



**T.C.**

**ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ  
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**FİZİK ANABİLİM DALI**

**ORGANİK BAZLI İNCE FİLMLELERLE GERÇEKLEŞTİRİLEN  
YÜZEY PLAZMON REZONANSI (SPR)  
GAZ VE ORGANİK BUHAR ALGILAMA ÇALIŞMALARI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**EBRU YALÇIN**

**Tez Danışmanı**

**DOÇ. DR. SİBEL ŞEN**

**ÇANAKKALE – 2023**





T.C.

ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ  
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI

ORGANİK BAZLI İNCE FİLMLELERLE GERÇEKLEŞTİRİLEN  
YÜZEY PLAZMON REZONANSI (SPR)  
GAZ VE ORGANİK BUHAR ALGILAMA ÇALIŞMALARI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

EBRU YALÇIN

Tez Danışmanı

DOÇ. DR. SİBEL ŞEN

Bu çalışma, Çanakkale Onsekizmart Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri  
Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir.

Proje No: 3991

ÇANAKKALE – 2023



T.C.

**ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ**  
**LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

Ebru YALÇIN tarafından Doç. Dr. Sibel ŞEN yönetiminde hazırlanan ve **22/06/2023** tarihinde aşağıdaki jüri karşısında sunulan “**ORGANİK BAZLI İNCE FİLMLELERLE GERÇEKLEŞTİRİLEN YÜZEY PLAZMON REZONANSI (SPR) GAZ VE ORGANİK BUHAR ALGILAMA ÇALIŞMALARI**” başlıklı çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü **Fizik Anabilim Dalı**’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

**Jüri Üyeleri**

**İmza**

Doç. Dr. Sibel ŞEN  
(Danışman)

.....

Doç. Dr. Yaser AÇIKBAŞ

.....

Doç. Dr. Zikriye ÖZBEK

.....

Tez No : .....

Tez Savunma Tarihi : 22/06/2023

.....

PROF. DR. AHMET EVREN ERGİNAL

Enstitü Müdürü

22/06/2023

## ETİK BEYAN

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez Yazım Kuralları'na uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında; tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu, tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı, bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu, bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarımı kabullendiğimi taahhüt ve beyan ederim.

Ebru YALÇIN

22/06/2023

## TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleőtirilmesinde büyük emeği geçen, yardımını, tecrübesini, bilgi ve hoőgörüsünü benden esirgemeyen, çalışma anlayıőı ve becerisini örnek aldığım çok değerli danıőmanım Sayın Doç. Dr. Sibel ŞEN'e en içten saygılarımı ve teőekkürlerimi sunarım.

anakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü ğretim yelerinden Doç. Dr. Tuğba GÜNGÖR'e çalıőmamıza sağladığı değerli katkılardan dolayı teşekkür ederim.

Benim bu günlere gelmemde büyük emekleri olan değerli anneme ve babama; benden maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen sevgili eőime ve biricik kızıma sabır ve destekleri için çok teşekkür ederim.

Ebru YALÇIN

anakkale, Temmuz 2023

## ÖZET

# ORGANİK BAZLI İNCE FİLMLELERLE GERÇEKLEŞTİRİLEN YÜZEY PLAZMON REZONANSI (SPR) GAZ VE ORGANİK BUHAR ALGILAMA ÇALIŞMALARI

Ebru YALÇIN

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Sibel ŞEN

22/06/2023, 114

Sanayi devrimi ile insan ve hayvan gücüne dayalı üretim hızla gerilemiş ve yerini makine gücüne dayalı üretim almıştır. Aynı zamanda bu üretim şekli küçük yerleşim alanlarından büyük şehirlere önemli bir göç dalgası oluşmasına sebep olmuştur. Fabrikaların yaydığı atık maddelerin yanında sınırlı alanlarda yaşayan büyük insan toplulukları da hem kapalı hem de açık alanlarda çevre kirliliği oluşturmuştur. Hava kirliliği, yaşadığımız ortamda meydana gelen çevre sorunlarının en önemlilerinden birisidir. En tehlikeli hava kirleticilerin başında gazlar ve uçucu organik buharlar (UOB) gelmektedir. Bu kirleticilerin çok ciddi sağlık sorunlarına sebep olduğunun anlaşılması ile birlikte, ortamdaki varlıklarının tespiti önemli bir gereklilik haline gelmiştir. Son yıllarda zehirli organik buhar ve gazların belirlenmesi için çok geniş bir yelpazede ölçüm ve tespit teknikleri kullanılmaktadır. Bu çalışma kolayca ve az maliyetle sentezlenebilen organik malzemelerle üretilmiş ince film tabanlı sensör çalışmaları ile gerçekleştirilmiştir. Tezimizde, gaz ve buhar algılama özellikleri yüzey plazmon rezonansı (SPR) yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiş sensör çalışmaları incelenmiştir. Bu yöntem organik ince filmlerin sensör özelliklerinin belirlenmesinde kesin sonuçlar almak ve hızlı ölçümler yapmak için oldukça uygundur. Aynı zamanda SPR yöntemi, gaza maruz kalma esnasında eş zamanlı ölçümler yapmaya imkan sağlamaktadır.

Tezimizde, 1995'ten başlayarak günümüze kadar organik ince filmlerle gerçekleştirilmiş SPR gaz ve uçucu organik buhar (UOB) sensörü çalışmaları incelenerek

bir literatür özeti oluşturulmuştur. Çalışmalarda kullanılan organik ince film molekülleri gruplandırılmış ve filmlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri ile algıladıkları gaz ve buharlar arasındaki bağlantılar değerlendirilmiştir. Bu sayede literatürde var olan eksikliklerin belirlenmesi ve yapılacak yeni çalışmalara ışık tutulmasının sağlanması amaçlanmaktadır.

**Anahtar Kelimeler:** Uçucu Organik Bileşikler, Buhar ve Gaz Sensörleri, Organik İnce Filmler, Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM), UV-görünür Bölge Spektroskopisi, Yüzey Plazmon Rezonansı (SPR)





## ABSTRACT

### **SURFACE PLASMON RESONANCE (SPR) GAS AND ORGANIC VAPOUR DETECTION STUDIES REALIZED WITH ORGANIC BASED THIN FILMS**

Ebru YALÇIN

Çanakkale Onsekiz Mart University

School of Graduate Studies

Master of Science Thesis in Physics

Advisor: Doç. Dr. Sibel ŞEN

22/06/2023, 114

Because of the industrial revolution, production based on human and animal power declined rapidly and was replaced by production based on machine power. At the same time, this model of production has caused an huge amount of migration wave from small settlements to the big cities. In addition to the waste materials emitted by the factories, large human communities living in limited areas have also created environmental pollution in both indoor and outdoor areas. Air pollution is one of the most important environmental problems in living areas. The most dangerous air pollutants are gases and volatile organic vapors. Detection of their presence in the environment has become an important requirement, with the understanding that these pollutants cause very serious health problems. A wide range of measurement and detection techniques are used for the determination of toxic organic vapors and gases. In our thesis, sensor studies in whose gas and vapor detection properties were performed using the surface plasmon resonance (SPR) method were examined. This method is very suitable for determining the sensor properties of organic thin films to get precise results and to make quick measurements. At the same time, this method allows simultaneous measurements during gas exposure.

In our thesis, SPR gas and vapor sensor studies carried out with organic thin films from 1995 to the present were examined and review was created with the results obtained from this work. The organic thin film molecules used in the studies were grouped and the connections between the physical and chemical properties of these films and the gases and

volatile organic vapors (VOCs) they detected were evaluated. In this way, it is aimed to identify the deficiencies in the literature and to shed light on new studies to be done.

**Keywords:** Volatile Organic Compounds, Vapor and Gas Sensors, Organic Thin Films, Atomic Force Microscopy (AFM), UV-visible Spectroscopy, Surface Plasmon Resonance (SPR)



# İÇİNDEKİLER

## Sayfa No

JÜRİ ONAY SAYFASI.....	i
ETİK BEYAN.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZET .....	iv
ABSTRACT .....	vi
İÇİNDEKİLER .....	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR.....	xii
TABLolar DİZİNİ.....	xiii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiv

## BİRİNCİ BÖLÜM

2

### ATMOSFER KİRLİLİĞİNE SEBEP OLAN MATERYALLER

1.1. Uçucu Organik Bileşikler .....	2
Benzen .....	4
Kloroform.....	4
Metanol .....	4
Etanol .....	5
Aseton .....	5
Diklorometan .....	6
Toluen .....	6
Etilbenzen .....	6
Karbon Tetraklorür .....	7
1.2. Zehirli Gazlar .....	7
Amonyak .....	7
Karbonmonoksit .....	7
Azotmonoksit .....	8
Hidrojen Sülfür.....	8

İKİNCİ BÖLÜM  
BUHAR VE GAZ SESÖRLERİ

9

2.1. Optik Sensörler .....	10
2.2. Elektrokimyasal Sensörler .....	11
2.3. Metal Oksit Katı Hal Sensörler .....	11
2.4. Akustik Sensörler .....	12
2.5. İnfrared Dedektörler .....	12
2.6. Ultraviyole Dedektörler .....	13

ÜÇÜNCÜ BÖLÜM  
İNCE FİLM ÜRETİM TEKNİKLERİ

15

3.1. Buhar Fazda Büyütme.....	15
3.1.1 Fiziksel Buhar Biriktirme .....	16
Buharlaştırma .....	16
Sıçratma .....	17
3.1.2 Kimyasal Buhar Biriktirme .....	18
3.2. Sıvı Fazda Büyütme .....	18
3.2.1 Sol-Jel Yöntemi .....	19
Daldırma .....	20
Püskürtme .....	21
3.2.2 Kimyasal Banyo.....	21
3.2.3 Elektro Kimyasal Yöntem .....	22
3.3. Dönel (Spin) Kaplama .....	22
3.4. Langmuir-Blodgett (LB) İnce Film Yöntemi.....	24
3.4.1 LB İnce Film Yönteminin Tarihçesi .....	25
3.4.2. LB İnce Film Maddeler .....	26
3.4.3 LB Yöntemi ile İnce Film Üretimi .....	28
Tek Katlı LB İnce Filmleri .....	29
Çok Katlı LB İnce Filmleri .....	30
3.4.4. Yüzey Basıncı Alan Değişimleri .....	32
3.4.5. Yüzey Geriliminin Ölçülmesi .....	32
3.4.6. Langmuir-Blodgett (LB) İnce Film Üretim Teknesi .....	34

Tek Vagonlu LB Film Teknesi .....	35
Çift Vagonlu LB Film Teknesi .....	36

## DÖRDÜNCÜ BÖLÜM 38

### İNCE FİLM KARAKTERİZASYON TEKNİKLERİ

4.1. UV-görünür Bölge Spektroskopisi.....	38
4.2. Beer-Lambert Yasası .....	39
4.3. Atomik Kuvvet Mikroskopisi .....	40
4.3.1. Atomik Kuvvet Mikroskopunun Elemanları .....	41
Denge Çubuğu .....	41
Fotodedektör .....	41
Piezoelektrik Tarayıcı .....	41
Denge Çubuğu İğnesi .....	42
4.3.2. Atomik Kuvvet Mikroskobu Çalışma Modları .....	43
Temas Modu.....	43
Temas Olmayan Mod .....	43
Titreşim Modu .....	44
4.4. Plazma Yüzey Rezonansı (Surface Plazmon Rezonansı (SPR)) .....	43
4.4.1. SPR Yönteminin Genel Çalışma Prensipleri .....	45
4.4.2. Işınlardan Prizmada Tam Yansıması ve Yüzey Plazmonları .....	45
4.4.3. Yüzey Plazmonlarının Rezonans Durumu.....	46
4.4.4. Gerçek Zamanlı Ölçümler .....	48
4.4.5. SPR Ölçüm Cihazının Yapısı .....	50
Yelpaze Şeklindeki Işın .....	51
Sabit Açılı .....	52
Açılı Tarama .....	53

## BEŞİNCİ BÖLÜM 55

### BULGULAR

5.1. Kaliksaren Malzemeler ve Özellikleri .....	55
5.1.1. Kaliksarenleri Oluşturan Yapılar ve bu Yapıların Düzenlenimi .....	56
5.1.2. Kaliksarenlerin Kullanım Alanları .....	57

5.1.3.	Kalikserenlerle Gerçekleştirilmiş SPR Organik Buhar Sensörü Çalışmaları .....	58
5.2.	Sütun[n]aren Malzemeler ve Özellikleri .....	68
5.2.1.	Sütun[n]arenlerle Gerçekleştirilmiş SPR Organik Buhar Sensörü Çalışmaları .....	70
5.3.	Ftalosiyanın Malzemeler ve Özellikleri .....	71
5.3.1.	Kullanım Alanları .....	73
5.3.2.	Ftalosiyanınlarla Gerçekleştirilmiş SPR Gaz ve Organik Buhar Sensörü Çalışmaları .....	73
5.4.	Fitalimit Türevi Malzemeler ve Özellikleri .....	77
5.4.1.	Fitalimitlerle Gerçekleştirilmiş SPR Organik Buhar Sensörü Çalışmaları...	78
5.5.	Perilendiimid Malzemeler ve Özellikleri .....	78
5.5.1.	Perilendiimidlerle Gerçekleştirilmiş SPR Organik Buhar Sensörü Çalışmaları .....	80
5.6.	Polimer Malzemeler ve Özellikleri .....	81
5.6.1.	Polimerlerle Gerçekleştirilmiş SPR Gaz ve Organik Buhar Sensörü Çalışmaları.....	82
5.7.	Diğer Çalışmalar.....	88
ALTINCI BÖLÜM		90
SONUÇ VE ÖNERİLER		
KAYNAKÇA .....		93
ÖZGEÇMİŞ .....		I

## SİMGELER VE KISALTMALAR

UOB	Uçucu Organik Buharlar
DCM	Diklorometan
SPR	Yüzey plazmon rezonansı (Surface plasmon resonance)
EK	Elektrokimyasal sensörler
MOS	Metaloksit sensörler
IR	İnfared
UV	Ultraviyole
FBB	Fiziksel Buhar Biriktirme
CVD	Kimyasal buhar biriktirme
$h_0$	İlk kalınlık
T	Zaman
W	Açısal hız
P	Yoğunluk
D	Akışkanlık
LB	Langmuir-Blodgett
A	Soğurma şiddeti
$I_0$	Gelen ışığın şiddeti
I	Örnekle etkileşerek çıkan ışığın şiddeti
$\epsilon$	Molar soğurma katsayısı
B	Işığın aldığı yolun uzunluğu
C	Çözelti derişimi
AKM	Atomik kuvvet mikroskobu

## TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo No	Tablo Adı	Sayfa No
Tablo 1	Bazı uçucu organik bileşikler ve bu bileşiklerin fiziksel ve kimyasal özellikleri	2





## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No	Şekil Adı	Sayfa No
Şekil 1	Gaz moleküllerinin ince filmin yüzeyi ile etkileşiminin şematik gösterimi.	10
Şekil 2	Gaz moleküllerinin difüzyon etkileşmesinin şematik gösterimi.	10
Şekil 3	Buharlaştırma yönteminin şematik gösterimi.	17
Şekil 4	Sıçratma yönteminin şematik gösterimi.	18
Şekil 5	Daldırma metodunun aşamaları.	16
Şekil 6	Dönel kaplama cihazı.	23
Şekil 7	Dönel kaplama işlem basamakları.	24
Şekil 8	Stearik asit molekülünün yapısı	27
Şekil 9	LB ince film üretim sistemi şeması.	28
Şekil 10	LB ince filmin katı yüzeye transferi.	29
Şekil 11	Tek tabakalı LB ince filmin transfer süreci.	29
Şekil 12	X tipi ince film üretimi.	30
Şekil 13	Y tipi ince film üretimi.	30
Şekil 14	Z tipi ince film üretimi.	31
Şekil 15	AL tipi ince film üretimi.	31
Şekil 16	Yüzey basınç/alan değişim grafiği.	32
Şekil 17	Wilhelmy plaka yöntemi.	33

<b>Şekil 18</b>	Langmuir- Blodget cihazı	34
<b>Şekil 19</b>	Tek vagonlu LB teknesi.	35
<b>Şekil 20</b>	Çift vagonlu LB film teknesi.	36
<b>Şekil 21</b>	UV- görünür bölge spektroskopisi şeması.	39
<b>Şekil 22</b>	İğne-yay sistemi.	41
<b>Şekil 23</b>	Denge çubuğunun hareketi.	41
<b>Şekil 24</b>	Piezoelektrik malzemenin davranışı	42
<b>Şekil 25</b>	Temas modu.	43
<b>Şekil 26</b>	Titreşim modu.	44
<b>Şekil 27</b>	Toplam dış saçılma geometrisi.	45
<b>Şekil 28</b>	Kretschmann konfigürasyonunda yüzey plazmonlarının oluşumu.	46
<b>Şekil 29</b>	Cam prizmadan saçılmaya bağlı olarak oluşan SPR eğrisi.	47
<b>Şekil 30</b>	Yüzey plazmon rezonans uyarımının deneysel kurulum şeması.	49
<b>Şekil 31</b>	Algılayıcı FY3 ince film yüzeyi ile kloroform moleküllerinin etkileşmesi sonucu ortaya çıkan SPR kinetik ölçüm grafiği şematik gösterimi.	50
<b>Şekil 32</b>	Fan şeklindeki bir ışın aletinde, SPR eğrisinin minimumu, hareketli parçalar olmadan gerçek zamanlı olarak takip edilebilir. Burada yansıyan ışın karşılıklı olarak çizilir, yani siyah yüksek yoğunluğa karşılık gelirken beyaz düşük yoğunluğa karşılık gelir.	51
<b>Şekil 33</b>	Şekil Sabit açılı bir SPR cihazında, yansıma belirli bir açıda tespit edilir. Açılı konumu manuel olarak veya bir açılı step motor	52

kullanılarak ayarlanabilir.

<b>Şekil 34</b>	SPR eğrisinin A'dan B'ye kayması.	53
	Açı tarama SPR cihazlarında, bir açı tarayıcı küçük bir açı penceresinde (örneğin 51) sensör yüzeyini çok hızlı bir şekilde tarar. Belirli bir anda, yüzeyin yalnızca bir kısmı değil, tamamı	
<b>Şekil 35</b>	tam rezonans halindedir ve bu da gelişmiş hassasiyetle sonuçlanır.	54
<b>Şekil 36</b>	p- ter- bütikaliks [4] arenin farklı gösterimleri.	56
<b>Şekil 37</b>	p-ter- bütikaliks [4,6,8] aren gösterilişleri.	56
<b>Şekil 38</b>	Kalikseren molekölü bölgelerinin gösterimi.	57
<b>Şekil 39</b>	DMSütün [5] arene sentezi.	69
<b>Şekil 40</b>	Porfirin ve ftalosiyanin yapıları.	72
<b>Şekil 41</b>	Perilen molekölünün iki boyutlu yapısı.	78

## BİRİNCİ BÖLÜM

### ATMOSFER KİRLİLİĞİNE SEBEP OLAN MATERYALLER

#### 1.1. Uçucu Organik Bileşikler

Organik bileşikler, karbon ve hidrojen içeren bileşikler olmakla birlikte sadece %2'sinde hidrojen bulunmaz. Organik bileşiklerin çoğu önce doğal kaynaklardan elde edilmiş daha sonra laboratuvar ortamında daha ekonomik olarak sentezlenmiştir (Erdik ve Sarıkaya, 1999).

Organik bileşikleri uçucu, yarı uçucu ve uçucu olmayan organik bileşikler olarak gruplayabiliriz. Bunlardan önemli bir hava kirletici etken olan uçucu organik bileşiklerin çok sayıda çeşidi bulunmaktadır. Bu bileşiklerin uçuculuk özelliği kaynama noktasının azalmasıyla ve buhar basıncının artmasıyla artar (Üzmez, 2013). Uçucu organik bileşiklere benzen, kloroform, aseton, metanol, etanol, diklorometan ve tolüen örnek verilebilir.

Birçok kaynaktan yayılan kirleticiler insan sağlığını olumsuz şekilde etkilemekte, akut ve kronik rahatsızlıklara sebep olmaktadır (Alyüz ve Veli, 2006). İç ortamlarda en çok rastlanan hava kirleticiler uçucu organik bileşiklerdir. Bu materyaller kapalı ortamların yanı sıra tüm kentsel ve endüstriyel alanlarda da bolca bulunan en önemli hava kirleticilerdendir (Üzmez, 2013). Bunun yanında iç mekanlarda kullanılan günlük eşyalar ve inşaat malzemeleri uçucu organik bileşik içermekte ve hasta bina sendromu denilen rahatsızlığı ortaya çıkarabilmektedir (Zorlu ve Karadayı, 2020). Ofislerde ve fotokopi merkezlerinde bulunan ekipmanlardan dolayı ortama çok miktarda UOB yayıldığı bilinmektedir (Kara, 2019).

UOB maruziyetinin astım riskini artırdığı ve özellikle çocukluk çağında oluşan astım hastalığı ile doğrudan ilişkili olduğu anlaşılmıştır. Benzen, toluen ve etilbenzenin diğer uçucu organik bileşiklere göre çocukluk astımında daha büyük rol oynadığı tespit edilmiştir (Güzel vd., 2018). Bu gibi nedenlerle iç ve dış ortamlardaki uçucu organik bileşiklerin tespit edilmesi önem arz etmektedir.

Tablo 1

Bazı uçucu organik bileşikler ve bu bileşiklerin fiziksel ve kimyasal özellikleri (Molekül formülü, molar kütle, erime noktası, kaynama noktası, kırılma indisi, dipol moment, molekül şekli)

İncelenen UOB'ler	Molekül formülü	Molar kütle $\cdot \text{mol}^{-1}$	Erime noktası ( $^{\circ}\text{C}$ )	Kaynama noktası ( $^{\circ}\text{C}$ )	Kırılma indisi	Dipol moment (D)	Molekül şekli
Benzen	$\text{C}_6\text{H}_6$	78,114	5,53	80,1	1,5011 (20 $^{\circ}\text{C}$ )	0	
Kloroform	$\text{CHCl}_3$	119,37	-63,5	61,15	1,4459 (20 $^{\circ}\text{C}$ )	1,15	
Metanol	$\text{CH}_3\text{OH}$	32,04	-97,6	64,7	1,33141	1,69	
Etanol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	46,069	-114,14	78,23	1,3611	1,69 D	
Aseton	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	58,080	-94,7	56,05	1,3588	2,91	
Diklorometan	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	84,93	-96,7	39,6	1,4244 (20 $^{\circ}\text{C}$ )	1,6	
Toluen	$\text{C}_7\text{H}_8$	92,141	-95	111	1,497 (20 $^{\circ}\text{C}$ )	0,36	
Etilbenzen	$\text{C}_8\text{H}_{10}$	106,168	-95	136	1,495	0,58	
Karbon tetraklorür	$\text{CCl}_4$	153,81	-22,92	7672	1,4607	0	

## **Benzen**

Benzen, organik bileşikler içinde yer alan aromatik hidrokarbonlar grubunun en basit üyesidir. Renksiz, yanıcı ve sıvı halde bulunan bir maddedir. Moleküler formülü  $C_6H_6$ 'dır. Apolardır ve iyi bir organik çözücüdür. Organik çözücülerin çoğunda çözünür. Suda çözünürlüğü düşüktür. Benzenin uzun süreli maruziyeti merkezi sinir sistemi depresyonlarına ve bazı kan hastalıklarına yol açmaktadır (Tellioglu, 1992).

## **Kloroform**

Kloroform, ağır, renksiz, tatlı ve yanıcı olmayan polar bir sıvıdır. Diğer adı triklorometan'dır. Moleküler formülü  $CH_2Cl_2$ 'dir. Sudaki organik maddelerin klorla etkileşmesi ve metanın klorlaştırılması ile elde edilir. Kloroform teflon eldesinde ve tetrafloroetilen için ön hammadde olan klorodiflorometan üretiminde sıkça kullanılmaktadır. Birçok sıvı ile karışması nedeniyle etkili bir çözücü olarak kullanılmaktadır (Hoşgör, 2013). Kloroformun insan sağlığı üzerine birçok olumsuz etkisi vardır. Uzun süre maruz kalma durumunda kan basıncının düşmesine ve kalp ritminin bozulmasına sebep olabilmektedir. Kanserojen bir madde olup deri ve mukozaya zarar verir. Cilde ve gözlere teması halinde tahriş edici özelliği vardır.

## **Metanol**

Renksiz, uçucu, yanıcı ve zehirli bir alkoldür. Molekül formülü  $CH_3OH$ ' dır. Diğer adları metil alkol, karbinol, odun alkolüdür. Oda sıcaklığında polardır. Karbonmonoksit ve hidrojenin katalitik reaksiyonu sonucunda oluşur. Antifiriz ve yakıt gibi kullanım alanları ile endüstride önemli bir yer tutmaktadır (Hoşgör, 2013). Çabuk alevlenebilen ve zehirleyici bir bileşik olan metanol; su, eter gibi birçok çözücü ile her oranda karışabilmektedir.  $455\text{ }^{\circ}C$ 'de dışarıdan bir müdahaleye gerek kalmaksızın kendi kendine yanabilen metanolün alevi aydınlık ortamlarda görünmez (Çuhadar, 2021). Metanol buharı solunum ve deri vasıtasıyla vücuda girer. Yanması sonucunda CO ve  $CO_2$  gibi çeşitli zehirli gazlar açığa çıkar. Bu gazlara az miktarda maruz kalmak bile çok tehlikelidir. Kaçak içki ve kolonya yapımında kullanılır. Merkezi sinir sistemi bozukluğu, karın ağrısı, görme bozukluğu gibi etkileri vardır. Metanolün öldürücü dozu için sabit bir değerden

bahsedilemez. Öldürücü doz yaklaşık olarak 11,5-160 gram aralığında değişmektedir (Çuhadar, 2021).

## **Etanol**

Suda çözünebilen, uçucu, renksiz ve polar bir çözücüdür. Yanıcı bir özelliği vardır. Çoğu bakteri, fungi ve virüslere karşı etkilidir. Bundan dolayı cilt antiseptiği olarak kullanılabilir. Ancak ilaç etken madde özelliğine sahip değildir. Keyif verici olmasından dolayı içki olarak, hoş kokusu dolayısıyla da kolonya üretiminde kullanılır. Vücuda giriş yolları, solunum ve deri ile olur. Etil alkolün sinir ve solunum sistemine etkisi vardır. Bunun yanında gastrointestinal sistem ve kardiyovasküler sistemler üzerinde de etkilidir. Yüksek seçicilikteki alkol sensörleri; biyomedikal, kimya ve gıda endüstrisinde, şarap analizi kontrolünde kullanılmaktadır (Qin vd., 2014). Ayrıca nefes analizinde, parfüm, boya ve medikal endüstrisi gibi bazı uygulamalarda etanol kontrolü ve takibi önemlidir (Bogheri vd., 2014). Etanol laboratuvarlarda çözücü olarak da sıkça kullanılmakla birlikte yaygın olarak kullanımı çevre kirliliği sorunu yaratabilir. Temas durumunda deride ve gözde tahrişe sebep olurken, aşırı kullanımda bulantı ve kusma gibi etkiler de görülebilir. Etanole uzun süre maruz kalınması ölümcül etkilere neden olabilir ve özellikle karaciğer, böbrek ve kalbe zarar verir (Qin vd., 2014).

## **Aseton**

İyi bir çözücü olan aseton, organik sentezler için ham madde olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Aseton kolay buharlaşır ve konsantrasyonu  $450 \text{ mg m}^{-3}$  (173 ppm)' den yüksek olduğu zaman gözlerin ve sinir sisteminin zarar görmesine neden olur (Jia vd., 2014). Önemli bir atmosfer kirletici olan aseton buharının çevreye vereceği zararın azaltılabilmesi için izlenmesi önem arz etmektedir (Feng vd., 2013). Ayrıca insan nefesindeki aseton buharı yoğunluğu tip-1 diyabet için bir biyo göstergedir (Jia vd., 2014). Sağlıklı bireylerin nefesindeki aseton konsantrasyonu 0,8 ppm'den daha düşük iken, diyabet hastaları için bu değer 1,8 ppm'den daha yüksektir (Feng vd., 2013). Bu nedenle hızlı ve seçici aseton sensörleri son yıllarda araştırmacıların ilgisini çekmektedir.

## **Diklorometan (DCM)**

Diğer adı metilen klorürdür. Su ile karışmaz ancak polardır. Birçok organik çözücünde çözünür. Diklorometan (DCM) endüstriyel çözücü olarak kullanımı yaygın olan uçucu bir kimyasaldır. Renksiz ve hoş kokulu bir sıvıdır. Oda sıcaklığında sıvı halde bulunur (Boerleider vd., 2015). Boya sökücü olarak ve metal temizliğinde kullanılabilir. Genellikle solunum yoluyla maruz kalınarak bilinç kaybı, solunum durması, komaya girme, hipoksi gibi nörolojik sorunlar oluşturmasının yanında aşırı maruz kalmada ölüme bile sebebiyet verebilir (Park vd., 2008).

## **Toluen**

Benzen halkasına bir metil grubu eklenerek oluşan organik bileşiktir. Diğer isimleri metilbenzen ya da mono metilbenzendir. Kokusu tiner kokusu gibi keskindir. Apolar ve renksiz bir çözücüdür. Toluen; boyalar, kaplamalar, yapıştırıcılar, mürekkepler, polimerler, kozmetik ürünler ve temizlik malzemelerinde kullanılmaktadır. 50 ppm toluene maruz kalmak üst solunum yollarında ve gözlerde tahrişe, boğazda ağrı, halsizlik ve baş ağrısına sebep olabilir (Üzmez 2013). Kansere sebep olduğuna dair kesin bilgi bulunmamaktadır (EPA, 2016).

## **Etilbenzen**

Benzine benzer bir kokuya sahip, yanıcı, renksiz ve oda sıcaklığında hızla buharlaşan sıvı bir uçucu organik bileşiktir. Etilbenzen, petrokimya endüstrisinde yaygın bir plastik malzeme olan, polistirenin üretiminde kullanılan stiren eldesinde kullanılmaktadır. Doğal olarak kömür katranı ve petrolde bulunur. Kapalı ortamlarda etilbenzene yüksek miktarda maruz kalındığında göz ve boğaz hassasiyeti oluşabilir. Daha yüksek düzeyde maruz kalınırsa baş dönmesine sebebiyet verebilir. Etilbenzen yanıcı bir sıvıdır ve diğer organik bileşiklerde olduğu gibi etilbenzen buharı ile hava patlayıcı bir karışım oluşturabilir.



## **Karbon Tetraklorür**

Karbon tetraklorür ( $CCl_4$ ), renksiz, berrak ve uçucu bir sıvıdır. Petrol ürünleri, vernik, cila, reçine çözücüsü olarak kullanılan bir kimyasaldır. Kuru temizleme, yangın söndürme ve böcek ilacı olarak da sıkça kullanılmaktadır. Birleşik devletler koruma Dairesi (EPA)  $CCl_4$ ' ü kanserojen madde sınıfına dahil etmiştir (Gülçen vd., 2012).

### **1.2. Zehirli Gazlar**

Kapalı ve açık mekanlarda canlı sağlığını tehdit eden ve doğal ya da yapay olarak ortama salınmış birçok zehirli gazlar bulunabilmektedir. Bununla birlikte çalışmamızda, bu gazlardan optik ve kimyasal sensörler ile takip edilebilen gazlar incelenmiştir.

## **Amonyak**

Azot içeren organik bileşenlerin parçalanma ürünü olan amonyak ( $NH_3$ ), üre ve ürik asitten enzimlerin emilimi ile ortaya çıkmaktadır. Renksiz, keskin kokulu ve uyarıcı bir gazdır. Çoğunlukla doğal kaynaklardan elde edilir. Suda kolay çözünür. 1 litre soğuk su atmosferdeki 1000 litre amonyağı eritir. Amonyak gazı, basınçla çok kolay bir şekilde sıvı hale geçer.

Amonyak doğrudan kullanılabilirdiği gibi birçok azot bileşiğinin sentezinde de kullanılabilir. Amonyak tarım alanlarında gübre olarak yoğun şekilde kullanılmaktadır. Bunun haricinde temizlik ürünlerinin üretiminde de sıkça kullanılan bir kimyasaldır. Amonyak gazına fazla miktarlarda maruz kalındığında deri ve mukozayı tahrişe, gözde ve solunum sisteminde zararlara sebep olur. Sıvı halde temas etmesi durumunda cilde çok büyük zararlar verir (Çelik, 2000).

## **Karbonmonoksit**

İnsan sağlığı açısından çok tehlikeli ve zehirli gazlardan biri olan karbonmonoksit ( $CO$ ), havadan biraz daha hafiftir. Renksiz, kokusuz ve tatsızdır. Eğer ortamda

karbonmonoksit varsa hemoglobin, oksijen yerine karbonmonoksit ile birleşir. Üstelik karbonmonoksitin hemoglobine bağlanma oranı oksijeninkinin 200-300 katıdır. Böylelikleoksi-hemoglobinin yerine karboksi-hemoglobinin oluşur. Bu durum dokulara taşınan oksijen miktarını azaltır. Nefes alma hızlanarak nabız yükselir ve böylece karbonmonoksitin vücuda girme hızı artar. Bu durum karbonmonoksit zehirlenmesine sebep olabilir. Kokusunun olmaması sebebiyle duyu organlarımızla algılanması mümkün olmayan bir gazdır. Bu sebeple kapalı ortamlardaki miktarında meydana gelebilecek bir artışın sensörlerle takip edilmesi hayati önem taşımaktadır.

### **Azotmonoksit**

Çevre şartlarında kararsızdır ve oksijen ile birleşerek  $\text{NO}_2$ 'ye dönüşür. Bütün fosil yakıtların yanması sonucu azotoksitler ( $\text{NO}_x$ ) oluşur. Bunların arasında azotmonoksitin ( $\text{NO}$ ) derişimi en fazladır. İçten yanmalı motorlarda sıcaklık  $1800\text{K}$ 'nin üzerine çıktığında havadaki azot ve oksijen kimyasal olarak birleşir ve azotmonoksit gazı oluşur (Tok, 2010). Kokusuz bir gaz olan azotmonoksit ( $\text{NO}$ ) akciğerlerin çalışmasını bozarak mukoza zarını tahrip eder. Felç yapıcı bir etkiye sahiptir.

### **Hidrojen Sülfür**

Renksiz bir gaz olan hidrojen Sülfür ( $\text{H}_2\text{S}$ ), çok zehirli bir gazdır. Koku duyusuna zarar verir. Çürümüş yumurtaya benzer bir kokuya sahiptir. Kara barutun yanması, sülfürlü cevherlerin patlatılması ve su basmış yerlerin suyunu alma işlemlerinde  $\text{H}_2\text{S}$  gazı açığa çıkar (Tok, 2010). Hidrojen sülfür gazı, denizaltı oyuklarında, bataklıklarda da bulunmaktadır. Kükürt doğada elementler ya da bileşikler halinde bitkisel ve hayvansal organizmalarda protein bileşiminde bulunur. Bu maddeler bozunmaya uğradığında kötü kokulu  $\text{H}_2\text{S}$  gazı ortaya çıkar. Hidrojen sülfür; aseton, karbonat, metanol, propilen gibi polar organik çözücülerde çözünür. Polar olmayan çözücülerde çok az çözünür (Gerçel, 2002).

## İKİNCİ BÖLÜM

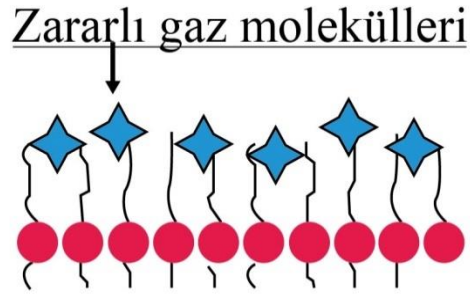
### BUHAR VE GAZ SESÖRLERİ

Son yıllarda sanayinin gelişmesi ve kentleşmenin hızlanmasıyla hava kalitesi düşmüş ve sağlığa zararlı gazların miktarı artmıştır. İnsan sağlığını korumak ve çevre kirliliğini azaltmak için hava kalitesinin izlenmesi gerekmektedir. Bu sebeple gaz sensörleri, son yılların en güncel araştırma konularından birisidir.

Duyu organları ile hissedilemeyecek ya da çok az hissedilebilecek uyarıları algılayıp elektriksel sinyallere çeviren elektronik devrelere sensör adı verilir (Er, 2021). Devamında bu sinyaller devre içinde ışık ve ses sinyaline dönüştürülerek ortamdaki tehlike hakkında çevredeki kişilerin uyarılmasını ve gerekli önlemlerin alınmasını sağlar.

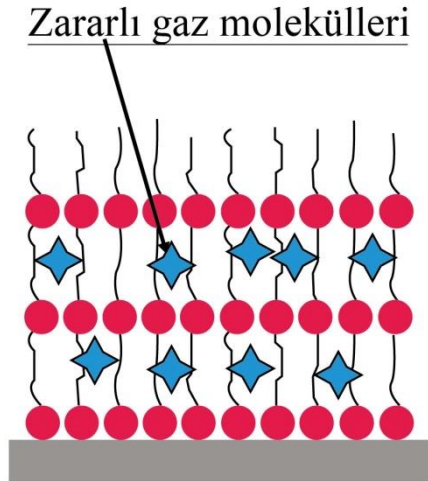
Gazları ve uçucu organik buharları (UOB) algılamak için farklı çalışma prensiplerine sahip çeşitli maddelerle elde edilmiş sensörler mevcuttur. Yapı ve algılama prensibi açısından çok farklı özelliklere sahip olan bu cihazlar son dönemlerde algılanmak istenen gaz ya da buhara göre özelleştirilebilen algılayıcı ince film katmanları kullanılarak üretilmektedir. Bir gaz algılama elemanı, yüksek hassasiyete ve seçiciliğe, hızlı tepki ve geri kazanım süresine, düşük güç tüketimine, çevresel bozulmalara karşı dirence sahip olmalıdır. Ayrıca ekonomik malzemeler ile üretilmelidir (Şendoğdular vd., 2020). Sensörler bir ya da birden fazla gaz ya da buhara karşı seçici olabilir. Bunun sağlanması için algılayıcı malzemenin tasarlanması ve amaca uygun olacak şekilde seçilmesi gerekmektedir. Algılayıcı olarak inorganik metaloksitlerden (Asar vd., 2018), polimerlere (Görgül, 2020), aktif karbon lere (Duran, 2018) kadar çok geniş yelpazede malzemelerin kullanıldığı ve organik buharların algılandığı sensör çalışmaları literatürde mevcuttur (Özdemir, 2016). Gaz sensörünün üretiminde algılayıcı malzeme çok önemlidir. Sensör zararlı gazı elektronik burun gibi algılayarak tanımlar. Bu tanımlama ince film ve gaz molekülleri arasındaki etkileşim sonucu gerçekleştirilir. Bu etkileşim yüzey etkileşmesi ve difüzyon etkileşmesi ile oluşur.

Yüzey Etkileşmesi, ince filmin yüzeyi ile gaz moleküllerinin etkileşmesidir  
(Şekil 1).



