

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



**SPİN KAPLAMA YÖNTEMİ İLE ÜRETİLEN BAKIR
KATKILI FTALOSİYANİN ORGANİK İNCE FİLMLERİNİN
GAZ ETKİLEŞİMİ VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

NUR ELMAS DURAN

BALIKESİR, HAZİRAN - 2018

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



SPİN KAPLAMAM YÖNTEMİ İLE ÜRETİLEN BAKIR
KATKILI FTALOSİYANİN ORGANİK İNCE FİLMLERİNİN
GAZ ETKİLEŞİMİ VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

NUR ELMAS DURAN

Jüri Üyeleri: Doç. Dr. İnci ÇAPAN □(Tez Danışmanı)

Prof. Dr. Matem ERDOĞAN

Prof. Dr. Asuman AYDIN

Doç. Dr. Zikriye ÖZBEK

Doç. Dr. Yaser AÇIKBAŞ

BALIKESİR, HAZİRAN - 2018

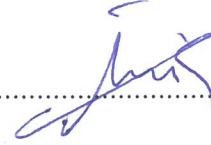
KABUL VE ONAY SAYFASI

NUR ELMAS DURAN tarafından hazırlanan "SPİN KAPLAMA YÖNTEMİ İLE ÜRETİLEN BAKIR KATKILI FTALOSİYANİN ORGANİK İNCE FİLMLERİNİN GAZ ETKİLEŞİMİ VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ" adlı tez çalışmasının savunma sınavı 28.06.2018 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

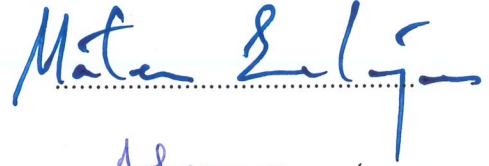
Jüri Üyeleri

İmza

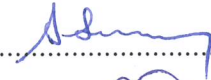
Danışman
DOÇ. DR. İNCİ ÇAPAN



Üye
PROF. DR. MATEM ERDOĞAN



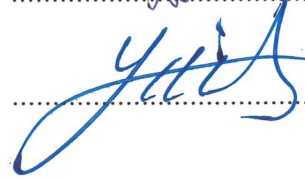
Üye
PROF. DR. ASUMAN AYDIN



Üye
DOÇ. DR. ZİKRIYE ÖZBEK



Üye
DOÇ. DR. YASER AÇIKBAŞ



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

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Prof. Dr. Necati ÖZDEMİR

.....

Bu tez çalışması TÜBİTAK-Bilim İnsanı Destek Programları Başkanlığı (BİDEB) 2211/C Yurt İçi Öncelikli Alanlar Doktora Burs Programı tarafından desteklenmiştir.

ÖZET

**SPİN KAPLAMAM YÖNTEMİ İLE ÜRETİLEN BAKIR KATKILI
FTALOSİYANİN ORGANİK İNCE FİMLERİNİN GAZ ETKİLEŞİMİ VE
OPTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ
DOKTORA TEZİ
NUR ELMAS DURAN
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI**

(TEZ DANIŞMANI: DOÇ. DR. İNCİ ÇAPAN)

BALIKESİR, HAZİRAN - 2018

Bu çalışmada incelenmek üzere Copper(II) 1,4,8,11,15,18,22,25-octabutoxy-29H,31H-phthalocyanine (CuPc I), Copper (II) 5,9,14,18,23,27,32,36-octabutoxy-2,3-naphthalocyanine (CuPc II) ve Copper(II) 2,3,9,10,16,17,23,24-octakis(octyloxy)-29H,31H-phthalocyanine (CuPc III) maddeleri seçilmiştir. Çalışmada incelenen ince filmler spin kaplama tekniği ile nano boyutlarda üretilmiştir. Üretilen ince filmlerin karakterizasyonu UV-görünür bölge spektroskopisi, yüzey plazmon rezonans (YPR) spektroskopisi, Atomik kuvvet mikroskobu (AKM) ile yapılmıştır. CuPc maddelerinin diklorometan, kloroform ve toluen gazları için uygun bir sensör maddesi olduğu belirlenerek, CuPc'lerdeki pirol halka sayısı fazlalığının gaz etkileşimlerinde olumlu bir etki oluşturduğu gözlenmiştir. Tüm CuPc ince filmler arasında en yüksek etkileşim diklorometan gazında gözlenmiştir. Bu ince filmlerin farklı dönüş hızlarında üretilmeleri sonucu elde edilen kalınlıkları, kırılma indisleri, sönüm katsayıları ile ince filmlerin diklorometan, kloroform ve toluen gazlarına maruz bırakılması nedeniyle ince filmlerin kalınlıklarında meydana gelen değişimler winspall modelleme programı yardımıyla hesaplanmıştır. Film kalınlıkları 2 nm ile 9 nm aralığında değişmektedir. Bu hesaplamalarda pirol halka sayısı daha fazla olan maddeye ait ince filmler daha kalın ve gaz etkileşimlerinde meydana gelen kalınlık değişiminin de daha büyük olduğu bulunmuştur. Çalışmada daha farklı ve daha üstün özellikler elde edebilmek için CuPc maddeleri birbiri ile 5 farklı oranda karıştırılarak spin kaplama tekniği ile ince filmler üretilmiş ve gaz etkileşim özellikleri incelenmiştir. Bu ince filmlerde pirol halka sayısı fazla ve alkil zinciri uzun olan maddelerin karışım içindeki oranının artmasıyla gaz etkileşim özelliklerinde iyileşme gözlenmiştir. Ayrıca CuPc II-CuPc III karışım ince filmlerin gaz hassasiyetlerinin aynı şartlarda üretilen CuPc II ve CuPc III ince filmlere göre daha yüksek olduğu bulunmuştur. CuPc ince filmlerin UV-görünür bölge spektrumlarından yararlanılarak geçirgenlikleri (T), absorpsiyon katsayıları (α), optiksel iletkenlikleri (σ), kırılma indisleri (n), sönüm katsayıları (k) ve bant aralıkları (E_g) hesaplanmıştır. 212 nm ve 833 nm dalga boyu aralığında kırılma indisleri 1.5- 2.5 ve sönüm katsayıları 0.1-4.5 aralığında değişmektedir. İzinli bant aralıkları CuPc I için 1.5 eV, 3 eV, CuPc II için 2.4 eV, 3.2 eV, 3.65 eV ve CuPc III için 1.55 eV, 2.55 eV, 2.9 eV olarak hesaplanmıştır.

ANAHTAR KELİMELER: Bakır Ftalosiyanın (CuPc), Spin Kaplama (SK), ince film, gaz etkileşimi, optik özellikler

ABSTRACT

INVESTIGATION OF GAS INTERACTION AND OPTICAL PROPERTIES OF COPPER PHTHALOCYANINE ORGANIC THIN FILMS PRODUCED BY SPIN COATING METHOD

PH.D THESIS

NUR ELMAS DURAN

BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

PHYSICS

(SUPERVISOR: İNCİ ÇAPAN)

(CO-SUPERVISOR:)

BALIKESİR, JUNE 2018

Copper(II) 1,4,8,11,15,18,22,25-octabutoxy-29*H*,31*H*-phthalocyanine (CuPc I), Copper (II) 5,9,14,18,23,27,32,36-octabutoxy-2,3-naphthalocyanine (CuPc II) and Copper(II) 2,3,9,10,16,17,23,24-octakis(octyloxy)-29*H*,31*H*-phthalocyanine (CuPc III) were chosen for investigation in this study. Thin films investigated in the study were produced with nano size using spin coating technique. Characterization of the produced thin films was carried out by UV-Visible Spectroscopy, Surface Plasmon Resonance Spectroscopy (SPR) and Atomic Force Microscopy (AFM). It was observed that CuPcs were a suitable sensor material for dichloromethane, chloroform and toluene gases, and that the redundancy of the number of pyrrole rings in CuPc had a positive effect on gas interactions. The highest interaction among all CuPc thin films was observed with dichloromethane gas. The changes in the thicknesses of the thin films due to the thicknesses, refractive indices and extinction coefficients of these thin films produced at different rotational speeds and exposure of the thin films to dichloromethane, chloroform and toluene gases was calculated by Winspall modeling program. Film thicknesses vary between 2 nm and 9 nm. In these calculations, it is found that the thin films belonging to the material having higher number of pyrrole rings are thicker and the thickness variation occurring in the gas interactions is also larger for these thin films. In order to obtain different and more superior properties in the study, CuPc materials were mixed with each other at 5 different ratios, thin films were produced with spin coating technique and gas interaction properties were investigated. In these thin films, the improvement of the gas interaction properties was observed when the proportion of the materials with longer pyrrole rings and longer alkyl chains in the mixture was increased. It was also found that the gas sensitivities of CuPc II-CuPc III thin films were higher than CuPc II and CuPc III thin films produced under the same conditions. The transmittance (T), absorption coefficients (α), optical conductivities (σ), refractive indices (n), extinction coefficients (k) and band gaps (E_g) of CuPc thin films were calculated by using UV-visible spectra. At wavelengths of 212 nm and 833 nm, the refractive indices vary between 1.5-2.5 and the extinction coefficients range from 0.1 to 4.5. The allowed band gaps were calculated as 1.5 eV, 3 eV for CuPc I, 2.4 eV, 3.2 eV, 3.65 eV for CuPc II and 1.55 eV, 2.55 eV, 2.9 eV for CuPc III.

KEYWORDS: Copper phthalocyanine (CuPc), Spin coating (SC), thin film, gas sensing, optical properties

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	iv
TABLO LİSTESİ.....	viii
KISALTMALAR LİSTESİ.....	ix
ÖNSÖZ.....	x
1. GİRİŞ.....	1
2. MATERYAL ve YÖNTEMLER.....	5
2.1. Kullanılan Maddeler.....	8
2.2. Spin Kaplama Yöntemi.....	12
2.3. Yüzey Plazmon Rezonans Spektroskopisi.....	14
2.4. Atomik Kuvvet Mikroskobu.....	18
2.5. Ultraviyole (Morötesi) / Görünür bölge (Visible) Moleküler Soğurma Spektroskopisi	19
3. DENEYSEL SONUÇLAR.....	25
3.1. CuPc I maddesine ait veriler.....	27
3.1.1. CuPc I Maddesinin UV-görünür Bölge Sonuçları.....	27
3.1.2. CuPc I İnce Filmlerinin AKM Sonuçları.....	29
3.1.3. CuPc I İnce Filmlerinin YPR Sonuçları.....	31
3.1.4. CuPc I İnce Filmlerinin Winspall Sonuçları.....	39
3.2. CuPc II Maddesine Ait Veriler.....	43
3.2.1. CuPc II Maddesinin UV-Görünür Bölge Sonuçları.....	43
3.2.2. CuPc II İnce Filmlerinin AKM Sonuçları	45
3.2.3. CuPc II İnce Filmlerinin YPR sonuçları.....	47
3.2.4. CuPc II İnce Filmlerinin Winspall Sonuçları.....	53
3.3. CuPc III Maddesine Ait Veriler	56
3.3.1. CuPc III Maddesinin UV-Görünür Bölge Sonuçları.....	56
3.3.2. CuPc III İnce Filmlerinin AKM Sonuçları.....	58
3.3.3. CuPc III İnce Filmlerinin YPR Sonuçları.....	59
3.3.4. CuPc III İnce Filmlerinin Winspall Sonuçları.....	65
3.4. CuPc İnce Filmlerinin YPR Sonuçlarının Karşılaştırılması.....	67
3.5. CuPc İnce Filmlerinin Optik Sonuçları.....	70
3.6. CuPc Karışımları.....	76
3.6.1. CuPc I - CuPc II Maddelerinin Karışımı ile Üretilen İnce Filmler ve Elde Edilen Bulgular.....	76
3.6.2. CuPc I - CuPc III Maddelerinin Karışımı ile Üretilen İnce Filmler ve Elde Edilen Bulgular.....	83
3.6.3. CuPc II - CuPc III maddelerinin Karışımı ile Üretilen İnce Filmler ve Elde Edilen Bulgular.....	90
4. SONUÇ	98
5. KAYNAKLAR.....	102
EKLER	114
EK A: Beer-Lambert yasası ve optik parametreler arasındaki ilişkiler	114

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1: Standart bir CuPc molekülü ve kullanılan kimyasal maddeler.....	8
Şekil 2.2: Spin kaplama yönteminde kullanılan sistemin şematik gösterimi.	13
Şekil 2.3: Yüzeysel Plazmon Rezonans Spektroskopisinin şematik gösterimi - Kretschmann konfigürasyonu.....	14
Şekil 2.4: Yansıyan ışık şiddeti ile (a) cam yüzey üzerine kaplanan metal yüzey, metal yüzey üzerine kaplanan ince filme ait YPR açısı (b) ince film, ince film ile etkileşen gaz ve gaz ile etkileşme sonrası YPR açısı değişim eğrileri.....	15
Şekil 2.5: İnce filmin gaza maruz bırakılmasıyla yansıyan ışık şiddetinde zamana bağlı olarak meydana gelen bağlanma, durağan durum, ayrılma ve yenilenme safhasını gösteren kinetik grafiği.....	16
Şekil 2.6: Tepki-zaman grafiğinden elde edilen tepki aralığı hesabı.....	17
Şekil 2.7: AKM'nin şeması ve AKM ölçümünü yöneten kuvvetler.....	18
Şekil 2.8: Elektronik geçişler.....	19
Şekil 2.9: UV-görünür bölge spektroskopisinin şematik gösterimi.....	20
Şekil 2.10: MPc'lerin enerji diyagramı.....	21
Şekil 3.1: Spin kaplama sistemi.....	26
Şekil 3.2: UV-görünür bölge spektroskopisi sistemi.....	26
Şekil 3.3: YPR sistemi.....	26
Şekil 3.4: CuPc I maddesinin çözeltisine ait UV-Görünür bölge spektrumu	27
Şekil 3.5: CuPc I maddesinin farklı dönme hızlarında oluşturulan ince filmlerine ait UV-görünür bölge spektrum sonuçları.....	28
Şekil 3.6: 500 rpm'de üretilen CuPc I ince filmine ait 1 µm x 1 µm ebatlarındaki (a) 2 boyutlu AKM görüntüsü (b) 3 boyutlu AKM görüntüsü.....	30
Şekil 3.7: 1250 rpm'de üretilen CuPc I ince filmine ait 1 µm x 1 µm ebatlarındaki (a) 2 boyutlu AKM görüntüsü (b) 3 boyutlu AKM görüntüsü.....	31
Şekil 3.8: CuPc I maddesinin farklı dönme hızlarında üretilen ince filmlerinin YPR eğrileri ve alttaşı dönme hızına bağlı YPR açısı değişimi.....	32
Şekil 3.9: 750 rpm'de oluşturulan CuPc I ince filmi, CuPc I ince filminin kloroform gazı ile etkileşme esnasında ve etkileşme sonrasında elde edilen YPR eğrileri.....	33
Şekil 3.10: 750 rpm'de oluşturulan CuPc I ince filmi, CuPc I ince filminin diklorometan gazı ile etkileşme esnasında ve etkileşme sonrasında elde edilen YPR eğrileri.....	33
Şekil 3.11: 750 rpm'de oluşturulan CuPc I ince filmi, CuPc I ince filminin toluen gazı ile etkileşme esnasında ve etkileşme sonrasında elde edilen YPR eğrileri.....	34
Şekil 3.12: 250 rpm'de oluşturulan CuPc I filmine ait kinetik çalışma.....	35
Şekil 3.13: 500 rpm'de oluşturulan CuPc I filmine ait kinetik çalışma.....	36

Şekil 3.14: CuPc I maddesinin 250 rpm, 500 rpm, 750 rpm, 1000 rpm alttaş dönme hızlarında oluşturulan ince filmlerin %20, %40, %60, %80, %100 oranlarındaki kloroform (kl), diklorometan (dk), toluen (tol) gazlarına verdiği tepki aralıkları.....	38
Şekil 3.15: 250 rpm’de oluşturulan CuPc I filmine ait kalibrasyon eğrileri..	39
Şekil 3.16: Altın kaplı cam alttaşa ait deneysel YPR eğrisi (siyah noktalı çizgi) değerleri ve Winspall programı ile benzetim yapılan değerler (kırmızı çizgi).....	40
Şekil 3.17: 500 rpm’de üretilen CuPc I ince filmine ait deneysel YPR eğrisi (siyah noktalı çizgi) değerler ve Winspall programı ile benzetim yapılan değerler (kırmızı çizgi).....	41
Şekil 3.18: 1000 rpm’de üretilen CuPc I ince filmine ait deneysel YPR eğrisi (siyah noktalı çizgi) değerler ve Winspall programı ile benzetim yapılan değerler (kırmızı çizgi).....	42
Şekil 3.19: CuPc II maddesinin çözeltisine ait UV–görünür bölge spektrumu.....	44
Şekil 3.20: CuPc II maddesinin farklı dönme hızlarında oluşturulan ince filmlerine ait UV–görünür bölge spektrum sonuçları.....	44
Şekil 3.21: 500 rpm’de üretilen CuPc II ince filmine ait 1 µm x 1 µm ebatlarındaki (a) 2 boyutlu AKM görüntüsü (b) 3 boyutlu AKM görüntüsü.....	46
Şekil 3.22: 1250 rpm’de üretilen CuPc II ince filmine ait 1 µm x 1 µm ebatlarındaki (a) 2 boyutlu AKM görüntüsü (b) 3 boyutlu AKM görüntüsü.....	46
Şekil 3.23: CuPc II maddesinin farklı dönme hızlarında üretilen ince filmlerinin YPR eğrileri.....	47
Şekil 3.24: 750 rpm’de oluşturulan CuPc II ince filmi, CuPc II ince filminin kloroform gazı ile etkileşme esnasında ve etkileşme sonrasında elde edilen YPR eğrileri.....	47
Şekil 3.25: 750 rpm’de oluşturulan CuPc II ince filmi, CuPc II ince filminin diklorometan gazı ile etkileşme esnasında ve etkileşme sonrasında elde edilen YPR eğrileri.....	48
Şekil 3.26: 750 rpm’de oluşturulan CuPc II ince filmi, CuPc II ince filminin toluen gazı ile etkileşme esnasında ve etkileşme sonrasında elde edilen YPR eğrileri.....	48
Şekil 3.27: 250 rpm’de oluşturulan CuPc II filmine ait kinetik çalışma.....	49
Şekil 3.28: 500 rpm’de oluşturulan CuPc II filmine ait kinetik çalışma.....	50
Şekil 3.29: CuPc II maddesinin 250 rpm, 500 rpm, 750 rpm, 1000 rpm alttaş dönme hızlarında oluşturulan ince filmlerin %20, %40, %60, %80, %100 oranlarındaki kloroform (kl), diklorometan (dk), toluen (tol) gazlarına verdiği tepki aralıkları.....	52
Şekil 3.30: 250 rpm’de oluşturulan CuPc II filmine ait kalibrasyon eğrileri.	53
Şekil 3.31: 500 rpm’de üretilen CuPc II ince filmine ait deneysel YPR eğrisi (siyah noktalı çizgi) değerler ve Winspall programı ile benzetim yapılan değerler (kırmızı çizgi).....	54
Şekil 3.32: 750 rpm’de üretilen CuPc II ince filmine ait deneysel YPR eğrisi (siyah noktalı çizgi) değerler ve Winspall programı ile benzetim yapılan değerler (kırmızı çizgi).....	54
Şekil 3.33: CuPc III maddesinin çözeltisine ait UV–görünür bölge spektrumu.....	56

Şekil 3.34: CuPc III maddesinin farklı dönme hızlarında oluşturulan ince ait UV–görünür bölge spektrum sonuçları.....	57
Şekil 3.35: 250 rpm’de üretilen CuPc III ince filmine ait 5 µm x 5 µm ebatlarındaki (a) 2 boyutlu AKM görüntüsü (b) 3 boyutlu AKM görüntüsü.....	58
Şekil 3.36: 750 rpm’de üretilen CuPc III ince filmine ait 1 µm x 1 µm ebatlarındaki (a) 2 boyutlu AKM görüntüsü (b) 3 boyutlu AKM görüntüsü.....	58
Şekil 3.37: CuPc III maddesinin farklı dönme hızlarında üretilen ince filmlerin YPR eğrileri.....	59
Şekil 3.38: 750 rpm’de oluşturulan CuPc III ince filmi, CuPc III ince filminin kloroform gazı ile etkileşme esnasında ve etkileşme sonrasında elde edilen YPR eğrileri.....	60
Şekil 3.39: 750 rpm’de oluşturulan CuPc III ince filmi, CuPc III ince filminin diklorometan gazı ile etkileşme esnasında ve etkileşme sonrasında elde edilen YPR eğrileri.....	60
Şekil 3.40: 750 rpm’de oluşturulan CuPc III ince filmi, CuPc III ince filminin toluen gazı ile etkileşme esnasında ve etkileşme sonrasında elde edilen YPR eğrileri.....	61
Şekil 3.41: 250 rpm’ de oluşturulan CuPc III filmine ait kinetik çalışma.....	61
Şekil 3.42: 500 rpm’ de oluşturulan CuPc-III filmine ait kinetik çalışma....	62
Şekil 3.43: CuPc III maddesinin 250 rpm, 500 rpm, 750 rpm, 1000 rpm alttaş dönme hızlarında oluşturulan ince filmlerin %20, %40, %60, %80, %100 oranlarındaki kloroform (kl), diklorometan (dk), toluen (tol) gazlarına verdiği tepki aralıkları.....	64
Şekil 3.44: 250 rpm’de oluşturulan CuPc III filmine ait kalibrasyon eğrileri	64
Şekil 3.45: 250 rpm’de üretilen CuPc III ince filmine ait deneysel YPR eğrisi (siyah noktalı çizgi) değerler ve Winspall programı ile benzetim yapılan değerler (kırmızı çizgi).....	66
Şekil 3.46: 1000 rpm’de üretilen CuPc III ince filmine ait deneysel YPR eğrisi (siyah noktalı çizgi) değerler ve Winspall programı ile benzetim yapılan değerler (kırmızı çizgi).....	66
Şekil 3.47: CuPc maddelerinin farklı alttaş dönme hızlarında üretilen ince filmlerinin YPR açısı (θ_{YPR}) değişimi.....	68
Şekil 3.48: 250 rpm alttaş döndürme hızıyla üretilen CuPc maddelerinin tepki aralıkları.....	68
Şekil 3.49: CuPc maddelerinin 250 rpm’de oluşturulan ince filmlerine ait soğurma spektrumu.....	71
Şekil 3.50: CuPc maddelerinin 250 rpm’de oluşturulan ince filmlerine ait soğurma katsayısı.....	71
Şekil 3.51: CuPc maddelerinin 250 rpm’de oluşturulan ince filmlerinin optik geçirgenlik katsayısı.....	72
Şekil 3.52: CuPc maddelerinin 250 rpm’de oluşturulan ince filmlerinin kırılma indisi.....	73
Şekil 3.53: CuPc maddelerinin 250 rpm’de oluşturulan ince filmlerinin sönüm katsayısı.....	73
Şekil 3.54: CuPc maddelerinin 250 rpm’de oluşturulan ince filmlerinin yasak bant aralığı.....	75

Şekil 3.55: CuPc I - CuPc II maddelerinin farklı oranlarda karışım yapılarak üretilen ince filmlerinin YPR eğrileri.....	77
Şekil 3.56: 250 rpm' de oluşturulan CuPc I (%20)- CuPc II (%80) filmine ait kinetik çalışma.....	78
Şekil 3.57: 250 rpm' de oluşturulan CuPc I (%50)- CuPc II (%50) filmine ait kinetik çalışma.....	79
Şekil 3.58: 250 rpm' de oluşturulan CuPc I (%80)- CuPc II (%20) filme ait kinetik çalışma.....	79
Şekil 3.59: 250 rpm alttaş dönme hızında CuPc I, CuPc II ve CuPc I- CuPc II karışımı ile oluşturulan ince filmlerin kloroform tepki aralıkları.....	81
Şekil 3.60: 250 rpm alttaş dönme hızında CuPc I, CuPc II ve CuPc I-CuPc II karışımı ile oluşturulan ince filmlerin diklorometan tepki aralıkları.....	82
Şekil 3.61: 250 rpm alttaş dönme hızında CuPc I, CuPc II ve CuPc I-CuPc II karışımı ile oluşturulan ince filmlerin tolüen tepki aralıkları...	82
Şekil 3.62: CuPc I- CuPc III maddelerinin farklı oranlarda karışım yapılarak üretilen ince filmlerinin YPR eğrileri.....	84
Şekil 3.63: 250 rpm' de oluşturulan CuPc I (%20)- CuPc III (%80) filmine ait kinetik çalışma.....	84
Şekil 3.64: 250 rpm' de oluşturulan CuPc I (%50)- CuPc III (%50) filmine ait kinetik çalışma.....	85
Şekil 3.65: 250 rpm' de oluşturulan CuPc I (%80) - CuPc III (%20) filmine ait kinetik çalışma.....	86
Şekil 3.66: 250 rpm alttaş dönme hızında CuPc I, CuPc III ve CuPc I - CuPc III karışımı ile oluşturulan ince filmlerin kloroform tepki aralıkları.....	88
Şekil 3.67: 250 rpm alttaş dönme hızında CuPc I, CuPc III ve CuPc I - CuPc III karışımı ile oluşturulan ince filmlerin diklorometan tepki aralıkları.....	89
Şekil 3.68: 250 rpm alttaş dönme hızında CuPc I, CuPc III ve CuPc I-CuPc III karışımı ile oluşturulan ince filmlerin tolüen tepki aralıkları.....	89
Şekil 3.69: CuPc II- CuPc III maddelerinin farklı oranlarda karışım yapılarak üretilen ince filmlerinin YPR eğrileri.....	90
Şekil 3.70: 250 rpm' de oluşturulan CuPc II (%20)- CuPc III (%80) filmine ait kinetik çalışma.....	91
Şekil 3.71: 250 rpm' de oluşturulan CuPc II (%50)- CuPc III (%50) filmine ait kinetik çalışma.....	92
Şekil 3.72: 250 rpm' de oluşturulan CuPc II (%80)- CuPc III (%20) filmine ait kinetik çalışma.....	92
Şekil 3.73: 250 rpm alttaş dönme hızında CuPc II, CuPc III ve CuPc II- CuPc III karışımı ile oluşturulan ince filmlerin kloroform tepki aralıkları.....	94
Şekil 3.74: 250 rpm alttaş dönme hızında CuPc II, CuPc III ve CuPc-CuPc III karışımı ile oluşturulan ince filmlerin diklorometan tepki aralıkları.....	94
Şekil 3.75: 250 rpm alttaş dönme hızında CuPc II, CuPc III ve CuPc II- CuPc III karışımı ile oluşturulan ince filmlerin tolüen tepki aralıkları.....	95

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 2.1: Algılayıcı etkileşim mekanizması incelenen buharlar ve özellikleri.....	9
Tablo 2.2: Sensörlerin sınıflandırılması.....	11
Tablo 2.3: Enjekte edilen gaz hacimlerinin ppm cinsinden konsantrasyonları.....	17
Tablo 3.1: Çözelti bilgileri.....	25
Tablo 3.2: CuPc I maddesine ait farklı dönme hızlarında oluşturulan ince filmlerin %20, %40, %60, %80, %100 oranlarındaki gazlara verdiği tepki aralıkları.....	37
Tablo 3.3: CuPc I ince filmlerin YPR eğrileri kullanılarak Winspall yardımıyla hesaplanan n, k ve kalınlık değerleri.....	41
Tablo 3.4: CuPc I ince filmlerinin gaz etkileşmesi sırasında elde edilen YPR eğrileri kullanılarak Winspall programı yardımıyla hesaplanan film şişmeleri.....	43
Tablo 3.5: CuPc II maddesine ait farklı dönme hızlarında oluşturulan ince filmlerin %20, %40, %60, %80, %100 oranlarındaki gazlara tepki aralıkları.....	51
Tablo 3.6: CuPc II ince filmlerin YPR eğrileri kullanılarak Winspall programı yardımıyla hesaplanan n, k ve kalınlık değerleri.....	53
Tablo 3.7: CuPc II ince filmlerinin gaz etkileşmesi sırasında elde edilen YPR eğrileri kullanılarak Winspall programı yardımıyla hesaplanan film şişmeleri.....	55
Tablo 3.8: CuPc III maddesine ait farklı dönme hızlarında oluşturulan ince filmlerin %20, %40, %60, %80, %100 oranlarındaki gazlara verdiği tepki aralıkları.....	63
Tablo 3.9: CuPc III ince filmlerin YPR eğrileri kullanılarak Winspall programı yardımıyla hesaplanan n, k ve kalınlık değerleri.....	65
Tablo 3.10: CuPc III ince filmlerinin gaz etkileşmesi sırasında elde edilen YPR eğrileri kullanılarak Winspall programı yardımıyla hesaplanan film şişmeleri.....	67
Tablo 3.11: Farklı çalışmalara ait CuPc ince filmlerin optik parametreleri.	70
Tablo 3.12: CuPc I- CuPc II maddelerinin karışımlarına ait ince filmlerin tepki aralıkları.....	80
Tablo 3.13: CuPc I- CuPc II maddelerinin karışımlarına ait ince filmlerinin kalibrasyon eğrileri kullanılarak elde edilen hassasiyet değerleri.....	83
Tablo 3.14: CuPc I- CuPc III maddelerinin karışımlarına ait ince filmlerin tepki aralıkları.....	87
Tablo 3.15: CuPc I- CuPc III maddelerinin karışımlarına ait ince filmlerinin kalibrasyon eğrileri kullanılarak elde edilen hassasiyet değerleri.....	90
Tablo 3.16: CuPc II- CuPc III maddelerinin karışımlarına ait ince filmlerin tepki değerleri.....	93
Tablo 3.17: CuPc II- CuPc III maddelerinin karışımlarına ait ince filmlerinin kalibrasyon eğrileri kullanılarak elde edilen hassasiyet değerleri.....	96

KISALTMALAR LİSTESİ

UOB	:	Uçucu Organik Bileşikler
Pc	:	Ftalosiyenin
MPc	:	Metal Ftalosiyenin
SK	:	Spin Kaplama
CuPc I	:	Copper(II) 1,4,8,11,15,18,22,25-octabutoxy-29H,31H-phthalocyanine
CuPc II	:	Copper(II) 5,9,14,18,23,27,32,36-octabutoxy-2,3-naphthalocyanine
CuPc III	:	Copper(II)2,3,9,10,16,17,23,24-octakis-29H,31H-phthalocyanine
R grup	:	Alkil zinciri
NIOSH	:	Ulusal İş Güvenliği ve Sağlığı Enstitüsüne (<i>National Institute for Occupational Safety and Health</i>)
CSAT	:	Cana veya Sağlığa Ani Tehlike (<i>Immediately Dangerous to Life or Health (IDLH)</i>)
ppm	:	Milyonda Bir Birim (<i>parts per million</i>)
LEL	:	Alt Patlama Limiti (<i>Lower Explosion Limit</i>)
rpm	:	Dakikadaki Devir Sayısı (<i>revolutions per minute</i>)
YPR	:	Yüzey Plazmon Rezonans
AKM	:	Atomik Kuvvet Mikroskobu
UV	:	Ultraviyole
HOMO	:	en yüksek enerjili dolu orbitalden (<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>)
LUMO	:	en düşük seviyedeki boş orbitale (<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>)
MLCT	:	Metalden liganda yük transferi (<i>metal ligand charge transfer</i>)
LMCT	:	Ligandan metale yük transferi (<i>ligand metal charge transfer</i>)
rms	:	Ortalama Karekök (<i>Root Mean Square</i>)

ÖNSÖZ

Çalışmalarımı yönlendiren, araştırmalarımın her aşamasında bilgi, öneri ve yardımlarını esirgemeyerek akademik ortamda olduğu kadar beşeri ilişkilerde de engin fikirleriyle yetişme ve gelişmeye katkıda bulunan, bilimsel yaklaşımı kendisinden öğrenmeye çalıştığım, her aşamada pratik çözümleriyle bir arkadaş olarak destek olan danışman hocam sayın Doç. Dr. İnci ÇAPAN'a, doktora eğitimimin her aşamasında bilimsel ve manevi desteklerini hiç esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Zikriye ÖZBEK'e, tezin oluşturulmasında önemli katkıları olan değerli hocam Prof. Dr. Rıfat ÇAPAN'a, destekleri için değerli hocalarım Prof. Dr. Matem ERDOĞAN ve Doç. Dr. Yaser AÇIKBAŞ'a saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini hiç eksik etmeyen, değerli babam Mehmet Ali ELMAS'a, değerli annem Halime ELMAS'a, ablam Sevinç ESNEMEZ'e ve yine çalışmalarımı sağlıklı ve verimli bir şekilde yürütmem konusunda birçok fedakârlık göstererek, desteğini her zaman hissetmemi sağlayan sevgili eşim Durgun DURAN'a en derin duygularla teşekkür ederim.

