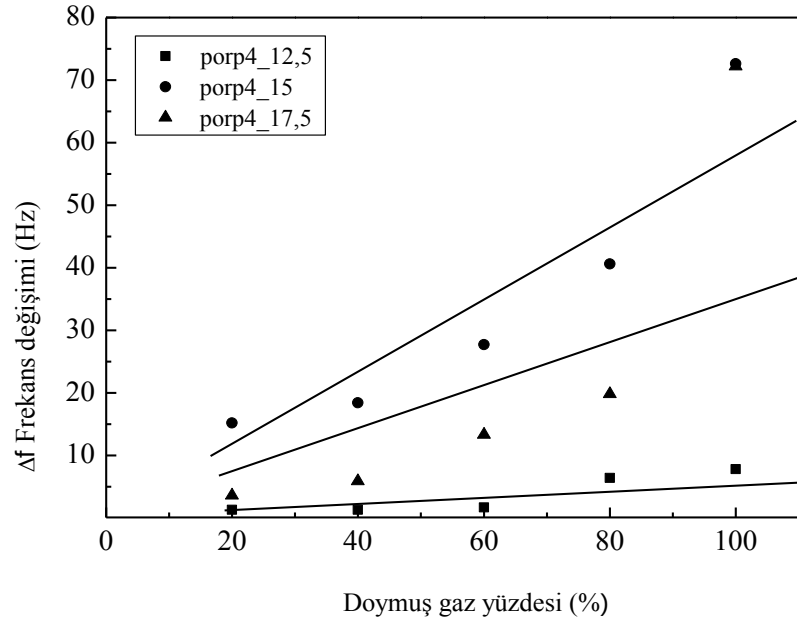
Üretilen ince filmler üzerine belirli zaman aralıklarında gönderilen farklı derişimlerdeki benzen, tolue, metanol ve kloroform gazlarına olan tepkileri incelenmiş ve kinetik çalışma grafikleri elde edilmiştir. Elde edilen grafikler yardımıyla üretilen ince filmlerin farklı derişimlerde olan bu gazlara tepkilerinin maksimum değeri belirlenmiştir. Belirlenen bu değeri derişimdeki artışa bağı olarak doğru orantılı artması beklenir. Şekil 4.6.2.1 - Şekil 4.6.2.4 ile verilen kalibrasyon grafiklerinde bu doğru orantılı ilişki gözlenmektedir.



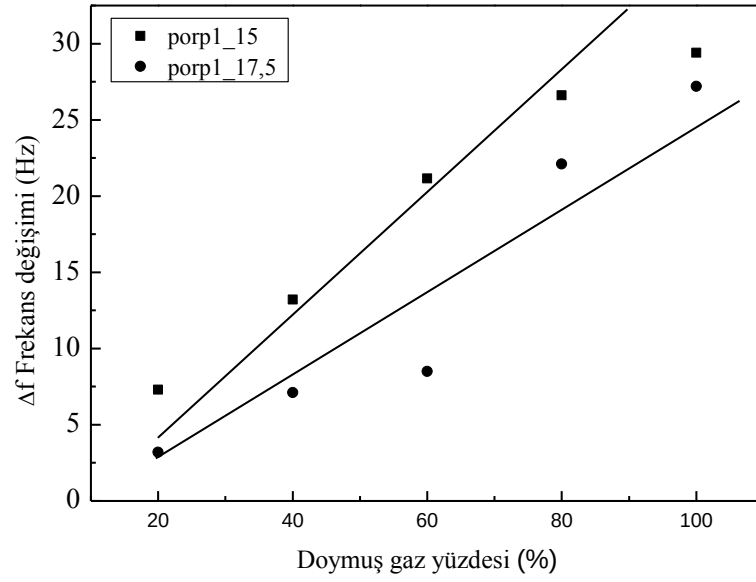
Şekil 4.6.2.1: Porp2 maddesinin benzen ile etkileşmesine ait kalibrasyon grafiği



Şekil 4.6.2.2: Porp3 maddesinin kloroform ile etkileşmesine ait kalibrasyon grafiği



Şekil 4.6.2.3: Porp4 maddesinin metanol ile etkileşmesine ait kalibrasyon grafiği



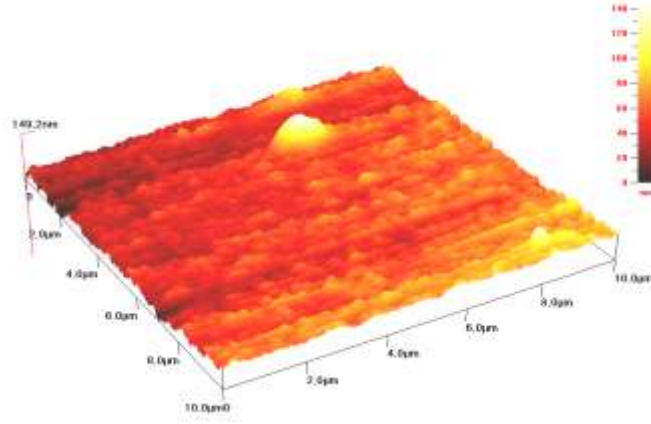
Şekil 4.6.2.4: Porp1 maddesinin toluen ile etkileşmesine ait kalibrasyon grafiği

Kalibrasyon grafiklerinde görüldüğü gibi üretilen ince filmlerin her biri için, ince filmlerin farklı derişimlerde ortama gönderilen gazlara olan tepkisi gazların derişimlerine göre doğrusal olarak artmaktadır.

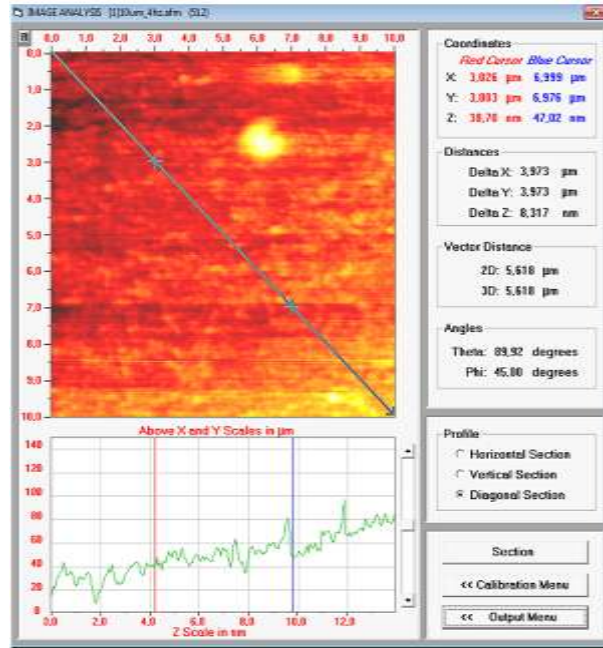
4.7 AFM Sonuçları

Porfirin maddesi ile 12.5, 15 ve 17.5 mN m⁻¹ yüzey basınçlarında cam yüzey üzerine üretilen 11 tabaka ince filmin yüzey alanları Atomik Kuvvet Mikroskobu ile analiz edilerek yüzey özellikleri hakkında bilgi edinilmiştir.