Şekil 1. Gaz moleküllerinin ince filmin yüzeyi ile etkileşiminin şematik gösterimi.

Difüzyon etkileşmesi ise Şekil 2'deki gibi ince film içindeki boşluklara gaz moleküllerinin girmesi sonucu oluşan etkileşmedir (Evyapan, 2012).



Şekil 2. Gaz moleküllerinin difüzyon etkileşmesinin şematik gösterimi.

Bu etkileşmeden biri ya da ikisi meydana geldiğinde film özelliklerinde değişim meydana gelir. Bu değişimlerin takip edilmesi sensör teknolojisinin temelini oluşturmaktadır.

## 2.1. Optik Sensörler

Buhar ya da gazların algılanması için farklı optik sistemler kullanılabilir. Optik fiberler ince filmlerin soğurmasını ölçebilmekte ve gazları algılayabilmektedir. Materyalin üzerinden saçılan ışın ve bunun sonucunda çıkan dalgalar sayesinde metalin

soğurma özellikleri elde edilebilir (Martelucci, 2000). Optik sensörlerde; renkte, flouresans spektrumunda, infrared (IR) veya ultraviyole (UV) spektrumunda değişiklik olabilir. Maddelerin spektrumunun ölçülmesi ile elektron dizilimi anlaşılabilir. Optik sensörlerde üzeri ince film ile kaplanmış camlar kullanılır. Optik sensörler çok hassas ve oldukça pahalı spektrometrelere sahiptir (Şen, 2008). Küçük ve taşınabilir boyutta üretilmeleri ve oldukça hassas olmaları nedeniyle 1970'lerden beri kullanılmaktadır (El-Sherif vd., 2007).

Buhar ve gaz algılama metodlarından biri de yüzey plazmon rezonansı [surface plasmon resonance (SPR)] dır. Yüzey Plazmonu; metal ya da dielektrik materyellerde, serbest elektronların salınımı olarak isimlendirilen plazma dalgalarının kuantumlanmış halidir. Dielektrik tabakanın ara yüzeyinde bir değişiklik olması plazmonların uyarılmasına neden olacaktır. Geliş açısında herhangi bir değişiklik meydana geldiğinde bu durum örnekten saçılan ışınların yoğunluğunun etkilenmesini sağlayacaktır. Sisteme bir gaz etki etmesiyle SPR eğrisinin minimum değerinde bir kayma oluşacak ve bu sayede sensör maddesinin hangi gaz ya da buhara tepki verdiği tespit edilebilecektir (Şen, 2008). Çalışmamızın ilerleyen bölümlerinde bu yöntemle ilgili ayrıntılı bilgi verilmektedir.

## **2.2. Elektrokimyasal Sensörler**

Elektrokimyasal sensörler (EK)'in çalışma prensiplerinin bağlı olduğu parametreler ohm kanuna bağlıdır. EK sensörler potansiyometrik, kondaktimetrik ve amperometrik olarak sınıflandırılabilir (Şen, 2008). EK sensörlerin geliştirilmesinde elektrokimyasal hücre model alınmıştır. Bu gaz algılayıcılar bahsedilen hücre ile algılanacak gazın etkileşmesi sonucu akım değişimini ölçerek çalışır. Amonyak, karbon monoksit, azot dioksit, kükürt dioksit vb. gibi gazların tespit edilmesinde sıklıkla kullanılırlar (Çapan, 2008).

## **2.3. Metal Oksit Katı Hal Sensörler**

Metal oksit yarı iletken gaz sensörleri (MOS), havadaki kimyasalları izleyen analitik cihazlardır. Metal oksit yüzeyi ile hedef kimyasal arasındaki etkileşimin, malzemenin iletkenliğinde değişimine neden olması bu sensörlerin çalışmasının temelini

oluşturmaktadır. Üretimin kolaylığı, maliyetin düşüklüğü ve sağlamlığı metal oksit sensörlerin tercih edilme sebeplerindendir (Chang, 2015).

Yarı iletken metal oksitler çeşitli gazlara duyarlıdır. Başlangıçta yığın seramiklerle üretilen bu tip gaz sensörleri, ince film teknolojilerine entegre edilmiş ve algılama kapasiteleri geliştirilmiştir. Metal oksit malzemelerin duyarlılığını arttırmak için, maddenin büyüklüğünü nanometre mertebesine küçültmek ve metal oksiti başka metallerle katkılamak gibi yöntemler kullanılmaktadır (Çakır, 2014).

#### **2.4.Akustik Sensörler**

Akustik sensörler, piezoelektrik ve ters piezoelektrik etki kullanılarak elektrik enerjisinin ve akustik dalgaların karşılıklı dönüşümü ile gazların tespit edilmesini sağlamaktadır. Akustik dalganın hızı ve sensör yanıtı cihazın yüzeyindeki kütle değişiminden etkilenmektedir. Akustik sensörlerin zararlı gaz ve buharların tespitinde hızlı, hassas ve düşük maliyetli olmaları en önemli avantajları arasındadır. Çok çeşitli akustik sensör mevcuttur. Bu sensörlerde çoğunlukla yığın ve yüzeysel akustik dalgalar kullanılmaktadır (Leange, 2019).

#### **2.5.İnfared Dedektörler**

İnfared dedektörlerin temelleri 1800 yılında Herschel tarafından radyasyonun keşfedilmesiyle birlikte atılmıştır. İnfared (IR) dedektör teknolojisindeki gelişmeler foton dedektörlerini de içine alan IR dedektörlerin daha hassas ve güvenli üretilmesine neden olmuştur (Razeghi, 1996). İkinci dünya savaşı yılları, modern infared teknolojisinin başlangıcıdır. Bu yıllarda infared teknolojisi yarı iletken teknolojiyle birleşmiştir. Bu tür dedektörlerde yarıiletken malzemelerin kullanılması farklı yapılara sahip dedektörlerin geliştirilmesine imkan vermiştir. Bunlar saf infared dedektörler, katkılı infared dedektörler ve Schottky-bariyer dedektörlerdir (Aydın, 2015). Bir infared dedektörün performansı, algılayıcı maddenin özellikleri ve üretim süreci gibi birçok özelliğe bağlıdır (Öztürk, 2011).

İnfared spektroskopisi, maddeyi oluşturan atom ve moleküllerin bu ışınları soğurması temeline dayanan bir yöntemdir. Bir IR ışık kaynağından optik bir algılayıcı

tarafından algılanacak şekilde alıcıya bir ışın gönderilir. Sensöre gaz girişi olursa ışık kaynağından çıkan IR ışınları bu gaz tarafından soğurulur. Referans ışın ile algılama için gönderilen ışın arasındaki sönüm farkı alarm seviyesi olarak belirlenen değere ulaşırsa sensör bir elektronik sinyal oluşturur. Bu yöntem CO<sub>2</sub> gibi gazların tespitinde sıklıkla tercih edilmektedir. Her madde kendine yakın enerjilerdeki infared ışınını soğurmaktadır. Emilen ışık miktarı ile emici moleküllerin konsantrasyonu orantılıdır (Sipahi, 2017).

## 2.6.Ultraviyole Dedektörler

Dünyadaki en önemli UV ışık kaynağı güneştir. Güneşten başka; yüksek sıcaklıktaki cisimler, bazı elektrik lambaları ve özellikle UV ışık elde etmede kullanılan lambalar gibi başka yapay mor ötesi ışık kaynakları da bulunmaktadır. UV ışınların günlük hayatta kullanım alanları geniştir. Hastanelerde, sterilizasyon ve temizlik işlerinde, sahte para tanımlamada, sanat eserlerinin incelenmesi ve restorasyonunda, kan grubu tayininde UV ışınlardan yararlanılmaktadır. Bu uygulamalarda UV ışınlar kullanılırken algılanması ve ölçülmesi gerekmektedir. Bu sebeple yüksek performanslı ve uygun maliyetli UV fotodedektörlerin kullanılması önem arz etmektedir. UV dedektörler güneşten gelen ve yeryüzüne ulaşmaması gereken ışınları ölçmenin yanı sıra bir kaynaktan yayılan UV ışınımı tespit etmek için de kullanılır. UV ışınımı elektromanyetik spektrumun 100nm-400nm arasındaki bir bölgededir. Bu sebeple UV dedektörün aktif elemanı olan enerji bant aralığı bu değerler arasında olan yarı iletken malzemelerden seçilir. Bunun yanı sıra seçilen yarı iletken malzemenin üretiminin kolay ve tekrarlanabilir olması, doğada çokça bulunması ve üretim maliyetinin az olması oldukça önemlidir.

Bu tür dedektörlerde algılama elemanı olarak genellikle ince film halindeki yarı iletken malzeme kullanılır. Yarı iletken ince filmlerin soğurma ve geçirgenlik spektrumlarının ölçümü ile kırılma indis ve enerji bant aralığı gibi bazı optik sabitler belirlenebilmektedir. Bir yarı iletken malzeme yasak enerji aralığından daha büyük enerjiye sahip fotonları soğurmakta, küçük olanları ise geçirmektedir. Bu tür dedektörler üzerlerine düşen ışınım sonucu oluşan aktif taşıyıcıların, uygulanan elektrik alan ile elektrotlarda toplanması ilkesine dayanır. Gaz ölçüm hücresinden geçtiğinde yarı iletken üzerinde redoks reaksiyonuna girerek direnç değerinin değişmesine neden olur. Gaz seviyeleri, taşıyıcı hareketi ile karakterize edilen iletkenlik veya potansiyelde meydana

gelen değişikler tespit edilerek belirlenir. Yüksek performanslı fotodedektörler üretebilmek için geniş bant aralığına sahip yarı iletkenler kullanılmaktadır. Ancak son dönemlerde metal oksitler ile ilgili yapılan çalışmalar ile yüksek kalitede malzeme üretilerek fotodedektör performansı arttırılabilmektedir (Demirbilek, 2019).



## ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

### İNCE FİLM ÜRETİM TEKNİKLERİ

Son yıllarda nanoteknolojideki gelişmeler ince film üretim tekniklerine olan ilgiyi arttırmıştır. İnce filmler çeşitli yöntemler kullanılarak kaplanacak organik ya da inorganik maddenin bir taban üzerine dizilmesi sonucu oluşturulan kalınlığı çoğunlukla 1µm'nin altında olan malzemelerdir. İnce film çalışmaları teknolojik gelişmelerin belirleyici unsurlarından biridir. Günümüzde yaygın şekilde kullanılmakta olan birçok teknolojik aygıtın temel elemanlarının neredeyse en önemli bileşenidir. Yarı iletken ve süper iletken malzemelerde, devre elemanı yapımında, hafıza disklerinde, malzemeleri oksidasyon ve korozyona karşı korumada, sensörlerde ince filmler kullanılmaktadır.

İnce film üretimi, alttaş malzemenin üzerine yapılan biriktirme işlemi kolay bir şekilde ve çok az malzemeyle yapılabildiği için ucuz bir tekniktir. Değişik alttaşlar üzerine, farklı üretim teknikleri yardımıyla filmler aktarılabilir. İnce filmler 1940' lı yıllarda cam ve seramik üzerine dekorasyon amaçlı kullanılmıştır. Daha sonra gümüş tuzları kullanılarak cam üzerinde gümüş filmler elde edilmiştir. 19. yy.dan itibaren bilimin gelişmesiyle birlikte daha modern ince filmler üretilmeye başlanmıştır (Sönmezoğlu vd., 2012).

İnce film üretiminde hem organik ve hem de organik olmayan kimyasallar kullanılmaktadır. Üretimde kullanılan organik malzemeler; fotoiletkenlik (Yars, 1994), elektronik (Çankaya, 2014), optoelektronik (Gökşen vd., 2019) çalışmalarının yanında, kimyasal algılayıcı üretimi (Yusubov vd., 2007) gibi geniş bir yelpazede güncel uygulama alanına sahiptir. Bu algılayıcılar seçilen ince filmin hangi buhara karşı duyarlı olduğunu ince filmin moleküler yapısına bağlı olarak belirlemektedir (Duran, 2018).

#### **3.1. Buhar Fazda Büyütme**

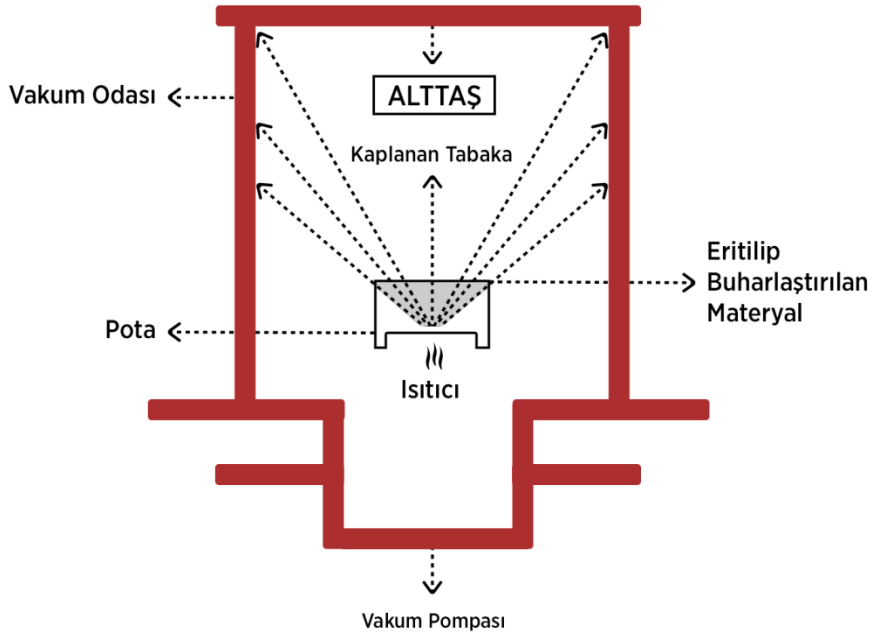
Farklı alttaşlar üzerine kaplama yapmaya imkan sağlayan bir tekniktir. Fiziksel Buhar biriktirme ve kimyasal buhar biriktirme olarak ikiye ayrılır (Sönmezoğlu vd., 2012).

### 3.1.1. Fiziksel Buhar Biriktirme (FBB)

Fiziksel buhar biriktirme yöntemi vakumlu ortamda bulunan ince film malzemelerinin buharlaştırma ya da sıçratma yöntemi ile kaplanacak yüzey üzerine aktarılması şeklinde gerçekleşir (Türküz, 2006). FBB kaplamaları ile 1-5 mikron kalınlığında ince film üretilebilir. Kaplama sıcaklığı 200-500 °C arasındadır (Nalbant, 2012). Bu yöntem, ince film malzemelerin dayanıklılığını arttırmak için de elverişlidir. Uygun alttaş ve kaplama malzemesi seçilerek uzun ömürlü ince filmler elde edilebilmektedir (Chou vd., 2002). Teknik 19.yy. başından beri bilinmekle birlikte vakum teknolojisinin gelişmesiyle günümüzde daha yaygın şekilde kullanılmaya başlanmıştır (Ertek, 2011; Sönmezoğlu vd., 2012; Kaya, 2010). Fiziksel buhar biriktirme yöntemi; buharlaştırma ve sıçratma olmak üzere ikiye ayrılmaktadır.

#### **Buharlaştırma**

İnce film kaplamasında kullanacağımız malzeme, buharlaşması için gerekli sıcaklığa kadar ısıtılır. Her maddenin buharlaşması için gerekli sıcaklık farklıdır. Buharlaştırılan kaplama malzemesi daha soğuk bir bölgedeki alttaşın üstünde yoğunlaştırılır (Sönmezoğlu vd., 2012). Buharlaştırma işleminde genellikle  $10^{-5} - 10^{-6}$  torr vakumda taşınan atomların çarpışmaksızın taban üzerine aktarılması sağlanır (Türküz, 2006). Bu işlem için Şekil 3' deki gibi yüksek vakum ortamı kullanılabildiği gibi asal gaz ortamında kullanılabilir (Sönmezoğlu, 2012). Buharlaştırma yöntemi rezistans, ark, elektron bombardımanı ve lazer ile buharlaştırma olarak çeşitlendirilmektedir (Türküz, 2006; Gökaya, 2010; Sönmezoğlu vd., 2012).

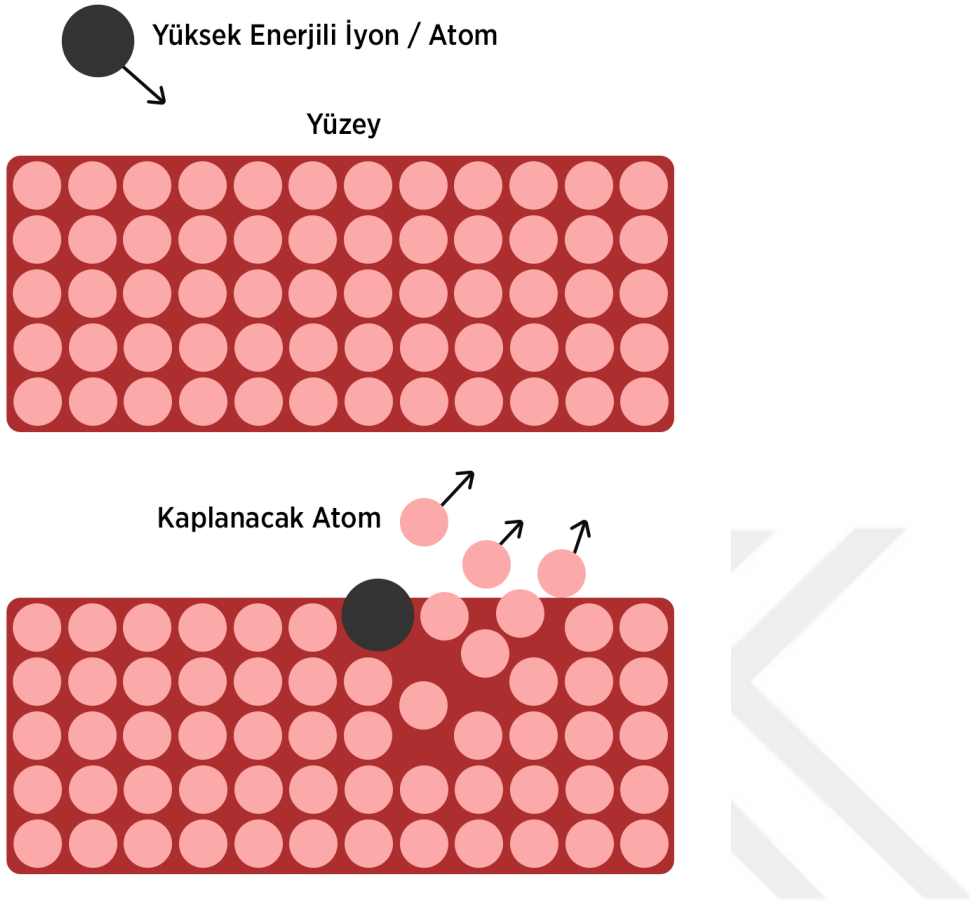


Şekil 3. Buharlaştırma yönteminin şematik gösterimi.

### Sıçratma

İnce film malzemesinin yüzeyinin, plazma iyon tabancası ile hızlandırılarak atomik boyuttaki gaz iyonlarıyla bombardıman edilmesi sonucu yüzeyden koparılan atomların buhar fazına geçip taban malzemenin üzerini kaplamasıdır. Şekil 4’de görüldüğü gibi yüksek enerjili soygaz iyonları sahip oldukları enerjiyi malzemeye verip atomların sıçramasına neden olurlar. Sıçratma ile kaplama ilk kez Grove tarafından gözlenmiştir (Mandev,2018). Sıçratma yönteminin uygulama alanları arasında yüzey temizleme, yüzey aşındırma, ince film kaplama ve yüzey analizi bulunmaktadır.

Sıçratma tekniği ile birçok malzeme başarılı bir şekilde kaplanabilirken farklı buharlaşma hızına sahip alaşımlar da bileşimleri değişmeden alttaşlar üzerinde biriktirelebilmektedir. Sıçratma metodu ile kaliteli filmler elde edilir. Ancak düşük birikme hızı ve kaplamanın yüksek maliyeti kullanımı sınırlandırmaktadır (Sönmezoğlu vd., 2012).



Şekil 4. Sıçratma yönteminin şematik gösterimi.

### 3.1.2. Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD)

Kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi, buhar fazından şartları ayarlanmış bir ortamda kimyasal tepkimeler ile katı kaplama malzemesine dönüşmesine dayanır. Kaplanacak malzeme yüzeyi kapalı bir kap içinde ısıtılır ve taşıyıcı gaz, yüzeyle kimyasal reaksiyona girerek alttaş üzerinde biriktirilir (Gökkaya, 2010).

### 3.2. Sıvı Fazda Büyütme

Sıvı fazda büyütme 3'e ayrılır. Bunlar sol-jel, kimyasal banyo ve elektrokimyasal yöntemdir.

### 3.2.1. Sol-jel Yöntemi

Bu yöntem sıvı fazdan (sol) katı faza (jel) geçişi içerir. İnce film kaplamak için çok kullanışlı bir yöntemdir. Sol-jel yöntemi bir sol ya da jeli kullanarak diğer yöntemlerden farklı olarak daha düşük sıcaklıklarda kullanılan bir çözültiden katı bir malzeme hazırlanmasıdır (Toygun vd., 2013). 1970'lerde sol-jel yöntemi ile monolitik inorganik jellerin, yüksek sıcaklıkta erime yöntemi kullanılmadan camlara dönüştürülmesi bu konuya olan ilgiyi arttırmıştır (Brinker ve Scherer 1989). 1800'lü yıllarda ise bir Alman şirketi tarafından cam endüstrisinde kullanılmaya başlanmıştır. Sol-jel yöntemi inorganik polimerlerin ve organik-inorganik materyallerin sentezinde yeni yaklaşımlar sağlamıştır (Li vd., 2004). Bu yöntem, çözeltinin hazırlanması, jelleşmesi ve çözücünün sistemden uzaklaşması aşamaları ile cam, cam-seramik veya kompozit malzemelerin üretildiği çok kullanışlı yöntemlerdendir (Zhang vd. 2017).

Bu yöntemde sol 1 µm kadar küçük parçacıkların sıvı içerisinde asılı kaldığı bir durumdur. Jel ise yüksek yoğunlukta sıvı ve katı dağılımına karşılık gelir. Solüsyonun jel kıvamına gelebilmesi için çözücü ile çözünen arasında yeterli bir etkileşim olması gerekir (Akyüz,2008).

Sol-jel yöntemi laboratuvar koşullarında uygulanabilen bir metottur. Bu metodun büyük ölçekli üretim için kullanımı oldukça yaygındır. Sol-jel yöntemi şu aşamalardan oluşmaktadır.

1. Ön başlatıcının hidrolizi
2. Sol- jel türlerinin alkol ya da su ile kondenzasyonu
3. Jelleşme
4. Yaşlanma
5. Kurutma
6. Yüksek sıcaklık işlemi (Toygun vd., 2013).

Bu yöntemin ilk adımında metal organik bileşikler alkol bazlı çözeltiler içinde çözünerek öncü çözelti hidrolize edilmektedir. Daha sonra polimerleşme sonucunda çözelti dehidrolize edilmektedir. Elde edilen çözelti ince filmlerin üretiminde kullanılan altaşların üzerine konularak döndürme, daldırma ve püskürtme yöntemleri ile kaplanır. Bu

tekniklerden biri ile elde edilen amorf filmler çoğunlukla 500-800 °C' de tavlanarak kristalleşir ve yoğunlaştırılır. Bu şekilde homojen bir film elde edilir (Durmuş, 2011).

Sol – jel metodu ile katı filmler oluşturmak için sıvı çözeltiler kullanılarak çeşitli kimyasal bileşimlere sahip kaplama çözeltileri hazırlanabilmektedir. Ayrıca değişik geometrilere sahip maddelerin kolaylıkla kaplanabilmesi de bu yöntemin ince film kaplamada kullanılmasını sağlamıştır. Sol-jel filmler ile kaplanan malzemeler aşınmaya, çizilmeye ve korozyona dayanıklı olur. Ayrıca kaplanacak maddenin optik özellikleri değiştirilebilir. Yüzeyle hidrofobik özellik kazandırılabilir. Özellikle son yıllarda sensör çalışmalarında en çok kullanılan yöntemlerden biridir. (Demirkıran ve Ekinici, 2012).

#### Sol-jel yönteminin avantajları

- Basit alet ve malzemeler kullanılır.
- Kalınlığı her yerinde aynı olan homojen bir kaplama elde edilir.
- Düşük sıcaklıklarda kullanılması enerji tasarrufu sağlar.
- Kaplanan filmin mikro yapısı kolayca ayarlanabilir (Sönmezoğlu vd., 2012).
- Hazırlanan ortamla etkileşimde bulunmaz (Bardakçı, 2007).

#### Sol-jel yönteminin dezavantajları

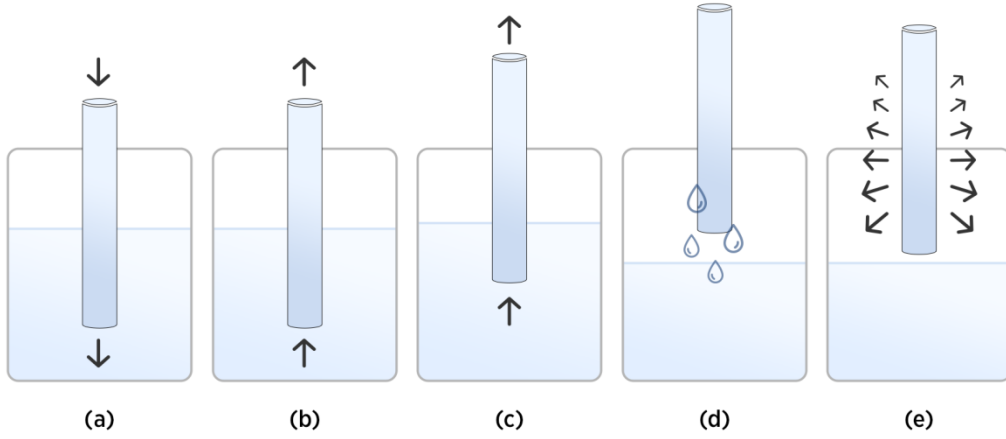
- Malzeme maliyeti fazladır.
- Kaplama sırasında malzeme kaybı olur (Sorar,2008).
- Kimyasallar sağlığa zararlı olabilir (Sönmezoğlu vd., 2012).
- Katmanlı film hazırlanması uzun zaman alır.
- Çözeltinin ömrü kısadır.
- Oluşturulan filmlerde karbon çökeltisi kalır (Bardakçı, 2007).

Sol-jel yöntemiyle bir yüzey daldırma ve püskürtme teknikleri ile kaplanabilir.

#### **Daldırma**

Sol-Jel tekniğinde taşıyıcı sole; belirli bir hızda, sarsıntısız ve düzgün bir şekilde daldırılır. Daha sonra aynı hızda çıkarılır. Kaplamanın ince ve düzgün olması yüzeyin akıcılığına, alt yüzeyin minimum titreşmesine ve hızın doğru ayarlanmasına bağlıdır.

Sıvının akışkanlığı, solüsyonun kaplama banyosu üstündeki nem ve buhar basıncı (Akyüz, 2008) filmin kalınlığını etkileyen parametrelerdendir. Bu yöntem 5 aşamada gerçekleşir: yukarı çekme, kaplama, süzülme ve buharlaştırma (Şekil 5.). Daldırarak kaplamanın avantajı her boyda ve şekilde alttaşın kaplanabilmesidir. Kalınlık düzgün ve kontrol edilebilirdir (Sönmezoğlu vd., 2012).



Şekil 5. Daldırma metodunun aşamaları.

### Püskürtme

Bu teknik belli bir sıcaklıktaki fırın içinde çözeltinin alt taş üzerine hava ya da azot gazı yardımıyla püskürtülerek kaplanması esasına dayanır. Oluşan kaplamanın kalitesini ve dayanıklılığını etkileyen faktörler; tabancanın ucundaki deliklerin sayısı, deliklerin çapı, çözeltinin yoğunluğu, çözeltinin püskürtülme hızı ve püskürtme uzaklığıdır (Bardakçı, 2007). Kaplama yöntemleri içinde en basit ve en ucuz olan yöntemdir. Üretim işlemine müdahale edilebilir ve işlem adım adım takip edilebilir (Sönmezoğlu vd., 2012).

### 3.2.2. Kimyasal Banyo

Kimyasal banyo metodu, içerisinde çeşitli iyonlar bulunan sulu çözeltiler içerisinde cam alttaşların daldırılması ile ince filmlerin bu alttaşların üzerine biriktirilmesi sonucu oluşturulan bir metottur. Bu metotta cam tabanların üzerine reaksiyonu yavaşlatılmış

iyonlar çöktürülmektedir. Metodun avantajı, basit ve ekonomik olmasıdır. Gözenek yoğunluğu ve yüzey pürüzlülüğü diğer metotlara göre nispeten iyidir. Dezavantajı ise depolama süresince büyüme oranının sabit tutulamaz olmasıdır (Alyaz, 2017).

### **3.2.3. Elektrokimyasal Yöntem**

Bir çözeltinin içindeki materyalin, iletken bir alttaş üzerine, akımın etkisiyle kaplanmasıdır. Kaplama esnasında çözeltiliye uygulanacak potansiyelin etkisiyle çözeltilideki kaplanacak maddeler iyonize edilmek suretiyle iletken hedefe gönderilmektedir. Bu iyon akımının yoğunluğu çözeltinin potansiyeli, çözeltinin sıcaklığı, alttaşın yüzey büyüklüğü ile doğru orantılıdır (Taktakoğlu ve Kavak, 2016).

### **3.3. Dönel (Spin) Kaplama**

Dönel (spin) kaplama yöntemi organik ince film üretiminde sıkça kullanılmaktadır. Bu yöntemde filmler, kaplanması planlanan malzemenin belirli bir konsantrasyonda uçucu çözücülerle hazırlanan çözeltinin alttaşın merkezine damlatılarak yüksek hızlarda döndürülmesi sonucu elde edilir. Alttaşın döndürülmesi ile çözelti tüm alttaş yüzeyine yayılır, eşzamanlı olarak çözücü ortamdan uzaklaşır ve alt taş üzerinde nano boyutta ince bir tabaka olarak kaplama malzemesi kalır (Gökkaya, 2010).

Şekil 6'da tipik bir dönel kaplama cihazı görülmektedir. Bu cihazda kaplama yapılacak bölüm için bir kapak bulunur. Bu kapak filmin her türlü kirleticiden korunması için önemlidir. Cihazın üzerindeki kontrol paneli ile dönüş hızı ve süresi ayarlanabilir (Nalbant, 2012). Dönel kaplama metodunda film kalınlığı, çözeltinin akışkanlığı, çözücünün uçuculuğu döndürme hızına ve damlatılan çözelti miktarına bağlıdır (Kaya, 2010). Dönel Kaplama tekniği ile nano boyutta farklı kalınlıklarda ince filmler üretilebilir.





Şekil 6. Dönel kaplama cihazı.

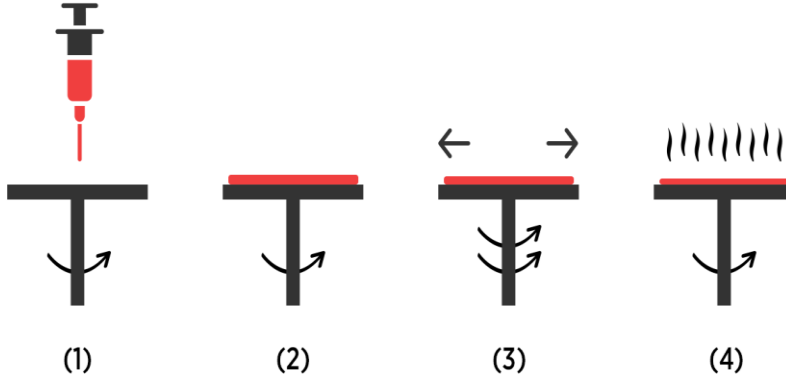
Dönel kaplama metodu Şekil 7’de gösterildiği gibi 4 aşamadan oluşur.

1. Biriktirme: Dönecek olan yüzeydeki alttaşa kaplama maddesinin belirli konsantrasyonunda ki çözelti damlatılır.
2. Döndürme: Dönme yüzeyine yayılan çözelti merkezkaç kuvvetinin etkisiyle tüm yüzeye yayılır. Fazla damlatılmış çözelti ise alt taş üzerinden savrulur.
3. Döndürme Sonu: Dönme bittiğinde çözelti alttaş üzerinde eşit şekilde yayılmış olur. (Ertek, 2011).
4. Buharlaştırma: İşlemin son aşamasında çözücü buharlaşır ve kaplama maddesi alttaş üzerinde nano boyutlu ince bir tabaka halinde transfer edilmiş olur.

Döndürme sonunda üretilen filmin kalınlığı

$$h(t) = \frac{h_0}{\left(1 + \frac{4\rho\omega^2 h_0 t}{3\eta}\right)^{1/2}} \quad (1)$$

formülü ile verilir. Bu formülde  $h_0$ : ilk kalınlık,  $t$ : zaman,  $w$ : açısal hız,  $\rho$  : yoğunluk ve  $\eta$  : akışkanlıktır. Formülün elde edilmesinde çözelti yoğunluğu ve akışkanlığı işlem sırasında sabit kabul edilmiştir (Sorar, 2008).



Şekil 7. Dönel kaplama işlem basamakları.

#### Dönel kaplama yönteminin avantajları

- Film yüzeye düzgün bir şekilde dağılır. Böylece film homojen özellikte olur.
- İşlem hızlı gerçekleştirilebildiği için zamandan tasarruf sağlar.
- Film kalınlığı parametreler değiştirilerek değiştirilebilir.
- Teknolojide kullanım alanı çok geniştir (Öğrence, 2016).

#### Dönel kaplama yönteminin dezavantajları

- Büyük katı yüzeyler yeterince hızlı dönemediği için homojen ince film oluşturulamaz.
  - Döndürme işlemi sırasında malzemenin % 2 - % 5' i kullanılabildiği ve kalanı etrafa savrulduğu için malzeme verimliliği düşük olur.
  - Yuvarlak yüzeylerde iyi sonuçlar verirken, köşeli yüzeylerde madde köşelere kadar gidemediği için düzgün kaplama yapılamaz.
  - Çözücünün hızlı buharlaşması durumunda homojen kaplamalar elde edilemez (Sorar, 2008).

### **3.4. Langmuir-Blodgett (LB) İnce Film Yöntemi**

LB Film tekniği su yüzeyindeki tek tabaka moleküllerin katı bir yüzey üzerine transfer edilerek kaplanmasıdır (İlhan, 2015). Nanoteknolojide çok fazla uygulama alanı olan LB ince film tekniği, organik maddelerin kaplanmasında sıklıkla kullanılmaktadır.

LB ince film tekniği çoğunlukla kalınlığı nanometre mertebesinde olan organik ince filmlerin üretiminde kullanılmaktadır. LB ince film tekniği ile üretilen filmler sensör çalışmalarında sıkça kullanılmaktadır (Açıkbaş, 2006).

LB film tekniğinin avantajları

- Üretim maliyetinin düşük ve basit olması
- İki farklı molekülü aynı zamanda kullanarak üst üste simetrik ve simetrik olmayan farklı tabakalar oluşturulabilmesi
- Kaplandıkları yüzeye homojen bir şekilde yayılması (Özbek, 2007).

LB yöntemi sadece amfifilik özelliğe sahip dengeli moleküllerle gerçekleştirilebilir. Bu durum LB yönteminin en önemli dezavantajıdır.

### **3.4.1.LB İnce Film Yönteminin Tarihçesi**

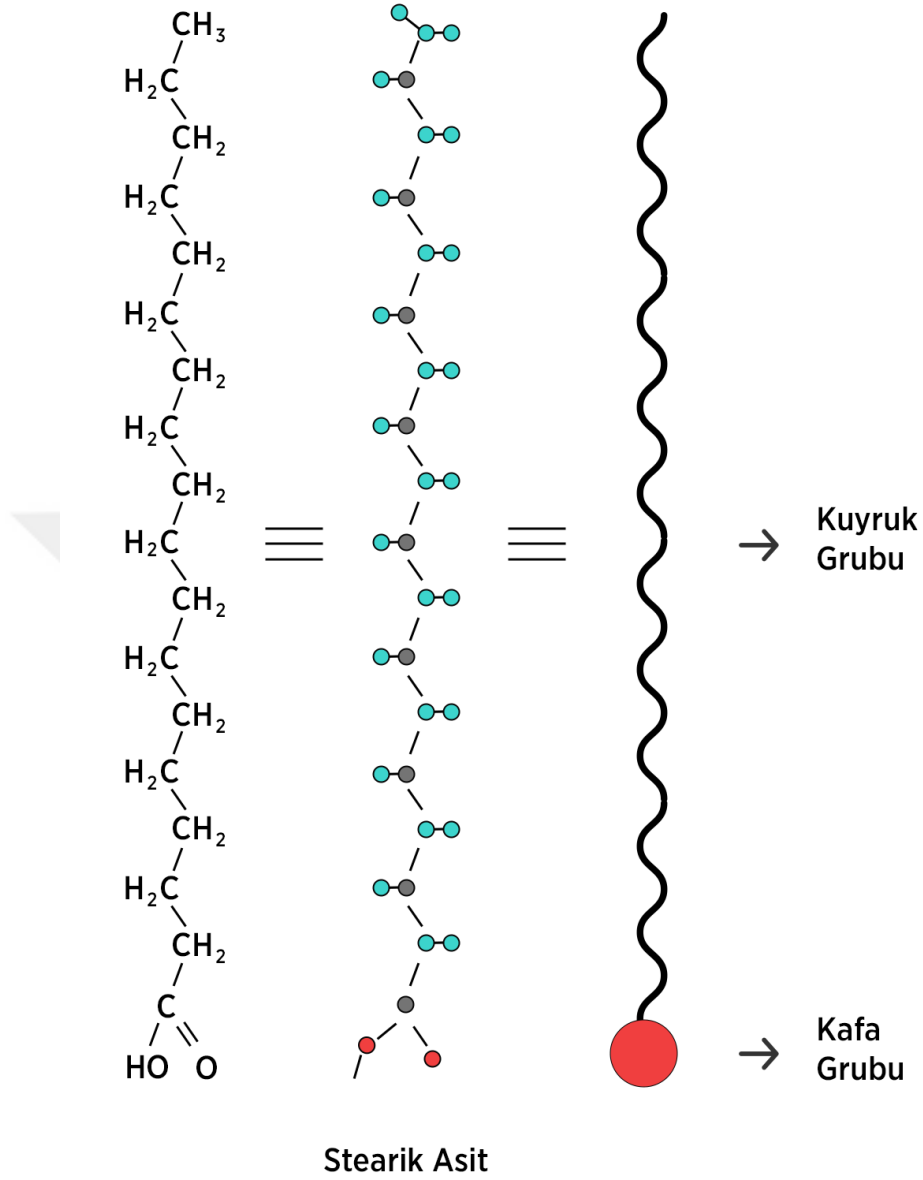
LB ince film tekniği ile ilgili ilk araştırmalar 18. Yüzyılda Benjamin Franklin tarafından yapılmıştır. Benjamin Franklin ilk çalışmasını 1774 yılında gerçekleştirmiştir (Franklin, 1774). Franklin çalışmasında Clapham gölü üzerine 1 çay kaşığından daha az miktarda döktüğu yağın çok hızlı bir şekilde yayıldığını gözlemlemiştir. Zamanla gölün dörtte birine yayılan yağ, gölün cam gibi görünmesine neden olmuştur. Yaptığı hesaplamaya göre eğer 1 çay kaşığı yağ yarım hektarlık alanı kaplıyorsa, suyun üstündeki tabakanın 2 nm olması gerekirdi. Bu çalışma sonucunda hava–su ara yüzünde “ince yağ tabakası” olduğu tespit edilmiştir (Roberts,1990).

