

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



PARAAMİNO BENZOİK ASİT VE
PARAHİDRAZİNO BENZOİK ASİT
TÜREVLERİNİN İNCE FİLM ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DİLEK ÖĞRENCE

BALIKESİR, OCAK-2016

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



PARAAMİNO BENZOİK ASİT VE
PARAHİDRAZİNO BENZOİK ASİT
TÜREVLERİNİN İNCE FİLM ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DİLEK ÖĞRENCE

Jüri Üyeleri: Prof. Dr. Rifat ÇAPAN (Tez Danışmanı)

Prof. Dr. Matem ERDOĞAN

Yrd. Doç. Dr. Yaser AÇIKBAŞ

BALIKESİR, OCAK-2016

KABUL VE ONAY SAYFASI

Dilek ÖĞRENCE tarafından hazırlanan "PARAAMİNO BENZOİK ASİT VE PARAHİDRAZİNO BENZOİK ASİT TÜREVLERİNİN İNCE FİLM ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ" adlı tez çalışmasının savunma sınavı 22.01.2016 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman

Prof. Dr. Rifat ÇAPAN



Üye

Prof. Dr. Matem ERDOĞAN



Üye

Yrd. Doç. Dr. Yaser AÇIKBAŞ



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

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Doç. Dr. Necati ÖZDEMİR

.....

ÖZET

PARAAMİNO BENZOİK ASİT VE PARAHİDRAZİNO BENZOİK ASİT TÜREVLERİNİN İNCE FİLM ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DİLEK ÖĞRENCE

BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI

(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. RİFAT ÇAPAN)

BALIKESİR, OCAK - 2016

Bu tez çalışmasında, paraamino benzoik asit ve parahidrazino benzoik asitin türevleri olan moleküllerden ilk defa ince film üretimi gerçekleştirilmiştir. Spin kaplama tekniği kullanılarak altın kaplanmış cam yüzeyler üzerine ince film üretme işlemi gerçekleştirilmiştir. Yüzey plazmon rezonans (SPR) tekniği kullanılarak üretilen bu ince filmlerin kloroform, toluen, metil alkol ve etil alkol buharlarına karşı sensör özellikleri incelenmiştir.

ANAHTAR KELİMELER: Spin Kaplama Tekniği, İnce Film, Yüzey Plazmon Rezonans Tekniği (SPR), Sensör.

ABSTRACT

INVESTIGATION OF THIN FILM PROPERTIES OF PARAAMINO BENZOIC ACID AND PARAHYDRAZINO BENZOIC ACID DERIVATIVES

MSC THESIS

DİLEK ÖĞRENCE

**BALIKESİR UNIVERSITY, INSTITUTE OF SCIENCE
DEPARTMENT OF PHYSICS
(SUPERVISOR: PROF. DR. RIFAT ÇAPAN)**

BALIKESİR, JANUARY - 2016

In this work, paraamino benzoic acid and parahidrazino benzoic acid derivatives are used for the first time to produce thin films. Spin coating technique is employed to fabricate thin films onto gold coated glass substrates. These thin films are investigated using surface plasmon resonance (SPR) technique to monitor the sensing properties against chloroform, toluene, methyl alcohol and ethyl alcohol vapors.

KEYWORDS: Spin Coating Technique, Thin Film, Surface Plasmon Resonance (SPR), Sensor.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ	v
TABLO LİSTESİ	vii
ÖNSÖZ	viii
1. GİRİŞ	1
2. İNCE FİLM ÜRETİMİ	5
2.1 Spin Kaplama Tekniği	7
2.2 Spin Kaplama Tekniğinde İnce Film Oluşumu	10
2.3 Spin Kaplama Tekniğinde Hidrodinamik Teori	13
2.4 Spin Kaplama Tekniğinin Kullanım Alanları	15
2.5 Spin Kaplama Tekniğinin Avantajları ve Dezavantajları	16
3. UÇUCU ORGANİK BİLEŞİKLER	17
3.1 Kloroform	18
3.2 Toluen	20
3.3 Metil Alkol.....	21
3.4 Etil Alkol.....	23
4. YÜZEY PLAZMON TEKNİĞİ	25
5. İNCE FİLM MADDELERİ	36
5.1 Paraamino benzoik asit	36
5.2 Parahidrazino benzoik asit	38
6. DENEYSEL BÖLÜM	42
6.1 Kullanılan Moleküller ve Özellikleri	42
6.2 Çözeltilerin Hazırlanması.....	43
6.3 Katı Yüzeylerin Temizlenmesi	44
6.4 İnce Film Üretimi.....	45

6.5 DHN5 ve DHN6 Maddeleri ile İnce Filmlerin Kaplanması	47
6.6 Yüzey Plazmon Rezonans Sistemi ile Alınan Sonuçlar	48
6.7 SPR Eğrileri	49
6.8 DHN5 ve DHN6 Maddelerinin SPR Sistemi ile Alınan Organik Buhar Ölçümleri	51
6.9 DHN5 Maddesine Ait Kinetik Çalışmalar	52
6.9.1 DHN5 Maddesinin Kloroform Buharı ile Etkileşmesi	52
6.9.2 DHN5 Maddesinin Toluen Buharı ile Etkileşmesi	53
6.9.3 DHN5 Maddesinin Metil Alkol Buharı ile Etkileşmesi.....	54
6.9.4 DHN5 Maddesinin Etil Alkol Buharı ile Etkileşmesi.....	55
6.10 DHN6 Maddesine Ait Kinetik Çalışmalar	56
6.10.1 DHN6 Maddesinin Kloroform Buharı ile Etkileşmesi	56
6.10.2 DHN6 Maddesinin Toluen Buharı ile Etkileşmesi	57
6.10.3 DHN6 Maddesinin Metil Alkol Buharı ile Etkileşmesi.....	58
6.10.4 DHN6 Maddesinin Etil Alkol Buharı ile Etkileşmesi.....	59
6.11 DHN5 Maddesinin Organik Buharlara Karşı Tepkisinin İncelenmesi.....	60
6.12 DHN6 Maddesinin Organik Buharlara Karşı Tepkisinin İncelenmesi.....	61
7. SONUÇ VE TARTIŞMA	63
8. KAYNAKLAR	66

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Spin kaplama işlemi	7
Şekil 2.2: Spin kaplama sisteminin şematik gösterimi	8
Şekil 2.3: Spin kaplama tekniğinin aşamaları	9
Şekil 2.4: Film kalınlığının etkileyen parametreler	13
Şekil 3.1: Klororoformun kimyasal formülü	19
Şekil 3.2: Toluenin kimyasal formülü	20
Şekil 3.3: Metil alkolün kimyasal formülü	22
Şekil 3.4: Etil alkolün kimyasal formülü	23
Şekil 4.1: SPR sisteminin temel bileşenleri	26
Şekil 4.2: Üretilen ince film ile gaz moleküllerinin etkileşimi	28
Şekil 4.3: (a) SPR eğrisi (b) film kaplanmadan önce ve sonraki SPR eğrileri	29
Şekil 4.4: Sensör ölçümlerinde kinetik grafiği	30
Şekil 4.5: Kinetik grafiğinin oluşum aşamaları	31
Şekil 4.6: İdeal bir gaz sensörüne ait kinetik çalışma	31
Şekil 4.7: Kimyasal seçiciliği olmayan sensöre ait kinetik çalışma	32
Şekil 4.8: Geri dönüşümlü olmayan sensöre ait kinetik çalışma	33
Şekil 4.9: Hızlı tepki vermeyen sensöre ait kinetik çalışma	33
Şekil 4.10: Geri dönüşümü yavaş olan sensöre ait kinetik çalışma	34
Şekil 5.1: Paraamino benzoik asitin molekül yapısı	36
Şekil 5.2: Parahidrazino benzoik asitin molekül yapısı	38
Şekil 5.3: DHN5 molekülü (a) tek boyutlu (b) üç boyutlu gösterimi	40
Şekil 5.4: DHN6 molekülü (a) tek boyutlu (b) üç boyutlu gösterimi	41
Şekil 6.1: DHN5 ve DHN6 maddelerinin (a) katı haldeki (b) çözelti halindeki görünümleri	44
Şekil 6.2: Altın kaplı katı yüzeyler	45

Şekil 6.3: Spin kaplama cihazı	46
Şekil 6.4: Spin kaplama cihazında bulunan (a) dönen tabla (b) elektronik kontrol birimi	47
Şekil 6.5: SPR sisteminin deney düzeneği	48
Şekil 6.6: Altın yüzeyin SPR eğrisi.....	49
Şekil 6.7: Altın kaplı yüzeye DHN5 maddesi kaplandıktan sonraki SPR eğrisi.....	50
Şekil 6.8: Altın yüzeyin SPR eğrisi.....	50
Şekil 6.9: Altın kaplı yüzeye DHN6 maddesi kaplandıktan sonraki SPR eğrisi.....	51
Şekil 6.10: DHN5 maddesinin kloroform buharı ile etkileşmesi	53
Şekil 6.11: DHN5 maddesinin toluen buharı ile etkileşmesi	54
Şekil 6.12: DHN5 maddesinin metil alkol buharı ile etkileşmesi	55
Şekil 6.13: DHN5 maddesinin etil alkol buharı ile etkileşmesi	55
Şekil 6.14: DHN6 maddesinin kloroform buharı ile etkileşmesi	57
Şekil 6.15: DHN6 maddesinin toluen buharı ile etkileşmesi	58
Şekil 6.16: DHN6 maddesinin metil alkol buharı ile etkileşmesi	59
Şekil 6.17: DHN6 maddesinin etil alkol buharı ile etkileşmesi	60
Şekil 6.18: DHN5 maddesinin kullanılan buharlara karşı tepkisi	61
Şekil 6.19: DHN6 maddesinin kullanılan buharlara karşı tepkisi	62

TABLO LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 3.1: Kloroformun özellikleri.....	19
Tablo 3.2: Toluenin özellikleri.....	21
Tablo 3.3: Metil alkolün özellikleri	22
Tablo 3.4: Etil alkolün özellikleri	24
Tablo 4.1: SPR sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiş sensör çalışmaları	35
Tablo 5.1: Paraamino benzoik asitin özellikleri.....	37
Tablo 5.2: Parahidrazino benzoik asitin özellikleri	39
Tablo 6.1: Çözeltilerin hazırlanması	43
Tablo 7.1: DHN5 maddesinin kinetik ölçümlerinin analizi.....	63
Tablo 7.2: DHN6 maddesinin kinetik ölçümlerinin analizi.....	64

ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmam boyunca bana yardımcı olan danışman hocam sayın Prof. Dr. Rifat ÇAPAN'a teşekkür ederim.

Bu çalışmayı gerçekleştirebilmem için organik maddeleri sentezleyen Prof. Dr. Hilmi NAMLI'ya teşekkür ederim. Tez çalışmalarım boyunca bana yardımcı olan grup arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Benim bu günlere gelmemde emeği geçen ve benim için hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

1.GİRİŞ

Teknoloji dünyasında önemli bir yer alan aşırı ince filmler, kalınlıkları nanometre boyutlarda olan malzemelerden üretilir. Temel bilimlerde, mühendislikte, tıp alanında, eczacılıkta yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. İnce filmler, katı bir yüzey üzerine (cam, kuartz, plastik gibi) moleküllerin kaplanmasıyla elde edilir. Farklı katı yüzeylerin ve bileşiklerin kombinasyonu sonucu çeşitli ve farklı özelliklere sahip malzemeler elde edilebilmektedir.

Bilimsel ve endüstriyel çalışmalar için önemli bir yere sahip olan ince filmler, ilk olarak cam ve seramikler üzerinde dekorasyon olarak kullanılmıştır. Bilim ve teknolojinin ilerlemesiyle ince film üretim tekniklerinde de yeni yöntemler ve cihazlar elde edilmiş ve geliştirilmiştir [1]. Seçilen malzemelerin özelliklerine ve kullanılmak istenilen uygulama alanına bağlı olarak ince film üretim tekniği seçilmektedir. Bu çalışma kapsamında spin kaplama tekniği kullanılarak, ince filmler elde edilmiştir. Her türlü katı yüzey ve molekül ile film kaplama yapılabilmesi, işlem süresinin kısa ve hızlı olması, homojen filmler elde edilmesi ve elde edilen filmlerin kullanım alanlarının yaygın olmasından dolayı sıkça tercih edilen bir tekniktir. İlk olarak spin kaplama analizi Emslie tarafından yapılmıştır [2]. Epsing ve Hoyle dönen katı yüzey üzerinde ince sıvı oluşumlarını incelemişler ve Nusselt ise onların ölçümlerini ilk kez düzenleyerek kullanmıştır [3].

Spin kaplama tekniği ile yapılan çalışmalarda organik ve inorganik bileşikler olmak üzere polimerlerden metal oksitlere kadar her çeşit bileşik ile ince filmler elde edilmiş ve elde edilen filmlerin özellikleri araştırılmıştır. Spin kaplama tekniği ile yapılan bir çalışmada DNA molekülü çeşitli yüzeylere kaplanmıştır [4]. Başka bir çalışmada ise, çok katmanlı kolesterol bu teknik ile hazırlanmış ve taramalı kuvvet mikroskobu ile incelenmiştir [5]. Rubrene organik bileşiklerinin ince filmleri elde edilmiş ve bunların optik band aralık özellikleri, I-V karakteristikleri, elektrik iletim özellikleri incelenmiştir [6]. Porfirin türevi bir molekül spin kaplama

yöntemiyle kaplanmış ve elde edilen filmin NH_3 , NO_2 ve $\text{C}_2\text{H}_6\text{OH}$ buharlarına karşı yanıt ve geri dönüşümlülüğü araştırılmıştır [7]. CuO_2 nanoyapılı ince filmler üretilmiş ve filmlerin yüzey pürüzlülüğü ve enerjisi araştırılmıştır [8]. Spin kaplama tekniği ile üretilen Cu_2SnS_3 filmlerinin yapısal, morfolojik ve optiksel özellikleri Dahman ve çalışma arkadaşları tarafından incelenmiştir [9]. Farklı yüzeyler üzerine üretilmiş Polistren filmlerin yüzey morfolojisi kaplama öncesinde ve sonrasında atomik kuvvet mikroskopisi (AFM) ile gözlenmiştir. Polimerin moleküler ağırlığı, katı yüzeylerinin, çözücülerin ve kaplama koşullarının filmlerinin yüzey morfolojisi üzerine etkisi incelenmiştir [10]. Safir yüzey üzerine SiO_2 (silika partikülleri) başka bir çalışmada ise yine safir yüzeyine ZnO filmleri transfer edilmiştir [11,12]. Cam yüzey üzerine ZnO ince filmleri üretilmiş ve ZnO filmlerinin malzeme özelliklerine konsantrasyonun etkisi incelenmiştir [13]. Silika plakalar üzerine ZnO ince filmler deposite edilmiş film kalınlıkları (40-50 nm arasında) AFM ve FESEM ile araştırılmıştır [14]. Spin kaplama ile yapılan diğer bir çalışmada, cam yüzeyler üzerine katkısız ve Al-katkılı ZnO ince filmler üretilmiş, yapısal ve optik özellikleri incelenmiştir. Al katkılı ZnO ince filmler daha iyi fotoakım özelliği göstermiştir [15]. Chung, InO_3 ince filmleri alüminyum üzerine üretmiş ve gaz algılama özelliklerini incelemiştir [16]. Başka bir çalışmada alüminyum oksit ve silikon yüzeyler üzerine indiyum oksit ($\text{In}(\text{OH})_2$) ince filmleri hazırlanmıştır. Gaz algılama özelliklerinin; duyarlılık, seçicilik, cevap ve geri dönüşüm oranlarının yüzeyin çeşidine güçlü bir şekilde bağlı olduğu belirlenmiştir [17]. Boron nitride (BN)₁ filmler Si/ SiO_2 yüzeylere hazırlanmış ve film dayanıklılığı, ısı iletkenliği, dielektrik sabiti gibi fiziksel özellikleri belirlenmiştir [18]. Kuartz yüzey üzerine Nb (niyobyum) katkılı TiO_2 ince filmler spin kaplama ile üretilmiştir [19]. Spin kaplama ile yapılan çalışmalardan bir kısmı da bu tekniğin parametrelerine, özelliklerine bağlı olarak filmlerin elde edilmesi üzerinedir. Bununla ilgili yapılan çalışmalardan birisi sıvının hacmi, dönme hızı, son dönme hızı, hızlandırma ve son dönme zamanının film kalınlığı ve kalınlığın homojenliğinin etkilerini belirlemek amacıyla farklı viskoziteye sahip sıvılar kullanarak polimer ince filmler incelenmiştir [20]. Film kalınlığının sadece dönme hızı ve konsantrasyona bağlı olmadığını aynı zamanda molar kütle ve molar kütle dağılımına bağlı olduğu araştırılmıştır [21,22]. Wu'nun yaptığı bir çalışmada, spin kaplama tekniğinde sıvı

film dinamikleri üzerinde sıcaklığa bağılı viskozite ve sıcaklığa bağılı yüzey gerilimi etkisi çalışılmıştır [23]. Bu teknik ile yapılan diğere çalışmalarından birisi de aynı malzemeler kullanılarak spin kaplama tekniğı ile farklı bir film kaplama tekniğini sonucunda elde edilen filmlerin karşılaştırılması üzerinedir. Hassan ve çalışma grubu, amfilik calix-4-resorcinare ince filmleri spin kaplama ve Langmuir-Blodgett (LB) ince film tekniklerini kullanarak elde etmiştir. Filmlerin optik parametreleri hesaplanmıştır. Her iki türde de filmlerin benzer kırılma indislerine (yaklaşık değeri 1,47) sahip oldukları bulunmuştur [24]. Literatürdeki diğere bir çalışmada ise, spin kaplama ile daldırmalı kaplama teknikleri karşılaştırılmıştır. Yapılan analizler sonucunda spin kaplama elektrotlarının daldırmalı kaplamaya göre kristal yapılarının daha iyi ve yüzeylerinin daha pürüzsüz olduğunu gözlenmiştir [25].

Bu çalışmada spin kaplama tekniğı kullanılarak paraaminobenzoik asit ve parahidrazinobenzoik asit moleküllerinin türevleri olan moleküller ile ince filmler elde edilmiştir. Bu ince filmler; kloroform, toluen, etil alkol ve metil alkol buharlarına maruz bırakılarak gaz sensör özellikleri incelenmiştir.

Bu tez kapsamında, Bölüm 2’de spin kaplama ince film üretim tekniğı ile elde edilen ince filmlerin özellikleri, kullanım alanları, avantajları ve dezavantajları verilmiştir.

Bölüm 3’de uçucu organik bileşiklerin özellikleri ve spin kaplama tekniğı ile üretilen ince filmlerin maruz bırakıldığı uçucu organik bileşiklerin (kloroform, toluen, etil alkol ve metil alkol) fiziksel ve kimyasal özellikleri, kullanım alanları ve zararları yer almaktadır.

Bölüm 4’de üretilen ince filmlerin karakterizasyonu yapıldığı, organik buharlara karşı tepkilerinin incelendiğı yüzey plazmon rezonans (SPR) sistemine değinilmiştir. Ayrıca bu bölümde sensöre farklı buharlar gönderildiğinde elde edilebilecek kinetik çalışma grafikleri özetlenmiştir.

Bu tez kapsamında Balıkesir Üniversitesi’nde ilk defa sentezlenmiş olan maddelerin içeriğini oluşturan paraamino benzoik asit ve parahidrazino benzoik asit

moleküllerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri, kullanım alanları Bölüm 5’de detaylandırılmıştır. Yine bu bölümde bu çalışmada kullanılması için ilk defa sentezlenen 4-(2-(4-metilamino)benziliden)hidrazinil)benzoik asit (DHN5) ve 4-((4-(metilamino)benziliden)amino)benzoik asit (DHN6) molekülleri verilmiştir.

Bölüm 6 ise yapılan deneysel çalışmaları içermektedir. DHN5 ve DHN6 maddelerinin spin kaplama tekniği ile ince film üretimi esnasında yapılan çalışmalar anlatılmaktadır. Üretilen ince filmlerin SPR sistemi kullanılarak kloroform, toluen, etil alkol ve metil alkol buharları ile etkileşimleri kinetik ölçüm grafikleri alınarak DHN5 ve DHN6 maddelerinin sensör özellikleri araştırılmıştır.

Elde edilen deneysel sonuçlar Bölüm 7’de detaylandırılmış ve yorumlanmıştır.

2. İNCE FİLM ÜRETİMİ

İnce film, kalınlığı nanometre mertebesinde olan katı bir yüzey üzerine (cam, plastik, kuartz gibi) bileşik veya molekül gruplarının kaplanmasıyla oluşan malzemelerdir. Teknoloji dünyasında önemli yere sahip olan ince filmler, çeşitli katı yüzeylerin ve bileşiklerin kombinasyonu sonucu farklı fiziksel veya kimyasal özelliklere sahip malzemelerden elde edilmektedir.

İnce filmler, ilk kez cam ve seramikler üzerinde dekorasyon olarak kullanılmıştır. İlk ince film, 1838'de elektroliz yöntemi ile elde edilmiş olup, daha sonra 1852'de Bunsen kimyasal reaksiyon yöntemiyle, Faraday asal gaz içerisinde buharlaştırma yöntemiyle, Nahrwold ve Kundt joule ısıtma yöntemiyle ince film elde etmişlerdir. 19. yüzyıldan itibaren bilimsel çalışmalardaki bu artışlar, daha yeni ve daha modern film elde etme yöntemlerini de beraberinde getirmiştir [1]. İlerleyen teknoloji sayesinde film üretim teknikleri de çeşitlilik kazanmıştır. Bunlara bazı örnekler, daldırma kaplama (dip coating), püskürtme (spray coating), akış kaplama (flow coating), laminer kaplama (laminar coating), merdaneli kaplama (roll coating), Langmuir-Blodgett ince film üretimi, Langmuir-Schafer yöntemi gibi birçok örnek verilebilir [1].