4.7.1 Yüzey ölçümleri

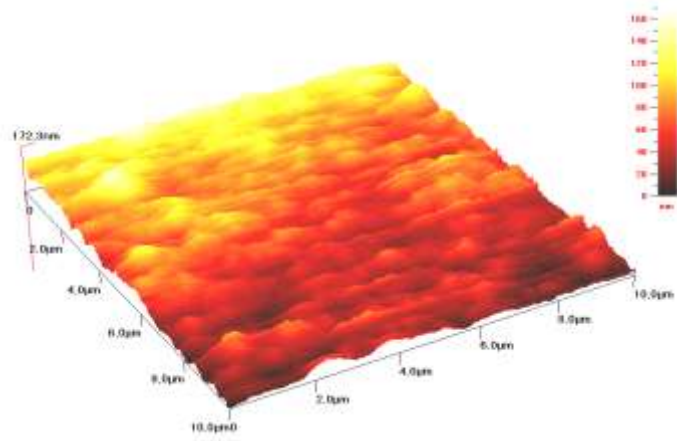


(a)

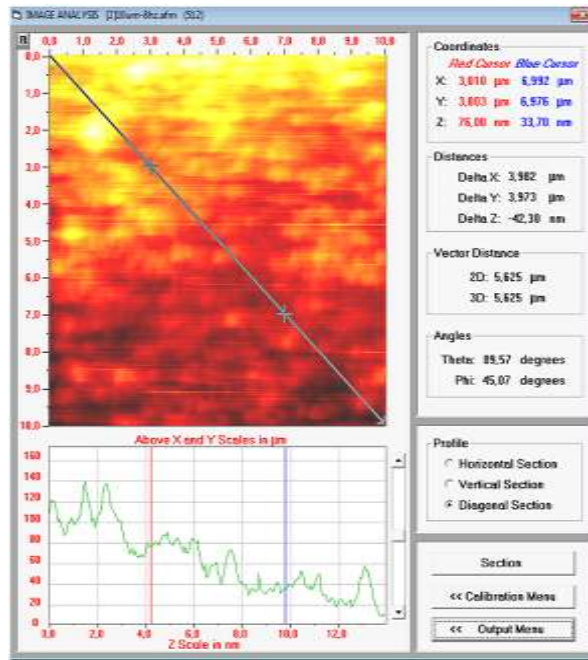


(b)

Şekil 4.7.1.1: Porp1 maddesinin 15 mN m^{-1} basıncındaki (a) üç boyutlu AFM görüntüsü (b) iki boyutlu AFM görüntüsü ve yükseklik diyagramı

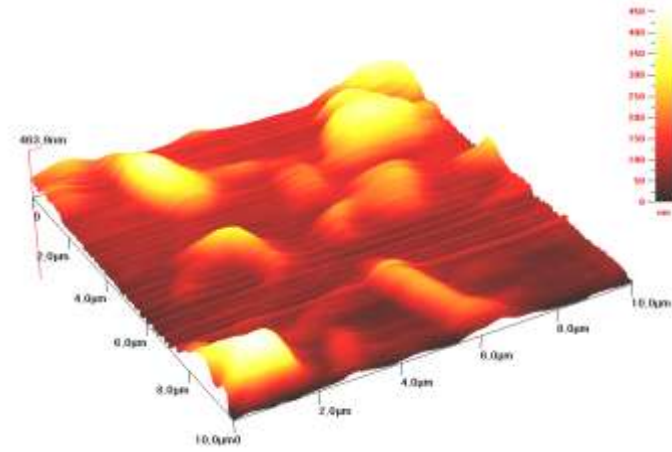


(a)

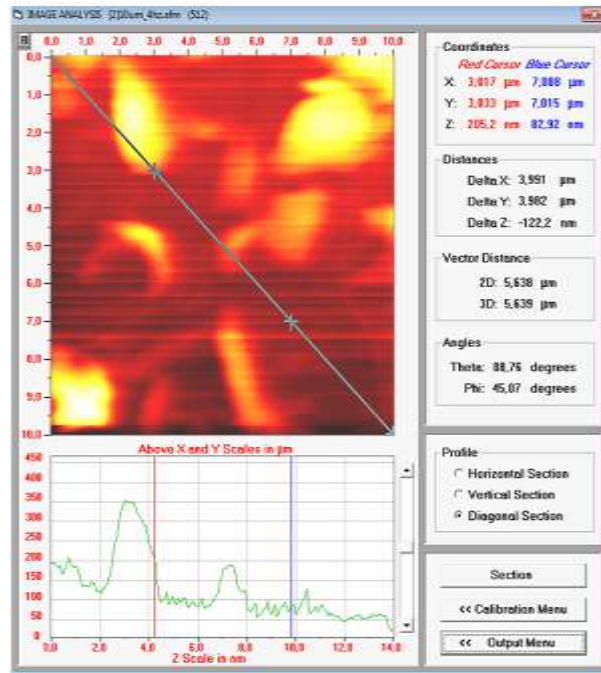


(b)

Şekil 4.7.1.2: Porp1 maddesinin 17.5 mN m^{-1} basıncındaki (a) üç boyutlu AFM görüntüsü (b) iki boyutlu AFM görüntüsü ve yükseklik diyagramı

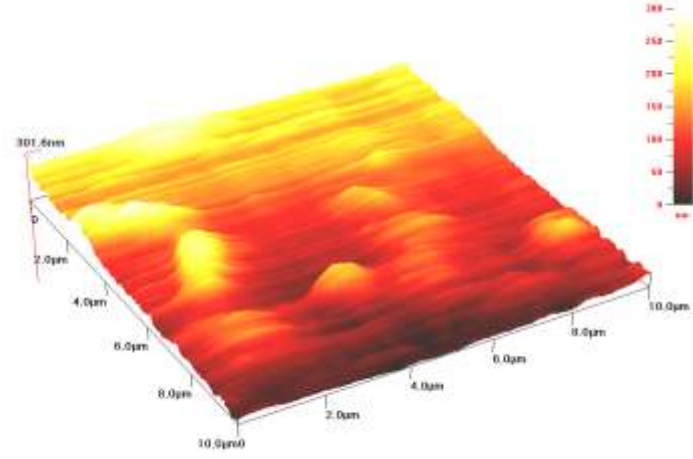


(a)

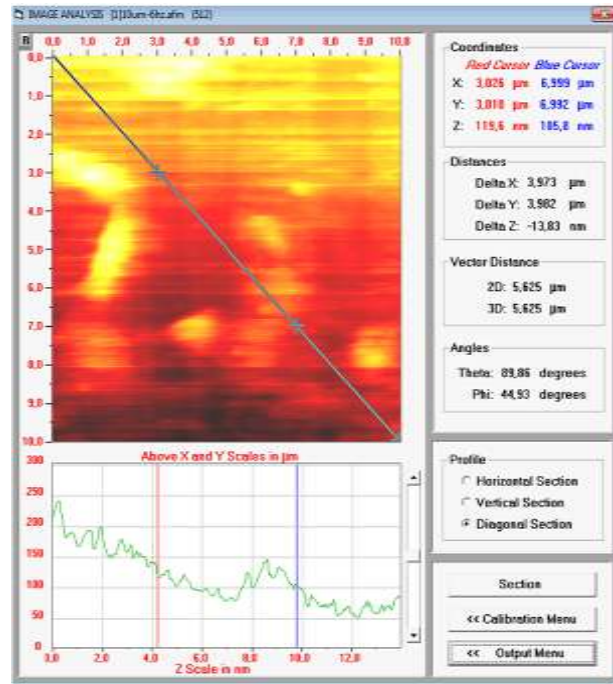


(b)