1. GİRİŞ

Teknoloji; bilgi, beceri, bilimsel araştırmalar, yöntemler ve süreçlerin bir araya gelmesiyle oluşan önemli bir alandır. Geçmişten bugüne, teknolojiye olan ilgi arttıkça teknolojik araç ve aletlerin boyutu da milimetrenin milyonda biri büyüklüğündeki yapılara inerek ‘nanoteknoloji’ adı altında yeni ve büyüyen bir bilim alanı oluşmuştur. Bilimsel ve teknik gelişimlere paralel olarak, analitik kapasitesi yüksek ve son derece karmaşık yapıları çözümüleme yeteneğine sahip alet, cihaz ve donanımların geliştirilmesinin yanı sıra Malzeme Bilimi ve Teknolojisinde, malzemenin iç yapısı, kompozisyonu, fiziksel, kimyasal, optik ve mekanik özellikleriyle ilişkisi daha iyi anlaşılmaya başlanmıştır. Bunun sonucunda malzemelerin yapı-özellik ilişkilerini anlamak ve kontrol etmek, tasarımıla istenen yapıda ürün elde etmek ve yeni malzemelerin zaman ve maliyet düşürülerek kolayca sentezlenmesi mümkün olmaya başlamıştır. Nanoteknolojik cihazların üretim sürecinde kullanılan materyallerin atom ve molekül düzeyinde ele alınıp işlenmesi birçok alanda yeni ürünlerin ortaya çıkmasına olanak tanımaktadır. Nano boyutlara inildiğinde malzemelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri kuantum mekaniğinin etkisi altına girerek optik bant aralığı genişler, istisnalar olmakla birlikte elektriksel iletkenliği artar, kimyasal kararlılık artar ve malzemenin yeni özellikleri ortaya çıkar. Nanoteknoloji çalışmaları, nano ölçekte yeni malzemelerin sentezlenmesi, bu malzemelerin işlenmesi, karakteristik özelliklerinin ortaya çıkarılması ve teknolojide uygulamalarının sağlanması şeklindedir.

Nanoteknolojinin birçok alana yayılarak kullanılması ve gelişen sanayi, beraberinde canlı sağlığına olumsuz etkileri ve güvenlik riskleriyle alakalı tartışmaları da ortaya çıkarmıştır. Nanoparçacıkların ve zararlı uçucu organik bileşiklerin solunması yoluyla beyine ve akciğere yerleşerek stres, akciğer hastalıkları, cilt yaşlanması, iltihaplanma gibi rahatsızlıklara sebep olmaktadır. Buna bağlı olarak oluşan hasarlardan kurtulmak veya hasarları minimum seviyelerde tutmak için hızlı ve güvenilir izleme ve kontrol sistemlerine, solunan hava kirliliği miktarını ayarlayan standart yönetmeliklere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu açıdan zararlı uçucu organik bileşiklerin saptanması için gaz algılayıcı çalışmalarına yoğunlaşılması gereklilik haline gelmiştir.

Elektronik ve optoelektronik aygıtların boyutlarının nano boyutlara indirilmesinde, organik malzemelerin nanoteknolojideki yeri ve önemi, onların üretimlerini sağlayan ve karakterize eden tekniklerin gelişmesi ile birlikte daha iyi anlaşılmaktadır. Organik malzemeler; fotoiletkenlik, elektronik, optoelektronik ve kimyasal algılayıcı uygulamaları gibi birçok alanda kullanılmaktadır. İnce film şeklinde üretilen bu algılayıcılar, bazı buharlara karşı oldukça duyarlı, seçici ve geri dönüşümlüdür. Bu algılayıcıların hangi buhara karşı duyarlı ve hassas olduğu seçilen ince film maddesinin moleküler yapısına bağlı olarak değişmektedir. Bu kapsamda kullanılacak olan maddelerden, düşük konsantrasyon aralıklarında, “milyonda bir birim” çalışabilen, kısa tepki ve geri dönüşüm zamanına (1-4 saniye aralığında) sahip ve maliyeti düşük olan organik buharlara duyarlı ince film algılayıcı üretimi hedeflenmiştir.

Elektrokromik ve fotovoltaiik gibi önemli optik özelliklere sahip olan ftalosiyanimler, 18π elektron düzenlenimine sahip aromatik makrohalkalı yapıda oldukları için yüksek kaliteli iletken, ışık iletici ve optoelektronik cihazlar oluşturmak için kullanılmaktadır [1]. Fotonik teknolojilerin geliştirilmesi için, ftalosiyanimler ve metal ftalosiyanimler çok önemli materyal sınıfı olarak kabul görmektedir. Metal ftalosiyanimler termal kararlılığı, kimyasal kararlılığı, iyi optik özellikleri ve yüksek moleküler simetrisi nedeniyle çok iyi bilinen organik yarıiletkenlerdir. Bu nedenle bu malzemeye bilimsel ve endüstriyel açıdan büyük ilgi gösterilmektedir [2].

Organik yarıiletkenler sınıfında bulunan bakır ftalosiyanimler; kimyasal kararlılık, düzenli yapı, yük değiş-tokuşu gibi özelliklerinden dolayı son yıllarda teorik ve deneysel olarak yoğun bir şekilde araştırılmıştır [3, 4]. Güneş pilleri [5-7], organik boyalar [8, 9], gaz algılayıcı uygulamaları [10], fotodiyotlar [11, 12], fotoiletkenlik [13, 14], materyal bilimi [4] ve optik doğrusal-olmayan davranış [15] bu çalışmalara örnek olarak verilebilir. Bakır ftalosiyaniminin yapısal, optik ve elektronik özellikleri de tavlama sıcaklığına bağlı olarak araştırılmıştır [16-18]. Bakır ftalosiyanimin bileşikleri UV-görünür bölgede 200-450 nm dalga boyu aralığındaki B bandı ve 650-720 nm dalga boyu aralığındaki Q bandıyla ilişkili eşsiz özelliklerinden dolayı düşük dalga boylu mavi ve yeşil renkli görüntüler için potansiyel adaydırlar. Bu malzemelerin doğrusal optik özelliklerini çalışmak bu yüzden çok önemlidir.

Bakır ftalosiyeninler NO_2 , NH_3 [19-21], Cl_2 [22], benzen ve kloroform [23] methanol, ethanol, propanol [24], toluen [25] buharlarına karşı algılayıcı özellikleri incelenmiştir. Bu tez kapsamında, daha önce algılayıcı özellikleri incelenmemiş 3 adet bakır ftalosiyenin molekülü seçilerek bu maddelerin kloroform, diklorometan, toluen, benzen, aseton buharlarına karşı algılayıcı özellikleri ve optik özellikleri incelenecektir. Bu moleküller temelde bakır ftalosiyenin halkasından oluşmaktadır. Seçilen üç molekül arasında bakır ftalosiyenin molekülüne bağlı alkil zinciri ve halka sayısı farklılıkları bulunmaktadır. Bu farklılıkların optik, gaz algılama ve yüzey özellikleri üzerine etkisi incelenerek literatürdeki bir boşluğun doldurulması hedeflenmiştir. Nano boyutlardaki bakır ftalosiyenin ince filmlerin hazırlanması için spin kaplama yöntemi seçilmiştir. Spin kaplama yöntemi film kalınlığının dönme hızı ile değiştirilebilmesi, düşük maliyetli olması ve film oluşumunun kısa sürmesi gibi avantajları nedeniyle tercih edilmiştir.

Elde edilen bakır ftalosiyenin ince filmlerin karakterizasyonu ve optik özelliklerinin incelenmesi için UV-Görünür bölge spektroskopisi kullanılmıştır. İnce filmlerin yüzey özellikleri Atomik Kuvvet Mikroskobu ile nano boyutta incelenmiştir. İnce filmlerin kinetik çalışmalarının ve algılayıcı özelliklerinin araştırılmasında Yüzey Plazmon Rezonans Tekniği kullanılmıştır. Kullanılan tekniklere ait detaylı bilgi Bölüm 2’de verilmiştir.

Bölüm 3’te bakır ftalosiyenin çözeltilerine ait bilgiler ve ince filmlerin üretim parametreleri hakkında bilgi verilip, her bir bakır ftalosiyenin ve bakır ftalosiyenin ince filmine ait soğurma spektrumları, uçucu organik buharlara karşı gösterdikleri kinetik tepkiler, Winspall modelleme programı yardımıyla hesaplanan kalınlıkları, kırılma indisleri, sönüm katsayıları ve organik buharların filmlerde meydana getirdiği kalınlık değişimleri literatür ile kıyaslanarak anlatılmıştır. Ayrıca bu bölümde bakır ftalosiyenin ince filmlerin elektronik geçişlerin gerçekleştiği maksimum dalga boyu, kırılma indisi, sönüm katsayısı, soğurma katsayısı, optik bant aralığı hesaplamaları birbiriyle ve yine literatür ile kıyaslanarak değerlendirilmiştir. Bu çalışmada mevcut literatüre katkı sağlamak ve bakır ftalosiyenin maddeleri kullanılarak üretilen ince filmlerin gaz algılayıcı özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla çalışılan üç madde birbirleriyle farklı oranlarda karıştırılarak Spin Kaplama yöntemi yardımı ile ince filmler üretilmiş ve bu ince filmlerin kinetik çalışmaları yapılmıştır.

Bölüm 4’te üç molekül arasındaki farklılıkların optik, gaz algılayıcı ve yüzey özellikleri üzerindeki etkisi karşılaştırılarak elde edilen sonuçların literatüre katkısı yorumlanarak çalışma sonuçlandırılmıştır.

2. MATERYAL VE YÖNTEMLER

Çok yönlü ve kararlı bileşik sınıfına dahil olan ftalosiyanınlerin (Pc) ilk sentezleri 1907 yılında gerçekleşmiştir. $18-\pi$ elektron sistemine sahip ftalosiyanınler, tetrapireol halkalarında kademeli olarak karbon ve azot atomlarının dizilmesiyle birçok metal iyonunu alabilecek merkezi boşluğu olan simetrik makro halkalardır [26].

Bir veya iki metal iyonu içeren Pc'ler, metal ftalosiyanın (MPc) olarak adlandırılır. Pc ve MPc'ler π -elektron delokalizasyonuna sahip olmaları, termal ve kimyasal bozunmaya karşı duyarlı olmaları, yüksek moleküler simetriye sahip olmaları, yarı iletkenlik ve foto iletkenlik özelliği göstermeleri, etkin elektron transfer yeteneğine sahip olmaları ve görünür bölgede yoğun soğurma spektrumu vermeleri gibi önemli optik ve elektriksel özelliklerinden dolayı bilimsel ve endüstriyel açıdan oldukça ilgi görmektedirler [27-29].

Gelişmekte olan teknolojilerde MPc'ler; lineer olmayan optik malzeme işleme, moleküler yarı iletkenler, optik veri depolama aygıtları, yakıt hücreleri, fotodinamik terapi, fotovoltaiik hücreler, gaz algılayıcıları, organik ışık yayan diyotlar, organik alan etkili transistörler, organik fotovoltaiikler, biyoalgılayıcılar gibi uygulama alanlarında yarıiletken materyal olarak kullanılmaktadırlar [30-43].

Son yıllarda CuPc'ler kullanılarak üretilen ince filmlerin doğrusal ve doğrusal-olmayan optik parametrelerinin incelenmesi ve bu ince filmlerin çeşitli gazlara olan hassasiyetlerinin tespit edilmesi konusunda mevcut literatüre katkı sağlanması amaçlanmaktadır. Bu çalışmada, CuPc ince filmleri spin kaplama (SK) tekniği yardımıyla üretilerek bant aralıkları, soğurma katsayıları, kırılma indisleri, optik iletkenlikleri gibi optik parametreler üzerine hesaplamalar yapılmış ve bu ince filmlerin bazı UOB'ler ile gaz etkileşim mekanizmaları incelenmiştir.

Uçucu organik bileşikler (UOB) belirli katı maddelerden veya sıvılardan oda sıcaklığında kolayca buharlaşarak atmosfere karışan karbon bazlı bileşiklerdir. UOB'ler organik kimyasallarda, ev ürünlerinde ve birçok yapı malzemesinde yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Boyalar, cilalar, ahşap koruyucular, birçok temizlik ürünleri, dezenfektasyon ürünleri, kozmetik ürünleri, hobi ürünleri, fotokopi

makineleri ve yazıcılar gibi büro malzemeleri, tutkallar ve yapıştırıcılar bu UOB'leri içermektedir.

UOB'lerin sağlık üzerinde bazıları uzun süreli ve bazıları ise kısa süreli olmak üzere iki tür olumsuz etkisi vardır. Göz, burun ve boğaz tahrişi, baş ağrısı, koordinasyon kaybı, karaciğer, böbrek ve merkezi sinir sistemi hasarları, ciltte alerjik reaksiyon, solunum güçlüğü, mide bulantısı, kusma, burun kanaması, yorgunluk, baş dönmesi, görme bozuklukları, hafıza zayıflığı ve kanserojen etkileri vardır. Bu etkilerin şiddeti, maruz kalınan gaz konsantrasyonu seviyesi ve gaza maruz kalınan süreye bağlıdır.

Günlük hayatta maruz kaldığımız zararlı UOB'lere benzen, toluen, etilbenzen, ksilenler, aseton, etil alkol, izopropil alkol, metakrilatlar (metil veya etil), metilen klorür, naftalin, formaldehit, kloroform, diklorometan örnek olarak verilebilir. Bu zararlı buharların iç ortamda, fabrika bacalarında ve çevrede konsantrasyon ölçümlerinin yapılması ile ilgili yönetmelikler "3 Temmuz 2009 da Resmi Gazetede yayımlanan Sanayi Kaynaklı Hava Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği ve 29/12/2012 tarihli ve 28512 sayılı İş Sağlığı ve Güvenliği Kanunu'na" göre düzenlenmiştir. İş Sağlığı ve Güvenliği Risk Değerlendirmesi Yönetmeliği uyarınca "İşveren, işyerinde gerçekleştirilen risk değerlendirmesinde; kanserojen veya mutajen maddelere maruziyet riski bulunan işlerinde çalışanların; bu maddelere maruziyet türü, maruziyet düzeyi ve maruziyet süresini belirleyerek riskleri değerlendirir ve alınması gerekli sağlık ve güvenlik önlemlerini belirler."

Zehirli gaz yönetimi çevreye duyarlı modern yaşamda hayati öneme sahip bir konudur. Sıkı emisyon mevzuatları ve zehirli gazların insan sağlığına olumsuz etkileri göz önünde bulundurulduğunda UOB'lerin doğru ve hızlı bir şekilde algılanarak sürekli izlenmesi ve analiz edilmesi gereklilik haline gelir. Düşük maliyetli, seçici, hassas ve güvenilir gaz sensörleri için artan bir ihtiyaç vardır. Bir gaz sensörü için sensör malzemesi çok önemlidir. Organik malzemeler organik buharlara maruz kaldıklarında optik ve elektriksel iletkenliklerinde önemli farklılıklar olduğu için sensör maddesi olarak tercih edilirler. Sensör maddesi kullanılarak oluşturulan ince film ile gaz molekülleri arasında etkileşim meydana geldiğinde, ilgili özellik değişimi yardımıyla bu ince filmlerin zararlı UOB'leri tanınması beklenmektedir. Bu etkileşme yüzey ve geçişme (difüzyon) etkileşmesi

olmak üzere iki türlü olabilir. Yüzey etkileşmesi; gaz moleküllerinin ince filmin yüzeyiyle olan etkileşmedir. Geçişme etkileşmesi; gaz moleküllerinin ince film tabakaları arasındaki boşluklara girerek ince film molekülleri arasında kendilerine yer bulmalarındır.

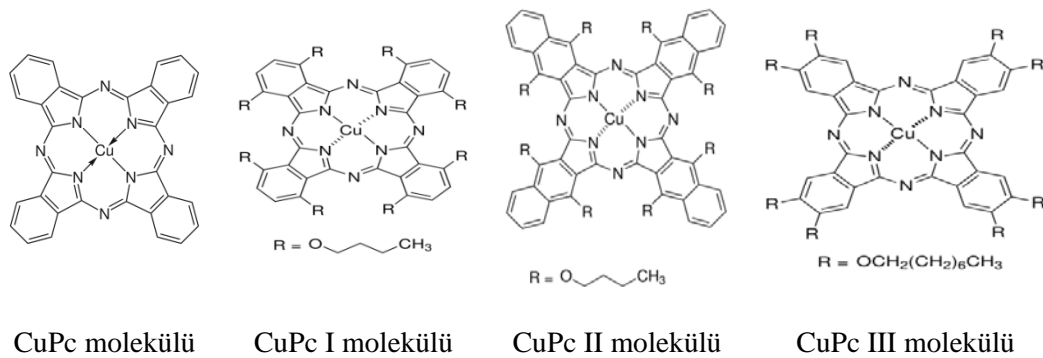
Gaz algılayıcı etkileşmelerinde, CuPc'lerin delokalize n-elektron sistemi, heteroatomlar ve merkezdeki metal atomları ile etkileşen gaz molekülleri arasında farklı etkileşim mekanizmaları tespit edilmiştir. Bu sebeple uygun bir sensör malzemesi olarak düşünülebilir. Literatürde CuPc temelli bazı çalışmalar mevcuttur. CuPc molekülüne fenil grubu bağlanmış, SK yöntemi kullanılarak ince film üretimi gerçekleştirilmiş ve NH₃ gazına olan duyarlılığı incelenerek uygun bir algılayıcı maddesi olabileceği bulunmuştur [44]. Başka bir çalışmada CuPc'lerin Cl₂ (klor) gazına karşı oldukça hassas oldukları bulunmuştur [45]. Diğer bir çalışmada da yine buhar biriktirme yöntemiyle elde edilen CuPc filmlerin NH₃ gazına olan duyarlılığı incelenmiştir [46]. Karbon nanotüp ve grafen üzerine fonksiyonlandırılan CuPc'lerin de gaz algılayıcı çalışmaları yapılabilmektedir [47-48]. Kumar ve çalışma arkadaşları, termal buharlaştırma yöntemi ile üretilen tetra-tert-butyl C-(CH₃)₃ (ttb)-CuPc, CuPc ve F₁₆CuPc ince filmlerin CO, NO₂, H₂S, O₃, toluen ve ksilen gazlarına verdiği tepkileri kuartz kristal mikrobalsan sistemi ile incelemişlerdir. Bu filmlerde, alkil zincir gruplarının CuPc-toluene etkileşimini artırarak filmin toluene karşı daha hassas davrandığı tespit edilmiştir [25].

SK yöntemi ile üretilen Cu-porfirin (t-Bu) ve CuPc (t-Bu) filmlerinin, NH₃ ve NO₂ ile etkileşimleri incelenerek birbiriyle kıyaslanmıştır. CuPc (t-Bu) maddesinin NH₃ için uygun bir gaz algılayıcı maddesi olabileceği fakat geniş bir π konjuge elektron sistemine sahip olduğu için NO₂ ile güçlü bir etkileşime girdiği ve zayıf bir geri dönüşüm sergilediği belirlenmiştir. Bu sebeple NO₂ için uygun bir gaz algılayıcı maddesi olmadığı belirlenmiştir [19]. Benzen (C₆H₆) ve Pc halkası arasındaki π - π etkileşimi ve alkil zincir grubu ile kloroform (CHCl₃) ve diklorometan (CH₂Cl₂) arasındaki hidrojen bağı oluşumu sebebiyle CuPc moleküllerinin bu buharlara karşı daha hassas olduğu bulunmuştur [10,49,50]. Pc'nin π elektron bulutları ile toluen arasında π - π etkileşimi, Pc'nin merkezindeki metal atomu ile toluenin π elektronları arasında ve toluenin metil grubu ile Pc'nin π elektron bulutları arasındaki CH- π etkileşimi mevcuttur. Bununla birlikte, Pc'nin dış

yüzeyine bağlı R grupları ile toluenin π elektron bulutları arasındaki CH- π etkileşimi ve Pc ile toluen molekülü arasındaki dağılım (*dispersiyon*) etkileşimi sebebiyle CuPc'lerin toluene karşı da hassas oldukları bulunmuştur [51].

2.1 Kullanılan Maddeler

Bu tez çalışmasında incelenmek üzere üç adet CuPc maddesi seçilmiştir. İncelenecek olan Copper(II) 1,4,8,11,15,18,22,25-octabutoxy-29H,31H-phthalocyanine (CuPc I olarak kısaltılmıştır), Copper (II) 5,9,14,18,23,27,32,36-octabutoxy-2,3-naphthalocyanine (CuPc II olarak kısaltılmıştır), Copper(II) 2,3,9,10,16,17,23,24-octakis(octyloxy)-29H,31H-phthalocyanine (CuPc III olarak kısaltılmıştır) maddeleri Sigma-Aldrich firmasından satın alınmıştır. Standart bir CuPc molekülü ve bu çalışmada kullanılan maddelerin kimyasal yapıları Şekil 2.1'de verilmiştir. Moleküler yapıları incelendiğinde CuPc I, CuPc II ve CuPc III moleküllerinin yapıları arasında bazı farklılıklar olduğu görülmektedir. Kullanılan üç molekül arasında temel CuPc yapısına kıyasla alkil zincir (R grubu) ve makro halka (pirol) sayısı farklılığı bulunmaktadır. Bu fonksiyonel grupların nano ölçekli yapılarda molekülün fiziksel ve kimyasal özelliklerini değiştirdiği çok iyi bilinmektedir. Bu çalışmada söz konusu olan yapı farklılıklarının ince filmlerin gaz algılayıcı ve optik özellikleri üzerine etkisi incelenecektir.

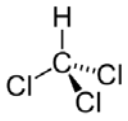
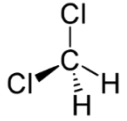
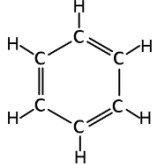
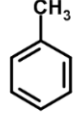
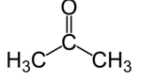


Şekil 2.1: Standart bir CuPc molekülü ve kullanılan kimyasal maddeler.

Bu tez çalışması ile ilk kez seçilen CuPc maddelerinin ince film özelliklerinin incelenmesi, organik buharlara karşı hassasiyetlerinin ve optik özelliklerinin araştırılması çalışmanın özgün değeridir.

CuPc temelli gaz algılayıcı çalışmalarında kullanılmak üzere aromatik hidrokarbonlar (toluen, benzen) ve klorlu alifatik hidrokarbonlar (kloroform, diklorometan), ketonlar sınıfına dahil olan aseton maddelerine ait organik buhar molekülleri seçilmiştir. Bu buharlar ile CuPc arasındaki etkileşimler hakkında literatürde yeterli bilgi olamamasından dolayı literatüre katkı sağlamak amaçlanmıştır. Kloroform, diklorometan, toluen, benzen, aseton buharlarına ait fiziksel ve kimyasal bazı özellikler Tablo 2.1’de verilmiştir.

Tablo 2.1: Algılayıcı etkileşim mekanizması incelenen buharlar ve özellikleri.

İncelenen UOB'ler	Kloroform	Diklorometan	Benzen	Toluen	Aseton
Kimyasal adı	Triklorometan	Metilen Klorür	Benzen	Metil Benzen	Dimetil Keton
Kimyasal formülü	CHCl ₃	CH ₂ Cl ₂	C ₆ H ₆	C ₆ H ₅ -CH ₃	C ₃ H ₆ O
Kimyasal yapısı					
Molekül kütlesi (g mol ⁻¹)	119.38	84.93	78.11	92.14	58.08
Yoğunluğu (g/cm ³)	1.49	1.33	0.88	0.87	0.78
Molar hacim (cm ³ .mol ⁻¹)	80.17	63.85	88.76	105.91	74.46
Molekül boyutu (Å)	2.86	2.39	4.96	5.93	3.56
Dipol Moment (D)	1.04	1.60	0	0.36	2.91
Kırılma indisi	1.45	1.42	1.50	1.49	1.36

Ulusal İş Güvenliği ve Sağlığı Enstitüsüne (National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH)) göre insan yaşamı için ciddi tehlike oluşturan gazların bulunduğu ortamın hemen terk edilmesi gereken derişim Cana veya Sağlığa Ani Tehlike (CSAT) \ *Immediately Dangerous to Life or Health (IDLH)* değerleri belirlenmiştir. Kloroform için CSAT 500 milyonda bir birim (*parts per million - ppm*) olarak belirlenmiştir. 1.024 ppm kloroforma maruz kalındığında 7 dk sonra;

baş dönmesi, intrakraniyal (kafa içi) basınç, bulantı ve vertigo gibi yan etkilere yol açtığı bulunmuştur [52,53]. Diklorometan için CSAT, insanlarda akut teneffüs zehirlenme verilerine göre 5000 ppm'dir [54]. 2330 ppm diklorometana 10 dakikalık bir maruz kalmanın insanda vertigoya, 1 saat maruz kalmanın ise mide bulantısına sebep olduğu bulunmuştur [55].

Benzen gazı için yapılan araştırmalarda CSAT derişimi 500 ppm olarak belirlenmiştir. 3000 ppm oranında benzen gazına maruz kalındığında en fazla 0.5 ile 1 saat dayanılabileceği, 19.000 ile 20.000 ppm'de oranında 5 ile 10 dakika arasında maruz kalmanın ölümcül olduğu belirtilmiştir [52,56]. 500 ppm'i aşan oranlarda benzen gazı solunması zehirlenmelere yol açmaktadır [57]. Yapılan farklı çalışmalarda, 1000 ppm ile 6500 ppm miktarlarında benzene maruz kalmanın, gözlerde tahriş, baş ağrısı, baş dönmesi, burun tahrişi ve boğaz tahrişi gibi olumsuz etkileri gözlenmiştir [58].

Toluen için CSAT, insanlarda akut teneffüs zehirlenmesi verilerine göre 500 ppm'dir [59-61]. 3 saat boyunca 600 ppm toluen gazına maruz kalma sonucunda aşırı yorgunluk, zihinsel karışıklık, sarhoşluk, bulantı, baş ağrısı ve baş dönmesi oluşmaktadır [53]. 5 dakika boyunca 4000 ppm'den daha yüksek toluene maruz kalındığında ise kendini kurtarma becerisinin sınırlanabileceği bulunmuştur [60]. Çalışanlar üzerinde yapılan toluen gazına maruz kalma incelemelerine göre günde 6 ile 8 saat süreyle 200 ppm'e kadar değişen konsantrasyonlarda olumsuz etki yaratmadığı, 6 ile 8 saat arasında 200 ile 500 ppm'e maruz kalmanın çoğu çalışanda yorgunluk ve halsizliğe neden olduğu ve 1 ile 3 saat boyunca 500 ppm'nin üzerindeki konsantrasyonların ise kesinlikle tehlikeli olduğu ve merkezi sinir sistemi üzerinde ciddi hasarlar oluşturduğu bulunmuştur [61].

İnsanlar ve hayvanlar üzerinde asetonun sağlık üzerine etkisi için yapılan çalışmalarda akut solunum zehirlenmesi verilerine dayanarak, aseton için alt limit 5000 ppm olarak bulunmuştur [58, 62]. Bununla birlikte, asetonun bulunduğu ortam havasında, hacimsel olarak patlama oluşturabilecek en az miktarı yani alt patlama limiti (*Lower Explosion Limit (LEL)*) 2500 ppm olarak belirlenmiştir.

Kişisel bakım ürünleri, kozmetik ürünleri, mobilya cilaları, boyalar, leke çıkarıcılar, yapıştırıcılar, otomotiv sektöründe kullanılan temizleyiciler ve spreyler,

klimalar ve daha birçok kaynaktan yayılan zararlı gazların insan ve canlı sağlığı üzerinde olumsuz etkileri vardır ve patlama riskinden dolayı da maddi hasara sebep olmakta ve çevre için tehlike oluşturmaktadırlar. UOB'lerin olumsuz etkileri göz önünde bulundurulduğunda sürekli olarak izleme ve kontrol etme zorunluluğu, gaz sensörü ihtiyacını doğurmuştur. Gaz sensörlerinin kullanımları, endüstriyel uygulamalardan evsel uygulamalara kadar geniş bir yelpazeye yayılmaktadır. Gaz algılayıcıları temel olarak bir sinyali algılayıp bu sinyale elektrik sinyali ile cevap veren devrelerden oluşan cihazlardır [63].