Daldırma kaplama tekniği; bir cam katı yüzeyin hazırlanan çözelti içerisinde belirli bir hızda daldırılıp, yine aynı belli bir hızda geri çıkarılması sonucunda film üretimi gerçekleşir. Püskürtme kaplama tekniğinde elde edilecek filmler için hazırlanan sulu çözeltilerin karıştırılarak sıcak taban üzerine hava ya da azot gazı yardımı ile atomize edilerek püskürtülmesidir. Akış kaplamada ise, kaplama işlemi yapılacak malzeme askıda tutulur ve kaplama çözeltisi dökülür. Fazla çözelti malzeme üzerinden akarak bir tankta toplanır. Laminer kaplama, boru şeklindeki dağıtım ünitesi altlığın yüzeyinin altında fiziksel temas olmadan hareket ettirilir. Gözenekli silindir merdane ve altlık yüzeyi arasında bulunan çözelti kendi kendine meydana gelen bir menisküs oluşturularak ve kılcal yığıma koşulları

gerçekleştirildiğinde yüksek derecede tek düze bir kaplama oluşturulur. Merdaneli kaplama tekniği, sürekli dönen bir veya birden fazla sayıdaki merdane kullanarak sürekli hareketli bir altlık ya da ağ üzerine ince sıvı film kaplama işlemidir [1]. LB ince filmleri, su yüzeyinde yüzen amfifilik gruplara sahip organik bileşiklerin katı yüzey üzerine transfer edilmesiyle elde edilir. Bu teknikte, katı yüzeyin özelliklerine bağlı olarak film kaplama işlemi, katı yüzeyin havadan suya ve sudan havaya hareket ettirilmesiyle üretilir [26]. Langmuir-Schafer yönteminde ise, su yüzeyinde yüzen organik moleküllerin katı yüzey üzerine transferi ile elde edilir. Burada katı yüzey yatay ekseninde hareket ettirilir [27].

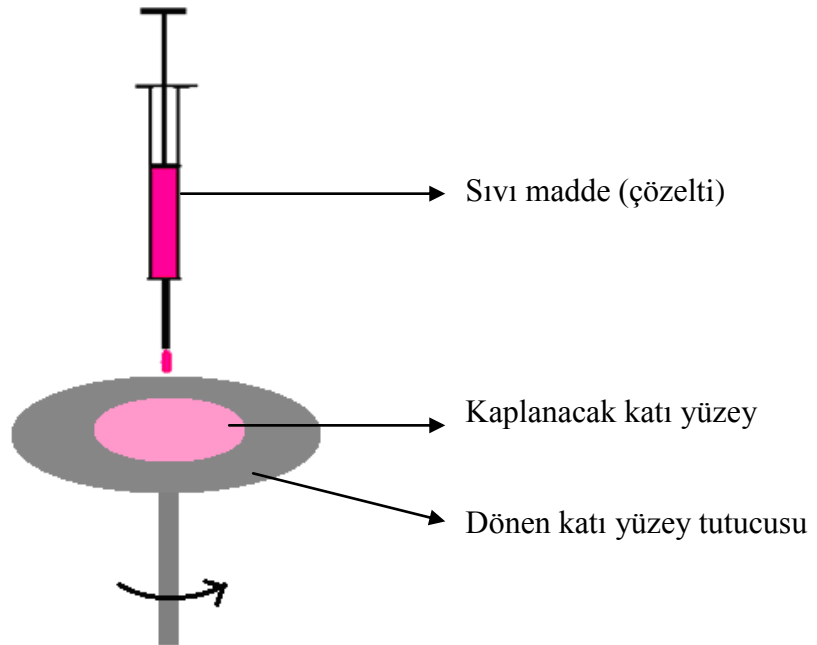
Organik ince film üretim tekniklerinden diğer bir tanesi olan spin kaplama tekniği, kısa sürede filmlerin elde edilmesi, film kaplama işleminin basit ve hızlı olması, homojen yüzeyler elde edilmesi ve farklı katı yüzeyler üzerine çeşitli organik bileşikler ile film üretimine olanak sağlamasından dolayı tercih edilen tekniktir.

İnce filmler, hacimli malzemelerin yüzeyine kaplandığında onların tek başına sahip olamadıkları ve sağlayamadıkları pek çok özelliklerinden dolayı elektrik, manyetik, optik, kimyasal ve mekanik alanları ilgilendiren endüstrilerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca ince filmler çok katmanlı üretildiklerinde hacimsel özelliklerinden çok daha farklı bir şekilde, davranış gösterdiklerinden dolayı elektronik devre elemanları olarak kullanılabilirler. İnce filmler, nasıl üretildiğine ve katı yüzeyin istenilen özelliklerine göre nasıl geliştirileceğine göre seçilmektedir. Filmin özellikleri, hangi malzemeyle yapıldığına ve film üretimi yapılacak olan bileşik ya da molekülün arasındaki etkileşimine bağlıdır. İnce film üretimi, üretim tekniklerinden biri tercih edilerek gerçekleştirildikten sonra, üretilen filmin çeşitli yöntemlerle analizi yapılır ve özelliğine bağlı olarak en uygun kullanım alanı incelenir [28].

2.1 Spin Kaplama Tekniği

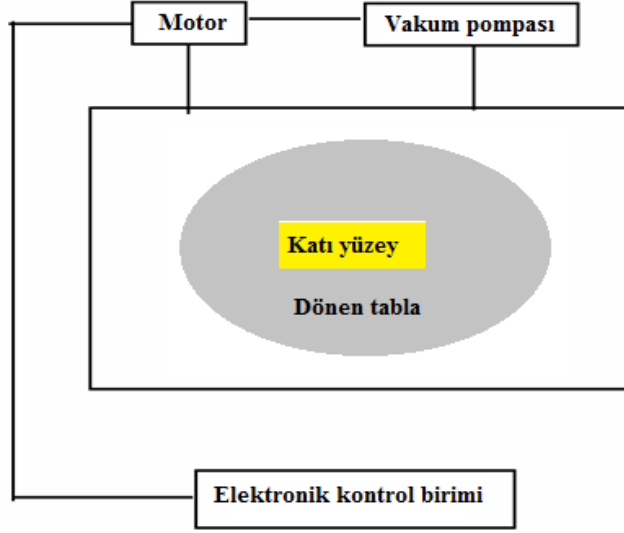
Günümüzde spin kaplama tekniği, katı yüzey üzerine polimer veya organik moleküller gibi birçok molekül ile ince film kaplama yapılabilen bir tekniktir. Bu teknikte katı yüzeylere düzgün ve ince filmler, kısa sürede kaplanmasına olanak sağladığı için yaygın olarak birçok uygulama alanında yer bulmaktadır. Organik maddeler ile birlikte kalınlığı mikrometre veya nanometre mertebesinde düzgün ince filmler elde edilir. Spin kaplamanın analizi ilk olarak Emslie tarafından yapılmıştır [1,2]. Bu çalışmada spin kaplama işlemi, eğri yüzeylerden oluşan televizyon yüz plakalarının düzgünleştirilmesi amacıyla kullanılmıştır [2,29]. Epsing ve Hoyle dönen katı yüzey üzerinde ince sıvı oluşumlarını incelemişler ve Nusselt ise onların ölçümlerini ilk kez düzenleyerek kullanmıştır [2].

Spin kaplama tekniğine ait işlem, Şekil 2.1’de gösterilmiştir. Burada çözelti, kaplanacak olan katı yüzey üzerine damlatılır ve katı yüzey belli bir açısız hız ile döndürülür.



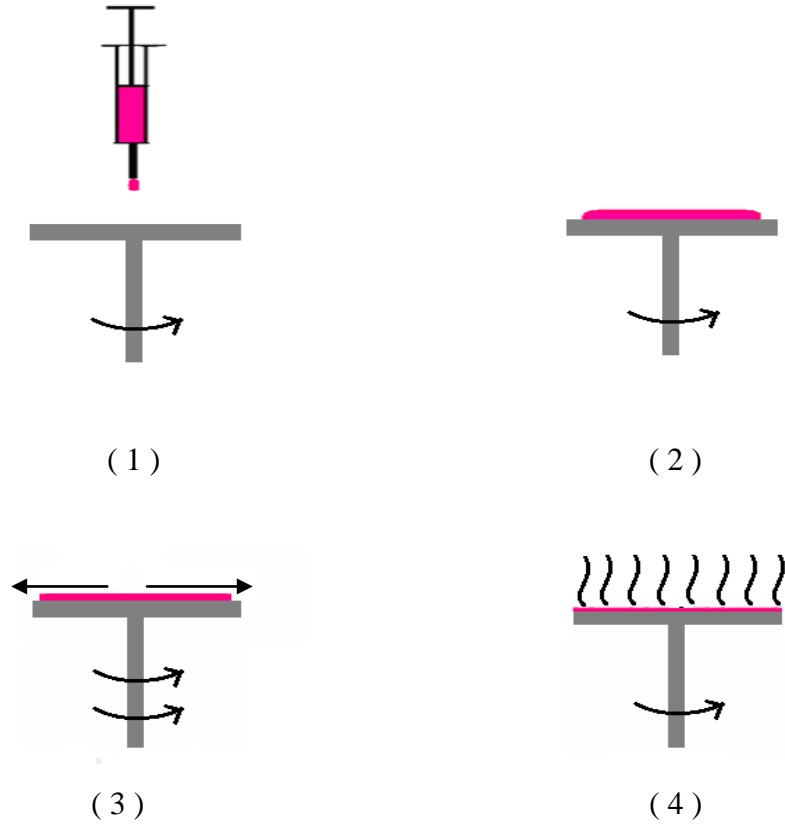
Şekil 2.1: Spin kaplama işlemi.

Bu teknikte belirlenen süre içerisinde dakikada binlerce dönüş yapan bir katı yüzey üzerine çözeltilerin damlatılması ve çözeltilerin katı yüzey üzerinde merkezkaç kuvvetinin etkisiyle yayılması sonucunda ince filmler elde edilir. Şekil 2.2’de spin kaplama sistemine ait geliştirilmiş düzenek gösterilmiştir.



Şekil 2.2: Spin kaplama sisteminin şematik gösterimi.

Spin kaplama tekniği dört aşamada gerçekleşir. Bu aşamalar Şekil 2.3’de verilmiş olup şu şekildedir:



Şekil 2.3: Spin kaplama tekniğinin aşamaları.

1. Belirli bir hızda dönen katı yüzey üzerine çözeltinin damlatılması ve yayılması aşamasıdır. Bu aşama sırasında çözelti bir enjektör yardımıyla belirli hızda dönen katı yüzey üzerine damlatılır. Merkezkaç kuvvetinin etkisiyle çözelti katı yüzey üzerinde yayılmaya başlayacaktır. Çözeltinin yayılmasında dinamik ve statik yayılım olmak üzere iki yöntem vardır. Statik yayılım, çözeltinin katı yüzeyin merkezine ya da merkezine yakın bölgeye damlatılmasıdır. Katı yüzeyin boyutlarına ve çözelti viskozitesine bağlı olarak gerekli çözelti miktarı 1–500 μl mertebesinde dir. Yüksek viskozitelere ve büyük katı yüzeylerde yüksek dönme hızlarında yaklaşık 5000 rpm dönüş hızlarında katı yüzeyin tamamını kaplaması için daha fazla çözelti damlatılması gerekir. Dinamik yayılma ise, katı yüzey düşük hızlarda dönerken çözeltinin damlatılmasıdır. Bu işlem sırasında çoğunlukla 500 veya 1000 rpm dönüş hızları kullanılır. Bu hızlar çözeltinin tüm katı yüzey boyunca yayılmasını ve daha az çözelti kullanılmasını sağlar [30]. Katı yüzey veya çözelti

zayıf ıslatma özelliğine sahip olduğunda avantaj sağlar ve filmde boşluk oluşmasını engeller [31].

2. Dönüş hızının belirli bir değere kadar ulaşması aşamasıdır. Bu aşamada çözelti dönme hareketiyle hızlı bir şekilde katı yüzey üzerinde yayılır. Bu aşamanın sonunda sıvı ince bir tabaka halinde yayılır ve film kalınlığındaki farklılıklar kaybolur [32]. Eğer katı yüzeyin dönme hızı belirli bir değerde olmazsa elde edilecek film homojen olmayacaktır. Burada çözelti miktarı fazla ise dönme sırasında fazla olan çözelti merkezkaç kuvvetinin etkisiyle katı yüzeyden dışarı savrulabilir [33].

3. Belli hızda dönen çözeltinin hız ve akışkanlığa bağlı olarak inceltmesi aşaması, çözeltinin katı yüzey üzerinde homojen olarak yayılmasını sağlamak için yapılmaktadır. Yine bu aşamada çözelti belirli hıza ulaştırılarak inceltir ve elde edilen ince filmin son kalınlığı belirlenir. Çözeltinin, film kalınlığına bağlı olarak 1000 rpm ile 6000 rpm arasında tercih edilebilir. Kalın film elde etmek istendiğinde, yüksek viskoziteye, düşük dönme hızına ve çok kısa dönme zamanına gereksinim duyulur. Kalınlığı düşük olan ince film elde etmek için, yüksek dönme hızına ve uzun dönme zamanına gerek duyulur.

4. Çözücünün buharlaşmasıyla ince film kaplamasının oluşması aşamasında ise, katı yüzey sabit bir hızla dönerken çözeltideki çözücünün buharlaşmasıyla ince filmin kalınlığı hemen hemen son durumunu alır. Katı yüzeyden çözücünün buharlaşmasıyla çözeltinin viskozitesi artar [32]. Bu aşamalara ek olarak ince filmi kurutma basamağı da eklenebilir. Bu işlem fazla çözücüyü filmde buharlaştırmak için kullanılır ve kalın filmler için avantajlı bir durumdur [29,33].

2.2 Spin Kaplama Tekniğinde İnce Film Oluşumu

Spin kaplama tekniğinde birçok faktör, ince film özelliklerini etkilemektedir. Bu faktörler, çözelti özelliklerine (viskozite, buharlaşma hızı, konsantrasyonu,

yüzey gerilimi vb.) ve işlem koşullarına (dönme hızı, hızlandırma ve dönme zamanı vb.) bağlıdır.

Viskozite: ince film tabakasının kalınlığını etkileyen faktörlerden birisidir. Çözeltinin viskozitesi akışkanın uygulanan kuvvetlere karşı akmaya gösterdiği dirençtir. Artan viskozite gerekli olan merkezkaç kuvvetinin de artmasına neden olacaktır. Diğer bir yandan uygulanan sabit bir kuvvet için daha az çözelti katı yüzey üzerinden uzaklaştırılacağından sonuçta katı yüzey üzerinde daha yüksek miktarda kaplama olacaktır [33].

Buharlaşma hızı: spin kaplama esnasında oluşan buharlaşma hızı çözücünün fiziksel özelliklerine ve ortamın koşullarına göre değişmektedir. Katı yüzeyin dönmesi esnasında çözeltideki çözücü buharlaşacaktır. Bu işlem sırasında çözücünün uçuculuğunun iyi olması film oluşum süresini kısaltır [34].

Konsantrasyonu: ince film kaplama işlemi sırasında film içerisindeki çözücünün uzaklaştırılmasından dolayı film kalınlığı çözünenin çözücü içerisindeki oranına (konsantrasyonuna) bağlı olacaktır [29].

Yüzey gerilimi: viskozite ve dönüş hızına bağlı olarak tabanların kenarlarında kalınlık farklılıkları oluşabilmektedir [32].

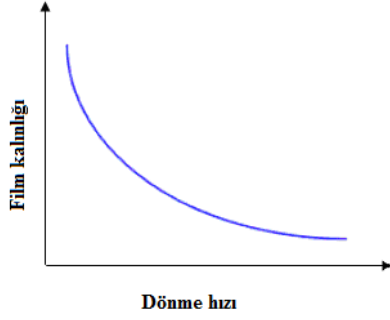
Dönme hızı: dönme hızı spin kaplama tekniğinin en önemli faktörlerinden birisidir. Katı yüzeyin hızı çözeltiliye etki eden merkezkaç kuvvetinin derecesini etkiler. Özellikle dönme hızı film kalınlığını belirler. Bu aşamada nispeten küçük varyasyonlar ± 50 rpm gibi elde edilen filmin kalınlığını % 10 etkileyebilir. Film kalınlığı merkezkaç kuvvetiyle buharlaşma sonucunda artan viskozitenin neden olduğu direnç değerinin dengelendiği durumda sabit kalır. Buharlaşma sonucunda artan viskozite, malzemenin katı yüzey üzerinde merkezkaç kuvvetleri yardımıyla hareket ettirilemeyecek duruma gelmesine neden olur. Bu noktada dönme hızı film kalınlığını önemli derecede etkilemeyecektir [33, 35].

Hızlanma: son dönme hızına doğru katı yüzeyin hızlandırılması kaplanmış film özelliklerini etkileyecektir. Spin kaplama işleminin ilk aşamasından çözelti kurumaya başlayacağından, hızlandırmanın tam olarak kontrol edilmesi önemlidir. Bazı işlemlerde çözelti içerisindeki çözücünün % 50'si işlemin ilk birkaç saniyesinde buharlaşarak kaybolur. Hızlandırma işlemi, katı yüzeylerin kaplama özelliklerinde büyük bir rol oynar. Birçok durumda katı yüzey önceki işlemlerdeki topografik özelliklerini kaybetmeyecektir. Bu nedenle çözeltiyi düzgün bir şekilde kaplamak önemlidir [35].

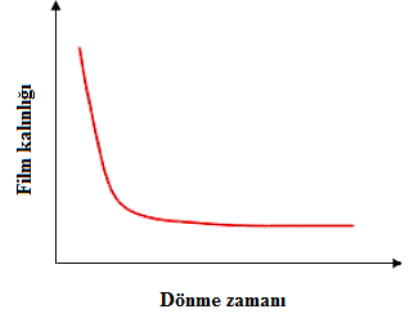
Dönme zamanı: dönme zamanının uzun sürmesi kaplanacak yüzey üzerinden daha fazla çözelti atılmasına neden olacaktır. Ancak çözelti buharlaşıp film katılaştıktan sonra bu parametrenin etkisi olmayacaktır [29].

Spin kaplama tekniğinde katı yüzeyin büyüklüğü ve sıcaklık da kaplamayı etkileyen faktörlerdendir. Daha büyük katı yüzey alanı, merkezden daha uzakta, daha küçük bir merkezci ivmeye neden olacaktır. Katı yüzeyin ve ortamın sıcaklığı çözeltinin viskozitesini değiştirecektir [29].

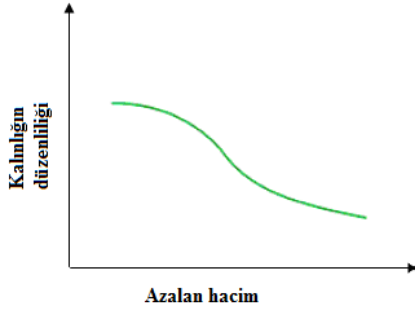
Spin kaplama yönteminde film kalınlığını etkileyen parametreler Şekil 2.4'deki grafikte verilmiştir [35].



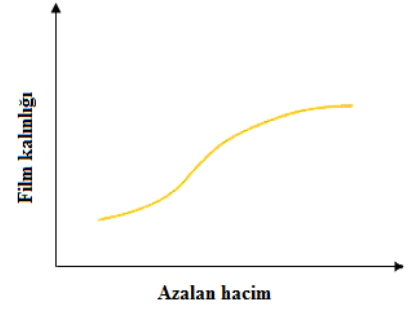
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 2.4: Film kalınlığını etkileyen parametreler.

Ayrıca bu parametrelerin yanı sıra spin parametreleri çoğunlukla farklı materyaller ve farklı katı yüzeyler için değişmektedir [36].

2.3 Spin Kaplama Tekniğinde Hidrodinamik Teori

Hidrodinamik teori spin kaplama tekniğinin son iki aşaması, sıvı durumun ve buharlaşmanın etkin olduğu aşamalar için bir model olarak geliştirilmiştir. Sıvı durumun egemen olduğu durumda merkezkaç ve viskoz kuvvetleri arasındaki denge, aşağıdaki denkleme göre gerçekleştirilir.

$$\eta \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} = -\rho \omega^2 r \quad (2.1)$$

Bu denklemde z ve r silindirik koordinatlarda sırasıyla düşey ve radyal yönleri gösterirler.

η : sıvının akışkanlığı (viskozite), ρ : sıvının yoğunluğu, v : akış hızı ve $\omega = 2\pi f$ dönüş frekansı'dır. Süreklilik şartları altında üstteki eşitliğin çözümü kalınlığa (h) bağlı olarak;

$$\frac{dh}{dt} = \frac{2\rho\omega^2}{3\eta} h^3 \quad (2.2)$$

şeklinde ifade edilir. Film kalınlığı daha basit olarak şu şekilde tanımlanır:

$$h = h_0 \left[1 + \left(\frac{4\rho\omega^2}{3\eta} \right) h_0 t \right]^{-1/2} \quad (2.3)$$

Bu denklemde h_0 : filmin başlangıç kalınlığı'dır.

Dönen sıvıdan çözücünün buharlaşması dördüncü aşama için göz önünde bulundurulamaz. Sıvının yoğunluğu ve viskozitesi işlem sırasında sabit kabul edilir. Katı spin filmin oluşumu için kritik bölüm çözücünün uzaklaşması süreklilik şartında buharlaşma oranı (e) göz önünde bulundurularak Denklem (2.4) ile ifade edilir.

$$\frac{dh}{dt} = -\frac{2\rho\omega^2}{3\eta} h^3 - e \quad (2.4)$$

(2.4) denklemindeki ρ ve η parametrelerinin her ikisi, çözücünün buharlaşması sırasında spin filmin katılaşması sertleşmesi nedeniyle zamana bağlı olarak değişir. Bu parametreler başlangıçtaki çözeltilinin, ρ_0 : yoğunluğu, η_0 :

viskozitesi'dir. c_0 : konsantrasyonu cinsinden e 'ye bağılı olarak şu şekilde ifade edilir:

$$e = (1 - c_0) \frac{2\rho_0\omega^2}{3\eta_0} \quad (2.5)$$

Bu durumda, viskozite terimi (2.3) eşitliğinin dışında kalır. Spin filmin beklenen son kalınlığı aşağıdaki denklem ile

$$h_f = c_0(1 - c_0)^{-1/2} \left(\frac{\rho_0}{\eta_0} \right)^{1/3} \omega^{-2/3} e^{1/3} \quad (2.6)$$

ifade edilir [37].

Denklem (2.6)'ya göre film kalınlığının dönüş hızına bağımlılığı $h_f \sim \omega^{-2/3}$ şeklindedir. Benzen, hekzan, toluen ve özellikle kloroform gibi yüksek uçuculuğa sahip çözücüler kullanıldığında kalınlığın dönüş hızına bağımlılığı $h_f \sim \omega^{-2/3}$ ve çözelti konsantrasyonuna bağımlılığı da $h_f \sim c$ olarak verilir. Uçuculuğu düşük olan çözeltiler için etil alkol, metil alkol vb ise kalınlığın $h_f \sim \omega^{-1/2}$ ile orantılı olduğu yapılan çalışmalar sonucunda tespit edilmiştir [30].