Şekil 4.7.1.3: Porp2 maddesinin 12.5 mN m^{-1} basıncındaki (a) üç boyutlu AFM görüntüsü (b) iki boyutlu AFM görüntüsü ve yükseklik diyagramı

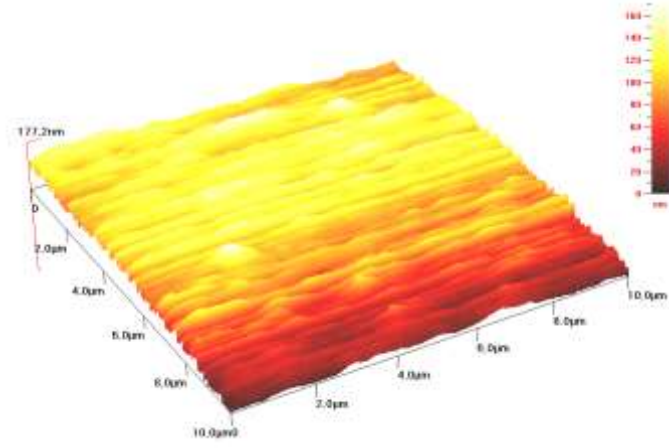


(a)

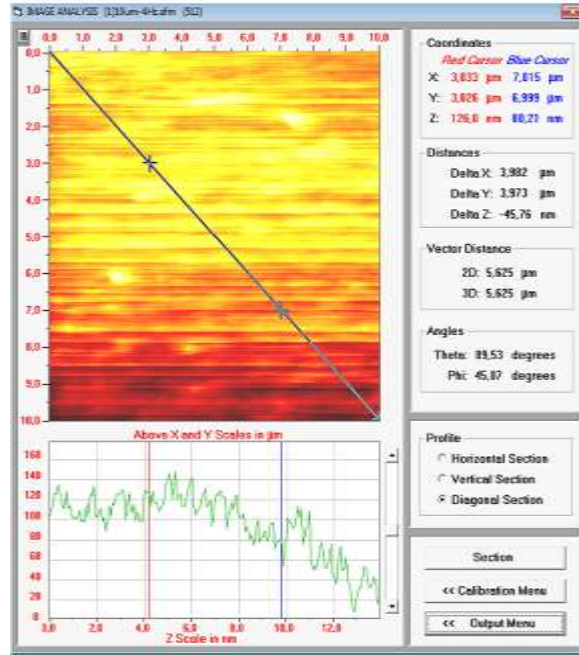


(b)

Şekil 4.7.1.4: Porp2 maddesinin 15 mN m^{-1} basıncındaki (a) üç boyutlu AFM görüntüsü (b) iki boyutlu AFM görüntüsü ve yükseklik diyagramı

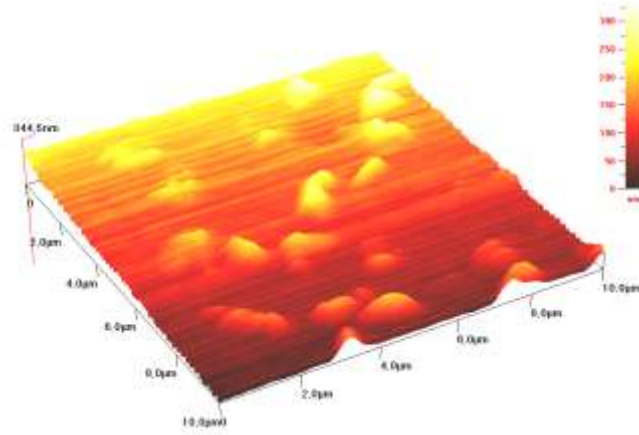


(a)

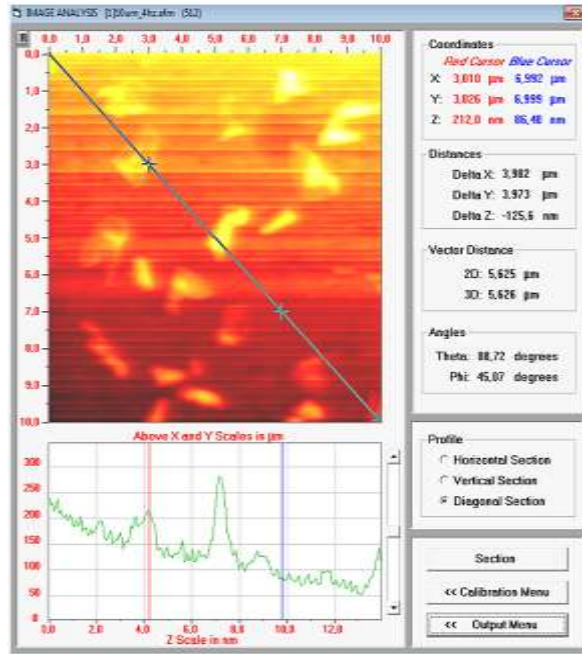


(b)

Şekil 4.7.1.5: Porp2 maddesinin 17.5 mN m^{-1} basıncındaki (a) üç boyutlu AFM görüntüsü (b) iki boyutlu AFM görüntüsü ve yükseklik diyagramı

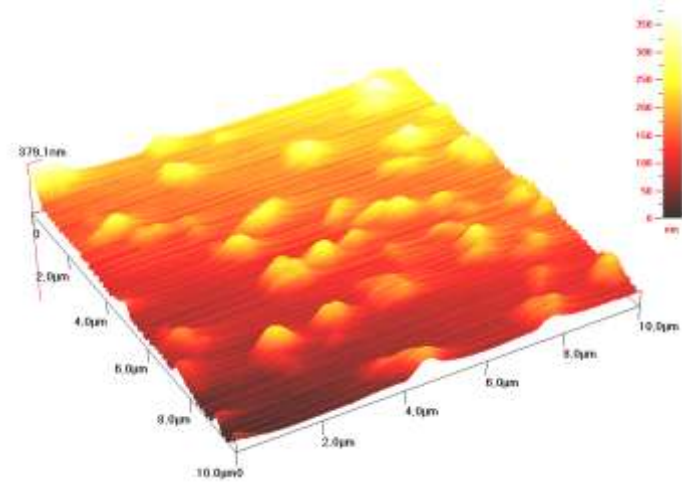


(a)