Bir algılayıcının çıkışının elektrik sinyalleriyle sınırlandırılmasının nedeni, elektronik cihazlar kullanılarak gerçekleştirilen sinyal işlemenin gelişmesi ile ilgilidir. Bu nedenle, bir sensör fiziksel, kimyasal veya biyolojik bir sinyal alan ve onu elektronik devrelerle uyumlu olması gereken bir elektrik sinyaline dönüştüren bir cihaz olmalıdır.

Genel olarak sensörler; uygulamalara, giriş sinyaline, dönüştürme mekanizmasına ve kullanılan malzemeye göre sınıflandırılabilirler. Sensöre verilen giriş sinyaline bağlı olarak, sensörler Tablo 2.2'de belirtilen altı farklı tipe ayrılabilirler.

Tablo 2.2: Sensörlerin sınıflandırılması.

Sensör tipi	Algılama özellikleri
Termal sensörler	Sıcaklık, özgül ısı, ısı akışı
Elektrik sensörleri	Yük, akım, gerilim, direnç, indüktans
Manyetik sensörler	Manyetik akı yoğunluğu, manyetik moment
Optik sensörler	Işık yoğunluğu, dalga boyu, polarizasyon
Mekanik sensörler	Uzunluk, hızlanma, akış, kuvvet, basınç
Kimyasal sensörler	Bileşim, konsantrasyon, pH,

Bir gaz sensörü en az iki fonksiyona sahip olmalıdır: (i) belirli bir gazı tanımak ve (ii) çıkışı ölçülebilir algılama sinyallerine dönüştürmek. Gaz algılayıcıların en önemli kısmı cihazın sensör kısmıdır ve sensör maddesi, gaz ile birebir temas halindedir [64]. Bu kısım, günümüzde karışık gazların algılanmasına olanak sağladığı için yaygın olarak “elektronik burun” olarak adlandırılır. Tespit edilmesi

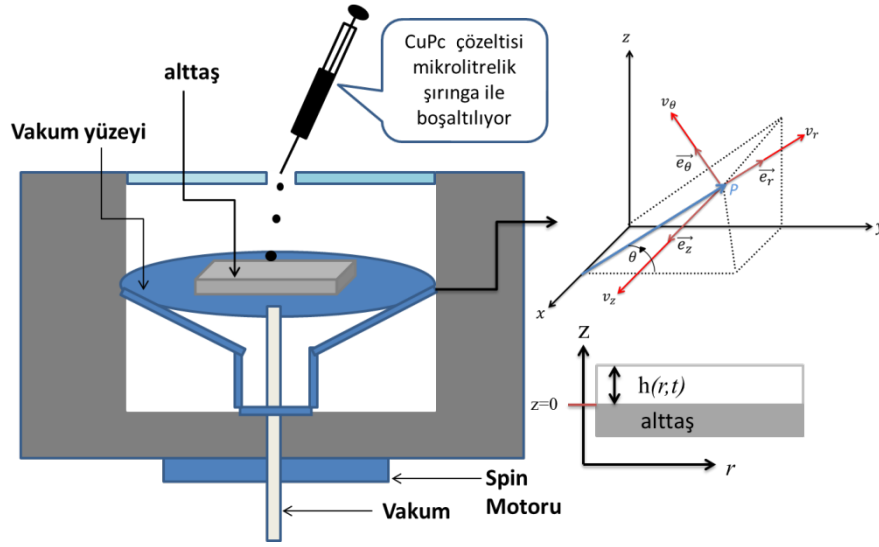
istenilen gazın sensör maddesi ile etkileşmesi onun sıcaklık, basınç, yapı, elektrik, optik, manyetik veya kimyasal özelliklerinde değişikliklere sebep olur [65, 66]. Eğer bir değişim varsa değerlendirme ünitesine aktarılır. Bir algılama malzemesi gaza maruz kaldığında, gazla etkileşir. Bu etkileşim yüzeye tutunma, difüzyon, yüzeydeki kimyasal reaksiyonlar veya malzemenin büyüklüğü ile değişebilir.

Sensör tepkisinin kararlılığı, zamanın bir fonksiyonu olarak hassasiyet ve seçiciliğin tekrarlanabilirliği olarak tanımlanır. Yaygın olarak kullanılan gaz algılama teknolojilerinin dezavantajlarının çoğu, istikrarsızlıklarından kaynaklanmaktadır. Gaz sensörlerinin üretiminde beklentiler; kısa yanıt süresi, iyi geri dönüşüm, düşük maliyet, küçük boyut ve düşük güç tüketimi olarak sıralanabilir.

2.2 Spin Kaplama Yöntemi

SK yöntemi oda sıcaklığında ve düşük maliyette, alttaş üzerine homojen bir ince film tabakası oluşturmak için yaygın kullanılan bir tekniktir. Basit bir SK tekniği şematik olarak Şekil 2.2'de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi alt tabaka vakum pompası ile tutturulmaktadır. Bu vakum pompası alt tabakanın üzerine vakum uygulayarak dönme anında alt tabaka üzerine konulan malzemenin savrulmadan sabit kalmasını sağlamaktadır. Sistemde kaplamanın yapılacağı bölüm film kaplama işleminin tozdan arındırılmış bir ortamda yapılması için cam bir kapakla ortamdaki yalıtılmıştır. En basit anlatım ile ince film oluşumu, malzemenin uçucu bir çözücüde çözünmesiyle elde edilen çözeltinin, vakum koşulları altında bulunan ve belirli bir devirde (devir / dakika) (*RPM-revolutions per minute*) dönmekte olan bir tabla üzerine yerleştirilmiş alttaşın merkezine dökülmesiyle gerçekleştirilir. Mikrolitrelik şırınga yardımıyla alttaş yüzeye aktarılan çözelti, dönme hareketinin etkisiyle alttaşın merkezinden kenarlarına doğru yayılır ve bütün çözücünün buharlaştırılmasından sonra, nispeten homojen ince bir film formunu alır. Film kalınlığı ve diğer özellikler, çözeltinin doğasına (viskozitesine, kuruma hızına, konsantrasyonuna, yüzey gerilimine) ve işlem şartlarına (dönme süresi, döndürülme hızı) bağlıdır. Genel olarak, daha yüksek dönme hızı ve daha uzun dönme zamanı kullanılarak daha ince film üretilir. Çözücünün buharlaşması, yüksek döndürme hızı sayesinde indüklenen hava akışı ile büyük ölçüde hızlandırılır. Bu nedenle, bir filmin kaplanması ve kurutulması yaklaşık bir dakikada tamamlanabilir. Hızlı olması, basitliği ve düşük maliyetli olması SK tekniğinin yüksek kapasiteli endüstriyel uygulamalarda da

kullanılmasını sağlamıştır. Örneğin, renkli televizyon tüplerinin kavisli cam yüzeylerine fosfor biriktirmek için 1950'lerde kullanılmıştır.



Şekil 2.2: Spin kaplama yönteminde kullanılan sistemin şematik gösterimi.

Akışkanlar mekaniğinde, akışkanlar kayma gerilmesi altında sürekli biçim değiştirerek akarlar. Bu akma kabiliyetinin sonucunda buldukları bölgenin veya kabın şeklini almaya çalışırlar. Bu hareket, akışkanların durağan denge halinde kayma gerilmesine dayanamamasının bir sonucudur. Kısacası bir akışkan kayma gerilmesine uğradığı sürece akmaya devam eder. Kayma gerilmesi, viskozite ile kayma hızının çarpımına eşittir. Sabit bir sıcaklıkta bir akışkan, uygulanan kayma gerilmesiyle doğru orantılı bir hızda şekil değiştirir. Hızlı bir kuvvet uygulanırsa akışkan özelliğini değiştirmez. Bu tür akışkanlara Newton yasasına uygun akışkanlar (Newtonyen) denir. Kaplanan tabakanın kalınlığı (h); malzemenin viskozitesine (μ), sıvı yoğunluğuna (ρ), döner tablanın açisal hızına (ω) ve numunenin toplam dönme süresine (t) bağlıdır [67]. Bu bağıllık denklem 2.1 ile verilir.

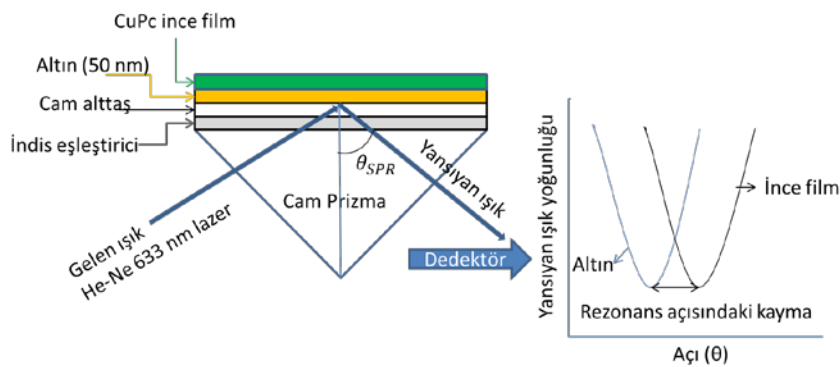
$$h \sim \left(\frac{\mu}{t\omega^2} \right)^{1/2}. \quad (2.1)$$

Eşitlik 2.1 SK yöntemi ile üretilen ince filmin kalınlığına, kullanılan maddenin viskozitesinin, alttaşa dönme hızının ve süresinin etki edeceğini göstermektedir. Bir madde kullanılarak eşit dönme süreleri altında üretilen ince filmlerin kalınlıklarının alttaşa dönme hızı ile ters orantılı olarak değişeceği görülmektedir.

2.3 Yüzey Plazmon Rezonans Spektroskopisi

Yüzey plazmon rezonans (YPR) iki farklı molekül arasındaki moleküler etkileşimleri incelemek için kullanılan optik bir tekniktir. YPR'nin temeli 1902 yılında Wood'un polarize ışığı bir ayna yüzeyine yönlendirerek yansıyan ışıkta anormal bir şekilde aydınlık ve karanlık bölgeler elde etmesiyle atılmış ve bu sayede hassas detektörlerin pratikteki uygulamalarına giriş için bir yol açılmıştır [68]. Bu olgunun fiziksel yorumu Rayleigh tarafından başlatılmış ve daha sonra Fano tarafından yapılmıştır [69-70]. Ancak; tam olarak anlaşılması 1968 de Otto ve aynı yıl Kretschmann ve Raether adlı iki bilim adamının yüzey plazmonları olgusunu açıklamasına kadar mümkün olmamıştır [71-72]. YPR tabanlı algılayıcıların biyoalgılayıcı olarak uygulanması ilk kez 1983 yılında Liedberg ve arkadaşları tarafından gösterilmiştir [73].

Yüzey plazmonları oluşturmak için; prizma esaslı YPR, grating esaslı YPR ve optik dalga yönlendirici esaslı YPR sistemleri olmak üzere üç farklı optik sistem kullanılmaktadır. En çok kullanılan prizma esaslı YPR sistemleridir. Bu tip sisteme "Kretschmann düzenlenimi (konfigurasyon)" adı verilir [74]. Bu tez çalışmasında Kretschmann düzenlenimine sahip Biosuplar 6 Model YPR düzeneği kullanılmıştır. Tüm düzenlenimler doğrudan, eşzamanlı olarak ve herhangi bir etiketleme işlemine gerek duymadan algılayıcı yüzeyindeki kırılma indisindeki değişimi ölçmek için tasarlanmıştır.



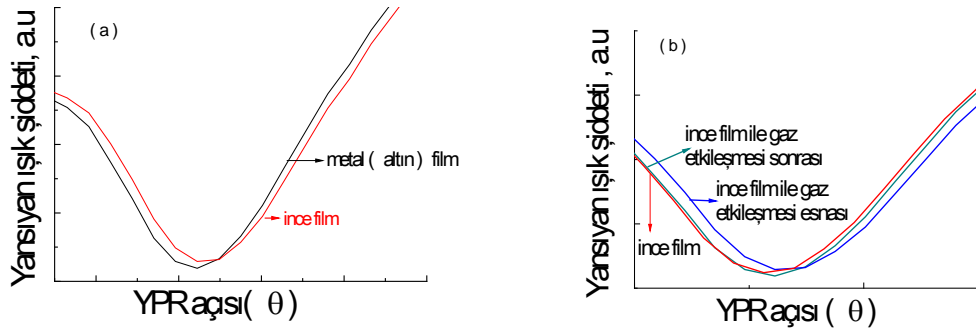
Şekil 2.3: Yüzey Plazmon Rezonans Spektroskopisinin şematik gösterimi-Kretschmann konfigurasyonu.

Çalışmalarımızda kullanılan YPR sisteminin şematik bir gösterimi Şekil 2.3'te verilmiştir. 633 nm dalga boylu HeNe lazerden çıkan polarize ışın demeti prizmaya

gönderilir. Polarize ışın prizma üzerinde, cam yüzey üzerine oluşturulmuş 40 veya 50 nm kalınlıklı altın ince film ve altın film yüzeyinde incelenecek ince film boyunca ilerler. Cam ve prizma arasına optik bağlantıyı sağlamak için cam ile eş indisli bir sıvı (indesit) sürülür. Polarize ışın, altın film ve altın film yüzeyinde bulunan ince film ara yüzeyi ile karşılaştığında tam iç yansıma gerçekleşir ve geliş açısı, kritik açıdan daha büyük olduğu sürece genliği giderek azalan dalgalar oluşmaya devam eder. Genellikle yansıyan ışığın yoğunluğu, tam iç yansıma koşulu altında geliş açısı ile değişmez. Kritik açıdan daha büyük bir açıda gelen dalga, altın filmin delokalize elektronlarını uyararak elektronları rezonans durumuna getirir. Bu durumda maksimum enerji soğurular ve yüzey plazmon rezonansı meydana gelir. Yansıyan ışığın yoğunluğu bu noktada keskin bir şekilde azalır ve minimum yansımanın gözlemlendiği geliş açısı rezonans açısı ya da YPR (θ_{YPR}) açısı olarak adlandırılır. Şekil 2.4'te yansıyan ışığın normalle yaptığı açıya bağlı olarak yansıyan ışık şiddetinin değişimi verilmiştir. Bu açı değişimi ortamın kırılma indisi n 'ye ve dielektrik maddenin kalınlığı d 'ye bağlıdır [75]. Bu bağıllık denklem 2.2 ile verilmiştir.

$$\Delta\theta_{spr} = \frac{\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right) (|\epsilon_m| \epsilon_i)^{\frac{3}{2}} d}{n \cos \theta (|\epsilon_m| - \epsilon_i)^2 \epsilon} (\epsilon - \epsilon_i) \quad (2.2)$$

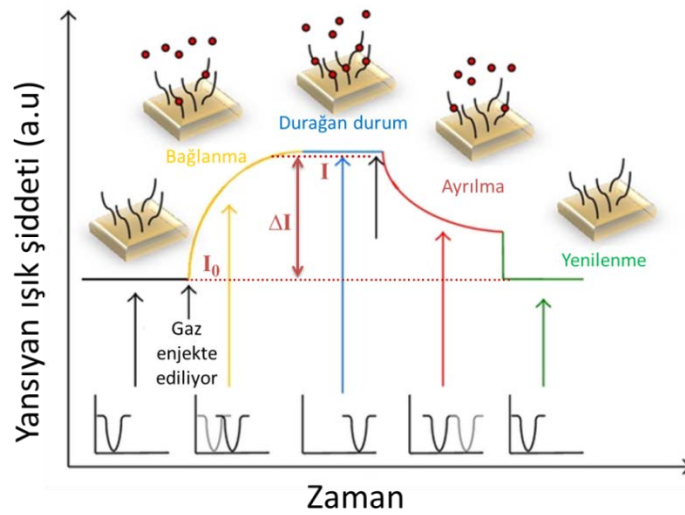
Burada λ ; ışığın dalgaboyu, ϵ ; dielektrik maddenin kompleks dielektrik sabiti, $|\epsilon_m|$; metal filmin kompleks dielektrik sabitinin büyüklüğü ve ϵ_i ; ince tabakayla temasta olan ortamın dielektrik sabitidir.



Şekil 2.4: Yansıyan ışık şiddeti ile (a) cam yüzey üzerine kaplanan metal yüzey, metal yüzey üzerine kaplanan ince filme ait YPR açısı (b) ince film, ince film ile etkileşen gaz ve gaz ile etkileşme sonrası YPR açısı değişim eğrileri.

Algılayıcı yüzeyinde, kırılma indisinde ve kalınlıktaki bir değişim, rezonans açısında bir kayma olarak gözlemlenir. Bu değişim Şekil 2.4'te görölmektedir. İnce film yüzeyine moleküller bağlandıkça, algılayıcı yüzeyine komşu ortamın kırılma indisi artar ve bu durum rezonans sinyalinde artışa neden olur. YPR algılayıcılarda amaç; rezonans açısındaki kaymayı ve sinyaldeki artış miktarını tespit etmektir.

Şekil 2.4'teki YPR eğrileri kullanılarak Winspall modelleme programı yardımıyla üzeri altın kaplı cam alttaşların ve cam alttaşlar üzerine üretilen ince filmlerin kalınlık ve kırılma indislerine ait hesaplar yapılmaktadır.



Şekil 2.5: İnce filmin gaza maruz bırakılmasıyla yansıyan ışık şiddetinde zamana bağlı olarak meydana gelen bağlanma, durağan durum, ayrılma ve yenilenme safhasını gösteren kinetik grafiği.

Şekil 2.5'te, ince filmin buhara maruz bırakılmasıyla yansıyan ışık şiddetinde zamana bağlı olarak meydana gelen ince film ve UOB arasındaki bağlanma, kararlı durum veya denge durumu, ayrışma ve yenilenme safhaları görölmektedir. Yansıyan ışık şiddetinde ince film ile UOB arasındaki etkileşim öncesi ve UOB'ye maruz bırakılması sonrası meydana gelen fark ΔI olarak ifade edilmiştir. Burada $\Delta I = I - I_0$ olarak yazılabilir. I_0 ve I sırasıyla başlangıç ve bağlanma anındaki yansıyan ışık şiddetlerini ifade etmektedir. İnce filmlerin kinetik çalışmalarındaki zararlı buhar hassasiyeti için % tepki

$$Tepki (T) = \frac{\Delta I}{I_0} \times 100 \quad (2.3)$$

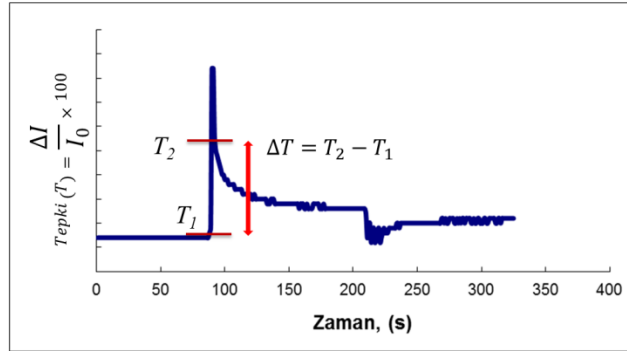
şeklinde tanımlanır [77]. Bölüm 3'te verilecek olan kinetik çalışmalara ait grafikler bu denklem yardımıyla yapılan hesaplamalar sonucu oluşturulmuştur. Bu hesaplamalarda mikro litrelik şırınga yardımıyla 5 farklı oranda gaz konsantrasyonu kullanılmıştır. Kullanılan gazların konsantrasyonlarının ppm cinsinden hesaplamaları denklem 2.19 yardımıyla hesaplanmıştır [78].

$$C(ppm) = \frac{22.4 \left(\frac{L}{mol}\right) \times \rho \left(\frac{g}{mL}\right) \times V(mL)}{M \left(\frac{g}{mol}\right) \times V_0(L)} \times 10^6 \quad (2.4)$$

Denklem 2.4'te; ρ gazın yoğunluğu, V kullanılan gaz hacmi, M kullanılan gazın molekül kütlesi, V_0 gazın enjekte edildiği gaz hücresinin hacmidir. Bu denklem yardımıyla kloroform, diklorometan ve toluen gazlarının ppm cinsinden konsantrasyonları Tablo 2.3'te verilmiştir.

Tablo 2.3: Enjekte edilen gaz hacimlerinin ppm cinsinden konsantrasyonları.

Enjekte edilen gaz hacmi	Kloroform $\times 10^6$ (ppm)	Diklorometan $\times 10^6$ (ppm)	Toluen $\times 10^6$ (ppm)
%20	55.92	70.16	42.30
%40	111.83	140.31	84.60
%60	167.75	210.47	126.90
%80	223.66	280.63	169.20
%100	279.58	350.78	211.50

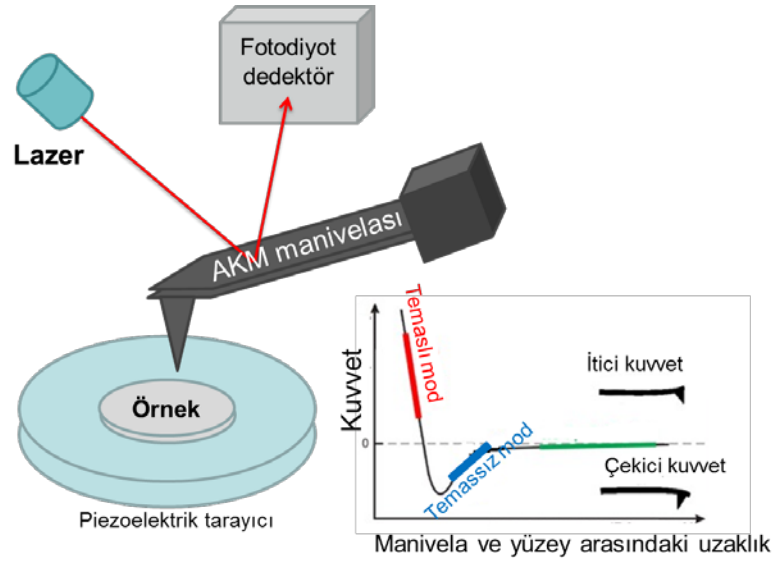


Şekil 2.6: Tepki-zaman grafiğinden elde edilen tepki aralığı hesabı.

Bölüm 3'te verilecek olan kinetik çalışmalara tablolar Şekil 2.6'da belirtilen tepki aralığı (ΔT) hesaplanarak oluşturulmuştur.

2.4 Atomik Kuvvet Mikroskobu

SK yöntemi kullanılarak üretilen CuPc ince filmlerin yüzey özelliklerini incelemek için Asylum Research MFP-3D atomik kuvvet mikroskobu (AKM) kullanılmıştır. AKM, çok yüksek çözünürlüklü, nano boyutta görüntüleme, ölçme ve malzeme işleme konusunda geliştirilmiş bir taramalı kuvvet mikroskobudur. Temassız (contact), temassız (non-contact) ve titreşim (tapping) modu olmak üzere 3 farklı modda çalışabilmektedir. Bu çalışmada filmler titreşim modu ile incelenmiştir.



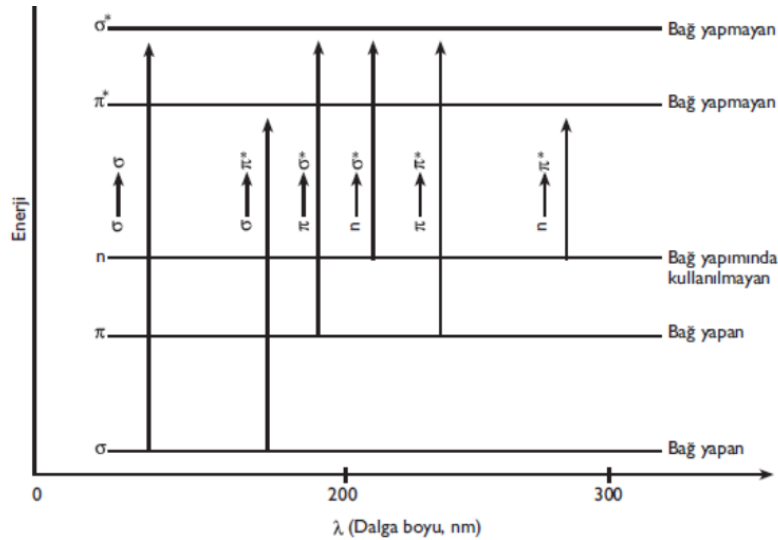
Şekil 2.7: AKM'nin şeması ve AKM ölçümünü yöneten kuvvetler.

Şekil 2.7'de bir Atomik Kuvvet Mikroskobu için şematik görünüm verilmiş ve yüzey morfolojisi çizilirken kullanılan kuvvetler gösterilmiştir. AKM, esnek bir maniveladan (ucunda bulunan hareket edebilen yay) ve buna bağlı olup yüzeyi taramak için kullanılan sivri bir uçtan oluşur. Bu çalışmada kullanılan AKM cihazındaki ucun eğrilik yarıçapı 70 nm'dir ve silikondan yapılmıştır. Titreşim modunda manivela kendi rezonans frekansında titreşim yapar. Bu titreşim fotodetektör tarafından ölçülür. Örneğe yaklaştığı zaman yüzeyle etkileşimden dolayı enerji kaybederek ucun titreşim şiddeti azalır. Geri döngü mekanizması bu şiddeti sabit tutmak için yüzeyin üzerindeki ucun yüksekliğini değiştirir. Maniveladan gelen yükseklik bilgisi bilgisayara gönderilip x ve y pozisyonuna karşı kaydedilir. AKM görüntüleri kullanılarak yüzey yüksekliğinin standart sapmasını veren, filmin yüzeyinin pürüzlüğü kare ortalama karekök (rms) cinsinden elde edilebilmektedir.

Eğer bir görüntünün rms değeri yüksek ise o yüzeyin daha pürüzlü olduğu bilinmektedir.

2.5 Ultraviyole (Morötesi) / Görünür Bölge (Visible) Moleküler Soğurma Spektroskopisi

UV-görünür bölge spektroskopisi, 190 nm ile 800 nm arasındaki elektromanyetik ışınları kullanır. Ultraviyole (UV, 200-400 nm) ve görünür (visible, 400-800 nm) bölge olarak ikiye ayrılır. Işığın molekül tarafından soğurulmasıyla elektronlar temel durumdan daha yüksek enerjili duruma uyarılır ve bu iki enerji düzeyi arasındaki fark $\Delta E = h\nu$ 'ye eşittir. Bu enerji artışı molekülde elektronik, titreşim ve dönme uyarmaları yapar. Yani, en yüksek enerjili dolu orbitalden (*Highest Occupied Molecular Orbital - HOMO*), en düşük seviyedeki boş orbitale (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital - LUMO*) geçiş gerçekleşir ve UV-görünür bölge spektroskopisinin temelini de bu oluşturmaktadır. Tüm geçiş olasılıkları spektrumlarda gözlenmez, bunun sebebi bazen yasaklı geçişler bulunması bazen de yoğunluklarının çok düşük olmasından kaynaklanmaktadır. Organik moleküllerde dört tür elektronik geçiş olasıdır. Bunlar $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$, ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleridir. Bu enerjiler arası geçişler Şekil 2.8'de verilmiştir.



Şekil 2.8: Elektronik geçişler.

$\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişleri: s bağ orbitalindeki bir elektron, UV bölgesindeki bir ışını soğurarak antibağ orbitaline uyarılır, bu durumda $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişi meydana gelir. Diğer

elektronik geçişlere kıyasla $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişleri için gereken enerji oldukça yüksektir. Örneğin metan (CH_4) sadece C-H bağına sahiptir, $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişine maruz kalabilir ve 125 nm’de soğurma piki verirler.

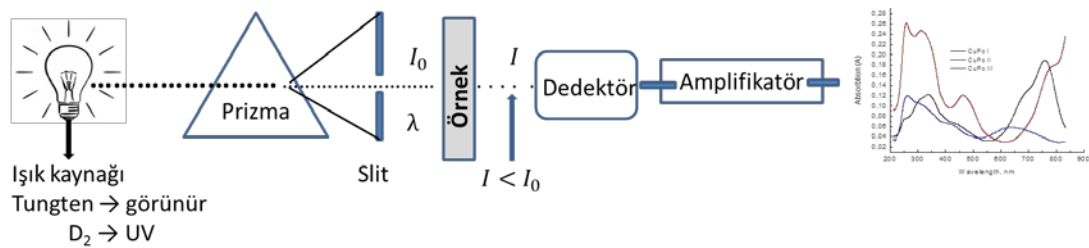
$\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri: π bağ orbitalindeki bir elektron karşılık gelen π^* antibağ orbitaline uyarılır. Alkenler, alkillenler, karboniller, aromatik bileşikler gibi çoklu bağ yapısına sahip bileşikler $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine örnek olarak verilebilirler. Alkenler genellikle 170-205 nm bölgesinde soğrulurlar.

$n \rightarrow \sigma^*$ geçişleri: O, N, S ve halojenler gibi tek elektron çiftine sahip atomları içeren doymuş bileşikler $n \rightarrow \sigma^*$ geçişi yapabilirler. Bu geçişler genellikle $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişlerinden daha az enerji gerektirirler.

$n \rightarrow \pi^*$ geçişleri: Bağ yapmamış orbitalden bir elektron anti-bağ π^* orbitaline uyarılır. Hetero atomlar ($\text{C}=\text{O}$, $\text{N}=\text{O}$, $\text{C}\equiv\text{N}$) bulunduran çift bağ içeren bileşikler böyle geçişlere maruz kalırlar. $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri düşük enerjiyi gerektirirler ve 300 nm’den daha uzun dalga boylarında soğrulurlar.

$\sigma \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \sigma^*$ geçişleri: Bu elektronik geçişler, yasaklı geçişlerdir ve sadece teorik olarak mümkündürler.

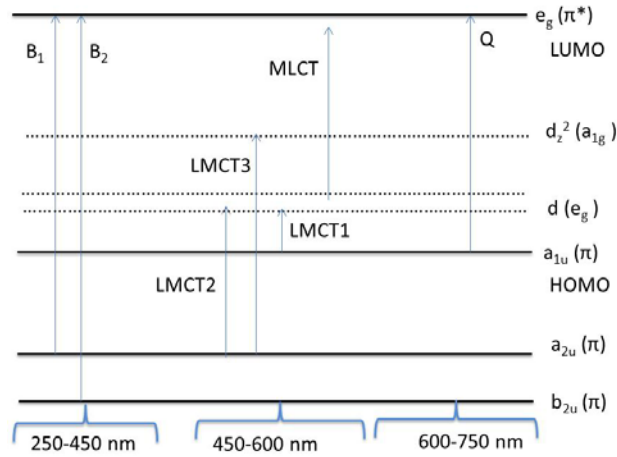
Bu çalışmada UV-görünür bölge spektroskopisine ait ölçümler DH-2000-BAL UV-görünür spektrofotometre kullanılarak gerçekleştirilmiştir. UV-görünür bölge spektroskopisinin çalışma diyagramı Şekil 2.9’da verilmiştir.