2.4 Spin Kaplama Tekniğinin Kullanım Alanları

Spin kaplama tekniği son yıllarda ince film kaplamalarda yaygın olarak tercih edilmektedir. Spin kaplama tekniği fizik, kimya, biyoloji gibi temel bilimler, tıp, mühendislik ve askeri alanda olmak üzere birçok alanda kullanılmaktadır. Ayrıca elektronik cihazların üretiminde de yaygın bir şekilde yer bulmaktadır. Spin kaplama tekniği ile üretilen filmler optik aynalarda, renkli televizyon ekranlarında, birleşik devre üretiminde, güneş panellerinde, nano ölçekli cihazlarda (kuantum noktaları, karbon nanotüplerde), mikrodevre yapımında kullanılan fotodirençler, özellikle polimerler mikrodevre imalatında kullanılan yalıtkan tabakaların

kaplanmasında, DVD ve CD ROM üretiminde, sensörler ve gaz sensörlerinde kullanılmaktadır [2].

2.5 Spin Kaplama Tekniğinin Avantajları ve Dezavantajları

Spin kaplama tekniğinin kaplama işlemleri sırasında birçok avantajı vardır. Bunlar;

- Film üretimi hızlı olduğundan, zamandan tasarruf sağlanır. Kısa sürede birçok film elde edilebilir.
- Film kalınlığı spin parametreleri (dönme hızı, hızlandırma, dönme zamanı vb) değiştirilerek kalınlık kolayca değiştirilebilir.
- Spin kaplamada film kaplama işlemi ilerledikçe daha düzenli ve daha ince filmler elde edilir.
- Birçok parametresi ile çok katlı kaplamalar üretilebilir.
- Teknoloji dünyasında geniş bir kullanım alanına sahiptir.

Spin kaplama tekniğinin avantajları yanında bazı dezavantajları da bulunmaktadır.

- Spin kaplamanın dezavantajlarından biri katı yüzeylerin boyutlarıdır. Katı yüzeyin boyutlarının artması spin kaplama işlemini azaltır.
- Büyük katı yüzeyler yeterince hızlı dönemezler, homojen ince film oluşumuna izin vermez ve kısa sürede kurumazlar.
- Bu tekniğin en büyük dezavantajı ise malzeme verimliliğinin eksikliğidir. Kaplama işlemi sırasında kullanılan çözeltinin sadece % 2-5'i kullanılmakta geriye kalan % 95-98'lik büyük bir kısmı işlem sırasında savrulur ve saçılmaktadır.
- Yuvarlak katı yüzeyler kullanıldığında daha iyi sonuç verir ve çözelti yüzey üzerinde tamamen yayılır. Köşeli katı yüzeyler kullanıldığında çözelti köşelere kadar tamamen yayılamaz [38].

3. UÇUCU ORGANİK BİLEŞİKLER

Uçucu organik bileşikler (UOB), kent atmosferinde yaygın olarak bulunan hava kirleticilerinin büyük bir bölümünü kapsamaktadır. Genel olarak, en az bir karbon atomu veya daha fazla hidrojen, halojen (klorür, florür, bromür gibi), oksijen, kükürt, fosfor, silikon veya azot içeren bileşiklerdir. Elementel karbon, karbondioksit ve karbonmonoksit gibi bileşikler bu tanımın dışında kalmaktadır. UOB'ler, uçucu, yarı uçucu ve uçucu olmayan bileşikler olmak üzere üç bölümde tanımlanmaktadır [39]. Kaynama sıcaklığı 0 °C ile 100 °C arasında değişen bileşikler çok uçucu bileşikler, kaynama sıcaklığı 380 °C'den büyük olan bileşikler ise katı organik bileşikler olarak sınıflandırılmaktadır [40].

Organik bileşikler içerisinde yer alan uçucu organik bileşikler alifatik veya aromatik yapıda, kaynama sıcaklığı 250 °C'ye kadar olan atmosferde fotokimyasal reaksiyonlar ile hava kirliliğine neden olan hidrokarbonlar olarak tanımlanmaktadır [41]. Uçucu organik bileşikler çevreye bırakıldıklarında atmosfer içinde hızlı ve uygun biçimde parçalanır ya da buharlaşır [42]. Bu bileşikler renksiz fakat keskin bir kokuya sahiptirler. Ortamda buldukları düzeye göre başta insan sağlığı olmak üzere hayvanlarda ve diğer canlılar üzerinde olumsuz etkileri bulunmaktadır [43]. UOB'lerin türüne, derişimine ve maruz kalma süresine bağlı olarak etki dereceleri de değişiklik göstermektedir. Genel olarak baş ağrısı, bitkinlik, göz ve mukozalarda tahrişe neden olmaktadır [39]. UOB'ler yüksek derişimlerde kısa süreli solunduğu zaman ilk olarak akciğerleri etkilemektedir ve gazın miktarına bağlı olarak insanı öldürebilecek boyutlara kadar götürecektir. Yine yüksek derişimlerde merkezi sinir sistemi üzerinde narkotik etki yapar ve bazı bileşikleri ise sinir sistemine ait fonksiyonlarda bozulmalara neden olur. Düşük derişimlerde uzun süreli solunduğunda ise başta kanserojen etkisi olmak üzere, karaciğer ve böbrek hastalıklarına neden olmaktadır. Ayrıca düşük dozlarda, astıma ve bazı solunum yolu hastalıklarına neden olur [41, 44].

Günümüzdeki hızlı nüfus artışı, kentleşme, motorlu taşıt sayısının artması, endüstri ve sanayi alanlarının hızla genişlemesi sonucu günlük yaşamımızda birçok UOB ile temas halinde yaşanmaktadır. Çoğunlukla havadaki atmosferde bulunan uçucu organik buharların en yaygın kaynakları;

- Fosil yakıtlarla çalışan motorların egzozları,
- Petrol ve türevlerinin taşınması, depolanması ve aktarılması,
- Çözücülerin ve benzinin buharlaşması,
- Katı atık depolama sahaları,
- Kimyasal madde üretimi sırasında oluşan buharlaşma kayıpları,
- Çam ormanları, hayvan ve bitkilerden kaynaklanan emisyonlar,
- Sigara dumanı,
- Boya, cila, halı kaplama ve yapay ahşap levhalar,
- Bazı yalıtım malzemeleri,
- Mobilyalar ve çeşitli dekorasyon malzemeleri,
- Bazı temizleyici kozmetik malzemelerinde yaygın olarak bulunmaktadır [39,43].

Taşıdıkları sağlık riskleri açısından en fazla dikkat çeken UOB'lerden bazıları benzen, toluen, etilbenzen, ksilen ve stiren'dir. Sağlık etkileri açısından benzen ve toluen daha ön plana çıkmaktadır. Solunum yoluyla vücuda alınan benzen, akciğerler tarafından kolayca absorbe edilir [39].

3.1 Kloroform

Kloroform, anestezik (uyuşturucu) etkisi olan kimyasal bir maddedir. Şekil 1'de gösterilen kloroformun kimyasal formülü $CHCl_3$ olup triklorometan olarak da bilinir.



Şekil 3.1: Kloroformun kimyasal formülü.

Bu uçucu organik buharın özellikleri Tablo 3.1’de özetlenmiştir.

Tablo 3.1: Kloroformun özellikleri.

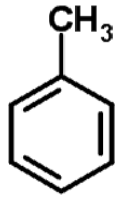
Kimyasal Adı	Triklorometan
Kimyasal formülü	CHCl_3
Molekül ağırlığı	119,38 g/mol
Yoğunluğu	1,48 g/cm ³
Donma noktası	-63,5 °C
Kaynama noktası	61 °C

1831 yılında İngiltere’de James Simpson tarafından keşfedilmiş ve ilk defa 1848 yılında anestetik olarak kullanılmıştır [45]. Diş hekimleri ve cerrahlar tarafından da aynı amaçlı kullanılmıştır [46]. Renksiz, kokulu bir sıvıdır ve yanıcı değildir. Ancak kloroform ateş ile karşılaştığında toksik bir gaz olan fosgene (COCl_2) dönüşür.

Kloroformun kan basıncını düşürmek, kalp ritmini bozmak, deri ve mukozaya zarar vermek [45], baş dönmesi, bulantı, yorgunluk [46] gibi yan etkileri vardır. Düşük seviyede maruz kalındığında depresyon, hepatit, sarılık dahil böbrek ve karaciğer gibi organları olumsuz etkilediği gözlenmiştir [47].

3.2 Toluen

Toluen, metilbenzen veya fenilmetan olarak da bilinen renksiz, hoş kokulu bir sıvıdır. Şekil 3.2’de gösterilen ve kimyasal formülü $C_6H_5-CH_3$ olan bileşiktir. Birçok organik madde için çok iyi bir çözücü [48] olmasına rağmen sudaki çözünürlüğü azdır [49]. Özellikleri ise Tablo 3.2’de özetlenmiştir.



Şekil 3.2: Toluenin kimyasal formülü.

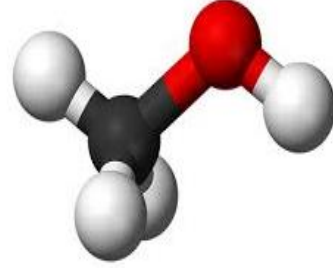
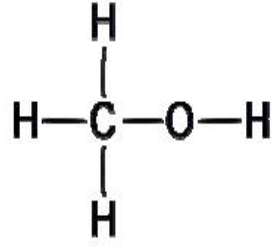
Tablo 3.2: Toluenin özellikleri.

Kimyasal Adı	Toluen (Metil benzen)
Kimyasal formülü	$C_6H_5-CH_3$
Molekül ağırlığı	92,14 g/mol
Yoğunluğu	0,87 g/cm ³
Donma noktası	-95 °C
Kaynama noktası	111,6 °C

Toluen ham petrol ve doğal gazın bileşenidir. Endüstriyel olarak yüksek miktarlarda üretilir ve yaygın olarak kullanılır. Boya, kauçuk, baskı, kozmetik ve yapıştırıcı endüstrilerinde kullanılır [42]. Toluen maddesine kısa süre maruz kalındığında baş dönmesi, baş ağrısı, yorgunluk, uykusuzluk hissedilirken uzun süre maruz kalındığında ise beyni, sinir sistemini, karaciğer ve bağırsakları etkilemektedir [44].

3.3 Metil Alkol

Metil alkol, metanol veya karbinol olarak da bilinen en basit yapılu alkoldür [50]. Su ile her oranda karışabilen renksiz bir sıvıdır [51, 52]. Kimyasal formülü (Şekil 3.3) CH_4O ya da CH_3OH olarak ifade edilir. Bazı özellikleri Tablo 3.3'de özetlenmiştir.



Şekil 3.3: Metil alkolün kimyasal formülü.

Tablo 3.3: Metil alkolün özellikleri.

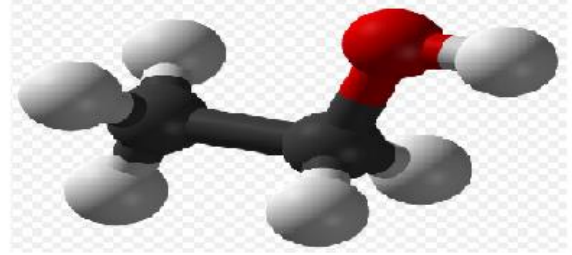
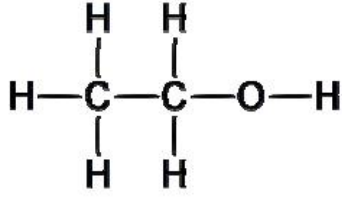
Kimyasal Adı	Metil alkol (Metanol)
Kimyasal formülü	CH ₃ -OH
Molekül ağırlığı	32,04 g/mol
Yoğunluğu	0,79 g/cm ³
Donma noktası	-97,6 °C
Kaynama noktası	64,7 °C

Metil alkol, boya, vernik ve cila için çözen olarak kullanılır [53]. Endüstride çözücü ve motor yakıtı bileşeni olarak geniş çapta kullanılır. İspirto ocağı yakıtı, matbaada boya temizliği, ayakkabıcılıkta tutkal temizliği olarak kullanılmaktadır [54]. Metil alkol canlı organizması için oldukça zehirlidir. Kalıcı yaralar, bozukluklar meydana getirir. Mesela 25 g metil alkol içildiğinde gözleri kör eder [54]. Metil alkol zehirlenmeleri baş ağrısı, baş dönmesi, bulantı, sersemliğe

neden olur. Çok yüksek derişimlerde maruz kalındığında bilinç kaybına ve ölüme neden olabilir [50].

3.4 Etil Alkol

Etil alkol, etanol veya bitkisel alkol olarak da bilinir. Renksiz ve yanıcı bir kimyasal bileşiktir. Alkollü içeceklerde kullanılır. Bir kısım vitamin şuruplarında da çözücü olarak kullanılmaktadır [55]. Su içerisinde her oranda çözünür [53]. Kimyasal formülü C_2H_6O ya da C_2H_5OH olarak da ifade edilmektedir [55]. Şekil 3.4’de kimyasal formülü ve Tablo 3.4’de özellikleri verilmiştir.



Şekil 3.4: Etil alkolün kimyasal formülü.

Tablo 3.4: Etil alkolün özellikleri.

Kimyasal Adı	Etil alkol (Etanol)
Kimyasal formülü	C ₂ H ₅ OH
Molekül ağırlığı	46,069 g/mol
Yoğunluğu	0,789 g/cm ³
Donma noktası	-114,5 °C
Kaynama noktası	78,4 °C

Etil alkol dünyada en çok üretilen alkoldür. Etil alkolün genellikle % 80'lik sulu çözeltisinden kolonya, % 65-70'lik sulu çözeltisinden ispirto üretilir. Esans, tentürdiyot, üretiminde kullanıldığı gibi, mikrop kırıcı özelliklerinden dolayı [53], dezenfektan [56], medikal steril malzeme ve mendil [44] olarak kullanılır. Donma noktası düşük olduğundan antifriz olarak kullanılır. Mayalanma olayının daha hızlı gerçekleşmesi için ilave edilir [56]. Sanayide yakıt olarak kullanılmasının yanı sıra ilaçlarda da yaygın olarak kullanılmaktadır.

Etil alkol, metil alkol zehirlenmelerinde panzehir olarak kullanılır [54]. Yüksek konsantrasyonlarda etil alkol buharı solunması gözlerde ve üst solunum yollarında tahrişe ve karaciğer bozukluğuna neden olur [44].

4. YÜZEY PLAZMON TEKNİĞİ

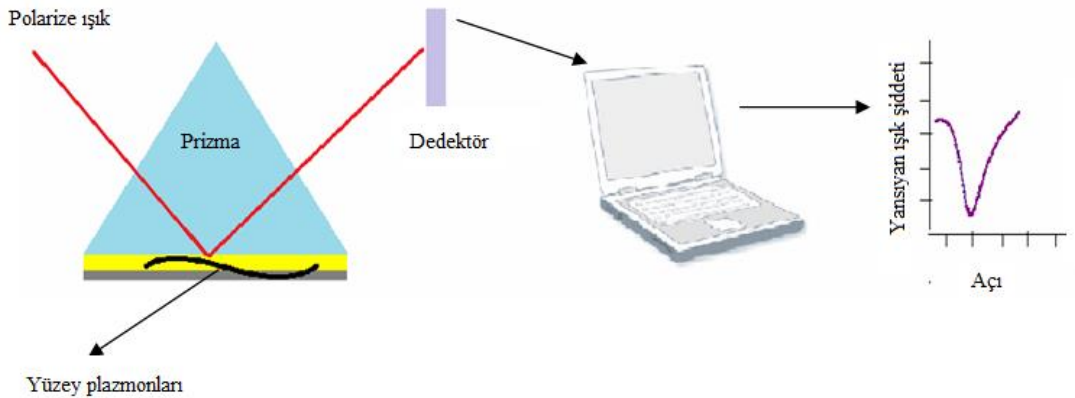
Yüzey plazmon rezonansı (SPR), ışık ve madde etkileşiminin sonucu ortaya çıkan tepkiden yararlanarak ölçüm yapan bir sistemdir [57]. SPR, metal ve dielektrik madde arayüzeyinde meydana gelen yük yoğunluğu dalgasıdır [58].

SPR sisteminin incelenmesi, ilk olarak 1902 yılında Wood tarafından yapılmıştır. Wood, polarize ışığı bir ayna yüzeyine gönderdiğinde yansıyan ışıkta anormal bir şekilde aydınlık ve karanlık bölgeler elde etmiştir. Bu olgunun ilk fiziksel yorumu Rayleigh, ardından Fano tarafından yapılmıştır. Ancak; tam olarak anlaşılması 1968 yılında Otto ve aynı yıl Kretschmann adlı iki bilim adamının yüzey plazmonları olgusunu açıklamasına kadar mümkün olmamıştır [59]. Yüzey plazmonlarının gözlemlenmesi için prizma etkileşimli (tam iç yansıma yöntemi), optik ağ etkileşimli ve optik kılavuzlu olmak üzere üç yöntem vardır. Bu teknikler içinden prizma etkileşimli yöntem olarak isimlendirilen iç tam yansıma yöntemi ile yüzey plazmonlarının optik uyarılması ilk kez Otto ve Kretschmann tarafından doğru bir şekilde açıklanmıştır [60].

SPR sensör teknolojisi, kimyasal ve biyokimyasal maddelerin analizlerinde ve izlenmesinde büyük bir potansiyele sahiptir [61]. Yüzey plazmon merkezli sensörler biyolojik ve kimyasal analitlerde, tıp alanında, ilaç uygulamalarında, biyokimyasal ve biyomedikal uygulamalarda, gıda izlemede [61, 62] ve çevre kontrol uygulamaları da [63] dahil olmak üzere birçok önemli alanda kullanılmaktadır. SPR sensörleri yüksek duyarlılık sağlayan ve hızlı cevap verebilen optik tabanlı sensörlerdir [62, 63]. Ayrıca, gaz konsantrasyonunun saptanması için basit, duyarlı ve güvenilir bir metottur [61]. SPR, moleküler ve makromoleküler etkileşimleri incelemek için en önemli biyokimyasal tekniklerden biri olarak kabul edilir [64]. SPR sensörleri, sensör yüzeyindeki ve çözeltilerdeki moleküllerin etkileşimlerini molekülleri etiketlemeye gerek kalmadan, kompleks oluşumu ve ayrılmaları, kırılma indisindeki değişimlere bağlı olarak ölçerek belirler.

Etkileşimler gerçek zamanlı olarak izlenebilir ve bağlanan ligandın miktarı belirlenip bağlanma sabitleri yüksek duyarlılıkla ölçülebilir [65].

SPR, ışık ile metal yüzeyinin etkileşiminden meydana gelen optik-elektriksel bir olgudur. Belirli şartlar altında ışık fotonları tarafından taşınan enerji, metal yüzeyinde bulunan ve yüzey plazmonları adı verilen elektron paketçiklerine transfer edilir [59]. Yüzey plazmon rezonansına sebebiyet veren yüzey plazmonları, bir ışık demetinin prizma-metal-çözelti ara yüzeyinde toplam iç yansımaya uğraması sonucu oluşur. Yüksek kırılma indisli maddeden gönderilen ışık demeti düşük kırılma indisli maddenin arayüzünde kritik açıdan daha yüksek bir açıyla gelerek, yüzeyde tamamen yansır ve yüksek kırılma indisli maddeye geri döner. Bu koşullar altında, ışık demeti net bir enerji kaybına uğramasa da bir kısmı camdan yansır, bir kısmı da metalin içine (kendi dalgaboyunun dörtte bir mesafeye) nüfuz eder. Belirli kırılma açısında bu ışık demeti, metal yüzeydeki serbest elektronların yüzey plazmonları oluşturmasına neden olur ve yansıyan ışığın yoğunluğu düşer. Bu olaya yüzey plazmon rezonansı denir. Bu durum Rezonans açısı denilen belirli bir açı değerinde gerçekleşir [65-67]. Şekil 4.1’de SPR sisteminin temel bileşenlerinden olan prizma yüzeyinde meydana gelen etkileşim gösterilmektedir.



Şekil 4.1: SPR sisteminin temel bileşenleri.

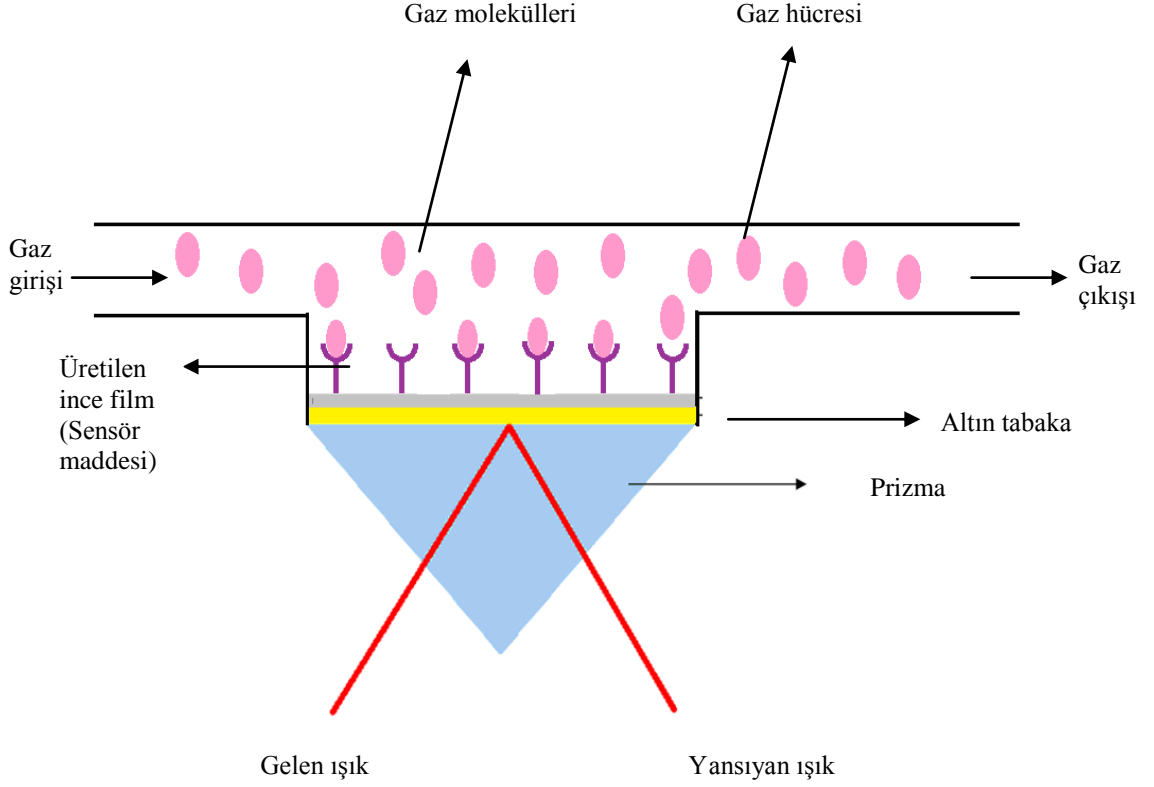
Bu sistemde polarize olmuş bir ışın demeti (genellikle He-Ne lazer) üst kısmı çok iyi iletken bir metal olan (40 ve 50 nm kalınlığında) altın, gümüş veya

bakır gibi maddelerden kaplanmış bir katı yüzeyin üzerindeki ince film üzerine gönderilir. Bu ince film prizmanın üst kısmına yerleştirilir. Cam ve prizma arasında optik bağlantıyı sağlamak için indis eşleyici bir sıvı sürülür [68]. Polarize ışık (lazer sinyali), belirlenen açıda prizmanın üzerine gönderilir ve yansıyan ışık şiddeti dedektör tarafından izlenerek bilgisayar kontrollü sisteme aktarılır. Prizmadan yansıyan ışık dedektör tarafından algılanarak bilgisayar ortamına aktarılır. Yansıyan ışığın şiddetinde maksimum azalmanın gerçekleştiği açıya rezonans açısı ya da SPR açısı denir.