1891’de ev hanımı olan Anger Pockels mutfağındaki yağ tabakasının su yüzeyindeki hareketini incelemiştir. Su yüzeyindeki moleküllere ait yüzey basınç alan değişim grafiklerini de ilk çizen Anger Pockels’dir. Lord Ragleigh’e çalışmalarıyla ilgili, bir mektup göndermiştir. Buna karşılık Lord Ragleigh, su yüzeyine yayılmış bu moleküllerin yüzen bir molekül kalınlığında tek tabaka olduğunu açıklamıştır (Özbek, 2007). Devaux ve Hardy tarafından hidrofilik baş ve hidrofobik kuyruk kısmından oluşan amfifilik yapıdaki moleküllerin tek tabaka filmler olduğu rapor edilmiştir. Sıvı-hava ara

yüzeyinde tek tabaka oluşturan moleküllerin katı bir alttaş üzerine transferi ise, ilk olarak Irving Langmuir tarafından gerçekleştirilmiştir. Langmuir çalışılmalarında yüzey basıncı- alan arasındaki değişimleri analiz edilerek, sıvı-hava arayüzündeki molekülleri silikon, altın, mika gibi yüzeylere transfer edebilmiştir. Uzun karboksilik asit zincirlerinin çok tabakalı transferi ise ilk kez Kathrine Blodgett tarafından gerçekleştirilmiştir. Blodgett'in çalışmasında bu tür moleküller katı bir alttaş üzerinde biriktirilmiştir. Daha sonra Langmuir-Blodgett tekniği olarak adlandırılan bu teknik günümüzde farklı özellikte amfifilik yapıya sahip moleküllere ait nanometre boyutunda filmlerin üretilebildiği metotların başında gelmektedir (Akbaş, 2017).

### **3.4.2. LB İnce Film Maddeleri**

LB ince film tekniği ile su yüzeyindeki organik moleküller katı bir yüzeye transfer edilebilmektedir. Bundan dolayı kullanılacak LB film maddesinin hem su üzerinde yüzebilen, hem de su içerisinde çözünebilen bir özellikte olması gerekmektedir. Su içerisinde çözünebilen maddelere hidrofilik (suyu seven), çözünemeyenlere hidrofobik (suyu sevmeyen) madde adı verilmektedir. LB ince film maddeleri bu iki grubu da bir arada bulundurmaktadırlar. Bu tür maddelere amfifilik madde adı verilir (Açıkbaş, 2006). Bu moleküller genellikle polar çözücülerde çözünebilirler. Amfifillerin en bilinen çeşidi sterik asit ( $C_{12}H_{35}CO_2H$ ) molekülüdür (Şekil 8). Bu moleküldeki hidrofobik özelliğe sahip olan bölümü uzun hidrokarbon kuyruk ( $C_{12}H_{35}$ ), hidrofilik özelliğe sahip olan grup ise kafa grubu ( $CO_2H$ )'dır. Amfifiller hidrofobik ve hidrofilik grup içermelerinden dolayı hava-su arayüzünde asılı şekilde durabilmektedirler. Bu özelliklerinden dolayı moleküllere yüzey aktif maddeler denilmektedir (Şen, 2008).

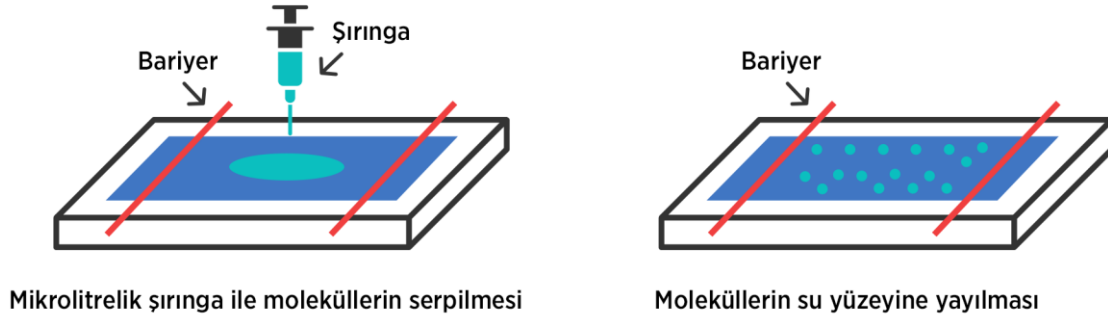


Şekil 8. Stearik asit molekülünün yapısı.

Su ile etkileşen bu moleküllerin, polar kafa grubu ile polar su moleküllerinin çekici yönde etkileşme yaparak kafa grubunu su içine çekmeye çalışması, hidrofobik zincir gruplarının ise su molekülleri ile itici etkileşmesinden dolayı kuyruk gruplarının sudan uzaklaşması bu moleküllerin su yüzeyinde yüzmesini sağlamaktadır. Aynı şekilde benzen halkasına  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OH}$  veya  $-\text{CH}_2$ ,  $-\text{CH}_3$  eklenerek amfifilik moleküller elde edilmektedir (Özkaya, 2014).

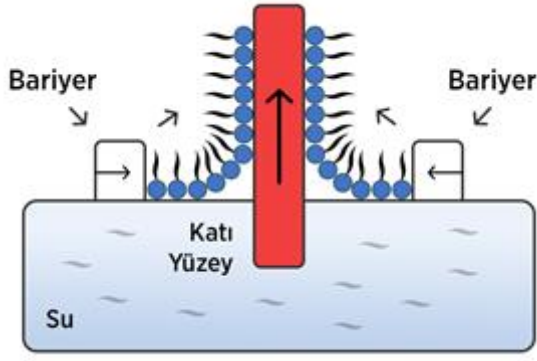
### 3.4.3. LB Yöntemi ile İnce Film Üretimi

Su yüzeyindeki tek tabakanın katı bir yüzeye tek veya çok katlı olacak şekilde aktarılmasıyla nanometre mertebesinde LB ince filmler oluşmaktadır. Şekil 9’da görülen tek tabakanın transfer işleminde hareketli bariyerler tek tabakayı sıkıştırırken, alttaşı ve tek tabaka arasındaki çekim kuvvetleri yardımı ile tek tabaka alttaşa transfer olmaktadır (Öğrence, 2016). Transfer işlemi için öncelikle su yüzeyi temiz olmalıdır ve su içinde hava kabarcıkları bulunmamalıdır (Petty, 1996). Düzgün LB ince film elde edilebilmesi için üretim esnasında alttaşlara aktarılacak su yüzeyi üzerindeki tek tabakanın düzenli ve birbirine yakın duran moleküller şeklinde organize olması gerekir. LB ince film malzemesi mikrolitrelik şırınga ile su yüzeyine serpilir.



Şekil 9. LB ince film üretim sistemi şeması.

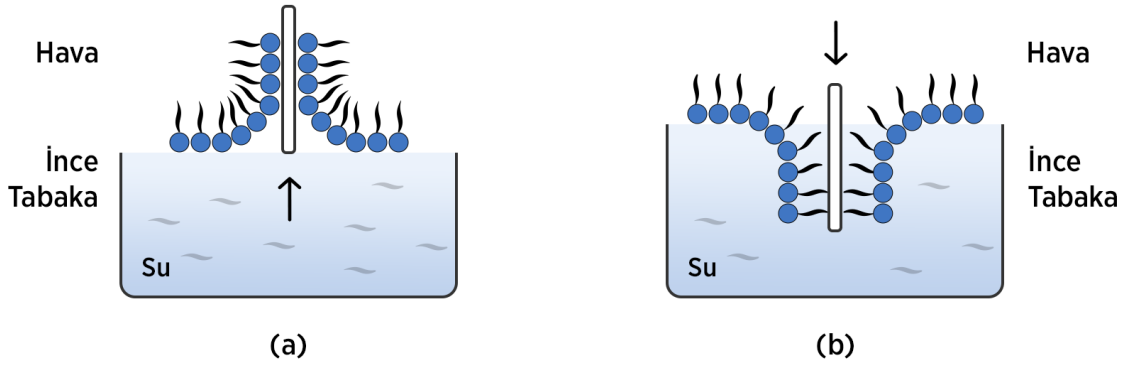
Ardından çözücü buharlaştırılır. Bariyerler katı faza geçene kadar sıkıştırıldıktan sonra LB ince film üretimine başlanır. Katı yüzeyin bulunduğu platform Şekil 10’daki gibi su-ince tabaka-hava-ince tabaka-su ortamlarında hareket ettirilerek LB ince film katı yüzeye transfer edilmiş olur (Çaycı, 2010).



Şekil 10. LB ince filmin katı yüzeye transferi.

### Tek Katlı LB Filmleri

Tek katlı LB ince film üretiminde alttaşın hidrofilik ya da hidrofobik olmasına göre katı yüzeyin hareket yönü değişmektedir. Hidrofilik bir alttaş üzerine tek tabaka (monolayer) transferinde su-ince tabaka-hava yönü izlenmelidir. Katı yüzey altın kaplı cam gibi hidrofobik özellikte ise hava-ince tabaka-su rotası takip edilir. Şekil 11'deki gibi hidrofilik alttaş, amfifilik molekülün hidrofilik kafa grubu ile etkileşirken; hidrofobik alt taş ile hidrofobik zincir kısmı etkileşmektedir.



(a)

(b)

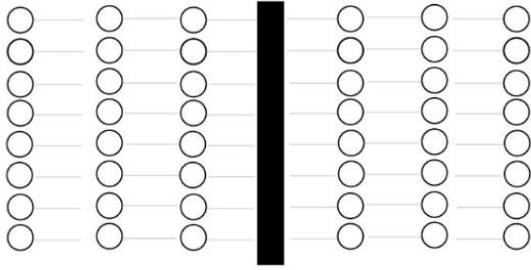
#### Transfer süreci

- (a) Su-ince tabaka-hava doğrultusunda,  
(b) Hava-ince tabaka-su doğrultusunda.

Şekil 11. Tek tabakalı LB ince filmin transfer süreci.

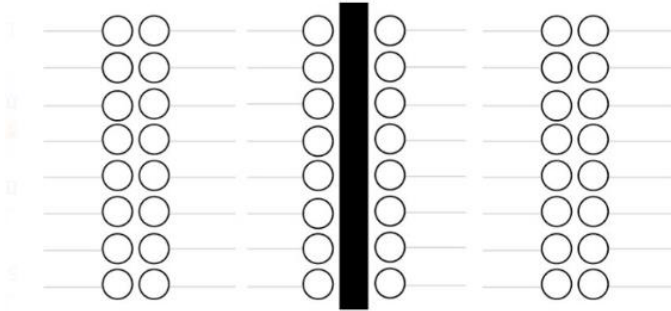
## Çok Katlı LB İnce Filmleri

X- tipi, Y- tipi, Z- tipi ve alternate layer (AL-tipi) olmak üzere dört farklı çeşidi vardır. LB filmleri simetrik ve simetrik olmayan ince filmler olarak üretilmektedir. X- tipi üretimde alttaş hidrofobik olmalıdır. Katı yüzeyin hareket yönü yukarı (hava- ince tabaka-su) yönündedir.



Şekil 12. X tipi ince film üretimi.

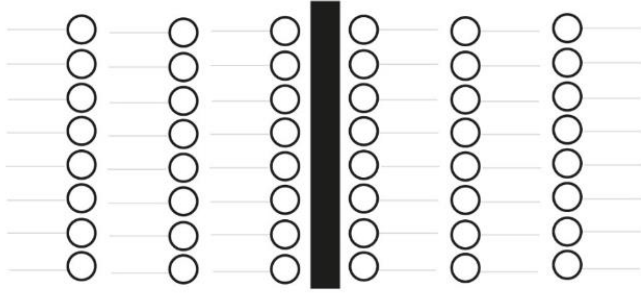
Y- tipi üretimde alttaş hidrofobik olmalıdır. Katı yüzey önce yukarı (su-ince tabaka-hava) daha sonra aşağı doğru (hava- ince tabaka-su) yönündedir.



Şekil 13. Y tipi ince film üretimi.

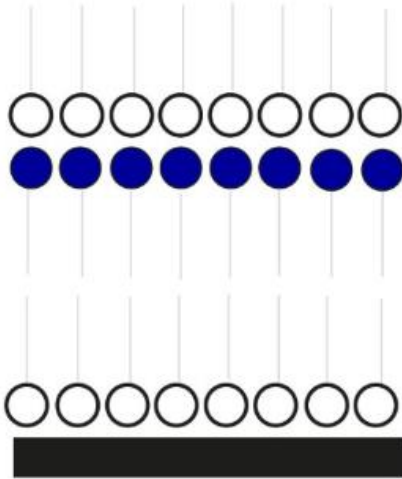
Z-tipi üretimde alttaş hidrofilik olmalıdır. Katı yüzey yukarı yönde hareket ettirilerek üretim yapılmaktadır.





Şekil 14. Z tipi ince film üretimi.

AL- tipi üretimde teknenin birinci ve ikinci vagonuna farklı maddeler serpilmektedir. Katı yüzey aşağı ve yukarı yönde hareket ettirilirken üretim yapılabilmektedir.



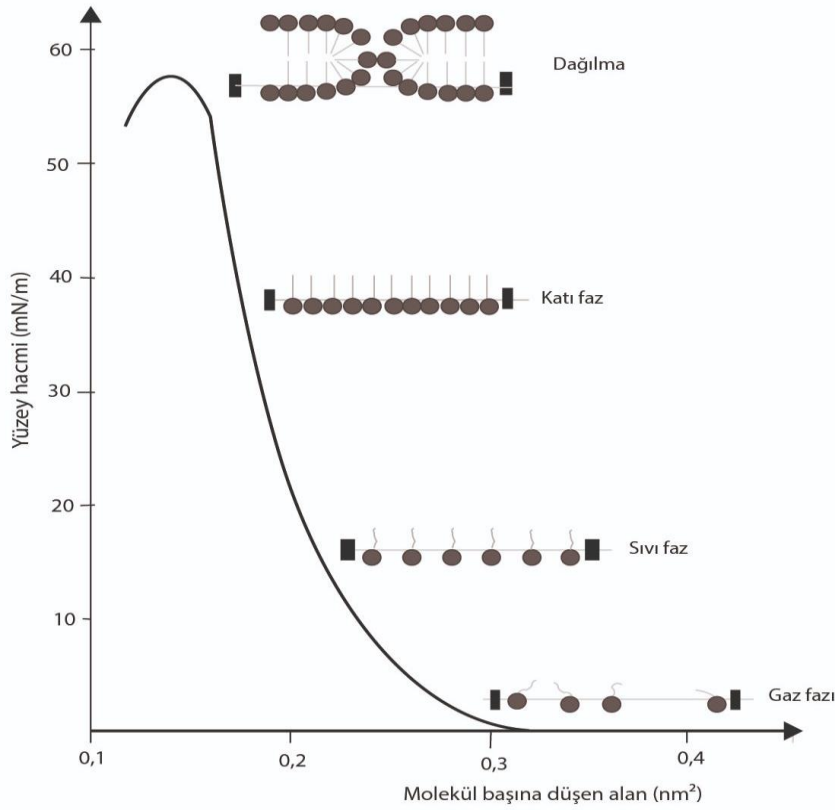
Şekil 15. AL tipi ince film üretimi.

LB ince filmlerden X- tipi, Y-tipi ve Z-tipi tek tür molekülden oluşmaktayken, AL-tipi farklı tür moleküllerden oluşmaktadır. Bunlardan Y-tipi simetrik bir yapıya sahipken, diğerleri simetrik olmayan yapıdadır.

### 3.4.4. Yüzey Basıncı Alan Değişimleri

Tek tabaka moleküllerin su yüzeyinde kapladığı alan moleküllerin yüzeydeki dağılımı ile bağlantılıdır. Molekül sayısı ile aralarındaki etkileşme miktarı ise yüzey basıncını vermektedir. Yüzey basıncı ve yüzey alanı arasındaki ilişkiyi veren grafik yüzey basınç alan grafiğidir. İzoterm grafiği olarak da adlandırılan bu grafiği elde etmek için önce bir çözücü içinde LB Film maddesi çözünür. Daha sonra hazırlanan çözelti bir şırınga ile yavaşça su yüzeyine damlatılır. Çözücü buharlaşarak ayrıldıktan sonra bariyerler yardımıyla moleküller yavaşça sıkıştırılır. Şekil 16'daki grafik bariyer ile sıkıştırıldıktan sonraki durumu göstermektedir (Uzunoğlu, 2008).

Şekil 16' da hava-su yüzeyindeki bir LB molekülü için verilen izoterm grafiği olarak da adlandırılan yüzey basınç/alan değişim grafiği verilmektedir.

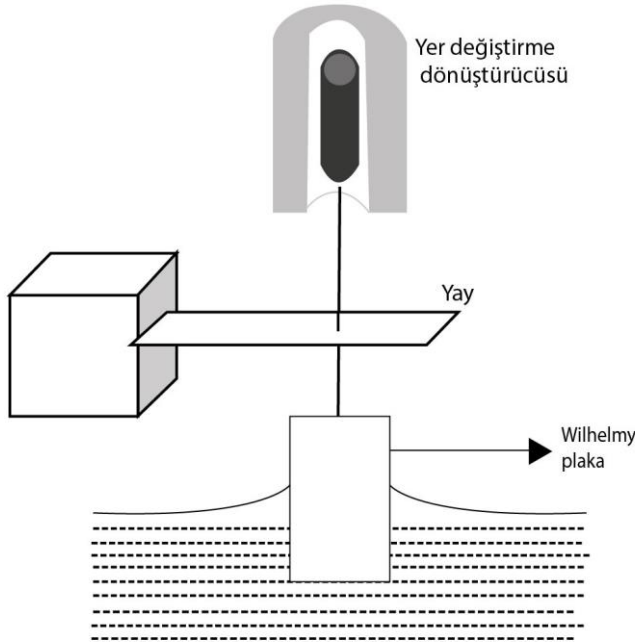


Şekil 16. Yüzey basınç/alan değişim grafiği.

‘Gaz fazı’ moleküler etkileşmenin ve yüzey basıncının zayıf olduğu durumdur. Moleküller arası uzaklık azalıp yüzey basıncı arttığında oluşan durum ‘sıvı faz’ olarak isimlendirilir. Moleküllerin birbirine yaklaşması ve sonucunda düzenli bir yapıya ulaşması yüzey basıncının daha da artmasına sebep olur. Bu duruma da ‘katı faz’ denir. LB üretiminin gerçekleştirildiği faz katı fazdır. Moleküller daha çok sıkıştırıldığında ise düzensiz bir yapıya geçer. Bu duruma da ‘dağılma’ adı verilir. Dağılma fazında LB film maddesi üretilmesi mümkün olmaz (Şen, 2008).

### 3.4.5. Yüzey Geriliminin Ölçülmesi

Wilhelmy plaka yöntemi yüzey gerilimini ölçmek için kullanılan yöntemlerdir. Plaka veya başka bir cisim sıvı içerisine batırılarak yüzey geriliminden dolayı oluşan kuvvetler belirlenir. Şekil 17’de gözükten Wilhemly plaka tekniğinde yüzey gerilimi tarafından düşey yönde ortaya çıkan kuvvet yay üzerinde küçük bir yer değiştirmeye neden olur. Bu yer değiştirmeyi bulmak için transformatör yardımı ile gerilimde meydana gelen değişim ölçülür.

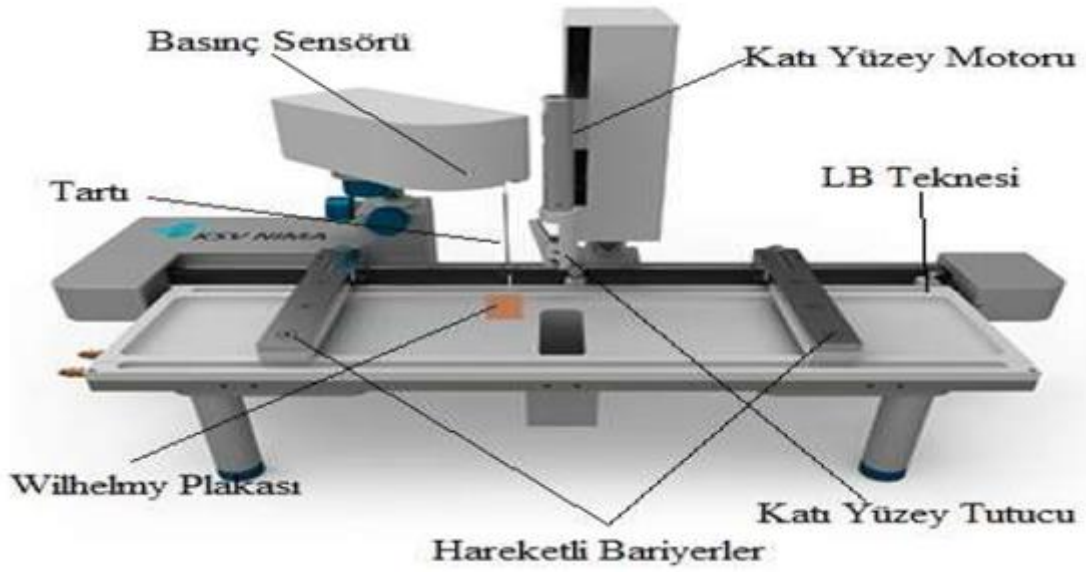


Şekil 17. Wilhelmy plaka yöntemi.

Şekil 17’de verilen sistemde hassas bir ölçüm yapmak için çok ince bir filtre kağıdı kullanılmalıdır. Plaka üzerindeki kütlenin değişimiyle kuvvet belirlenir. (Uzunoğlu, 2008).

### 3.4.6. Langmuir-Blodgett (LB) İnce Film Üretim Teknesi

Agnes Pockels'in manuel olarak ilk ince film teknesini geliştirmesinin ardından günümüzde bilgisayar kontrollü Langmuir-Blodgett cihazı kullanılmaktadır. İnce film üretiminde kullanılan Langmuir-Blodgett cihazı aşağıdaki şekilde ayrıntılı olarak gösterilmektedir.



Şekil 18. Langmuir- Blodgett cihazı.

Bu cihazdaki elemanlar şunlardır:

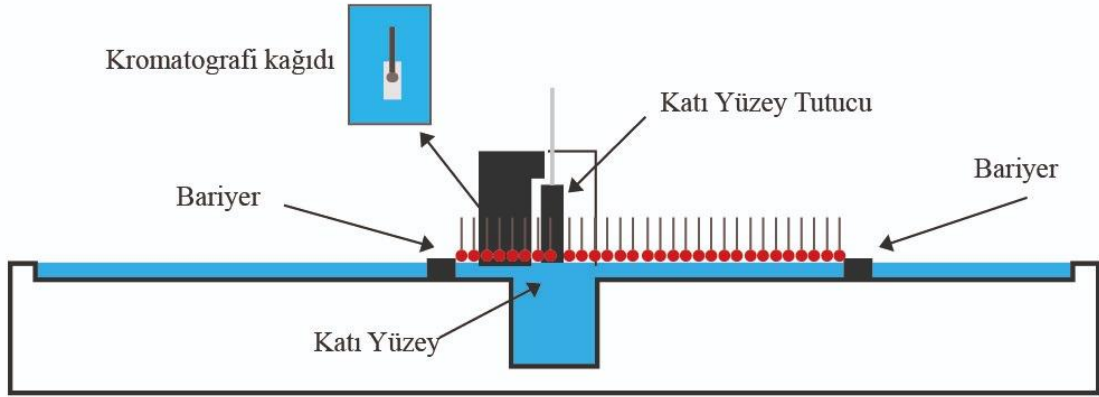
- LB teknesi
- Hareketli bariyerler
- Basınç ölçer
- Wilhemy plakası
- Dipping (daldırma) mekanizması
- Katı altaş kısıkaçı (Akbay, 2017).

İlk LB film teknesi Irwing Langmuir tarafından tasarlanmıştır. Langmuir LB film teknesiyle su üzerinde yüzen moleküllerin davranışlarını incelemiştir. LB film teknesi manuel olarak kullanılmaktayken teknolojiye gelişmelerle birlikte bilgisayar kontrollü

LB tekneleri kullanılmaya başlanmıştır. LB film tekneleri tek ve çift vagonlu olarak tasarlanabilmektedir.

### Tek Vagonlu LB Film Teknesi

Tek vagonlu LB film teknesi bilgisayar kontrollü yapılmıştır. LB film teknesinin iç kısmı ve bariyerler teflondan yapılmıştır. Teflon hidrobik bir malzemedir (Açıkbaş, 2006). Şekil 19’da tek vagonlu LB teknesi görülmektedir.



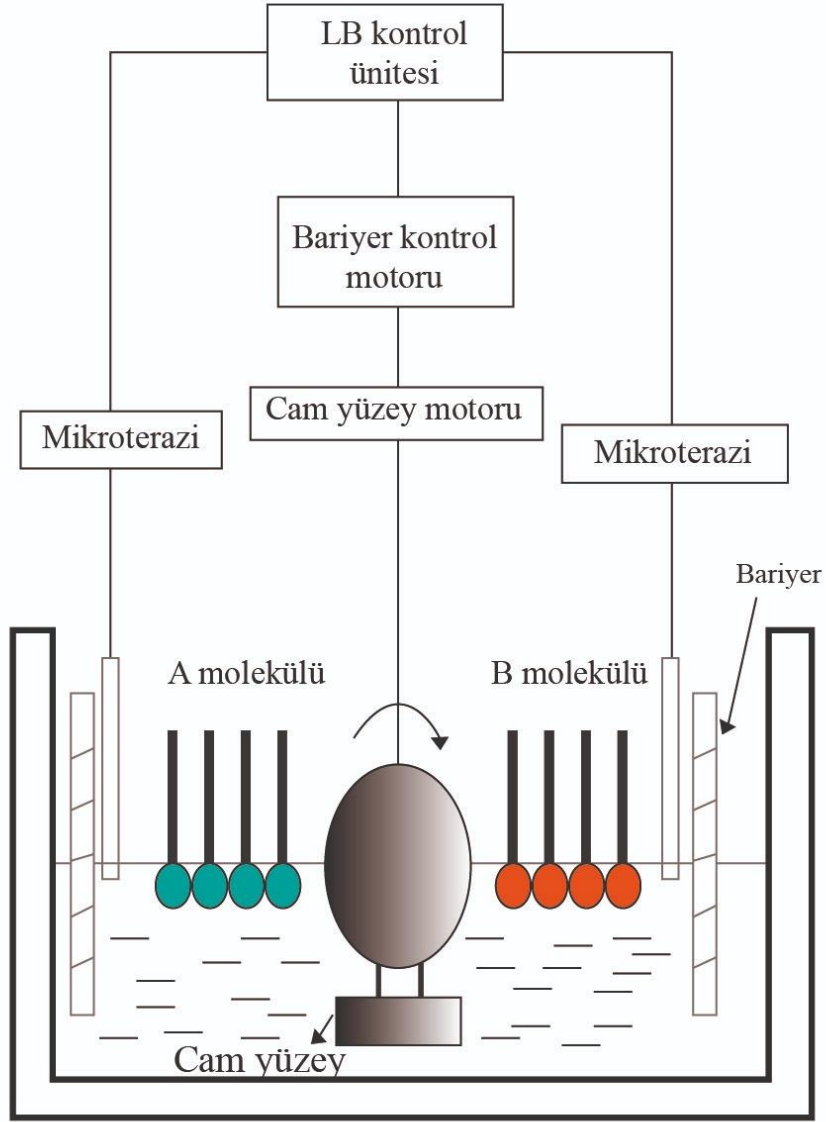
Şekil 19. Tek vagonlu LB teknesi.

Şekildeki hareketli bariyerler hem suyun yüzey alanını belirlerken hem de yüzey basıncının kontrolünü sağlar. Yüzey basıncının değişimi yüzey basınç sensörleri ile belirlenmektedir (Çaycı, 2010).

Tek vagonlu LB Film teknesindeki çukur bölgenin sıvı derinliğinin moleküllerin yüzdüğü sıvı derinliğinden büyük olması film kaplanacak yüzeye film transferi gerçekleştirilmesini sağlamaktadır. Transfer işlemi şekildeki katı yüzey tutucunun aşağı yukarı hareketi ile sağlanmaktadır (Açıkbaş, 2006).

## Çift Vagonlu LB Film Teknesi

Ortadan sabit bir bariyerle ayrılmış çift vagonlu LB film teknesinde 1. vagona A molekülü, ikinci vagona B molekülü yayılmıştır. Bu sabit iki bariyer üzerinde 360° dönebilen katı yüzey tutucu bulunmaktadır. Hızı motorla ayarlanan katı yüzey dönmeye başladığında ABABAB...şeklinde simetrik olmayan LB ince filmleri elde edilir. Bariyerler ile vagonların yüzey alanları hesaplanır. Moleküllerin yüzey basıncı Langmuir teknesindeki mikro terazi ile ölçülür. Elde edilen yüzey basınç değerleri LB kontrol ünitesine aktarılır (Özbek, 2007).



Şekil 20. Çift vagonlu LB film teknesi.

Çift vagonlu Langmuir-Blodgett (LB) ince film teknesinin en önemli özelliği farklı iki madde kullanılarak hem simetrik hem de simetrik olmayan ince filmler elde edebilmeye imkan sağlamasıdır.

## DÖRDÜNCÜ BÖLÜM

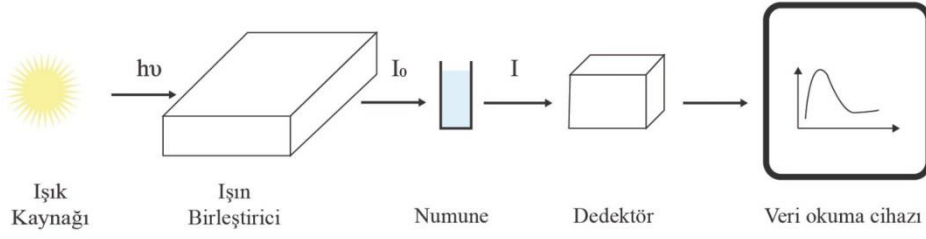
### İNCE FİLM KARAKTERİZASYON TEKNİKLERİ

#### 4.1. UV-görünür Bölge Spektroskopisi

UV-görünür bölge spektrometresi denilebildiği gibi mor ötesi görünür bölge spektroskopisi de denilmektedir. Elektromanyetik ışımının madde ile etkileşmesini inceler (İlhan, 2015). Bir maddenin üzerine düşürülen ışığın belirli dalga boylarında olanlarını soğurmasından yararlanılarak maddenin yapısı, konsantrasyonu, bileşimi vb. özellikleri hakkında bilgi edinilebilir. İnce film karakterizasyonu işlemlerinde UV-görünür bölge spektroskopisi ile alttaşlar üzerine depolanan malzemenin miktarındaki artma ya da azalma hakkında genel bir fikir sahibi olmak mümkündür (Şen, 2008). Organik moleküller tarafından soğrulan elektromanyetik ışıma; moleküllerin türüne, şekline, büyüklüğüne vb. özelliklerine bağlıdır (Uzunoğlu, 2008). Bu yöntemde 200 nm ile 1000 nm dalga boyları arasındaki ışık yolu üzerinde bulunan bir hücredeki çözeltinin içerisinde geçtiğinde onun soğurma miktarının ölçüsü belirlenmektedir (İlhan, 2015).

Bir UV spektrometresinde ışık kaynağı, dalga boyu seçici (monokromatör) ve dedektör bulunur. Işık kaynağı olarak tungsten flaman lambası, tungsten halojen lambası, döteryum, hidrojen ve ksenon ark lambalar ışık kaynağı olarak kullanılır. Işık kaynağından maddeye yönelen birçok dalga boyuna sahip olan polikromatik ışıktan tek bir dalga boyuna sahip ışığın seçilerek örnek üzerine düşürülmesi için kullanılan cihaza monokromatör denir. Monokromatörden çıkan tek renkli ışığın numune üzerine düşürülmesi ile UV spektrumu elde edilir. Dedektör ünitesi ise spektrofotometrelerde maddenin ışığı soğurup soğurmadığını belirlemek için kullanılır. Dedektörün ışığa karşı hassas olması, kararlı olması ve elde edilen sinyalleri çoğaltarak bir sonraki kısım olan bilgisayara aktarması gerekmektedir (Evyapan, 2005).





Şekil 21. UV- görünür bölge spektroskopisi şeması.

Şekil 21'deki ışık kaynağından çıkan ışın demeti, tek bir dalga boyunda ışığa dönüşmek için ışın birleştiriciden geçmektedir. Tek dalga boyu olarak numuneden geçen ışın dedektör tarafından algılanır. Dedektör tarafından ışının algılanması sonucunda bilgisayar ekranında nicel bir ölçüm elde edilebilmektedir (İlhan, 2015).

UV-görünür bölge spektroskopisi, LB filmlerin karakterizasyonu ve sensör ölçümleri için son yıllarda öne çıkan yöntemlerdendir. Çoğunlukla LB filmlerin karakterizasyonu ve sensör özelliklerinin belirlenmesinde kullanılmaktadır. Bu yöntem ile LB filmlerin homojenliği ve kullanılabilirliği ile ilgili bilgi edinilebilir (Evyapan, 2005).

#### 4.2. Beer-Lambert Yasası

UV-görünür bölge spektroskopisinde belirli bir dalga boyundaki ışığın soğurma şiddeti incelenir. Beer-Lambert yasasına göre soğurulan ışığın miktarı, ışımının şiddetine bağlı değildir. Ancak soğurucunun miktarı ile doğru orantılıdır. Beer yasası gelen ışımının homojen soğurucu tarafından soğurulan miktarının, soğurucunun miktarı ile doğru orantılı olduğunu belirtirken, Lambert yasası ise gelen ışımının homojen soğurucu tarafından soğurulan miktarının ışımının şiddetine bağlı olmadığını ifade eder (Evyapan, 2012). Lambert yasasına göre soğurulma miktarı çözeltinin derişimine ve ışığın çözelti içinde aldığı yola yani kalınlığa bağlıdır. Beer- Lambert yasası, çözelti derişimine ve kalınlığa bağlı olarak (Şen, 2008)

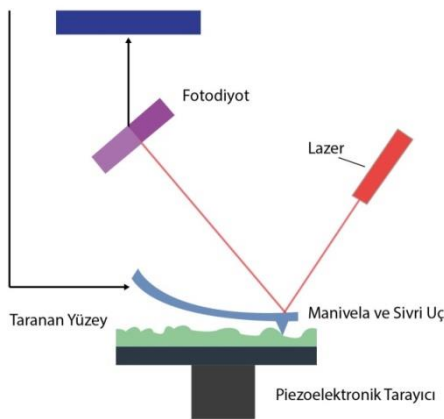
$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon bc \quad (2)$$

Şeklinde ifade edilir.  $A$ :Soğurma şiddeti;  $I_0$ = gelen ışığın şiddeti;  $I$ =örnekle etkileşerek çıkan ışığın şiddeti;  $\epsilon$ =molar soğurma katsayısı;  $b$ =Işığın aldığı yolun uzunluğu;  $c$ = çözelti derişimidir.

### 4.3. Atomik Kuvvet Mikroskopisi

Atomik kuvvet mikroskobu (AKM) yüzeylerin morfolojisini ve dokusunu incelemek için kullanılan bir araçtır. Nanometrik çözünürlükte ince film yüzeylerini araştırmayı mümkün kılar. Bu yöntemin çok yönlü olması, diğer mikroskopik yöntemlere göre yüzeyin dokusal ve morfolojik özelliklerinin iyi gözlemlenmesini sağlar (Kumar and Rao, 2012).

AKM tekniğinde kristal yüzeyinde enine ve boyuna hareket edebilecek ince bir uç ve moleküler derecede hassas bir algılayıcı bulunmaktadır (Şen, 2008). Bu teknikte mikroskop ışık yerine, moleküler mertebede ince bir iğnenin yüzeyi taraması ile çalışır (Evyapan, 2005). Şekil 22’ de gösterildiği gibi bu uç ve örnek arasındaki yer alan atomlar arası etkileşme kuvveti nedeniyle iğne-yay sisteminde sapmalar meydana gelir. İğnenin konumunda meydana gelen değişimler bir lazer ışığı tarafından algılanır ve büyütülür (Çankaya ve Sökmen, 2021). Lazer kaynağından gelen ışın denge çubuğu yardımıyla fotodetektöre yansıtılır. Desteğin hareketi ile fark sinyali oluşur. Bu sinyal ölçülerek desteğin x, y ve z doğrultusundaki hareketi, 2 veya 3 boyutlu olarak kaydedilerek bilgisayar ortamına aktarılır (Şen, 2008).

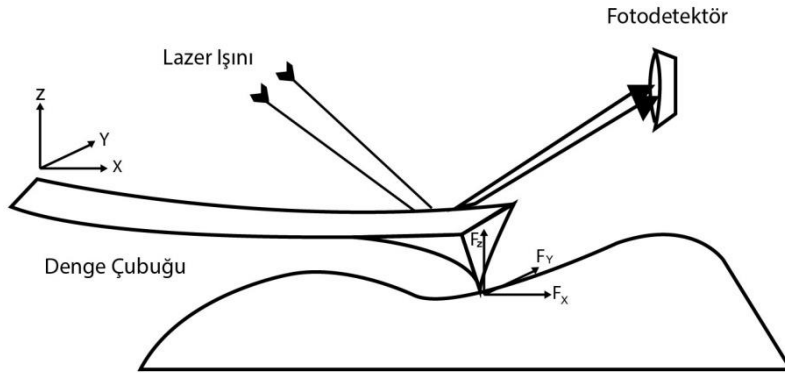


Şekil 22. İğne-yay sistemi.

### 4.3.1. Atomik Kuvvet Mikroskobunun Elemanları

#### Denge Çubuğu

Yüzeyin taranarak topografik bilginin elde edilmesini sağlar. En önemli elemanlardan biridir. Silikon ya da silikon nitrit malzemelerden üretilir.



Şekil 23. Denge çubuğunun hareketi.

Şekil 23’de gösterildiği gibi lazer kaynağından çıkan ışın denge çubuğuna çarparak fotodetektöre iletilir. Denge çubuğunun hareketine bağlı olarak fotodetektörün üzerine düşen ışın da yer değiştirir. Lazer ışınının denge çubuğu ile fotodetektör arasında aldığı yolun denge çubuğu ile fotodetektör arasındaki yola oranı topografik görüntüyü verir.