Şekil 2.9: UV-görünür bölge spektroskopisinin şematik gösterimi.

Işık kaynağı olarak 400-800 nm (görünür bölge) aralığındaki ışınlar için tungsten-halojen lambalar, 200-400 nm (ultraviyole bölge) aralığındaki ışınlar için de hidrojen veya döteryum lambalar yaygın olarak kullanılmaktadırlar. UV-görünür bölge spektroskopisi; monokromatör, referans ve numune hücreleri, detektör,

amplifikatör ve son olarak da veri kaydetme şeklinde kısımlara ayrılabilir. Monokromatörler genellikle prizmalar ve yarıklardan oluşur. Spektrofotometrelerin çoğu çift ışın spektrofotometreleridir. Birincil kaynaktan çıkan ışın, dönen prizmalar yardımıyla dağıtılır. Daha sonra ışık kaynağının prizma tarafından ayrılan çeşitli dalga boyları, prizmanın dönüşünün, kayıt amacıyla yarıkları geçmek için sürekli olarak artan dalga boyu olacak şekilde yarıklar tarafından seçilir. Yarık tarafından seçilen ışın, monokromatiktir ve başka bir prizmanın yardımı ile iki ışına bölünmüştür. İki bölünmüş ışından birisi numune çözeltiliden, diğer ışın ise referans hücresinden geçer. Bu hücreler silika ya da kuvarstan yapılır. Cam, UV bölgedeki ışığı emdiği için kullanılamaz. Genellikle iki fotosel, UV spektroskopisinde detektörün amacına hizmet eder. Fotosellerden birisi, ışını numune hücresinden diğeri ise referanstan alır. Referans hücresinden gelen radyasyonun yoğunluğu numune hücresinin ışınından daha güçlüdür. Bu, fotosellerde titreşen veya dalgalı akımların oluşmasına neden olur. Fotosellerde üretilen alternatif akım, amplifikatöre aktarılır. Genellikle fotosellerde üretilen akım çok düşük yoğunluktadır. Amplifikatörün temel amacı sinyalleri birkaç kat yükseltmektir. Böylece net ve kaydedilebilir sinyaller elde edilir ve bilgisayar ortamına aktarılarak istenilen bileşiğin spektrumu gözlenir.



Şekil 2.10: MPC'lerin enerji diyagramı.

Genel olarak Pc'ler UV-görünür bölge spektrumlarında 650-720 nm arasında şiddetli Q bandı, 300-450 nm arasında daha düşük şiddette B (SORET) bandı olarak adlandırılan karakteristik pikler verirler [79]. Şiddetli Q bandı temel hal (HOMO) ve uyarılmış hal (LUMO) enerji seviyeleri arasındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinden kaynaklanır. Genellikle MPC'lerin kloroform içinde alınan spektrumlarında 670-720 nm

aralığında şiddetli bir bant, 640 nm civarında bir omuz ve 610 nm'de zayıf bir bant gözlenir. HOMO'dan LUMO'ya $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişiyle 600-700 nm aralığında Q-bandı soğurması oluşur. B (SORET) bandı ise a_{2u} ya da b_{2u} orbitali ile e_g orbitali arasındaki geçişten kaynaklanır. İlgili geçişlere ait olan enerji diyagramı Şekil 2.10 ile verilmiştir. Spektrumda görülen diğer pikler Metal-ligand (*metal ligand charge transfer - MLCT*), Ligand-Metal (*ligand metal charge transfer - LMCT*) yük transfer geçişlerinden ya da R grubunun π sistemleri arasındaki etkileşimlerden kaynaklanabilmektedir [80]. Ligand, merkezi bir metale bağlanan bir atom, iyon veya moleküldür. Bu tez çalışması kapsamında bu piklerden yararlanılarak ince film oluşumu takip edilecektir.

Organik moleküllerin üzerine düşen ışığın enerjisi, bant enerjisinden daha büyük ise uyarılan elektronlar iletim bandında yüksek bir enerji seviyesine çıkarıldıktan sonra enerjilerini kristale verir ve ardından iletim bandından değerlik bandına geçerek ışıma yapar. Işığın madde içinde ne kadar soğurulacağı malzemenin soğurma katsayısı (α) ve kalınlığına (t) bağlıdır. Bu bağıllık Beer-Lambert yasası ile ifade edilir [81, 82]. Bu yasa; t kalınlığındaki malzemenin bulunduğu bölmeeye gelen ışık şiddeti I_0 , çıkan ışık şiddeti I olmak üzere;

$$I = I_0 \exp(-\alpha t) \quad (2.5)$$

olarak ifade edilir. Ayrıntılı çözümler Ek A'da verilmiştir. Işığın geçme miktarı $T = I/I_0$ ve soğurma miktarı $A = \log I_0/I$ olmak üzere soğurma katsayısı;

$$\alpha t = 2.303 \log \left(\frac{I_0}{I} \right) \Rightarrow \alpha = \frac{2.303A}{t} \quad (2.6)$$

şeklinindedir. Sönüm katsayısı [83] ve kırılma indisi [84] sırasıyla

$$k = \frac{\alpha \lambda}{4\pi} \quad (2.7)$$

$$n = \frac{-(R + 1) - 2\sqrt{R}}{R - 1} \quad (2.8)$$

2.21 ve 2.22 eşitlikleri ile verilirler. Burada λ dalga boyu, R yansıyan ışık miktarıdır. Geçirgen bir malzeme boyunca toplam ışık miktarı; yansıyan, geçen ve soğurulan üç

bileşenin $T + R + A = 1$ toplamıyla verildiğinden bu eşitlik yardımıyla yansıyan ışık miktarı bulunabilir [85, 86].

Maddelerin bant aralığının ölçülmesi yarıiletken, nano malzemeler ve güneş enerjisi endüstrisinde önemli bir yere sahiptir. Yarıiletken fiziğinde bir yarıiletkenin bant aralığı doğrudan ve dolaylı bant aralığı olmak üzere iki türden biri olmak zorundadır. İletim bandındaki minimum enerji durumu ve değerlik bandındaki maksimum enerji durumunun her biri Brillouin bölgesindeki bir kristal \mathbf{k} momentum vektörü ile ifade edilir. \mathbf{k} vektörleri aynı ise ($\Delta\mathbf{k} = \mathbf{0}$) doğrudan aralık (*direct gap*) farklı ise ($\Delta\mathbf{k} \neq \mathbf{0}$) dolaylı aralık (*indirect gap*) olarak adlandırılır. Elektronların ve boşlukların momentumu iletim ve değerlik bandının her ikisinde de aynı ise bu bant aralığı doğrudandır ve bir elektron bir foton yayabilir. Dolaylı aralıkta ise bir foton yayılamaz. Çünkü elektron iç bir durumdan doğrudan geçmelidir ve kristal örgüye momentum transfer etmelidir.

Bir yarıiletkenin doğrudan veya dolaylı bant aralığına sahip olması optik özelliklerini belirler ve bu optoelektronik uygulamalar için kullanılıp kullanılmayacağına dair en büyük ölçütlerden biridir. UV-görünür bölge spektrumundan yararlanarak maddelerin bant aralığı denklem (2.23) yardımıyla hesaplanır. Bant aralığı en üst seviyedeki değerlik bandı ile en alt seviyedeki iletkenlik bandı arasındaki enerji farkını ifade eder. Elektronlar değerlik bandından iletkenlik bandına doğru geçerler, bu geçiş için belirli bir enerji gerekir ve bu enerji aralığı bant aralığı olarak ifade edilir. Yarıiletkenlerin soğurma katsayısı (α) ile yasak enerji aralığı (E_g) arasında;

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^r \quad (2.9)$$

bağıntısı vardır [87]. Burada A soğurma katsayısı, $h\nu$ foton enerjisini, r değerlik bandından iletkenlik bandına geçişin doğasını ifade eden parametredir ($r = 1/2$ izinli doğrudan geçiş, $r = 2$ izinli dolaylı geçiş, $r = 3/2$ izinsiz doğrudan geçiş, $r = 3$ izinsiz dolaylı geçiş). Bunun için önce $(\alpha h\nu/A)^2 - h\nu$ grafiği çizilir ve bu grafiğin eğiminin $h\nu$ eksenini kestiği yer filmin yasak enerji aralığını verir.

Bir maddenin optiksel iletkenliği, değerlik bandından iletim bandına geçen elektronlarla ilişkilidir [88]. Optiksel iletkenlik;

$$\sigma_{opt} = \frac{\alpha n c}{4\pi} \quad (2.10)$$

2.24 eşitliği ile ifade edilir. Burada c ışık hızı, n kırılma indisi, α soğurma katsayısıdır. Optik sabitler arasındaki ilişkiler Ek A'da verilmiştir.

3. DENEYSEL SONUÇLAR

Bu tez kapsamında CuPc molekülleri için kloroform çözücüsü kullanılarak çözeltiler hazırlanmıştır. Çözeltilerin konsantrasyonu her üç madde için de 1 mg/ml olarak seçilmiştir. Bu maddelerin molekül ağırlıkları, çözelti bilgileri, Chemcraft programı yardımıyla hesaplanan molekül boyutları Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1: Çözelti bilgileri

Kullanılan madde	Molekül ağırlığı (g/mol)	Molekül boyutu (Å)	Kullanılan çözücü	Madde miktarı (mg)	Çözelti miktarı (ml)	Konsantrasyon Oranı (mg/ml)
CuPc I	1152	23.5		~ 10		~ 1
CuPc II	1353	23.0	Kloroform	~10	~10	~1
CuPc III	1601	37.0		~10		~1

Çözeltiler Şekil 3.1’de görülen G3P-8 modelindeki SK sistemi ile incelenecek özelliğe uygun alttaş seçilerek ince film formuna getirilmiştir. Film kaplama esnasında dışarıdan gelebilecek tozlara karşı sistem cam bir kapakla yalıtılmıştır. Kontrol paneli yardımıyla dönüş hızı ve dönüş süresi ayarlanabilmektedir. Film oluşumu esnasında vakum yardımıyla alttaş sabit tutulmuştur. CuPc moleküllerinin çözeltileri, SK tekniği ile farklı dönüş hızlarında mikrolitrelik şırınga yardımıyla 100 µl miktarında alttaş yüzeyine boşaltılarak ince filmler üretilmiştir. İnce film oluşturulurken döner tabla 7 sn’de istenilen hıza ulaşarak 30 sn sabit hızda dönmekte, 7 sn içerisinde de tekrar yavaşlayarak durmaktadır. Durduktan sonra 30 sn ince filmlerin kuruma işlemi gerçekleşmektedir. YPR ölçümleri için, altın kaplı cam, UV-görünür bölge spektroskopisi ölçümleri için kuvars cam, AKM ölçümleri için cam yüzey alttaş olarak seçilmiş ve ince filmler bu yüzeyler üzerine kaplanmıştır.

İnce filmlerin oluşumu Şekil 3.2’de verilen DH-2000-BAL model UV-görünür bölge spektroskopisi ile bilgisayar ekranından takip edilerek incelenmiştir. CuPc maddelerinin sensör özellikleri Şekil 3.3’de görülen BIOSUPLAR 6 kodlu YPR sistemi kullanılarak incelenmiştir. Deneysel YPR eğrileri kullanılarak Winspall programında bulunan değerlere benzetim yapılmıştır. Her bir YPR eğrisi için ince film kalınlıkları (d), kırılma indisleri (n), sönüm katsayıları (k) bulunmuştur. Elde

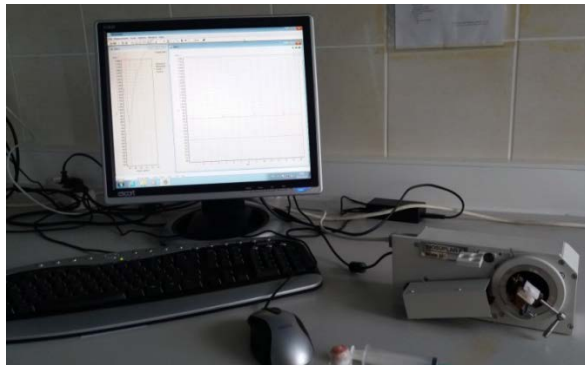
edilen sonuçlar kullanılarak Winspall programı yardımıyla bu filmlerin kloroform, diklorometan, toluen gazlarıyla etkileşmelerinin film kalınlıklarında meydana getirdiği değişim hesaplanmıştır. Kloroform ($n=1.45$), diklorometan ($n=1.42$) ve toluen ($n=1.49$) gazlarının kırılma indisleri incelenen filmlerin kırılma indisleriyle yakın değerlere sahip olduğu için bu gazların film kalınlığında meydana getirdiği değişim hesaplanırken filmlerin kırılma indislerinin gaz ile etkileşme sırasında sabit kaldığı kabul edilmiştir.



Şekil 3.1: Spin kaplama sistemi.



Şekil 3.2: UV-görünür bölge spektroskopisi sistemi.

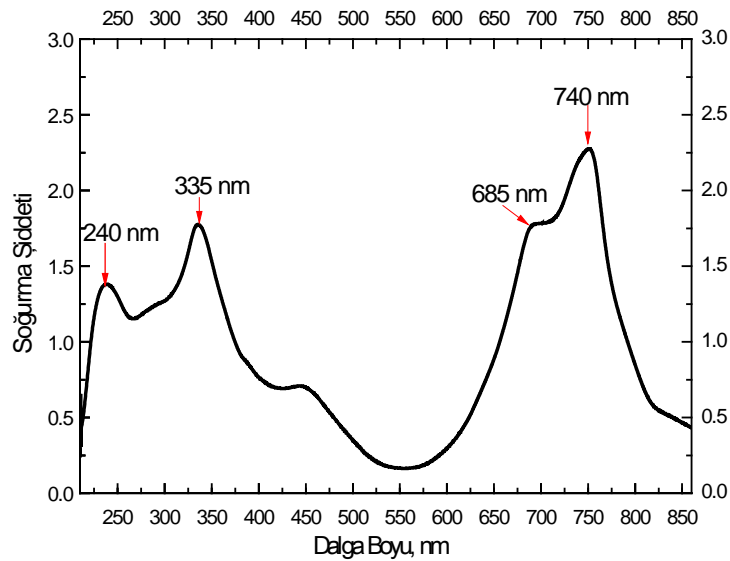


Şekil 3.3: YPR sistemi.

3.1 CuPc I Maddesine Ait Veriler

3.1.1 CuPc I Maddesinin UV-Görünür Bölge Sonuçları

Pc halkasının merkezindeki metal atomu, kullanılan çözücü, kümelenme, π konjugasyonu, molekülün simetrisi, MPc halkasına bağlı gruplar ftalosiyanınlerin spektral özelliklerini etkileyen başlıca etkenlerdir. İnce film oluşturmak için hazırlanan çözeltilerde polar çözücüler kullanıldığında kümelenme arttığı için Q bandının solunda bir omuz oluşur [89]. Bu çalışmada incelenmek üzere seçilen CuPc I maddesinin kloroform içinde alınan spektrumu Şekil 3.4'te verilmiştir. 240 nm'de zayıf, 335 nm'de şiddetli bir bant 685 nm civarında bir omuz ve 740 nm'de ise şiddetli bir bant gözlemlenmiştir. B bandındaki 240 nm dalga boyundaki pik oluşumunun sebebi kümelenme, molekül simetrisi, π konjugasyonu, CuPc'ye bağlı R gruplarından dolayı oluşmuş olabileceği düşünülmektedir. Q bandındaki 685 nm civarındaki omuz ise CuPc maddesinin UV-görünür bölge spektrumunun kloroform çözeltisi içinde alınmasından kaynaklanmaktadır.



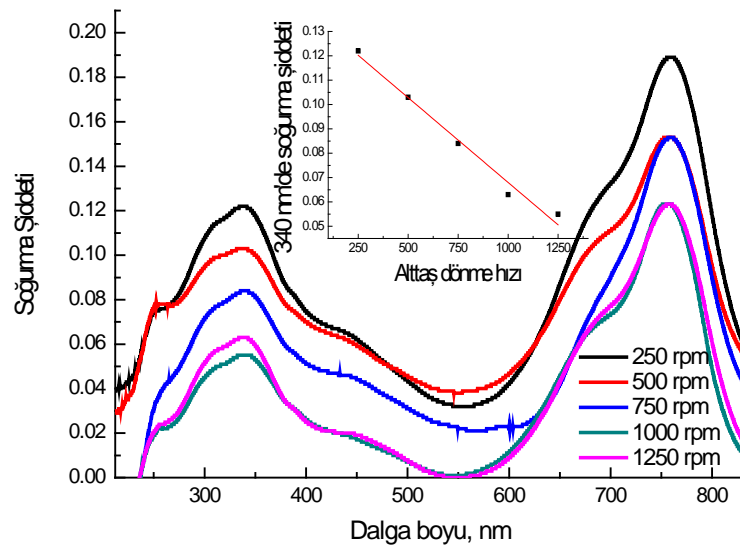
Şekil 3.4: CuPc I maddesinin çözeltisine ait UV – Görünür bölge spektrumu.

CuPc'lerde $n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri bulunmaktadır [50]. Bu geçişler UV-görünür bölge spektroskopisinde 200-800 nm arasındaki spektral bölgede gerçekleşir. Bu geçişlerin her ikisi de, π^* orbitallerini içerdiğinden doymamış fonksiyonel grup içeren organik bileşiklerde gözlenir. CuPc I maddesine ait yapılan

çalışmada Q bandında $\lambda_{max} = 740$ nm olarak bulunmuştur [90]. Farklı bir çalışmada 330 nm ve 706 nm civarında iki şiddetli soğurma piki gözlemlenmiştir [91].

CuPc I maddesinin kloroform içinde çözünmesi ile farklı dönüş hızlarında (250, 500, 750, 1000, 1250 rpm) SK ile oluşturulan ince filmlere ait UV-Görünür bölge spektroskopisi sonuçları Şekil 3.5'te verilmiştir ve yaklaşık olarak 340 nm ile 760 nm civarında şiddetli soğurma bantları görülmektedir. Şeklin içine yerleştirilen grafik ile döndürme hızına bağlı olarak 340 nm dalga boyuna karşılık gelen soğurma şiddeti değerlerinin değişimi gösterilmektedir. Bu değişim her film için maksimum soğurmanın meydana geldiği dalga boyu için verilmiştir. Döndürme hızı arttıkça soğurma şiddetinin de azalması farklı kalınlıkta SK ince film üretiminin gerçekleştiğinin göstergesidir.

Şekil 3.5'te verilen, SK ile farklı dönüş hızlarında üretilen CuPc I maddesine ait ince filmlerin UV-Görünür bölge spektroskopisi sonuçlarından uygulanan dönme hızının film kalınlığına etki ettiği belirlenmiştir. Dönme hızı arttıkça soğurulma miktarı azalmıştır. Bu sonuçtan yola çıkılarak soğurma şiddetinin, üretilen ince filmlerin kalınlıkları ile ilişkili olduğu bilgisi ile filmlerin kalınlıkları (d) ve alttaş dönme hızı (ω) arasındaki ilişki; r tam veya kesirli bir sayı olmak üzere, $d \sim \omega^{-r}$ şeklinde ifade edilebilir [92,93].



Şekil 3.5: CuPc I maddesinin farklı dönme hızlarında oluşturulan ince filmlerine ait UV – görünür bölge spektrum sonuçları.

Çözelti hazırlamak için kullanılan çözücü, $n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin gerçekleştiği dalga boylarında kaymalara sebep olabilir. $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ilişkin pikler, genellikle çözücünün artan polarlığıyla daha düşük dalga boylarına kayarken (hipsokromik veya maviye kayma), $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri için karşıt eğilim (bathokromik veya kırmızıya kayma) geçerlidir. $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin kayması, bağ yapmamış elektron çiftinin çözünme etkisiyle n-bağ yapmayan orbitalin enerji seviyesinin düşmesinden kaynaklanır. Bu düşüş, kullanılan çözücünün bağ yapmamış elektron çifti arasındaki hidrojen bağı oluşumu ile ortaya çıkar. n orbitallerinin enerjisi yaklaşık olarak hidrojen bağının enerjisi kadar düşer. Bu sebeple hidrojen bağının enerjisine karşılık gelen bir maviye kayma görülür [94].

SK ile üretilen CuPc ince filmlerin oluşumunun kontrolü UV-görünür bölge spektroskopisi ile yapılmaktadır. Çözeltiye ait soğurma spektrumu ile ince filmlere ait soğurma spektrumu kıyaslandığında B bandında şiddetli bant değerlerinin sırasıyla 335 nm ve 340 nm, Q bandında ise 750 nm ve 760 nm olduğu gözlenmiştir. Yani ince filme ait soğurma spektrumu incelendiğinde şiddetli bantların B bandında 5 nm, Q bandında ise 10 nm maviye kaydığı görülmüştür. Çözelti içerisinde moleküller birbirlerinden bağımsız olup minimum etkileşim içindedirler. Moleküller çözelti içerisinde dağınık halde bulunurken film içinde düzenli hale geldiklerinde aralarındaki etkileşimler artmaktadır. Bu etkileşimler sonucu da şiddetli bantların gözlemlendiği dalga boyunda kaymalar gözlenmektedir. Şiddetli banttaki bu kaymanın film oluşumu sırasında moleküller arası etkileşmeden kaynaklandığı da bilinmektedir [95].

Ayrıca kloroform içinde alınan CuPc I'in UV-görünür bölge spektrumundaki zayıf şiddetli bant geçişlerinin etkisi ince filmlerin spektrumunda görülmemektedir. Bu durum göz önünde bulundurulduğunda çözeltiye ait spektrumdaki zayıf şiddetli bant geçişlerinde çözücü etkisinin olduğu söylenebilir.

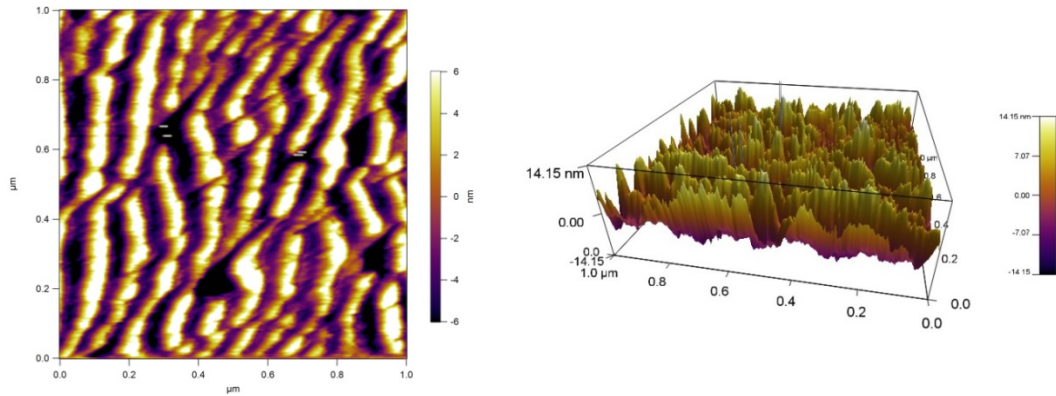
3.1.2 CuPc I İnce Filmlerinin AKM Sonuçları

CuPc I maddesi kullanılarak 250 rpm, 500 rpm, 750 rpm, 1000 rpm ve 1250 rpm'de hazırlanan ince filmlerin iki ve üç boyutlu AKM görüntüleri $0.5 \mu\text{m} \times 0.5 \mu\text{m}$, $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ ve $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ ebatlarında alınmış ve en iyi görüntüleme $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ boyutlarında elde edilmiştir. Bu kısımda 500 rpm ve 1250 rpm'de hazırlanan ince

filmlerin 1 μm x 1 μm ebatlarındaki iki ve üç boyutlu AKM görüntüleri sırasıyla Şekil 3.6 ve Şekil 3.7’de verilmiştir. 500 rpm alttaş dönme hızında oluşturulan ince film yüzeyinde moleküller kümelenmiş olarak (solucan şeklinde), 1250 rpm’de üretilen ince filmde ise yüzey daha pürüzsüz olarak görüntülenmiştir. Film yüzeyinin pürüzlülüğünü ifade eden rms değerleri 500 ve 1250 rpm ile üretilen CuPc I ince filmler için sırasıyla 4.369 nm ve 2.681 nm olarak belirlenmiştir. Yüzey görüntüsü ve rms değerleri kıyaslandığında daha ince olan 1250 rpm ile üretilen filmin yüzeyinde yükseklik farkının az olması (renk farkının olmaması) nispeten daha homojen bir film üretildiğini göstermektedir.

İnce filmlerin yüzey morfolojisi, gaz molekülleri ile ince film arasındaki etkileşimi anlayabilmek için kullanılan önemli araçlardan biridir. Gaz moleküllerinin etkileşimi ilk olarak ince filmin yüzeyi üzerindeki aktif bağlanma noktaları ile başlar ve sonrasında yapı içine yayılarak devam eder [96].

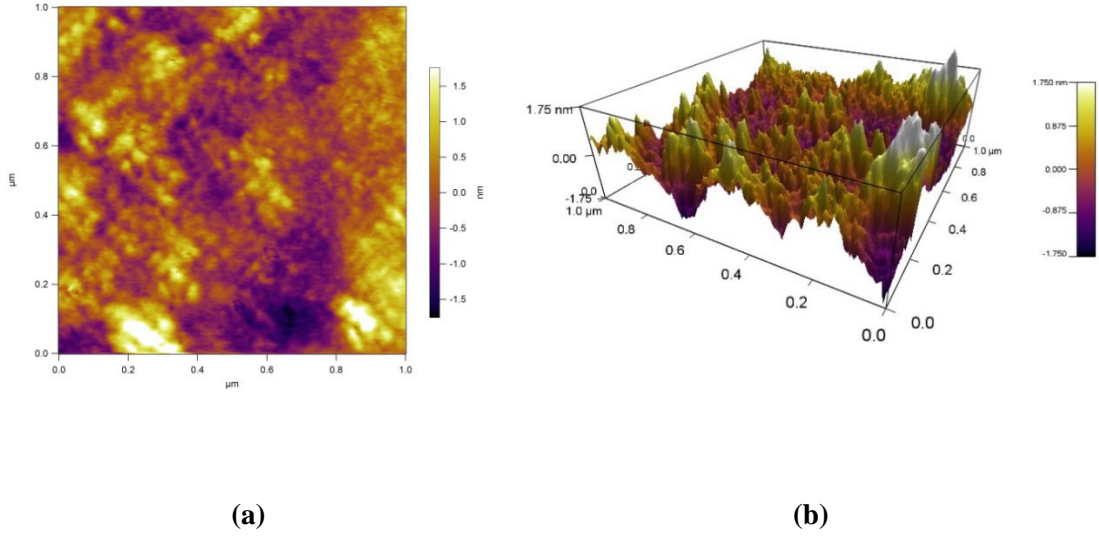
3 boyutlu AKM görüntülerinde yüzeyin girintili-çıkıntılı olduğu görülmektedir. İnce filmlerin girintili-çıkıntılı olan yüzeylerindeki aktif bağlanma noktaları sayesinde gaz moleküllerinin yüzeye daha kolay tutunmasını ve ince film içine daha fazla nüfuz etmesini sağlar. Bu da sensör maddesi seçiminde göz önünde bulundurulabilmektedir.



(a)

(b)

Şekil 3.6: 500 rpm’de üretilen CuPc I ince filmine ait 1 μm x 1 μm ebatlarındaki (a) 2 boyutlu AKM görüntüsü (b) 3 boyutlu AKM görüntüsü.



Şekil 3.7: 1250 rpm’de üretilen CuPc I ince filmine ait 1 μm x 1 μm ebatlarındaki (a) 2 boyutlu AKM görüntüsü (b) 3 boyutlu AKM görüntüsü.

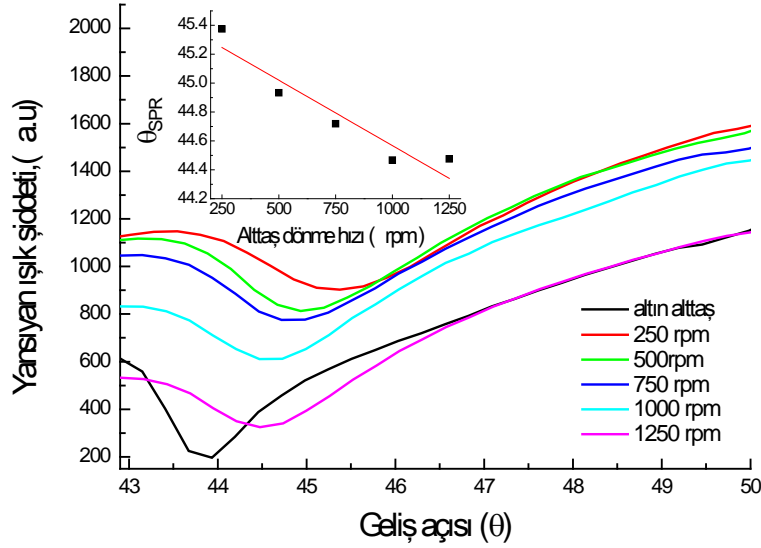
CuPc I ince filmlerine ait tüm AKM görüntüleri UV Görünür Bölge Spektroskopisi sonuçlarını destekleyecek biçimde ince filmlerin alttaş üzerine üretimlerinin başarı ile gerçekleştirildiğini göstermektedir.

3.1.3 CuPc I ince filmlerinin YPR Sonuçları

Şekil 3.8’de CuPc I maddesi kullanılarak hazırlanan çözeltiden her bir farklı alttaş dönme hızı için 100 μL miktarda kullanılarak üretilen SK ince filmlere ait YPR eğrileri, üzerine ince film üretilmemiş olan altın alttaşa ait YPR eğrileri ile birlikte verilmiştir. İnce filmlerin her biri için elde edilen YPR eğrilerine ait YPR açısı altın alttaşa göre artış göstermektedir.

Üretilen SK ince filmlerin alttaş döndürme hızı azaldıkça rezonans olayı daha büyük açılarda gerçekleşmiş ve YPR eğrileri sağa doğru kaymıştır. Bunun sebebi Snell yasası ile açıklanabilir. Işık, kırılma indisi yüksek bir ortamdan gelip kırılma indisi düşük bir ortama geçerken geliş açısından farklı bir açıyla kırılarak yoluna devam eder. Bölüm 2.3’te verilen 2.2 eşitliğine göre kırılma indisi değerleri ve kalınlığın artması ile YPR eğrilerinin x-ekseni üzerindeki açı değerleri artmıştır. Sonuç olarak döndürme hızı arttıkça açı değeri azalmış ve beklendiği gibi film oluşumu gerçekleşmiştir. Ayrıca YPR eğrileri incelendiğinde döndürme hızı

azaldıkça YPR eğrisinin derinliğini azalmakta, eğrinin minimum değeri yansıyan ışık şiddetinde artmaya sebep olmaktadır. Rezonans derinliğindeki bu azalmanın sebebinin, film kalınlığının artmasıyla organik film tarafından ışığın bir kısmının soğurulmasından kaynaklandığı düşünülmektedir [97].