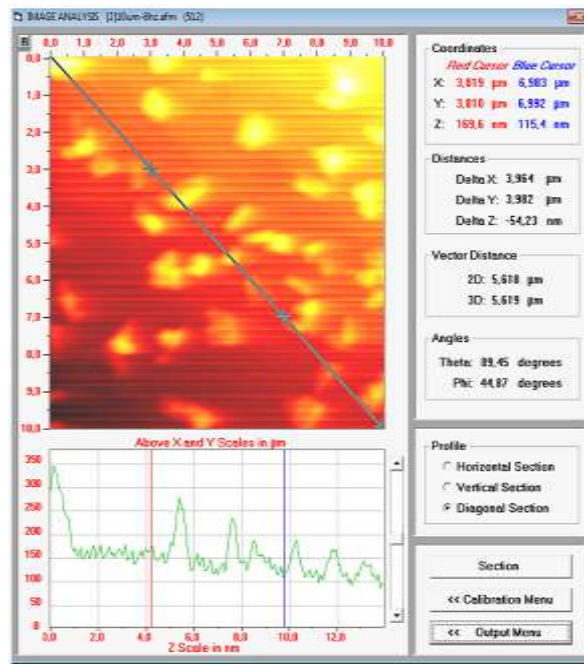


(b)

Şekil 4.7.1.6: Porp3 maddesinin 12.5 mN m^{-1} basıncındaki (a) üç boyutlu AFM görüntüsü (b) iki boyutlu AFM görüntüsü ve yükseklik diyagramı

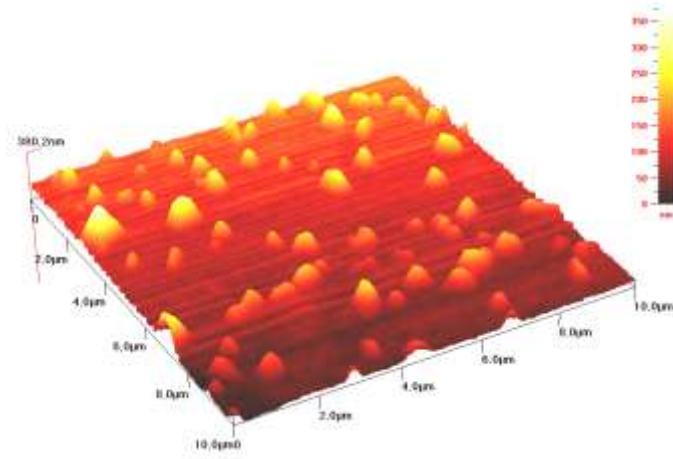


(a)

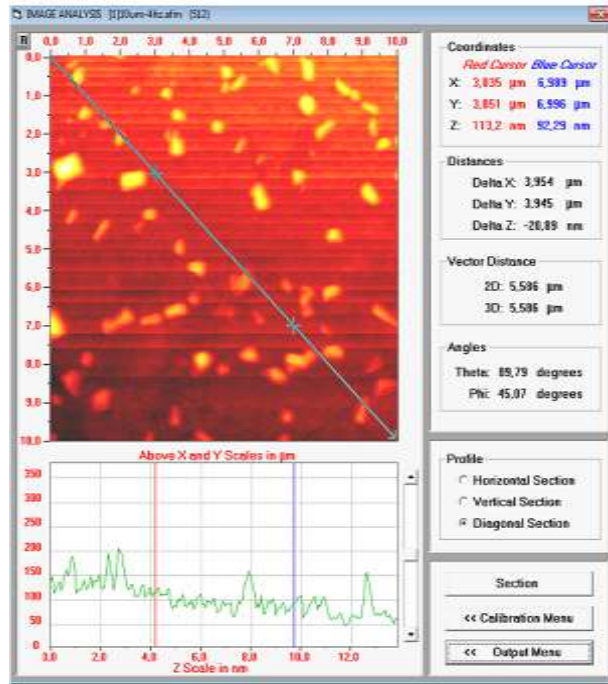


(b)

Şekil 4.7.1.7: Porp3 maddesinin 15 mN m^{-1} basıncındaki (a) üç boyutlu AFM görüntüsü (b) iki boyutlu AFM görüntüsü ve yükseklik diyagramı

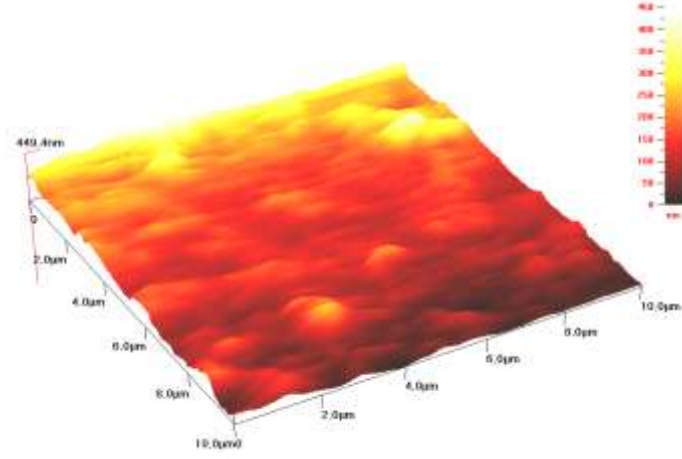


(a)

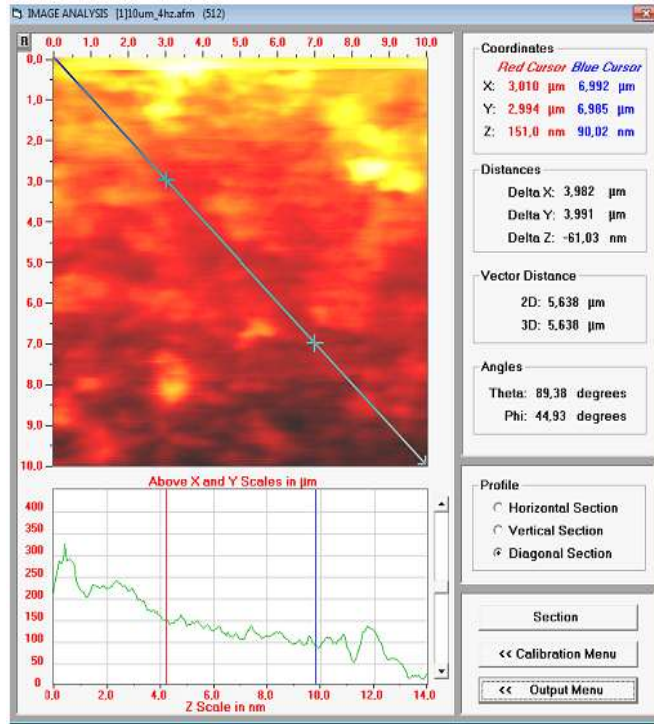


(b)

Şekil 4.7.1.8: Porp3 maddesinin 17.5 mN m^{-1} basıncındaki (a) üç boyutlu AFM görüntüsü (b) iki boyutlu AFM görüntüsü ve yükseklik diyagramı