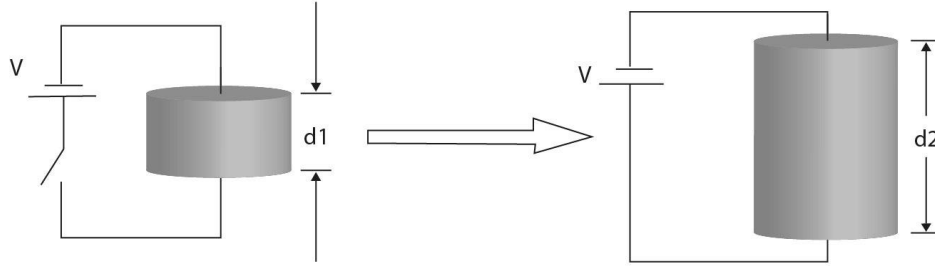
#### Fotodetektör

Atomik kuvvet mikroskobunda fotodetektör, konuma duyarlıdır. Bu duyarlılık 0,1 °A dur. Denge çubuğundan yansıtılarak gelen ışığın konumunu belirler.

#### Piezoelektrik Tarayıcı

Piezoelektrik terimi kelime olarak ‘basınç’ anlamına gelen Yunanca bir kelimedir. Piezoelektrik malzemeler üzerine uygulanan basınç ile orantılı elektrik üretebilen malzemelerdir. Malzeme Şekil 24’ deki gibi üzerine uygulanan kuvvet etkisiyle şekil

değiştirip bu etki kalktığına tekrar eski haline dönebilmektedir. Piezoelektrik etki ile elektrik enerjisi mekanik enerjiye, mekanik enerji de elektrik enerjisine dönüşebilmektedir. Kullanım alanları oldukça geniş olan piezoelektrik malzemeler sensörler, üreteçler ve transüderler gibi cihazlarda bulunmaktadır.



Şekil 24. Piezoelektrik malzemenin davranışı

AFM 'nin temel bölümlerinden olan piezoelektrik tarayıcı, ucun örnek üzerindeki hareketini sağlar. Piezoelektrik seramiğe dışarıdan bir gerilim uygulanarak geometrisinin değişmesi sağlanır. Bu sayede örneğin taranmasını sağlayan manivela kontrollü bir şekilde hareket ettirilir. Algılayıcı malzeme kuvvet ile yüzey arasındaki kuvveti algılar. Bu piezoelektrik malzemedan oluşan bölüm pikometre mertebesinde uzayıp kısalabilmektedir. Piezolar x ve y yönlerinde pikometre mertebesinde tarama yapabilmektedir. Piezonun z yönündeki hareketi ise yüzey topografisi hakkında bilgi verir (Şahin, 2009).

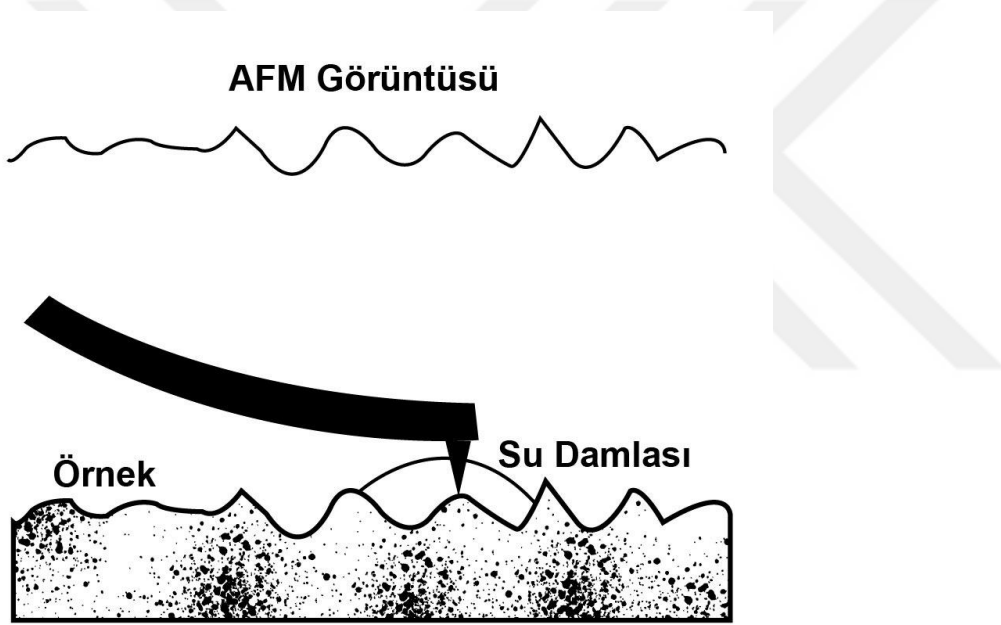
### Denge Çubuğu İğnesi

Atomik kuvvet mikroskobunda iğne örnek yüzeyini tarayarak uzaysal bilgi toplar. Esnek bir kola monte edilmiş olan iğne yüzeyin yüksek çözünürlükte üç boyutlu görüntülenmesini sağlamaktadır. Görüntüleme, iğne ucunun yüzey ile etkileşiminin sonucunda gerçekleşir. Yüzey atomları ile esnek kola monte edilen iğne arasındaki uzaklık atomik boyuttadır. İğne, yüzey üzerinde hareket ettirilerek atomlar arası potansiyellerden dolayı denge çubuğu aşağı yukarı hareket eder. Bu işlem sonucunda atomlar arası potansiyel kuvvetleri denge çubuğu tarafından angstrom seviyesinden 100 mikrona kadar algılanabilmektedir. İğnenin özellikleri, görüntü kalitesi ve çözünürlüğünü etkilemektedir. İğneler silisyum ya da silisyum nitrattan yapılmaktadır. 3 tip iğne kullanılmaktadır. Normal tip iğne, piramit şeklindedir. Süper tip iğne, normal tip üzerine elektron demeti depozit edilerek oluşturulur. Ultralever iğne ise mikroligrafi işlemi için kullanılmaktadır.

### 4.3.2. Atomik Kuvvet Mikroskobu Çalışma Modları

#### Temas Modu

Denge çubuğu iğnesi ile yüzey birbirine hafifçe temas etmektedir. Temas modunda tarayıcı iğnenin örnek yüzeyinde hareketi esnasında değme kuvvetinden dolayı denge çubuğunun sapması yüzey topografisi hakkında bilgi verir. Temel bir moddur (Evyapan, 2005) (Üney, 2016).



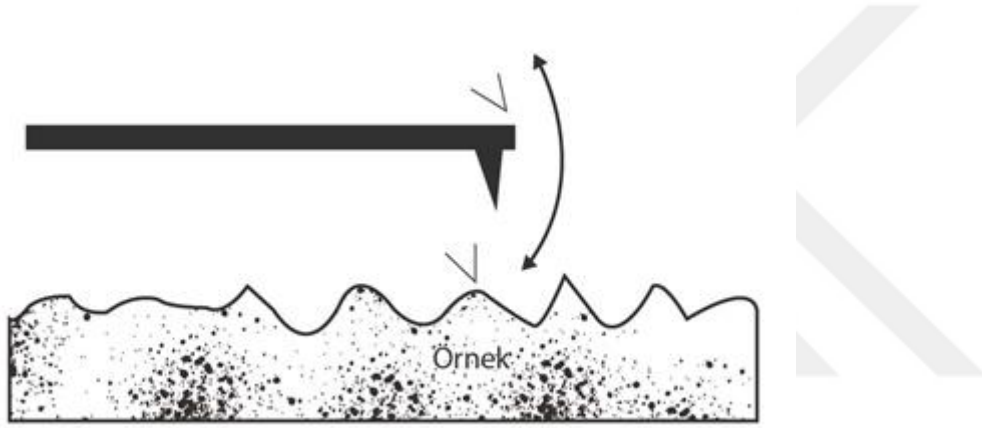
Şekil 25. Temas modu.

#### Temas Olmayan Mod

İnce ucun yüzeye temas etmeden belli bir frekansta salınım yaptığı moddur. Desteğe ve örneğe ait moleküller arasında itici ve çekici kuvvetler aktif olmalıdır (Şen, 2008).

## Titreşim Modu

Diğer metotlar ile görüntüsü alınmayan, kolay zarar görebilecek yüzeylerin görüntüleri bu teknik yardımıyla yüksek çözünürlükte alınabilir. Şekil 26' da gösterildiği gibi denge çubuğu, piezoelektrik kristal sayesinde rezonans frekansında titreşmektedir. Denge çubuğu örnekle etkileşmediğinde piezoelektrik kristal yüksek genlik ile titreşir. Titreşim bir fotodedektör ile takip edilir. Titreşen denge çubuğunun ucundaki iğne yüzeye dokununca enerji kaybı sonucu titreşimi azalır. Titreşim genliğindeki değişim yüzey hakkında bilgi verir (Evyapan, 2005).



Şekil 26. Titreşim modu.

## 4.4.Yüzey Plazma Rezonansı (Surface Plazmon Rezonansı (SPR))

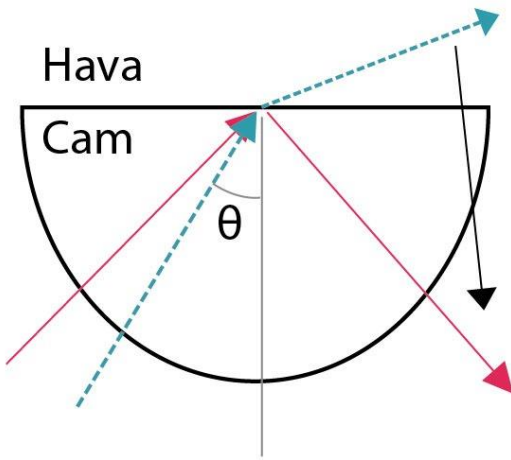
Yüzey plazmon rezonansı olayı, nano boyutta ince bir metal ile kaplanan yüzeydeki atomların elektronları ile ışık fotonunun birleşmesine dayanan ya da ışık fotonları ile metal elektronlarının arasındaki enerji transferi ile meydana gelen fiziksel bir olaydır (Çoban, 2019). En basit durumda, algılanması hedeflenen gaz ya da uçucu organik bileşik (UAB) buharının yüzey algılama molekülleri tarafından yakalanması, ölçülebilir bir SPR sinyali oluşturur. Bu durum hedef buhar ya da gaz için doğrudan gerçek zamanlı bir algılamanın yapılabileceği anlamına gelir.

#### 4.4.1.SPR Yönteminin Genel Çalışma Prensibi

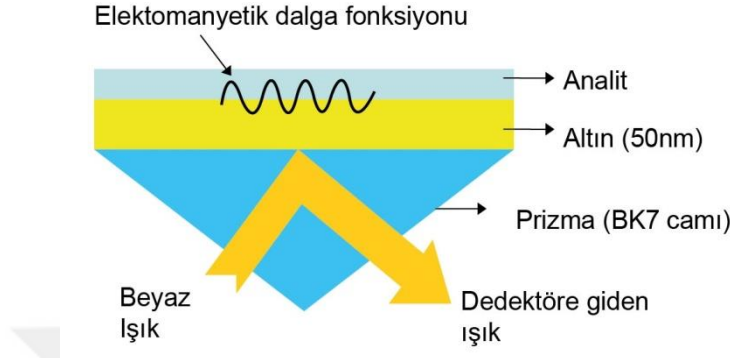
Polarize ışık, üstünde ince bir metal film bulunan bir sensör çipi üzerindeki bir prizmaya düşürüldüğünde, ışık, ayna görevi gören metal film tarafından yansıtılacaktır. Geliş açısına bağlı olarak ışık, yüzey plazmonlarını uyararak yansıyan ışığın yoğunluğunda bir düşüşe neden olur. P-polarize ışığın fotonları, metal tabakanın serbest elektronları ile etkileşebilir. Bu durum serbest elektronların dalga benzeri bir salınımını harekete geçirir ve böylece yansıyan ışık yoğunluğu azalır. Bu durum yüzey plazmon rezonansı olarak adlandırılır. Yansıyan ışık yoğunluğunun minimum olduğu açığa rezonans açısı ya da SPR açısı denir. SPR açısı genellikle sistemin optik özelliklerine bağlıdır.

#### 4.4.2.Işınlarmın Prizmada Tam Yansıması ve Yüzey Plazmonları

“Kritik Açı” dan daha küçük bir açıyla gelen ışınlar, Şekil 27’de görüldüğü gibi, prizma yüzeyine doğru eğilecek bir şekilde kırılarak prizmadan çıkacaktır. “Kritik Açı” dan daha büyük bir açıyla gelen ışınlar ise prizma tarafından içeriden tamamen geriye yansıtılacaklardır. Bu duruma toplam dış saçılma adı verilir. Prizmada toplam dış saçılmanın gerçekleştiği yüzey Şekil 28’ de görüldüğü gibi metal bir film ile kaplanırsa (genellikle altın ya da gümüş) foton, gelen ışının elektrik alanının belirli değerlerinde metal filmin üzerindeki elektron bulutları ile etkileşebilir.



Şekil 27. Toplam dış saçılma geometrisi.



Şekil 28. Kretschmann konfigürasyonunda yüzey plazmonlarının oluşumu.

Kuantum teorisine uygun olarak bir plazmon elektron sıklık (yoğunluk) dalgalarının parçacık ismidir. Bu durumda toplam dış saçılma olayında fotonun kuantum enerjisi uygun değerde ise, fotonlar belirli bir saçılma ışın yoğunluğunda plazmonlara dönüşür. Bunlara ‘yüzey plazmonu’ denir (Şen, 2008).

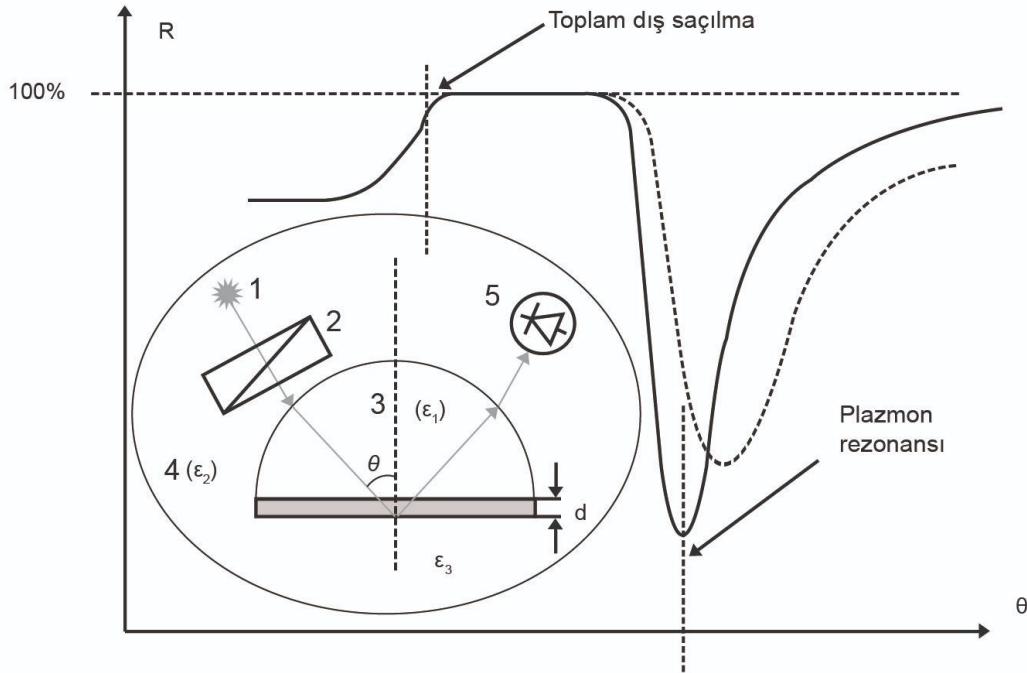
#### 4.4.3.Yüzey Plazmonlarının Rezonans Durumu

Yüzey plazmon rezonans teorisi en genel haliyle, enerji taşıyan fotonun metalin elektronları ile etkileşmesi veya enerji transferi ilkesine dayanmaktadır. Bir metal ve bir dielektrik gibi zıt işaretli dielektrik sabitleri olan iki ortamın arayüzünde meydana gelir (Homola,1999). Yüzey plazmon rezonansı olayı Şekil 28’de Kretschmann tipi SPR sistemi için ayrıntılı olarak gösterilmektedir.

P-polarize bir ışık demeti (genellikle düşük güçlü bir HeNe lazer kaynağından gelir), alt yüzeyi yüksek iletkenliğe sahip bir metal ince filmle kaplanmış (örneğin altın, gümüş) (ince film kalınlığı genellikle 40 ila 50 nm aralığındadır) olan prizmaya çarpar. Alternatif olarak, metal film bir cam alttaş üzerine kaplanır ve bu kaplama daha sonra indis eşleştirme sıvısı yoluyla prizma ile optik temasa getirilir. İç geliş açısı toplam iç yansıma açısından daha büyükse, ışın prizmanın altından yansır ve fotodedektör ile kaydedilir.



Metal filme gelen ışınların frekansı plazmon salınımlarının frekansı ile eşleşirse, enerji plazmonlara aktarılır ve yansıyan ışık yoğunluğu azalması ile yüzey plazmon rezonansı (SPR) olayı gerçekleşir. Yüzeyin geliş açılı aralığında taranması sırasında yansıyan ışığın yoğunluğu ölçülür. Şekil 29’da şematik olarak gösterilen tipik bir SPR eğrisi, rezonans minimumunu ve ayrıca toplam iç yansıma noktasını açıkça göstermektedir. Yansıyan ışık yoğunluğunun maksimum kaybının meydana geldiği açıya rezonans açısı denir. Bu açı, sistemin optik özelliklerine bağlıdır. Prizmanın kırılma indisi sabit kalır ancak altın kaplı yüzey üzerine bir ince film kaplanırsa ve/veya, altın tabaka üzerine kaplanan bu ince film tarafından başka moleküller adsorbe edilirse kırılma indisi değişir. Dolayısıyla SPR durumundaki herhangi bir değişim SPR açısında gerçek zamanlı bir kaymaya neden olur. Bu sonuç örneğin yüzeye gaz moleküllerinin tutunması gibi durumlar hakkında bilgi sağlamak için oldukça kullanışlıdır.



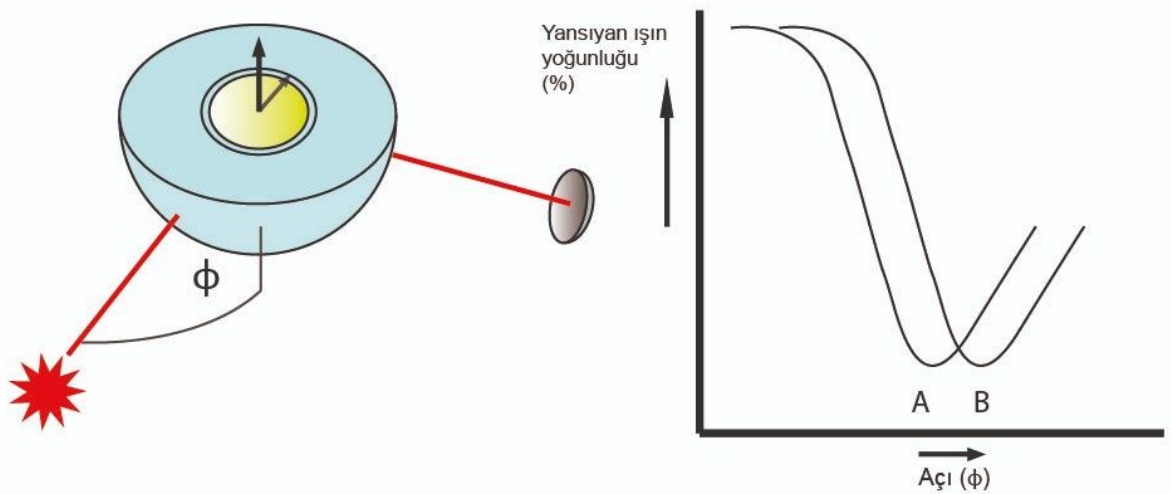
Şekil 29. Cam prizmadan saçılmaya bağlı olarak oluşan SPR eğrisi

Şekil 29’ da yansıyan ışık şiddetinin geliş açısına bağlı olarak gösterimi SPR eğrisi olarak adlandırılır. Şekilde (1) Işık kaynağını, (2) Polarizörü, (3) Cam prizmayı, (4) İnce metal filmi, (5) Fotodetektörü temsil eder.

İnce metal film üzerine farklı özelliklere sahip (organik, inorganik veya yarı iletken) başka bir ince film kaplanırsa gelen dalga metal filmden geçerek diğer katmanlar ile de etkileşeceğinden bu kaplamanın varlığı Şekil 29'da gösterildiği gibi SPR eğrisinin genişlemesine ve daha büyük açılara kaymasına sebep olur. SPR eğrisinin şekli ve konumu (Eğrinin konumu, minimumu ve yarı genişliği), metal filmin optik özelliklerine (yani kalınlık, kırılma indisi ve sönme katsayısı) bağlıdır. Bu parametreler, en küçük kare minimizasyon yöntemi kullanarak SPR eğrisi Fresnel'in denklemlerine uyarlanması ile elde edilebilir.

#### 4.4.4. Gerçek Zamanlı Ölçümler

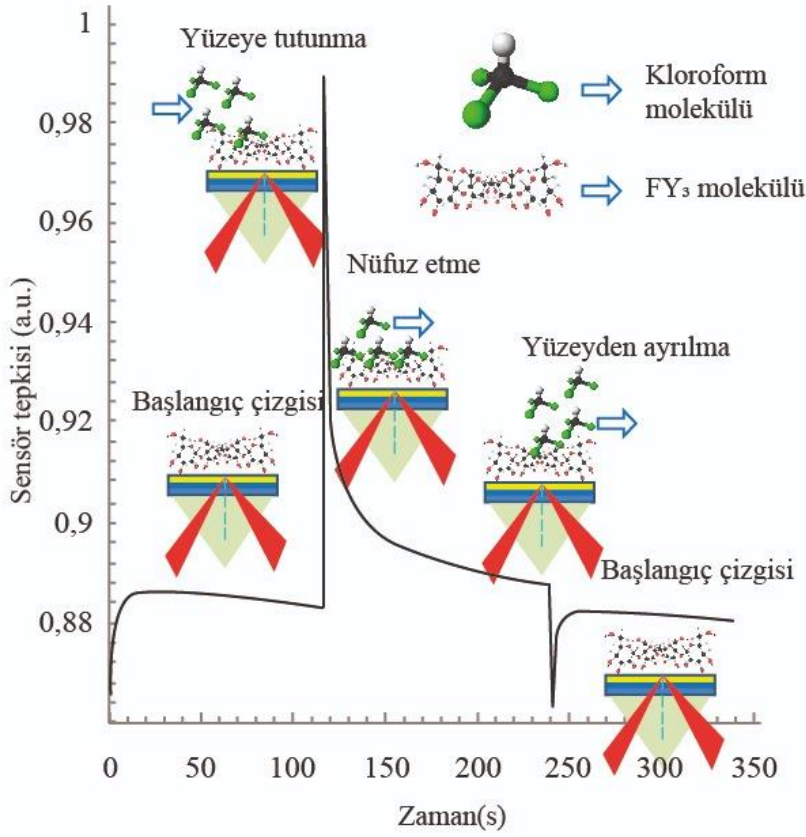
Yüzey plazmon rezonansı, metal yüzeyinin yakınında kırılma indisindeki değişiklikleri izlemek için oldukça elverişlidir. Kırılma indisi değiştiğinde, minimum yoğunluğun gözlemlendiği açı, Şekil 30' da gösterildiği gibi değişecektir. Burada A çizgisi, yansıyan ışık yoğunluğunun gelen açıya karşı orijinal çizimini gösterir. B, kırılma indisinde ki değişiklikten sonraki çizimdir. SPR, sadece bu iki durum arasındaki farkı ölçmek için uygun değildir, aynı zamanda, eğer birim zaman içinde düşüşün gözlemlendiği rezonans açısının değişimi takip edilirse sistemin optik özelliklerinin, zaman içindeki değişimi de izlenebilir. Bu değişiklik örneğin bir moleküler etkileşimden kaynaklanıyorsa, etkileşimin kinetiği gerçek zamanlı olarak incelenebilir.



Şekil 30. Yüzey plazmon rezonans uyarımının deneysel kurulum şeması.

Ölçümün gerçekleştirilebilmesi için sensör yüzeyi hedef gaz ya da (UOB) yakalamaya uygun nano boyutlu aktif bir malzemeyle kaplanmalıdır. Hedef gaz ya da buhar bu yüzeye etki ettirildiğinde moleküller yüzeyde yakalanır. Enjekte edilen gaz ya da UOB içinde bulunma ihtimali olan (örneğin su buharı gibi) diğer bileşikler de sensör yüzeyine yapışma eğilimindedir. Bu yapışmalar üretilen sinyali yükseltebilir ya da düşürebilir. Yüzeyin; uygun bir seçici molekül ile kaplanması, tepki sinyalinde oluşacak hataları azaltmaktadır.

Algılayıcı yüzeyin buhar algılama incelemeleri kinetik ölçümleri ile gerçekleştirilir. Şekil 31 prizma-altın tabakası-algılayıcı tabaka şeklinde düzenlenmiş bir ölçüm sistemi ile elde edilen kinetik grafiklerinin oluşum aşamalarını göstermektedir. Genel olarak, kinetik yüzey plazmon rezonans grafiğinin oluşumu beş adımda gerçekleşir. Bunlar: 1-Başlangıç karşılaştırma çizgisinin oluşumu, 2-Yüzeye tutunma, 3-Nüfuz etme 4-Yüzeyden ayrılma 5-Başlangıç karşılaştırma çizgisinin yeniden oluşması. İndis eşleştirici sıvı ile prizmaya yapıştırılan altın kaplı alttaş üzerine kaplanan ince film temiz havaya maruz bırakılır. Bu süre boyunca oluşan sinyale başlangıç karşılaştırma çizgisi denir. İnce film yüzeyi ile organik buhar ya da gaz molekülleri etkileştiğinde sensör yanıtı hızla artar. Organik buhar moleküllerinin ince film yüzeyi üzerinde hareket ettiği difüzyon adımı, toplu difüzyon etkisi nedeniyle yanıt kademeli olarak azalır. Bu etkileşim süreci, tutunma ve ayrılma olaylarının aynı anda gerçekleştiği dinamik bir süreçtir. Tutunan ve ayrılan moleküllerin sayısı eşit olduğunda, yanıt kararlı bir değere ulaşır. Ortam temiz havaya maruz kaldıktan sonra, buharın ortamdaki uzaklaşması sebebi ile tepkide hızlı bir azalma meydana gelir. İnce film sensör yanıtı sabit bir değere ulaştığında, sinyal başlangıçtaki temel referans çizgisine geri döner.



Şekil 31. Algilayıcı  $FY_3$  ince film yüzeyi ile kloroform moleküllerinin etkileşmesi sonucu ortaya çıkan SPR kinetik ölçüm grafiği şematik gösterimi.

(Schasfoort and Tudos, 2008)

#### 4.4.5. SPR Ölçüm Cihazının Yapısı

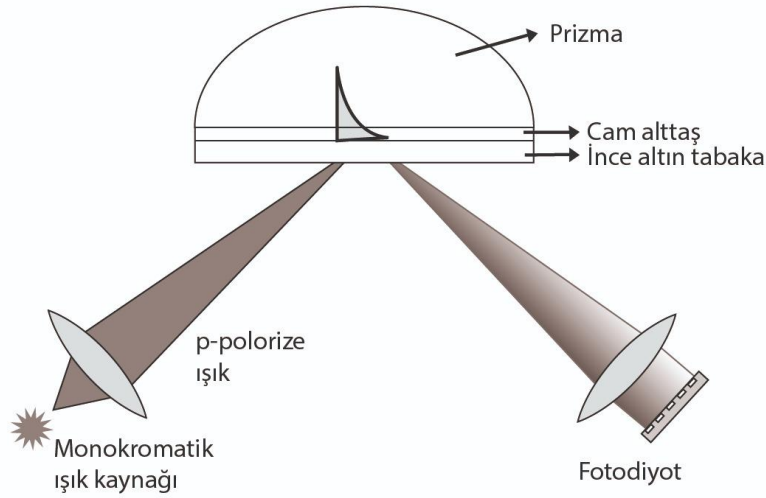
SPR cihazları soğurma minimumunun meydana geldiği açıda ki kaymayı ölçmek için çeşitli şekillerde yapılandırılmıştır. Genellikle yüzey plazmonlarını uyarmak için üç farklı optik sistem kullanılır. Bunlar prizma temelli sistem, kafes (grating) temelli sistem ve optik dalga temelli sistemdir. En sık kullanılanları “Kretchmann konfigürasyonu” olarak da adlandırılan prizma temelli sistemlerdir. Bu sistemlerde p-polarize ışık ince film üzerindeki yüzey plazmonları ile etkileşir ve ışığı fotodiyot ya da kamera gibi ışık yoğunluğu algılayan bir cihaza yansıtır. Bu cihazlar SPR dalga boyu kaymasını tespit eder. Sistemin genel çalışma prensibi ışık kaynağından gelen p-polarize ışının silindirik veya üçgen bir prizma yardımıyla daha yüksek kırılma indisli bir ortama aktarılmasına dayalıdır.

Işın sensör çipi (altın kaplı cam) üzerinde belli bir noktaya düşürülür. Bir fotodiyot ile yansıyan ışığın şiddeti tespit edilir.

Bu konfigürasyon ayrıca üç alt grupta incelenebilir: Aşağıdaki bölümlerde açıklandığı gibi yelpaze şeklindeki ışın, sabit açılı ve açı taramalı SPR cihazları.

### Yelpaze Şeklindeki Işın

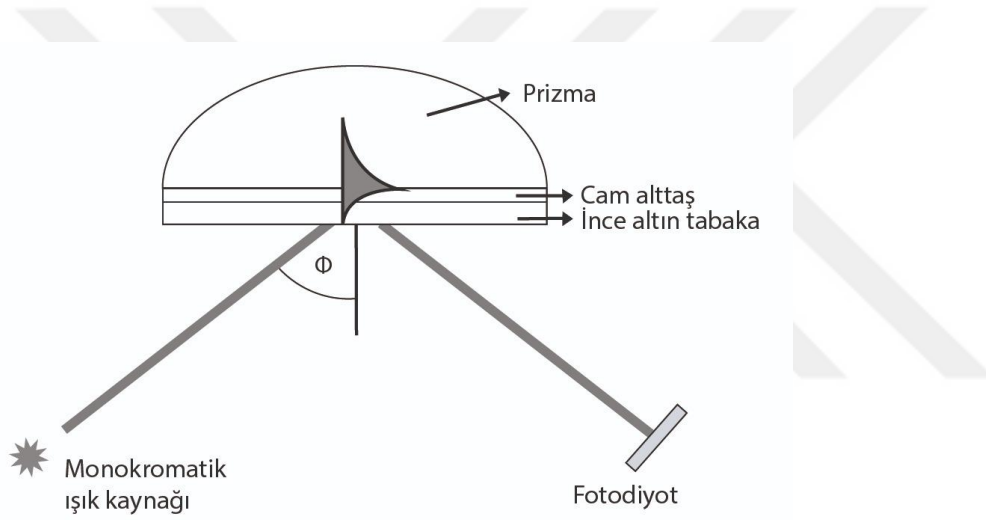
Yelpaze şeklindeki bir ışın cihazında, yakınsak veya ıraksak bir p-polarize ışık demeti, silindirik veya üçgen bir prizma kullanılarak daha yüksek kırılma indisli ortamda birleştirilir. Bu ışınlar, sensör çipinde sonsuz derecede dar bir çizgiye odaklanır. Sistemde yansıyan ıraksak ışını algılamak için bir fotodiyot dizisi kullanılır. Şekil 32’de dedektör üzerindeki ışın çizgisi, sensör noktalarında ölçülerek bir kamerayla görüntülenebilir.



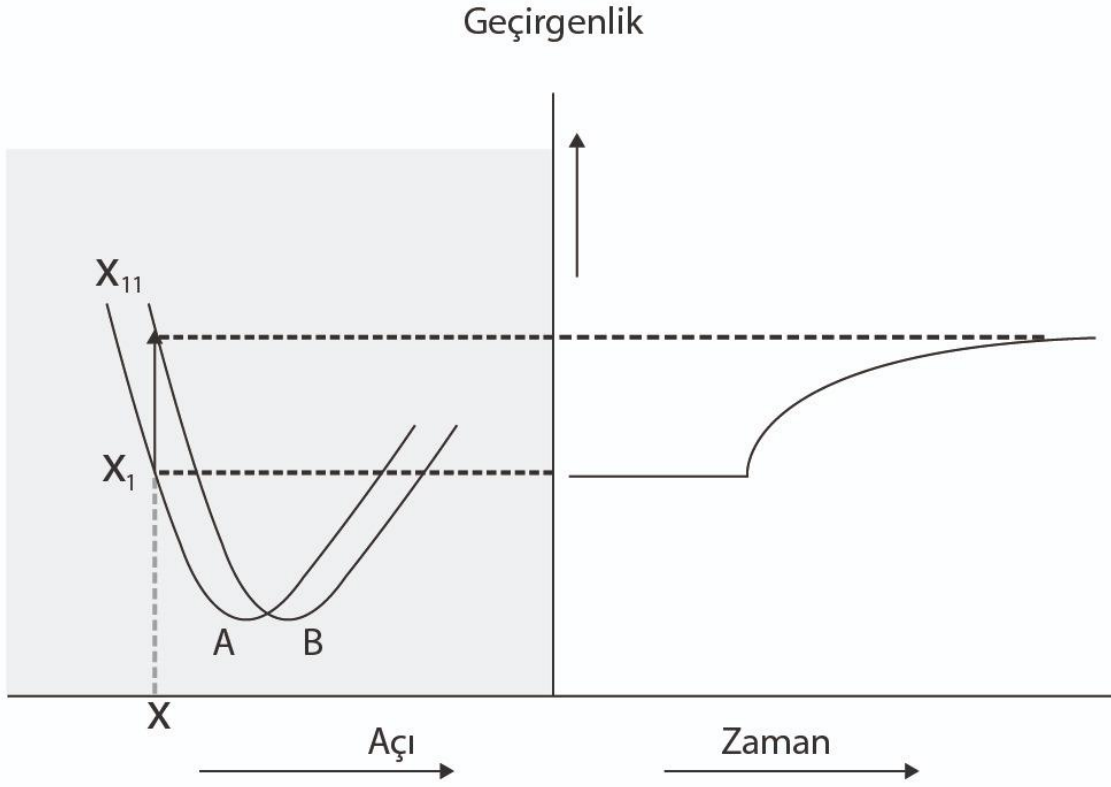
Şekil 32. Fan şeklindeki bir ışın aletinde, SPR eğrisinin minimumu, hareketli parçalar olmadan gerçek zamanlı olarak takip edilebilir. Burada yansıyan ışın karşılıklı olarak çizilir, yani siyah yüksek yoğunluğa karşılık gelirken beyaz düşük yoğunluğa karşılık gelir.

## Sabit Açı

Şekil 33'de gösterilen sabit açılı SPR aletleri, Şekil 34'deki X1 ve X11 (A ve B) arasında bulunan dikey çizgi ile gösterilen SPR eğrisinin minimumunun kaymasından kaynaklanan, noktanın sol tarafındaki yansıyan ışın şiddetindeki farkı ölçer. Bu tür cihazlarda yansımadaki maksimum değişikliği elde etmek için SPR eğrisi minimumunun sol tarafında bir bükülme noktası tespit edilir. Bu noktayı elde etmek için kademeli bir motorla çalışan açı konumlandırıcı kullanılır. Bükülme noktası SPR eğrisinin ikinci türevinden belirlenebilir ki bu bize yansıma kaymasının açı kaymasına bağlı en yüksek eğim noktasının verir.



Şekil 33. Sabit açılı bir SPR cihazında, yansıma belirli bir açıda tespit edilir. Açı konumu manuel olarak veya bir açılı step motor kullanılarak ayarlanabilir.

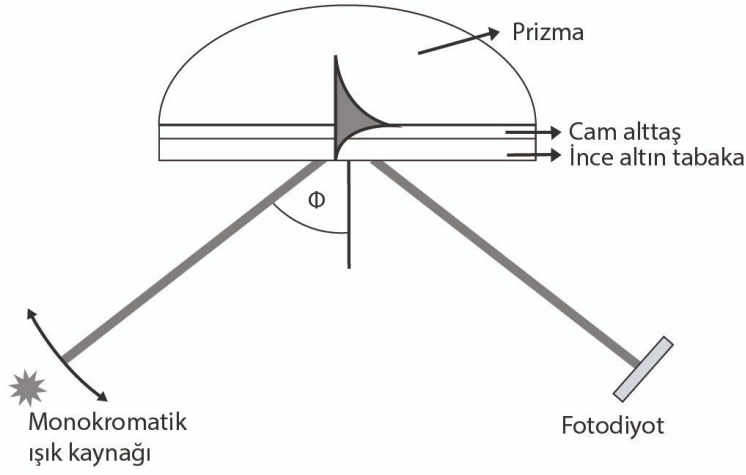


Şekil 34. SPR eğrisinin A'dan B'ye kayması.

Şekil 34'de SPR eğrisi kaymasının türev parametresi gösterilmektedir. SPR eğiminin sol tarafındaki grafik sabit bir açıda ölçülen yansıtıcılıktır (y eksen). Sağ taraftaki grafikte, zamanın bir fonksiyonu olarak yansıtıcılıkta meydana gelen değişiklik gösterilmektedir.

### Açı Tarama

SPR eğrisi değişken açılı bir ışık kaynağı ile hızlı bir şekilde taranabilir. Şekil 35'de SPR eğrisinin minimum olduğu açı değerini belirlemek için açı kontrollü bir ayna kullanılır. Sensör çipinin yüzeyinden yansıyan ışığın şiddetinin ortalamasının alınmasına karşın homojen kaplanmış sensör çipleri için belli bir rezonans açısı vardır. Tarama verilerini hızlı elde etmek için açı kontrollü bir ayna kullanılır. Bazı cihazlar SPR eğrisini saniyede 76 kez tarar. Bu cihazla elde edilen açıların ortalaması alınır. Bu tür cihazlarda, belli bir sürede elde edilen SPR eğrisi minimum konumlarının ortalaması alınır ve bu işlem sonuçta ortalama sayısının karekökü kadar sinyal-gürültü oranında bir iyileşmeye yol açar.



Şekil 35. Açı tarama SPR cihazlarında, bir açı tarayıcı sensör yüzeyini çok hızlı bir şekilde tarar. Belirli bir anda, yüzeyin yalnızca bir kısmı değil, tamamı rezonans halindedir ve bu durum ölçüm hassasiyetini artırır.

Piyasada farklı amaçlar için geliştirilmiş çeşitli SPR sistemleri mevcuttur. Bu cihazlar hakkında daha ayrıntılı açıklama için (Schasfoort and Tudos, 2008)'e bakılabilir.