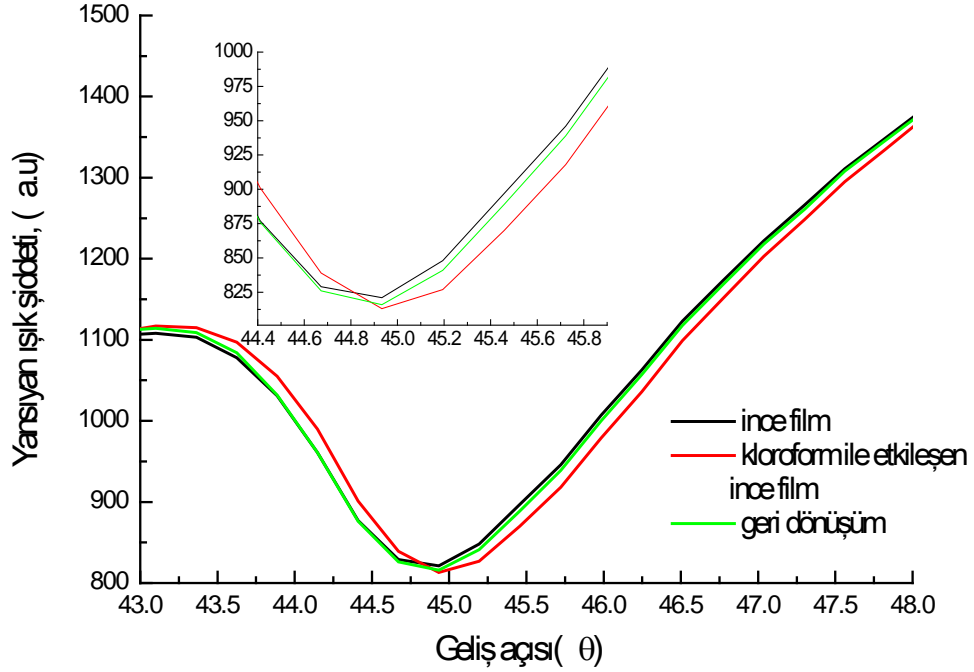


Şekil 3.8: CuPc I maddesinin farklı dönme hızlarında üretilen ince filmlerinin YPR eğrileri ve alttaş dönme hızına bağlı YPR açısı değişimi.

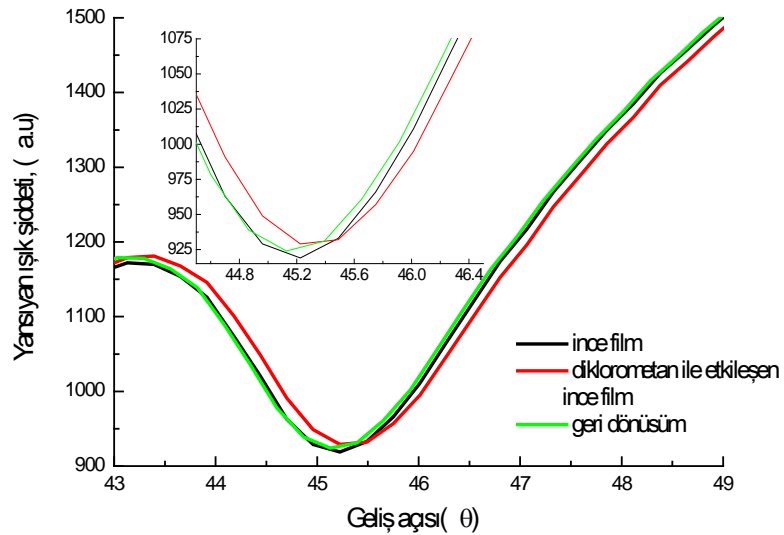
750 rpm dönme hızıyla üretilen CuPc I ince filmine ait, CuPc I ince filminin ilgili gaz ile etkileşme esnasına ve etkileşme sonrasına ait YPR eğrileri sırasıyla kloroform, diklorometan ve toluen gazları için Şekil 3.9, Şekil 3.10, Şekil 3.11’de verilmiştir. YPR eğrilerinden görüldüğü üzere altın alttaş üzerine üretilen ince filme ait YPR eğrisinde sisteme gaz verildiğinde YPR açısında sağa doğru kayma meydana gelmiştir.

Denklem 2.2 ile verilen eşitliğe dayanarak, eğrinin sağa doğru kayması YPR eğrisi incelenen ince filmin kalınlık, kırılma indisi veya dielektrik sabiti gibi özelliklerinde meydana gelen değişimlerden kaynaklanmaktadır. İnce filmin gaz ile etkileşmesi sona erdiğinde, gaz hücresi içerisine hava enjekte edilerek incelenen gazdan temizlendikten sonra elde edilen YPR açısının tekrar eski konuma geldiği yani YPR açısının yaklaşık olarak eski değerine ulaşacak şekilde sola kaydığı görülmektedir. Bu durum ise gaz ile etkileşen ince filmin yukarıda bahsedilen fiziksel özelliklerinin tekrar ilk haline dönmesi olarak değerlendirilmektedir. Bu

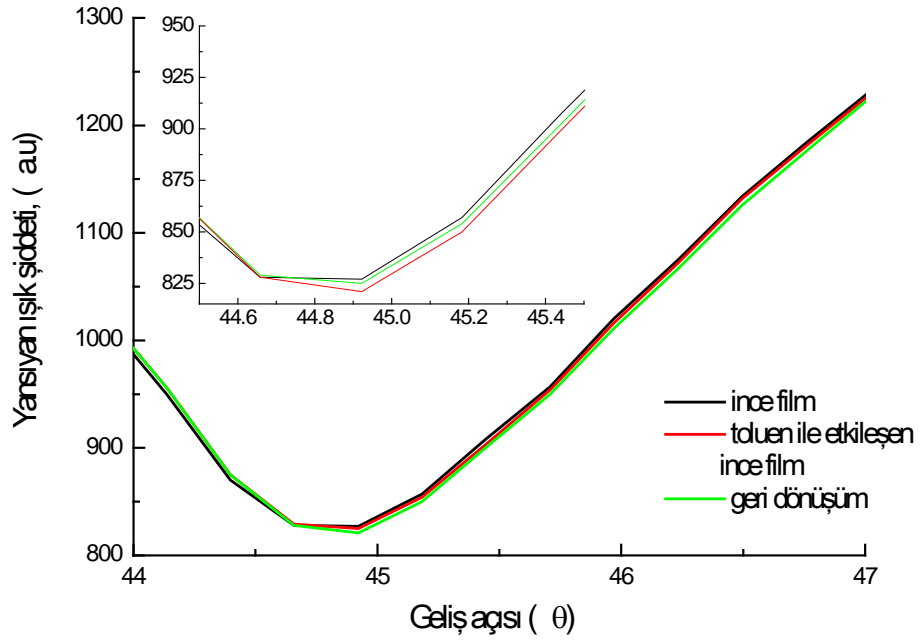
eğriler kullanılarak gazların ince filmde meydana getirdiği film şişmeleri (kalınlık değişimleri) bölüm 3.1.4’te verilmiştir.



Şekil 3.9: 750 rpm’de oluşturulan CuPc I ince filmi, CuPc I ince filminin kloroform gazı ile etkileşme esnasında ve etkileşme sonrasında elde edilen YPR eğrileri.



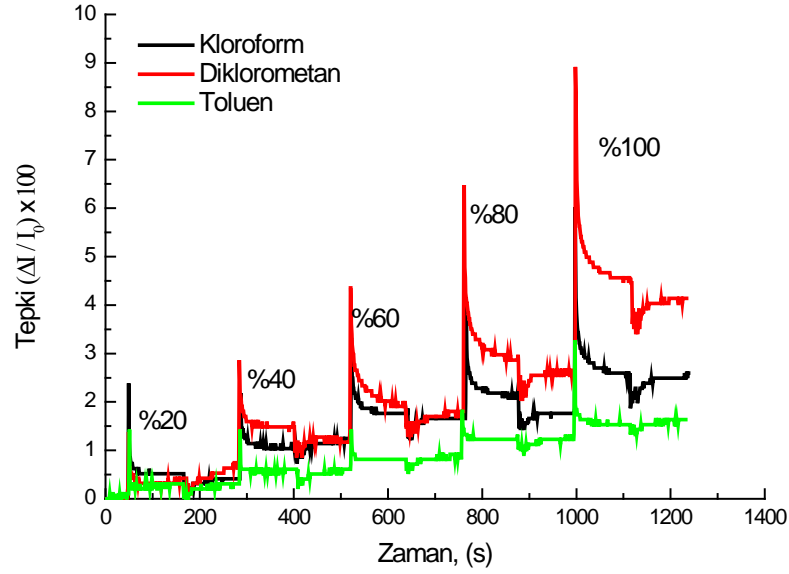
Şekil 3.10: 750 rpm’de oluşturulan CuPc I ince filmi, CuPc I ince filminin diklorometan gazı ile etkileşme esnasında ve etkileşme sonrasında elde edilen YPR eğrileri.



Şekil 3.11: 750 rpm’de oluşturulan CuPc I ince filmi, CuPc I ince filminin toluen gazı ile etkileşme esnasında ve etkileşme sonrasında elde edilen YPR eğrileri.

Şekil 3.9, 3.10 ve 3.11’de verilen YPR eğrileri için sisteme kloroform, diklorometan ve toluen gazları verildiğinde en fazla YPR açısı kaymasının kloroform ve diklorometan gazlarında olduğu görülmektedir. Sisteme toluen gazı verildiğinde YPR eğrisinde sağa doğru az bir kayma olduğu yani toluen gazının ince filmle fazla etkileşime girmediği gözlemlenmiştir.

Tüm kinetik çalışmalarda incelenen gazlar gaz hücresi içerisine şırınga (5 ml’lik) yardımıyla enjekte edilmiştir. Bu çalışmalara ait grafiklerde 1. dakikada % 20 (1 ml) doymuş buhar enjekte edilmiş ve 2 dakika boyunca tepki gözlenmiştir. 3. dakikada hücre içindeki gaz, hücrenin içine temiz hava enjekte edilerek uzaklaştırılmış ve geri dönüşüm gözlenmiştir. Bu işlem sırasıyla % 40 (2 ml), % 60 (3 ml), % 80 (4 ml) ve % 100 (5 ml) doymuş buharlar gaz hücresi içine enjekte edilerek tekrarlanmıştır. Tüm kinetik çalışmalara ait grafikler gaz hacmi %20, %40, %60, %80 ve %100 oranlarında artırılarak elde edilen ölçümleri göstermektedir.



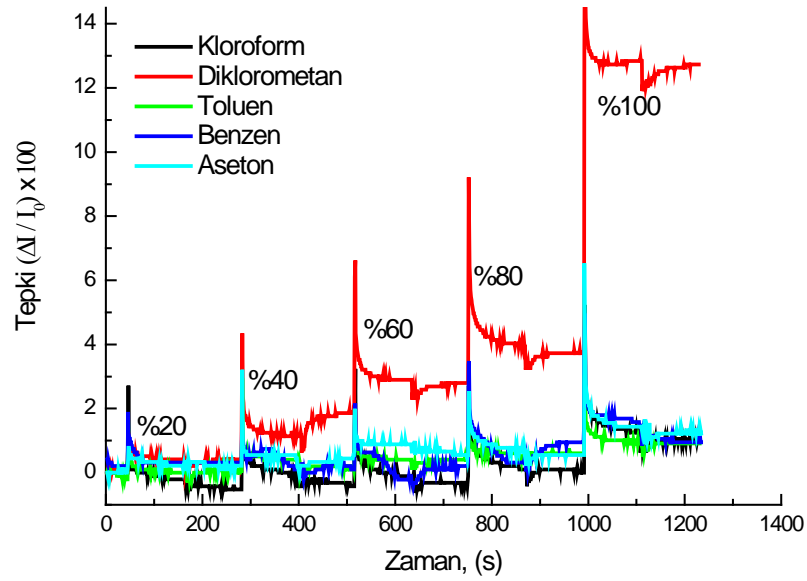
Şekil 3.12: 250 rpm' de oluşturulan CuPc I filmine ait kinetik çalışma.

Şekil 3.12'de CuPc I maddesi kullanılarak 250 rpm'de hazırlanan ince filmin kloroform, diklorometan ve tolun gazları ile 5 farklı hacimde etkileşimleri incelenmiştir. CuPc I filmi ile etkileşen gazlar içerisinde en yüksek etkileşim diklorometan gazında gözlenirken, en düşük etkileşim ise tolun gazında gözlenmiştir. Kloroform ve diklorometan gazları klorlu alifatik hidrokarbonlar sınıfında, tolun ise aromatik hidrokarbonlar sınıfında bulunan gazlardır. Kloroform ve diklorometan gazlarının CuPc ince filmler ile etkileşiminin hidrojen bağı veya dipol-dipol etkileşimi yoluyla gerçekleştiği bilinmektedir [99]. Kloroform ve diklorometan gazlarının dipol momentleri sırasıyla 1.04 D ve 1.60 D'dir, boyutları ise 2.89 Å ve 1.33 Å olarak hesaplanmıştır. Diklorometan gazının dipol momentinin daha yüksek olması sebebiyle kloroform gazına kıyasla CuPc I ince filmi ile daha fazla etkileştiği söylenebilir. Ayrıca diklorometanın molar hacminin ve molekül boyutunun daha küçük olması göz önünde bulundurulursa ince film içine daha çok nüfuz ederek ince film ile daha fazla etkileşim içinde olduğu düşünülmektedir. 0.36 D dipol momente sahip olan tolun gazının boyutu 5.96 Å olarak hesaplanmıştır. Tolun gazı ile CuPc arasında farklı etkileşim mekanizmaları tespit edilmiştir. Bu etkileşimler;

- Pc'nin π elektron bulutları ile tolun arasında π - π etkileşimi

- Pc'nin merkezindeki metal atomu ile toluenin π elektronları arasında ve toluenin metil grubu ile Pc'nin π elektron bulutları arasındaki CH- π etkileşimi
- Pc'nin dış yüzeyine bağlı R grupları ile toluenin π elektron bulutları arasındaki CH- π etkileşimi
- Pc ile toluen molekülü arasındaki dağılım (*dispersiyon*) etkileşimi [51].

olarak sıralanabilir. Aynı bilgiler ışığında toluen gazı için benzer bir kıyaslama yapılacak olursa toluenin farklı etkileşim mekanizmaları bulunmasına rağmen diklorometan ve kloroform gazlarına oranla daha az etkileşime girmesinin, daha düşük dipol momente sahip olması ve molekül boyutunun daha büyük olması sebebiyle film içine nüfuz edememesi ve bu etkileşimin sadece ince film yüzeyi ile olması olarak yorumlanabilir.



Şekil 3.13: 500 rpm' de oluşturulan CuPc I filmine ait kinetik çalışma.

Şekil 3.13'te, CuPc I maddesinin 500 rpm'de oluşturulan ince filmlerinin kloroform, diklorometan, toluen, benzen ve aseton gazlarına karşı duyarlılığı incelenmiştir. Diklorometan duyarlılığının diğer gazlara göre daha fazla olduğu görülmektedir. Kloroform duyarlılığı diklorometana göre daha az diğer gazlara göre daha fazla olmakla beraber benzen, aseton, toluen duyarlılığı birbirine yakın fakat

daha düşük duyarlılığa sahiptir. Birbirine yakın değerlere sahip gazlar için CuPc I ince filminin seçici bir sensör maddesi olamayacağı söylenebilir.

CuPc I ince filmlerinin kinetik grafikleri incelendiğinde her üç gaz için de ince filmin zararlı gaz ile etkileşmesinin kısmen geri dönüşümlü ve tekrarlanabilir olduğu görülmektedir.

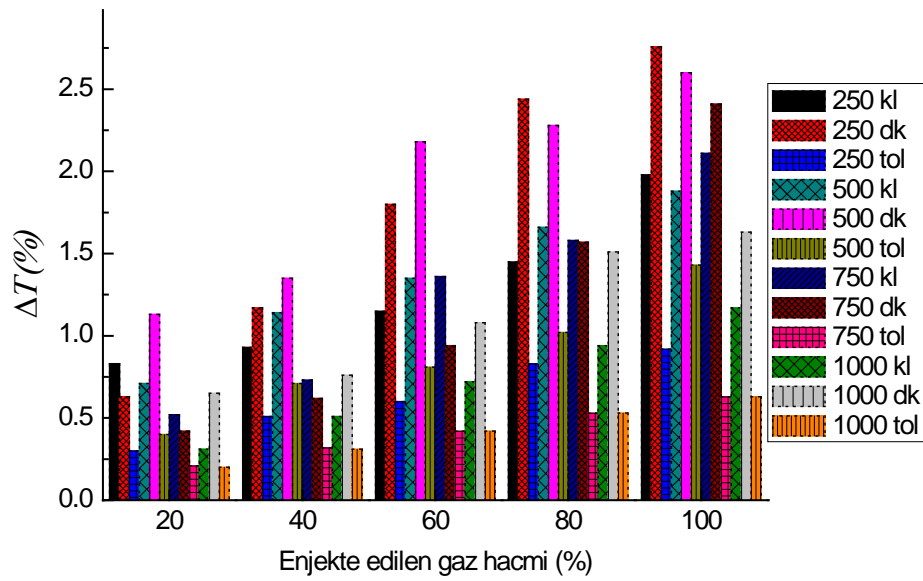
CuPc I ince filminin 250 rpm, 500 rpm, 750 rpm ve 1000 rpm alttaş döndürme hızlarına ait kloroform, diklorometan ve toluen gazlarına ait kinetik ölçümleri Tablo 3.2’de verilmiştir. Bu tablo Bölüm 2.3’te tanımlanan ΔT tepki aralığı hesaplanarak oluşturulmuştur. Hesaplamalardan, farklı alttaş dönme hızlarında hazırlanan CuPc I ince filmlerin tümünün diklorometan gazına daha fazla tepki verdiği söylenebilir. Bu tepki aralığının her üç gaz için de dönüş hızı arttıkça azaldığı görülmektedir. Buradan yola çıkarak film kalınlığının artmasıyla filmin gazlara verdiği tepki miktarının da arttığı yani ince filmle daha fazla etkileşim içinde olduğu söylenebilir. Bu sonuç başka çalışmalarda da gözlenmiştir [20].

Tablo 3.2: CuPc I maddesine ait farklı dönme hızlarında oluşturulan ince filmlerin %20, %40, %60, %80, %100 oranlarındaki gazlara verdiği tepki aralıkları.

CuPc I	Gaz Hacmi→	%20	%40	%60	%80	%100
Alttaş dönme hızı ↓	ΔT	ΔT_1	ΔT_2	ΔT_3	ΔT_4	ΔT_5
250 rpm	Kloroform	0.83	0.93	1.15	1.45	1.98
	Diklorometan	0.63	1.17	1.80	2.44	2.76
	Toluen	0.30	0.51	0.60	0.83	0.92
500 rpm	Kloroform	0.71	1.14	1.35	1.66	1.88
	Diklorometan	1.13	1.35	2.18	2.28	2.60
	Toluen	0.40	0.71	0.81	1.02	1.43
750 rpm	Kloroform	0.52	0.73	1.36	1.58	2.11
	Diklorometan	0.42	0.62	0.94	1.57	2.41
	Toluen	0.21	0.32	0.42	0.53	0.63
1000 rpm	Kloroform	0.31	0.51	0.72	0.94	1.17
	Diklorometan	0.65	0.76	1.08	1.51	1.63
	Toluen	0.20	0.31	0.42	0.53	0.63

250 rpm, 500 rpm, 750 rpm ve 1000 rpm alttaş döndürme hızlarında oluşturulan ince filmlere ait kloroform, diklorometan ve toluen gazları için

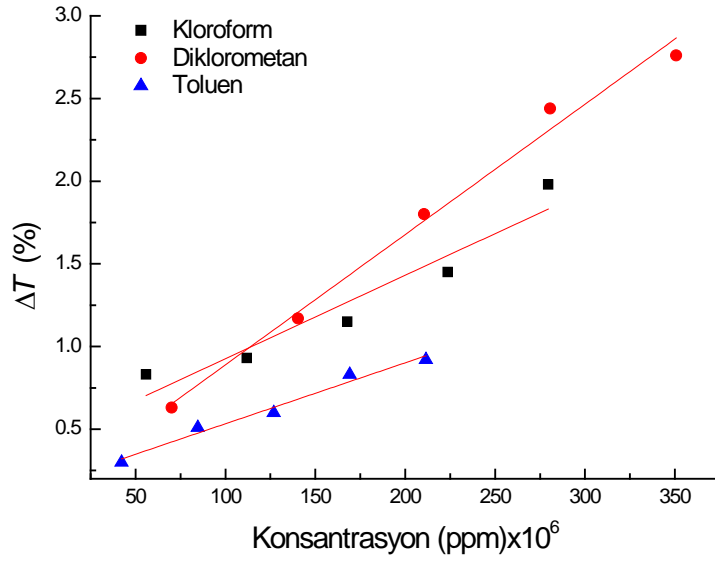
hesaplanan tepki aralığı Şekil 3.14'te grafik olarak verilmiştir. Farklı dönme hızlarıyla oluşturulan CuPc I ince filmlerinin CuPc I'in alkil zinciri ile diklorometan arasındaki hidrojen bağı oluşumundan ve daha önce de açıklandığı gibi dipol moment, molekül boyutu, molar hacim gibi faktörlerden dolayı diklorometan gazına karşı daha hassas olduğu sonucuna ulaşılmıştır. CuPc I ve toluen arasında π - π etkileşimi sebebiyle toluene karşı da hassasiyet vardır [51]. CuPc I için kinetik grafiklerinde yapılan yorumlardaki benzer sebeplerden dolayı bu hassasiyet kloroform ve diklorometan gazlarına kıyasla daha azdır.



Şekil 3.14: CuPc I maddesinin 250 rpm, 500 rpm, 750 rpm, 1000 rpm alttaş dönme hızlarında oluşturulan ince filmlerin %20, %40, %60, %80, %100 oranlarındaki kloroform (kl), diklorometan (dk), toluen (tol) gazlarına verdiği tepki aralıkları.

Hassasiyet, tespit edilmesi istenen gazın konsantrasyon birimi başına ölçülen sinyalin, yani bir kalibrasyon grafiğinin eğimi olarak tanımlanır [99]. Bu sebeple kloroform, diklorometan ve toluen gaz hassasiyetlerinin daha iyi anlaşılabilmesi için bu gazların 5 farklı konsantrasyonu için, ince film ile etkileşmesi sonucu tepki miktarındaki değişim hesaplanarak kalibrasyon eğrileri elde edilmiştir. Gazların ppm cinsinden konsantrasyonları Bölüm 2.3'te denklem 2.19 yardımıyla hesaplanmış ve enjekte edilen gaz hacminin ppm cinsinden konsantrasyonları Tablo 2.3'te verilmiştir. Bu konsantrasyon değerlerine karşılık çizilen tepki aralığına ait kalibrasyon eğrileri Şekil 3.15'te verilmiştir. Bu kalibrasyon eğrilerinden hesaplanan

hassasiyet değerleri kloroform için 5×10^{-9} , diklorometan için 8×10^{-9} , toluen için 3×10^{-9} (% tepki/ppm) olarak bulunmuştur. Bu değerler göz önünde bulundurulduğunda CuPc I ince filmin diklorometan gazına karşı daha hassas olduğu söylenebilir. Bu sonuç CuPc I ince filme ait tepki grafikleri ile de uyumlu bir sonuçtur. Bunun sebebi daha önce de bahsedildiği gibi diklorometanın yüksek dipol moment, düşük molar hacmi ile açıklanabilmektedir [98, 100, 101].

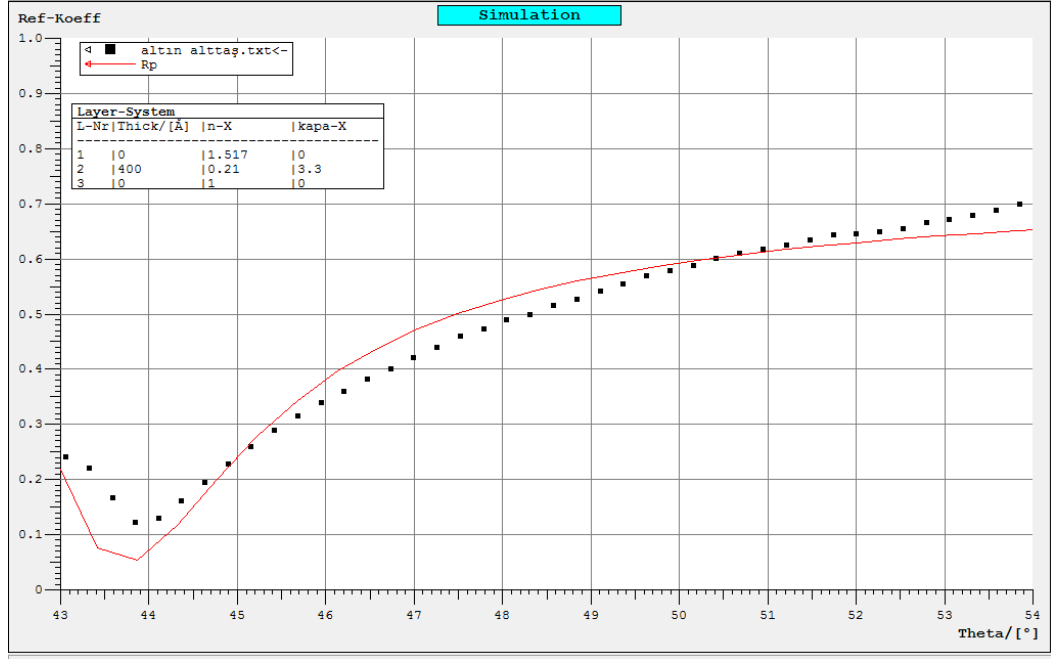


Şekil 3.15: 250 rpm'de oluşturulan CuPc I filmine ait kalibrasyon eğrileri.

3.1.4 CuPc I İnce Filmlerinin Winspall Sonuçları

CuPc I maddesi kullanılarak 250, 500, 750, 1000, 1250 rpm alttaş dönme hızlarında üzeri altın kaplı cam alttaşlar üzerine üretilen SK filmlerin Şekil 3.8'deki YPR eğrileri kullanılarak Winspall programı yardımıyla modelleme yapılmış, bu ince filmlerin kalınlık, kırılma indisi ve sönüm katsayıları hesaplanmıştır. SK ince filmlerin kalınlıklarının hesaplanması için ilk etapta altın yüzeyin hangi kalınlıkta olduğunun hesaplanması gerekmektedir. Bu aşamada, film kaplama işlemi gerçekleştirilmeden altın kaplı camın YPR eğrisi kullanılarak Winspall yardımıyla altın kaplı cam alttaşın n, k değerleri ve kalınlığı belirlenmiştir. Elde edilen eğri uydurma (fit) grafiği Şekil 3.16'da gösterilmiştir. Boş altın kaplı cam için $n = 0.21$, $k = 3.3$ ve kalınlığı 40 nm olarak bulunmuştur. Bir başka çalışmada altın için $n = 0.196$, $k = 3.26$ olarak bulunmuştur [102]. İnce film üretimlerinde aynı altın

kaplı cam kullanıldığı için bütün Winspall hesaplamalarında bu altın kaplı cama ait veriler kullanılmıştır.



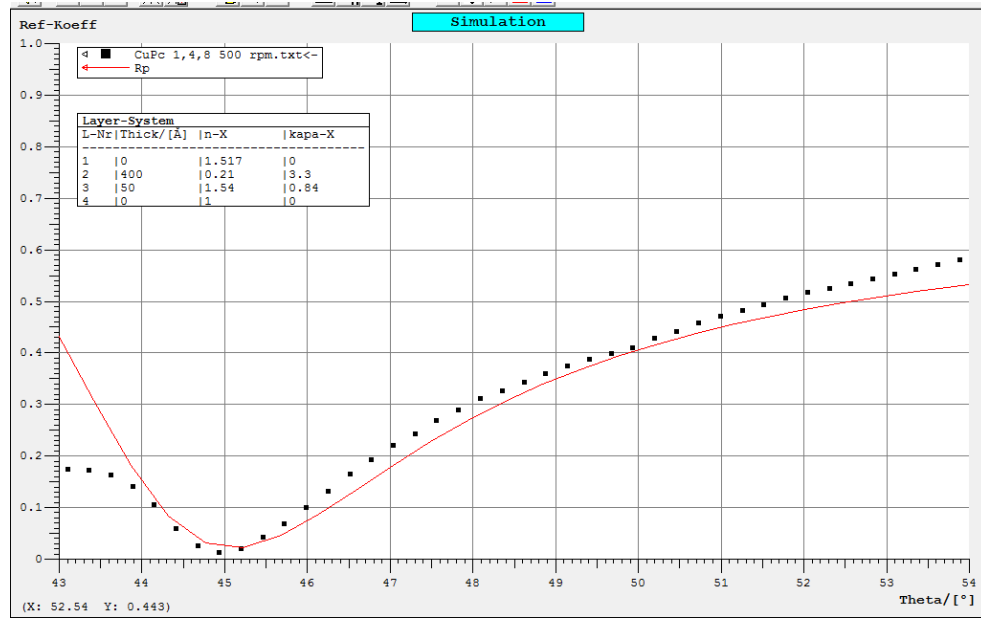
Şekil 3.16: Altın kaplı cam alttaşa ait deneysel YPR eğrisi (siyah noktalı çizgi) değerler ve Winspall programı ile benzetim yapılan değerler (kırmızı çizgi).

CuPc I maddesi kullanılarak 250, 500, 750, 1000, 1250 rpm alttaş dönme hızlarıyla üretilen ince filmlerin YPR eğrileri kullanılarak Winspall yardımıyla elde edilen kalınlık değerleri Tablo 3.3'te verilmiştir. Elde edilen film kalınlıkları 2 ile 6 nm aralığında değişim göstermektedir. Alttaş dönme hızı ile kalınlık arasında denklem 2.16'da gösterildiği gibi ters orantı vardır. CuPc I ince film kalınlıkları alttaş dönme hızına bağlı olarak kıyaslandığında her bir döndürme hızı için dönüş hızı azaldıkça film kalınlığında 1 nm artış gözlenmiştir. Bu sonuç daha önce UV-görünür bölge spektrum sonuçlarından elde edilen alttaş dönme hızına bağlı olarak soğurma şiddeti değişimi ile de (Şekil 3.5) benzerlik göstermektedir.