SPR analizlerinde rezonans dalga boyunun belirlenmesinde 3 ana faktör etkilidir. Bunlar; metalin cinsi, metal yüzeyinin yapısı, metal yüzeyi ile etkileşim halinde bulunan ortamdır. SPR için uygun bir metal, ışık ile uygun dalga boyunda rezonansa girebilecek iletim bandı elektronlarına sahip olmalıdır. Genelde en çok kullanılan metaller altın (Au), gümüş (Ag), bakır (Cu), alüminyum (Al), sodyum (Na) ve indiyum (In)'dur. Metal seçimi sırasında dikkat edilmesi gereken iki nokta vardır. Birincisi metal yüzeyi oldukça saf olmalıdır; çünkü atmosferik nedenlerle oluşabilecek oksitler, sülfidler ve diğer film tabakaları rezonansı engeller. İkincisi, metal analiz edilecek maddelerle uyumlu olmalıdır. Seçilebilecek metaller arasında en yaygını altındır. Altın metali, yakın IR spektrum bölgesinde oldukça güçlü ve kolay ölçülebilen rezonans sinyali verir. Ayrıca oksidasyona ve diğer atmosferik kirlenmelere karşı dirençlidir ve üzerinde çeşitli türde bağlı molekülleri barındıracak kadar reaktiftir. Diğer metaller altın kadar kullanışlı değildir. İndiyum çok pahalı olduğu için, sodyum oldukça reaktif olduğundan, gümüş ise oksidasyona karşı dirençli olmadığı için pek tercih edilmezler [59].

SPR sistemi aynı zamanda farklı üretim teknikleri ile üretilen ince filmlerin yüzeyine çok yakın bölgelerde oluşan, ışık ile metal yüzeyinin etkileşimi sonucu oluşan gaz etkileşimlerin izlenmesinde kullanılan yüzey duyarlı optik tekniktir [30]. Şekil 4.2'de katı yüzey üzerine üretilmiş ince film ile gaz moleküllerinin etkileşimi gösterilmektedir. Dedektörler yardımıyla izlenen gelen ve yansıyan ışık şiddetleri bilgisayara aktarılarak bu sistem yardımıyla gaz algılama özellikleri iki farklı şekilde alınabilir. Bunlar, SPR eğrileri (ışık şiddetinin açıya bağlı değişimi) ve

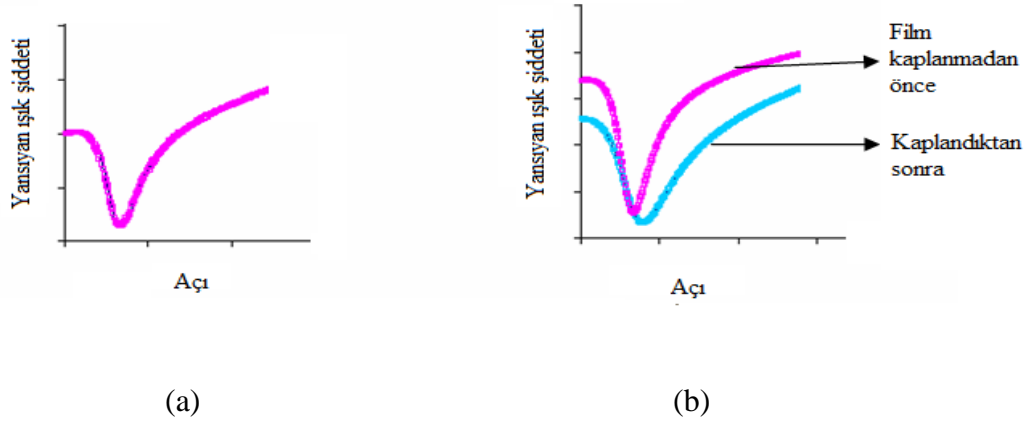
kinetik çalışma grafikleri (ışık şiddetinin zamana bağlı değişimi) ile incelenebilmektedir.



Şekil 4.2: Üretilen ince film ile gaz moleküllerinin etkileşimi.

SPR eğrileri, polarize ışığın fotonları metal yüzeyindeki serbest elektronlarla etkileşime girerek serbest elektronların dalga benzeri salınımlarına neden olur ve böylece yansıyan ışığın şiddetinde azalır. Bu değişimler dedektör tarafından okunarak bilgisayara aktarılır ve SPR eğrileri elde edilir [30]. Şekil 4.3 (a)'da SPR eğrisi ve açısı gösterilmiştir. SPR açısı, metal filmin özelliklerine, kaplanan filmin kırılma indisine ve ışığın dalga boyuna bağlı olarak değişmektedir. SPR eğrileri ile katı yüzey üzerine film kaplanıp kaplanmadığını ayrıca filmin kalınlığı ve kırılma indisi de hesaplanabilmektedir. Şekil 4.3 (b)'de ise film kaplanmadan önce ve film kaplandıktan sonraki SPR eğrileri gösterilmiştir. Bu grafikte film kaplandıktan sonra SPR eğrisinin sağa doğru kaydığı görülür. Bu katı yüzey üzerine moleküllerin

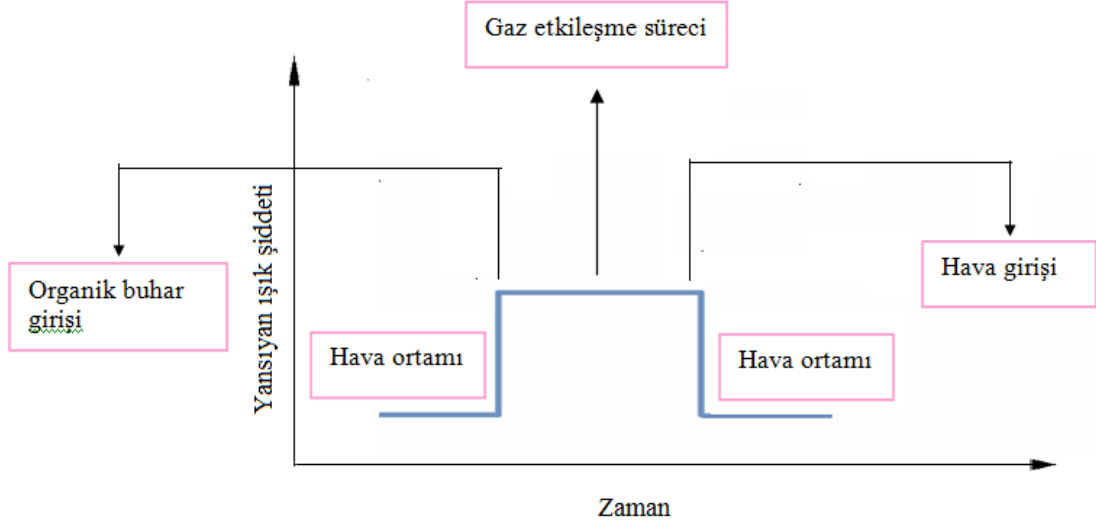
kaplandığını, film oluşumunun gerçekleştiğini ifade etmektedir. Spin kaplama tekniği ile farklı dönüş hızlarında üretilen ince filmlerin SPR ile kalınlık ölçümleri alındığında hıza bağlı olarak, dönüş hızı azaltıldıkça SPR eğrilerinin sağa kaydığı yani filmin kalınlığının arttığı görülür. Spin kaplama tekniğinin dönüş hızına bağlı yapılan çalışmalarda dönme hızının film kalınlığına etkisi SPR ile ölçüm alınarak ifade edilebilir.



Şekil 4.3: (a) SPR eğrisi (b) film kaplanmadan önce ve sonraki SPR eğrileri.

Kinetik çalışma, SPR sistemi kullanılarak yapılan kinetik çalışmalar, rezonans açısından biraz küçük bir açıda sabit tutularak, ince filmin gaz ile etkileşmesi ve geri dönüşümü sırasında yansıyan ışık şiddetinin, zamana bağlı incelenmesi şeklinde olmaktadır [58]. Sensör araştırmalarında, sensör maddesinin istenen gaz veya organik buhar etkileşimlerine ait ölçümler kinetik grafiği ile (Şekil 4.4) elde edilir. Bu sistemde ilk olarak hava ortamında sensör tepkisi belirli bir zaman aralığında ölçülür. Hava ortamındaki tepki sabittir ve sensörde (kaplanmış ince film) bir değişim gözlenmez. Bu aşamadan sonra sensör yüzeyine tepkisi belirlenmek istenen gaz gönderilir. Sensör ile gaz arasında bir etkileşme varsa, dedektör tepkisinde değişiklik gözlenir ve belirli bir süre sensör ile gaz arasında etkileşme izlenir. Sensör yüzeyine tekrar hava gönderilir. Eğer sensörün tepkisi geri dönüşümlü ise hava girişi ile ilk durumuna geri döner. Bu işlem birkaç kez tekrar edilerek sensörün tepksinin geri dönüşümlü, tekrarlanabilir olup olmadığı takip

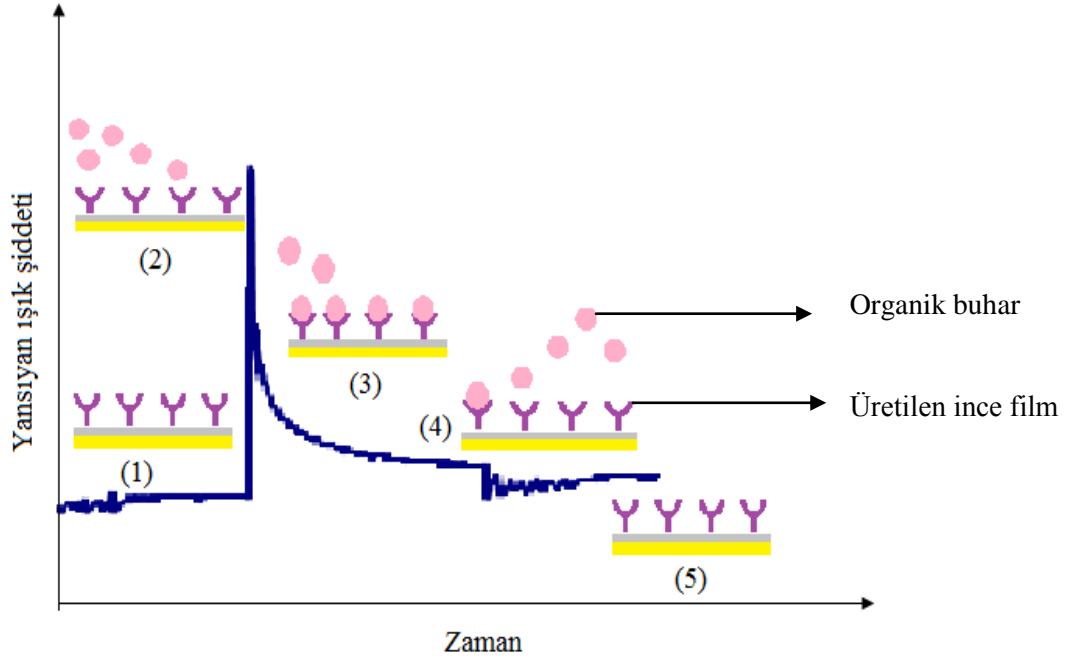
edilir. Eğer elde edilen tepkiler periyodik olarak tekrar ediyorsa ya da çok benzer ise sensörün kararlı, geri dönüşümlü ve tekrar kullanılabilir olduğunu gösterir [30].



Şekil 4.4: Sensör ölçümlerinde kinetik grafiği.

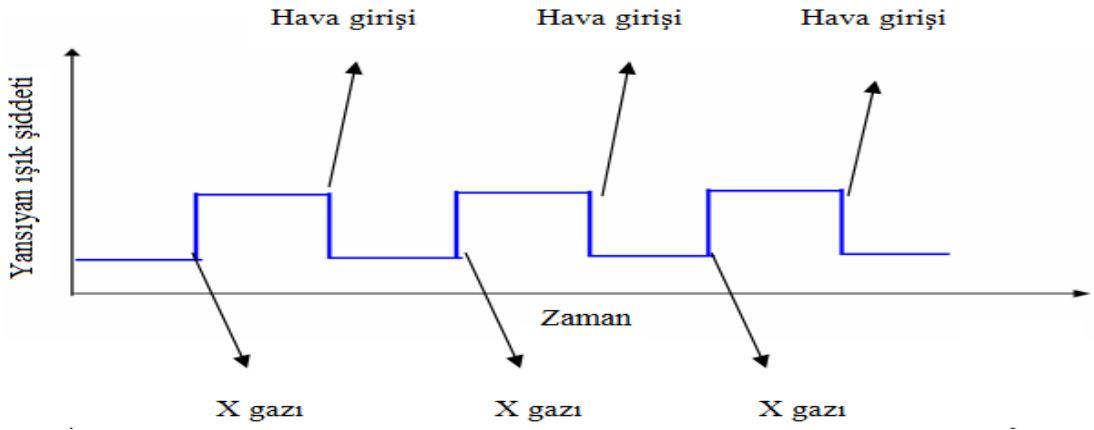
Şekil 4.5’de SPR sistemiyle elde edilen kinetik grafiğinin oluşum aşamaları gösterilmektedir. Bu sistem ile kinetik grafiğinin elde edilmesi genellikle beş adımda gerçekleştirilebilir. Bunlar, ilk aşama (1), yüzeye tutunma, (2), difüzyon (3), yüzeyden ayrılma (4), ilk duruma yeniden dönüşmesi (5) aşamalarıdır. Üretilen ince film SPR sistemindeki prizma yüzeyine yerleştirilerek film yüzeyi temiz havaya maruz bırakılır ve bu süreye ilk aşama denilir. Böylece film yüzeyine temiz hava verilmesiyle de yüzey üzerindeki varsa buharlardan veya kirlilikten temizlenmiş olacaktır. Daha sonra yüzey üzerine tepkisi ölçülmek istenilen organik buhar gönderilir ve eğer etkileşim varsa Şekil 4.5’de görüldüğü gibi grafikte hızlı bir artış gözlenir. Burada yüzeye tutunma etkisi sonucunda, yüzeye kaplanmış moleküller ile organik buhar arasında ilk etki oluşur. Difüzyon adımı, organik buhar molekülleri film yüzeyine bu süre boyunca hareket ederek yayılır. Bu toplu yayılma etkisiyle yanıt giderek azalmaya başlar. Yüzeye tutunan buhar moleküllerinin sayısı yüzeyden ayrılan buhar moleküllerinin sayısına eşit olduğunda grafikteki yanıt

kararlı bir değere ulaşmaya başlar. Sonra ortama tekrar temiz hava verilir ve organik buhar ortamdan tamamen temizlenerek ilk duruma geri döner [69].



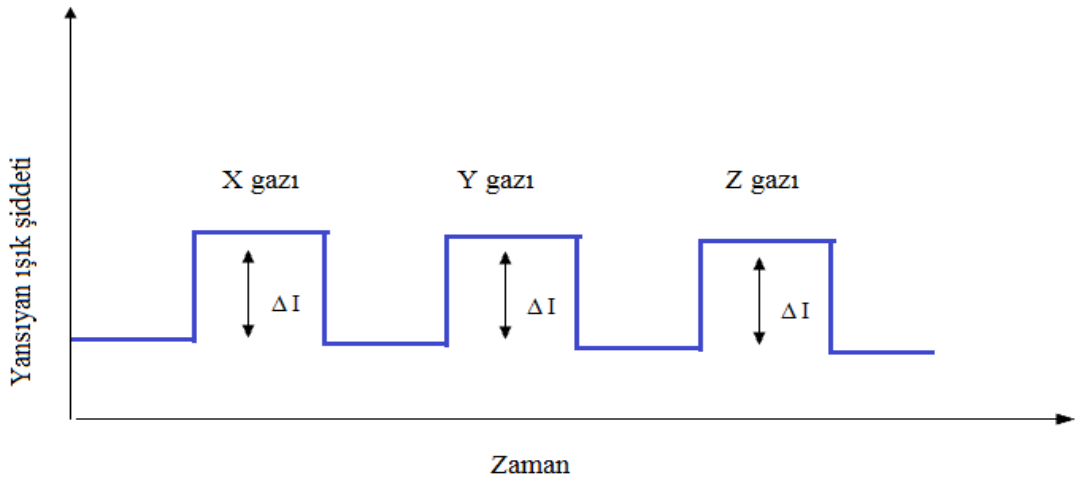
Şekil 4.5: Kinetik grafiğinin oluşum aşamaları.

Kinetik grafiğinin elde edilmesi için gereken işlemler yapıldığında her basamakta aynı grafik elde ediliyorsa ve grafik periyodik olarak tekrar ediyorsa bu sensör kullanılabilir ideal bir sensördür. Şekil 4.6'da ideal bir gaz sensörüne ait kinetik çalışma gösterilmiştir.



Şekil 4.6: İdeal bir gaz sensörüne ait kinetik çalışma.

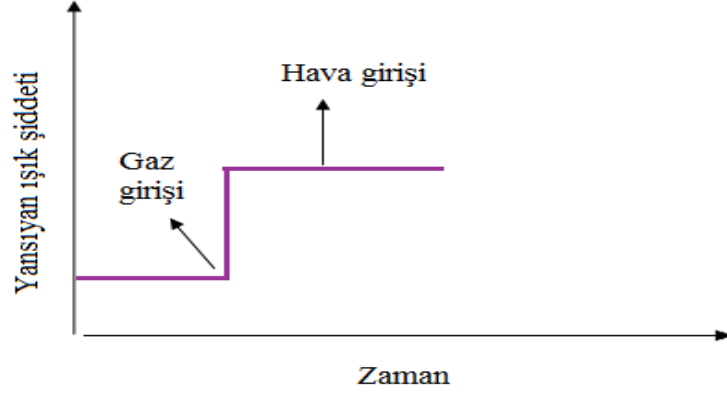
Şekil 4.7’de kimyasal seçiciliği olmayan sensöre ait kinetik çalışma gösterilmektedir. Sensör yüzeyine her aşamada farklı gaz (X, Y ve Z gazları) gönderildiğinde bütün gazlara eşit (ΔI) tepkileri veriyorsa, hazırlanmış sensör maddesinin kimyasal seçiciliğinin olmadığını gösterir. Bu nedenle sensörün tek bir gazın algılanabilmesi için kullanılması uygun değildir.



Şekil 4.7: Kimyasal seçiciliği olmayan sensöre ait kinetik çalışma.

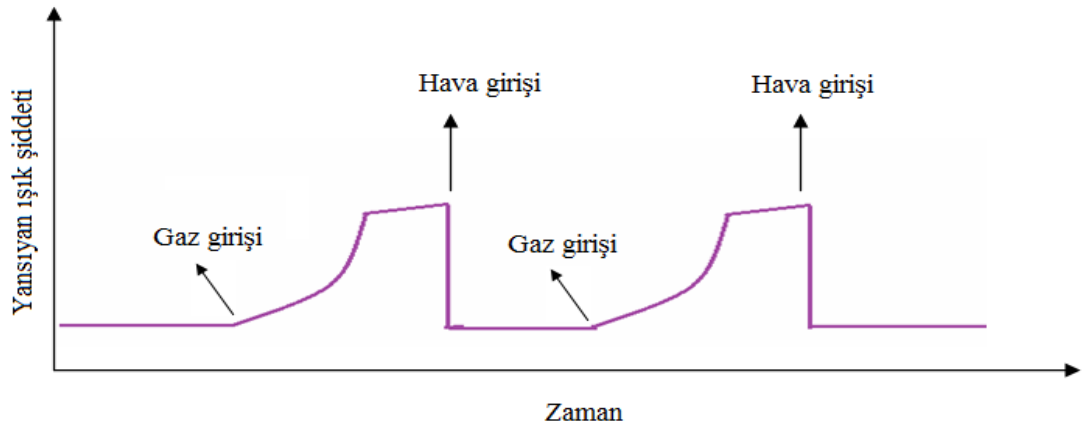
Şekil 4.8’de verilen kinetik çalışma grafiği geri dönüşümlü olmayan sensöre aittir. Sensöre gönderilen gazın sensör yüzeyinden hava verilerek uzaklaştırılmasına

rağmen grafikte bir değişiklik olmamıştır. Bu kinetik çalışmadan sensörün geri dönüşümlü olmadığını ve sensör uygulamalarında tek kullanımlık olduğunu gösterir.