## BEŞİNCİ BÖLÜM

### BULGULAR

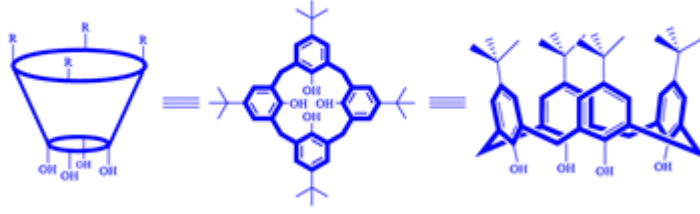
#### 5.1.Kaliksaren Malzemeler ve Özellikleri

Kaliksarenler, kovalent bağlı olmayan moleküllerin birbirleriyle yaptığı etkileşime dayanan supramoleküler kimyanın, önemli bir bölümünü oluştururlar. Bu maddeler çok farklı molekül grubu ile kompleks yapabilirler ve basit bir şekilde sentezlenebilirler (Özel, 2010). Erime noktaları yüksektir ve organik çözücülerde az çözünür, suda ve bazik ortamda çözünmezler (İlbi, 2022).

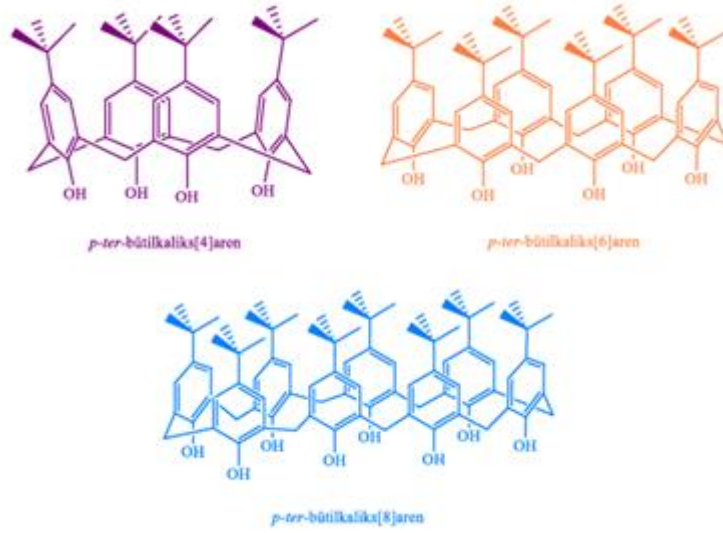
Kaliksarenlerin ilk defa sentezlenmesi 1905 yılında Nobel ödülü alan Johan Friedrich Wilhelm Adolph von Baeyer tarafından 1872’de gerçekleştirilmiştir. Ancak yapısı tam olarak aydınlatılamamıştır. Leo Hendrick Baekeland 20.yy’da fenol ile sulu formaldehitin reaksiyona girmesini sağlayarak “bakalit” adında esnek bir reçine elde etmiş ve bundan sonra bileşiklerin yapısıyla ilgili çalışmalar artmıştır.

Kaliksaren molekülünün oluşumu sırasında fenolik birimler, metilen köprüleriyle hidrofobik bir boşluk oluşabilecek şekilde bağlanırlar. Hidroksil gruplarına orta kısımdan metilen köprüleri ile bağlanırlar. Halkalı esnek yapıdaki oligomer bileşiklerdir. Biçimleri tas veya geniş ağızlı bir bardak gibidir (Özbek, 2007).

Kaliks[n]aren kelimesi “calix” ve “arene” kelimelerinden oluşmaktadır. Burada “calix” yunanca vazo anlamına gelirken “arene” kelimesi aromatik halkaları ifade etmektedir (Şekil 36.) (Özel, 2010). Kaliksaren molekülleri normalde kaliks[n]aren olarak adlandırılırlar. Kaliks[n]aren kelimesindeki “n” metilen köprüleri ile birbirine bağlanarak hidrofobik boşluk oluşturan fenolden gelen halkaların sayısını göstermektedir (Özbek, 2007). Kaliks[n]arenin 4 farklı şekli vardır ( $n = 4, 5, 6, 8$ ) (Rizzoli, 1982). Şekil 37’ de p-ter-bütikaliks[n]aren molekülleri için  $n=(4,6,8)$  durumlarında oluşan moleküllerin şekilleri gösterilmektedir.



Şekil 36. p-ter bütikaliks[4] arenin farklı gösterimleri

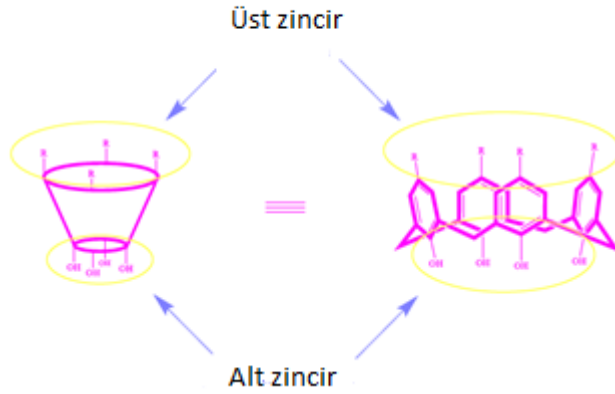


Şekil 37. p-ter-bütikaliks [4,6,8] aren gösterilişleri.

Kalikserenlerin halkalı yapıda olması, farklı büyüklükte molekül boşluğu oluşturması ve türevlendirilebilmesi başlıca özelliğidir. Bu nedenlerle kalikserenler katyon, anyon, nötral moleküller için iyi birer taşıyıcıdır (Özel, 2010).

### 5.1.1.Kaliksarenleri Oluşturan Yapılar ve Bu Yapıların Düzenlenimi

Kalikseren moleküllerinde üç farklı bölge bulunmaktadır. Bunlardan üst bölge olarak adlandırılan kısım p-ter-bütıl grubu, hidrofobik boşluk olarak bilinen kısım arada kalan bölgeyi, alt bölge denilen kısım ise fenolik hidroksi grubunu ifade etmektedir. Kalikseren moleküllerindeki hidrofobik boşluk hem polar hem de apolar özellik gösterebilmektedir. Bu boşluklar kalikserenlere eklenen fonksiyonel grupların özelliğine göre farklı hacme sahip olabilir.



Şekil 38. Kalikseren molekülü bölgelerinin gösterimi

### 5.1.2. Kalikserenlerin Kullanım Alanları

Kalikserenler günümüzde birçok araştırmacı tarafından zengin içeriğe sahip bir araştırma konusu olarak sıkça çalışılmaktadır. Üst ve alt zincirlerine farklı moleküller eklenerek türevlendirilebilmesi sayesinde birçok yeni molekül sentezlenmiştir. Moleküllerin farklı alanlarda kullanıma sahip olması nedeniyle sentezlenen kalikserenler nitelik ve nicelik olarak çok artmış ve sonuçta bu moleküller araştırma merkezlerinin yanısıra endüstriyel üretimde de araştırma ve uygulama konusu olmuştur. Kalikserenler ağaç, seramik, deri, metal ve plastik sanayinde de kullanılmaktadır. Ayrıca saç boyaalarında, metallerin ekstraksiyon ile ayırma işlemlerinde ve enzimatik tepkimelerde kullanılmaktadır (Özel,2010).

Bu çalışmanın konusunu oluşturan uçucu organik bileşik ve gaz sensörlerinde kalikserenler en çok kullanılan molekül çeşididir. Kalikserenlerin buhar ve gaz sensörlerinde algılayıcı olarak kullanılabilmesi için öncelikle spin kaplama, LB gibi ince film elde etme yöntemleriyle algılayıcı bir tabaka halinde alttaş üzerinde sabitlenmesi sağlanır. İnce filmi oluşturan bu moleküller takip edilmesi planlanan uçucu organik bileşik ve gaz molekülleriyle etkileşir. Bu etkileşim kısmen yüzeyin boşluklu yapısından kaynaklanmaktadır. Sepet benzeri şekli nedeniyle kalikserenler sayesinde elde edilen algılayıcı tabaka ortama gelen gaz veya UOB ler için başarılı bir şekilde konak molekül görevi görmektedir (İlbi, 2022).

### 5.1.3. Kalikserenlerle Gerçekleştirilmiş SPR Organik Buhar Sensörü Çalışmaları

Yüzey plazma rezonansı (Surface plasmon resonance (SPR)) yöntemi kalikserenler gibi organik moleküller kullanılarak üretilen ince filmlerin karakterizasyonu ve sensör özelliklerinin araştırılması için sıkça kullanılan yöntemlerden birisidir. Bu bölümde kalikseren ince filmler için yüzey plazmon rezonansı yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiş çalışmalara ait özetler sunulacaktır. Bu özetlerin çoğu organik ince filmlerin kalınlık ve kırılma indisi gibi bazı karakteristik özelliklerinin yansısı hangi gaz ya da buharlara duyarlı olduğunu içermektedir.

SPR metodunun kalikseren ince film karakterizasyonunda kullanıldığı ilk çalışmalardan birisi Omar vd. (1997), tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada resorcinolcalixarene (resorcarene 2) moleküllerin alttaş üzerine transfer edilmesi için Langmuir-Blodgett (LB) ince film yöntemi kullanılmış ve tek tabakaya ait film kalınlığı 1,6 nm olarak bulunmuştur. Bunun yanında 4 tabaka resorcarene 2 molekülüne ait ince film için kırılma indisi ve sönümlenme katsayısı sırasıyla  $1,35 \pm 0,20$  ve  $0,063 \pm 0,026$  olarak elde edilmiştir.

Diğer bir çalışmada tetra-phosphorylatedcalix[4]-resorcinolarene (PC[4]RA) LB filmlerinin toluen buharı için adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesinde SPR tekniği kullanılmıştır. Bu çalışmada Phosphorilecalix [4] resorcinolarene LB ince filmlerin tek tabakalarına ait kalınlık ve kırılma indisleri sırasıyla 0,7 nm ve 1,458 olarak hesaplanmıştır. İnce filmlerin toluen buharına yüksek tepki verdiği gözlenmiştir. Bunun yanında tepkinin hızlı ve geri dönüşümlü olduğu belirlenmiştir (Nabok vd., 1997).

Hassan vd. (1999) tarafından kaliks-4-resorsinaren(C-4-RA) molekülü kullanılarak spin kaplama ve LB metodu ile ince filmler farklı alttaşlar üzerinde biriktirilmiştir. Her iki yöntem ile üretilen filmlerin SPR yöntemi ile optik parametreleri elde edilmiştir. Buna göre tek tabakalı LB filmlerin kalınlığı 2,34 nm olarak belirlenmiştir. 2000 rpm dönüş hızıyla oluşturulan spin kaplama ince film kalınlığı ile 6-8 tabakalı LB film kalınlığının aynı olduğu görülmüştür. Her iki film türünde de kırılma indisi 1,47 olarak hesaplanmıştır.

SPR tekniği kullanılarak LB ve 400 ppm döndürme hızında elde edilen spin kaplı ince filmlerin her ikisinin de toluen buharına karşı yüksek tepki verdiği anlaşılmıştır.

Hassan vd. (2001a) tarafından gerçekleştirilen diğer bir çalışmada benzen buharının tespiti için dört azo- dyesubstituting grubuna ait calix(4) resorcinarene türevleri spin kaplama ince film yöntemiyle farklı alttaşlar üzerine aktarılmıştır. SPR yöntemi ile optik karakterizasyon yapılmıştır. Bunun sonucunda film kalınlıkları 12 nm olarak bulunmuştur. Kinetik ölçümlerde filmlerin benzen buharına maruz bırakıldıklarında birkaç saniyelik kısa bir sürede hızlı ve tersinir şekilde tepki verdiği tespit edilmiştir. Sensörün benzer konsantrasyonlardaki toluen buharına maruziyeti sonucu zayıf bir tepki verdiği gözlenmiştir.

Kalikserenlerin kullanıldığı diğer bir çalışmada amfilik calix-4-resorcinarene (C-4-RA) türevi molekülünün spin kaplama filminin benzen, toluen, etilbenzen ve m-ksilen buharlarına maruz kalması sonucunda oluşan tepki incelenmiştir. Algılayıcı tabakanın kırılma indisinde meydana gelen değişikliğe bağlı olarak etil benzen buharı için hızlı ve geri dönüşebilir bir tepki gözlemlenmiştir (Hassan vd., 2001b).

Kalikspirol (Calixpyrroles) ince filmleri LB tekniği ile uygun bir yüzey üzerine biriktirilmiştir. Yüzey plazmon rezonans tekniği kullanılarak optik sensör özellikleri araştırılmış, etanol ve metanol buharlarına verdiği tepkiler karşılaştırılmıştır. Bu çalışmada elde edilen sonuçlara göre kalikseren molekülleri ile elde edilen bu sensörün potansiyel bir metanol–etanol buharı ayracı olarak kullanılabileceği ön görülmüştür (Conocci vd., 2002).

Pignatora vd. (2002) meso-octaethylcalix 4 pyrrole (MOP) moleküllerini LB film tekniği ile ince filmler üretmek üzere hava- su arayüzeyinde tek tabaka şeklinde sıralamıştır. Bu tabaka SiO ve nano yapılı gümüş alttaşlar üzerine transfer edilmiştir. Bu yüzey için yüzey tarama mikroskobu görüntüleri kullanılmış ve film üzerinde nano yapılı molekül birikmeleri olduğu gözlenmiştir. Üretilen ince filmlerin SPR incelemesi sonucunda alkol, etanol ve metanol buharlarına karşı hassas olduğu gözlenmiştir.

Azo-calix[4]resorcinarene (AZO) ve poly(9-vinylcarbazole) (PVK) moleküllerinin spin kaplama yöntemi ile UAB moleküllerine karşı tepkileri incelenmiştir. Filmler benzen,

toluen, n-hekzen, m-xylene, bütanol buharlarının çeşitli konsantrasyonlarına maruz bırakılmış ve etkileşimleri SPR yöntemiyle izlenmiştir. Bunun yanında filmlerin optik parametrelerinde bu etkileşimler sonucunda oluşan değişimlerde belirlenmiştir. Kaliksren molekülüyle elde edilen ince filmlerin toluen ve benzen buharına daha iyi tepki verdiği gözlenmiştir. Bunun yanında bu çalışmada organik buharlar ile ince filmlerin buhar duyarlılığı etkileşme yöntemleri de ayrıntılı bir şekilde tartışılmıştır. İnce filmlerinin gaz yada buhar duyarlılığının kullanılan çözücünün çözünürlüğü ile ilişkili olduğu bulunmuştur (Hassan vd., 2008).

Diğer bir çalışmada UAB algılayıcı calix[4]amin LB ince filmleri aktif katman olarak kullanılmıştır. Filmlerin benzen, etilbenzen, toluen ve m-ksilen buharlarına tepkileri SPR yöntemiyle ölçülmüştür. Bu organik buharlara ince filmlerin verdiği tepkilerin hızlı ve geri dönüşümlü olduğu gözlenmiştir. SPR ölçümlerinde yansıtıcılıklarında meydana gelen değişiklikler ince filmlerin kalınlığının arttığına işaret ettiği anlaşılmıştır. Bu sonuç Fick'in erken zamanlı difüzyon yasası kullanılarak incelenmiş ve şişme için difüzyon katsayısının  $t^{1/2}$  ye uyduğu ve kullanılan çeşitli organik buharlar ile ilişkilendirilebileceği bulunmuştur. Sonuçlar incelendiğinde filmlerin en yüksek benzene tepki verdiği gözlenmiştir ve bu tepki difüzyon katsayısı ile ilişkilendirilerek tartışılmıştır (Erdoğan vd., 2010).

Çapan vd. (2010) tarafından gerçekleştirilen diğer bir çalışmada calix[8]arenes molekülleri LB filmlerinin ince film parametreleri ve buhar algılama özellikleri açısından rapor edilmiştir. LB ince filmlerin karakterizasyon işlemleri UV-görünür bölge spektroskopisi, QCM, SPR ve AFM yöntemleriyle karakterize edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre % 95'in üzerinde LB ince filmlerin alttaş üzerine tek tabakanın transfer edildiği bulunmuştur. AFM sonuçları 1,202 nm RMS değeri ile az pürüzlü ve boşluksuz yüzey morfolojisine sahip filmler elde edildiğini göstermiştir. LB filmlerin farklı buharlara verdiği tepkiler incelenmiş ve bu tepkilerin oldukça yüksek ve geri dönüşümlü özelliğe sahip olduğu tespit edilmiştir. İncelenen buharların içinde calix[8]arenes LB filmlerinin kloroform buharına diğerlerine kıyasla daha yüksek tepki verdiği gözlenmiş ve sensörün oda sıcaklığında buhar algılama cihazları için potansiyel bir uygulama alanına sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

Kostyukevych vd. (2011)'in yaptığı çalışmada alkol takibi için yüzey plazmon rezonansına dayalı gaz sensörü geliştirmek amaçlanmıştır. Bu makalede ince film üretim tekniği belirtilmemiştir. Uçucu alkol molekülleri ile etkileşen algılayıcı tabaka oluşturmak için tetra-amyl-calix[4] resorcinarene (C[4]Re) molekülleri kullanılmıştır. Bu filmlerin buhar duyarlılığını incelemek için etanol, izoprapanol ve pentanol buharları ince film yüzeyine gönderilmiştir. C[4]A, C[6]A, C[8]A kalikseren filmleri incelenen alkol buharlarının farklı duyarlılıklarda soğurmasına karşılık, C[4]Re filmleri seçilen buharlara karşı herhangi bir tepki göstermemiştir.

Diğer bir çalışmada tanıyıcı molekül olarak calix[4]pyrrole kullanılmıştır. Bu moleküller yardımıyla Langmuir-Schäfer (LS) ince filmler altın alttaşlar üzerine transfer edilmiştir. Üretilen sensör florlu bir anestezi ajan olan sevofluran'ın SPR yöntemiyle tespiti için kullanılmıştır. Elde edilen filmlerin calix[4]pyrrole ve sevofluran arasında oluşan hidrojen bağları sayesinde sevofluran'ın algılanması için uygun olduğu tespit edilmiştir. Algılamanın aynı zamanda tersinir olduğu gözlenmiştir. Oda sıcaklığında sensörün hızlı tepki ve geri dönüşüm süresine sahip olduğu tespit edilmiştir (Petralia, 2011).

Özbek vd. (2011)'in gerçekleştirdiği çalışmada, quartz ve altın kaplı cam alttaşlar, amfifilik calix-4-resorcinarene LB ince filmlerin üretiminde kullanılmıştır. Bu filmler UV-görünür bölge, QCM ve SPR yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Elde edilen sonuçlar calix-4-resorcinarene maddesinin %95 oranında alttaşlar üzerine başarılı bir şekilde transfer edildiğini göstermektedir. LB film kalınlığı ve kırılma indisi sırası ile tek tabaka için 1,14 nm ve 1,6 olarak belirlenmiştir. Bu çalışmada calix-4-resorcinarene LB filmlerin SPR yöntemi ile kloroform, benzen, toluen ve etanol buharlarını algılama özellikleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre LB filmlerin doymuş kloroform buharlarına tepkisi diğer buharlara göre çok daha büyüktür. Bunun yanında tüm buharlar için yanıt hızlı ve geri dönüşümlüdür.

Üst zincirlerinde farklı sayıda p-tert-butyl grupları içeren calix[4]arene türevleri LB ince film üretiminde kullanılmıştır. Bu çalışmada LB ince filmlerin karakterizasyonu ve buhar algılama özellikleri rapor edilmiştir. Karakterizasyon işlemleri QCM, taramalı elektron mikroskobu ve AFM kullanılarak gerçekleştirilmiştir. SEM ve AFM sonuçları,

ince filmlerin %95'in üzerindeki transfer oranıyla kaliteli filmler olarak üretildiğini göstermiştir. LB filmlerin kloroform, benzen ve toluene duyarlılığı incelenmiştir ve filmlerin tüm buharlara tepki verdiği gözlenmiştir. Ancak en yüksek yanıtın kloroforma ait olduğu rapor edilmiştir (Özmen vd., 2014).

Çapan vd. (2015) tarafından gerçekleştirilen çalışmada calix[4]resorcinarene (C11TEA) molekülleri LB ince film yöntemi kullanılarak %95' in üzerinde bir oran ile altın kaplı cam alttaş üzerine aktarıldığı gözlenmiştir. Bu filmlerin karakterizasyonu için UV-görünür bölge spektroskopisi ve SPR kullanılmıştır. Filmlerin kalınlık ve kırılma indisi değerleri sırasıyla katman başına 1,04 nm ve 1,4 olarak ölçülmüştür. SPR kinetik incelemeleri, C11TEA LB filmlerinin kloroform için önemli ölçüde duyarlı olduğunu ve film tepkisinin hızlı, tekrarlanabilir ve tipik olarak birkaç sn'lik geri dönüşüm süresine sahip olduğunu göstermektedir. Organik buharlar için C11TEA LB filmlerin tepkisi sıraya konulduğunda sensör duyarlılığı kloroform > benzen>toluen> etil alkol şeklindedir.

Altın nano parçacıkların (AuNPs) calixeren organik katmanlarına entegre edilmesiyle elde edilen ince filmlerin gaz algılama performansının üzerinde yarattığı etkilerin araştırıldığı başka bir çalışma mevcuttur. Bu çalışmada Langmuir-Schäfer (LS) yöntemi kullanılarak ince film üretilmiştir. Bu çalışmada AuNPs tek tabakalı calixeren ve çift tabakalı ve bunların hibrit filmlerinin kinetik ölçümleri benzen, toluen, kloroform ve DCM buharları için gerçekleştirilmiştir. CalixerenAuNPs hibrit filmin kalikseren filmlere kıyasla benzen dışında tüm buharlar için nispeten daha yüksek tepki verdiği gözlenmiştir. En yüksek tepki kloroform buharı için gerçekleşirken en düşük tepki benzen buharına maruz kalma sonucunda meydana gelmiştir. Sensör yanıtlarının toplam süreleri 2 ile 20 s arasındadır (Çapan vd., 2017).

Açıkbaş vd. (2017) 25,27-(Dipropylmorpholinoacetamido)-26,28-dihydroxycalix[4]arene ince filmleri quartz ve altın kaplı cam gibi farklı alltaşlar üzerine LB yöntemiyle transfer etmiştir. LB film özellikleri UV-görünür bölge spektroskopisi, AFM, QCM ile karakterize edilmiştir. Bu çalışmada oda sıcaklığında filmlerin organik buhar algılama cihazı geliştirme potansiyelleri de incelenmiştir. 25,27-Dipropylmorpholinoacetamido)-26,28-dihydroxycalix[4]arene ince filminin uçucu organik bileşiklere maruz kalması sırasında bu filmlerde meydana gelen değişiklikler QCM ve SPR



yöntemleriyle incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar sensörün diğer buharlara göre diklorometan buharının algılanması için daha elverişli olduğunu göstermiştir.

Çapan vd. (2019) tarafından yapılan bu çalışmada, buhar sensörü için aktif algılayıcı katman olarak fosfat ve taç eter grupları taşıyan calix[4]arene'ler kullanılmıştır. Bu organik mineraller altın kaplı cam yüzeyler üzerine spin kaplama yöntemiyle başarılı bir şekilde aktarılmıştır. Bu Calixeren türevi filmlerinin rezonans açılarındaki değişiklikler kloroform, karbon tetraklorür, diklorometan, etanol, benzen ve toluen buharları için kaydedilmiştir. Ölçümler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Tüm buharlar için tepkileri yüksek ve geri dönüşümlüdür. Algılama sonuçları calix[4]arene türevlerinin ince filmlerinin, kloroforma tepkisinin incelenen diğer gazlara nispeten daha büyük olduğunu göstermiştir. İnce film özellikleri UV-görünür bölge spektroskopisi, SPR ve AFM yöntemleri ile incelenmiştir. Kullanılan moleküllerin kalınlık ve kırılma indisi değerleri 89,2- 104 nm ve 1,4375- 1,4967 aralığındadır.

Açıkbaş vd. (2018) tarafından gerçekleştirilen diğer bir çalışmada kimyasal sensör materyali olarak 25,27-(Dipropylmorpholinoacetamido)-26,28-dihydroxycalix[4]arene molekülü kullanılmıştır. Kimyasal sensör elde etmek amacı ile alttaş olarak altın kaplı camlar ve quartz camlardan faydalanılmıştır. LB filmleri karakterizasyonları için AFM ve SPR teknikleri kullanılmıştır. LB filmlerin tabaka başına kalınlığı ve kırılma indisi sırasıyla SPR yöntemiyle  $1,27 \pm 0,09$  nm  $1,58 \pm 0,04$  olarak bulunmuştur. Bu çalışmada calixeren LB filmler diklorometan, kloroform, benzen ve toluen buharına maruz bırakılmıştır. SPR kinetik ölçümleri sonucunda elde edilen fotodetektör tepkileri incelendiğinde bu tepkilerin ve difüzyon katsayısının diğer buharlara göre diklorometan için çok daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Halay vd. (2019)'ın SPR yöntemi kullanılarak yaptığı bir çalışmada uçucu organik bileşikler için gaz algılama özelliklerini incelemek amacıyla yeni bir triazine-calix[4]arene türevi tasarlanmış ve sentezlenmiştir. Triazine bazlı organik malzeme LB tekniği kullanılarak algılayıcı sensör elemanı olarak quartz camları ve quartz kristali üzerinde kullanılmıştır. Bu LB filmleri karakterize etmek için QCM, UV-görünür bölge spektroskopisi, AFM ve taramalı elektron mikroskobu da kullanılmıştır. Yapılan deneylerde kaliksaren türevi LB filmlerin diklorometan buharına yüksek tepki verdiğini ortaya çıkarmıştır.

Çapan vd. (2019) tarafından yapılan bir çalışmada fosfat ve taç eter grupları taşıyan kaliks[4]arenler, uçucu organik bileşik (VOC) buhar sensöründe aktif katman olarak kullanılmıştır. Bu organik moleküller, altın kaplı cam yüzeylere spin kaplama yöntemiyle aktarılmıştır. Kaliks[4]aren türevi ince filmlerin kimyasal algılama özelliklerini değerlendirmek için filmler çeşitli VOC buharlarına maruz bırakılmış ve rezonans açılarında meydana gelen değişiklikler kloroform, karbon tetraklorür, diklorometan, etanol, benzen ve toluen gibi spesifik analit buharları için kaydedilmiştir. Oda sıcaklığında gerçekleştirilen kinetik ölçümleri sonucunda filmlerin yanıtlarının hızlı ve tamamen tersine çevrilebilir olduğu görülmüştür. Algılama sonuçları benzer tepki modelleri göstermiş ve veriler, kaliks[4]aren türeviyle elde edilen ince filmlerin kloroform buharının tespiti için diğer buharlara göre nispeten daha uygun olduğunu ortaya koymuştur.

Diğer bir çalışmada CBAMINE molekülleri uygun alttaşlar üzerinde hava-su ara yüzeyinde Langmuir-Blodgett (LB) tekniği ile biriktirilmiştir. Filmlerin yüzey morfolojilerini incelemek için AFM tekniği kullanılmıştır. Su yüzeyindeki tek tabakanın cam veya kuvars kristali substratlara %96'nın üzerinde bir oranda transfer edildiği belirlenmiştir. CBAMINE' in LB ince filmlerinin gaz algılama özellikleri farklı uçucu organik bileşikler için araştırılmış ve optik davranışlarında tersine çevrilebilir değişiklikler gözlemlenmiştir. Bu malzemenin ince filmlerinin, hızlı tepki ve geri kazanım süreleri ile kloroform buharı için oldukça seçici olduğu sonucuna varılmıştır (Şen vd., 2019a).

Şen vd. (2019b) tarafından gerçekleştirilen farklı bir çalışmada ince film ve buhar sensörü özelliklerini belirlemek üzere, kaliks[4]resorsinaren (C11AMINE) molekülleri Langmuir-Blodgett (LB) tekniği kullanılarak uygun alttaşlar üzerinde biriktirilmiştir. İnce filmlerin karakterizasyonu için UV-görünür bölge soğurma spektroskopisi ve AFM kullanılmıştır. Karakterizasyon sonuçları, Langmuir tek tabakasının su yüzeyinden %95'in üzerinde bir transfer oranıyla bir cam veya kuvars alttaşlar üzerine transfer edildiğini göstermiştir. Çalışmanın devamında C11AMINE ince filmlerin gaz algılama özellikleri ve kalınlıkları yüzey plazmon rezonans yöntemi kullanılarak araştırılmıştır. SPR grafiği kullanılarak tabaka başına kalınlık ve kırılma indisinin ortalama değeri sırasıyla  $1.20 \pm 0.04$  nm ve  $1,40 \pm 0,06$  olarak belirlenmiştir. Kaliks [4]resorsinaren LB filmin algılama özellikleri, dört uçucu organik bileşiğin buharları (kloroform, benzen, toluen ve etanol) için

değerlendirilmiştir. SPR kinetik ölçümleri, C11AMINE LB filmlerinin daha küçük moleküler yapısı ve yüksek doymuş buhar basıncı ile kloroforma karşı önemli ölçüde daha duyarlı olduğunu göstermektedir. Filmin tepkisi hızlı, büyük ve tekrarlanabilirdir ve tipik olarak birkaç saniyelik kısa bir geri dönüşüm süresine sahiptir.

Özkaya vd. (2020) picolineamide bazlı calix[4]arene moleküllerini LB yöntemiyle farklı alttaşlar üzerine aktarmıştır. Filmlerin karakterizasyonu için UV-görünür bölge soğurma spektroskopisi, AFM ve SPR yöntemleri kullanılmıştır. Bu molekülün 2 katmanlı LB filminin kalınlığı ve kırılma indisi sırasıyla 3,75 nm ve 1,50 olarak hesaplanmıştır. Üretilen filmlerin buhar algılama özellikleri hava uçucucu organik bileşik karışımı içinde aseton, benzen, kloroform, etil asetat ve etanol için incelenmiştir. Çalışmada (DPC4) LB ince filmlerin algılama özelliklerini incelemek için film yüzeylerine ait difüzyon katsayıları da hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar calix[4]arene molekülünün ince filmleri için uçucu organik bileşik algılama uygulamalarında hızlı ve tersinir bir sensör tepkisine sahip olduğunu göstermiş ve molekülün buhar algılama sensörü olarak potansiyel uygulamalara sahip olabileceği sonucuna varılmıştır.

Halay vd. (2020) çalışmalarında başka bir calix[4]arene türevi olan 25,27-(4-chloro-2-phenylamino-1,3,5-triazine)-26,28-dihydroxycalix[4]arene (C4AsTr) molekülünü sentezleyerek LB yöntemiyle farklı alttaşlar üzerine aktarmıştır. Üretilen LB filmlerin kalınlık ve kırılma indisi değerleri tek tabaka için  $1,19 \pm 0,02$  nm ve  $1,60 \pm 0,04$  olarak belirlenmiştir. C4AsTrLB ince filmlerin organik buhar algılama özelliklerinin incelenmesi için benzen, toluen ve ksilen buharları kullanılmıştır. Gerçek zamanlı olarak elde edilen SPR verilerine göre difüzyon katsayısı da hesaplanmıştır. Tüm sonuçlar göz önünde bulundurulduğunda C4AsTr LB ince film sensörünün doymuş benzen için yüksek tepki verdiği ve diğer buharlara göre filmlerin bu buhar için çok daha seçici olduğu bulunmuştur. Tepki süresi ve geri dönüşümü tüm buharlar için oldukça hızlıdır.

Şen vd. (2020) tarafından gerçekleştirilen çalışmada Tetranitro-oxacalix[4]arene moleküllerinin gaz algılama özellikleri belirlenmek üzere ince film materyali olarak kullanılmıştır. Bu amaçla tetranitro-oxacalix[4]arenes (1-3) bu çalışma için sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Üretilen moleküller spin kaplama yöntemi ile farklı alttaşlar üzerine aktarılmıştır. İnce filmlerin karakterizasyonu için UV-görünür bölge soğurma

spektroskopisi ve SPR yöntemi kullanılmıştır. Karakterizasyon sonuçları yüksek kalite spin kaplama ince filmlerinin üretildiğini göstermektedir. Çalışmanın devamında filmlerin aseton, kloroform, toluen ve benzer buharlar için tepkileri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar bu filmlerin test edilen diğer buharlara kıyasla aseton buharı için oldukça seçici olduğunu göstermiştir. Özellikle oxacalix[4]arene-1 ve oxacalix[4]arene-3 olarak isimlendirilen moleküllerden üretilen ince filmlerin çok düşük konsantrasyonlarında bile aseton buharına yüksek tepki verdiği gözlenmiştir.

Şen vd. (2020) diğer bir çalışmada tetra-undecylcalix[4]resorcinarene moleküllerinin ince film özellikleri ve algılama performansını araştırmıştır. Bu çalışmada ince film üretimi için LB yöntemi seçilmiştir. LB ince filmlerin karakterizasyonu için AFM ve SPR yöntemleri kullanılmıştır. Sonuçlara göre 2 tabaka için kalınlık ve kırılma indisi 3 nm ve 1,46 olarak bulunmuştur. Sonuçlar değerlendirildiğinde incelenen moleküllerin %95'in üzerinde aktarım oranıyla su yüzeyinden cam ve altın kaplı alıtışlara transfer edildiğini göstermektedir. Üretilen LB filmlerin benzen, etanol, kloroform ve toluen buharına karşı duyarlılığını tespit etmek için kinetik grafikleri elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre tetra-undecylcalix[4]resorcinarene LB ince filmlerin bu buharlar için hızlı tepki ve geri dönüşüm sürelerine sahip olduğu gözlenmiş ve incelenen buharların hızlı tespiti için gelecekteki buhar algılama uygulamalarına yönelik umut vadeden bir molekül olduğu sonucuna varılmıştır.

Diğer bir çalışmada bu çalışma için sentezlenmiş calix[4]arene türevi 2-(2-aminophenyl)benzothiazole birimlerine sahip molekül konuk- konakçı etkileşimi açısından incelenmiştir. Molekülün LB filmlerini karakterize etmek için UV-görünür bölge spektroskopisi, QCM ve SPR yöntemleri kullanılmıştır. Gaz algılama özelliklerini incelemek için LB filmler 7 farklı organik buhara (diklorometan (DCM), Kloroform, aseton, benzen, karbon tetraklorid, toluen ve m-ksilen ) maruz bırakılmıştır. C[4]-DT LB filmlerin 0,99 aktarılma oranı ile başarılı bir şekilde quartz ve cam alıtışlar üzerine aktarıldığı tespit edilmiştir. Buhar algılama ölçümlerinden elde edilen sonuçlara göre C[4]-DT LB filmlerin DCM buharının tespiti için umut verici bir kimyasal sensör olduğu tespit edilmiştir (Durmaz vd., 2021).

Açıkbaş vd. (2021) tarafından gerçekleştirilen çalışmada farklı bir calix[4]arene türevi olan 25,27-Bis(N-[[2R)-2-hydroxy-3-[[1R)-1-(hydroxymethyl)propyl]amino]propyl]asetamide))-26,28-dihydroxy-5,11,17,23-tetra(tert-butyl)calix[4]arene (NHDACx) molekülüne ait ince filmler oda sıcaklığında diklorometan, aseton ve benzen takibi için ince film olarak alttaşlar üzerine transfer edilmiştir. LB ince film tekniği ile farklı kalınlıklarda üretilen filmler SPR ve UV- görünür bölge spektroskopisi kullanılarak karakterize edilmiştir. SPR verileri kullanılarak NHDACx LB filmlerin kalınlık ve kırılma indisi değerleri kalınlık başına  $1,29 \pm 0,06$  nm  $1,54 \pm 0,07$  olarak belirlenmiştir. Kinetik ölçüm sonuçlarından NHDACx optik LB film sensörünün DCM buharı için diğer buharlara kıyasla yüksek tepki verdiği gözlenmiştir.

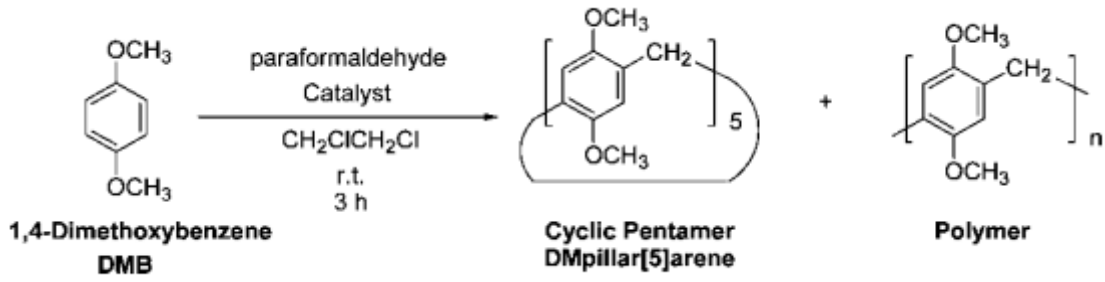
Diğer bir çalışmada farklı bir calixeren bazlı LB ince filmlerin algılama yeteneğini yine SPR yöntemi kullanılarak araştırılmıştır. LB yöntemiyle üretilen ince filmler DCM, aseton ve benzen buharlarına oda sıcaklığında maruz bırakılmıştır. Bu çalışmada kimyasal sensörün duyarlılığı üzerine hepsini incelemek için farklı kalınlık değerinde LB ince filmler (2 ve 4 katmanlı) üretilmiştir. 4 katmanlı LB filmler olarak hazırlanan sensörün 8 katmanlı olarak hazırlanan diğer sensöre göre daha hızlı tepki verdiği ve geri kazanım sürelerinin de daha kısa olduğu gözlenmiştir. Tüm kinetik ölçümler sonucunda bu çalışmada kullanılan calix[4]arene molekülünün oda sıcaklığında  $0,66$  ve  $1,41$  ppm<sup>-1</sup> hassasiyete kadar kimyasal sensör cihazlarının geliştirilmesi için umut vadettiği bulunmuştur (Açıkbaş and Zeybek, 2021).

Bozkurt vd. (2022) çalışmalarında LB ince film üretim yöntemini kullanarak bisbenzothiazole-p-tertbutylcalix[4]arene-thiourea (BBTC[4]T) molekülünü farklı alttaşlar üzerine aktarmıştır. Filmlerin optik özellikleri ve gaz algılama yetenekleri SPR yöntemiyle incelenmiştir. BBTC[4]T tabanlı LB filmlerin tek tabaka başına kalınlık ve kırılma indisi için belirlenen değerler sırasıyla  $1,23 \pm 0,07$  nm ve  $1,53 \pm 0,05$ 'dir. Üretilen LB film sensörünün konukçu- konuk etkileşim mekanizması yoluyla organik buharlara (aseton, etil alkol, metil alkol, izopropil alkol) karşı algılama yeteneklerini incelenmiştir. Çalışmanın devamında fick difüzyon yasası kullanılarak ince filmlere ait her bir buhar için difüzyon katsayıları hesaplanmış ve elde edilen sonuçlara göre BBTC[4]T molekülünün alkol buharına kıyasla aseton buharı için daha seçici olduğu sonucuna varılmıştır.