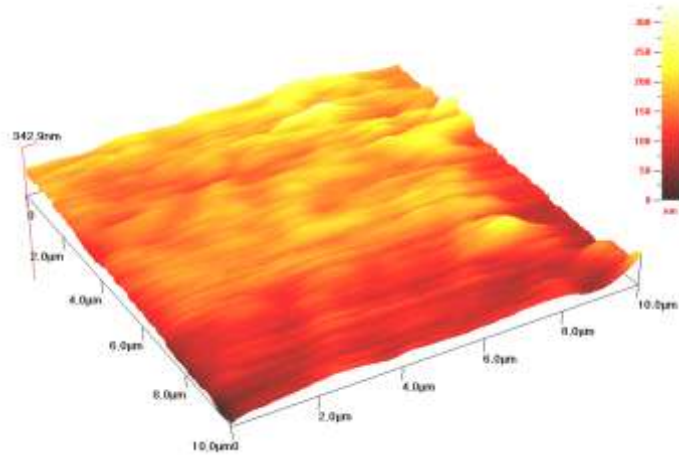


(a)

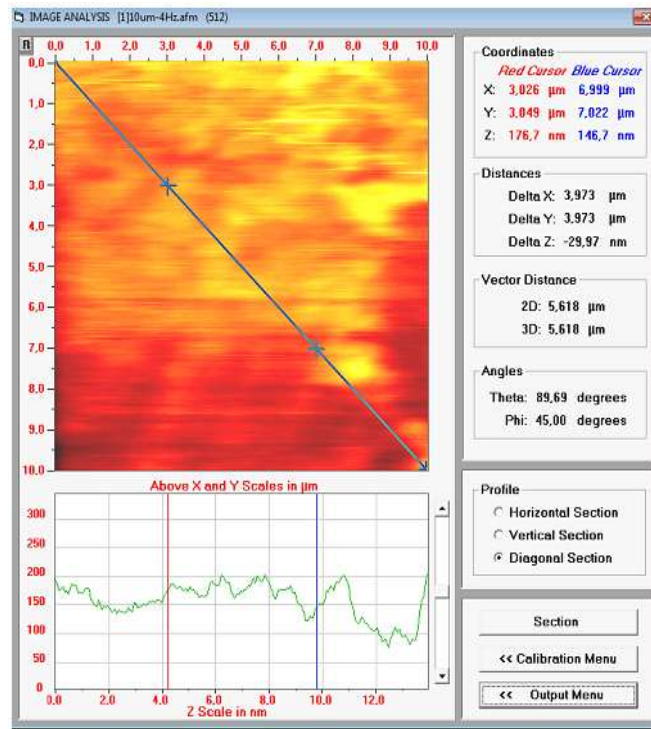


(b)

Şekil 4.7.1.9: Porp4 maddesinin 12.5 mN m^{-1} basıncındaki (a) üç boyutlu AFM görüntüsü (b) iki boyutlu AFM görüntüsü ve yükseklik diyagramı

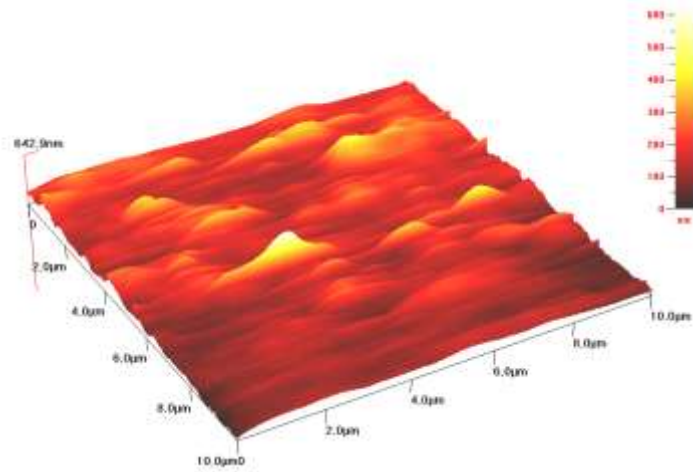


(a)

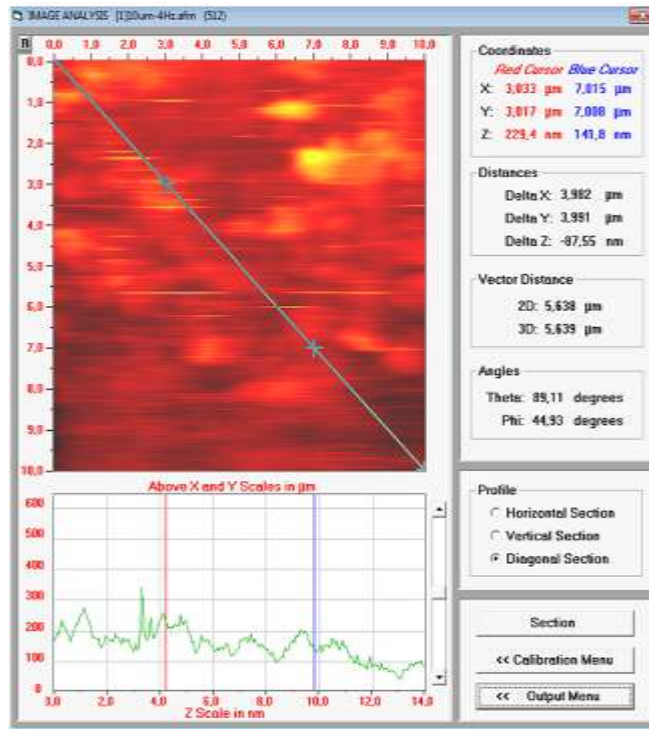


(b)

Şekil 4.7.1.10: Porp4 maddesinin 15 mN m^{-1} basıncındaki (a) üç boyutlu AFM görüntüsü (b) iki boyutlu AFM görüntüsü ve yükseklik diyagramı



(a)



(b)

Şekil 4.7.1.11: Porp4 maddesinin 17.5 mN m^{-1} basıncındaki (a) üç boyutlu AFM görüntüsü (b) iki boyutlu AFM görüntüsü ve yükseklik diyagramı

Porfirin maddelerinin AFM görüntüleri Şekil 4.7.1.1 - Şekil 4.7.1.11 ile verilmiştir. Üç boyutlu AFM sonuçlarından görüldüğü üzere filmlerin yüzeyi üzerinde dağılmış molekül gruplarından oluşan küçük tepecikler bulunmaktadır. Her bir ince film için artan yüzey basınç üretim değeri ile bu molekül gruplarının sayısının arttığı gözlenmektedir. İki boyutlu AFM sonuçlarında ise bu tepeciklerin ortalama olarak yükseklik değerleri verilmiştir.

4.7.2 AFM Görüntü Analiz Sonuçları

AFM görüntüleri SPIP analiz programı ile incelenmiş ve Tablo 4.7.2.1’de elde edilen sayısal bilgiler özetlenmiştir.