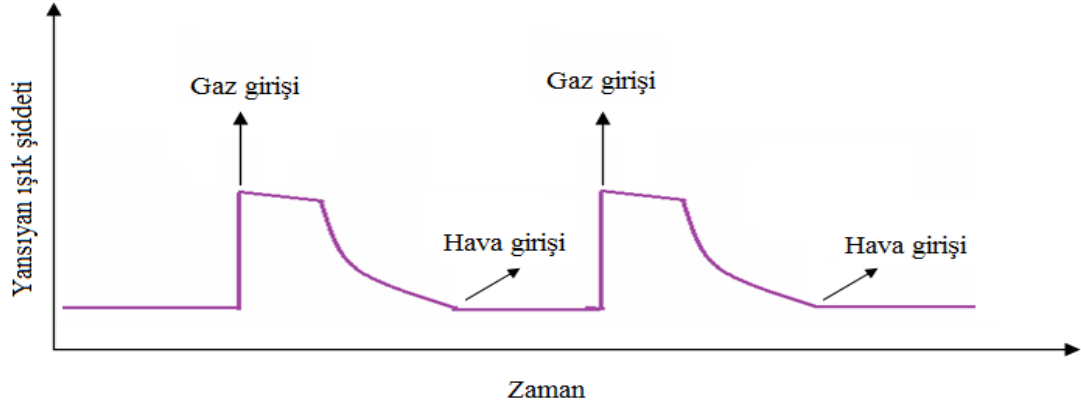
Şekil 4.8: Geri dönüşümlü olmayan sensöre ait kinetik çalışma.

Şekil 4.9’da ise hızlı tepki veremeyen sensöre ait kinetik çalışmadır. Burada gazın sensör yüzeyine gönderilmesi ile etkileşime geçme süresinin uzun olması sensörün hızlı tepki veremediğini ifade eder. Sensörün hızlı tepki verememesi ortamda bulunan gazın kısa sürede algılanamamasını gösterir. Evlerde ve işyerlerinde kısa sürede algılama yapan sensörler tercih edilir.



Şekil 4.9: Hızlı tepki vermeyen sensöre ait kinetik çalışma.

Şekil 4.10'da gaza geri dönüşümü yavaş olan bir sensörün kinetik çalışma grafiği verilmiştir. Böyle bir sensöre gaz gönderildiğinde tepkisi hızlı olmakta ancak sensörün geri dönüşümü yavaştır. Geri dönüşümü yavaş olan bir sensörün kullanılması çoğunlukla tercih edilmez.



Şekil 4.10: Geri dönüşümü yavaş olan sensöre ait kinetik çalışma.

Ayrıca SPR yöntemi ince filmlerin kırılma indislerini, bir yüzey üzerine kaplanmış filmlerin yüzey kalınlığını ölçmede, organik ince filmlerin optik özelliklerini belirlemede kullanılmaktadır. Tablo 4.1'de SPR sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiş bazı gaz sensör çalışmaları özetlenmiştir.

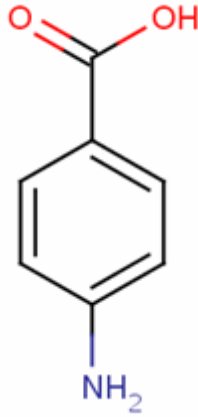
Tablo 4.1: SPR sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiş sensör çalışmaları.

Gaz sensörü olarak kullanılan malzeme	Malzemeye uygulanan buharlar
Farklı polimer türevleri	Amonyak [70]
Etan köprülü Zn porfirin dimerleri (ZnPP)	Birincil ve ikincil aminler [71]
Pyrene-labelled polystrene	Kloroform, benzen, toluen, etil alkol [72]
1,7-Dibromono-N,N'-(bicyclohexyl)-3,4:9,10-perylendiimide material	Kloroform, benzen, toluen, etil alkol [69]
Fazla katmanlı nikel oksit, indium kalay oksit ve nikel oksit katkılı indium kalay oksit	Hidrojen sülfid [73]
Azo-calix[4]resorcinarene (AZO) ve poly (9-vinylcabazole) (PVK)	Benzen, toluen, n-hekzan, m-xylene, 1-butanol [74]
TiO ₂ ince film tabakaları	Alkol buharları [75]
Sentetik moleküler reseptörler	Aromatik buharlar [76]
Calix[4]resocinarene	Kloroform [77]
İnce demir katkılı kalay oksit yüzeyler	Karbonmonoksit, metan [78]
Lipoprotein sensörü	Nitrojendioksit [79]
Phthalocyanine	Benzen, kloroform, etil alkol, butanol [80]
Polyphenylsulfide (PPS)	Ozon gazı [81]
Poly(methyl methacrylate) (An-PMMA)	Kloroform [82]
SnO ₂ /Au iki-tabakalı filmler	Azot monoksit(NO) [61]
Hydroxo-oxobis(8-quinolyloxo) vanadium (V) ince filmleri	Amonyak [83]

5. İNCE FİLM MADDELERİ

5.1 Paraamino benzoik asit

p-aminobenzoik asit, vitaminler sınıfında bulunan aromatik bir bileşiktir [84]. Kimyasal yapısında, bir karboksil grubu (-COOH) ve bir amino grubunun (-NH₂) benzen halkasına bağlanması ile oluşan molekül formülü C₇H₇NO₂ olan organik bileşiktir. Literatürde PABA olarak adlandırılır. p-aminobenzoik asit aynı zamanda (UIPAC isimlendirilmesine göre) 4-aminobenzoik asit olarak da isimlendirilmektedir. Molekül yapısı Şekil 5.1’de gösterilmiştir. Benzen halkasının 4 numaralı karbon atomuna bağlı amino grubu para pozisyonundadır. Tablo 5.1’de bu bileşiğe ait bazı özellikler özetlenmiştir.



Şekil 5.1: Paraamino benzoik asitin molekül yapısı.

Tablo 5.1: Paraamino benzoik asitin özellikleri.

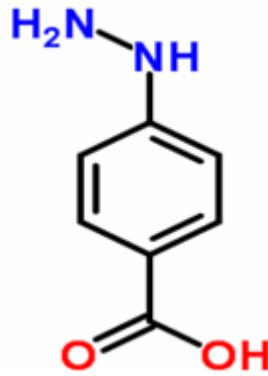
Kimyasal Adı	4-aminobenzoik asit
Kimyasal formül	$C_7H_7NO_2$
Molekül ağırlığı	197,14 g/mol
Yoğunluğu	1,37 g/cm ³
Erime noktası	187 °C
Bozunma sıcaklığı	285 °C

PABA maddesi beyaz renkli toz kristal görünümlü olup suda çözünmeyip, bazı organik çözücülerde (kloroform, metil alkol) çözünür. PABA, çok iyi koruyucu olarak bilinir ve tıp alanında cilt koruması için kullanılmaktadır [85]. Cilt üzerine uygulandığı zaman erken yaşlanmaya ve deri kanserine karşı koruduğu tespit edilmiştir. Bağırsakların içindeki folik asitin üretiminde yardımcı olur [86]. Kan hücresi ve normal hücre zarlarının zarar görmesini önler. Alyuvar hücrelerinin oluşumunu kolaylaştırır [84]. B6 vitamini ile birlikte sporcuların aktif anlarında oksijeni çalan bazı anemi (kansızlık) hastalıkları üzerinde etkisi vardır [87]. Mikroorganizmaların büyümesi için gereklidir, fakat besin olarak insan vücudu için daha az önemlidir. Bunların yanı sıra, UV ışınlarına karşı cildi korumaya yardımcı olarak kozmetik alanında güneş kremlerinin içerisinde yer almaktadır [85, 86]. PABA'nın bu faydaları ve kullanım alanlarının yanı sıra fazla alındığında karaciğer hasarına neden olmaktadır [86].

PABA ile yapılan bir çalışmada, Eu ve Tb kompleksleri ile birlikte PABA ve 1,10-phenanthroline maddeleriyle sol-gel yöntemi kullanılarak silika yüzey üzerine aktarılmış ve optik özellikleri incelenmiştir [88]. Gümüş nanoparçacıklar içinde PABA'nın yüzeye tutunma davranışları çalışılmıştır [89]. PABA maddesine ait ince film uygulamalarına yönelik çalışmalar az olmakla birlikte fiziksel, kimyasal ve istatistik özellikleri ile ilgili çalışmalar yapılmıştır [90].

5.2 Parahidrazino benzoik asit

p-hidrazino benzoik asit, aromatik bir bileşiktir. Kimyasal yapısında, bir karboksil grubu (-COOH) ve bir hidrazino (-N₂H₃) grubunun benzen halkasına bağlanması ile oluşan molekül formülü C₇H₈N₂O₂ olarak verilen organik bileşiklerdir. Kısaca PHBA olarak bilinir. p-hidrazinobenzoik asit aynı zamanda (UIPAC isimlendirilmesine göre) 4-hidrazinobenzoik asit olarak da isimlendirilmektedir. Benzen halkasının 4 numaralı karbon atomuna bağlı hidrazino grubu para pozisyonundadır. Şekil 5.2'de bu bileşiğe ait molekül formülü, Tablo 5.2'de ise bazı özellikleri verilmiştir.



Şekil 5.2: Parahidrazino benzoik asitin molekül yapısı.

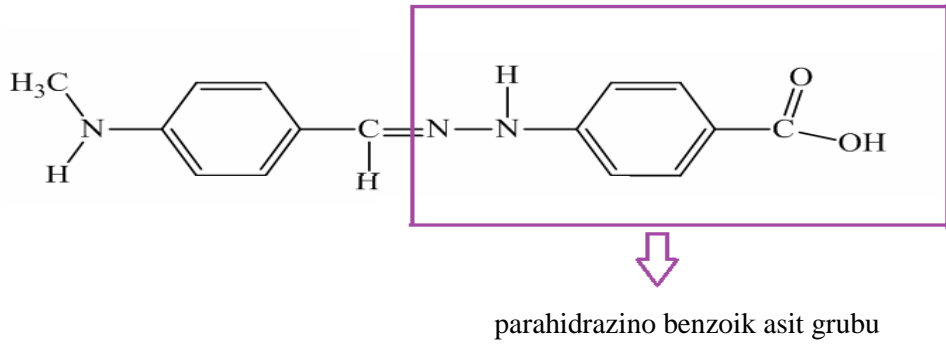
Tablo 5.2: Parahidrazino benzoik asitin özellikleri.

Kimyasal Adı	4-hidrazinobenzoik asit
Kimyasal formül	$C_7H_8N_2O_2$
Molekül ağırlığı	151,1432 g/mol
Yoğunluğu	1,401 g/cm ³
Erime noktası	218 °C
Kaynama sıcaklığı	377,2 °C

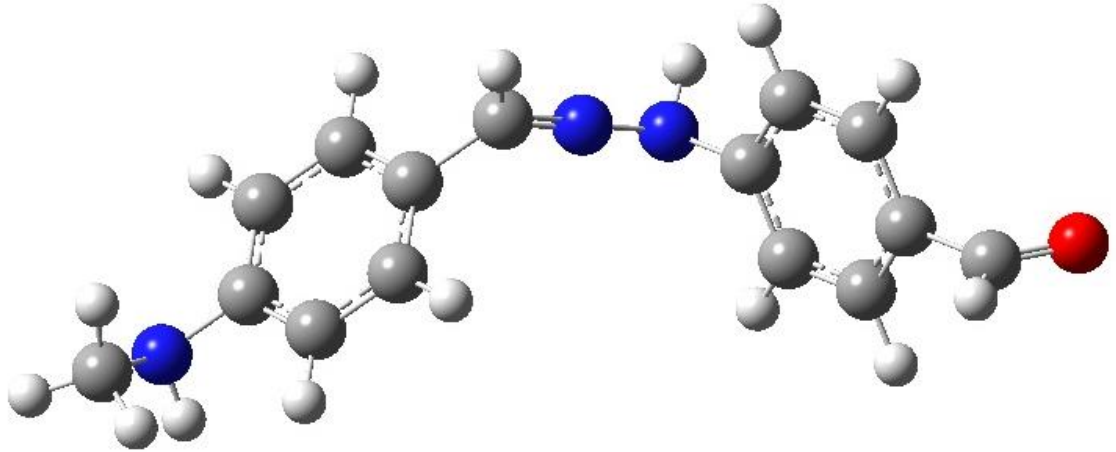
PHBA maddesi kahverengi renkte toz kristal görünümlüdür. Suda çözünmez ancak bazı organik bileşiklerde (metil alkol, DMSO) çözünmektedir. Fizik, kimya, biyoloji ve tıp alanlarında uygulamalara sahiptir. Özellikle ilaçların üretimi sırasında sık sık kullanılmaktadır [91]. Çeşitli ilaç ve kimyasalların sentezinde yapıtaşı olarak kullanılan organik bileşiktir [92]. PHBA genotoksin ve kanserojen olarak bilinir. Özellikle sıçanlarda ve farelerde kanserojen etkisi gösterdiği bilinmektedir [91]. Parahidrazino benzoik asit ile literatürde çok fazla çalışma karşımıza çıkmamaktadır. Bu tez çalışmasında parahidrazino benzoik asit molekülü ailesinden seçilen maddelerin ince film ve sensör özelliklerinin detaylandırılması, kullanım alanlarının araştırılması hedeflenmiştir.

Bu amaçla paraamino benzoik asit ve parahidrazino benzoik asit bileşiklerinin türevleri olan organik bileşikler kullanılmıştır. Bu moleküller Balıkesir Üniversitesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Prof. Dr. Hilmi Namlı tarafından ilk

defa sentezlenmiştir. Şekil 5.3’de gösterilen 4-(2-(4-metilamino)benziliden)hidrazinil)benzoik asit molekülüne (DHN5) ve şekil 5.4’de ise 4-((4-(metilamino)benziliden)amino)benzoik asit molekülüne ise (DHN6) kısaltmaları yapılmıştır. DHN5 parahidrazino benzoik asit molekülünün türevi bir molekül olduğu için, DHN6’da paraamino benzoik molekülünün türevi bir molekül olduğu için moleküler yapı açısından benzerlik kurulmuştur.

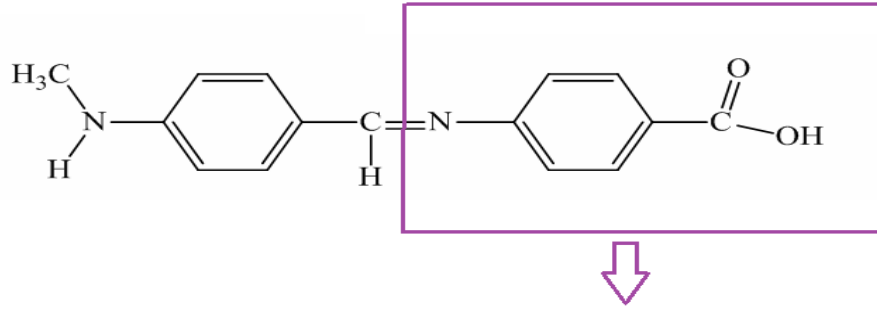


(a)



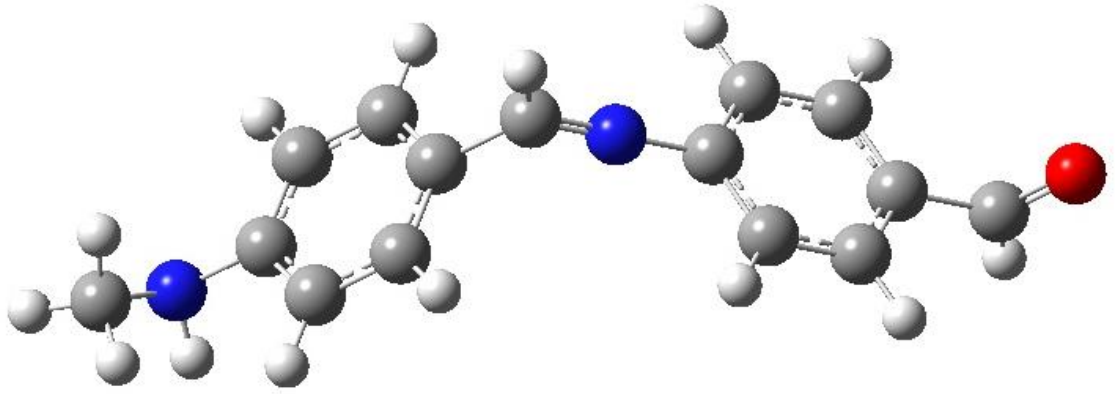
(b)

Şekil 5.3: DHN5 molekülü (a) tek boyutlu (b) üç boyutlu gösterimi.



paraamino benzoik asit grubu

(a)



(b)

Şekil 5.4: DHN6 molekülü (a) tek boyutlu (b) üç boyutlu gösterimi.

6. DENEYSEL BÖLÜM

Bu çalışmada ilk kez sentezlenmiş olan 4-(2-(4metilamino)benziliden)hidrazinil)benzoik asit ve 4-((4-(metilamino)benziliden)amino)benzoik asit maddeleri kullanılarak ince filmler elde edilmiştir. İnce film üretim tekniği olarak, spin kaplama metodu kullanılmıştır. Bu filmler, yüzey plazmon rezonansı (SPR) sistemi kullanılarak, kloroform, toluen, etil alkol ve metil alkol buharlarına maruz bırakılmış ve bu buharlarla olan ilişkileri araştırılmıştır.

6.1 Kullanılan Moleküller ve Özellikleri

Bu çalışmada, paraaminohidrozinobenzoik(PHBA) asit ve paraaminobenzoik(PABA) asit moleküllerinin türevleri olan moleküller kullanılmıştır.

4-(2-(4-metilamino)benziliden)hidrazinil)benzoik asit molekülüne (DHN5), 4-((4-(metilamino)benziliden)amino)benzoik asit molekülüne ise (DHN6) kodu verilmiştir.

Bu moleküllerden DHN5'in kimyasal formülü $C_{15}H_{15}N_3O_2$ ve molekül ağırlığı ise 269,12 g/mol, DHN6'nın kimyasal formülü $C_{15}H_{14}N_2O_2$ ve molekül ağırlığı da 254,11 g/mol'dür. Bu iki madde de benzen halkasına sahip aromatik yapıda olan organik moleküllerden oluşmaktadır. DHN5 ve DHN6 moleküllerinde bulunan karboksil (-COOH) grubu polar diğer kısımları apolar yapıya sahip olduğundan amfilik molekül yapısı göstermektedir. Bu maddeler her ne kadar molekül şekilleriyle benzer yapıya sahip olsa da fiziksel ve kimyasal özellikleri açısından farklılık göstermektedir. DHN6'da bulunmayan ve DHN5 maddesinde bulunan N (azot) ve H (hidrojen) elementleri molekül ağırlığı olarak 15,01 g/mol'lük farka neden olmuştur. DHN5'in molekül ağırlığının fazla olması molekül

geometrisinin büyümesine neden olduğundan erime ve kaynama noktaları DHN6'ya göre daha büyük olacaktır. Ayrıca DHN5'in molekül ağırlığının fazla olması deneysel olarak (çözelti oluşumunda, filmin kalınlığında, kırıcılık indislerinde ve kinetik ölçümlerinde) DHN6'ya göre farklı sonuçlar vermiştir.

6.2 Çözeltilerin Hazırlanması

Spin kaplama tekniği ile ince film üretimi yapmadan önce kullanılacak olan moleküller uygun çözücülerde çözünmelidir. Moleküller çözelti haline getirildikten sonra film kaplama işlemine başlanır. Çözeltilerin hazırlanması için 10 ml'lik balon jöjeler kullanıldı. Balon jöjeler çözelti hazırlamadan önce 3 defa kloroform ile temizlendi ve kurutuldu. Bu işlemden sonra film kaplamada kullanılacak moleküller Tablo 6.1'de belirtilen uygun çözücülerde çözülmüşlerdir. 12 mg DHN5 maddesi ilk olarak 10 ml kloroformda 15 dakika ultrasonik karıştırıcıda karıştırıldı ancak bu maddenin kloroformda tam olarak çözünmediği görüldü ve çözelti içerisine 1 ml metil alkol eklenerek tekrar 15 dakika ultrasonik karıştırıcıda karıştırılarak homojen olarak çözünmesi sağlandı. 13 mg DHN6 maddesi ise 10 ml kloroformda 15 dakika ultrasonik karıştırıcıda karıştırılarak homojen bir çözelti haline getirildi. Tablo 6.1'de çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan madde miktarı, çözücüler, çözücülerin miktarı ve çözelti konsantrasyonları verilmiştir.

Tablo 6.1: Çözeltilerin hazırlanması.

Madde	Madde Miktarı (mg)	Çözücü miktarı (ml)		Çözelti Konsantrasyonu (mg/ml)
		Kloroform	Metil alkol	
DHN5	12	10	1	1,09
DHN6	13	10	-	1,3

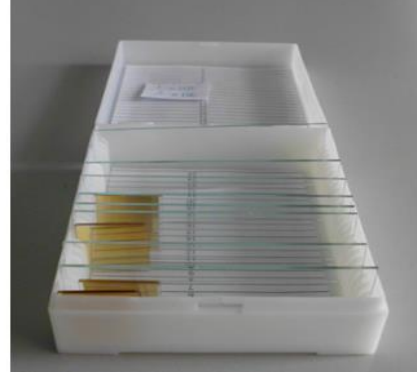
Şekil 6.1’de DHN5 ve DHN6 molekülleri ve bu moleküllerin uygun çözücülerde çözülmüş çözeltileri gösterilmektedir.



Şekil 6.1: DHN5 ve DHN6 maddelerinin (a) katı haldeki (b) çözelti halindeki görünümleri.

6.3 Katı Yüzeylerin Temizlenmesi

Film kaplama işleminde kullanılacak olan katı yüzeylere ait, yüzey temizliği son derece önemlidir. Katı yüzey üzerinde bulunan kirlilik filmin kalitesini olumsuz yönde etkileyecek, homojen ve düzgün dağılmasını engelleyecektir. Bundan dolayı moleküller ile kaplama işlemi yapılmadan önce katı yüzeyler iyi bir şekilde temizlenmelidir. Bu çalışmada katı yüzey olarak Şekil 6.2’de gösterilen 50 nm kalınlığa sahip altın ile kaplanmış cam yüzeyler kullanılmıştır. Kaplama işlemi yapılmadan önce altın kaplı cam yüzeyler 3 defa kloroform ve saf su ile temizlenmiş ve tamamen kurutulmuştur.



Şekil 6.2: Altın kaplı katı yüzeyler.

6.4 İnce Film Üretimi

Bu çalışmada film kaplama işlemi Şekil 6.3'de gösterilen spin kaplama cihazı ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6.3: Spin kaplama cihazı.

Kaplama işlemi gerçekleştirilmeden önce, spin kaplama cihazındaki örnek tutucu temizlendi. Spin kaplama cihazında kaplamanın yapılacağı bölüm üst taraftan bir kapakla ortamdaki ortamdan yalıtılmıştır. Cihazdaki bu kapak filmlerin tozdan arındırılmış bir yerde kaplanmasını sağlamaktadır. Film kaplama sırasında oluşabilecek zararlı gazları sistemden uzaklaştırmak için saf N₂ gazı sürekli sistemi temizlemektedir.