Özkaya vd. (2022)'nin yakın bir tarihte gerçekleştirilen diğer bir çalışmada 5,11,17,23-5,11,17,23-Tetra-(tert-butyl)-25,27-di-(2-aminomethyl pyridineacetamide)-26,28-dihydroxy calix[4]arene (C4P2T) molekülü (aseton, benzen, kloroform, etil asetat ve metanol) gibi uçucu organik bileşiklerin tespiti için aktif bir katman olarak ilk kez altın kaplı cam alttaşlara aktarılmıştır. Filmlerin karakterizasyonu UV-görünür bölge, SPR teknikleri ile gerçekleştirilmiştir. Filmlerin kalınlık ve kırılma indisi değerleri fresnel formülüne dayalı Winspall yazılımı kullanılarak 1,01 nm/tabaka ve 1,59 olarak belirlenmiştir. Kinetik ölçümleri sonucunda LB ince filmlerin sensör tabakasının tüm buharlar için hızlı tepki ve geri kazanım süresine sahip olduğu gözlenmiştir. İncelenen uçucu buharlar için filmlerin tepkileri kloroform >metanol> etil asetat >benzen şeklindedir.

## 5.2. Sütun[n]aren Malzemeler ve Özellikleri

Sütun[n]aren, özel bir yapıya sahip olan ve son zamanlarda sıkça kullanılan supramoleküler malzemelerden biridir. Bu moleküller hidrokinon yapının içerdiği n= (5,6,7) hidrokinon birimleri nedeniyle büyük boşluklar içermektedir. Bu önemli özelliği sayesinde sütun[n]arenler geniş bir uygulama alanına sahiptir ve özellikle kimyasal sensör uygulamalarında da kullanılmaktadır. Bir önceki bölümde ayrıntılı şekilde tartışıldığı gibi kalikserenler fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle supramoleküler kimyada oldukça geniş bir araştırma alanına sahiptir. Kalikserenler ile birlikte Sütun[n]aren'lerde supramoleküler kimyada diğer mikrosayklic iskeletlerin yanında sıklıkla kullanılmaya başlanmıştır. Sütun[n]arenler tipik kalikseren türevi olarak adlandırılabilirler. (Ogoshi vd., 2008) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada DMSütün[5]arene sentezi için dimetoksi benzen (DMB) birimleri birbirlerine 2 ve 5 pozisyonlarından metilen köprüleri ile bağlıdır (Şekil. 39). Bu nedenle kalikserenler sepet yapısına sahipken sütun [5] arenler daha simetrik bir sütun yapısına sahiptir.



Şekil 39. DMSütün[5]arene sentezi

(Ogoshi vd., 2008).

Bu moleküler yapı, yalnızca benzersiz sütun birimlerini değil, aynı zamanda mükemmel derecede diğer supramoleküler konak özelliklerini de içerir. Sütun[n]Arenlerle ilgili ilk çalışmalar ilk kez 2008 yılında supramoleküler kimya alanında Tomoki Ogoshi ve ark. tarafından rapor edilmiştir (Ogoshi vd., 2008) ve bundan sonra yüksek simetrik yapıları ve kolay işlevlendirilmiş benzen halkaları gibi öne çıkan özellikleri nedeniyle sütun[n]arenler hakkında bir çok araştırma yapılmış ve yapılmaktadır. Bu moleküller konukçu-konak etkileşimi açısından güçlü bir yapıya sahiptir. Bunun yanında boşluklu ve fonksiyonel yapısı sayesinde kolaylıkla modifiye edilebilir. Bu sayede sadece kimyasal sensör alanında değil aynı zamanda biyosensörlerde de önemli bir uygulama alanına sahip olacağı öngörülmektedir. Sensor uygulamaları yanında kimya ve malzeme bilimlerinde de geniş bir inceleme alanına sahiptir (Açıkbaş vd., 2021; Hu vd., 2014; Kurşunlu vd., 2019).

Tüm bu gelişmeler ışığında supramoleküler kimya alanında sütun[n]arenler yeni bir makrosiklik sınıf olarak yer almaktadır. Bununla birlikte halka başına 5 aren birimiyle oluşturulan sütun[5]arenler bu moleküllerin en önemlilerinden biridir ve son zamanlarda birçok çalışmada sıkça incelenen bir yapıdır. Akıllı malzemeler (Dai vd., 2019), moleküler makineler (Li vd.,2020), ilaç sanayi (Feng vd., 2018), absorbandlar (Chen vd., 2019) vb. gibi çok farklı alanlarda da kullanılmaktadır. Sütun[5]arenler bunun yanında metal iyon algılama uygulamaları ile öne çıkmıştır (Cui vd., 2020).

### 5.2.1.Sütun[5]arenlerle Gerçekleştirilmiş SPR Organik Buhar Sensörü

#### Çalışmaları

Kurşunlu vd. (2017) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada ince film üretimi için pillar[5]arene-quinoline (P5-Q) molekülü kullanılmış ve filmlerin organik buhar algılama özellikleri incelenmiştir. LB yöntemiyle üretilen filmler UV-görünür bölge, AFM, QCM ve SPR teknikleri kullanılarak karakterize elde edilmiştir. Filmin tabaka başına kalınlığı  $1,26 \pm 0,09$  nm olarak hesaplanmıştır. Üretilen sensörün uçucu organik bileşiklere duyarlılığını incelemek için SPR'ın yanı sıra QCM sistemi de kullanılmıştır. Uçucu organik bileşiklere maruz kalma sırasında sütun[5]arene-quinoline (P5-Q) LB filmlerin buhar algılama performansının diklorometan (DCM) için, incelenen diğer buharlara kıyasla (kloroform, benzen, toluen) daha iyi olduğu tespit edilmiştir.

Sütun[5]aren molekülleriyle gerçekleştirilen diğer bir çalışmada algılayıcı ince film tabakası üretmek için biphenylcarboxylic asit grupları içeren sütun[5]arene türevleri kullanılmıştır. Bu moleküller LB ince film yöntemi ile 50 nm kalınlığında altın kaplı cam altaşlar ve kuars kristal altaşlar üzerine aktarılmıştır. P5-BPCA ince filmlerini karakterize etmek için QCM yöntemi ve SPR kullanılmıştır. Film kalınlığının tabaka başına  $1,10 \pm 0,08$  nm olarak belirlenmiştir. Üretilen P5-BPCA ince filmleri haloalkan ve aromatik hidrokarbon buharlarına maruz bırakılmıştır. Organik buharların 0,754 ve 1,689 ppm konsantrasyonları arasındaki algılama limitlerinde gaz hassasiyeti incelenmiştir. Gaz hassasiyet incelemeleri sonuçları P5-BPCA LB ince filmlerin DCM buharı için yüksek oranda seçici olduğunu göstermiştir. Bunun yanında bu buhara karşı oldukça yüksek bir tepki oranına sahiptir. Sensör tepki süresi ve geri dönüşüm süresi oldukça hızlıdır (Kurşunlu vd., 2018).

Kurşunlu vd. (2020) diğer bir çalışmada sütun[5]arene türevi (P5-AP) molekülünü zararlı buhar algılama özelliklerini incelemek için LB ince film yöntemiyle altaşlar üzerine aktarmıştır. Üretilen P5-AP LB filmler 6 farklı organik buhara maruz bırakılmış ve gaz tepkisi tepkisi SPR ve QCM yöntemiyle incelenmiştir. P5-AP organik buhar sensörünün benzen ve diklorometan için yüksek hassasiyete sahip olduğu, tepki ve bu tepkinin geri dönüşüm sürelerinin oldukça hızlı olduğu tespit edilmiştir.



Özmen vd. (2020) tarafından yapılan bu çalışmada ince film materyali olarak sütun[5]arene molekülü eklenmiş salisilaldehit (P5-S) molekülü kullanılmıştır. P5-S ince filmler UV-görünür bölge, QCM ve SPR teknikleri ile karakterize edilmişlerdir. İnce filmlerin gaz ve buhar sensörü özelliklerini incelemek için SPR ve QCM yöntemleri kullanılmıştır. Karbon tetra klorür, kloroform, diklorometan, benzen, toluen ve x-ksilen buharları için üretilen ince filmlerin sensör özellikleri test edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, moleküllerin %93' ün üzerinde aktarım oranıyla su yüzeyinden, cam ve altın kaplı altaşlara başarılı bir şekilde aktarıldığı bulunmuştur. Bu filmlerin incelenen tüm buharlar için SPR ve QCM sistemleri ile elde edilen tepkileri yüksek ve geri çevrilebilir olmakla beraber sonuçlar bu buharlar içinde ince filmlerin kloroform buharına karşı daha hassas olduğunu ortaya koymuştur.

Açıkbaş (2022) popüler şekilde ince film üretiminde kullanılmakta olan sütun[5]arene (P5) temelli molekülleri kullanarak elde ettiği ince filmler için kimyasal sensör sonuçlarını rapor etmiştir. Çalışmada spin kaplama yöntemi ile elde edilen ince filmler AFM ve UV-görünür spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. P5 ince filmlerin gaz algılama yetenekleri, SPR'nin yanı sıra QCM yöntemi ile de araştırılmıştır. Üretilen sensör; aseton, metil alkol ve etil alkol'e karşı algılama yetenekleri açısından incelenmiştir. Sonuçlar karşılaştırıldığında sensörün aseton buharı için potansiyel kimyasal sensör elemanı olarak geliştirilebileceği görülmüştür.

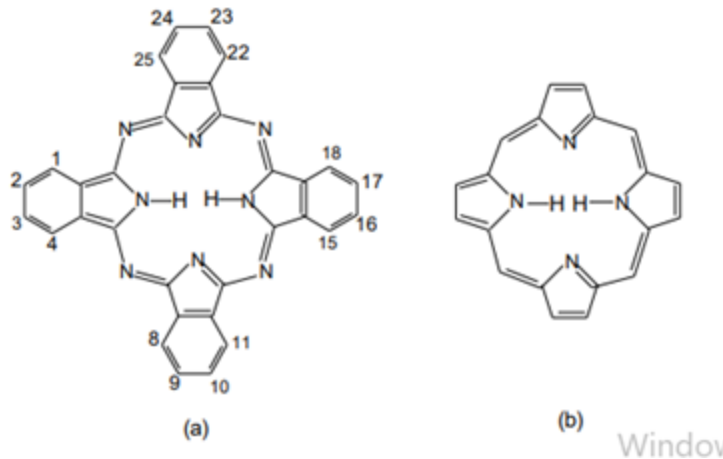
Diğer bir çalışmada yazar piridin birimleri (pyr-P5) içeren sütun[5]aren molekülü ile spin kaplı ince filmler elde etmiştir. İnce filmleri QCM ve SPR yöntemleri ile algılama yeteneği açısından değerlendirilmiştir ve sonuçlar karşılaştırılmıştır. Pyr-P5 optik sensörünün şişme özellikleri için elde edilen Fick difüzyon denkleminde uygulanarak hesaplanmıştır. Test edilen organik buharlar için elde edilen kinetik tepkilerin her iki teknikte de tutarlı olduğu bulunmuştur ve sensör tepkisi sıralamasının ksilen < toluen < benzen şeklinde olduğu görülmüştür (Açıkbaş vd., 2022).

### **5.3.Ftalosiyanın Malzemeler ve Özellikleri**

En az dokuz üye ve en az üç heteroatom içeren bileşiklere makro halkalı bileşikler adı verilmektedir. 20. Yüzyılın başında bulunan ftalosiyanın kompleksleri de makrohalka

içermektedir. Ftalosiyanın ilk olarak Braun ve Tcherniac tarafından 1907 yılında asetik asit ve ftalimit' den o-siyanobenzamid sentezi sırasında tesadüf sonucu koyu renkli çözünmeyen bir yan ürün olarak bulunmuştur (Braun and Tcherniac, 1907). Daha sonra Diesbach ve Vonder Weid 1927 yılında Fribourgh üniversitesinde yaptığı bir çalışmada o-dibromobenzenin bakırsiyanürle piridin içerisinde 200 °C sıcaklıkta ısıtılması sonucu mavi renkli ftalosiyanın bileşimini bulmuştur. Ancak yapısı tam olarak açıklanamamıştır (Deisbach and Vonder Weid, 1927). Diğer bir çalışmada ise Scottish Dyes Ltd. isimli şirket tarafından 1928 yılında emaye kaplı bir reaktörde ftalikanhidrit ve amonyaktan ftalimid sentezi sırasında ftalosiyanın elde edilmiştir. Aynı firma 1929 yılında ftalikanhidrit, metal tuzu ve amonyaktan ftalosiyanın sentezinin patentini almıştır (Dandridge vd., 1929). Londra üniversitesinde Linstead ve grubunun 1929 yılından 1933 yılına kadar yaptığı çalışmalar neticesinde metallsiz ftalosiyanın yapısı aydınlatılmış ve moleküler yapısı tanımlanmıştır (Linstead, 1934).

Ftalosiyaninler birçok metal iyonu alabilecek büyüklüğe sahip merkezi bir boşluk barındıran dört iminoizindolin ünitesinden meydana gelen simetrik bir makrohalkadır. Ftalosiyanın molekülü porfirine benzemektedir. Farklı olan kısımlar dört benzo ünitesi ve mezo konumunda bulunan dört azot atomudur. Ftalosiyanın molekülü tetrabenzotetraazaporfirin olarak da isimlendirilmektedir (McKeown, 1998). Ftalosiyaninler periyodik tablodaki birçok metal ile kompleks oluşturabilmektedir (Dabak, 1996).



Şekil 40. Porfirin ve ftalosiyanın yapıları (a) metallsiz ftalosiyanın (b) porfirin.

### 5.3.1. Kullanım Alanları

Ftalosiyanimler (Fc) boyar madde teknolojisinde sıklıkla kullanılmaktadır. Mavi yeşil boyar madde olarak tekstil alanında, dolmakalem mürekkeplerinde, metal ve plastik yüzeylerin renklendirilmesinde kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra özellikle redoks-aktif merkez iyonları bulunan ftalosiyanimler birçok kimyasal reaksiyonu katalizler. Katalizör olarak kullanıldığı yerlerden bazıları homojen ve heterojen kataliz sistemleri ve oksidasyon reaksiyonlarıdır. Ftalosiyanimin türevlerinin elektrokimyasal işlemlerde etkili bir katalizör olarak kullanımı da mevcuttur. Aromatik bileşikler bu moleküller tarafından çok iyi absorplanabildikleri için analizlerde kullanılırlar. İyonlaştırıcı radyasyona karşı oldukça kararlı olmalarından dolayı nükleer kimyada da kullanım alanları bulunmaktadır.

Fc ince bir film haline getirilerek bu film üzerine gönderilen noktasal lazer ısıtma yöntemi ile malzemeyi noktasal olarak süblimleştirir. Bu şekilde ortaya çıkan delikte optik olarak fark edilerek okuma ya da yazma gerçekleştirilir.

Fc'ler ve metal kompleksleri ince filmler halinde sensör cihazlarında, azotoksit gibi gazları ya da organik çözücü buharları tespit etmede kullanılmaktadır. Metalli ve metalsiz Fc'ler ile kızıl ötesi ışın geçiren optik filtreler yapmak mümkündür. Bunun yanında kokuları uzaklaştırılan filtrelerde, korozyon önlemede, yüksek sıcaklıkta çalışan katı yağlayıcılarda kullanılmaktadır. Kuvvetli bir oksitleyici olmaları da önemli özelliklerinden biridir. Bu sebeple paketleme malzemelere kağıt-ftalosiyanimin ilave etmek besinlerin saklanma sürelerini büyük oranda arttırmaktadır (Kalkan, 2003).

### 5.3.2.Ftalosiyanimlerle Gerçekleşirmiş SPR Gaz ve Organik Buhar Sensörü Çalışmaları

Ftalosiyanimin kullanılarak üretilen ince filmlerin algılama özelliklerinin incelenmesinde öncül çalışmalardan birisi Loyd vd. (1988) tarafından gerçekleştirilmiştir. SPR yöntemi nitrojen dioksit ile silikon içeren tetra-4-tert-bütülfталosiyanimin LB filmleri arasındaki etkileşimi araştırmak için kullanılmıştır. Bu ön çalışmada nitrojen dioksitin ince filme nüfuz etmesi sebebi ile tersinir bir etki gözlenmiş ve gaz, ftalosiyanimin ince film tarafından adsorbe edilmiştir

Diğer bir çalışmada bakır LB filmi SPR yöntemi kullanılarak optik gaz sensörü üretimi için incelenmiştir. Bu sensör ile azot dioksit' in tespiti amaçlanmıştır (Zhu vd., 1990).

Wright vd. (1995) tarafından yapılan çalışmada taç eterli ftalosiyanimler crown-ether-substitutedphthalocyaninesand octa-3,7,11-trimethyldodecyloxy phthalocyanine [H2pc(12,3)] spin kaplama filmlerin NO<sub>2</sub> gazına maruz kaldığında optik özelliklerinde meydana gelen değişiklikler izlenmiştir. İncelenen filmler içinde 15 taç eter içermeyen ftalosiyonin için SPR tepkisinin daha büyük olduğu gözlenmiştir ve %50 bağıl nem de elde edilen tepkinin kuru koşullar ile karşılaştırıldığında 1 ppm kadar daha düşük olduğu gözlenmiştir.

Granito vd. (1996) çalışmalarında nikel ve bakır içeren ftalosiyanimler kullanılarak LB ince filmler başarılı bir şekilde üretilmişlerdir. Üretilen filmler toluen buharının algılanması açısından incelenmiştir. Bu buhara maruz kalması sonucunda SPR eğrilerinin rezonans derinliklerinin konumunda kısmen tersine çevrilebilir bir kayma gözlenmiştir. Bu sensörde en büyük sorun, sensörün geri dönüşümünün zayıf olmasıdır. Üretilen ince filmlerin kalınlıkları tabaka başına 1.87 ile 2.42 arasında, kırılma indisleri ise 1.60 ile 1.82 arasında değişmektedir.

Simpson vd. (1996) tarafından diftalosiyanimdisülfid (Pc) molekülü, altın kaplı altaşlar üzerinde tek tabaka olarak kendinden birleşme yöntemi kullanılarak transfer edilmiştir. Üretilen filmler IR ve IR (RAIR) spektroskopi yöntemleri ve SPR ile karakterize edilmiştir. PcSAM'in çevresel açıdan önemli NO<sub>2</sub> gazına maruz kalması ile, gazının konsantrasyonu ile orantılı olarak yansıtma sinyalindeki değişiklikler elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar kimyasal olarak hassas sensörlerin üretimi için tek tabakalı kendinden birleşme tekniğinin ideal bir yöntem olduğunu göstermektedir.

Rella vd. (2002) tarafından gerçekleştirilen çalışmada farklı tipte metal ftalosiyanim içeren ince TiO<sub>2</sub> gözenekli filmlerin NO<sub>2</sub> gazı varlığındaki tepkisi incelenmiştir. Algılayıcı yüzeylerin oluşturulması için ince film yöntemi olarak sol-jel yöntemi kullanılmıştır. NO<sub>2</sub> varlığında kırılma indisinin gerçek kısmının 1,820-1,607'ye dönüştüğü gözlenmiştir. Bu sonuç ince filmin NO<sub>2</sub> gazı tespitinde kullanılabileceğini göstermektedir.

Basova vd. (2006) 3 farklı ftalosiyanın türevinin spin kaplama yöntemi ile elde edilen ince filmlerinin karakterizasyonu gerçekleştirmiş ve buhar algılama özelliklerini incelemiştir. Bu incelemeler için spektroskopik elipsometri, raman spektroskopisi ve SPR teknikleri kullanılmıştır. Bu üç ayrı moleküle ait kırılma indisleri 1,40-1,48 arasında tabaka başına kalınlıkları 22,06-22,66 nm arasında değişmektedir. Çalışmanın devamında ince filmlerin aromatik olmayan kloroform ve aromatik benzene maruz kalması sonucu sensör duyarlılıkları incelenmiştir. Bu iki buhar arasında kloroform için elde edilen fotodedektör tepkilerinin her üç sensör için de daha yüksek olduğu gözlenmiştir.

El Basaty vd. (2008) gümüş kaplı cam alttaşlar üzerinde biriktirilen bakır ftalosiyanın ince filmler NO<sub>2</sub> tespiti için kullanmıştır. NO<sub>2</sub> gazı kullanıldığında SPR açısında kayma gözlenirken, H<sub>2</sub>O ve CO<sub>2</sub> kullanıldığında açıda herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir. Bu nedenle CU-PC katmanlarının bir sensör gibi davranabileceği ve NO<sub>2</sub> buharına karşı seçici davrandığı tespit edilmiştir.

Başova vd. (2009) tarafından gerçekleştirilen diğer bir çalışmada gümüş ftalosiyanın türevi moleküllerin benzen, kloroform, etanol ve bütanole tepkisi incelenmiştir. Ftalosiyanın türevi ince filmler spin kaplama yöntemi ile üretilmiştir. Altın kaplı alt taşlar üzerine 3000 rpm dönüş hızında üretilen filmlerin kalınlıklarının 10,39 nm olduğu bulunmuştur. Ayrıca filmlerin kırılma indisleri ve sönümlenme katsayıları sırasıyla, 1,6 ve 0,24 olarak hesaplanmıştır. Kinetik gaz sensörü çalışmasında elde edilen sonuçlara göre CuPcR8 ince filmin kloroform ve benzen buharına maruz kalması sonucu görünür bir tepki verirken etanol ve bütanol buharına karşı hassasiyetinin çok zayıf olduğu belirlenmiştir.

Çapan and İlhan (2015) metallsiz 2,3,9,10,16,17,23,24-Octakis(Octyloxy)-29H,31H ftalosiyanın molekülünü ve bu molekülün bakır ve çinko türevlerini LB ince film yöntemiyle farklı alttaşlar üzerine transfer etmiştir. Yüksek oranda homojen olduğu tahmin edilen nano boyuttaki ince filmlerin karakterizasyonu için UV-görünür bölge spektrometresi kullanılmıştır. Üretilen ince filmlerin gaz sensörü özellikleri hem SPR hem de QCM teknikleri kullanılarak araştırılmıştır. Farklı gruplarda bulunan uçucu organik bileşikler benzen, toluen, kloroform, metanol, etanol, diklorometan ve karbon tetra klorür

gibi farklı uçucu organik bileşik grupları için bu çalışmada analit molekülü olarak kullanılmıştır. Analitler içinde yüksek kırılma indisine sahip olanlar için elde edilen sensör hassasiyetlerinin QCM tekniğine göre SPR tekniğinde daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Her iki yöntemle elde edilen bulgulardan klorlu alifatik gazlara ince filmin gösterdiği tepkinin diğer analit gazlara göre daha yüksek olduğunu anlaşılmıştır.

Başova vd. (2016) tarafından gerçekleştirilen çalışmada dört ayrı ftalosiyanın türevi filmlerin özellikleri ve NH<sub>3</sub> gazına karşı sensör tepkileri incelenmiştir. Bu incelemelerde SPR ve IR soğurma spektroskopisi kullanılmıştır. Üretilen filmlerin kırılma indisleri 1,49- 1,64 aralığında değişmektedir. SPR ölçümleri NH<sub>3</sub> adsorbsiyonu sonucunda ince filmlerin kalınlıkları ve optik parametrelerinde meydana gelen değişiklikleri de ortaya koymuştur. Gaz maruziyeti sonucu filmlerin kalınlıklarının arttığı gözlenmiştir. İncelenen dört materyalin NH<sub>3</sub> buharına verdiği tepkilerin sıralaması ZnPcF16 > CoPcF16 ≥ CuPcF16 > NiPcF16 şeklindedir.

Evyapan vd. (2016) tarafından gerçekleştirilen diğer bir çalışmada kloroalüminyumftalosiyanın (ClAlPc), floroalüminyumftalosiyanın (FAlPc) ve florokromftalosiyanın (FCrPc) molekülleri spin kaplama yöntemi ile ince film olarak üretilmiştir. Bu filmlerin asetik asit ve 3 ayrı alkol buharı ve 3 amin uçucu organik bileşiği için algılama özellikleri SPR yöntemi ile incelenmiştir. Bunun yanında ince filmlerin kalınlıkları dönüş hızına bağlı olarak incelenmiş ve 3,3–12,1 nm arasında değiştiği belirlenmiştir. Filmlerin sensör tepkisi sıralaması çoktan aza doğru asetik asit > alkoller > aminler şeklindedir. Bu çalışmanın devamında gaz algılaması sırasında filmde meydana gelen optik değişimler fick yasası ile bağlantılı olarak incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar difüzyon katsayılarının ve şişme özelliklerinin ftalosiyanın molekülünün fonksiyonel grubuna ve analit molekülünün boyutuna bağlı olduğunu göstermiştir.

Duran and Çapan (2020) bakır ftalosiyanın (CuPc) filmleri 250 rpm'den 1250 rpm'e kadar farklı dönüş hızlarında spin kaplama yöntemiyle altaşlar üzerine aktarmıştır. Filmlerin yapısal karakterizasyonu UV-görünür bölge spektroskopisi, AFM ile gerçekleştirilirken uçucu organik bileşiklere karşı sensör özellikleri kloroform, diklorometan ve toluen için incelenmiştir. Cu-Pc ince filmlerin kloroform ve diklorometan buharlarına hızlı tepki verdikleri ve geri dönüşümlerinin de iyi olduğu tespit edilmiştir.

Elde edilen ince filmlerin kırılma indisleri ve sönümlenme katsayıları sırasıyla 1,54-1,71 ve 0,13-0,84 aralığında değişmektedir. CuPc ince filmlerin hızlı tepki ve geri kazanım süreleri ile kloroform ve diklorometan buharına karşı oldukça hassas olduğu gözlenmiştir. Yapılan hesaplamalar sonucunda bu molekülün  $4 \times 10^{-6}$  ve  $15 \times 10^{-6}$  % ppm<sup>-1</sup> hassasiyetleri arasında oda sıcaklığında buhar algılayıcıların geliştirilmesi için uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

Açıkbaş vd. (2021) çinko ftalosiyanın molekülünü ince film ve buhar algılama özellikleri araştırılmak üzere LB ince film yöntemiyle farklı alttaşlar üzerine aktarmıştır. Farklı katman sayılarında hazırlanmış filmler için elde edilen kalınlık ve kırılma indisi değerleri sırasıyla 3,2 – 10,9 nm ve 1,42- 1,71 arasında değişmektedir. ZnPc bazlı optik sensörün algılama özellikleri diklorometan, karbon tetra klorid, m-ksilen buharlarına maruz bırakılarak araştırılmıştır. Kinetik ölçümleri ile elde edilen SPR sonuçlarına göre üretilen sensörün diklorometan buharı için hızlı ve tersinir olduğu anlaşılmıştır. Çalışmanın sonucunda bu molekülün sensör elemanı olarak kullanılabilmesi görülmüştür.

#### **5.4.Fitalimit Türevi Malzemeler ve Özellikleri**

Fitalimidler (izoindolin-1,3-dion bileşikleri) yapısal çeşitliliği ve fizikokimyasal özellikleri sebebiyle, organik kimya, tıbbi kimya, ilaç bilimi ve malzeme bilimlerinde sıklıkla kullanılan önemli moleküllerdendir (Das, 2021). Biyolojik olarak aktiftirler ve anti inflamatuvar, antimikrobiyal, alzheimer önleyici, mantar öldürücü, özelliğe sahiptirler. Fitalimid yapı iskeletleri, katalizörler (Recupero and Punta, 2007), boyalar (Chapran vd., 2019), floresan probalar (Weinberger vd., 2013) ve polimerler için değerli malzemelerin sentezi için sıkça kullanılmaktadır (Guo vd., 2009). İlgili piromellitik diimid, kapton gibi yüksek performanslı polimerlerin sentezi için önemli bir yapıdır (uçak, X-ray ve 3D baskıda kullanılır). Ayrıca fitalimid motifleri organik elektronik alanlarında organik yarı iletkenler (Guo vd., 2014) ve ışık yayan malzemelerin sentezlenmesine yönelik araştırmalarda kullanılmıştır (Gatanaga vd., 2016). Bu alanlar haricinde bu molekülün çeşitli türevleri gaz ve organik buharların algılanması için kullanılan sensörlerin yapımında da kullanılmıştır. Fitalimidler ve türevlerinin farklı alanlarda artan önemi nedeniyle, bu yapı iskelelerinin yeni metotlarla sentezlenmesi kimyagerler için sık çalışılan bir konu olmasına yol açmıştır.

#### **5.4.1.Fitalimitlerle Gerçekleştirilmiş SPR Organik Buhar Sensörü Çalışmaları**

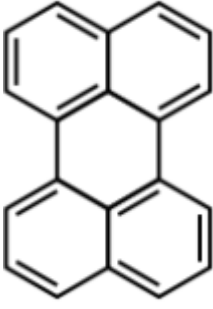
Şen vd. (2008) bu çalışma için sentezlenen yeni bir molekül olan N- (Phthalimido)-p- aminobenzoic asit (FIABA) bileşği spin kaplama yöntemiyle ince film haline getirilmiş ve AFM ve yüzey plazmon rezonansı yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir. AFM sonuçları üretilen FIABA ince filmleri yüzeylerinin düzgün yapılı ve homojen filmler olarak kaplandığını göstermiştir. SPR kinetik ölçümü sonuçları ince filmlerin hızlı tepki ve geri dönüşüm süresi ile metanol buharı için oldukça seçici olduğunu ortaya koymuştur. Sonuçlar FIABA molekülünden üretilen sensörün oda sıcaklığında metanol buhar algılama uygulamaları için gelecek vadettiğini göstermiştir.

Şen vd. (2010) diğer bir çalışmada p-phthalimidobenzoic acid (FIBA) ince filmleri spin kaplama yöntemi ile alt taşlar üzerinde nano boyutta biriktirmiştir. FIBA filmlerin karakterizasyonu için AFM ve SPR yöntemleri kullanılmıştır. Yüzey morfolojilerine dair elde edilen görüntülerden RMS pürüzlülük değeri 6,3 nm dir ve bu filmlerin homojen ama yüksek pürüzlülükte olduğu görülmüştür. SPR eğrileri fresnel yansıma teorisi kullanılarak en küçük kareler yöntemi ile analiz edilerek filmlerin kalınlıkları hesaplanmıştır. Üretilen sensörün özellikleri doymuş 2-propanol, etanol ve metanol buharlarının tespiti için incelenmiştir. Sonuçlarda bu üç buhar için filmlerin hızlı yanıt ve geri kazanım süresine sahip olduğu gözlenmiştir.

#### **5.5.Perilendiimid Malzemeler ve Özellikleri**

Perilenler aromatik bileşik grubundadır. Perilenlerin çok iyi olan fotofiziksel özellikleri sayesinde fotovoltalıklarda fotoresöptör olarak kullanılabilir (Özçil, 2014). Perilenler kimyasal formülü  $C_{20}H_{12}$  olan polisiklik aromatik hidrokarbon grubundadırlar. İlk defa keşfi “Kardos” tarafından yapılmıştır. İlk olarak tekstil sanayinde uygulamaları görülmüş daha sonra boya pigmenti olarak kullanılmıştır.





Şekil 41. Perilen molekülünün iki boyutlu yapısı.

Perilen türevlerinden en yaygın kullanılanı perilen diimidlerdir (PDI). Perilendiimidlerin ilk kez sentezlenmesi (Cornier and Gregg, 1997) tarafından yapılmıştır. Yapısında döner bir çekirdek ve çekirdeğe bağlı akseptör özelliği olan karbonil gruplar bulunmaktadır. Elektron alma ve taşıma yeteneklerinin yüksek olmasından dolayı organik yarı iletken olarak değerlendirilebilmektedirler. 1986 yılında bu malzemeler Tang tarafından organik güneş hücreleri için elektron alıcı (akseptör) olarak kullanılmıştır. Foto kararlılıklarının yüksek olması güneş ışığından yararlanarak fotosentez deneylerinde kullanılmalarını sağlamıştır. Perilendiimidler kolay ulaşılabilir, ucuz ve hazır bileşiklerdir (Özçil, 2014). Perilendiimidler; yüksek fonksiyonlu kuantum verimleri, yüksek kimyasal kararlılıkları ve yüksek molar absorpsiyon katsayıları ve görünür ışık maruziyeti altında yüksek foto kararlılıkları sebebi ile çok geniş bir kullanım alanına sahiptir (Elmas, 2019). Perilendiimidler organik elektronik sistemlerde (Yağan, 2014), boya duyarlı güneş hücrelerinde (Jin vd., 2008), organik ışık yayan diyotlarda, sıvı kristal ekranlarda (Yağan, 2014), fotokopi makinalarında (Sapagovas vd., 2006), boya lazerlerde (Türkmen vd., 2009), fotovoltaj aygıtlarda (Wang vd., 2011), floresan boyalarda (Klebe vd., 1989), yakın bölge IR boyalarında (Holtrup vd., 2002) ve Ph duyarlı kromojenik sensör (Türkmen vd., 2009) olarak kullanılmaktadır.

Perilendiimidlerin çözünürlüğünün az olması genel bir problemdir. Çözünürlüğü arttırmak için yapısına değişik gruplar bağlanmıştır. Bağlanan moleküllerden en uygunu kimyasal sebeplerden azot atomu içeren moleküllerdir (Langhals, 2005).

### 5.5.1. Perilendiimidlerle Gerçekleştirilmiş SPR Organik Buhar Sensörü

#### Çalışmaları

Açıkbaş vd. (2015) tarafından gerçekleştirilen çalışmada sensör elemanı olarak 1,7-Dibromo-N,N-(bicyclohexyl)-3,4:9,10-perylendiimide (FY3) malzemesi kullanılmıştır. İnce film tabanlı sensör elemanı üretmek için altın kaplı bir cam alttaş üzerine farklı sayıda LB ince film tabakası oluşturulmuştur. Üretim süreçleri yüzey plazmon rezonans tekniği ile izlenmiştir. Film kalınlığı ve kırılma indisini değerlendirmek için winspall yazılımı kullanılmıştır. Üretilen LB filmler için bu değerler tek tabaka başına sırasıyla  $0,54 \pm 0,01$  nm ve  $0,46 \pm 0,08$  olarak belirlenmiştir. Malzeme sensör özelliklerini incelemek üzere kloroform, benzen, toluen ve etil alkol buharına maruz bırakılmıştır. Gerçek zamana yakın yapılan SPR ölçümlerinde (FY3) filmlerin doymuş kloroform buharı için tepkisinin 4 s, geri kazanım sürecinin 5 s süresinin diğer buharlardan çok daha büyük olduğu gözlenmiştir. Altın kaplı cam alt taş üzerinde üretilen bu filmlerin ince film algılama elemanının doymuş kloroform buharı için incelenen diğer buharlara göre daha seçici olduğu ve yüksek tepkiye sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

Açıkbaş vd. (2016) nın diğer bir çalışması için sentezlenmiş yeni bir perilen materyali N,N'-dicyclohexyl-3,4:9,10-perylene bis(dicarboximide) malzemesi LB ince film üretimi için kullanılmış ve gaz algılama özellikleri bu çalışmada rapor edilmiştir. İnce film biriktirme sürecini incelemek ve filmlerin alttaşlara aktarımı sonucunda oluşan yapıları belirlemek için yüzey plazmon rezonans yöntemi kullanılmıştır. Elde edilen SPR verileri teorik verilere uydurularak elde edilen kalınlık ve kırılma indis değerleri sırasıyla  $0,43 \pm 0,04$  nm ve  $1,52 \pm 0,07$  olarak hesaplanmıştır. Tutunma süreçlerini karakterize etmek için erken zaman difüzyonu Fick'in 2. Yasası bu çalışmada kullanılmıştır. Üretilen sensörün denenen diğer buharlara nispeten kloroforma karşı daha seçici olduğu görülmüştür.

Özkaya vd. (2020) tarafından yapılan çalışmada LB ince filmleri optimum ince film koşullarını ve uçucu organik molekülleri algılama davranışlarını incelemek için N,N'-bis(1,2,3,4-tetrahydroquinoline-5-yl)-3,4:9,10-perylendiimide türevleri kullanılarak hazırlanmıştır. Karakterizasyon sonuçlarına göre homojen LB filmlerin altın alt taşlar üzerine aktarılabilirdiği gözlenmiştir. Filmlerin sensör özellikleri incelendiğinde yüksek

tepki ve hızlı geri kazanım süresi ile diklorametan ve kloroform buharlarına karşı oldukça hassas olduğu bulunmuştur. Filmlerin yapı işlev ilişkilerine göre perilendiimid ve buhar molekülleri arasındaki hidrojen bağının sensör performansında en aktif rol oynadığı tahmin edilmiştir. Difüzyon süreçleri Fick'in 2. Yasası kullanılarak incelenmiştir. Diklorametan ve kloroform buharları için LB filmlerin diklorametan ve kloroform buharlarının LB filmlere difüzyonu diğer buharlardan daha fazla tepkiler oluşturacak şekilde olduğu bulunmuştur. Denenen buharların filmler ile etkileşmesi tersine çevrilebilir bir tepkiye sebep olmuştur.

## 5.6. Polimer Malzemeler ve Özellikleri

Polimerler, monomer denilen çok küçük moleküllerden oluşmaktadır. Gündelik yaşamda kullandığımız birçok ürün monomerlerin birbirine uzun zincirler oluşturacak şekilde bağlanması ile oluşmaktadır. 2. dünya savaşına kadar henüz polimerlerin ne olduğu bilinmiyordu. İnsanların kullanacakları eşyalar için çelik, cam, ahşap, taş, tuğla, beton gibi çok az malzeme bulunmaktaydı. Zamanla oluşan talepler üzerine yeni malzemeler ortaya çıkmıştır. Bu malzemelerden polimerler günlük yaşam ihtiyaçlarını karşılamada oldukça önemlidir. Bu malzemeler sentetik elyaftan yapılan tekstil ürünleri, plastik torbalar, polimer bazlı boyalar, polietilen bardaklar, teflon pişirme kapları, fibreglasslar, silikon kalp kapakçıkları bunlardan bazılarıdır (Yılmaz, 2020).

“Polymer” kelimesi “birçok” anlamına gelen klasik Yunanca’da poly’den ve “parçalar” anlamına gelen meres kelimesinden türetilmiştir. Polimerler çok büyük molekül ağırlığına sahiptir (10000-1000000 g/mol arasında) ve genellikle kovalent bağlarla birbirine bağlanan birkaç yapısal birimden oluşmaktadır. Polimerler, monomerlerin kimyasal reaksiyonu sonucunda elde edilmektedir. Monomerler, polimer zincirini oluşturmak için uygun tipte veya aynı tipteki başka bir molekülle reaksiyona girme yeteneğine sahiptir.