CuPc I maddesinin kırılma indisi 1.54, sönüm katsayısı 0.84 olarak bulunmuştur. Farklı döndürme hızlarında ince filmin kalınlığı ve gazlarla etkileşim sonrası kalınlıkta meydana gelen değişim hesabı yapılırken kırılma indisi ve sönüm katsayısı değerleri sırasıyla 1.54 ve 0.84 değerlerinde değişmediği kabul edilmiştir.

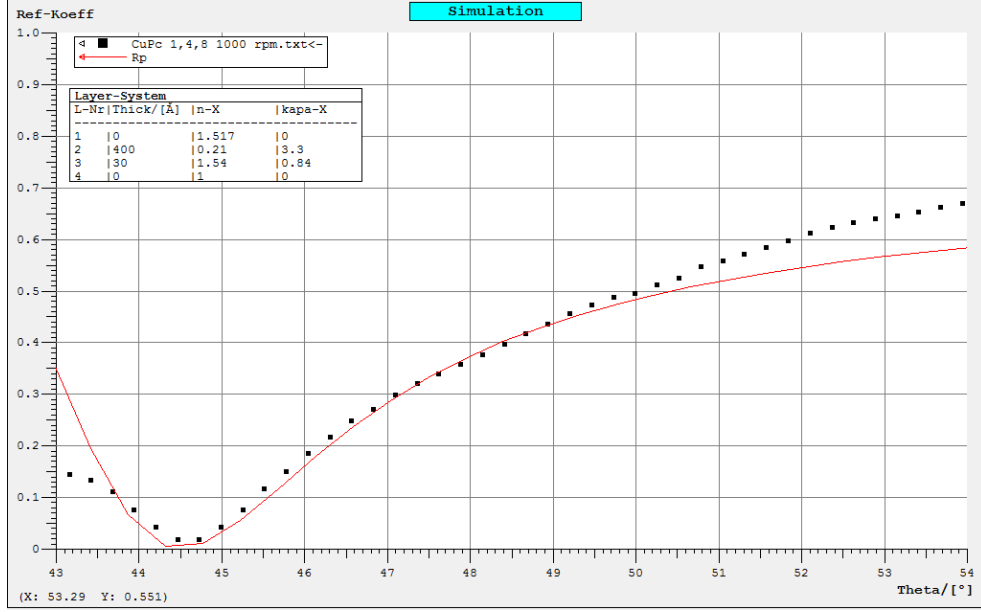
Tablo 3.3: CuPc I ince filmlerin YPR eğrileri kullanılarak Winspall programı yardımıyla hesaplanan n , k ve kalınlık değerleri.

Altaş Dönüş Hızı(rpm)	n	k	Kalınlık (Å)
250	1.54	0.84	60
500	1.54	0.84	50
750	1.54	0.84	40
1000	1.54	0.84	30
1250	1.54	0.84	20



Şekil 3.17: 500 rpm’de üretilen CuPc I ince filmine ait deneysel YPR eğrisi (siyah noktalı çizgi) değerler ve Winspall programı ile benzetim yapılan değerler (kırmızı çizgi).

Şekil 3.17 ve 3.18’de CuPc I maddesi kullanılarak altın kaplı cam altaş üzerine 500 rpm ve 1000 rpm altaş dönme hızlarında üretilen SK ince filmlerin YPR eğrileri kullanılarak Winspall ile yapılan eğri uydurma grafiği verilmiştir. Bu ince filmlerin n , k ve kalınlık hesaplamaları yapılmıştır. Burada cam, altın, ince film ve hava şeklinde 4 farklı ortam için n , k ve kalınlık değerleri girilerek eğri uydurma elde edilmiştir.



Şekil 3.18: 1000 rpm’de üretilen CuPc I ince filmine ait deneysel YPR eğrisi (siyah noktalı çizgi) değerler ve Winspall programı ile benzetim yapılan değerler (kırmızı çizgi).

CuPc’lerin moleküler özelliklerini analiz etmek ve gaz moleküllerinin aktif tabakaya ne kadar katkıda bulduklarını anlamak için kalınlık hesaplamaları yapılmıştır. Tablo 3.4’te, farklı dönüş hızlarında altın alttaş üzerine büyütülen CuPc I ince filminin, doymuş kloroform, diklorometan ve toluen gazları ile etkileşmesi esnasında elde edilen YPR eğrileri kullanılarak hesaplanan kalınlık değişimleri verilmiştir. En fazla kalınlık değişimi diklorometan gazında meydana gelirken en az değişim toluen gazında meydana gelmiştir. Bu sonuçlar gaz duyarlılıklarının anlaşılabilmesi için bölüm 3.1.2’de hesaplanan tepki aralıklarındaki sonuçlarla da uyumludur. Bölüm 2.1’de, kullanılan gazların Chemcraft programıyla hesaplanan molekül boyutları Tablo 2.1’de verilmiştir. Bu hesaplamalara göre kloroform, diklorometan ve toluen moleküllerinin boyutları sırasıyla 2.86 Å, 2.39 Å ve 5.86 Å olarak bulunmuştur.

Kloroform buharının film kalınlığında meydana getirdiği değişimlere bakılırsa 250 ve 500 rpm alttaş döndürme hızıyla oluşturulan ince filmlerde 3 Å’luk, 750 ve 1000 rpm alttaş döndürme hızıyla oluşturulan ince filmlerde ise 2 Å’luk bir film şişmesi hesaplanmıştır. Diklorometan buharı 250 ve 500 rpm alttaş döndürme hızıyla oluşturulan ince filmlerde 4 Å’luk şişme, 750 ve 1000 rpm alttaş döndürme hızıyla oluşturulan ince filmlerde ise 3 Å’luk bir şişme meydana getirmiştir. Toluene buharı

ise 250 ve 500 rpm alttaş döndürme hızıyla oluşturulan ince filmlerde 2 Å'luk şişme, 750 ve 1000 rpm alttaş döndürme hızıyla oluşturulan ince filmlerde ise 1 Å'luk bir değişim oluşturmuştur. Kloroform ve diklorometan molekül boyutu daha küçük olmasına rağmen CuPc I ince filmlerinde daha fazla kalınlık değişimi meydana getirmiştir. Buradan yola çıkarak CuPc toluen buharı etkileşiminin kloroform ve diklorometan buharına göre ince filmin hacmi içine yayılmayıp etkileşimin yüzey ile olduğu, diklorometan ve kloroform buharlarının boyutundan daha fazla film kalınlığında değişim meydana getirdiği için de film içine de nüfuz ederek kalınlığı artırdığı sonucuna ulaşılabilir [103]. Ayrıca alttaş döndürme hızının artmasıyla gaze maruz bırakılan ince filmlerdeki şişme azaldığı için, filmin gaz molekülü ile etkileşiminin azaldığı söylenebilir. Yani daha kalın filmlerin gazlarla daha fazla etkileşim içine girdikleri bulunmuştur.

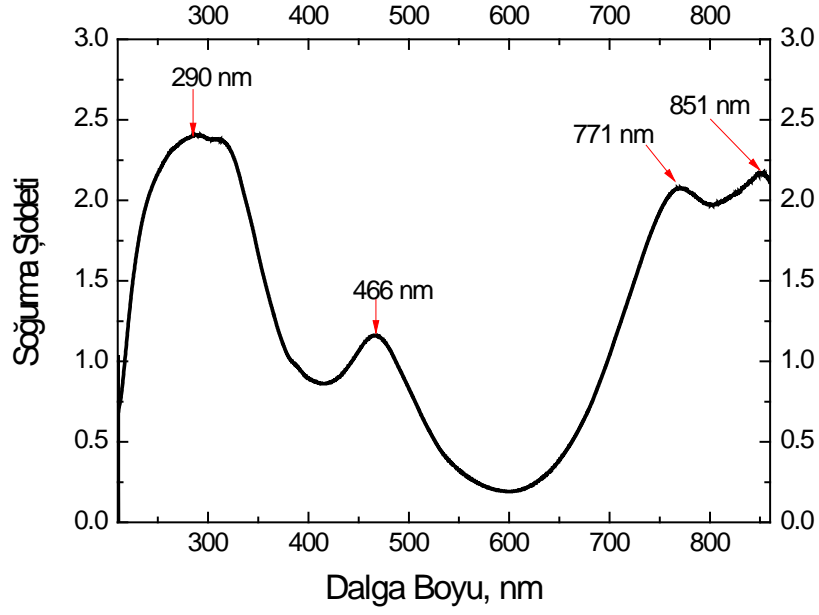
Tablo 3.4: CuPc I ince filmlerinin gaz etkileşmesi sırasında elde edilen YPR eğrileri kullanılarak Winspall programı yardımıyla hesaplanan film şişmeleri.

Dönüş Hızı (rpm)	Kloroform (Å)	Diklorometan (Å)	Toluen (Å)
250	3	4	2
500	3	4	2
750	2	3	1
1000	2	3	1

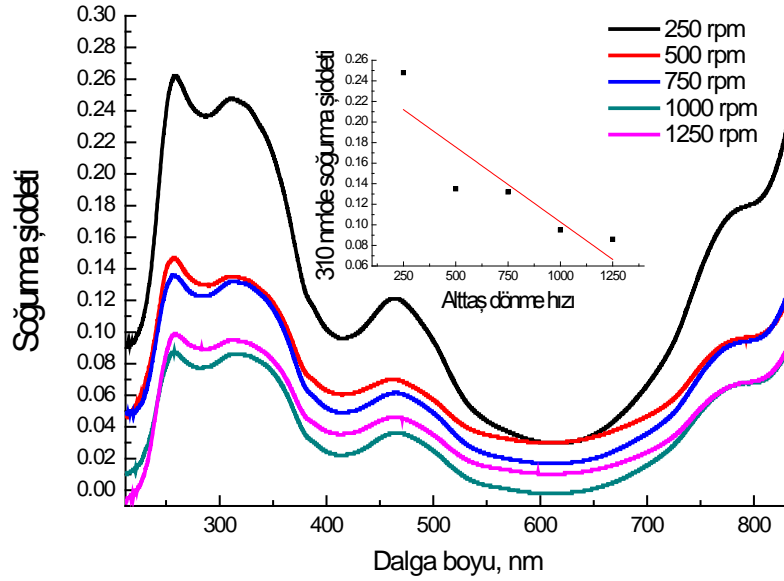
3.2 CuPc II Maddesine Ait Veriler

3.2.1 CuPc II Maddesinin UV-Görünür Bölge Sonuçları

CuPc II maddesinin kloroform içinde çözünmesi ile elde edilen çözeltiliye ait UV-Görünür bölge spektroskopisi sonucu Şekil 3.19'da verilmiştir. Maksimum soğurma şiddeti değeri B bandında 290 nm ve 466 nm'de, Q bandında ise 771 nm ve 851 nm dalga boylarında görülmektedir. CuPc I maddesinin UV-görünür bölge spektrumundan farklı olarak Pc halkası ile Cu arasındaki, metal-ligand ya da ligand-metal yük geçişlerine ait 466 nm civarında $\pi-\pi^*$ geçişi gözlenmiştir. CuPc II maddesi için satın alınan firma tarafından yapılan ölçümde $\lambda_{max} = 853$ nm olarak bulunmuştur [104].



Şekil 3.19: CuPc II maddesinin çözeltisine ait UV – görünür bölge spektrumu.



Şekil 3.20: CuPc II maddesinin farklı dönme hızlarında oluşturulan ince filmlerine ait UV – görünür bölge spektrum sonuçları.

CuPc II maddesinin 1 mg/ml'lik çözeltiden 100 μ l' lik miktarlarda farklı dönüş hızlarında (250, 500, 750, 1000, 1250 rpm) oluşturulan ince filme ait UV-Görünür bölge spektrumu sonuçları Şekil 3.20'de görülmektedir. Çözelti ve ince filme ait UV-görünür bölge spektrum sonuçları kıyaslandığında λ_{max} değeri, çözeltide 290 nm

civarında iken ince filmde maksimum soğurma şiddetinin gözleendiği dalga boyu ikiye yarılarak 260 nm ve 310 nm civarında bulunmuştur. Çözeltide 460 nm’de görülen soğurma bandı ince filmlerde 469 nm’ye ve 771 nm’de görülen soğurma bandı ise 777 nm’ye kaymıştır. CuPc II maddesinin çözeltisinin ve farklı alttaş dönme hızlarında üretilen ince filmlerinin spektrumları arasındaki bu farklılık maksimum soğurma şiddetinin CuPc I maddesine ait UV-görünür bölge sonuçlarıyla benzer şekilde bu madde de çözücü kaynaklı olarak maviye kaymasına sebep olmuştur. UV-Görünür bölge spektroskopisi sonuçlarındaki maksimum soğurma şiddetinin kayması CuPc moleküllerinin moleküler yapıdayken düzlemsel katı fazda ise çarpık geometriye dönüşmesinden kaynaklanmaktadır [23]. Ayrıca Şekil 3.20’nin içinde 310 nm dalga boyunda döndürme hızına bağlı olarak soğurma şiddeti değişimi gösterilmektedir. Döndürme hızı arttıkça soğurulma miktarının azalması farklı kalınlıkta SK ince film üretiminin gerçekleştiğini göstermektedir.

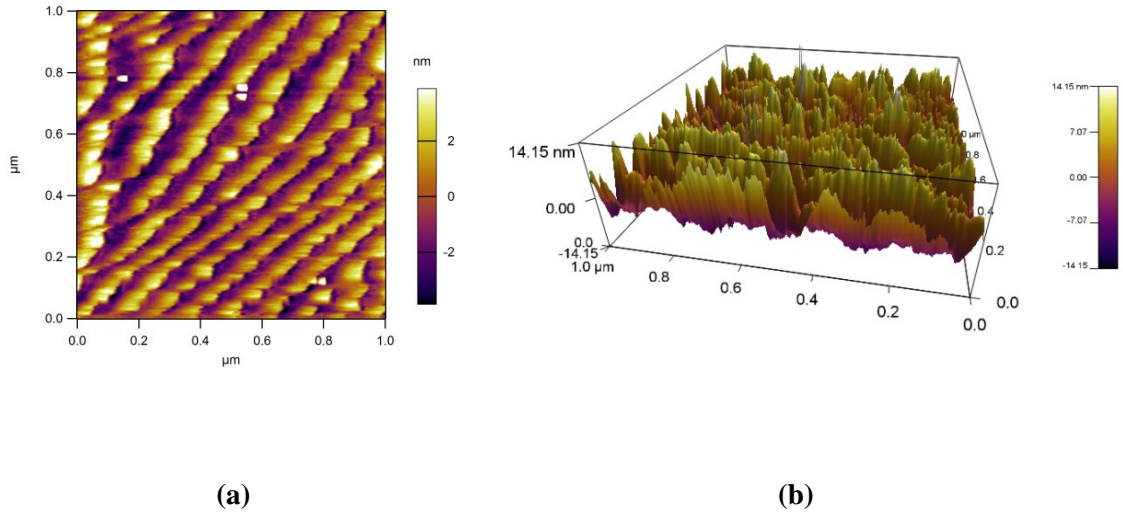
3.2.2 CuPc II İnce Filmlerinin AKM Sonuçları

CuPc II maddesi kullanılarak 250 rpm, 500 rpm, 750 rpm, 1000 rpm ve 1250 rpm’de hazırlanan ince filmlerin iki ve üç boyutlu AKM görüntüleri 0.5 µm x 0.5 µm, 1 µm x 1 µm ve 5 µm x 5 µm ebatlarında görüntüleme yapılmıştır. CuPc II maddesi kullanılarak 500 rpm’de ve 1250 rpm’de hazırlanan ince filmlerin iki ve üç boyutlu AKM görüntüleri ve faz görüntüsü 1 µm x 1 µm boyutlarında sırasıyla Şekil 3.21 ve Şekil 3.22’de verilmiştir. 3 boyutlu AKM görüntülerine bakıldığında yüzeyin girintili-çukuntulu olduğu görülmektedir. 500 rpm’de hazırlanan ince filme ait iki boyutlu AKM görüntüsüne bakıldığında ise ince filmin yüzeyinde kümelenmenin (solucana benzer şekilde) olduğu görülmektedir.

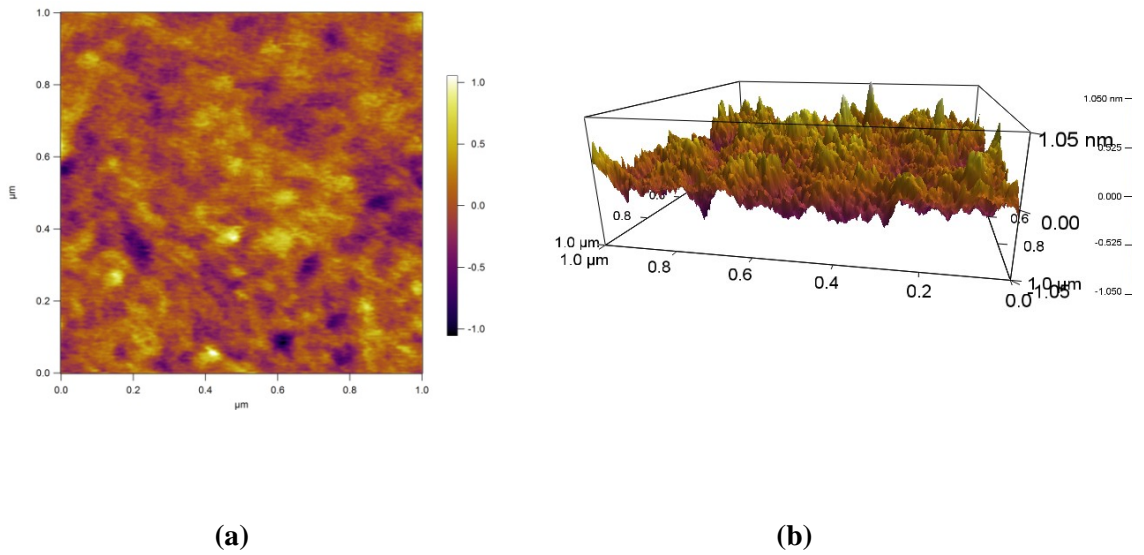
500 ve 1250 rpm ile üretilen CuPc II filmler için rms değerleri sırasıyla 2.178 nm ve 1.149 nm olarak belirlenmiştir. Yüzey görüntüsü ve rms değerleri kıyaslandığında daha ince olan 1250 rpm ile üretilen filmin yüzeyinde yükseklik farkının az olması (renk farkının olmaması) nispeten daha homojen bir film üretildiğini göstermektedir. Benzer sonuca CuPc I maddesinin AKM görüntülerinde de ulaşılmıştır.

Gaz moleküllerinin etkileşimi ince filmin yüzeyi üzerindeki aktif bağlanma noktaları ile başlar ve sonrasında yapı içine yayılarak devam eder [96]. CuPc II ince

filmlerinin 3 boyutlu AKM görüntülerinde yüzeyin girintili-çukurluğu görülmektedir. Girintili-çukurluğu bu aktif bağlanma noktaları, gaz moleküllerinin yüzeye daha kolay tutunması ve film içine daha fazla nüfuz etmesini sağlaması açısından CuPc II ince filmlerin sensör olarak kullanıma uygun olduğu söylenebilir.



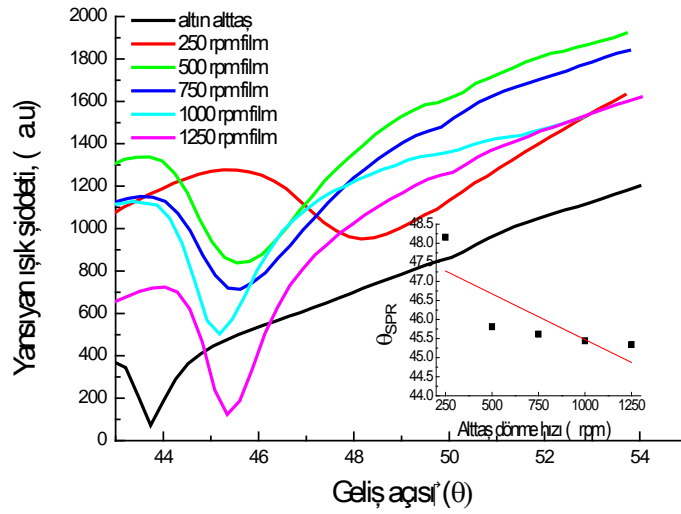
Şekil 3.21: 500 rpm’de üretilen CuPc II ince filmine ait 1 μm x 1 μm ebatlarındaki (a) 2 boyutlu AKM görüntüsü (b) 3 boyutlu AKM görüntüsü.



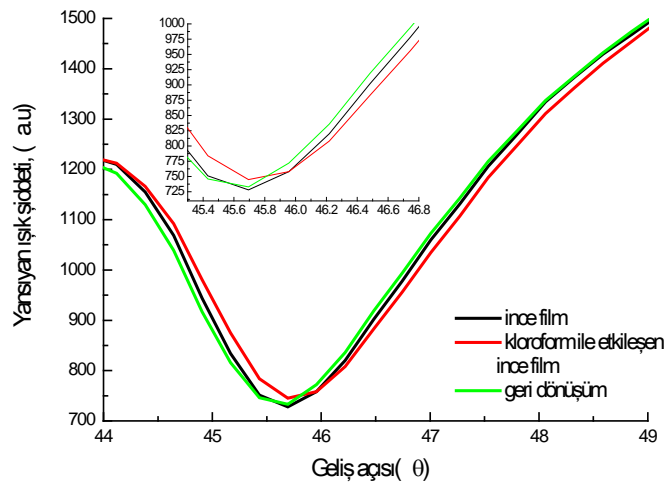
Şekil 3.22: 1250 rpm’de üretilen CuPc II ince filmine ait 1 μm x 1 μm ebatlarındaki (a) 2 boyutlu AKM görüntüsü (b) 3 boyutlu AKM görüntüsü.

3.2.3 CuPc II İnce Filmlerinin YPR Sonuçları

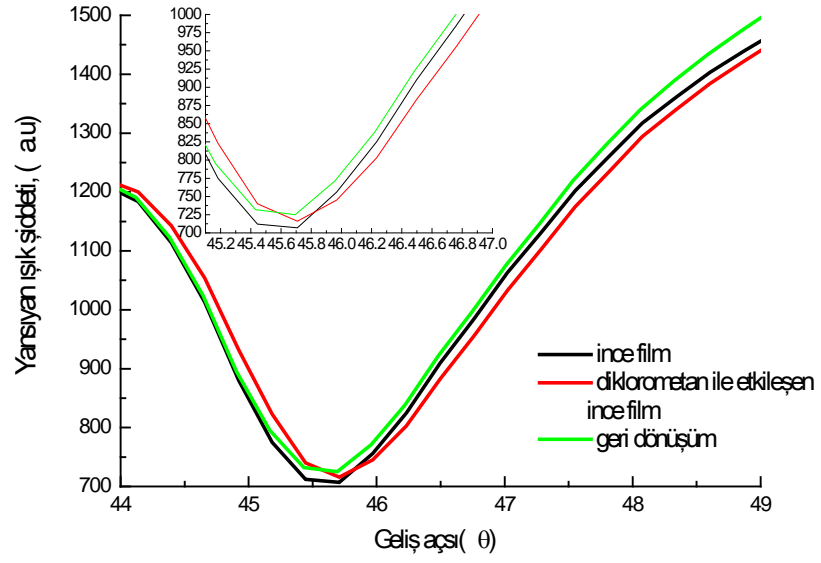
CuPc II maddesinin farklı dönüş hızlarında 100 µl çözelti ile hazırlanan ince filmlerinin YPR eğrileri Şekil 3.23'te verilmiştir. CuPc II maddesi ile hazırlanan ince filmlerde altın alttaşa göre YPR açısından x-ekseninde sağa doğru kayma gözlenmiştir. Dönme hızı arttıkça da film kalınlığının azaldığı söylenebilir. YPR sonuçları UV-görünür bölge spektrum sonuçları ile uyum içerisindedir.



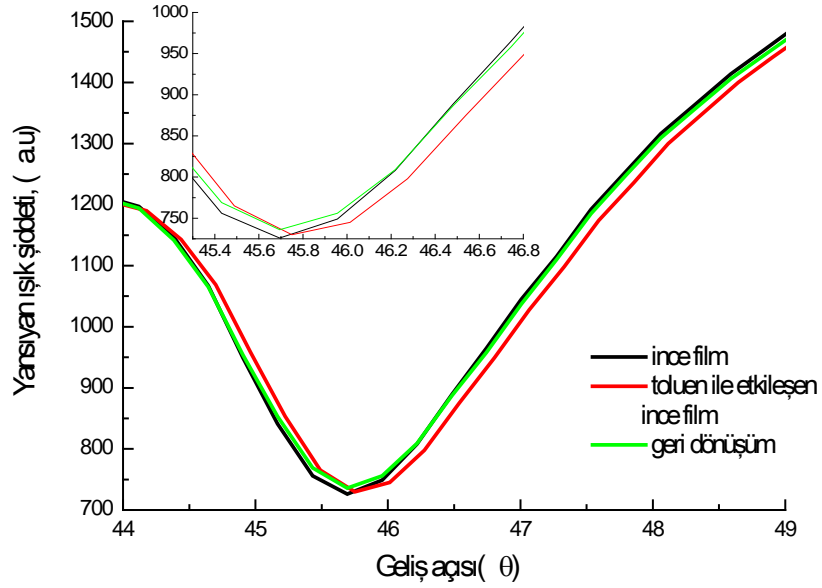
Şekil 3.23: CuPc II maddesinin farklı dönüş hızlarında üretilen ince filmlerinin YPR eğrileri.



Şekil 3.24: 750 rpm'de oluşturulan CuPc II ince filmi, CuPc II ince filminin kloroform gazı ile etkileşme esnasında ve etkileşme sonrasında elde edilen YPR eğrileri.

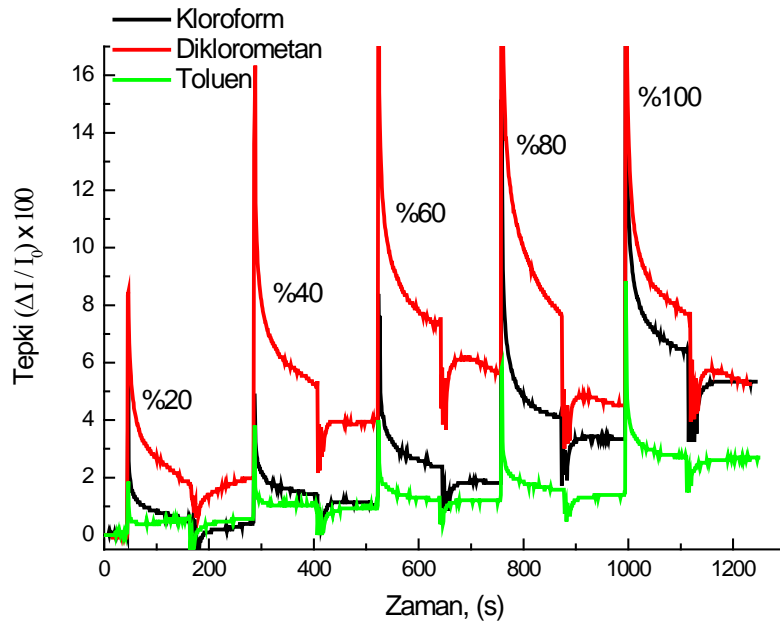


Şekil 3.25: 750 rpm’de oluşturulan CuPc II ince filmi, CuPc II ince filminin diklorometan gazı ile etkileşme esnasında ve etkileşme sonrasında elde edilen YPR eğrileri.



Şekil 3.26: 750 rpm’de oluşturulan CuPc II ince filmi, CuPc II ince filminin toluen gazı ile etkileşme esnasında ve etkileşme sonrasında elde edilen YPR eğrileri.

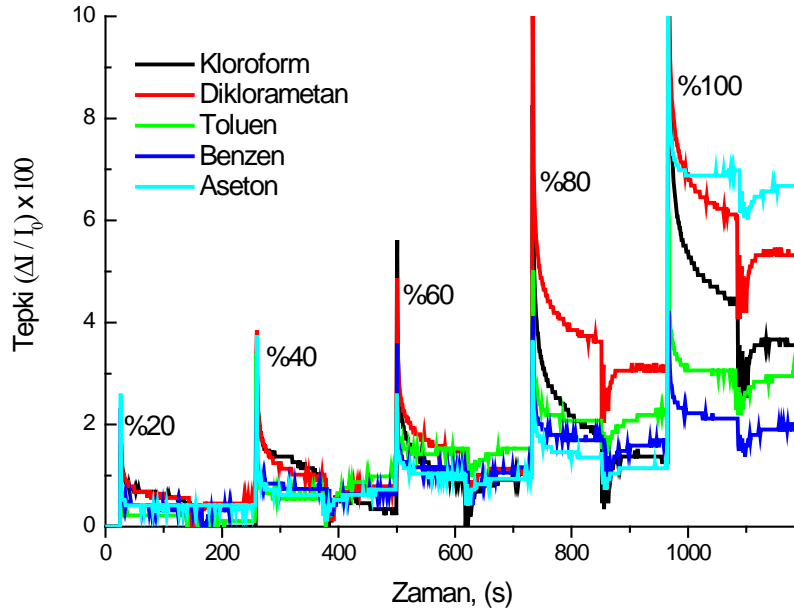
750 rpm dönme hızıyla kaplanan CuPc II ince filmi, CuPc II ince filminin gaz ile etkileşme esnasında ve etkileşme sonrasında elde edilen YPR eğrileri sırasıyla kloroform, diklorometan ve toluen gazları için Şekil 3.24-26’da verilmiştir. YPR eğrilerinden görüldüğü üzere altın alttaş üzerine üretilen ince film YPR eğrisinde sisteme gaz verildiğinde YPR eğrisinde sağa doğru kayma meydana gelmiştir. İnce film gaz ile etkileştikten sonra gaz hücresi hava ile gazdan temizlendiğinde elde edilen YPR eğrilerinin tekrar eski konuma geldiği görülmektedir. Bu YPR eğrileri kullanılarak kloroform, diklorometan, toluen gazlarının CuPc II ince filminin kalınlığında meydana getirdiği değişim (film şişmesi) hesaplanarak Bölüm 3.2.4’te yorumlanmıştır.



Şekil 3.27: 250 rpm’ de oluşturulan CuPc II filmine ait kinetik çalışma.