Tablo 4.7.2.1: Porp1, Porp2, Porp3 ve Porp4 ince filmlerinin SPIP analiz sonuçları

İnce film	Üretim basıncı (mN m ⁻¹)	Taranan yüzey alanı			
		40µm x 40 µm		10µm x 10 µm	
		SDR (%)	Sq (nm)	SDR (%)	Sq (nm)
Porp1	15	0.46	179.5	9.49	15.94
	17.5	0.303	233.2	1.86	30.81
Porp2	12.5	1.27	215.3	0.341	84.59
	15	2.63	205.4	2.40	57.59
	17.5	0.84	259.8	0.457	30.58
	12.5	1.17	231.9	6.5	57.13
Porp3	15	2.05	200.6	7.59	54.96
	17.5	1.445	208.4	5.77	45.70
	12.5	1.93	204.8	3.6	76.87
Porp4	15	2.32	204.6	15.72	41.06
	17.5	2.12	195.6	26.1	55.59

Gaz algılayıcı çalışmalarında ince filmler ile gaz molekülleri arasındaki etkileşmenin nedeni daha önce bazı çalışmalarda araştırılmıştır [36,37]. Etkileşmenin ilki yüzey, ikincisi ise ince filmin derinliklerine nüfuz etme olmak üzere iki aşamalı gerçekleştiği düşünülmektedir [38,39]. Bu durumda ince filmin kalınlığı ve yüzey özellikleri gaz etkileşme özelliklerinin anlaşılabilmesi açısından önem kazanmaktadır. Bu çalışmada ince filmlerin kalınlıkları tabaka sayılarını eşitlemek suretiyle sabit tutularak gaz molekülleri ile ince filmin yüzeyinde gerçekleşen etkileşmenin karakteri anlaşılmaya çalışılmıştır.

Bu bakış açısıyla incelendiğinde Tablo 4.7.2.1’de görüldüğü gibi yüzey alanı en geniş olan ince filmlerin Porp1, Porp2 ve Porp3 ince filmleri için yüzey basıncı 15 mN m^{-1} iken üretilen ve Porp4 ince filmi için yüzey basıncı 17.5 mN m^{-1} iken üretilen ince filmler olduğu saptanmıştır. Bu durum gaz etkileşme özellikleri ile yüzey özelliklerinin kıyaslanması için Tablo 4.6.1.1 ile karşılaştırıldığında yüzey alanı geniş olan ince filmlerin gazlara olan tepkilerinin de yüksek olduğu gözlenmiştir.

5 SONUÇ

LB ince film üretimi için Alternate Layer Nima 622 model tekne kullanılmıştır. Üretim için kullanılacak porfirin maddelerinin çözücü ile çözeltileri hazırlanarak LB ince film üretim teknesi ile ince film üretimi gerçekleştirilmiştir.

Porfirin moleküllerinin su yüzeyindeki davranışlarını inceleyebilmek için izoterm grafikleri elde edilmiştir. İzoterm grafikleri ile her dört madde için de katı faz aralıkları belirlenmiş ve üretim için uygun yüzey basınç değerleri bulunmuştur. Her dört madde için de üretimin gerçekleşeceği basınç değerleri 12.5 mN m^{-1} , 15 mN m^{-1} ve 17.5 mN m^{-1} olarak belirlenmiştir.

Basınç değerlerinin belirlenmesi ile Y-Tipi ince film üretimi cam ve kuartz kristal olmak üzere iki farklı alttaş kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Her dört madde için sabit olarak belirlenen 11 tabaka ince film üretimi izoterm grafiği ile belirlenen farklı üç basınç değerinde gerçekleştirilmiştir. Cam yüzey üzerine üretilen ince filmler UV görünür bölge spektrofotometresi ve AFM için kullanılırken kuartz kristal üzerine transfer edilen ince filmler ise gaz etkileşme özelliklerinin incelenmesi için kullanılmıştır.

Cam yüzey üzerine üretilen ince filmlerin üretim kalitesinin belirlenmesi amacı ile UV Görünür Bölge Spektrofotometresi kullanılmıştır. Sırasıyla 12.5 mN m^{-1} , 15 mN m^{-1} ve 17.5 mN m^{-1} basınçlarında üretilen Porp1, Porp2, Porp3 ve Porp4 maddelerine ait UV spektrumları Şekil 4.5.1, Şekil 4.5.2, Şekil 4.5.3 ve Şekil 4.5.4’de verilmiştir. Her bir madde için farklı basınçlarda üretilen ince filmlerin elde edilen UV spektrumlarında 400 nm dalga boyunda maksimum soğurma görülmüştür. Bu sonuç her bir madde için farklı yüzey basınçlarında üretimin gerçekleştirildiğini göstermektedir.

İnce film üretimi kuartz kristal üzerine gerçekleştirilerek kinetik çalışma yapılmıştır. Porp1, Porp2, Porp3 ve Porp4 maddelerinin 12.5 mN m^{-1} , 15 mN m^{-1} ve 17.5 mN m^{-1} yüzey basınçlarında üretilen ince filmler farklı konsantrasyonlarda benzen, metanol, toluen ve kloroform gazlarına maruz bırakılmışlardır. Bu gazlara maruz bırakılan ince filmlerin her biri gazlarla etkileşme durumunda rezonans frekansı değişimi ile tepki göstermiştir. En yüksek tepki kloroform gazına karşı gözlemlenmiştir.

Üretilen ince filmlerin farklı konsantrasyonlarda verilen benzen, toluen, metanol ve kloroform gazlarına olan tepkileri kinetik çalışma grafiğinin yanı sıra kalibrasyon grafikleri ile de incelenmektedir. Kalibrasyon grafikleri sonucunda üretilen ince filmlerin ortama gönderilen gazlara olan tepkisinin gazların derişimleriyle doğrusal olarak arttığı gözlemlenmiştir.

Cam yüzeyi üzerine üretilen 11 tabaka ince filmlerin Atomik Kuvvet Mikroskobu ile yüzey görüntüleri elde edilmiştir. Elde edilen bu görüntüler her bir maddenin farklı üç basıncında üretilen ince filmler için incelenmiştir. Elde edilen yüzey görüntülerinde ince filmlerin yüzeyine rastgele dağılmış molekül grupları ufak tepecikler şeklinde gözlemlenmiştir.

Gaz etkileşme özelliklerinin nedenlerine ilişkin günümüze kadar gelen çalışmalar ince filmlerin yüzey özelliklerinin gaz etkileşme özelliklerine etkisi olduğunu kanıtlamıştır. Bu çalışmada bu ilişkinin araştırılması temel hedef olarak saptanmıştır. Bu nedenle AFM görüntüleri SPIP programı ile analiz edilerek gaz etkileşme verileri ile kıyaslanmıştır.

Elde edilen AFM görüntüleri SPIP yöntemi ile analiz edilerek elde edilen sonuçlar Tablo 4.7.2.1’de verilmiştir. Yüzey alanı en geniş olan ince filmlerin porp1, porp2 ve porp3 ince filmleri için yüzey basıncı 15 mN m^{-1} iken üretilen ve porp4 ince filmi için yüzey basıncı 17.5 mN m^{-1} iken üretilen ince filmler olduğu saptanmıştır. Yüzey özellikleri ile gaz etkileşme özellikleri arasında ilişki olup olmadığının anlaşılabilmesi için SPIP ile elde edilen veriler QCM sonuçları ile kıyaslanmıştır. Tablo 4.6.1.1 ile verilen gaz etkileşme verileri yüzey alanı geniş

olan bu ince filmlerin gazlara olan tepkilerinin de diğer ince filmlere göre yüksek olduğunu işaret etmektedir.