Çeşitli özelliklere sahip malzemeler üretme konusundaki çok yönlülüğü nedeniyle, fonksiyonel polimer kompozitlerin geliştirilmesi, son birkaç on yılda bilimsel ve endüstriyel araştırmaların odak noktası haline gelmiştir. İletken polimerlerin keşfinden önce 1980’li yıllara kadar polimerlerin yalıtkan olduğu bilinmekteydi Adından da anlaşıldığı gibi iletken özelliğe sahip polimerlere iletken polimerler (CP) denir. Grafen,

karbon nanodolgu maddeleri ve metalik nanoteller gibi farklı iletken dolgu maddelerinin polimer matrislere dahil edilmesi ile üretilmektedirler. Bu dolgu maddeleri malzemelerin elektriksel iletkenliğini artırmaktadır. Bu polimerler diğer polimerlerden konjuge bağlar ile ayırt edilebilirken metallere kimyasal yapı ve bağların karakteri ile ayırt edilebilmektedir (Pron and Rannou, 2002). CP'ler metalik özelliklerin (daha iyi elektriksel ve optik yetenekler gibi) yanı sıra polimer özelliklere (yani hafiflik, esneklik, işleme ve sentez kolaylığı) sahip organik bileşiklerdir. Optoelektronik, fotovoltaik cihazlar, enerji depolama cihazları vb. gibi birçok elektronik alanda uygulama alanına sahiptirler.

### **5.6.1. Polimerlerle Gerçekleştirilmiş SPR Gaz ve Organik Buhar Sensörü Çalışmaları**

Niggemann vd. (1996) fiber optik sensör uygulamalarında kullanılmak üzere SPR spektroskopisine dayalı sensör üretmek için bu çalışmayı gerçekleştirmiştir. Yüzey plazmon rezonans ölçümlerinde alttaş olarak üzeri gümüş kaplı cam alttaşlar kullanılmıştır. Bu alttaşlar üzerine polisilikosan filmler transfer edilmiştir. Filme etkiyen analitin konsantrasyonuna bağlı olarak rezonans eğrisinin dalga boyu kayması gözlenmiştir. Algılama etkisi ile ilgili teorik değerlendirmeler yapılarak rezonans eğrileri bilgisayar ortamında değerlendirilmiştir. Sonuçlar optimize edilmiştir. Sensör ortalama 2 s tepki süresine ve yüksek tekrarlanabilirlik düzeyine sahiptir. Bu sensörün %1'in altındaki hassasiyetlerinde dahi aseton ve etanol buharları için özellikle uygun olduğu gözlenmiştir.

Agbor vd. (1997) yüzey plazmon rezonansı ile karakterize edilen diğer bir çalışmada LB film polianiline molekülleri kullanılarak elde edilmiştir. Üretilen filmlerin katman başına kalınlığı  $5,5 \pm 0,6$  nm olarak elde edilmiştir. Filmlerin sensör özelliklerini incelemek için SPR eğrileri kullanılarak  $\text{NO}_2$  ve  $\text{H}_2\text{S}$ 'ye karşı tepkileri incelenmiştir. Ölçümler sonucunda incelenen sensörün yardımıyla oda sıcaklığında yaklaşık 50 ppm'lik ölçüm limitine kadar bu iki buharın tespit edilebileceği anlaşılmıştır.

Casalini vd. (1999) co-ordination polimerleri ile üretilen LB ince filmler uçucu organik bileşikler için algılayıcı bir katman olarak kullanmıştır. Çalışmada algılama tekniği olarak SPR ve admittance spektroskopisi kullanılmıştır. İnce filmlerin optik ve elektriksel davranışlarında gaza maruz kalma sonucunda geri dönüşebilen

değişikler olduğu gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlar her iki teknik için karşılaştırılmıştır. Kırılma indisi  $1,55 \pm 0,03$  tabaka kalınlığı  $1,97 \pm 0,06$  nm olarak bulunmuştur.

İki farklı ortamla temas halindeki dielektrik ince filmlerin PMMA spin kaplama ince filmlerin optik sabit ve üretim parametreleri Çapan vd. (2003) tarafından yapılan bir çalışmada incelenmiştir. 1 mg/ml derişimli bir çözültiden 3000 rpm dönüş hızıyla üretilen PMMA filmlerin kırılma indisi 1,503 olarak elde edilmiştir. Bu değer elipsometrik ölçümlerden yola çıkılarak elde edilen verilerle oldukça uyumludur. Film kalınlığı ve dönme hızı arasında bir orantı mevcuttur. Fakat kalınlık üretim sırasında kullanılan çözültinin konsantrasyonu ile neredeyse doğru orantılı olarak artmaktadır. Sonuçlar düşük akışkanlıklı ve çok uçucu bir sıvı için bir dinamik teori ile uyum içindedir. Değişken koşullar altında yapılan SPR ölçümlerine dayanarak PMMA filmlerin benzen buharına tepkisinin oda sıcaklığında hızlı oldukça hassas ve geri dönüşümlü olduğu tespit edilmiştir. İncelenen buharlardan etil benzen ve m-ksilen için elde edilen sensör tepkilerinin benzene göre oldukça düşük olduğu gözlenmiştir.

Samoylov vd. (2005) diğer bir çalışmada elektro kimyasal olarak polimerize edilmiş N-methylaniline optik özelliklerini incelemiştir. Bu filmler gaz halindeki HCl'ün varlığında optik özelliklerini değiştirdiği gözlenmiştir. Bu etkiye çalışmada yüzey plazmon rezonansına dayalı kimyasal sensör hazırlanması için kullanılmıştır. HCl' nin altın üzerindeki 2 nm'lik bir poly-(N-methylaniline) tabakasıyla etkileşmesinden dolayı yüzey plazmon rezonans eğrisi kaydığı bulunmuştur. Rezonans spektrumunun analizi ile ince filmlerin optik özellikleri ile ilgili bilgi sağlanmıştır. HCl'nin ince film özelliklerine etkisinin yarı geri dönüşümlü olduğu gözlenmiştir.

Manera vd. (2007) nono boyutlu poliimid filmlerin etanol ve metanol buharları için optik algılama özelliklerini incelemiştir. Bu amaçla poliimid algılayıcı katmanlar ışığa boşalması ile indüklenen buhar biriktirme polimerizasyon tekniğı ile altın kaplı cam alttaşlar üzerinde biriktirilmiştir. Algılayıcı katman farklı konsantrasyonlardaki metanol ve etanole karşı tersinir ve yüksek tepki göstermiştir. Film metanol ve etanol buharına karşı yüksek tepki göstermekle birlikte etanol buharının varlığında algılayıcı tabakanın kırılma indisindeki değişimin daha büyük olduğu gözlenmiştir.

Çapan vd. (2009) organik buhar algılama özelliklerini incelemek üzere poly (methyl methacrylate) (PMMA) spin kaplama yöntemiyle ince filmler üretmiştir. PMMA ince filmler UV- görünür bölge spektroskopisi, AFM ve SPR teknikleri ile incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar filmlerin 1000 rpm ile 5000 rpm hızları aralığında döndürüldüğünde kalınlıkları 6-15 nm arasında değişen homojen ince filmlerin başarılı bir şekilde hazırlandığını göstermektedir. İnce film gaz algılama özelliklerini araştırmak üzere kloroform, diklorometan ve trikloretilen buharlarına maruz bırakılmıştır. 1000 rpm hızında elde edilen spin kaplama ince filmler için kloroform buharının ppm başına 0,67 normalleştirilmiş yanıtına sahip olduğu ve bu yanıtın incelenen diğer buharlar için de yüksek hassasiyete sahip olduğu gözlenmiştir.

Çapan vd. (2009) diğer bir çalışmada spin kaplama ile hazırlanan antrasen ile etiketlenmiş poli (metil metakrilat) (PMMA) polimeri (Ant-PMMA) ince filmlerin UV- görünür bölge spektroskopisi, AFM, SPR ve spektroskopik elipsometri yöntemiyle karakterize etmiştir. Bu filmlerin organik buhar sensörü özellikleri incelenmiştir. Ant-PMMA filmlerin kalınlıkları SPR ve spektroskopik elipsometri kullanılarak ölçülen deneysel olarak elde edilen datalar, teorik datalara fit edilerek kalınlık değerleri belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar filmlerin ortalama bir homojenliğe sahip olduğunu gösterir. Film kalınlıkları 6-8 nanometre arasında değişmektedir. Farklı uçucu organik bileşiklere maruz kalma sırasında elde edilen SPR verileri kullanılarak filmlerin tepkisi çözünürlük parametreleri ve molar hacimleri açısından incelenmiştir. İncelen filmlerin maruz bırakıldığı diğer analitlere kıyasla benzen buharına büyük ölçüde daha duyarlı olduğu bulunmuştur.

Jing and Yao (2010) ferroelektrik polyvinylidene fluoride (PVDF) kaplı polimer kaplanarak elde edilen sensörlerin SPR yöntemi ile üretilmesi hakkında teorik bir çalışma gerçekleştirmiştir.

Banerji vd. (2010) polimerler ile gerçekleştirilen diğer bir çalışmada 7 farklı polimerik molekül (PMMA, PAni, PAA, PAH, PAH with Au NPs, PEM with Au NPs) amonyak gazı algılama özellikleri açısından incelemiştir. Moleküller farklı ince film yöntemleri yardımı ile altın kaplı cam alttaşlar üzerine aktarılmıştır. Üretilen sensörlerin 40 ppm hassasiyet seviyelerine kadar amonyak gazının tespitinde kullanılabileceğine dair

sonuçlar elde edilmiştir. Ayrıca %24 'e kadar bağlı nem de sonuçlar tekrar değerlendirilmiştir. Bu nem oranında sensör hassasiyetinde sadece küçük etkiler gözlenmiştir.

Berrier vd. (2011) toksik gazlardan biri olan NO<sub>2</sub>'nin tespit edilmesi için gerçekleştirdiği çalışmada algılayıcı tabaka olarak 5,10,15,20- Tetrakis(4-hydroxyphenyl)-21H,23H-porphine (2H-OHTPP) molekülünden oluşan bir katman kullanılmıştır.

Menegazzo (2011) alışmasında kamforsülfonik asit (PAni-CSA) katmanları ile katkılanmış polianilin filmler, NH<sub>3</sub>'ü algılama yetenekleri açısından değerlendirmiştir. Atomik kuvvet mikroskopisi ile katman kalınlığının ölçülmüş ve bu değer 160 nm olarak bulunmuştur. Filmlere ait kırılma indisi ve optik geçirgenlik katsayılarının elde edilmesi için spektroskopik elipsometri kullanılmıştır. Sensörün NH<sub>3</sub> algılamasında nispeten yavaş yanıt sürelerine sahip olmasına rağmen, iyi bir algılama limitine sahip olduğu bulunmuştur.

Menegazzo vd. (2012) diğer bir çalışmasında PAni-HCl tabakalar magretron sputting sistem kullanılarak çeşitli tabakalar üzerine aktarılmıştır. Elde edilen filmler UV–görünür bölge spektroskopisi, FT-IR ve X-ray spektroskopik yöntemleri ile karakterize edilmiştir. PAni-HCl ince filmlerin yüzeyleri AFM ile incelenmiş ve elde edilen görüntüler bu molekülün drop-casting metoduyla ince film üretimi için uygun olduğunu göstermektedir. Bu filmlerin NH<sub>3</sub> algılama özellikleri değerlendirilmiştir. Sonuçta PAni-HCl ince filmlerin hızlı tepki ve geri kazanım süresi ile farklı konsantrasyonlardaki NH<sub>3</sub>'ü algılamak için uygun olduğu anlaşılmıştır.

Lv vd. (2013) bu çalışmasında zinc porphyrinated polyimide (ZnPPI) ile sentazlenmiş (TNT) buharının ultra hassas takibi için bu moleküle ait elektro spin yöntemiyle nano lifler elde etmiştir. Porifirinleşmiş nanolifler ve TNT buharı arasındaki moleküler düzeydeki etkileşme SPR ile gerçel zamanlı ölçümler yapılarak izlenmiştir. Bu sonuçlara göre poripirin nano liflerin TNT Buharına karşı belirgin bir hassasiyeti olduğu gözlenmiştir.

Mishra vd. (2014) PMMA bazlı materyeller ile gerçekleştirilen bir çalışmada SPR bazlı fiber optik gaz sensörlerine ilişkin indirgenmiş grafen oksit (rGO), nanokompozitlere

dair sonuçlar sunmuştur. Farklı oranlarda indirgenmiş grafen oksit kullanılarak elde edilen PMMA optik gaz sensörleri için gaz algılama özellikleri incelenmiştir. Elde edilen sensörün algılama yetenekleri amonyak, hidrojen sülfür klor, hidrojen ve azot gazları için test edilmiştir. SPR eğrileri sisteme uygulanan gazların konsantrasyonundaki artış sebebiyle rezonans dalga boyunda bir kırmızıya kayma olduğunu göstermiştir. Sensörün amonyak gazının takibi için daha duyarlı olduğu bulunmuştur. Sonuçlar farklı PMMA(rGO) nanaokompozit karışımları için üç ayrı oranda değerlendirilmiş ve sonuçlar karşılaştırılmıştır. Üretilen sensör pratik uygulamalar için yüksek hassasiyet geniş çalışma aralığı değerine ve tekrar kullanılabilirlik ve tekrarlanabilirlik özelliklerine sahiptir.

Özbek vd. (2014) tarafından yapılan çalışmada LB ince film yöntemi ile alttaşlar üzerine aktarılan pyrene-labelled polystyrene (PS) ince filmlerin UV-görünür bölge spektroskopisi, AFM ve SPR yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Kırılma indisi 1,515 olarak bulunmuştur. İnce filmin algılama özellikleri oda sıcaklığında kloroform, benzen, toluen ve etanol buharlarına karşı incelenmiştir. Bunun yanında Fick difüzyon yasası ile filmlerin algılama özellikleri teorik olarak değerlendirilmiştir. İncelenen buharlar için de filmlerin kloroform buharına karşı daha hassas olduğu ve bu buhar için geri dönüşüm ve tepki süresinin daha hızlı olduğu gözlenmiştir.

Maciak vd. (2016) tarafından polimerler ile gerçekleştirilen bir çalışmada ince film materyali olarak 2 farklı fonksiyonel yan gruba sahip copolymer of polymethylsiloxane (PMS) li poly(3-hexylthiophene) (P3HT) ve poly(ethylene) glycol molekülleri kullanılmıştır. Bu copolimerlerle üretilen ince filmlerin NO<sub>2</sub> gazına karşı gaz algılama özelliklerinin yanında optik özellikleri de incelenmiş ve karşılaştırılmıştır. Filmler SPR, AFM ve Raman spektroskopisi kullanılarak karakterize edilmiştir. Elde edilen sonuçlar polimerlerin düşük sıcaklıklarda çalışan direnç ve optik gaz algılama sensörleri için umut verici maddeler olduğunu göstermiştir.

Açıkbaş vd. (2017) tarafında yapılan çalışmada poly[(Styrene (ST)- co-Glycidyl Methacrylate (GMA)] molekülü bu çalışma için sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Üretilen materyalin LB ince film yöntemi ile farklı alttaş üzerine aktararak AFM, UV-görünür spektroskopisi, SPR ve QCM yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Filmlerin tek katman için kalınlığı 0,99±0,08 nm olarak hesaplanmıştır. İnce filmlerin gaz algılama



performansı test edilmiştir. Fickin erken difüzyon yasası filmin algılama özelliklerini gerçek zamanlı incelemek için kullanılmıştır. Polimer filmlerin incelenen buharlar içinde en iyi tepkileri diklorometan buharı için verdiği tespit edilmiştir.

Evyapan vd. (2017) uçucu organik bileşiklerin algılanması için 1,3-dimethyl polyphenylene vinylene molekülü kullanmıştır. Bu molekülün spin kaplı ince filmleri 1000-5000 rpm aralığında döndürülerek hazırlanmıştır. İnce filmleri karakterize etmek için UV-görünür bölge spektroskopisi ve SPR teknikleri kullanılmıştır. Film kalınlıkları döndürme hızına bağlı olarak 4,5 ile 24,5 arasında, kırılma indisi ise 1,72 olarak belirlenmiştir. Polimer spin kaplı ince filmler zamanın bir fonksiyonu olarak uçucu organik bileşiklere karşı algılama özellikleri ve sensör özellikleri incelenmiştir. Polimer ince filmler benzen, toluen, hekzan, diklorometan, kloroform, bütanol ve etanol buharına maruz bırakılmıştır. Polimer ince filmlerin özellikle diklorometan buharına karşı diğerlerine göre çok daha hassas olduğu görülmüştür.

Açıkbaş vd. (2018) tarafından gerçekleştirilen çalışmada sensör malzemesi olarak poly [N,N-(dimethylamino)ethyl methacrylate] molekülü kullanılmıştır. Bu molekülün alttaş üzerine transferi LB ince film yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Filmleri karakterize etmek için AFM, kuvars kristal mikroskopisi, UV-görünür bölge spektroskopisi ve SPR kullanılmıştır. LB filmlerin tek tabaka başına kırılma indisleri ve kalınlıkları sırasıyla  $1,63 \pm 0,02$  nm ve  $1,46 \pm 0,07$  nm olarak belirlenmiştir. Amfifilik blok kopolimer LB ince filmin sensör elemanı olarak diklorometan, kloroform, benzen ve toluen buharlarına maruz bırakılmıştır. SPR Kinetik ölçümleri doymuş diklorometan buharı için fotodedektör yanıtının yüksek ve geri dönüşümünün oldukça hızlı olduğu görülmüştür.

Gahlot vd. (2022) çalışmasında tin oxide ( $\text{SnO}_2$ ) ve Polypyrrole (PPy) filmlerin nanokompozitlerinden oluşan bir algılayıcı tabaka oldukça toksik bir gaz olan  $\text{NH}_3$ 'ün algılanması için kullanmıştır. Sensörün özellikleri optik ve iletkenlik açılarından incelenmiştir. Üretilen SPR sensörleri  $\text{NH}_3$  gazının farklı konsantrasyonlarına (1-10 ppm) maruz bırakıldığında sensör tepkilerinin oldukça hızlı (1s) olduğu ve yüksek hassasiyete ( $4.5 \times 10^{-3}$  RIU/ppm) sahip olduğu gözlenmiştir.

Yeni bir çalışmada PMMA filmlerinin ve PMMA (MOF@PMMA) filmlerine gömülü bir metal organik çerçeve kristallerinin imalatı için spin kaplama yöntemi kullanılmıştır. Bu filmler, diklorometan ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), kloroform ( $\text{CHCl}_3$ ) ve karbon tetraklorür ( $\text{CCl}_4$ ) dahil olmak üzere seçilmiş haloalkanlara karşı gaz algılama kapasiteleri açısından analiz edilmiştir. Üretilen filmler için en yüksek tepkinin diklorometan için alındığı gözlenmiş ve analiz edilen buharların kimyasal yapılarına ve fiziksel özelliklerine göre yorumlanır sonuçlar değerlendirilmiştir. PMMA ve UiO-66-NH<sub>2</sub>@PMMA filmlerinin hızlı yanıt süreleri (1-3 s) ve seçici karakter sergiledikleri bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar üretilen malzemenin haloalkanlar için verimli sensörler olarak kullanılabileceklerini göstermektedir. PMMA ile karşılaştırıldığında MOF/PMMA karışık filmlerin yanıtı,  $\text{CHCl}_3$  ve  $\text{CCl}_4$  buharları için daha yüksekken, MOF' nin PMMA yapısına dahil edilmesi, sensörün tüm buharlar için tepki sürelerini hızlandırmıştır (Çapan vd., 2022).

## 5.7. Diğer Çalışmalar

Aliwi and Hassan (2008) Hydroxo-oxobis(8-quinolyloxo) vanadium (V) organik metalik kompleksi diklorometan çözeltisi ile hazırlanarak spin kaplama ince filmler hazırlamıştır. Filmlerin organik amonyak buharı ile etkileşim kinetiği incelenmiştir. Malzemenin ince film parametreleri, SPR ölçümlerinin yanı sıra spektroskopik elipsometri ve UV-görünür bölge spektroskopisi yöntemleri ile ölçülmüştür. Sonuçta amonyak buharına ilk maruz kalma metal organik kompleksin amonyum tuzunun oluşması ile açıklanan taban çizgisinde kalıcı bir değişikliğe neden olmuştur. Amonyak buharına maruz kaldıktan 24 saat sonra tepkinin geri dönüşümü gerçekleşmiştir. Bu çalışmada üretilen malzemenin amonyak buharına seçiciliğini ortaya koymak için etanol, benzen, kloroform gibi diğer organik buharlara maruz bırakılması sağlanmıştır.

Bu çalışmada vanilya kullanılarak spin kaplama yöntemiyle ince filmler üretilmiş ve bu ince filmlerin karakterizasyonu için UV-görünür bölge spektroskopisi ve yüzey plazmonrezonansı kullanılmıştır. Bu teknikler ile elde edilen karakterizasyon sonuçları vanilya moleküllerinin spin kaplama yöntemiyle altın kaplı cam ya da kuartz cam alt taşlar üzerine aktarılması için uygun olduğu tespit edilmiştir. Spin kaplı vanilya ince filmlerin sensör özellikleri bu çalışmada incelenmiştir. Farklı dönüş hızlarıyla üretilen ince filmlerin

bunun yanında kalınlıkları elde edilmiştir. Filmlerin metanol, kloroform ve benzen buharına karşı algılama özellikleri araştırılmıştır. Ulaşılan kinetik ölçümü sonuçlarına göre vanilya ince filmlerin benzen buharına daha seçici olduğu ve kullanılan tüm buharlar için tepki süresinin ve geri dönüşümünün hızlı olduğu tespit edilmiştir. Üretilen spin kaplı vanilya ince filmlerin benzen buharı için sensör üretiminde kullanılabileceği sonucuna varılmıştır (Şen, 2019).

Şen (2020) tarafından gallik asit molekülüne ait ince film özelliklerinin elde edilebilmesi için spin kaplama yöntemi ile bu moleküller uygun alt taşlar üzerine transfer edilmiştir. Üretilen filmlerin ince film özelliklerinin incelenmesi için AFM ve UV-görünür bölge soğurma spektroskopisi yöntemleri kullanılmıştır. Sonuçlar gallik asit moleküllerinin quartz ve cam alt taşlar üzerine uygun bir şekilde kaplanabilir olduğu sonucunu ortaya koymuştur. Spin kaplama ince filmlerin kalınlık değerleri elde edilmiş ve sonrasında ince filmlerin sensör özellikleri iki UOB için araştırılmıştır. Ölçüm sonuçları gallik asit ince filmlerin hızlı tepki ve geri dönüşüm süresi işe metanol buharı için oldukça seçici olduğunu ortaya koymuştur.

## ALTINCI BÖLÜM

### SONUÇ VE ÖNERİLER

Tez çalışması farklı yöntemler kullanılarak üretilen organik ince film tabanlı SPR sensörlerin gaz ve organik buhar algılama özelliklerinin incelendiği çalışmalar 1995 yılından günümüze kadar taranmıştır. Bulgular ince film üretiminde kullanılan materyaller açısından gruplandırılmış ve sensörlerin hangi gaz ve UOB/lara tepki verdiği ve bu tepkilerin filmlerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri ile algıladıkları gaz ve buharlar arasındaki bağlantılar değerlendirilmiştir.

Yukarıda belirtilen değerlendirmelerin gerçekleştirilebilmesi için öncelikle taranan sensör çalışmalarında tespitleri yapılan zehirli gaz ve uçucu organik bileşiklerin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında özet bilgiler verilmiştir. Çalışmanın devamında gaz ve buhar sensörü çalışmalarında yaygın olarak kullanılan algılama teknikleri hakkındaki ayrıntılı bilgiler verilmektedir.

Gaz ve buhar algılamada çok farklı yöntemler kullanılmakla birlikte özellikle ince film tabanlı sensör cihazları hem yanıt süresinin hızlı olması ve hem de cihaz boyutlarını ciddi oranda küçülttüğü için son dönemde sıklıkla tercih edilmektedir. İncelenen çalışmalarda ince film üretiminde kullanılan yöntemler ayrıntılı olarak incelenmiş ve avantaj ve dezavantajları açısından değerlendirilmiştir. Sensör özelliklerinin incelenmesi için üretilen ince filmler farklı yöntemlerle karakterize edilmektedir. Karakterizasyon işlemleri üretilen filmlerin bazı fiziksel özelliklerinin elde edilmesinin yanı sıra, uygun özellikte üretilip üretilmediğinin araştırılması için de kullanılmaktadır. İnce film karakterizasyonunda kullanılan bazı yöntemler çalışmanın devamında ayrıntılı olarak incelenmiş ve bu yöntemlerin çalışma prensipleri ve cihaz yapıları gibi konularda ayrıntılı olarak bilgiler verilmiştir.

Tez çalışmasında organik ince film algılama özelliklerinin incelenmesinde kullanılan yöntemlerden birisi olan yüzey plazmon rezonansı (SPR) yöntemi ile yapılan tüm çalışmalar taranmıştır. Bu yöntem çok küçük boyutta numunelerin (üretimde kullanılan organik malzeme miktarını ve dolayısıyla maliyetini düşürür) incelenmesine imkan sağlamaktadır. Bunun yanında hızlı sonuç vermekte ve gaza maruz kalma esnasında

eş zamanlı ölçüm yapabilmeye imkan sağlamaktadır. Tez SPR yönteminin çalışma prensibi yanında, bu yöntemle üretilmiş farklı özellikteki ölçüm cihazları hakkında ayrıntı bilgiler içermektedir.

SPR yönteminde gaz ve organik buharların sensör yüzeyine tutunması sonucunda sensör yüzeyindeki ince filmin kalınlığı ve kırılma indisi değişmektedir. Yüzey ve gaz arasındaki etkileşme ne kadar yoğun ise tepki aynı oranda yüksek olmaktadır. Buhar ve gazların ince filmin yüzeyine tutunmasını etkileyen faktörler hem ince filmlerin ve hem de yüzeye nüfuz eden gazın bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olarak değişmektedir. Literatür taraması ile elde edilen bulguların gruplandırılması SPR yönteminin bu özelliği göz önünde bulundurularak gerçekleştirilmiştir.

Bulguların sınıflandırılması ince film sensör üretiminde kullanılan organik malzemeler göz önünde bulundurularak yapılmıştır. Kaliks[n]aren malzemelerle gerçekleştirilen sensörler çalışmalarından elde edilen bulgular bu moleküllerin sensör üretiminde en çok kullanılan molekül grubu olduğunu göstermektedir. Kalikseren molekülleri temel bir molekülden oluşmakla birlikte kuyruk ve baş gruplarının farklı moleküller kullanılarak çeşitlendirilebilmesi sağlanabilmektedir. Bu çeşitlenme molekülün kırılma indisi, molekül büyüklüğü ve polarite gibi bazı özelliklerini büyük ölçüde değiştirdiği için bu durum bu malzemelerle üretilen sensörlerin tepki verdiği gaz ve buharların da çok çeşitli olmasına imkan sağlamaktadır. Bu kalikserenlerin SPR sensör çalışmalarında sıklıkla kullanılmasının en önemli sebeplerinden birisidir. Bunun yanında kalikseren molekülleri yapı olarak özellikle LB ince film üretimine son derece uygun olduğu için SPR sensör çalışmalarında daha etkili sonuçlara ulaşmak açısından oldukça faydalıdır.

Sütun[n]aren molekülleri son zamanlarda sıklıkla kullanılan ince film malzemelerinden birisidir. Bu moleküller kalikserenler gibi farklı baş ve kuyruk grupları ile çeşitlendirilebilmekte ve bu sayede farklı UOB'ların tespitinde kullanılabilir.

Ftalosiyanın molekülleri ile gerçekleştirilen sensörlerin genellikle NH<sub>3</sub> ve NO<sub>2</sub> gazlarına tepki vermekle birlikte diğer organik buharlar için de seçici olduğunu ortaya koyan çalışmalar literatürde mevcuttur.

Fitalimit molekülleriyle yapılan çalışmalar çok sınırlı olmakla birlikte bu moleküller kullanılarak yapılmış sensörlerin alkol tespitinde kullanılabileceği yapılan çalışmalarla ortaya konmuştur. Yine sınırlı sayıda gerçekleştirilen çalışmalarda perilendiimid tabanlı sensörlerin genellikle kloroform buharına tepki verdikleri gözlenmekle birlikte sadece bir çalışmada kloroformun yanında diklorometan buharına karşı da seçici olduğu tespit edilmiştir.

Polimerler farklı özellikte sentezlenebildikleri için bu malzemelerle üretilen sensörlerinin gaz ve buhar tepkisinin de oldukça değişken olması beklenmektedir. Bulgular bu beklentiyi doğrulamaktadır.

İncelenen sensör çalışmaları içinde kimyasal ve fiziksel özellikleri açısından hiçbir gruba dahil edilemeyen Hydroxo-oxobis(8-quinolyloxo) vanadium (V) organik metalik kompleksi ince filminin  $\text{NH}_3$  buharına, vanilya ince filmin benzen buharına ve gallik asit ince filminin de metanol buharına karşı seçici olduğu tespit edilmiştir.

Organik ince film tabanlı SPR gaz ve UOB sensörü çalışmaları günümüzde de artan bir eğilimle popüleritesini sürdürmektedir. Benzeri çalışmaların farklı özelliklere sahip moleküllerle çeşitlendirilebileceği anlaşılmaktadır. Gerçekleştirilen tez çalışmasının araştırmacılara farklı özellikteki organik ince film tabanlı SPR sensörü üretimi için yeni fikirler vereceğini ummaktayız.

## KAYNAKÇA

- Açıkbaş, Y. (2006). 1, 3- bis- (4- imino- 3- hidroksi-benzoikasit) indan maddesinin Langmuir-Blodgett ince film özelliklerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- Açıkbaş, Y., Çapan, R., Erdoğan, M. and Yükrük, F. (2015). “Characterization of 1,7-dibromo-N,N -(bicyclohexyl)-3,4:9,10-perylendiimide Langmuir–Blodgett film for organic vapor sensing application”. *Applied Surface Science*, 350, 135–141. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.02.026>.
- Açıkbaş, Y., Erdoğan, M., Çapan, R. and Yükrük, F. (2016). “Optical Characterization of an N,N0 -Dicyclohexyl-3,4:9, 10-Perylene bis(Dicarboximide) Langmuir–Blodgett Film for the Determination of Volatile Organic Compounds”. *Analytical letters*, 49 (16), 2573–2586. <http://dx.doi.org/10.1080/00032719.2015.1122028>.
- Açıkbaş, Y., Bozkurt, S., Halay, E., Çapan, R., Güloğlu, M. L., Sırt, A. and Erdoğan, M. (2017). “Fabrication and characterization of calix[4]arene Langmuir–Blodgett thin film for gas sensing applications”. *J. Incl Phenom Macrocycl Chem.*, 89, 77–84. <https://doi.org/10.1007/s10847-017-0732-6>.
- Açıkbaş, Y., Çapan, R., Erdoğan, M., Bulut, L. and Soykan, C. (2017). “Optical characterization and swelling behaviour of Langmuir–Blodgett thin films of a novel poly[(Styrene (ST)-co-Glycidyl Methacrylate (GMA)]”. *Sensors and Actuators B*, 241, 1111–1120. <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2016.10.025>.
- Açıkbaş, Y., Taktak, F., Çapan, R., Tuncer, C., Bütün, V. and Erdoğan, M. (2018). “An Optical Vapor Sensor Based on Amphiphilic Block Copolymer Langmuir–Blodgett Films”. *Ieee sensors journal*, 18 (13), 1558-1748.
- Açıkbaş, Y., Bozkurt, S., Erdoğan, M., Halay, E., Sırt, A. and Çapan, R. (2018). “Optical and Vapor Sensing Properties of Calix[4]arene Langmuir-Blodgett Thin Films with Host–Guest Principles”. *Journal of macromolecular science, part a: pure and applied chemistry*, 55 (7), 526–532.

- Açıkbaş, Y. and Zeybek, N. (2021). “Calix[4]arene-based Langmuir-Blodgett (LB) Thin Film for Volatile Organic Compounds Detection”. *S.Ü. Fen Fakültesi Fen Dergisi*, 47 (1), 110-117. [https://doi: 10.35238sufefd.903934](https://doi.org/10.35238sufefd.903934).
- Açıkbaş, Y., Zeybek, N., Özkaya, C., Sırt, C., Erdoğan, M., Çapan, R. and Bozkurt, S. (2021). “Optical and organic vapor properties of Calix[4]arene based macrocyclic Langmuir-Blodgett thin films”. *Journal of optoelectronics and advanced materials*, 23 (1-2), 14-21.
- Açıkbaş, Y., Erdoğan, M., Çapan, R., Özkaya, C., Baygu, Y., Kabay, N. and Gök, Y. (2021). “Preparation of Zinc (II) phthalocyanine-based LB thin film: Experimental characterization, the determination of some optical properties and the investigation of the optical sensing ability”. *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, 245, 167661. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2021.167661>.
- Açıkbaş, Y., Aksoy, M., Aksoy, M., Karaağaç, D., Baştuğ, E., Kurşunlu, A.N., Erdoğan, M., Çapan, R., Özmen, M. and Ersöz, M. (2021). “Recent progress in pillar[n]arene-based thin films on chemical sensor applications”. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*. 100, 39–54. <https://doi.org/10.1007/s10847-021-01059-5>.
- Açıkbaş, Y. (2022). “The pillar[5]arene-based spun thin films: preparation, characterization, development of optical and mass sensitive sensors for swelling dynamics and gas sensing abilities”. *Research on Chemical Intermediates*, 48, 1863–1875. <https://doi.org/10.1007/s11164-022-04710-z>.
- Açıkbaş, Y., Kurşunlu, A.N., Özmen, M., Büyükkabasakal, K., Erdoğan, M. and Çapan, R. (2022). “Stability evaluation of environmentally volatile pollutants sensing devices by developing theoretical calculation and mathematical modeling”. *Sensors and Actuators: A. Physical*, 333, 113216.
- Agbor, N.E., Cresswell, J.P., Petty, M.C. and Monkman, A.P. (1997). “An optical gas sensor based on polyaniline Langmuir-Blodgett films”. *Sensors and Actuators B*, 41, 137-141.



- Akbay, Y. (2017). Bazı organik bileşik türevlerinden LangmuirBlodgett filmlerinin üretimi ve karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi. Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- Akyüz, H. (2008). Sol-Jel Yöntemiyle Hazırlanan Seramik İnce Filmlerin Di Elektrik Özellikleri. Yüksek Lisans Tezi, Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Şanlıurfa.
- Aliwi, S.M. and Hassan, A.K. (2008). “Interaction of thin films of hydroxo-oxobis(8-quinolyloxo) vanadium (V) with ammonia vapour”. *Sensors and Actuators B*,133, 521–525.
- Alyaz, B. (2017). Kimyasal Banyo Depolama Metodu ile Elde Edilen CDS Yarıiletken Filmlerinin Bazı Fiziksel Özellikleri Üzerine Tavlama İşleminin Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Alyüz, B., ve Veli, S. (2006). “İç ortam havasında bulunan uçucu organik bileşikler ve sağlık üzerine etkileri”. *Trakta Univ. J sci*, 7 (2) 109-116.
- Asar, T., Korkmaz, B., Efkere, İ., Akın, N. ve Özçelik, S. (2018). “In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ince filmlerin yapısal, morfolojik, optik ve elektriksel özelliklerinin incelenmesi: gaz sensörü uygulamaları” *Politeknik Dergisi*, 21(2),265-271.
- Aydın, R. (2015). “İnfrared dedektörlere genel bir bakış”. *Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Fen Dergisi*, 41, 55-64.
- Banerji, S., Penga, W., Kimb, Y-C., Menegazzo, N. and Booksh, K. S. (2010). “Evaluation of polymer coatings for ammonia vapor sensing with surface plasmon resonance spectroscopy”. *Sensors and Actuators B*, 147, 255–262. <https://doi:10.1016/j.snb.2010.02.015>.
- Bardakçı, S. (2007). Sol-Jel Yöntemiyle Hazırlanan TiO<sub>2</sub> İnce Filmlerin Optik Özelliklerinin Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Basova, T., Kol'tsov, E., Ray, A. K., Hassan, A. K., Gürek, A. G. and Ahsen, V. (2006). “Liquid crystalline phthalocyanine spun films for organic vapour sensing”. *Sensors and Actuators B*, 113, 127–134.

- Basova, T., Tsargorodskaya, A., Nabok, A., Hassan, A. K., Gürek, A. G., Gümüş, G. and Ahsen, V. (2009). "Investigation of gas-sensing properties of copper phthalocyanine films". *Materials Science and Engineering C*, 29, 814–818.
- Basova, T. V., Mikhaleva, N. S., Hassan, A. K. and Kiselev, V. G. (2016). "Thin films of fluorinated 3d-metal phthalocyanines as chemical sensors of ammonia: An optical spectroscopy study". *Sensors and Actuators B*, 227, 634–642.
- Berrier, A., Offermans, P., Cools, R., Megena, B. V., Knoben, W., Vecchi, W., Rivas, J.G., Crego-Calama, M. and Brongersma, S.H. (2011). "Enhancing the gas sensitivity of surface plasmon resonance with a nanoporous silica matrix". *Sensors and Actuators B*, 160, 181–188. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.02.015>.
- Boerleider, R.Z., Olie, J.D.N., Van Eijkeren, J.C.H., Bos, P.M.J., Hof, B.G.H., de Vries, I., Bessems, J.G.M., Meulenbelt, J. and Hunault, C.C. (2015). "Evaluation of three physiologically based pharmacokinetic modeling tools for emergency risk assessment after acute dichloromethane exposure". *Toxicology Letters*, 232, 21-27. <http://dx.doi.org/10.1016/j.toxlet.2014.10.010>.
- Bogheri, M., Hamedani, N.F., Mahjoub, A.R., Khodadadi, A. A. and Mortazavi, Y. (2014). "High sensitive and selective ethanol sensor based on Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- loaded flowerlike ZnO nanostructure". *Sensors and Actuators B:Chemical*, 191, 283-290. <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2013.10.001>.
- Bozkurt, S., Durmaz, M., Erdoğan, M., Özkaya, C., Çapan, R. and Açıkbay, Y. (2022). "The bisbenzothiazole-p-tert-butylcalix[4]arene-thiourea Langmuir–Blodgett thin films: preparation, optical properties, swelling dynamics and gas sensing properties via host–guest principles". *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 102, 629–636. <https://doi.org/10.1007/s10847-022-01142-5>.
- Braun, A. and Tcherniac, J. (1907). "Über die Producte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phtalamid". *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, 40, 2709-2714.
- Brinker C.J. and Scherer G.W. (1989). *Sol-gel science- the physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic: New York.