Şekil 3.27’de CuPc II maddesi kullanılarak 250 rpm’ de hazırlanan ince filmin kloroform, diklorometan ve toluen gazları ile 5 farklı hacimde etkileşimleri incelenmiştir. CuPc II filmi ile etkileşen gazlar içerisinde en yüksek etkileşim diklorometan gazında gözlenirken, en düşük etkileşim toluen gazında gözlenmiştir. CuPc I ince filmlerinin kinetik çalışmalarıyla benzer şekilde CuPc II maddesinin gazlarla etkileşiminde gazların dipol moment, molar hacim ve molekül boyutlarının CuPc II ince filmleri üzerinde de etkili olduğu sonucuna ulaşılabilir [98,100,101].

CuPc II ince filminin kinetik grafikleri incelendiğinde her üç gaz için de ince filmin zararlı gaz ile etkileşmesinin kısmen geri dönüşümlü ve tekrarlanabilir olduğu görülmektedir.



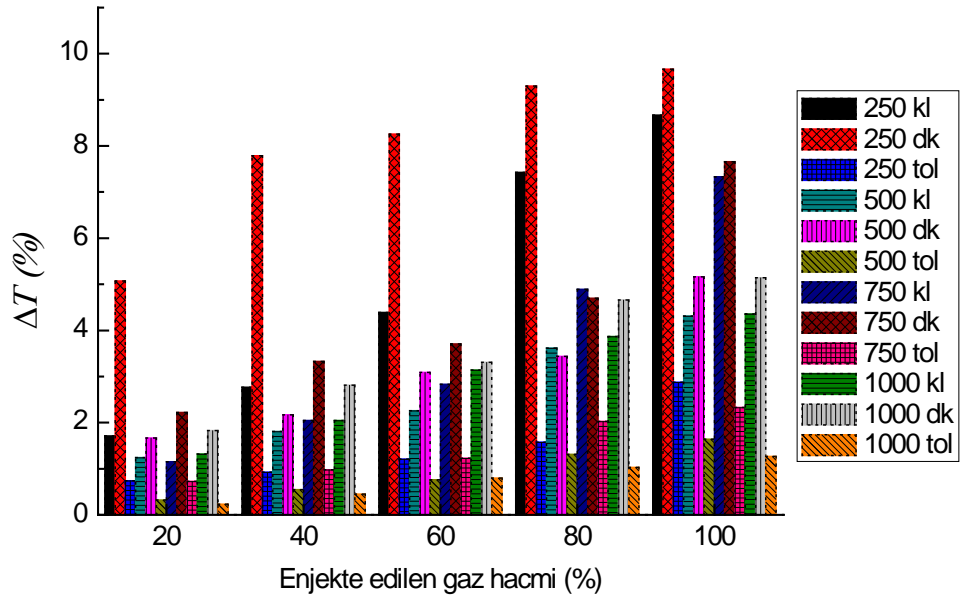
Şekil 3.28: 500 rpm' de oluşturulan CuPc II filmine ait kinetik çalışma.

CuPc II maddesi kullanılarak 500 rpm'de oluşturulan ince film, farklı hacimlerdeki kloroform, diklorometan, toluen, benzen ve aseton buharlarına tepki vermiş ve bu tepkilerin geri dönüşümlü olduğu gözlenmiştir (Şekil 3.28). Tepki ve geri dönüşüm süreleri saniyeler mertebesinde olup, Diklorometan duyarlılığının diğer gazlara göre daha fazla olduğu görülmektedir. Kloroform duyarlılığı diklorometana göre daha az diğer gazlara göre daha fazladır. Bu SK ince filmin benzen ve asetonu algılayabildiği ancak birbirine çok yakın değerlere sahip oldukları için bu organik buharlara karşı seçici olmadığı gözlenmiştir. Bu sebeple CuPc II ince filmin bu gazlar için uygun sensör maddesi olmadığı söylenebilir. Bu gazlar içinde toluen duyarlılığının en düşük değerlere sahip olduğu bulunmuştur.

Tablo 3.5: CuPc II maddesine ait farklı dönme hızlarında oluşturulan ince filmlerin %20, %40, %60, %80, %100 oranlarındaki gazlara verdiği tepki aralıkları.

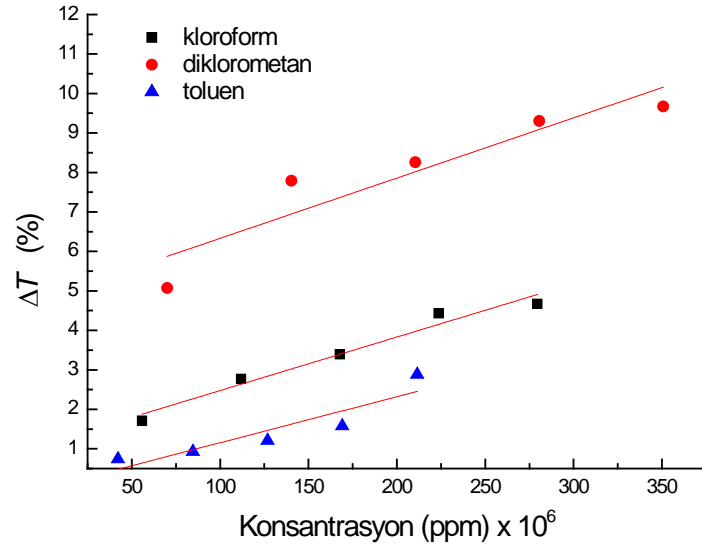
CuPc II	Gaz Hacmi→	%20	%40	%60	%80	%100
Dönüş hızı ↓	$\Delta T \rightarrow$	ΔT_1	ΔT_2	ΔT_3	ΔT_4	ΔT_5
250 rpm	Kloroform	1.71	2.77	4.39	7.43	8.67
	Diklorometan	5.07	7.79	8.26	9.30	9.67
	Toluen	0.74	0.93	1.21	1.58	2.88
500 rpm	Kloroform	1.24	1.81	2.26	3.62	4.31
	Diklorometan	1.67	2.17	3.09	3.44	5.16
	Toluen	0.32	0.55	0.76	1.31	1.64
750 rpm	Kloroform	1.15	2.05	2.83	4.89	7.33
	Diklorometan	2.22	3.33	3.71	4.70	7.66
	Toluen	0.73	0.98	1.23	2.03	2.33
1000 rpm	Kloroform	1.32	2.05	3.14	3.87	4.36
	Diklorometan	1.83	2.81	3.31	4.66	5.14
	Toluen	0.23	0.45	0.80	1.03	1.27

CuPc II maddesi kullanılarak farklı dönüş hızlarında oluşturulan ince filmlerin $Tepki = (\Delta I/I_0) \times 100$ eşitliği ile farklı miktarlardaki kloroform, diklorometan ve toluen gazları için hesaplanan ΔT değerleri Tablo 3.5'te verilmiştir. Genel olarak diklorometan gazına ait tepki değerlerinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu veriler grafik olarak Şekil 3.29'da verilmiştir. İnce filmlerin gaz duyarlılık miktarını anlayabilmek için hesaplanan tepki aralıklarının altta dönüş hızı arttıkça azaldığı görülmektedir. 250 rpm'de oluşturulan CuPc II ince filmlerin diklorometan ve kloroform etkileşimlerinin tüm hacimler için diğer ince filmlere göre daha fazla olduğu bulunmuştur. Tüm CuPc II ince filmler içinde en az etkileşim 1000 rpm altta döndürme hızıyla oluşturulan ince filmin toluen etkileşimidir. Buradan CuPc II ince filmleri ile toluen etkileşiminin ince film yüzeyi ile olduğu sonucuna ulaşılabılır. Bu, gazların dipol momentleri, molar hacimleri ve molekül boyutlarının gaz etkileşimi üzerine etkisi ile açıklanabilir. Diklorometan ve kloroformun dipol momentleri toluene göre daha yüksek ve molar hacimleri, molekül boyutları daha küçüktür. Bu sebeple kloroform ve diklorometan gazlarının ince filmler ile etkileşimi daha fazla iken, toluen ile ince film etkileşiminin ise düşük dipol moment ve büyük molekül boyutundan dolayı daha az olduğu söylenebilir.



Şekil 3.29: CuPc II maddesinin 250 rpm, 500 rpm, 750 rpm, 1000 rpm alttaş dönme hızlarında oluşturulan ince filmlerin %20, %40, %60, %80, %100 oranlarındaki kloroform (kl), diklorometan (dk), toluen (tol) gazlarına verdiği tepki aralıkları.

Kinetik çalışmaların daha iyi yorumlanması için 5 farklı konsantrasyon değeri için elde edilen normalize tepkiler kullanılarak kalibrasyon eğrileri elde edilmiştir. Şekil 3.30'da CuPc II filminin farklı konsantrasyonlarda kloroform, diklorometan ve toluen gazları ile etkileşmesi sonucu ortaya çıkan kalibrasyon eğrileri verilmektedir. Bu eğrilerden tepki aralıklarının derişim ile doğrusal bir artış gösterdiği gözlenmektedir. Bu doğrusal ilişki kullanılarak kalibrasyon eğrilerinin eğiminden hassasiyet hesapları yapılmıştır [99]. Bu kalibrasyon eğrilerinden CuPc II filmi için hesaplanan hassasiyet değerleri kloroform için 13×10^{-9} , diklorometan için 15×10^{-9} , toluen için 11×10^{-9} (% tepki/ppm) olarak bulunmuştur. Bu değerler göz önünde bulundurulduğunda CuPc II ince filmin diklorometan gazına karşı daha hassas olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Bu sonuç CuPc II ince filme ait tepki grafikleri ile de uyumlu bir sonuçtur. Bunun sebebi daha önce de bahsedildiği gibi diklorometanın yüksek dipol moment, düşük molar hacmi ile açıklanabilmektedir [98, 100, 101].



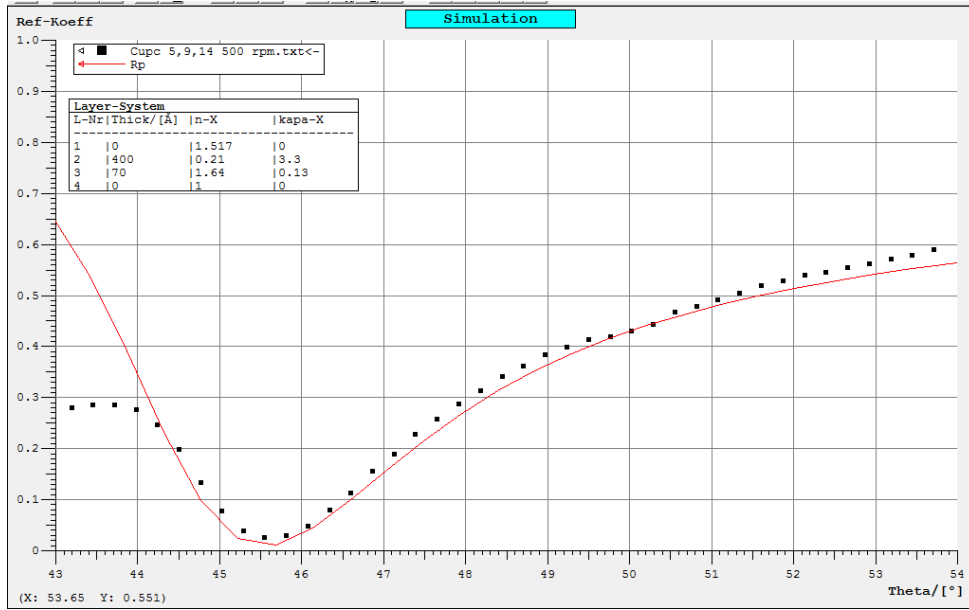
Şekil 3.30: 250 rpm'de oluşturulan CuPc II filmine ait kalibrasyon eğrileri.

3.2.4 CuPc II İnce filmlerinin Winspall Sonuçları

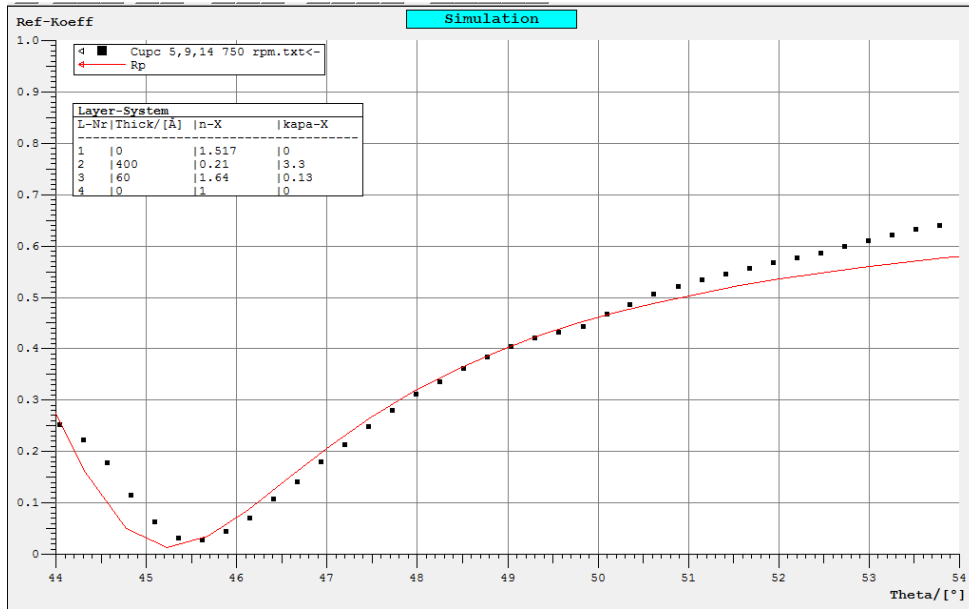
CuPc II maddesi kullanılarak 250, 500, 750, 1000, 1250 rpm alttaş dönme hızı ile üretilen ince filmlerin YPR eğrileri kullanılarak Winspall ile elde edilen kalınlık değerleri Tablo 3.6'da verilmiştir. Elde edilen film kalınlıkları 4 ile 9 nm aralığında değişim göstermektedir. CuPc II maddesinin kırılma indisi 1.64, sönüm katsayısı 0.13 olarak bulunmuş ve farklı dönme hızları için de değişmediği kabul edilmiştir. 500 rpm ve 750 rpm döndürme hızları ile üretilen filmlere ait YPR eğrilerinin Winspall eğri uydurma grafiği Şekil 3.31 ve 3.32'de verilmiştir. Alttaş dönme hızı arttıkça film kalınlığının azaldığı sonucuna ulaşılmıştır. UV-görünür bölge spektrum sonuçlarında da benzer sonuca ulaşılmıştır. Film kalınlığı artışının gaz etkileşim özelliklerinde de olumlu etkiye sahip olduğu, yani daha kalın filmlerin gazlarla daha iyi etkileşime girdiği bulunmuştur.

Tablo 3.6: CuPc II ince filmlerin YPR eğrileri kullanılarak Winspall programı yardımıyla hesaplanan n, k ve kalınlık değerleri.

Alttaş Dönüş Hızı(rpm)	n	k	Kalınlık (Å)
250	1.64	0.13	90
500	1.64	0.13	70
750	1.64	0.13	60
1000	1.64	0.13	50
1250	1.64	0.13	40



Şekil 3.31: 500 rpm’de üretilen CuPc II ince filmine ait deneysel YPR eğrisi (siyah noktalı çizgi) değerler ve Winspall programı ile benzetim yapılan değerler (kırmızı çizgi).



Şekil 3.32: 750 rpm’de üretilen CuPc II ince filmine ait deneysel YPR eğrisi (siyah noktalı çizgi) değerler ve Winspall programı ile benzetim yapılan değerler (kırmızı çizgi).

Tablo 3.4'te farklı dönüş hızlarında altın alttaş üzerine büyütülen CuPc II ince filmlerinin, doymuş kloroform, diklorometan ve toluen gazları ile etkileşmesi esnasında elde edilen YPR eğrileri kullanılarak hesaplanan kalınlık değişimleri verilmiştir. Kalınlık değişimi diklorometan ve kloroform gazlarında aynı oranda iken en az değişim toluen gazında görülmektedir. Diklorometan ve kloroform molekülleri arasında boyut olarak 0.46 Å'luk bir fark bulunmaktadır (Tablo 2.1). Daha önceki çalışmalarda da belirtildiği üzere, Pc moleküllerinin kloroform ve benzeri olan diklorometan gazları ile etkileşimindeki temel etkinin gaz molekülleri ile CuPc'lerin alkil grubu arasındaki hidrojen bağı oluşumuna bağlanabileceği düşünülmektedir [24, 49].

Tablo 3.7: CuPc II ince filmlerinin gaz etkileşmesi sırasında elde edilen YPR eğrileri kullanılarak Winspall programı yardımıyla hesaplanan film şişmeleri.

Dönüş Hızı(rpm)	Kloroform (Å)	Diklorometan (Å)	Toluen (Å)
250	4	4	3
500	4	4	2
750	3	3	1
1000	3	3	1

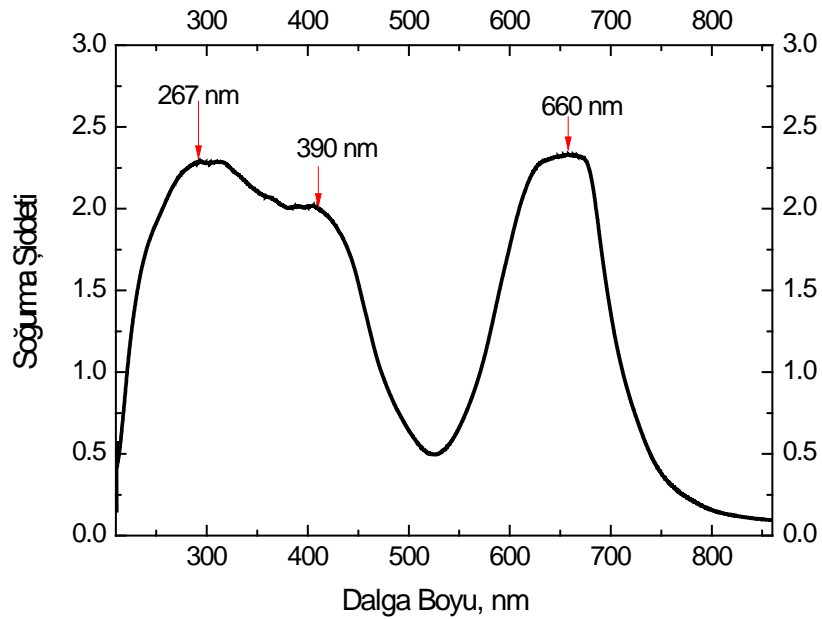
Her iki gazın birbiriyle kimyasal olarak benzerlik göstermesi ve alkil grubu ile etkileşime girmesi, ince filmde aynı kalınlıkta değişime sebep olması şeklinde yorumlanabilir. Ayrıca CuPc I ince filminin doymuş kloroform, diklorometan ve toluen gazları ile etkileşmesi, CuPc II ince filminin aynı gazlarla etkileşimi ile kıyaslandığında aynı kuyruk grubuna sahip olmaları sebebiyle film şişmeleri benzerlik göstermektedir. Toluen buharının, Pc'nin π elektron bulutları ile toluen arasındaki π - π etkileşimi, Pc'nin merkezindeki metal atomu ile toluenin π elektronları arasındaki etkileşim ve toluenin metil grubu ile Pc'nin π elektron bulutları arasındaki CH- π etkileşimi, Pc'nin dış yüzeyine bağlı R grupları ile toluenin π elektron bulutları arasındaki CH- π etkileşimi bulunmaktadır [51]. Bu etkileşimlerden dolayı ve CuPc II maddesinin pirol halka sayısının CuPc I'e göre daha fazla olduğu göz önünde bulundurulduğunda toluen buharı, CuPc II maddesine ait ince filmlerin kalınlığına (şişmesine) daha fazla etki etmiştir. Farklı çalışmalarda da CuPc'lere eklenen pirol halkasının gaz etkileşim özelliklerinde iyileşmeye sebep olduğu bulunmuştur [105]. Bu sebeple CuPc I ince filmlerine kıyasla CuPc II ince filmlerin gazlarla daha fazla etkileşime girdiği gözlenmiştir. Hesaplanan tepki

aralıklarında da benzer korelasyon görülmektedir. Toluen boyutunun büyük olması sebebiyle kloroform ve diklorometan gazlarına kıyasla toluen molekülleri ile CuPc etkileşiminin ince film yüzeyi ile olduğu ve bu sebeple ince filmler ile daha az etkileşim içine girdiği söylenebilir.

3.3 CuPc III Maddesine Ait Veriler

3.3.1 CuPc III Maddesinin UV-Görünür Bölge Sonuçları

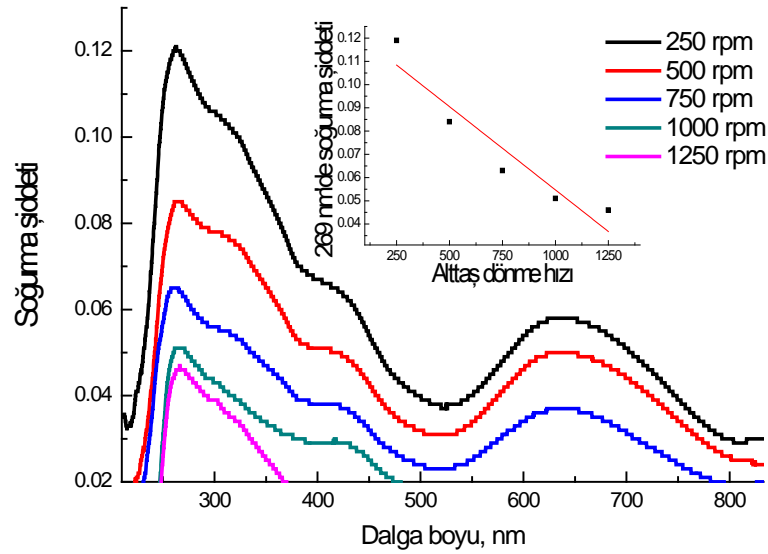
Bu çalışmada incelenmek üzere seçilen CuPc maddelerinden sonuncusu olan CuPc III'ün kloroform içinde çözünmesi ile elde edilen çözeltiliye ait UV-görünür bölge spektrumu Şekil 3.33'te verilmiştir. Maksimum soğurma şiddeti değerleri $\pi - \pi^*$ geçişlerinden kaynaklanan B bandında a_{2u} ve e_g orbitalleri arasındaki geçişten kaynaklı 267 nm şiddetli bir bant, 390 nm'de bir omuz ve Q bandında a_{1u} ilk uyarılmış temel hal ile a_{1g} temel hali arasındaki ikili dejenere $\pi - \pi^*$ geçişinden kaynaklanan 660 nm'de şiddetli bir bant görülmektedir.



Şekil 3.33: CuPc III maddesinin çözeltilisine ait UV-görünür bölge spektrumu.

CuPc III maddesinin farklı dönüş hızlarında (250, 500, 750, 1000, 1250 rpm) oluşturulan ince filmlerine ait UV-görünür bölge spektrumu Şekil 3.34'de verilmiştir. İnce filmlere ait spektrum analizine göre λ_{max} değeri yaklaşık olarak B bandında 269

nm ve Q bandında 660 nm olarak bulunmuştur. Şeklin içinde döndürme hızına bağlı olarak 269 nm dalga boyundaki soğurma şiddeti değişimi gösterilmektedir. Bu değişime bakıldığında döndürme hızı arttıkça soğurma şiddetinin de lineer olarak azaldığı görülmektedir. Yani diğer iki maddede (CuPc I ve CuPc II) de olduğu gibi dönme hızı arttıkça soğurulma miktarı azalmıştır. Bu sebeple farklı kalınlıkta, döndürme hızı arttıkça azalan kalınlıkta SK ince film üretimi gerçekleşmiştir.



Şekil 3.34: CuPc III maddesinin farklı dönme hızlarında oluşturulan ince filmlerine ait UV-görünür bölge spektrum sonuçları.

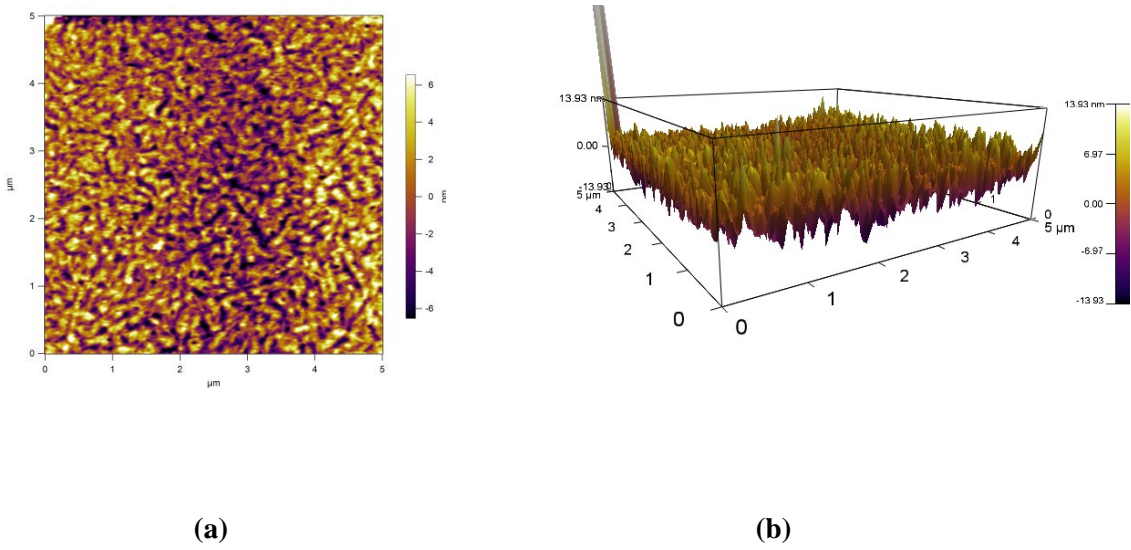
Çözeltiye ve farklı alttaş döndürme hızlarında oluşturulan ince filmlere ait UV-görünür bölge spektrumlarında, maksimum soğurma şiddeti değerlerine karşılık gelen dalga boyunda kayma olmadığı görülmektedir. Fakat çözeltide B bandındaki 390 nm'de görülen omuz, ince filmlerde kaybolmuştur. Merkezdeki Cu atomu, kullanılan çözücü, kümeleşme, π konjugasyonu ve CuPc'ye bağlı R grupları ftalosiyaninin spektral özelliklerini etkilediği düşünüldüğünde, çözelti içinde alınan UV-görünür bölge spektrumundaki bir pikin ince filmlerde kaybolmasının sebebi polar çözücü etkisi olarak yorumlanabilir. Polar çözücülerin kullanıldığı durumlarda kümelenme arttığı için farklı zayıf geçişler oluşabilmektedir [89].

CuPc III maddesiyle aynı grupta bulunan başka bir madde ile yapılan çalışmada Q bandındaki maksimum dalga boyu 677 nm olarak belirlenmiştir [106].

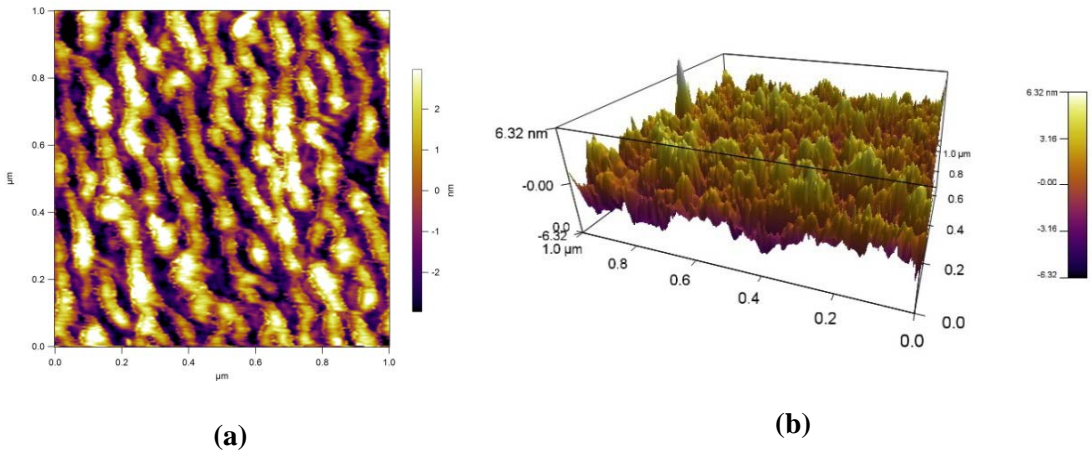
Bir başka grup tarafından yapılan çalışmada da B bandında 340 nm ve Q bandında 690 nm soğurma bantları bulunmuştur [90].

3.3.2 CuPc III İnce Filmlerinin AKM Sonuçları

Şekil 3.35 ve 3.36'da, 250 rpm ve 750 rpm alttaş dönme hızlarında hazırlanan CuPc III maddesine ait ince filmlerinin 1 μm x 1 μm ebatlarında 2 ve 3 boyutlu AKM görüntüleri verilmiştir. Bu AKM analizlerine göre görüntü üzerinde seçilen bir doğrultu boyunca yükseklik değişimi 250 rpm ve 750 rpm'de üretilen ince filmler için sırasıyla 2.83 nm ve 1.84 nm olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.35: 250 rpm'de üretilen CuPc III ince filmine ait 5 μm x 5 μm ebatlarındaki (a) 2 boyutlu AKM görüntüsü (b) 3 boyutlu AKM görüntüsü.

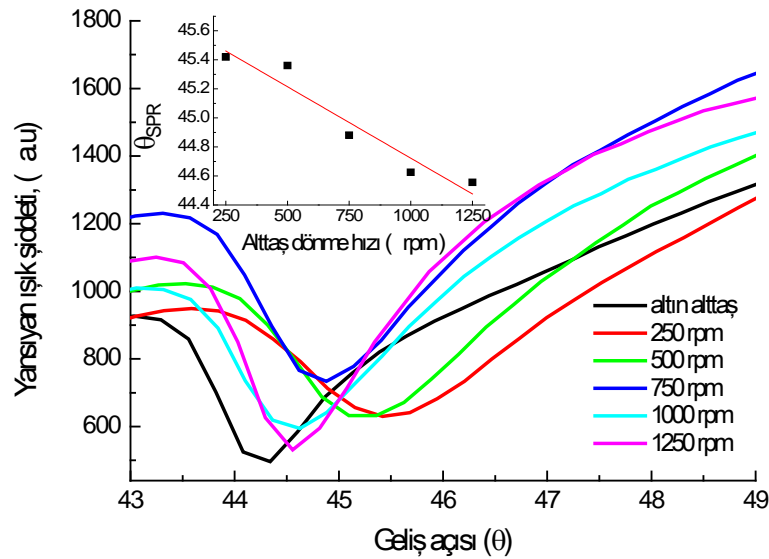


Şekil 3.36: 750 rpm'de üretilen CuPc III ince filmine ait 1 μm x 1 μm ebatlarındaki (a) 2 boyutlu AKM görüntüsü (b) 3 boyutlu AKM görüntüsü.