Kaplanacak olan katı yüzey (temizleme işlemleri gerçekleştirildikten sonra) spin kaplama cihazının içinde bulunan ve Şekil 6.4 a'da gösterilen dönen tabla üzerine yerleştirildi. Cihazın ön tarafında ise elektronik kontrol (Şekil 6.4 b) birimi bulunmaktadır. Bu birim yardımıyla katı yüzeyin dönme hızı ve süresi

ayarlanmaktadır. Bu birim kullanılarak, dönme hızı ve süresi ayarlandı. Dönme sırasında katı yüzeyin sabit durmasını sağlamak için vakum sistemi kullanıldı. Dönme hızı istenen değere ulaştığında çözelti bir enjektör yardımıyla katı yüzey üzerine enjekte edildi.



(a)



(b)

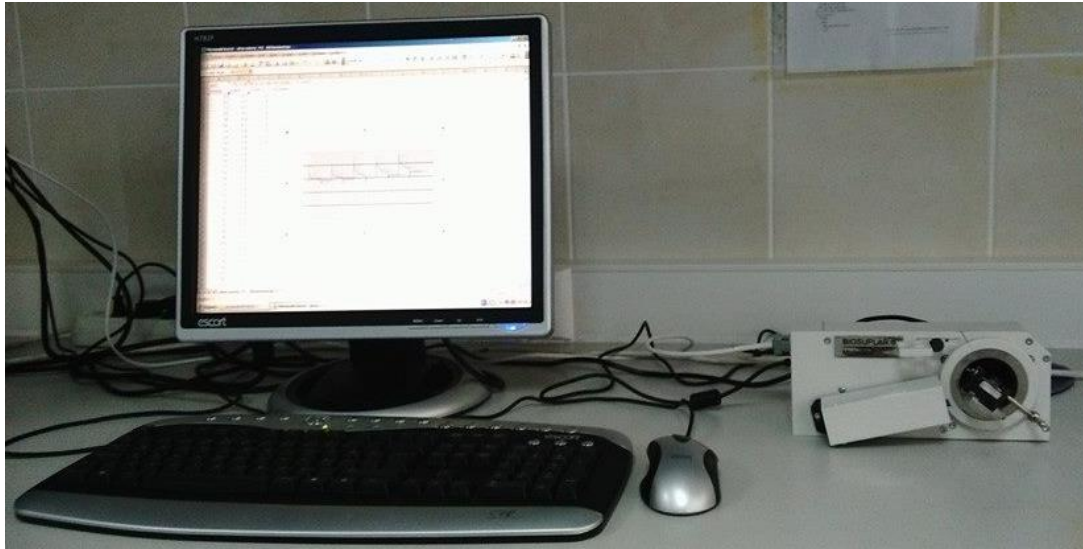
Şekil 6.4: Spin kaplama cihazında bulunan (a) dönen tabla (b) elektronik kontrol birimi.

6.5 DHN5 ve DHN6 Maddeleri ile İnce Filmlerin Kaplanması

Kloroform ile temizlenmiş altın kaplı cam yüzey spin kaplama cihazında bulunan dönen tablanın üzerine yerleştirildi. Dönüş hızı 2000 rpm'e ayarlandı. Katı yüzey cihazda belli bir hızla döndürülmeye başladıktan bir süre sonra DHN5 maddesinin çözeltisinden 200 μ l'si enjektör yardımıyla dönen katı yüzey üzerine hızla enjekte edildi. Çözücünün uçuculuğunun yüksek olması ince film kaplama süresini kısaltmaktadır. Bundan dolayı çözelti elde edilirken kullanılacak olan çözücünün uçuculuğunun iyi olması gerekmektedir. Bu işlemin sonunda altın kaplı cam yüzey üzerine DHN5 maddesi ile ince film hazırlanmış oldu. DHN5 maddesi ile yapılan işlemlerin aynısı tekrarlanarak DHN6 maddesine ait ince film üretimi gerçekleştirildi.

6.6 YüzeY Plazmon Rezonans Sistemi ile Alınan Sonuçlar

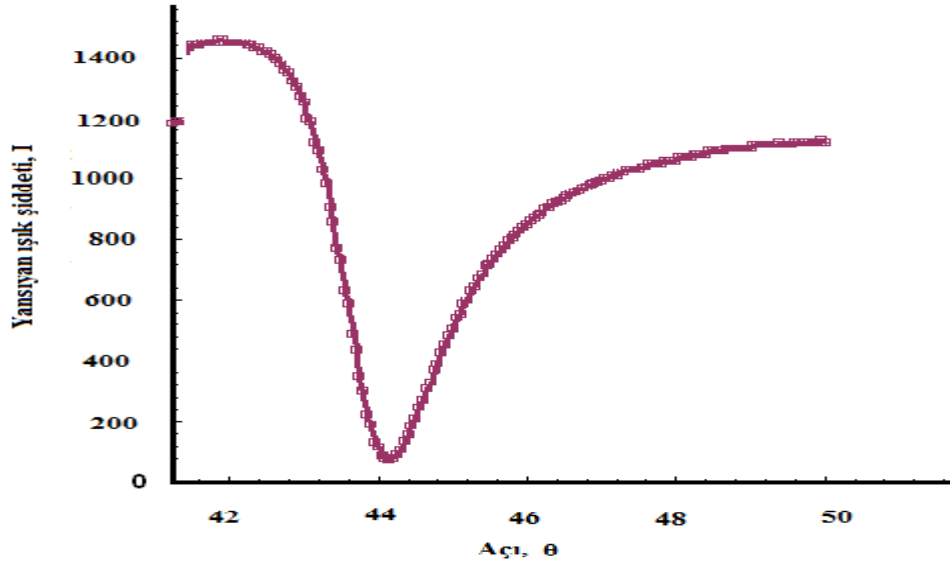
Spin kaplama tekniği ile üretilen ince filmler yüzeY plazmon rezonans (SPR) sistemi yardımıyla analiz edilmiştir. SPR sistemiyle, elde edilen ince filmlerin SPR eğrileri alınarak katı yüzeY üzerine film transferinin gerçekleşip gerçekleşmediği incelenmiştir. Yine SPR tekniği kullanılarak yapılan çalışmada kinetik grafikleri alınarak kloroform, toluen, etil alkol ve metil alkol buharlarına karşı tepkileri incelenmiştir. Bu sistem ile ölçüm almadan önce SPR sisteminde kullanılacak prizma temizlendikten sonra sistemde yerine yerleştirilir. Katı yüzeYin film kaplanmamış yüzeYine (arka tarafına) index eşleyici damlatılarak prizma yüzeYi üzerine sabitlenmesi sağlanır. Daha sonra üretilen ince filmler birer birer SPR sisteminde yerine yerleştirildikten sonra teker teker organik buharlara maruz bırakılmıştır. şekil 6.5’de SPR sisteminin deney düzeneği gösterilmiştir.



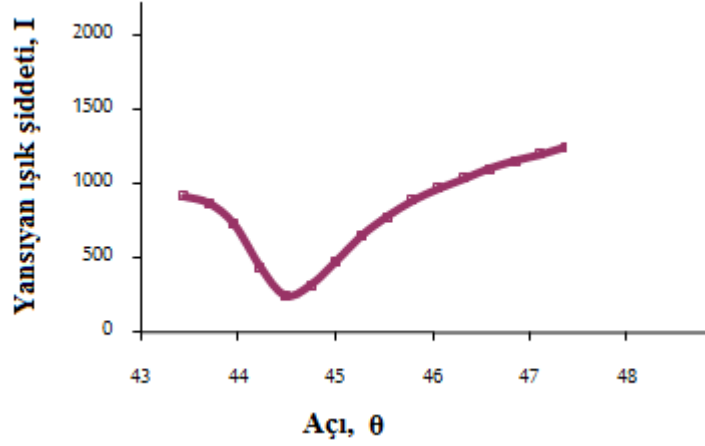
şekil 6.5: SPR sisteminin deney düzeneği.

6.7 SPR Eğrileri

Spin kaplama tekniği ile hazırlanmış ince filmler altın kaplanmış yüzeyler üzerine transfer edilmiştir. Dönme hızı 2000 rpm seçilerek film üretimi gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.6'da film kaplanmadan önceki altın yüzeyin SPR eğrisidir. Şekil 6.7'de ise DHN5 maddesinin altın yüzey üzerine 2000 rpm hızla döndürülerek elde edilmiş ince filmine ait SPR eğrisidir. Katı yüzey üzerine ince film kaplanmadan önceki ve sonraki SPR eğrileri karşılaştırıldığında (Şekil 6.6 ve Şekil 6.7) film kaplandıktan sonraki SPR eğrisinin yatay eksenindeki değerlerin arttığı görülür. Bu da altın yüzey üzerine DHN5 maddesinin transfer edildiğini ifade etmektedir.

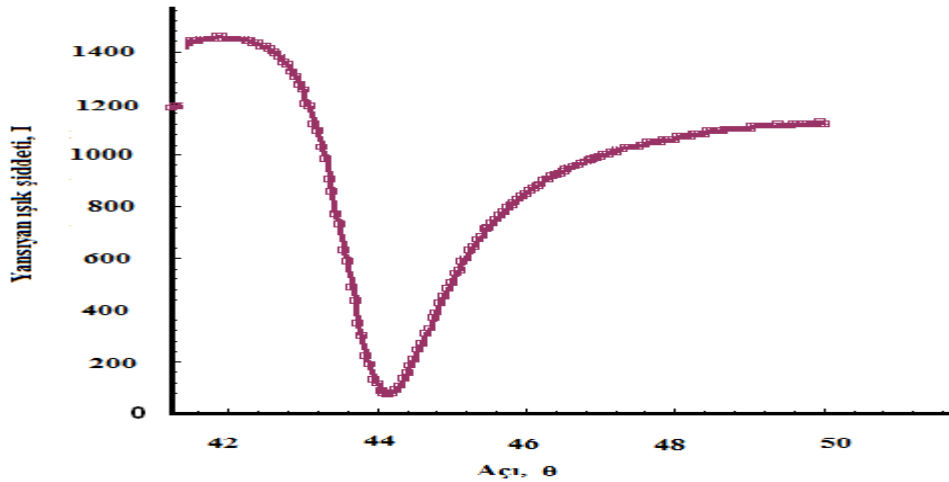


Şekil 6.6: Altın yüzeyin SPR eğrisi.

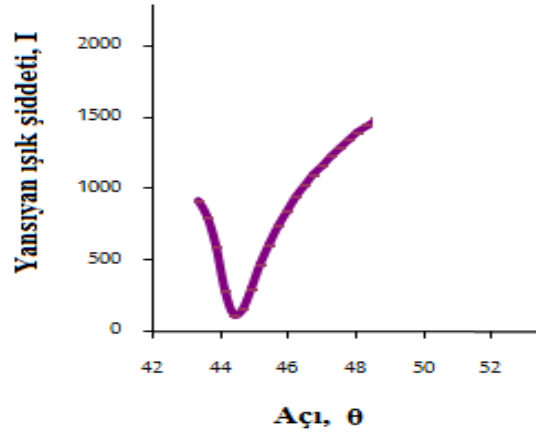


Şekil 6.7: Altın kaplı yüzeye DHN5 maddesi kaplandıktan sonraki SPR eğrisi.

Şekil 6.8’de DHN6 maddesinin kaplanması için kullanılacak altın kaplı cam yüzeyin SPR eğrisi gösterilmiştir. DHN6 maddesinin bu katı yüzey üzerine transfer edilmesi sonucu elde edilen SPR eğrisine ait grafik Şekil 6.9’da verilmiştir. Bu iki grafik karşılaştırıldığında altın yüzey üzerine DHN6 maddesi kaplandıktan sonra yatay düzlemde SPR eğrisinin açı değerlerinin arttığı görülür. Bu değerlerin artmasının nedeni altın kaplı cam yüzey üzerine DHN6 maddesinin transferinin olduğunu ve film üretiminin katı yüzey üzerine gerçekleştirildiğini ifade eder. Ayrıca grafiğin bu değerlerinin artmış olması ince filmin kırılma indisinin ve dielektrik sabitinin de değiştiğini gösterir.



Şekil 6.8: Altın yüzeyin SPR eğrisi.



Şekil 6.9: Altın kaplı yüzeye DHN6 maddesi kaplandıktan sonraki SPR eğrisi.

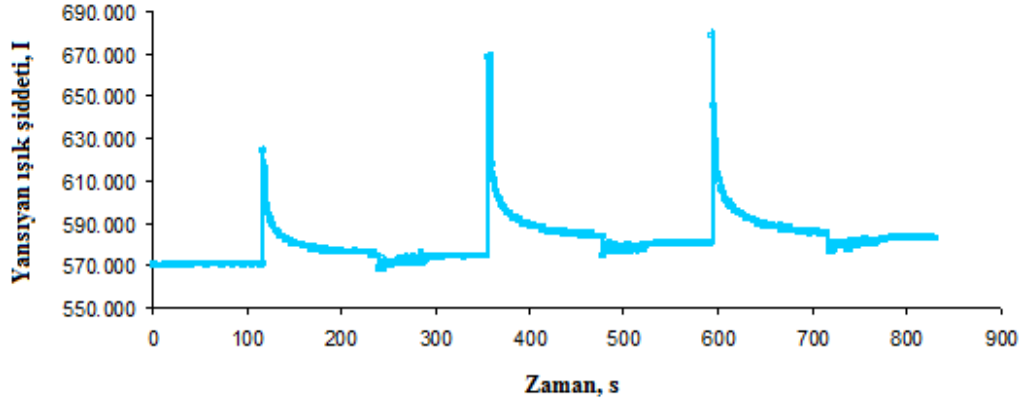
6.8 DHN5 ve DHN6 Maddelerinin SPR Sistemi ile Alınan Organik Buhar Ölçümleri

Bu çalışmada DHN5 ve DHN6 maddelerinin spin kaplama tekniğiyle altın kaplanmış katı yüzey üzerine üretilen ince filmlerin buhar etkileşimleri SPR tekniği kullanılarak yapılan kinetik çalışma ile dört farklı organik buhara (kloroform, toluen, etil alkol ve metil alkol) maruz bırakılmış ve bu buharlara karşı tepkileri incelenerek sensör özellikleri araştırılmıştır. Bölüm 4’de kinetik çalışma grafikleri teorik olarak açıklanmıştır. Elde edilen DHN5 ve DHN6 filmler, film kaplanmamış kısımları prizmaya denk gelecek şekilde index eşleyici ile sabitlenmiştir. Film kaplı dışa bakan yüzey üzerine ise dışarıdan hava almayacak şekilde filmlerin organik buharlar ile etkileşmesini sağlayacak gaz hücresi konularak SPR sisteminde yerine yerleştirildi. Bir enjektör yardımıyla gaz hücresinde gaz girişi kısmından organik buhar gönderilerek, filmler ile organik buharların etkileşmesi sağlandı. Bu işlem her bir gaz için ayrı ayrı tekrarlandı. Filmlerin buharlarla her etkileşmesi kinetik çalışma grafikleri elde edilerek incelenmiştir.

6.9 DHN5 Maddesine Ait Kinetik Çalışmalar

6.9.1 DHN5 Maddesinin Kloroform Buharı ile Etkileşmesi

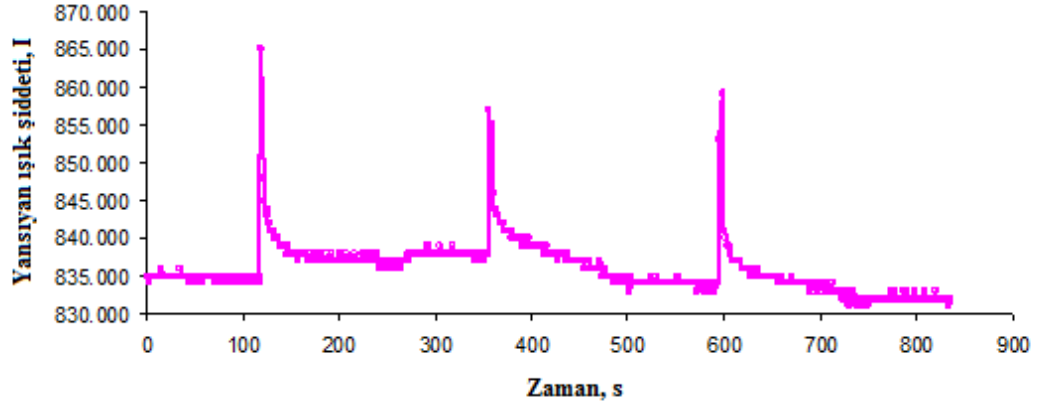
DHN5 molekülüyle üretilen ince film SPR'de yerine yerleştirildikten sonra film yüzeyinin tepkisi kuru hava ortamında alındı. Şekil 6.10'da 0 ile 120 s arasında yüzeyde hava bulunmaktadır. 120. s'de bir enjektör yardımıyla 3 ml kloroform buharı alınarak gaz hücresinden film yüzeyine gönderilmiştir. Bu saniyede kloroform buharı molekülleri ile DHN5 maddesi etkileşmeye girdiğinden yansıyan ışık şiddetinde hızlı bir artış gözlemlendi. DHN5 film yüzeyine hava/kloroform buharı işlemi üç kez tekrarlanmıştır. 120 ile 240. s'ler arasında kloroform yüzeyde yayıldığı, film ile buharın etkileşme sürecinin devam ettiği gözlemlenmiştir. 240. s'de ortama tekrar kuru hava verildi. 360. s'de ise ortama tekrar 3 ml kloroform buharı verilmiştir. Bu saniyede buhar verildiği an grafikte hızlı bir artış görülür ve 360 ile 480 s'ler arasında ortamda kloroform buharı bulunmaktadır. 480. s'de yüzeye tekrar kuru hava gönderilerek yüzeyin kloroform buharından tamamen arındırılması sağlanır. 480-600 s'ler arasında sensörün ilk durumuna döndüğü görülür. 600. s'de DHN5 maddesi tekrar 3 ml kloroforma maruz bırakılır ve yine yansıyan ışık şiddetinde hızlı bir artış meydana gelmektedir. Üçüncü kez kloroform gönderildiğinde yine grafiğin pik değerinin artmasıyla sensörün tepkisinin hızlı olduğu görülür. Bunun sonucunda DHN5 maddesiyle elde edilen sensörün kloroform buharı için hızlı tepki veren, tekrarlanabilir ve geri dönüşümlü olduğu görülmektedir.



Şekil 6.10: DHN5 maddesinin kloroform buharı ile etkileşmesi.

6.9.2 DHN5 Maddesinin Toluen Buharı ile Etkileşmesi

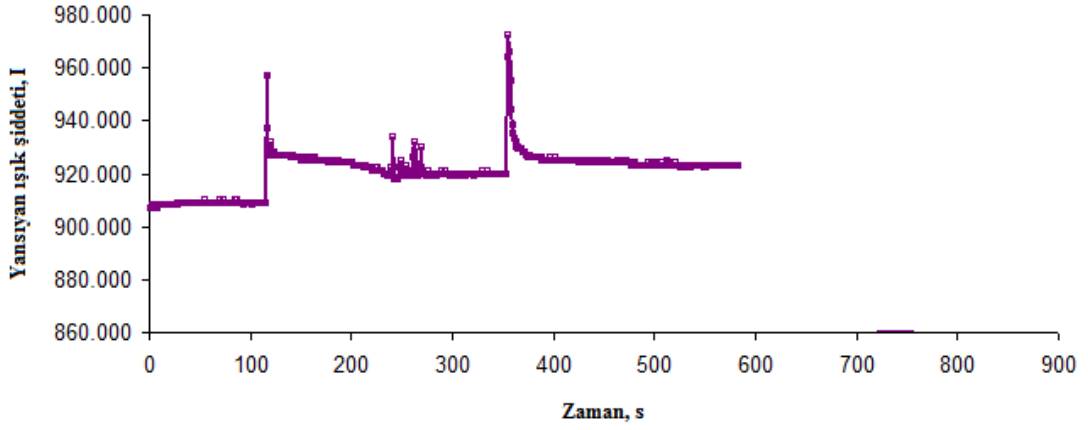
DHN5 maddesinin toluen buharı ile etkileşmesine ait kinetik çalışma grafiği Şekil 6.11’de verilmiştir. 0 ile 120 s’ler arasında yüzeye kuru hava verilmiştir. 120. s’de DHN5 maddesinin yüzeyine 3 ml toluen buharı alınarak gönderilmiştir. Bu saniyede organik buhar gönderilir gönderilmez yansıyan ışık şiddetinde bir artış meydana gelir. Bu artışın nedeni ise sensörün toluene karşı tepkisinin hızlı olduğu ve madde ile buharın etkileştiği söylenebilir. 120. ile 240. s’ler arasında buhar ile sensörün etkileşme süreci devam ederken giderek azalır. 240. s’de yüzeye hava gönderilerek yüzeyin toluenden tamamen arındırılması sağlanmış ve tepkinin eski haline döndüğü görülmüştür. Bu işlem 360. ve 600. s’de DHN5 sensör yüzeyine 3 ml’lik toluen buharları, 480. ve 720. s’de hava gönderilerek iki kez daha tekrarlanmıştır. İşlemlerin tamamlanmasıyla DHN5 ile üretilen sensörün toluen organik buharına karşı hızlı tepki verdiği görülmektedir.



Şekil 6.11: DHN5 maddesinin toluen buharı ile etkileşmesi.