Sonuç olarak bu çalışmada daha önce birçok araştırmacı tarafından önerildiği gibi gaz ile ince film maddelerinin etkileşmesinde yüzey özelliklerinin rolü bir kez daha kanıtlanmıştır. Yüzey alanının artması ile artan gaz etkileşme tepkisi gaz ile ince filmin yüzeyinde baskın bir etkileşme olduğu sonucunu doğurmaktadır.

KAYNAKÇA

- [1] <http://www.merriam-webster.com/dictionary/pollution>, (2010)
- [2] Uzunoğlu, T., II-IV Yarıiletken Nanoparçacık İçeren Organik Langmuir-Blodgett İnce Filmlerin Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara, (2008)
- [3] <http://www.ksvlttd.com/content/index/keylbfilm> , (2010)
- [4] Richardson, T. H., Functional Organic and Polymeric Materials, John Wiley & Sons, Sheffield, (2000)
- [5] Goss, K. U. and R. P. Schwarzenbach, Rules of Thumb for Assessing Equilibrium Partitioning of Organic Compounds: Successes and Pitfall, Journal of Chemical Education 80(4): 450-455, (2003)
- [6] Çapan R., Başaran İ., Richardson T.H., Lacey D., Materials Science and Engineering, Vol. 22, 245-239, (2002)
- [7] Petty M. C., Film deposition, Langmuir Blodgett Films, Cambridge University Press, Cambridge, (1996)
- [8] Evyapan M., Organik Gaz Sensörlerinin Langmuir Blodgett İnce Film Tekniği İle İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Balıkesir, (2005)
- [9] Çapan, İ., Kendiliğinden Yığılma Ve Dönel Kaplama Yöntemleri İle Üretilen Organik İnce Filmlerin Gaz Algılayıcı Özelliklerinin Belirlenmesi, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Balıkesir, (2008)
- [10] Ulman A. Langmuir-Blodgett Films, An Introduction to Ultrathin Organic Films From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly, Academic Press Inc, San Diego, (1991)

- [11] Alp İ., Langmuir-Blodgett (LB) İnce Filmlerin Pyroelektrik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Fizik Bölümü, Balıkesir Üniversitesi, (2004)
- [12] Holler F. J., Skoog D. A., Crouch S. R., Principles of Instrumental Analysis (6th ed.), Cengage Learning, (2007), p. 9-10
- [13] <http://en.wikipedia.org/wiki/Piezoelectricity>
- [14] Shen, D., Kang, Q., Wang, Y., Hu, Q., Du, J., New Cut Angle Quartz Crystal Microbalance With Low Frequency-Temperature Coefficients in an Aqueous Phase, Talanta 76, (2008) 803-808
- [15] Kang K. H., Kim D. K., Kim J. M., Jung S. B., Chang J. S., Kwon Y. S., Sensörs and Actuators, B77, 293-296, (2001)
- [16] Kanazava K., Cho N. J., Quartz Crystal Microbalance as a Sensor to Characterize Macromolecular Assembly Dynamics, Journal of Sensors, (2009)
- [17] Erdem Z., Gürgen F., Ebeoğlu M. A., Taşaltın C., Öztürk Z. Z., Kuartz Krstal Mikrobalsan Algılayıcı Dizisi Sinyalleri İçin Öznitelik Çıkarma, (2001)
- [18] Nakamura K., Nakamoto T., Moriizumi T., Sensors and Actuators, B61, 6-11, (1999)
- [19] Apaydın, F., Magnetik Rezonans, Hacettepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Ankara, Ders Kitapları No: 3, (1996)
- [20] Petty M.C., Monolayer Materials, Langmuir-Blodgett films, Cambridge University Press, Cambridge, (1996)
- [21] Yıldız, A., Genç, Ö., Bektaş, S., Enstrümantal Analiz Yöntemleri, Hacettepe Üni. Yayınları, A-64, (1997)
- [22] Erdik, E., Organik kimyada spektroskopik yöntemler, Gazi kitapevi, Ankara, (1998)
- [23] Haliza Abd. Majid W., Pyroelectric Activity in Cyclic and Linear Polysilozane Langmuir-Blodgett Films, PhD. Thesis, Department of Physics, University of Sheffield, (1994)

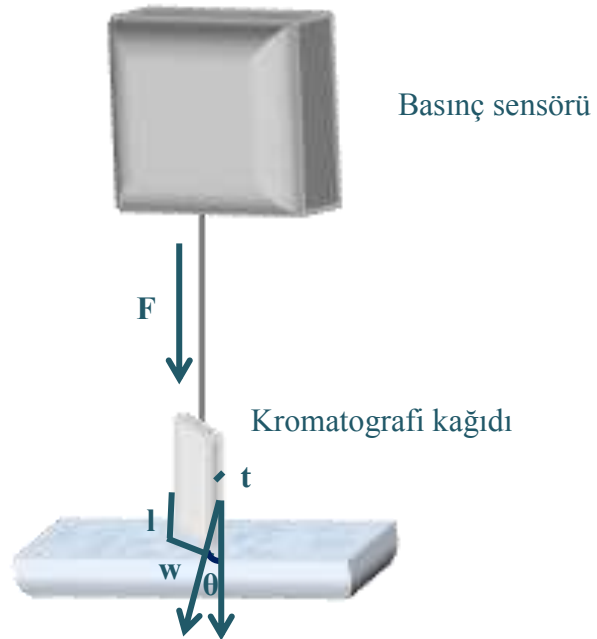
- [24] www.fizik.itu.edu.tr/mfl/mfl_foy/06absrb_spektroskopisi.doc, (19.05.2010)
- [25] VParry D.A., Sallah M.M., Miller L.S., Peterson I.R. and Hollyoak R., *Supramolecular Science*, 4, 427-435, (1997)
- [26] Miura Y.F., Kurashige Y., Hirano Y., Kawata J., Sugi M., *Thin Solid Films*, 327-329, 443-445, (1998)
- [27] Heriot, S.Y., Zhang H-L., Evans, S.D., "Multilayers of 4-methylbenzenethiol functionalized gold nanoparticles fabricated by Langmuir-Blodgett and Langmuir-Schaefer deposition", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, accepted 4 December 2005
- [28] http://en.wikipedia.org/wiki/Atomic_force_microscopy , (2010)
- [29] Çubukçu H.E., Atomik Kuvvet Mikroskobu tasarımı, imalatı ve biyosensör olarak modifikasyonu, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, (2005)
- [30] Çınar, M. O., Ülgen, Ş. D., Çubukçu, E., Koçum, İ. Ç., Molekül Algılama Amaçlı Atomik Kuvvet Mikroskobu Tasarımı ve Üretilmesi, Biyomedikal Mühendisliği Ulusal Toplantısı, İstanbul, (2005)
- [31] Altınışik, M., Porfirinler: Yapıları, Sınıflandırılmaları Ve Genel Özellikleri, Sunum. Adnan Menderes Üniversitesi Tıp Fakültesi Biyokimya Anabilim Dalı, Aydın, (2009)
- [32] <http://en.wikipedia.org/wiki/Porphyrin>
- [33] www.mustafaaltinisik.org.uk/89-1-11.pdf
- [34] Ulman, A., *An Introduction to Ultrathin Organic Film From Langmuir Blodgett to Self Assembly*, Academic Press, New York, (1991)
- [34] Li, X., Xu, W., Itoh, T., Ikehata, A., Zhao, B., Li, B., Ozaki, Y., Effect of a Central Metal on the Organization of 5,10,15,20-tetra-(p-chlorophenyl)-rare Earth Porphyrin Hydroxyl Compound at the Air\Water Interface and in Langmuir Blodgett Films, *J. Colloid Interface Sci.*, 284, (2005)