- Casalini, R., Wilde, J. N., Nagel, J., Oertel, U., Petty, M. C. (1999). “Organic vapour sensing using thin films of a co-ordination polymer: comparison of electrical and optical techniques”. *Sensors and Actuators B*, 57, 28–34.
- Chapran, M., Lytvyn, R., Begel, C., Wiosna-Salyga, G., Ulansk, J., Vasylieva, M., Volyniuk, D., Data, P. and Grazulevicius, J.V. (2019). “High-triplet-level phthalimide based acceptors for exciplexes with multicolor emission”. *Dyes Pigm.*, 162, 872–882. DOI: 10.1016/j.dyepig.2018.11.022.
- Chen, L., Cai, Y., Feng, W. and Yuan, L. (2019). “Pillararenes as macrocyclic hosts: a rising star in metal ion separation”. *Chem. Commun. (Camb.)*, 55 (55), 7883–7898. <https://doi.org/10.1039/c9cc03292d>.
- Chou, W.-J., Yu, G.-P. and Huang, J.-H. (2002). “Bias effect of ion-plated zirconium nitride film on Si (100)”. *Thin Solid Films*, 405, 162–169.
- Conoci, S., Palumbo, M., Pignataro, B., Rella, R., Valli, L. and Vasapollo G. (2002). “Optical recognition of organic vapours through ultrathin calix[4]pyrrole films”. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 198, 869-873.
- Cormier, R.A. and Gregg B.A. (1997). “Self-organization in thin films of liquid crystalline perylene diimides”. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101 (51), 11004-11006.
- Cui, T., Liu, G., Zhang, W., Zhu, X., Leng, J., Hao, X.-Q., Mao, P. and Song, M.-P., (2020). “Metal-organic supramolecular nanoarchitectures by Ru(II) bis(terpyridine)bridged pillar[5]arene dimers with triphenylamine”. *Chinese Chemical Letters*, 32(1), 357-361. <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2020.02.024>.
- Çakır, M. C. (2014). Metal oksit ince filmlerin gaz sensörü uygulamalarının araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Çankaya, N. ve Sökmen, Ö. (2021). “Polimerler-Kil Nanokompozitlerinde kullanılan bazı yüzey analiz yöntemleri”. *Teknik Bilimleri Dergisi*, 11 (1), 20-32.
- Çankaya, Ş. (2014). Ditiyeno[2,3-*b*;3',2'-*d*]Tiyofen ve Tiyeno[2,3-*b*]Tiyofen temelli organik elektronik ve optoelektronik malzemelerin sentezleri ve özelliklerinin incelenmesi. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.

- Çapan, İ. (2008). Kendiliğinden Yığılma ve Dönel Kaplama Yöntemleri ile Üretilen Organik İnce Filmlerin Gaza Algılayıcı Özelliklerinin Belirlenmesi. Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- Çapan, İ., Tarımcı, Ç., Erdoğan, M. and Hassan, A.K. (2009). “Characterisation and vapour sensing properties of spin coated thin films of anthracene labelled PMMA polymer”. *Materials Science and Engineering C*, 29, 1114–1117. <https://doi:10.1016/j.msec.2008.09.028>.
- Çapan, İ., Tarımcı, Ç., Hassan, A.K. and Tanrısever, T. (2009). “Characterisation and optical vapour sensing properties of PMMA thin films”. *Materials Science and Engineering C*, 29, 140–143. <https://doi:10.1016/j.msec.2008.05.021>.
- Çapan, İ. and İlhan, B. (2015). “Gas sensing properties of mixed stearic acid / phthalocyanine LB thin films investigated using QCM and SPR”. *Journal of optoelectronics and advanced materials*, 17 (3-4), 456 – 461.
- Çapan, İ., Hassan, A.K. and Abbas, R.R. (2017). “Fabrication, characterization and gas sensing properties of gold nanoparticle and calixarene multilayers”. *Bull. Mater. Sci.*, 40(1), 31–36. DOI 10.1007/s12034-016-1336-2.
- Çapan, İ., Bayrakçı, M., Erdoğan, M. and Özmen, M. (2019). “Fabrication of Thin Films of Phosphonated Calix[4]Arene Bearing Crown Ether and Their Gas Sensing Properties”. *Ieee sensors journal*, 19 (3), 1558-1748.
- Çapan, R., Ray, A.K., Hassan, A.K. and Tanrısever, T. (2003). “Poly(methyl methacrylate) films for organic vapour sensing”. *Journal of physics d: applied physics*, 36, 1115–1119.
- Çapan, R., Özbek, Z., Göktaş, H., Şen, S., İnce, F. G., Özel, M.E., Stanciud, G.A. and Davis, F. (2010). “Characterization of Langmuir–Blodgett films of a calix[8]arene and sensing properties towards volatile organic vapors”. *Sensors and Actuators B*, 148, 358–365. <https://doi:10.1016/j.snb.2010.05.066>.
- Çapan, R., Göktaş, H., Özbek, Z., Şen, S., Özel, M. E. and Davis, F. (2015). “Langmuir–Blodgett thin film for chloroform detection”. *Applied Surface Science*, 350, 129–134.

- Çapan, R., Erdoğan, M., Çapan, İ., Özkaya, C., Francisco, G., Moscoso, F. G., Pedrosa, J. M., Komodiki, L. K. and Tasiopoulou, A.J. (2022). “Characterization of Spun PMMA/UiO-66-NH<sub>2</sub>@PMMA Thin Films and Their SPR Sensing Response to Haloalkane Vapors”. *Ieee sensors journal*, 22 (19), 1558-1748.
- Çaycı, D. (2010). Porfirin Langmuir Blodgett (LB) ince filmlerin gaz etkileşme ve yüzey özellikleri arasındaki ilişkinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- Çelik, Y. (2000). Doğal zeolitlerde amonyak (NH<sub>3</sub>) adsorbsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Çoban, Z. (2019). Langmuir-blodgett yöntemi ile üretilen organik ince filmlerinin karakterizasyonu ve gaz sensör özelliklerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Uşak Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Uşak.
- Çuhadar, N. (2021). Doğrudan metanol yakıt pilleri için elektrokimyasal metanol sensörü geliştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Niğde.
- Dabak, S. (1996). Yarı simetrik ftalosiyanın ve komplekslerinin sentezi. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Dai, D., Li, Z., Yang, J., Wang, C., Wu, J.R., Wang, Y., Zhang, D., and Yang, Y.W. (2019). “Supramolecular assembly-induced emission enhancement for efficient mercury(II) detection and removal”. *J. Am. Chem. Soc.*, 141 (11), 4756–4763. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b01546>.
- Dandridge, A.G., Dunworth, S.W., Drescher, H.A.E and Thomas, A.L. (ICI). (1929). Scottish Dyes, *United Kingdom Patent*, No: GB322169.
- Das, S. (2021). “Beyond conventional construction of the phthalimide core: a review”. *Royal Society of Chemistry*, 45, 20519.
- De Deisbach, H. and Von der Weid, E. (1927). “Quelques Sels Complexes des o- dinitriles avec le cuivre et la pyridine”. *Helvetica Chimica Acta*, 10: 886-888.
- Demirbilek, N. (2019). Çinko oksit arayüzeyli yarıiletken-yarıiletken uv fotodedektörler. Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.

- Demirkıran, N. ve Ekinci, E. (2012). “Sol-Jel Kaplama Çözeltisi Bileşiminin Peroksit Yanıtlarına Etkisi”. *Karaelmas Fen ve Mühendislik Dergisi*, 2 (2),18-23.
- Duran, N. (2018). Spin kaplama yöntemi ile üretilen bakır katkılı ftalosiyanın organik ince filmlerinin gaz etkileşimi ve optik özelliklerinin incelenmesi. Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- Duran, N.D. and Çapan, İ. (2020). “Macrocyclic ring and peripheral group sizes-dependent vapor sensing property of copper phthalocyanine thin films”. *Surface Review and Letters*, 27(11), 1793-6667. <https://doi.org/10.1142/S0218625X20500067>.
- Durmaz, M., Açıkbaş, Y., Bozkurt, S., Çapan, R., Erdoğan, M. ve Özkaya, C. (2021). “A Novel Calix[4]arene Thiourea Decorated with 2-(2- Aminophenyl)benzothiazole Moiety as *Highly* Selective Chemical Gas Sensor for Dichloromethane Vapor”. *Chemistry Select*, 6, 4670 –4676.
- Durmuş, O. (2011). Vanadyum oksit ince filmlerinin sol – jel yöntemi ile hazırlanması ve karakterizasyonu. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- El-Basaty, A.B., El-Brolossy, T.A., Abdalla, S., Negmc, S., Abdellaa, R. A. and Talaat, H. (2008). “Surface plasmon sensor for NO<sub>2</sub> gas”. *Surf. Interface Anal.*, 40, 1623–1626.
- Elmas, Ş. N. (2019). Biyotiyollerin tayini için perilen diimid temelli floresans problemlerinin geliştirilmesi ve uygulamaları. Doktora Tezi, Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Karaman.
- El-Sherif M., Bansal L., Yuan J. (2007). “Fiber optic sensors for detection of toxic and biological threats”. *Sensors*, 7 (12), 3100-3118. <https://doi.org/10.3390/s7123100>.
- Er, I. (2021). “Düşük Hidrojen Gaz Konsantrasyonunda Tungsten Katkılı ZnO İnce Filmlerin Gaz Sensörü Uygulamaları”. *Politeknik Dergisi*, 24 (3), 1055-1062.
- Erdik, E. ve Sarıkaya, Y. (1999). Temel Üniversite Kimyası. Gazi Kitabevi: Ankara.
- Erdoğan, M., Çapan, R. and Davis, F. (2010). “Swelling behaviour of calixarene film exposed to various organic vapours by surface plasmon resonance technique”. *Sensors and Actuators B*, 145, 66–70. <https://doi:10.1016/j.snb.2009.11.017>.

- Ertek, Ö. (2011). Spin kaplama yöntemiyle üretilmiş ZNO ince filmlerin sıcaklığa bağlı optik özelliklerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Evyapan, M. (2005). Organik gaz sensör maddelerinin Langmuir-Blodgett ince film tekniği ile incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- Evyapan, M. (2012). Bor içerikli Langmuir-Blodgett ince filmlerin elektrik özelliklerinin ve organik buharlara karşı duyarlılıklarının incelenmesi. Doktora Tezi. Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- Evyapan, M., Kadem, B., Basova, T. V., Yushinac, I. V. and Hassan, A. K. (2016). “Study of the sensor response of spun metal phthalocyanine films to volatile organic vapors using surface plasmon resonance”. *Sensors and Actuators B*, 236, 605–613.
- Evyapan, M., Hanoosh, W. S. and Hassan, A. K. (2017). “Determination of Volatile Organic Compounds by a Novel Polymer Spin-Coated Thin Film and Surface Plasmon Resonance”. *Analytical letters*, 50 (16), 2579–2594. <https://doi.org/10.1080/00032719.2017.1302463>.
- Feng, W., Jin, M., Yang, K., Pei, Y. and Pei, Z. (2018). “Supramolecular delivery systems based on pillararenes”. *Chem. Commun. (Camb.)*, 54 (97), 13626–13640. <https://doi.org/10.1039/c8cc08252a>.
- Franklin, B. (1774). On the stilling of waves by means of oil. *Philos, Trans. T. Soc: London*, 64, 445.
- Gahlot, A. P. S., Paliwal, A. and Kapoor, A. (2022). “Exploitation of SnO<sub>2</sub>/Polypyrrole Interface for Detection of Ammonia Vapors Using Conductometric and Optical Techniques: A Theoretical and Experimental Analysis”. *Sensors*, 22, 7252. <https://doi.org/10.3390/s22197252>.
- Gatanaga, X., Yang, B., Inadomi, Y., Usui, K., Ota, C., Katayama, Y., Suemune, H. and Aso, M. (2016). “Site-Specific TurnOn Fluorescent Labeling of DNA-Interacting Protein Using Oligodeoxynucleotides That Modify Lysines To Produce 5,6-Dimethoxy 3-Methyleneisindolin-1-one”. *ACS Chem. Biol.*, 11, 2216–2221. DOI: 10.1021/acscchembio.6b00090.

- Gerçel, Ö. (2002). Hidrojen sülfür gazının elektrokimyasal yöntemle giderilmesi. Doktora Tezi. Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Gökkaya, Z. (2010). Spin Kaplama Yöntemi ile Üretilmiş Farklı Kalınlıklardaki ZnO İnce Filmlerin Optik Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Üniversitesi, Sakarya.
- Gökşen, K., Kurtay, M., Özmen, Ö., Şağban, M. ve Köysal, O. (2019). “PCDTBT:PCBM tabanlı organik schottky diyotlarının ve heteroeklem güneş hücrelerinin optoelektronik karakterizasyonu”. *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 7, 1644-1657. [https://doi: 10.29130/dubited.548283](https://doi.org/10.29130/dubited.548283).
- Görgül, R. (2020). Bazı iletken polimerlerin gaz sensörü olarak teorik modellenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Karaman.
- Granito, C., Wilde, J. N., Petty, M. C., Houghton, S. and Iredale, P.J. (1996). “Toluene vapour sensing using copper and nickel phthalocyanine Langmuir-Blodgett films”. *Thin Solid Films*, 284- 285, 98-101.
- Guo, X., Kim, F. S., Jenekhe S. A. and Watson, M.D. (2009). “Phthalimide-Based Polymers for High Performance Organic Thin-Film Transistors”. *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 7206–7207. DOI: 10.1021/ja810050y.
- Guo, X., Facchetti A. and Marks, T.J. (2014). “Imide- and Amide Functionalized Polymer Semiconductors”. *Chem. Rev.*, 114 (18), 8943–9021. DOI: 10.1021/cr500225d.
- Gülçen, B., Karaca, Ö., Kuş, M., Çolakoğlu, S., Ögetürk, M. ve Kuş, İ. (2012). “Deneysel karbon tetraklorür zehirlenmesinde akciğer doku hasarı ve melatonin hormonunun koruyucu rolü: Işık mikroskopik ve biyokimyasal bir çalışma”. *Düzce Tıp Dergisi*, 14 (3) 37-42.
- Güzel, B., Canlı, O. ve Olgun, E. (2018). “Sularda bulunan uçucu organik bileşikler ve sağlığa etkileri”. *Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi C- Yaşam Bilimleri ve Biyoteknoloji*, 7 (2), 277-290. [https://doi: 10.18036/aubtdc.401509](https://doi.org/10.18036/aubtdc.401509).
- Halay, E., Açıkbaş, Y., Çapan, R., Bozkurt, S., Erdoğan, M. and Ünal, R. (2019). “A novel triazine-bearing calix[4]arene: Design, synthesis and gas sensing affinity for



volatile organic compounds”. *Tetrahedron*, 75, 2521-2528. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2019.03.027>.

Halay, E., Bozkurt, S., Çapan, R., Erdoğan, M., Ünal, R. and Açıkbay, Y. (2020). “Calix[4]arene-triazine conjugate intermediate: optical properties and gas sensing responses against aromatic hydrocarbons in Langmuir–Blodgett films”. *Research on Chemical Intermediates*, 46, 4433–4445. <https://doi.org/10.1007/s11164-020-04213-9>.

Hassan, A. K., Nabok, A.V., Ray, A. K., Lucke, A., Smith, K., Stirling, C. J. M. and Davis, F. (1999). “Thin films of calix-4-resorcinarene deposited by spin coating and Langmuir–Blodgett techniques: determination of film parameters by surface plasmon resonance”. *Materials Science and Engineering C*, 8–9, 251–255.

Hassan, A. K., Ray, A. K., Nabok, A.V. and Davis, F. (2001). “Spun films of novel calix[4]resorcinarene derivatives for benzene vapour sensing”. *Sensors and Actuators B*, 77, 638-641.

Hassan, A. K., Ray, A. K., Nabok, A.V. and Wilkop, T. (2001). “Kinetic studies of BTEX vapour adsorption onto surfaces of calix[4]resorcinarene films”. *Applied Surface Science*, 182, 49-54.

Hassan, A. K., Goy, C. and Nabok, A.V. (2008). “Interaction of volatile organic vapours with azo-calix[4]-resorcinarene and poly(9-vinylcarbazole) thin films using SPR measurements”. *Thin Solid Films*, 516, 9006–9011.

Holtrup, F.O., Muller, G.R.S., Quante, H., Defeyter, S., et al. (2002). “Terryleneimides: New NIR fluorescent dyes”. *Chem. Eur. J.*, 3 (2), 219-225. [https://doi:10.1002/chem.19970030209](https://doi.org/10.1002/chem.19970030209).

Hoşgör, E. (2013). Kloroform/metanol azeotropik karışımı için basınç değiştirmeli ve ekstraktif distilasyon yöntemlerinin karşılaştırılması. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Hu, W.B., Yang, H. M., Hu, W. J., Ma, M. L., Zhao, X. L., Mi, X.Q., Liu, Y.A., Li, J. S., Jiang, B. and Wen, K., (2014). “A pillar[5]arene and crown ether fused bicyclic host: synthesis, guest discrimination and simultaneous binding of two guests with

diferent shapes, sizes and electronic constitutions”. *Chem. Commun. (Camb.)*, 50 (72), 10460–10463. <https://doi.org/10.1039/c4cc01810a>.

İlbi, T. (2022). Uçucu organik gazlar ile fosfat içeren kalikseren ince filmlerin difüzyon etkileşiminin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.

İlhan, B. (2015). Merkez metal atomu içeren ve içermeyen oktakis ftalosiyanın maddeleri kullanılarak üretilen ince filmlerin uçucu organik buharlar ile etkileşme özellikleri. Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.

İnce, F. G., Göktas, H., Özbek, Z., Çapan, R. and Davis, F. (2010). “Plasma Polymerized Calixarene Thin Films and their Sensing Properties to Chloroform Vapors”. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 521, 104–111. [https://doi: 10.1080/15421401003715819](https://doi.org/10.1080/15421401003715819).

Jia, Q., Ji, H., Zhang, Y., Chen, Y., Sun, X. and Jin, Z. (2014). “Rapid and selective detection of acetone using hierarchical ZnO gas sensor for hazardous odor markers application”. *Journal of Hazardous Material*, 276, 262-270.

Jin, Y., Hua, J. Wu, W., Ma, X., (2008). “Synthesis characterization and photovoltaic properties of two novel near-infrared absorbing perylene dyes containing benzo[e]indole for dye sensitized solar cells.” *Synthetic Met.*, 158, 64-71. [https://doi: 10.1016/j.synthmet.2007.12.005](https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2007.12.005).

Jing, L. and Yao, J-Q. (2010). “A ferroelectric polyvinylidene fluoride-coated porous fiber based surface-plasmon-resonance-like gas sensor in the terahertz region”. *Optoelectronics letters*, 6 (5), 321-324.

Kalkan, A. (2003). Yeni bir ftalosiyanın-porfirazin hibrit bileşiminin sentezi. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Kara, G. (2019). “Fotokopi merkezlerinde uçucu organik bileşiklere maruziyet” *Çukurova Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 34 (3), 155-162.

Kaya, V. (2010). Spin kaplama yöntemi ile üretilmiş Al katkılı ZNO ince filmlerin optik özelliklerin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.

- Klebe, G., Graser, F., Hadicke, E. et al. (1989). "Crystallochromy as a solidstate effect-correlation of molecules-confirmation, crystal packing and color in perylene-3,4:9,10-bis(dicarboxyinimido) pigments." *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci.*, 45, 69-77. [https://doi: 10.1107/ S01087 68188010407](https://doi.org/10.1107/S0108768188010407).
- Kostyukevych, K.V., Khristosenko, R. V., Shirshov, Yu. M., Kostyukevych, S. A. Samoylov, A.V. and Kalchenko, V. I. (2011). "Multi-element gas sensor based on surface plasmon resonance: recognition of alcohols by using calixarene films". *Quantum Electronics & Optoelectronics*, 14 (3), 313-320.
- Kumar, B. R. and Rao, T. S. (2012). "Afm studies on surface morphology, topography and texture of nanostructured zinc aluminum oxide thin films". *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 7 (4), 1881-1889.
- Kurşunlu, A. N., Açıkbaş, Y., Özmen, M., Erdoğan, M. and Çapan, R. (2017). "Preparation of pillar[5]arene-quinoline Langmuir–Blodgett thin films for detection of volatile organic compounds with host–guest principles". *This journal is The Royal Society of Chemistry*, 142, 3689–3698.
- Kurşunlu, A. N. and Başlak, C. (2018). "A Bodipy-bearing pillar[5]arene for mimicking photosynthesis: Multi-fluorophoric light harvesting system". *Tetrahedron Lett.*, 59(20), 1958–1962. [https:// doi.org/10.1016/j.tetlet.2018.04.016](https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2018.04.016).
- Kursunlu, A. N., Açıkbaş, Y., Özmen, M., Erdoğan, M. and Çapan, R. (2019). "Haloalkanes and aromatic hydrocarbons sensing using Langmuir–Blodgett thin film of pillar[5]arene-biphenylcarboxylic acid". *Colloids and Surfaces A*, 565, 108–117.
- Kursunlu, A. N., Açıkbaş, Y., Özmen, M., Erdoğan, M. and Çapan, R. (2020). "Fabrication of LB thin film of pillar[5]arene-2-amino-3-hydroxypyridine for the sensing of vapors". *Materials Letters*, 267, 12753.
- Laenge, K., 2019. "Bulk and Surface Acoustic Wave Sensor Arrays for Multi-Analyte Detection: A Review." *Sensors*, 19 (24), 5382. <https://doi.org/10.3390/s19245382>.
- Langhals H. (2005). "Control of the Interactions in Multichromophores: Novel Concepts. Perylene Bis-imides as Components for Larger Functional Units". *Helvetica Chimica Acta*, 88, 1309–1343.

- Li W., Fries D.P., Malik A. (2004). "Sol-gel stationary phases for capillary electro chromatography". *Journal of Chromatography A*, 1044, 23–52. <https://doi:10.1016/j.chroma.2004.04.079>.
- Li, Y. F., Li, Z., Lin, Q. and Yang, Y.W. (2020). "Functional supramolecular gels based on pillar[n]arene macrocycles". *Nanoscale*, 12(4), 2180–2200. <https://doi.org/10.1039/c9nr09532b>.
- Linstead, R. P. (1934). "Phthalocyanines I. A New Type of Synthetic Coloring Matters". *J. Chem. Soc.*, 28, 1016-1017.
- Loyd, J.P., Pearson, C. and Petty, M.C. (1988). "Surface plasmon resonance studies of gas effects in phthalocyanine Langmuir-Blodgett films". *Journals & Books*, 160(1-2), 431- 443. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(88\)90089-2](https://doi.org/10.1016/0040-6090(88)90089-2).
- Lv, Y- Y., Xua, W., Lina, F-W., Wua, J. and Xu, Z- K. (2013). "Electrospun nanofibers of porphyrinated polyimide for the ultra-sensitive detection of trace TNT". *Sensors and Actuators B*, 184, 205–211.
- Maciak, E., Procek, M., Kepska, K. and Stolarczyk, A. (2016). "Study of optical and electrical properties of thin films of the conducting comb-like graft copolymer of polymethylsiloxane with poly(3-hexylthiophene) and poly(ethylene) glycol side chains for low temperature NO<sub>2</sub> sensing". *Thin Solid Films*, 618, 277–285. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2016.08.031>.
- Mandev, Y. (2018). Fiziksel Buhar Kaplama (PVD) ile Büyütülmüş Tin, CrN ve DLC Filmlerde Artık Gerilme- Adezyon İlişkisi. Yüksek Lisans Tezi, Erzurum Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Manera, M. G., Fernandez, C. J., Maggioni, G., Mattei, G., Carturan, S., Quaranta, A., Mead, G. D., Rella, R., Vasanelli, L. and Mazzoldi, P. (2007). "Surface plasmon resonance study on the optical sensing properties of nanometric polyimide films to volatile organic vapours". *Sensors and Actuators B*, 120, 712–718. <https://doi:10.1016/j.snb.2006.03.041>.
- Martellucci, S. (2000). "Optical Sensors and Microsystems: New Concepts, Materials, Technologies" Hingham, MA, USA: Kluwer Academic Publishers. 350 p.

- McKeown, N., B. (1998). Phthalociyanine Materials Synthesis. Structure and Function: Cambridge University Press.
- Menegazzo, N., Boyne, D., Bui, H., Beebe, T.P., Jr., and Booksh, K. S. (2012). “DC Magnetron Sputtered Polyaniline-HCl Thin Films for Chemical Sensing Applications”. *American Chemical Society*, 84, 5770–5777.
- Mishraa, S. K., Tripathi, S. N., Choudhary, V. and Gupta, B.D. (2014). “SPR based fibre optic ammonia gas sensor utilizing nanocomposite film of PMMA/reduced graphene oxide prepared by in situ polymerization”. *Sensors and Actuators B*, 199, 190–200. <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2014.03.109>.
- Nabok, A.V., Hassan, A. K. Ray, A. K., Omar, O. and Kalchenko, V.I. (1997). “Study of adsorption of some organic molecules in calix[4]resorcinolarene LB films by surface plasmon resonance”. *Sensors and Actuators B*, 45, 115–121.
- Nalbant, A. (2012). Cu-Katkılı Spin Kaplama Yöntemiyle Üretilmiş ZnO İnce Filmler. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Tezi, Sakarya.
- Niggemann, M., Katerkamp, A., Pellmann, M., Bolsmann, P., Reinbold, J. and Cammann, K. (1996). “Remote sensing of tetrachloroethene with a micro-fibre optical gas sensor based on surface plasmon resonance spectroscopy”. *Sensors and Actuators B*, 34, 328-333.
- Ogoshi, T., Kanai, S., Fujinami, S., Yamagishi, T. and Nakamoto, Y. (2008). “Para-Bridged Symmetrical Pillar[5]arenes: Their Lewis Acid Catalyzed Synthesis and Host–Guest Propert”. *J. am. chem. soc.*, 130, 5022–5023.
- Omar, O., Ray, A. K. and Hassan, A. K. (1997). “Resorcinol calixarenes (resorcarenes): Langmuir- Blodgett films and optical properties”. *Supramolecular Science*, 4, 417-421.
- Öğrence, D. (2016). Paramino Benzoik Asit ve Parahidrazino Benzoik Asit Türevlerinin İnce Film Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- Özbek, Z. (2007). Kalikseren maddelerinin ince film ve elektrik özellikleri. Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.

- Özbek, Z., Çapan, R., Göktaş, H., Şen, S., İnce, F.G., Özel, M. E. and Davis, F. (2011). “Optical parameters of calix[4]arene films and their response to volatile organic vapors”. *Sensors and Actuators B*, 158, 235–240. <https://doi:10.1016/j.snb.2011.06.011>.
- Özbek, Z., Erdoğan, M and Çapan, R. (2014). “Swelling behavior of pyrene-labelled polystyrene LB thin film exposed to various volatile organic vapors”. *Sensors and Actuators B*, 196, 328–335. <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2014.02.024>.
- Özçil, F. (2014). Perilendiimid türevlerinden yeni fotosensitizerler sentezlenerek fotodinamik terapideki etkilerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- Özdemir, O. (2016). Organik tabanlı gaz sensörlerinde adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Özel, F. (2010). Organik molekül temelli gaz sensörü çalışmaları. Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Özkaya, C. (2014). Perilendiimid türevi moleküllerin Langmuir- Blodgett (LB) ince film karakterizasyonunun incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- Özkaya, C., Çapan, R. Erdoğan, M., Özçil, F. and Yükrük, F. (2020). “*N,N'*-Bis(L-alanine *tert*-butylester)-3,4:9,10-perylene diimide molecule for volatile organic vapor detection”. *Mol. Syst. Des. Eng.*, 5, 1057. <https://doi: 10.1039/d0me00010h>.
- Özkaya, C., Çapan, R., Erdoğan, M., Bayrakçı, M., Özmen, M. and Açıkbaş, Y. (2020). “Fabrication of picoline amide-based calix[4]arene Langmuir-Blodgett thin film for volatile organic vapor sensing application”. *Molecular crystals and liquid crystals*, 710 (1), 49–65. <https://doi.org/10.1080/15421406.2020.1829309>.
- Özkaya, C., Çapan, R., Açıkbaş, Y., Özmen, M. and Bayrakçı, M. (2022). “Sensor application of pyridine modified calix[4]arene Langmuir-Blodgett thin film”. *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, 265, 169492.

- Özmen, M., Özbek, Z., Büyükçelebi, S., Bayrakçı, M., Ertul, Ş., Ersöz, M. and Çapan, R. (2014). "Fabrication of Langmuir–Blodgett thin films of calix[4]arenes and their gas sensing properties: Investigation of upper rim para substituent effect". *Sensors and Actuators B*, 190, 502–511.
- Özmen, M., Kurşunlu, A.N., Açıkbaş, Y., Erdoğan, M. and Çapan, R. (2020). "Investigation of environmentally volatile pollutants sensing using pillar[5]arene based macrocycle Langmuir–Blodgett film" *Applied Physics A*, 126, 212 .
- Öztürk, A. (2011). Kızılötesi dedektör teknolojilerinin incelenmesi ve kritik parametrelerin dedektör verimliliği açısından analizi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Park, Y.H., Song, H.K., Lee, C.S. and Jee, J.G., (2008). "Fabrication and its characteristics of metal-loaded TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> thick-film gas sensor for detecting dichloromethane". *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 14, 818-823. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2008.06.009>.
- Petralia, S. (2011). "Langmuir-Schäfer Film of Calix[4]pyrrole Exhibiting Sensing Properties with Gas Anesthetic Agent Sevoflurane". *Sensors & Transducers Journal*, 128 (5), 115-122.
- Petty M.C. (1996). *Monolayer Materials, Langmuir-Blodgett films*. Cambridge University Press: Cambridge.
- Pignataro, B., Conoci, S., Valli, L., Rella, R. and Marletta, G. (2002). "Structural study of meso-octaethylcalix 4 pyrrole Langmuir–Blodgett w x films used as gas sensors". *Materials Science and Engineering C*, 19, 27–31.
- Pron, A. and Rannou, P. (2002). "Processible conjugated polymers: From organic semiconductors to organic metals and superconductors". *Progress in Polymer Science*, 27, 135-190.
- Qin, Y., Fan, G., Liu, K. and Hu, M. (2014). "Vanadium pentoxide hierarchical structure networks for high performance ethanol gas sensor with dual working temperature characteristic". *Sensors and Actuators B: Chemical*, 190, 141-148. <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2013.08.061>.

- Ray, A. K., Nabok, A. V. and Hassan, A.K. (1999). "Optical studies on composite Langmuir- Blodgett films containing ytterbium bis-phthalocyanine". *Philosophical magazine B*, 79 (7), 1005-1019.
- Razeghi, M. (1996). Long Wavelength Infrared Detectors. Gordon and Breach Publishers: Canada.
- Recupero, F. and Punta, C. (2007). "Free Radical Functionalization of Organic Compounds Catalyzed by N-Hydroxyphthalimide". *Chem. Rev.*, 107, 3800–3842. DOI: 10.1021/cr040170k.
- Rellaa, R., Rizzob, A., Licciulli, A., Sicilianoa, P., Troisid, L. and Valli, L. (2002). "Tests in controlled atmosphere on new optical gas sensing layers based on TiO<sub>2</sub>/metal-phthalocyanines hybrid system". *Materials Science and Engineering C*, 22, 439 – 443.
- Roberts, G. G. (1990). Langmuir-Blodgett Films. New York: Prenum Press.
- Samoylov, A.V., Mirskya, V.M., Haoa, Q., Swarta, C., Shirshovb, Y.M. and Wolfbeisa, O.S. (2005). "Nanometer-thick SPR sensor for gaseous HCl". *Sensors and Actuators B*, 106, 369–372. doi:10.1016/j.snb.2004.08.029.
- Sapagovas, V.J., Gaidelis, V., Kovalevskij, V., Undzenos, A. (2006). "3,4:9,10-Perylene tetracarboxylicacid derivatives and photophysical properties.". *Dyes Pigm.*, 71, 178-187. <https://doi:10.1016/j.dyepig.2005.06.012>.
- Schasfoort, R. B. M. and Tudos, A.J. (2008). Handbook of Surface Plasmon Resonance. The Royal Society of Chemistry, Cambridge.
- Simpson, T. R. E., Cook, M. J. and Russell, D. A. (1996). "Optical molecular sensors using self-assembled phthalocyanine monolayers". *Abstracts of papers of the american chemical society*, 211, 1155.
- Sipahi, F. (2017). İnfrared sensör teknolojisiyle CO<sub>2</sub> seviye ölçümü ve uygulamalar. Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Sorar, İ. (2008). Katkılı ve katkısız Çinko OKSİT (ZnO) İnce Filmlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.



- Sönmezoğlu, S., Koç, M. ve Akın, S. (2012). “İnce film üretim teknikleri”. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 28 (5), 389-401.
- Şahin, R. (2009). Çoklu frekanslı atomik kuvvet mikroskobu ve uygulamaları. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Şen, S. (2008). Seçilmiş organik malzemelerin ince film ve organik buhar sensörü özelliklerinin incelenmesi. Doktora Tezi, Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çanakkale.
- Şen, S., Çapan, R., Özel, M.E., Hassan, A.K., Namlı, H. and Turhan, O. (2010). “P-phthalimidobenzoic thin film for volatile organic vapor detection”. *Journal Of Optoelectronics and Advanced Materials*, 12 (7), 1534 – 1538.
- Şen, S., Çapan, R., Özel, M. E., Hassan, A. K., Turhan, O. and Namlı, H. (2008). “Phthalimide Thin Film for Methanol Vapor Dedection”. *Sensör Letters*, 6, 261-265.
- Şen, S., Çapan, R., Özbek, Z., Özel, M. E., Stanciu, G. A. and Davis, F. (2019). “Langmuir–Blodgett film properties of based on calix[4]resorcinarene and the detection of those against volatile organic compounds”. *Applied Physics A*, 125 (752), 1-11. <https://doi.org/10.1007/s00339-019-3055-1>.
- Şen, S., Çapan, R., Özbek, Z., Özel, M.E., Stanciu, G. A. and Davis, F. (2019). “Calix[4]amine Langmuir-Blodgett thin film sensing properties against volatile organic compounds”. *IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series*, 1186, 012011. <https://doi:10.1088/1742-6596/1186/1/012011>.
- Şen, S. (2019). “Nano-Boyutlu Vanilya İnce Filmlerin Büyütülmesi ve Yüzey Plazma Rezonansı Sensör Performansı”. *Erzincan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 12 (2), 543-552. DOI: 10.18185/erzifbed.446029.
- Şen, S. (2020). “Films Spin-Coated with Gallic Acid and the Detection of Spun Films Against Volatile Organic Compounds”. *Surface Review and Letters*, 27 (2), 1950106.

- Şen, S., Önder, F. C., Çapan, R. and Ay, M. (2020). “A room temperature acetone sensor based on synthesized tetranitro-oxacalix[4]arenes: Thin film fabrication and sensing properties”. *Sensors and Actuators A*, 315, 112308.
- Şen, S., Davis, F., Çapan, R., Özbek, Z., Özel, M.E. and Stanciu, G.A. (2020). “A macrocyclic tetra-undecyl calix[4]resorcinarene thin film receptor for chemical vapour sensor applications”. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 98, 237–247.
- Şendoğdular, S., Aktaş, B., Bozdoğan, B. ve Şendoğdular, L. (2020). Oda sıcaklığında çalışan gaz sensörleri için nanoyapılı malzemeler. İktisadi Yayınevi: Ankara.
- Taktakoğlu, R. ve Kavak, H. (2016). “Elektrokimyasal Yöntem ile ZnO İnce Film Üretimi ve Karakterizasyonu”. *Ç.Ü. Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 34-3.
- Tellioglu, A. (1992). Yeraltı sularında bulunan uçucu organiklerin dolgulu kulelerde giderilmesi üzerine bir araştırma. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Tok, A. (2010). Egzoz gazı resürkülasyonunun (EGR) motor performansı üzerindeki etkilerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- Toygun, Ş., Köneçoğlu, G., Kalpaklı, Y. (2013). “Sol-Jel Genel Prensipleri” *Journal of Engineering and Natural Sciences Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, 31, 456-476.
- Türkmen, G., Erten-Ela, S., İçli, S. (2009). “Highly soluble perylene dye: Synthesis, photophysical and electrochemical characterization”. *Dyes Pigm.*, 83, 297-303. <https://doi:10.1016/j.dyepig.2009.05.014>.
- Türküz, M. (2006). Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemi ile Yapılan Zirkonyum Nitrür İnce Film Kaplamanın Kaplama Parametrelerinin İncelenmesi ve Optimizasyonu. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Uzunoğlu, T. (2008). II-VI yarıiletken nanoparçacık içeren organik Langmuir-Blodgett ince filmlerin özelliklerinin incelenmesi. Doktora Tezi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

- Üney, S. (2016). Comparison of dipping and spraying methods in layer-by-layer deposition of chitosan and sodium caseinate. Yüksek Lisans Tezi. İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, İzmir.
- Üzmez, Ö. Ö. (2013). Atmosferik uçucu organik bileşiklerin ölçümü için pasif örnekleyici geliştirilmesi ve kullanımı. Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Wang, F., Tang, J., Liu, J. (2011). “Highly efficient photoinduced electron transfer in a novel Tetrakis (tetraphenyl porphyrin at a zinc) perylene tetracarboxylic diimide array and its application to a photovoltaic device”. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 84 (4), 427-436. [https://doi: 10.1246/bcsj.20100305](https://doi.org/10.1246/bcsj.20100305).
- Weinberger, M., Berndt, F., Mahrwald, R., Ernsting N.P. and Wagenknecht, H.A. (2013). “Synthesis of 4-Aminophthalimide and 2,4-Diaminopyrimidine C-Nucleosides as Isosteric Fluorescent DNA Base Substitutes”. *J. Org. Chem.*, 78, 2589–2599. DOI: 10.1021/jo302768f.
- Wright, J. D., Cado, A., Peacock, S. J., Rivalle, V. and Smith, A. M. (1995). “Effects of nitrogen dioxide on surface plasmon resonance of substituted phthalocyanine films”. *Sensors and Actuators B*, 29, 108- 114.
- Yağan, Ş. (2014). Perilendiimid türevlerinin sentezlenerek antimikrobiyal aktivitesinin çalışılması. Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- Yars, N. (1994). Bazı polisilanların fotoiletkenliklerinin incelenmesi. Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Yılmaz, K. (2020). Geniş alanda polimerik ince filmlerin kesikli başlatıcılı kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile üretimi. Yüksek Lisans Tezi. Konya Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Konya.
- Yusubov, I., Gulbag, A. and Temurtas, F. (2007). “Yapay sinir ağları ile karışım sınıflandırması üzerine bir çalışma”. *Electronic Letters on Science & Engineering*, 3(1), 33-38.

Zhang W., Tu J., Long W., Lai W., Sheng Y. and Guo T. (2017). "Preparation of SiO<sub>2</sub> Anti-Reflection Coatings By Sol-Gel Method". *Energy Procedia*, 130: 72-76.

Zhu, D.G., Petty, M.C. and Harris, M. (1990). "An optical sensor for nitrogen dioxide based on a copper phthalocyanine Langmuir-Blodgett film". *Sensors & Actuators B.*, 2, 265-269.

Zorlu, K. ve Karadayı, T. (2020). "İç mekan hava kalitesinde yapı malzemelerinin rolü". *Sinop Uni. J. Nat. Sci.*, 5(2), 193-211. <https://doi.org/10.334>



# ÖZGEÇMİŞ

## KİŞİSEL BİLGİLER

İsim SOYİSİM :  
Doğum Yeri :  
Doğum Tarihi :

## EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi :  
Bildiği Yabancı Diller :

## BİLİMSEL FAALİYETLERİ

a) Bildiriler

b) Katıldığı Projeler

## İŞ DENEYİMİ

## İLETİŞİM

E-posta Adresi :