6.9.3 DHN5 Maddesinin Metil Alkol Buharı ile Etkileşmesi

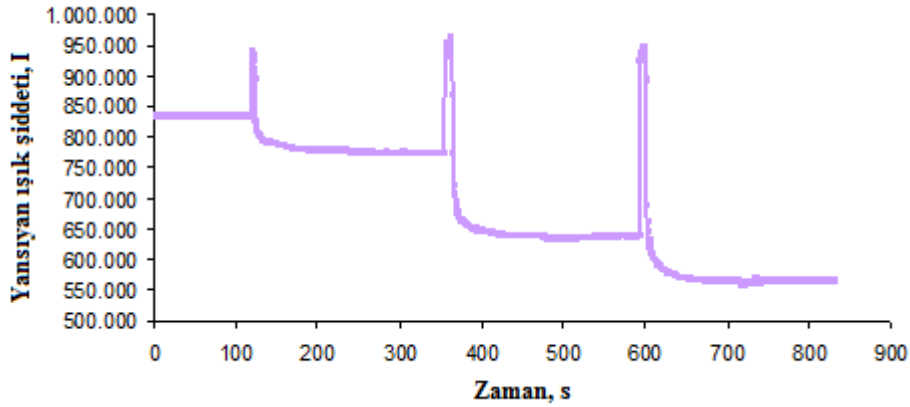
Şekil 6.12’de DHN5 filmi ile metil alkol (metanol) buharı arasındaki etkileşmeye ait grafik verilmiştir. 0-120. s’ler arasında ortamda hava molekülleri bulunmaktadır. 120. s’de DHN5 sensör yüzeyi 3 ml metil alkol buharına maruz bırakılmıştır ve yansıyan ışık şiddetinde artış gözlenmiştir. 120 ile 240 s arasında yüzeyde metil alkol bulunmaktadır. 240. s’de yüzeye tekrar hava verildiğinde yansıyan ışık şiddetinin değeri tam olarak eski haline dönmediği gözlenmiştir. 240 ile 360. s’ler arasında ortamda hava vardır ve 360. s’de tekrar 3 ml metil alkol buharı verildiğinde yine grafikte bir artış olduğu görülmektedir. Ancak 360. s’den sonra sensörün metil alkol buharına karşı geri dönüşümü 120. s’de buhar verildikten sonraki değerine ulaşamamıştır. Bundan dolayı DHN5 maddesinin metil alkol buharına karşı tepkisinin geri dönüşümü iyi değildir.



Şekil 6.12: DHN5 maddesinin metil alkol buharı ile etkileşmesi.

6.9.4 DHN5 Maddesinin Etil Alkol Buharı ile Etkileşmesi

Şekil 6.13'de DHN5 maddesiyle etil alkol (etanol) buharının etkileşmesi sonucu elde edilen kinetik çalışma grafiğidir. DHN5 sensör yüzeyine üç kez 3 ml etil alkol buharı gönderildiğinde sensörde farklı tepkilere neden olmuştur. Şekil 6.13'deki grafiğe bakıldığında sırasıyla 120. s'de, 360. s'de ve 600. s'lerdeki yansıyan ışık şiddeti değişimleri birbirinden farklıdır. Ayrıca grafik incelendiğinde DHN5 maddesi ile etil alkol buharının etkileşme süresinin çok kısa olduğu görülür. Sonuç olarak DHN5 moleküle elde edilen sensörün etil alkol buharı tespitinde kullanılması çok uygun değildir.



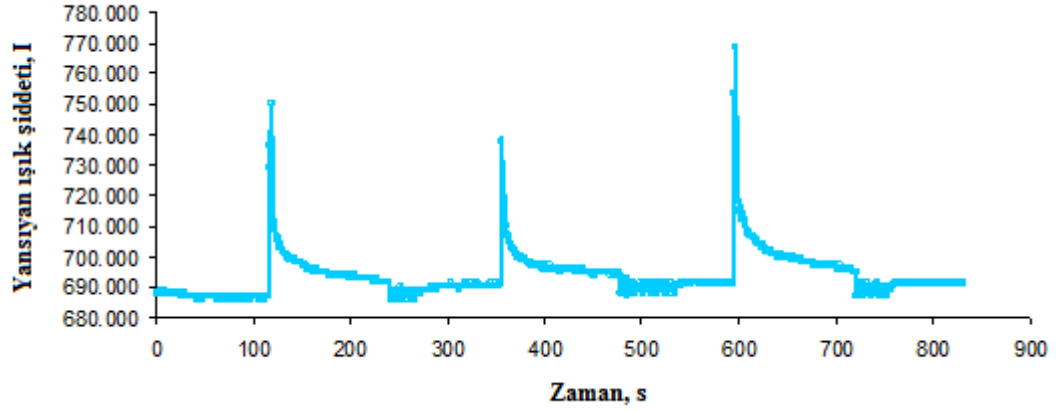
Şekil 6.13: DHN5 maddesinin etil alkol buharı ile etkileşmesi.

6.10 DHN6 Maddesine Ait Kinetik Çalışmalar

Spin kaplama tekniğiyle altın kaplanmış cam yüzey üzerine DHN6 molekülünden elde edilen ince filmin organik buharlara karşı tepkisinin incelenmesi için Bölüm 6.8'de anlatıldığı gibi gerçekleştirilmiştir. DHN6 filmi SPR sistemi kullanılarak kloroform, toluen, etil alkol ve metil alkol buharlarıyla etkileşmesi sağlanarak kinetik grafikleri elde edilmiş ve bu buharlara karşı sensör özellikleri araştırılmıştır.

6.10.1 DHN6 Maddesinin Kloroform Buharı ile Etkileşmesi

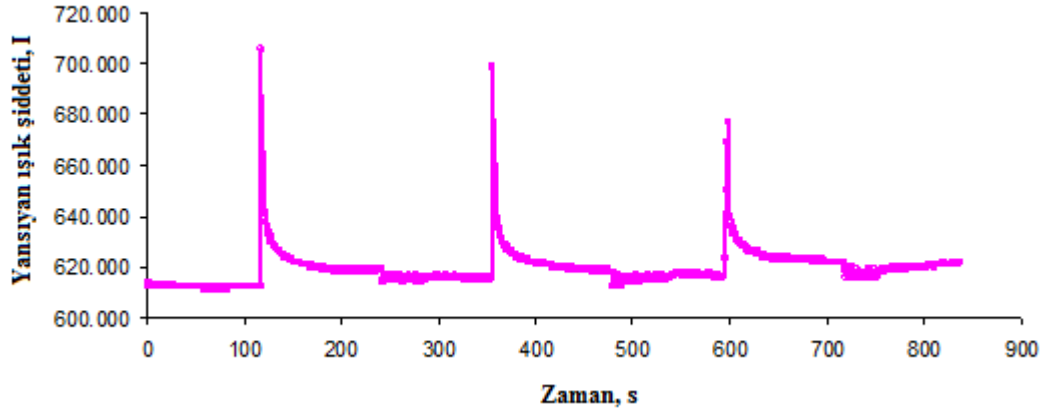
Üretilen DHN6 filmi SPR sisteminde yerine konulduktan sonra yüzeye temiz hava gönderildi. 120. s'de bir enjektör yardımıyla 3 ml kloroform buharı alınarak gaz hücresinde bulunan boşluklardan film yüzeyine gönderilerek etkileşmeleri sağlanmıştır. 120. s'de kloroform gönderiliğinde grafikte (Şekil 6.14) hızlı bir artış meydana gelmektedir. Bu durum DHN6 maddesiyle kloroformun etkileşmeye başladığını ifade eder. 120 ile 240 s arasında ortamda kloroform buharı vardır. Bu süre zarfında kloroform yüzeyde yayılarak veya içeri difüz ederek etkileşmeye başlamıştır. 250. s'de yüzeye hava verilerek kloroformdan tamamen arındırılmıştır. 360. s'de DHN6 maddesine ikinci kez 3 ml kloroform buharına maruz bırakıldığında bir artış olmuştur. 360-480. s'ler arasında kloroform bulunmaktadır. 480. s'de DHN6 sensörüne hava, 600. s'de ise tekrar kloroform gönderilmiştir. Bu çalışma sonucunda elde edilen kinetik çalışma grafiği incelendiğinde (Şekil 6.14) sensör yüzeyine kloroform buharı gönderildikten sonra yüzeye hava gönderilmesi sensörün geri dönüşümlü olduğunu ifade eder. Grafikte her bir tepkinin üç kez periyodik olarak tekrar etmiş olması da DHN6 filminin kloroform buharı için tekrarlanabilir sensör olacağını ifade etmektedir.



Şekil 6.14: DHN6 maddesinin kloroform buharı ile etkileşmesi.

6.10.2 DHN6 Maddesinin Toluen Buharı ile Etkileşmesi

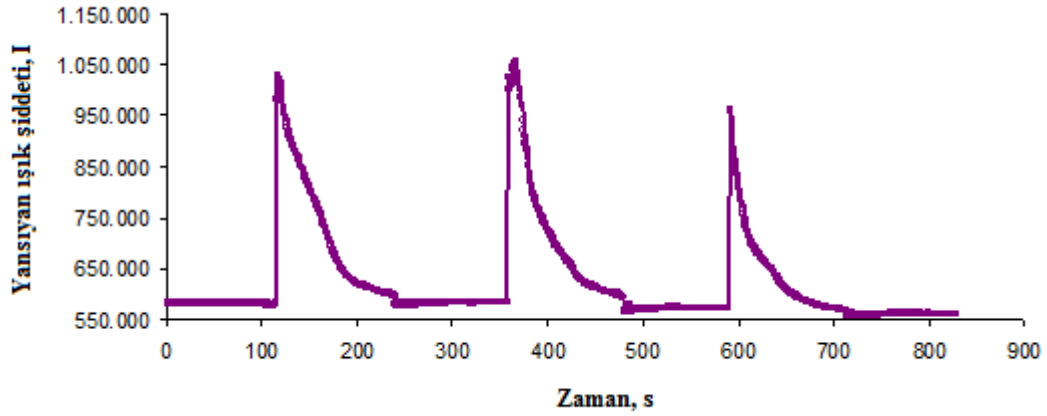
Şekil 6.15 DHN6 maddesinin toluen buharı etkileşmesi sonucu oluşan kinetik çalışma grafiğidir. 0-120. s'ler arasında ortamda hava varken 120. s'de 3 ml toluen buharı gönderilmiştir. DHN6 maddesi ile etkileşim hızlı bir artışa neden olmuştur. 240. s'de ortama hava verildiğinde ince filmin yansıyan ışık şiddeti değerinin ilk haline döndüğü gözlenmiştir. Bu da bize ince filmin geri dönüşümlü olduğunu ifade etmektedir. Toluen buharı işlemleri üç kez tekrarlanmıştır. Bu işlem basamaklarının sonunda sensörün toluen buharına karşı hızlı tepkiler verdiği görülmektedir. DHN6 maddesinin toluen için elde edilen grafik sonucunda her üç ölçüm için aynı tepkiler verdiği, grafiğin periyodik olarak üç kez tekrar ettiği görüldüğünden sensörün hızlı tepki veren, geri dönüşümlü ve tekrar kullanılabilir olduğu ifade edilebilir.



Şekil 6.15: DHN6 maddesinin toluen buharı ile etkileşmesi.

6.10.3 DHN6 Maddesinin Metil Alkol Buharı ile Etkileşmesi

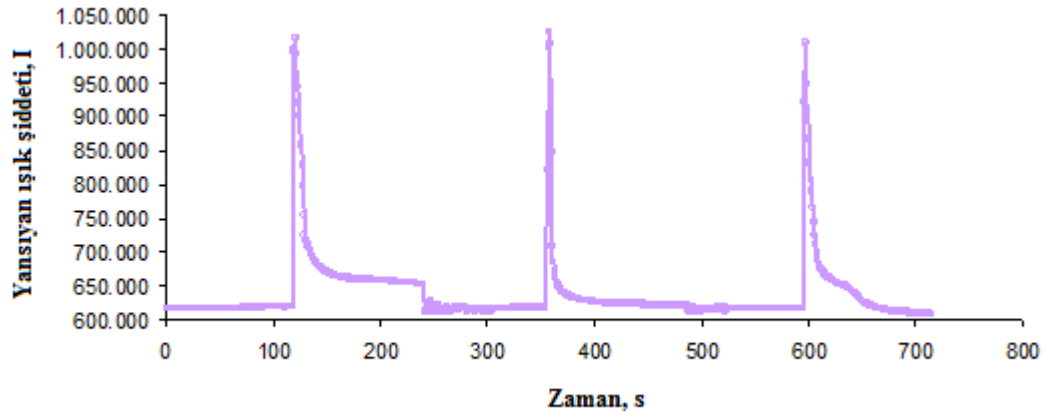
0 ile 120. s'ler arasında film yüzeyinde hava bulunmaktadır. 120. s'de metil alkol buharı (3 ml alınarak) gönderildiğinde yansıyan ışık şiddetindeki değişim Şekil 6.16'daki grafikte görülmektedir. 120 ile 240 s'ler arasında metil alkol buharı bulunmaktadır. Ancak DHN6 ile metil alkolün etkileşme sürecinin yavaş olduğu görülmüştür. Metil alkol buharı/hava işlemi üç kez tekrarlanmıştır. Bu işlem sonucunda her bir ölçüm incelendiğinde DHN6 sensörünün metil alkole karşı hızlı tepki verdiği tepkinin hızlı bir şekilde azaldığı gözlenmiştir. Bu tepki neredeyse ilk başlangıç konumuna gelmiştir. Bu durumda sensörün çok kısa bir zaman aralığında kullanılabileceği uzun süreli kararlı bir sensör olmadığı sonucuna varılmıştır.



Şekil 6.16: DHN6 maddesinin metil alkol buharı ile etkileşmesi.

6.10.4 DHN6 Maddesinin Etil Alkol Buharı ile Etkileşmesi

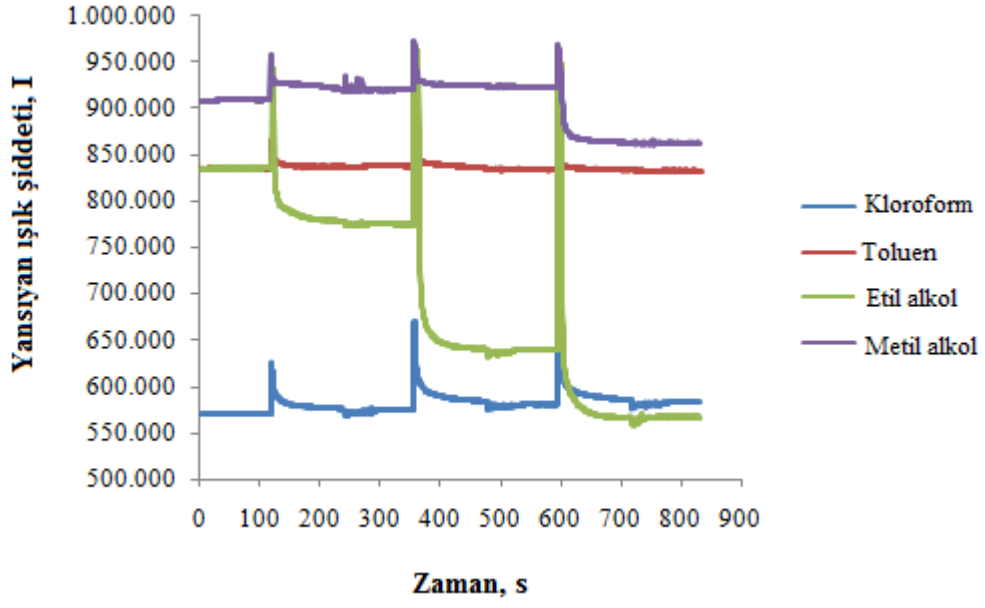
Şekil 6.17’de DHN6 ince filmi ile etil alkol buharının etkileşmesi verilmiştir. Diğer organik buhar ölçümlerinde olduğu gibi sensörün bu buhara karşı tepkisi üç kez incelenmiştir. Kinetik çalışma grafiği incelendiğinde 120, 360, ve 600 s’lerde etil alkol buharı ile karşılaşan DHN6 maddesi bu saniyelerin hepsinde tepkileri aynı ve hızlı olmuştur. Ancak DHN6 maddesiyle etil alkolün etkileşme süreci her ölçümde aynı olmamıştır. 120-240, 360-480 ve 600-720 s’ler arasında sensör ile organik buharın etkileşme sürecine dikkat edildiğinde, geri dönüşümünün giderek azaldığı görülmektedir. Sonuç olarak grafiğin her üç ölçüm için periyodik olarak tekrar etmemesi bu buhar için kullanılmasının uygun olamayacağını belirtir. DHN6 maddesi etil alkol sensörü olarak kullanılmak istendiğinde tek kullanımlık olacağının yorumu yapılabilir.



Şekil 6.17: DHN6 maddesinin etil alkol buharı ile etkileşmesi.

6.11 DHN5 Maddesinin Organik Buharlara Karşı Tepkisinin İncelenmesi

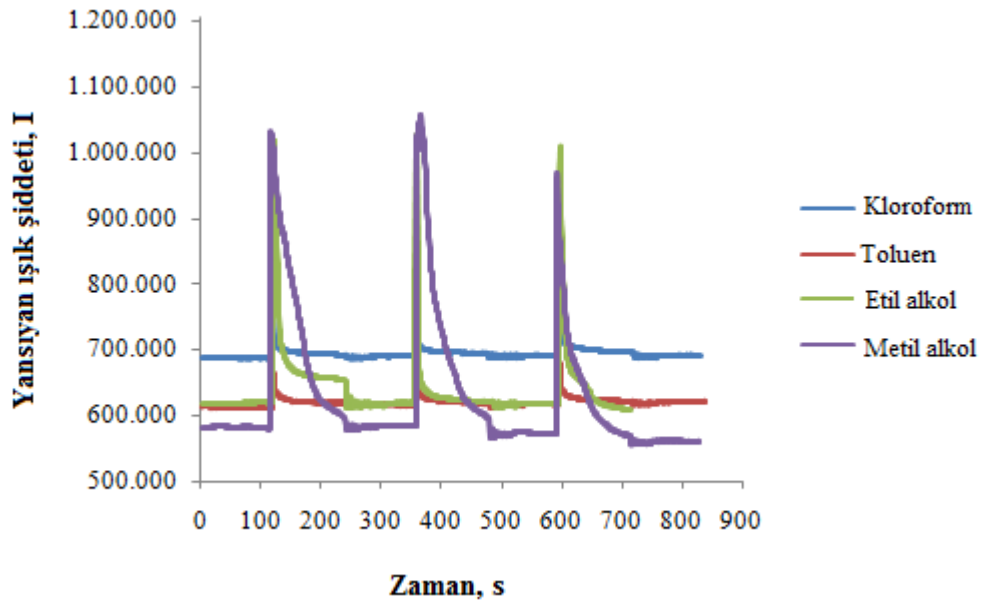
DHN5 molekülünden üretilen sensörün Şekil 6.18’de tepkisi ölçülmek üzere kullanılan dört farklı organik buhar ile etkileşimi gösterilmektedir. Kloroform, toluen, etil alkol ve metil alkol buharları ile etkileşimi sonucu elde edilen grafik incelendiğinde DHN5 sensörünün en iyi kloroform buharına tepki verdiği görülmektedir. DHN5 maddesini sensör olarak kullanmak istediğimizde kloroform buharına karşı tepkisinin hızlı, geri dönüşümlü, tekrarlanabilir ve seçici olacağı evlerde ve iş yerlerinde kullanılabilme potansiyeline sahip olacağı şeklinde değerlendirilebilir.



Şekil 6.18: DHN5 maddesinin kullanılan buharlara karşı tepkisi.

6.12 DHN6 Maddesinin Organik Buharlara Karşı Tepkisinin İncelenmesi

DHN6 molekülünden elde edilen sensörün dört farklı organik buhara karşı tepkileri Şekil 6.19'da verilmiştir. İdeal bir gaz sensörün sahip olması gereken en önemli özelliklerden birisi seçici olmasıdır. Kloroform, toluen, etil alkol ve metil alkol buharları ile etkileşimleri incelendiğinde DHN6 maddesinin kloroform, toluen ve etil alkol buharlarına karşı seçici bir sensör olarak kullanılmasının uygun olmadığı gözlenmiştir. Metil alkol buharı ile DHN6 filmi etkileştikten sonra geri dönüşümü yavaş olduğu görülmüştür.



Şekil 6.19: DHN6 maddesinin kullanılan buharlara karşı tepkisi.

7. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında, spin kaplama ince film üretim tekniği kullanılarak ilk defa sentezlenmiş para aminobenzoik asit ve para hidrazinobenzoik asit moleküllerinin türevleri olan DHN5 ve DHN6 kod isimleri verilen maddelerden ince filmler üretilmiştir. Altın kaplanmış cam yüzeyler üzerine kaplanan bu maddeler SPR sistemiyle sensör özellikleri araştırılmıştır.

DHN5 maddesinden film üretilmeden önce uygun çözücülerde çözüldükten sonra spin kaplama sistemi kullanılarak altın yüzey üzerine kaplanmıştır. Elde edilen bu ince film SPR sistemi yardımıyla dört farklı organik buhara (kloroform, toluen, etil alkol ve metil alkol) maruz bırakılarak sensör özellikleri incelenmiştir. DHN5 maddesinden üretilen sensörün kloroform, toluen, etil alkol ve metil alkol buharlarının yüzeye her gönderilişi için tepki süresi ve yansıyan ışık şiddetleri hesaplanmıştır. Tablo 7.1’de DHN5 maddesinin bu buharlara karşı elde edilen kinetik grafiklerin analizleri sonucu verilmiştir.

Tablo 7.1: DHN5 maddesinin kinetik ölçümlerinin analizi.

	pik	Tepki süresi	Geri dönüşüm süresi	I ₁	I ₂	$\Delta I=I_2-I_1$	Ortalama değer
Kloroform	1	1,404	4,210	570,939	577,988	7,049	8,38
	2	1,952	6,829	574,951	585,941	10,99	
	3	1,951	2,936	580,891	588,02	7,129	
Toluen	1	1,762	6,829	834,119	838,158	4,039	2,34
	2	1,371	6,829	883,8	839,98	1,98	
	3	1,804	28,292	833,96	834,99	1,03	
Etil alkol	1	1,019	2,703	775,248	779,208	3,96	4,290
	2	0,976	10,732	635,644	639,604	3,96	
	3	1,951	45,854	562,376	567,327	4,951	
Metil alkol	1	1,811	51,708	908,911	923,02	14,851	7,432
	2	1,951	12,976	919,991	924,961	4,97	
	3	1,531	69,244	864,109	861,634	2,475	

DHN5 maddesinin bu organik buharlara karşı tepki süresinin hızlı olduğu görülmüştür. DHN5 maddesinden elde edilen sensörün bu buharlardan en iyi kloroform buharına tepki verdiği görülmektedir. DHN5 maddesini sensör olarak kullanmak istediğimizde kloroform buharına karşı tepkisinin hızlı, geri dönüşümlü, tekrarlanabilir ve seçici olacağı evlerde ve iş yerlerinde kullanılabilme potansiyeli yüksek olacağı görülmektedir.

DHN6 maddesiyle ince film üretilmeden önce uygun çözücülerde çözüldükten sonra spin kaplama sistemi kullanılarak altın yüzey üzerine kaplanmıştır. Elde edilen bu ince film SPR sistemi yardımıyla dört farklı organik buhar (kloroform, toluen, etil alkol ve metil alkol) ile etkileşimi sağlanarak sensör özellikleri araştırılmıştır. DHN6 maddesinden üretilen sensörün kloroform, toluen, etil alkol ve metil alkol buharların yüzeye her gönderilişi için tepki süresi ve yansıyan ışık şiddetleri hesaplanmıştır. Tablo 7.2’de DHN6 maddesinin bu buharlara karşı elde edilen kinetik grafiklerin analizleri sonucu verilmiştir.