- [35] Pavinatto f. J., Gameiro Jr., A.F., Hidalgo, A. A., Dinelli, L. R., Romualdo, L. L., Batista, A.A., Barbosa Neto, N. M., Ferreira, M., Oliveira Jr., O. N., Langmuir and Langmuir Blodgett (LB) Films of Tetrapyrrolyl Metalloporphyrins, Appl. Surf.Sci., 254, (2008)
- [36] Richardson, T. H., Dooling, C. M., Jones, L. T., Brook, R. A., Development and Optimization of Porphyrin Gas Sensing LB Films, Advances in Colloid and Interface Science, 116, (2005) 81-96
- [37] Çapan, İ., Tarımcı, Ç., Çapan, R., Fabrication of Langmuir blodgett Thin Films of Porphyrin and Investigation on Their Gas Sensing Properties, Sensors and Actuators, B, (2010) 126-130
- [38] Akrajas, A. U., Salleh, M. M., Yahaya, M., Self Assembly Monolayer of Cepper(II) meso-tetra(4-sulfonatophenyl)Porphyrin as an Optical Gas Sensor, Sensors and Actuators, B, 101, (2004) 231-235
- [39] Brittle, S. A., Richardson, T. H., Hutchinson, J., Hunter, C. A., Comparing Zinc andManganese Porphyrin LB Films as Amine Vapour Sensing Materials, Collo,d adn Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 321, (2008) 29-33

EKLER

Ek A: WILHEMLY PLATE TEKNİĞİ

Wilhemly Plate tekniği yöntemi ile yaklaşık $10^{-3} \text{ mN m}^{-1}$ mertebesinde yüzey basıncı ölçülebilmektedir [7]. Bu durum Şekil 2.4.1.1’de kromatografi kağıdı üzerine etki eden kuvvetler ile birlikte gösterilmektedir [8].



Şekil A.1: Wilhemly Plate tekniği

Yoğunluğu ρ_w , boyutları w , l ve t olan kromatografi kağıdı ρ_L yoğunluğundaki sıvı içerisine h derinliğinde batırıldığında Şekil A1'de gösterildiği gibi etki eden F kuvveti,

$$F = \rho_w g w l t + 2\gamma(t + w)\cos\theta - \rho_L g t w h \quad (A.1)$$

eşitliği ile hesaplanır.

Sıvının yüzey gerilimi γ , yerçekimi ivmesi g , sıvı ile kromatografi kağıdı arasındaki temas açısı θ ile gösterilmektedir. Kuvvetteki değişim ΔF , yüzey gerilimindeki değişim $\Delta\gamma$ ile gösterilirse bu iki büyüklük arasındaki ilişki;

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

şeklindedir.

Yüzey gerilimindeki değişiklik ise; γ' saf suyun 20° deki yüzey gerilim değeri olmak üzere

$$\Delta\gamma = \gamma' - \gamma \quad (A.3)$$

eşitliği ile tanımlanmaktadır [9].

Kromatografi kağıdının kalınlığı (t) genişliği (w) ile karşılaştırıldığında [$t \ll w$] çok küçük olduğundan kromatografi kağıdının kalınlığı ihmal edilebilir. Bu durumda yüzey basıncı ($\Delta\gamma$) π ile gösterilirse etki eden kuvvetteki değişim

$$\Delta F = 2\pi w \quad (A.4)$$

olur ve yüzey basıncı;

$$\Pi = \frac{\Delta F}{2w} \quad (A.5)$$

olarak elde edilir.

Bu teknikte kromatografi kağıdının su ile yaptığı θ açısının deney süresi boyunca değişmemesi gerekmektedir.

EK B: SAUERBREY DENKLEMİ

AT-Kesim kuartzda hareket eden akustik dalgalar kristal yüzeyine dik doğrultuda hareket eden enine dalgalardır. Bu dalgalar;

$$U_x = Ae^{i(ky-wt)} + Be^{-i(ky+wt)} \quad (B.1)$$

İle ifade edilir.

A ve B sabit, k dalga sayısı, w açısal hızı göstermektedir. Kuartz kristal titreştirici hava ortamında çalışırken kuartz kristalin yüzeyleri gerilmelerden bağımsız düşünülürse

$$U_x(y.t) = U_{x0} \cos(kNy) e^{iwt} \quad (B.2)$$

ile ifade edilir. U_{x0} yüzeydeki parçacık yer değiştirme genliği, N ise 1,2,3... durumları için rezonans elde edilmektedir. N=1 ve N=3 durumları için kalınlık makaslama modülü olarak adlandırılır.

Butterworth Van - Dyke eşdeğer devresinin admittansı

$$Y(f) = j\omega C_p + \frac{1}{Z_m} \quad (\text{B.3})$$

ile ifade edilir ve empedans

$$Z_m = R + j\omega L + \frac{1}{j\omega C_s} \quad (\text{B.4})$$

ile verilmektedir.

Rezonans frekansı mekanik kolun reaktansının sıfır olduğu andaki frekans değeridir.

$$j\omega L + \frac{1}{j\omega C_s} = 0 \quad (\text{B.5})$$

ve

$$W = 2\pi f \quad (\text{B.6})$$

olduğuna göre

$$j2\pi f L + \frac{1}{j2\pi f C_s} = 0 \quad (\text{B.7})$$

olur ve

$$f = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC_s}} \quad (\text{B.8})$$

elde edilir.

L kuartzın kütlesini, R iç sürtünmeler nedeniyle kaybedilen enerjiyi, C_s kuartzın esnekliğini ve C_p ölçüm sisteminden ve kuartzın iki metal elektrot arasında bulunmasından kaynaklanan statik kapasiteyi ifade etmektedir.

Eğer kuartz kristal bir film ile kaplanırsa bu durumda empedans ;

$$Z_m = (R + R_m) + j\omega(L + L_m) + \frac{1}{j\omega C_s} \quad (\text{B.9})$$

olur. Bu durumda R_m ve L_m eklenen kütle ile ortaya çıkan büyüklüklerdir. Rezonans frekansındaki değişim Δf ;

$$\Delta f = -\frac{L_m L}{Z(L + L_m)} \cong -\frac{L_m L}{N\sqrt{\mu g}} \quad (\text{B.10})$$

ile verilir.