Tablo 7.2: DHN6 maddesinin kinetik ölçümlerinin analizi.

	pik	Tepki süresi	Geri dönüşüm süresi	I_1	I_2	$\Delta I=I_2-I_1$	Ortalama değer
Kloroform	1	1,064	4,878	686,931	695,049	8,118	6,93
	2	1,701	6,829	690,297	696,04	5,743	
	3	2,67	5,854	691,089	698,02	6,931	
Toluen	1	1,031	5,632	611,937	620,049	8,112	6,41
	2	1,146	6,124	616,009	620,049	4,04	
	3	1,861	4,902	615,933	623,02	7,087	
Etil alkol	1	1,063	12,683	619,802	659,406	39,604	24,422
	2	1,313	29,269	617,822	629,703	11,881	
	3	1,952	10,146	617,822	639,604	21,782	
Metil alkol	1	7,805	15,832	582,178	611,881	29,703	26,403
	2	14,603	2,927	574,257	607,921	33,664	
	3	2,927	12,683	560,396	576,238	15,842	

Bu organik buharlar ile etkileşimleri incelendiğinde DHN6 maddesinin kloroform, toluen ve etil alkol buharlarına karşı tepkilerinin hızlı, metil alkol buharına karşı ise tepkisinin yavaş olduğu görülmektedir. Ayrıca metil alkol

buharına karşı geri dönüşümünün yavaş olduğunu söyleyebiliriz. DHN6 maddesinin etil alkol ve metil alkol buharlarına karşı tepkileri karşılaştırıldığında etil alkol buharına daha hızlı tepki verdiği gözlenmiştir.

Bu tez çalışmasından sonra yapılabilecek çalışmalar; spin kaplama yöntemiyle DHN5 ve DHN6 molekülleri farklı dönüş hızlarında üretilerek ince filmlerin kalınlık ölçümleri, kalınlığa bağlı özellikleri incelenebilir. DHN5 ve DHN6 molekülleri ile elde edilen filmlerin çeşitli organik buharlarla etkileşimleri analiz edilerek sensör özellikleri detaylandırılabilir. SPR ile karakterize edilen DHN5 ve DHN6 ince filmleri ayrıca QCM, AFM gibi karakterizasyon teknikleriyle ya da elektrik ölçümleri alınarak elektriksel özellikleri aydınlatılabilir.

8. KAYNAKLAR

- [1] Sönmezoğlu, S., Koç, M., Akin, S., “İnce film üretim teknikleri”, *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 28 (5), 389-401, (2012)
- [2] Sahu, N., Parijia, B., Panigrahi S. “Fundamental Understanding and Modeling of Spin Coating Process: A Review”, *Indian J. Phys*, 83 (4), 493-502, (2009)
- [3] Washo, B.D., “Rheology and Modeling of the Spin Coating Process”, *Browse Journals*, 21 (2), 190-198,(1977)
- [4] Ye, J.J., Umemura, K., Ishikawa M., Kuroda R., “Atomic force microscopy of DNA molecules stretched by spin-coating technique”, *Analytical Biochemistry*, 281, 21-25,(2000)
- [5] Grotenhuis, E.T., Kemp W.J.W.V.D., Blok, J.G., Miltenburg, J.C.V., Eerden, J.P.V.D., “Scannig force microscopy of cholesterol multilayers prepared with the spin-coating technique”, *Colloids and Surfaces B: Biointerface*, 6 (3), 209-218, (1996)
- [6] Tuğluoğlu N., Barış B., Gürel, H., Karadeniz, S., Yüksel, Ö. M., “Investigation of optical band gap and device parameters of rubrene thin film prepared using spin coating technique”, *Journal of Alloys and Compounds*, 582, 696-702, (2014)
- [7] Wang, B., Zuo, X., Wu, Y.Q., Chen, Z.M., “Preparation, charecterization and gas sensing properties of lead tetra-(tert-butyl)-5,10,15,20-tetraazoporphyrin spin-coating films”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 125 (1), 268-273, (2007)

- [8] Eskandari, A., Sangpour, P., Vaezi, M.R., “Hydrophilic CuO₂ nanostructured thin films prepared by facile spin coating method: Investigation of surface energy and roughness”, *Materials Chemistry and Physics*, 147, 1204-1209, (2014)
- [9] Dahman, H., Rabaoui, S., Alyamani A., El Mir, L., “Structural, morphological and optical properties of Cu₂SnS₃ thin film synthesized by spin coating technique”, *Vacuum*, 101, 208-211, (2014)
- [10] Zhao, J., Jiang, S., Wang, Q., Liu, X., Ji, X., Jiang, B., “Effects of molecular weight, solvent and substrate on the dewetting morphology of polystyrene films”, *Applied Surface Science*, 236 (1-4), 131-140, (2004)
- [11] Ogi, T., Lopez, L. B. M., Iskandar, F., Okuyama, K., “Fabrication of a large area monolayer of silica particles on a sapphire substrate by a spin coating method”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 297 (1-3), 71-78, (2007)
- [12] Sirinivasan, G., Gopalakrishnan N., Kesavamoorthy, R., Kumar, J., “Influence of post-deposition annealing on the structural and optical properties of ZnO thin films prepared by sol-gel and spin-coating method”, *Superlattices and Microstructures*, 43 (2), 112-119, (2008)
- [13] Kamaruddin, S.A., Chan K.Y., Yow, H.K., Sahdan, M.Z., Saim. H., Knipp, D., “Zinc oxide films prepared by sol-gel spin coating technique”, *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 104 (1), 263-268, (2011)
- [14] Heredia, E., Bojorge, C., Casanova, J., Canepa, H., Craievich, A., Kellermann, G., “Nanostructured ZnO thin films prepared by sol-gel spin coating”, *Applied Surface Science*, 317, 19-25, (2014)
- [15] Mahroug, A., Baudjadar, S., Hamrit, S., Guerbous, L., “Structural, optical and photocurrent properties of undoped and Al-doped ZnO thin films deposited by sol-gel spin coating technique”, *Materials Letters*, 134, 248-251, (2014)

- [16] Chung, W.Y., Sakai, G., Shimano, K., Miura, N., Lee, D.D., Yamazoe, N., "Preparation of indium oxide thin film by spin-coating method and its gas-sensing properties", *Sensors and Actuators B:Chemical*, 46 (2), 139-145, (1998)
- [17] Chung, W.Y., Sakai, G., Shimano, K., Miura, N., Lee, D.D., Yamazoe, N., "Spin-coated indium oxide thin film on alumina and silicon substrates and their gas sensing properties", *Sensors and Actuators B:Chemical*, 65 (1-3), 312-315, (2000)
- [18] Kho, J.G., Moon, K.T., Kim, J.H., Kim, D.P., "Properties of boron nitride (BN) films produced by the spin-coating process of polyborazine", *Journal of the American Ceramic Society*, 83 (11), 2681-2683, (2004)
- [19] Fallah, M., Meymian, M.R.Z., Rahimi, R., Rabbani, M., "Effect of annealing treatment on electrical and optical properties of Nb doped TiO₂ thin films as a TCO prepared by sol-gel spin coating method", *Applied Surface Science*, 316, 456-462, (2014)
- [20] Daughton, W.J., Givens, F.L., "An Investigation of the Thickness Variation of Spun - on Thin Films Commonly Associated with the Semiconductor Industry", *Journal of the Electrochemical Society*, 129 (1), 173- 179, (1982)
- [21] Schubert, D.W., "Spin coating as a method for polymer molecular weight determination", *Polymer Bulletin*, 38, 177-184, (1997)
- [22] Schubert, D.W., Dunkel, T., "Spin coating from a molecular point of view: its concentration regimes, influence of molar mass and distribution", *Materials Research Innovations*, 7 (5), 314-321, (2003)
- [23] Wu, L., "Thermal effects on liquid film dynamic in spin coating", *Sensors and Actuators B: Physical*, 134 (1), 140-145, (2006)
- [24] Hassan, A.K., Nabok, A.V., Ray, A.K., Lucke, A., Smith, K., Stirling, C.J.M., Davis, F., "The films of calix-4-resorcinare 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, (2000)

[25] Xu, H., Yan, W., Tang, C.L., “A novel method to prepare metal oxide electrode: spin-coating with thermal decomposition”, *Chinese Chemical Letters*, 22 (3), 354-357, (2010).

[26] Evyapan, M., “Organik gaz sensör maddelerinin Langmuir-Blodgett ince film tekniği ile incelenmesi” Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü, Balıkesir (2005)

[27] C.P.L. Rubinger, R.L. Moreira , L.A. Cury, G.N. Fontes, B.R.A. Neves, A. Meneguzzi, C.A. Ferreira “Langmuir–Blodgett and Langmuir–Schaefer films of poly (5-amino-1-naphthol) conjugated polymer”, *Applied Surface Science*, 253, 543-548, (2006)

[28] Babür.G., “Sol-jel yöntemiyle elde edilen bor katkılı ZnO ince filmlerin yapısal, optiksel ve elektriksel özelliklerinin incelenmesi”, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Proje No:2011/37, Tokat, (2013)

[29] Karaçalı i., “Spin Kaplama Yöntemi ile Benzocyclobutene (BCB 4022-35) Polimer İnce Filmlerin Üretimi ve Karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İleri Teknojiler, Ankara (2010)

[30] Özbek, Z., “Organik İnce Filmlerin Gaz Sensör Karakterizasyonu ve Kinetik Mekanizmalarının İncelenmesi”, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü, Balıkesir (2011)

[31] Ertek, Ö., “Spin Kaplama Yöntemiyle Üretilmiş ZnO İnce Filmlerin Sıcaklığa Bağlı Optik Özelliklerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü, Sakarya (2011).

[32] Şenel, M., “In₂O₃ Yarıiletken Filminin Döndürerek Kaplama Yöntemiyle Elde Edilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilimdalı (2013)

[33] Büyükköroğlu, A.Y., “Sol Jel Spin Kaplama Metodu ile Elde Edilen SnO₂ Filmlerinin Optik ve Yapısal Özellikleri”, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı (2010)

[34] Şen, S., “Seçilmiş Organik Malzemelerin İnce Film ve Organik Buhar Sensörü Özelliklerinin İncelenmesi”, Doktora Tezi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Çanakkale, (2008)

[35] www.utdallas.edu/~CEEspinner/SpinTheory., (08.03.2015)

[36] Battal A., Tatar D., Koçyiğit A., Düzgün B., “Comparison Effect of Spin Speeds and Substrate Layers On Properties Of Doubly Doped Tin Oxide Thin Films Prepared By Sol-Gel Spin Coating Method”, *Journal of Ovonic Research*, 10 (2), 23-24, (2014)

[37] Nabok, A., “Organic and Inorganic Nanostructure”, Artech House, Incorporated, Norwood, MA, USA (2005)

[38] Luurtsema, A.G., “Spin Coating for Rectangular Substrates” The Department of Electrical Engineering and Computer Sciences University of California, Berkeley (1997)

[39] Üzmez, Ö.Ö., “Atmosferik Uçucu Organik Bileşiklerin Ölçümü İçin Pasif Örnekleyici Geliştirilmesi ve Kullanımı”, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, (2013)

[40] Menteşe, S., Güllü, G., Organik Bileşiklerin Farklı İç Ortamlardaki Seviyeleri, IX. Ulusal Tesisat Mühendisliği Kongresi, (2009)

[41] Bayır, S., “Dış Ortam Havasındaki Uçucu Organik Bileşiklerin Uzun Süreli Pasif Örnekleme Yöntemi ile İzlenebilirliğinin Değerlendirilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Gebze, (2013)

[42] Özdemir, G., “Dilovası Bölgesindeki Uçucu Organik Bileşiklerin Zaman ve Konuma Bağlı Değişiminin Pasif Örnekleme Metodu ile İzlenmesi ve Dağılım Haritalarının Oluşturulması”, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Gebze, (2013)

[43] Yurtseven, E., “İki Farklı Coğrafi Bölgedeki İlköğretim Okullarında İç Ortam Havasının İnsan Sağlığına Etkileri Yönünden Değerlendirilmesi”, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Halk Sağlığı Anabilim Dalı, İstanbul (2007)

[44] Evyapan, M., “Bor İçerikli Langmuir-Blodgett İnce Filmlerin Elektrik Özelliklerinin ve Organik Buharlara Karşı Duyarlılıklarının İncelenmesi”, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Balıkesir (2012)

[45] <https://tr.wikipedia.org/wiki/Kloroform>, (16.03.2015)

[46] <http://kimyaca.com/kloroformun-kullanim-alanlari/>, (16.03.2015)

[47] <http://kimyaca.com/kloroformun-insanlar-ve-hayvanlar-uzerindeki-etkileri/>, (16.03.2015)

[48] <https://tr.wikipedia.org/wiki/Toluen>, (16.03.2015)

[49] <http://www.kimyasanal.com/konugoster.php?a=yy1e1750qw>, (30.03.2015)

[50] <https://tr.wikipedia.org/wiki/Metanol>, (03.04.2015)

[51] teknolojimoli.com/metil-alkol/, (03.04.2015)

[52] <http://www.mustafaaltinisik.org.uk/89-1-02.pdf>, (20.04.2015)

- [53] MEGEP (Mesleki Eğitim ve Öğretim Sisteminin Güçlendirilmesi Projesi), Kimya Teknolojisi, Alkoller ve Eterler, Ankara, (2008)
- [54] Elgün, A., “Alkollü içkiler ve gıdalarda alkol” *1.Ulusal Helal ve Sağlıklı Gıda Kongresi*, Ankara, (2011)
- [55] <https://tr.wikipedia.org/wiki/Etanol>, (23.04.2015)
- [56] <http://themummy.blogspot.com.tr/2008/03/etanol.html>, (23.04.2015)
- [57] Açıkbaş, Y., “Perilendiimid türevlerinin organik buharlara karşı duyarlılıklarının incelenmesi” Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü, Balıkesir (2012)
- [58] Chyou, J. J., Chu, C. S., Shih, Z. H., Lin, C. Y., Huang, K. T., Chen, S. J., Shu, S.F., “High efficiency electro-optic polymer light modulator based on waveguide-coupled surface plasmon resonance”, *Plasmonics: Metallic Nanostructures and Their Optical Properties*, doi:10/1117/12.505525, (2003)
- [59] <http://www.bilgi.anadolu.edu.tr/eKitap/KIM202U.pdf>, (10.05.2015)
- [60] Çapan, İ., “Kendiliğinden yığılma ve dönel kaplama yöntemleri ile üretilen organik ince filmlerin gaz algılayıcı özelliklerinin belirlenmesi” Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü, Balıkesir (2008)
- [61] Yang, D., Lu, H.H., Chen, B., Lin, C.W., “Surface Plasmon Resonance of SnO₂/Au Bi-layer Films for Gas Sensing Applications”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 145 (2), 832-838, (2010)
- [62] Herminjard, S., Sirigu, L., Herzig, P., Studemann, E., Crottini, A., Pellaux, J., Gresch, T., Fischer, M., Faist, J., “Surface Plasmon Resonance sensor showing enhanced sensitivity for CO₂ detection in the mid-infrared range”, *Optics Express*, 17 (1), (2009)

- [63] Mendoza, J.G., Padilla, A., Toxqui, C., Zaca, P., Villegas, O., Chavez F., “Optical Fiber Sensor Based on Localized Surface Plasmon Resonance Using Silver Nanoparticles Photodeposited on the Optical Fiber End”, *Sensors*, 14, 18701-18710, (2014)
- [64] Besenicar, M., Macek, P., Lakey, J.H., Anderluh, G., “Surface plasmon resonance in protein–membrane interactions”, *Chem Phys Lipids*, 141 (1-2), 169-78, (2006)
- [65] Akbudak, S., “Yüzey plazmon rezonans (SPR) biyosensörleri” *Nanobülten*, 5-9, (2013)
- [66] Nedelkov, D., Nelson, R., “Surface plasmon resonance mass spectrometry: recent progress and outlooks”, *Trends in Biotechnology*, 21 (7), 301-305, (2003)
- [67] Şener, G., “Nanopartiküllerle duyarlılığı artırılmış yüzey plazmon rezonans biyosensörlerin hazırlanması” Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Nanoteknoloji ve Nanotıp Anabilim Dalı, Ankara (2009)
- [68] <http://w3.balikesir.edu.tr/~rcapan/SPR.htm>, (21.01.2015)
- [69] Açıkbaz Y., Çapan R., Erdoğan M., Yükrük F., “Characterization of 1,7-Dibromono-N,N'-(bicyclohexyl)-3,4:9,10-perylene diimide material Langmuir-Blodgett film for organic vapor sensing application”, *Applied Surface Science*, 350, 135-141, (2015)
- [70] Banerji, S., Peng, W., Kim, Y. C., Menegazzo, N. and Booksh, K. S., “Evaluation of polymer coatings for ammonia vapor sensing with surface plasmon resonance spectroscopy”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 147 (1), 255-262, (2010)

- [71] Manera, M.G., Fereiro-Vila E., Garcia-Martin, J.M., Cebollada, A., Garcia-Martin A., Giancane G., Valli L., Rella R., “Enhanced magneto-optical SPR platform for amine sensing based on Zn porphyrin dimers”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 182, 232-238, (2012)
- [72] Özbek, Z., Erdoğan M., Çapan R., “Swelling behavior of pyrene-labelled polystyrene LB thin film exposed to various volatile organic vapors”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 196, 328-335, (2014)
- [73] Mishra K. S., Rani S., Gupta D. B., “Surface plasmon resonance based fiber optic hydrogen sulphide gas sensor utilizing nickel oxide doped ITO thin film”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 195, 215-222, (2014)
- [74] Hassan A.K., Goy C., Nabok A.V., “Interaction of volatile organic vapours with azo-calix[4]-resorcinarene and poly(9-vinylcarbazole) thin films using SPR measurements”, *Thin Solid Films*, 516 (24), 9006-9011, (2007)
- [75] Manere M.G., Leo G., Curri M.L., Cozzoli P.D., Rella R., Siciliano P., Agostiano A., Vasonelli L., “Investigation on alcohol vapours/TiO₂ nanocrystal thin films interaction by SPR technique for sensing application”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 100 (1-2), 75-80, (2004)
- [76] Feresenbet, E. B., Dalcanale, E., Dulcey, C. and Shenoy, D. K., “Optical sensing of the selective interaction of aromatic vapors with cavitands”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 97 (2-3), 211-220, (2004)
- [77] Çapan, R., Göktaş, H., Özbek Z., Şen, S., Özen, M.E., Davis F., “Langmuir-Blodgett thin film for chloroform detection”, *Applied Surface Science*, 350, 129-134, (2015)

- [78] Beck, U., Hertwig A., Kormunda M., Krause A., Krüger H., Lohse V., Nooke A., Pavlik J., Steinbach J., “SPR enhanced ellipsometric gas monitoring on thin iron doped tin oxide layers”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 160 (1), 609-615, (2011)
- [79] Rooney, J. and Hall, E. A. H., “Designing a curved surface YPR device”, *Sensors and Actuators B*, 114, 804-811, (2006).
- [80] Basova, T., Tsargorodskaya A., Nabok A., Hassan A.K., Gürek A.G., Gümüş, G., Ahsen, V., “Investigation of gas-sensing properties of copper phthalocyanine films”, *Materials Science and Engineering:C*, 29 (3), 814-818, (2008)
- [81] Hassan, A.K., Nabok, A.V., Ray, A.K., Kioussis, G., “The interaction of ozone with polyphenylsulfide thin films studied by ellipsometry and SPR”, *Materials Science and Engineering:C*, 22 (2), 197-200, (2002)
- [82] Erdoğan, M., Çapan, İ., Tarimci, Ç., Hassan, A.K., “Modeling of vapor sorption in polymeric film studied by surface plasmon resonance spectroscopy”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 323 (2), 235-241, (2008)
- [83] Aliwi, S.M., Hassan, A.K., “Interaction of thin films of hydroxo-oxobis(8-quinolyloxo) vanadium (V) with ammonia vapour”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 133 (2), 521-525, (2008)
- [84] Gientka, I., Gut, K., Duszkiwicz-Reinhard, W., “Role of *P*-aminobenzoic acid (PABA) in modeling Selected properties of bakery yeast”, *Acta scientiarum polonorum*, 8 (2), 41-51, (2009)
- [85] Cascaval, D., Galaction, A.I., Kloetzer, L., “Mathematical modeling of *p*-aminobenzoic acid reactive extraction without and with phase modifier”, *Romanian Biotechnological Letters*, 15 (2), 5146-5153, (2010)

- [86] Mirzaei, M., Khayat, M., Saeidi, A., “Determination of para-aminobenzoic acid (PABA) in B-complex tablets using the Multivariate Curve Resolution-Alternating Least Squares (MCR-ALS) method”, *Scientia Iranica*, 19 (3), 561-564, (2011)
- [87] Tekin, S., “Platin elektrot yüzeylerine tutturulmuş organik moleküllerin elektrokimyasal tekniklerle pKa değerlerinin tayini”, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Ankara (2008)
- [88] Yan, B., Zhang H., Wang, S., Ni, J., “Luminescence properties of rare-earth (Eu^{3+} and Tb^{3+}) complexes with paraaminobenzoic acid and 1,10-phenanthroline incorporated into a silica matrix by sol-gel method”, *Materials Research Bulletin*, 33 (10), 1517-1525, (1998)
- [89] Yan, B., Fang, Y., Zhao, X., Liang, L., “A comparative study on the adsorption behaviors of PABA in the silver nano-particles”, *Journal of Molecular Structure*, 1074, 660-665, (2014)
- [90] Fedotova, M.V., Kruchinin, S.E., “Hydration of para-aminobenzoic acid (PABA) and its anion-The view from statistical mechanics”, *Journal of Molecular Liquids*, 186 (90-97), (2013)
- [91] Harikrishna, S., Reddy, K.N., Suresh, Y., Ramakrishna, M., Sarat, M., Kishore, K., Rambabu, C., “Low-level Determination of 4-Hydrazino Benzoic Acid in Drug Substance by High Performance Liquid Chromatography/Mass Spectrometry”, *World Wide Web Publications*, 7 (2), 403-408, doi: 0973-4945, (2009)
- [92] www.trc-canada.com/detail.php?...4hydrazin, (23.03.2015)