Farklı alttaş dönme hızlarında üretilen ince filmlerin farklı dokularda olduğu belirlenmiştir. Bu AKM görüntülerine bakıldığında 750 rpm’de hazırlanan ince filmlerin yüzeyinde solucana benzer şekilde kümelenmenin olduğu görülmektedir. CuPc I ve CuPc II ince filmlerde olduğu gibi CuPc III ince filmlerin 3 boyutlu görüntülerinde girintili-çıkıntılı yüzeyinde aktif bağlanma noktaları mevcuttur. Bu sebeple CuPc III ince filminin yüzeyinin de gaz moleküllerinin tutunması için uygun bir yüzey olduğu söylenebilir.

3.3.3 CuPc III İnce Filmlerinin YPR Sonuçları

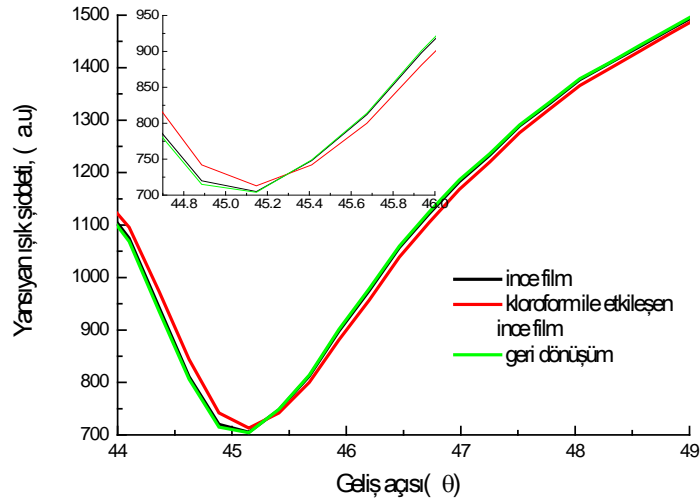
CuPc III maddesinin 250, 500, 750, 1000 ve 1250 rpm alttaş dönme hızlarında 100 µl çözelti ile hazırlanan ince filmlerinin YPR eğrileri Şekil 3.37’de verilmiştir. Bu ince filmlerde dönme hızı azaldıkça yani film kalınlığı arttıkça rezonans olayı daha büyük açılarda gerçekleşmiştir. Şeklin içindeki alttaş dönme hızı ile YPR açısı değişimine bakıldığında ters orantılı olarak bir değişim görülmektedir.



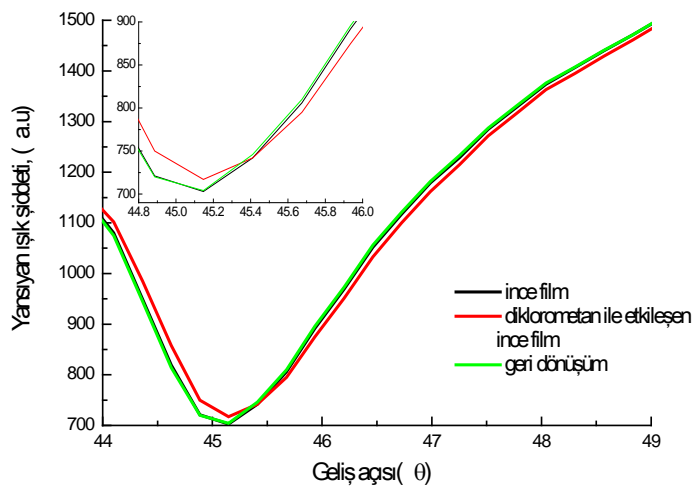
Şekil 3.37: CuPc III maddesinin farklı dönme hızlarında üretilen ince filmlerinin YPR eğrileri.

750 rpm’de oluşturulan CuPc III ince filmin, CuPc III ince filminin doymuş kloroform, diklorometan ve toluen gazları ile etkileşme esnasında ve etkileşme sonrasında elde edilen YPR eğrileri sırasıyla Şekil 3.38-40’da verilmiştir. YPR eğrilerinden görüldüğü üzere altın alttaş üzerine üretilen ince film YPR eğrisinde

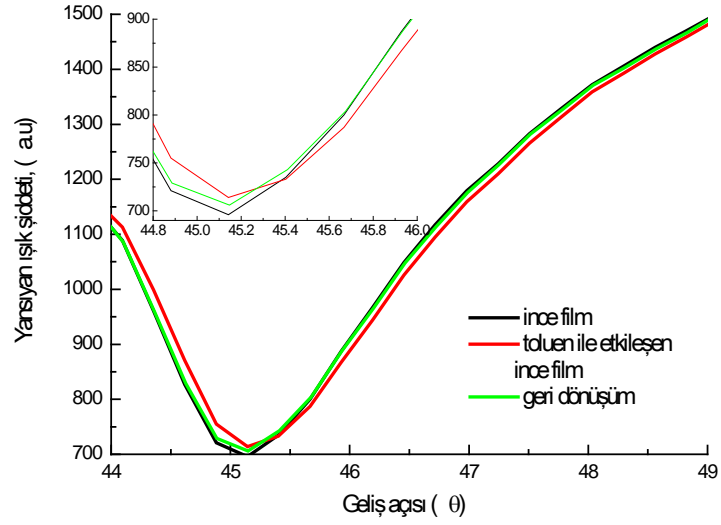
sisteme gaz verildiğinde sağa doğru kayma meydana gelmiş yani yansıma daha büyük açıda gerçekleşmiştir. İnce film gaz ile etkileştikten sonra gaz hücresi hava ile gazdan temizlendiğinde elde edilen YPR eğrilerinin tekrar eski konuma geldiği görülmektedir. Bu YPR eğrilerinden yararlanarak gazların ince filmler üzerindeki etkisini anlayabilmek için ince filmlerin şişme miktarları bir sonraki bölümde (Bölüm 3.3.4) verilerek ayrıntılı olarak tartışılmıştır.



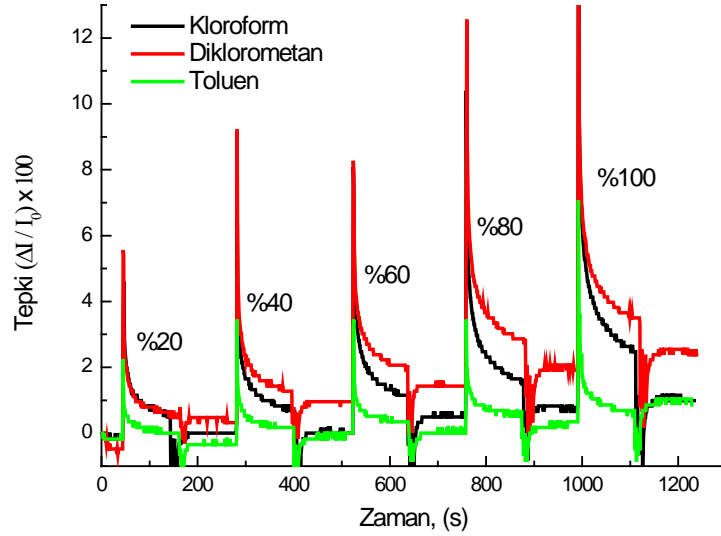
Şekil 3.38: 750 rpm'de oluşturulan CuPc III ince filmi, CuPc III ince filminin kloroform gazı ile etkileşme esnasında ve etkileşme sonrasında elde edilen YPR eğrileri.



Şekil 3.39: 750 rpm'de oluşturulan CuPc III ince filmi, CuPc III ince filminin diklorometan gazı ile etkileşme esnasında ve etkileşme sonrasında elde edilen YPR eğrileri.



Şekil 3.40: 750 rpm’de oluşturulan CuPc III ince filmi, CuPc III ince filminin toluen gazı ile etkileşme esnasında ve etkileşme sonrasında elde edilen YPR eğrileri.

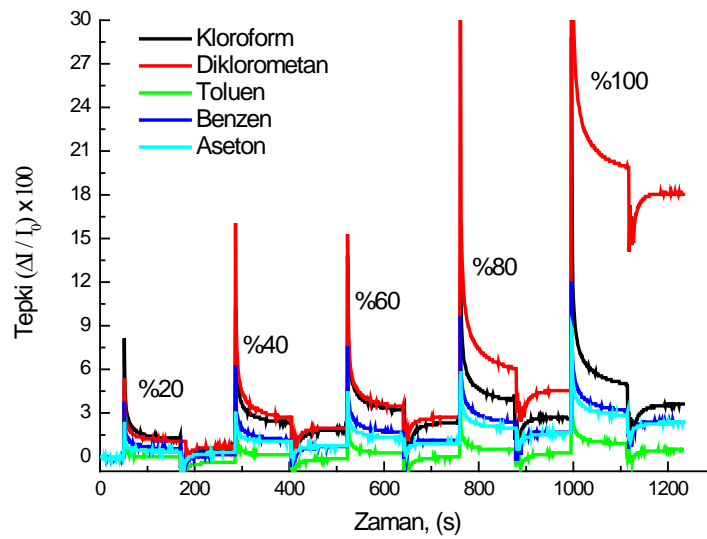


Şekil 3.41: 250 rpm’ de oluşturulan CuPc III filmine ait kinetik çalışma.

CuPc III maddesinin 250 rpm ve 500 rpm’de oluşturulan ince filmlerine ait kinetik çalışmaları sırasıyla Şekil 3.41 ve Şekil 3.42’de görülmektedir. 250 rpm’de üretilen ince film; farklı miktarlarda kloroform, diklorometan ve toluen gazlarına, 500 rpm’de üretilen ince film; kloroform, diklorometan, toluen, benzen ve aseton gazlarına maruz bırakılmışlardır. Bunun sonucunda her iki ince filmin de diklorometan ve kloroform gazları ile daha fazla etkileştiği görülmektedir. Bunun

sebebi, daha önceki bölümlerde de ifade edildiği gibi klorlu alifatik hidrokarbonlar sınıfında bulunan kloroform ve diklorometan gazları ile CuPc'lere bağlı alkil grubu arasındaki hidrojen bağı ve dipol-dipol etkileşiminden kaynaklanmaktadır [24, 49]. Tablo 2.1'de verilen değerlere bakıldığında diklorometanın dipol momentinin kloroforma göre daha büyük, molar hacminin ve molekül boyutunun ise daha küçük olması, CuPc III ince filmi ile daha çok etkileşmesinde etkili olmuştur. Başka çalışmalarda da kullanılan buharların dipol moment ve molar hacminin gaz etkileşim özelliklerinde benzer sonuçlara ulaşılmıştır [98, 100, 101].

Toluen gazı ile CuPc arasında farklı etkileşim mekanizmaları tespit edilmiştir [51]. Toluenin dipol momentinin kloroform ve diklorometandan daha küçük, molar hacminin ve molekül boyutunun ise daha büyük olması, CuPc'ler ile olan etkileşiminin yüzeysel kalarak kloroform ve diklorometana kıyasla molekül içine yayılmasını zorlaştırmıştır. İnce filmin maruz kaldığı gaz miktarı arttıkça ince filmle etkileşim miktarının da arttığı görülmektedir. CuPc III maddesi incelenen kloroform, diklorometan ve toluen gazları için seçicilik göstererek tüm buharlara tepki vermiş ve tepkilerin genel olarak geri dönüşümlü olduğu gözlenmiştir. Benzen ve aseton duyarlılıkları birbirine çok yakın olduğundan dolayı CuPc III bu gazlar için seçicilik gösterememiştir. Bu sebeple benzen ve aseton için uygun sensör maddesi olmadığı söylenebilir.



Şekil 3.42: 500 rpm' de oluşturulan CuPc-III filmine ait kinetik çalışma.

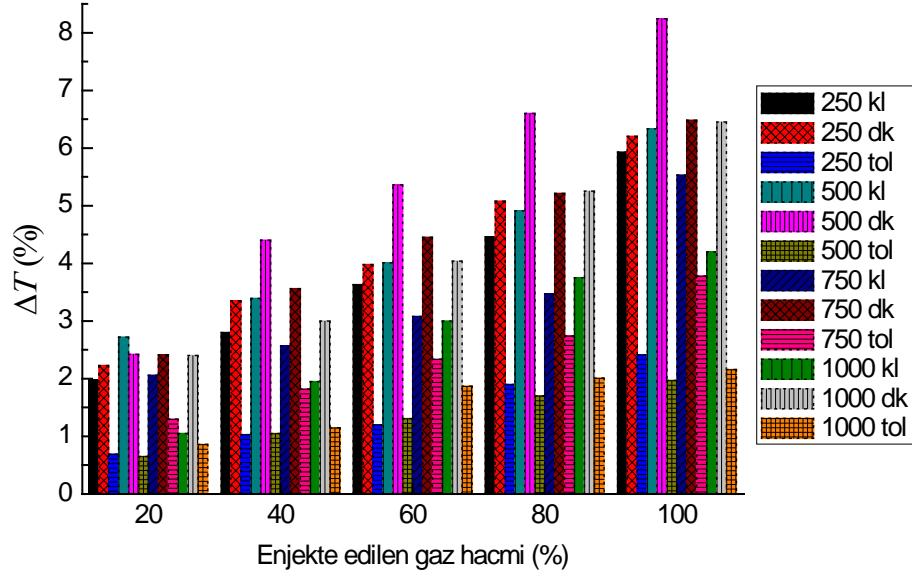
Tablo 3.8: CuPc III maddesine ait farklı dönme hızlarında oluşturulan ince filmlerin %20, %40, %60, %80, %100 oranlarındaki gazlara verdiği tepki aralıkları.

CuPc III	Gaz Hacmi→	%20	%40	%60	%80	%100
Dönüş hızı ↓	$\Delta T \rightarrow$	ΔT_1	ΔT_2	ΔT_3	ΔT_4	ΔT_5
250 rpm	Kloroform	1.98	2.80	3.63	4.46	5.93
	Diklorometan	2.23	3.35	3.98	5.08	6.20
	Toluen	0.69	1.03	1.20	1.90	2.41
500 rpm	Kloroform	2.72	3.39	4.01	4.91	6.33
	Diklorometan	2.42	4.40	5.36	6.60	8.24
	Toluen	0.65	1.05	1.31	1.70	1.97
750 rpm	Kloroform	2.06	2.57	3.08	3.47	5.53
	Diklorometan	2.41	3.56	4.45	5.21	6.48
	Toluen	1.30	1.82	2.34	2.74	3.78
1000 rpm	Kloroform	1.05	1.95	3.00	3.75	4.20
	Diklorometan	2.40	3.00	4.04	5.25	6.45
	Toluen	0.86	1.15	1.87	2.01	2.16

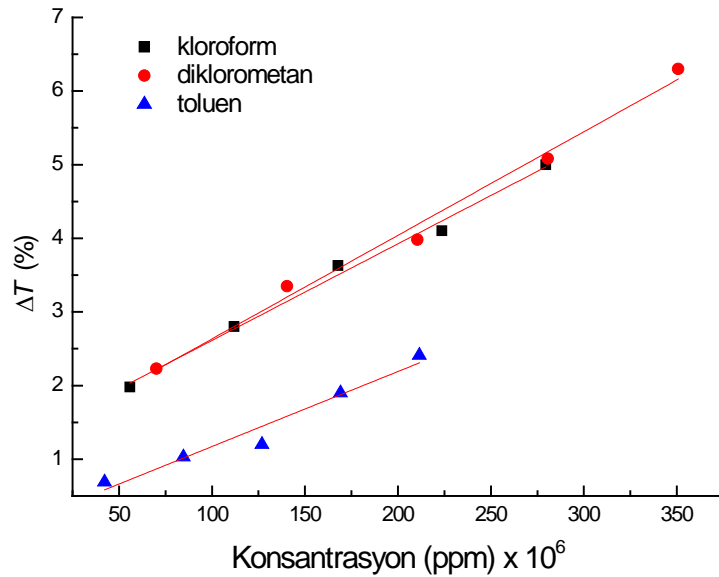
CuPc III maddesi kullanılarak farklı dönüş hızlarında oluşturulan ince filmlerin farklı miktarlardaki kloroform, diklorometan ve toluen gazlarına ait tepki değer aralıkları tablo ve grafik halinde Tablo 3.8 ve Şekil 3.43'te verilmiştir. Bütün ince filmlerde farklı hacimlerdeki gaz duyarlılıkları incelendiğinde, farklı alttaş dönme hızlarında oluşturulan ince filmlerin kloroform ve toluene kıyasla diklorometan buharına karşı daha yüksek hassasiyete sahip olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Bütün CuPc III ince filmler en az toluen ile etkileşim içine girmişlerdir. CuPc molekülünün alkil zincirindeki hidrojen atomları ile kloroformun ve diklorometanın elektron verici atomu (Cl) arasındaki hidrojen bağı oluşumu sebebiyle, CuPc'lerin kloroform ve diklorometan buharlarına karşı hassas olduğu belirtilmiştir [10, 24, 49].

Ayrıca CuPc I ve CuPc II ince filmlerinde gözlenen kalınlığın artmasıyla (alttaş döndürme hızının azalması) gaz etkileşim özelliklerinin artması, CuPc III ince filmleri üzerinde etkili olmamıştır. Bunun sebebi, CuPc III ince filmlerinde CuPc III molekülünün kuyruk grubunun uzun olması sebebiyle, CuPc III moleküllerinin birbiri ile kümeleşerek daha çok etkileştikleri düşünülmektedir. Bu açıdan bakıldığında da molekül içi etkileşimlerden dolayı, CuPc III ince filmlerin

diklorometan ve kloroform hassasiyetlerinin CuPc I ve CuPc II ince filmlerine oranla birbirine daha yakın değerlere sahip olduğu söylenebilir.



Şekil 3.43: CuPc III maddesinin 250 rpm, 500 rpm, 750 rpm, 1000 rpm alttaş dönme hızlarında oluşturulan ince filmlerin %20, %40, %60, %80, %100 oranlarındaki kloroform (kl), diklorometan (dk), toluen (tol) gazlarına verdiği tepki aralıkları.



Şekil 3.44: 250 rpm'de oluşturulan CuPc III filmine ait kalibrasyon eğrileri.

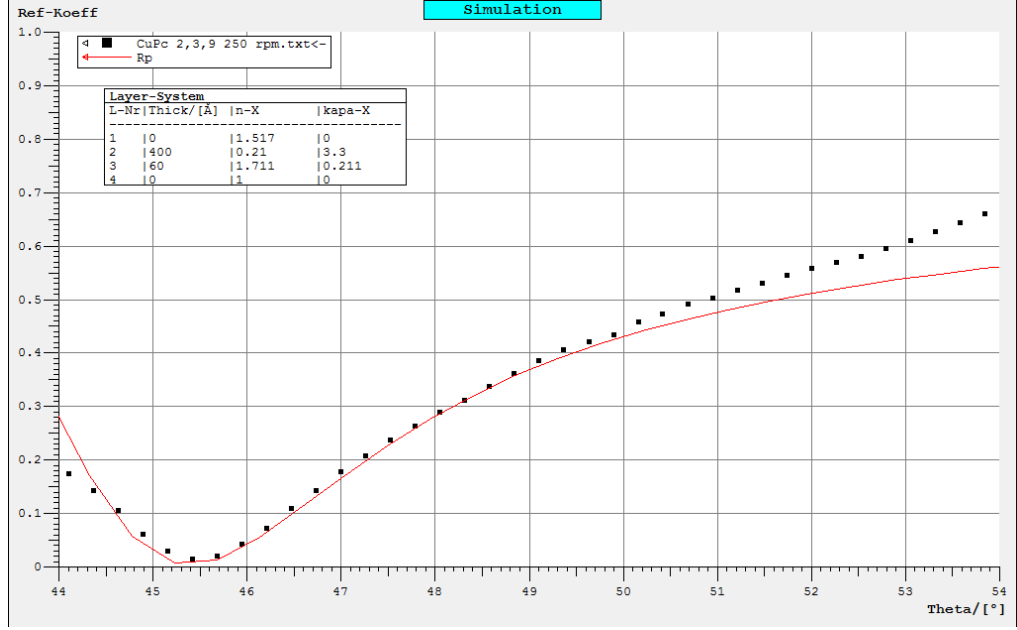
Gaz hassasiyetlerinin daha iyi anlaşılabilmesi için 5 farklı konsantrasyonda (ppm) kloroform, diklorometan ve toluen gazlarının CuPc III ince filmi ile etkileşimi sonucu meydana gelen tepki aralıklarının kalibrasyon grafikleri çizilmiştir. Şekil 3.44'te CuPc III filminin 3 farklı gaz için kalibrasyon eğrileri verilmiştir. Bu kalibrasyon eğrilerinden CuPc III filmi için hesaplanan hassasiyet değerleri kloroform için 13×10^{-9} , diklorometan için 14×10^{-9} , toluen için 10×10^{-9} (% tepki/ppm) olarak bulunmuştur. Bu değerler göz önünde bulundurulduğunda CuPc II ince filmin diklorometan gazına karşı daha hassas olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

3.3.4 CuPc III İnce Filmlerin Winspall Sonuçları

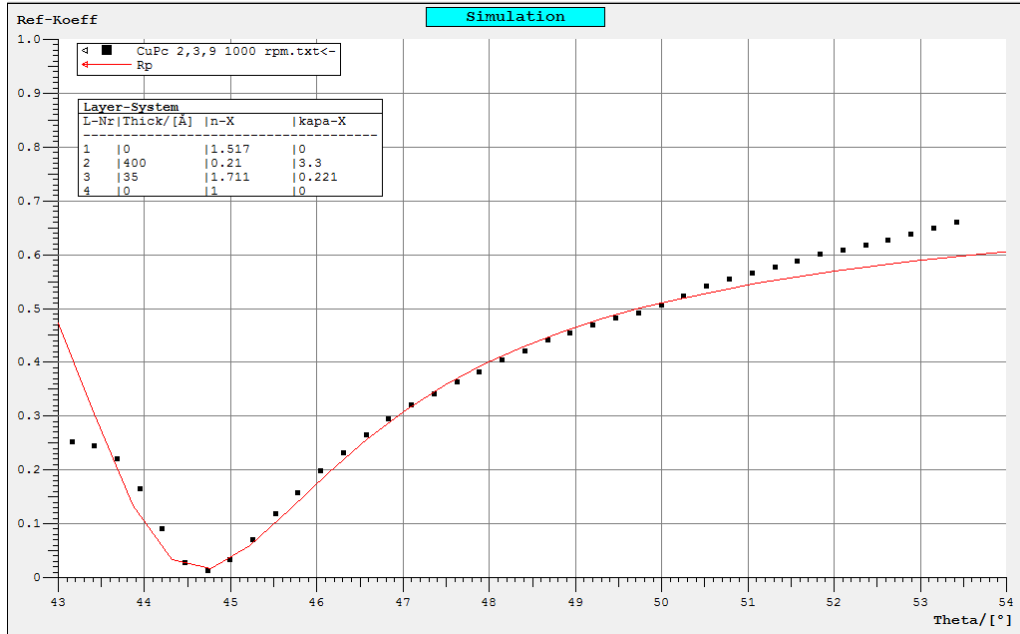
Bu çalışmada incelenmek üzere seçilen CuPc maddelerinden sonuncusu olan CuPc III maddesi kullanılarak 250, 500, 750, 1000, 1250 rpm alttaş dönme hızı ile altın alttaş üzerine üretilen ince filmlerin YPR eğrileri kullanılarak Winspall yardımıyla elde edilen kalınlık değerleri Tablo 3.9'da verilmiştir. Film kalınlıkları 2.5 ile 6 nm aralığında değişim göstermektedir. CuPc III maddesinin kırılma indisi 1.711 ve sönüm katsayısı 0.221 olarak belirlenmiştir. Diğer ince filmlerde de olduğu gibi alttaş dönme hızıyla film kalınlığı ters orantılıdır. Bu, UV-görünür bölge spektrum sonuçları ile de uyumludur. CuPc I ve CuPc II ince filmleriyle aynı şartlarda üretilen CuPc III ince filmlerinin, CuPc I ince filmlerinin kalınlık değerleriyle benzerlik gösterdiği görülmektedir. 1000 ve 1250 rpm'de üretilen CuPc III ince filmleri, aynı alttaş dönme hızında üretilen CuPc I ince filmlerine göre 0.5 nm daha kalındır. CuPc I ile CuPc III maddesi yapı olarak sadece kuyruk grubunda farklılık göstermektedir. CuPc III maddesinin alkil grubu daha uzundur (Şekil 2.1). Bu sebeple kalınlıktaki bu farklılığa kuyruk grubunun sebep olduğu düşünülebilir.

Tablo 3.9: CuPc III ince filmlerin YPR eğrileri kullanılarak Winspall programı yardımıyla hesaplanan n, k ve kalınlık değerleri.

Dönüş Hızı(rpm)	n	k	Kalınlık (Å)
250	1.711	0.221	60
500	1.711	0.221	50
750	1.711	0.221	40
1000	1.711	0.221	35
1250	1.711	0.221	25



Şekil 3.45: 250 rpm’de üretilen CuPc III ince filmine ait deneysel YPR eğrisi (siyah noktalı çizgi) değerler ve Winspall programı ile benzetim yapılan değerler (kırmızı çizgi).



Şekil 3.46: 1000 rpm’de üretilen CuPc III ince filmine ait deneysel YPR eğrisi (siyah noktalı çizgi) değerler ve Winspall programı ile benzetim yapılan değerler (kırmızı çizgi).

250 ve 1000 rpm’de hazırlanan CuPc III ince filmlerine ait n , k ve kalınlık hesaplamaları sırasıyla Şekil 3.45 ve Şekil 3.46’da görülmektedir. Burada yine diğer

ince filmlere ait hesaplamalardaki gibi cam, altın, ince film ve hava şeklinde 4 farklı ortam için n , k ve kalınlık değerleri girilerek hesaplama yapılmıştır.

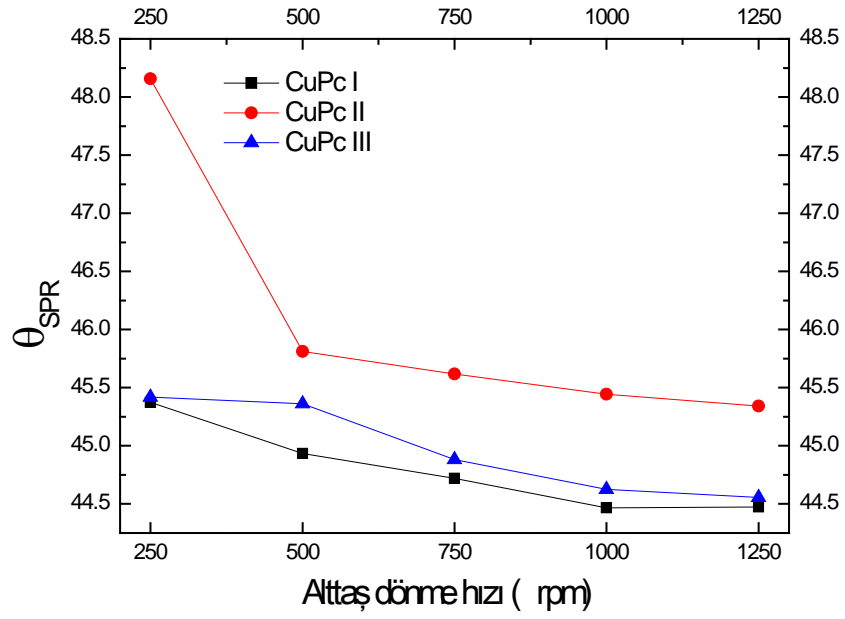
Farklı dönüş hızlarında altın alttaş üzerine büyütülen CuPc III ince filminin, doymuş kloroform, diklorometan ve toluen gazları ile etkileşmesi esnasında elde edilen YPR eğrileri kullanılarak hesaplanan kalınlık değişimleri (film şişmeleri) Tablo 3.10'da verilmiştir. Kalınlık değişimi en fazla diklorometan gazında meydana gelirken en az değişim toluen gazında görülmektedir. Bu da yapılan kinetik çalışmalarını desteklemektedir.

Tablo 3.10: CuPc III ince filmlerinin gaz etkileşmesi sırasında elde edilen YPR eğrileri kullanılarak Winspall programı yardımıyla hesaplanan film şişmeleri.

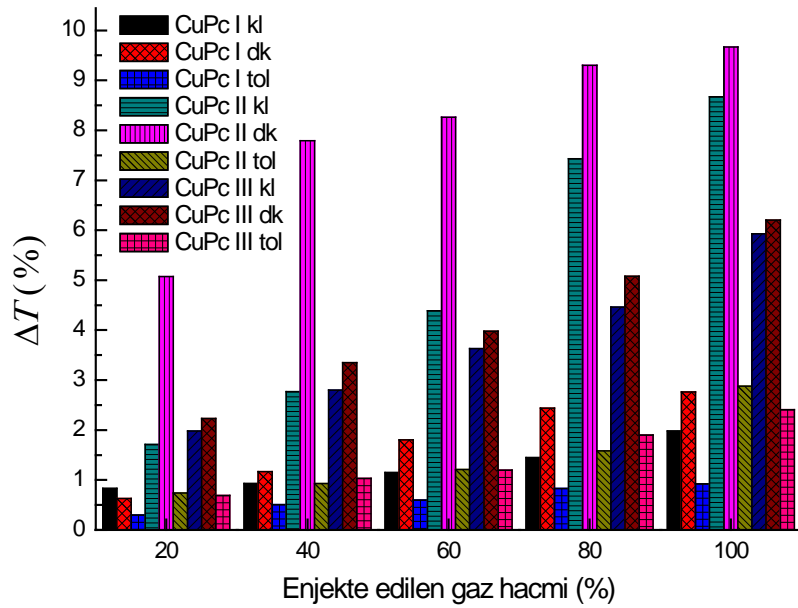
Dönüş Hızı(rpm)	Kloroform (Å)	Diklorometan (Å)	Toluen (Å)
250	3	4	2
500	3	4	2
750	2	3	1
1000	2	2	1

3.4 CuPc İnce Filmlerinin YPR Sonuçlarının Karşılaştırılması

5 farklı dönme hızında oluşturulan CuPc I, CuPc II ve CuPc III maddelerinin ince filmlerinin Şekil 3.47'de verilen θ_{SPR} açıları kıyaslandığında CuPc II ince filmlerinin CuPc I ve CuPc III'e göre daha yüksek açılarda yansıdığı görülmektedir. CuPc I ve CuPc III maddelerinin θ_{SPR} açılarının birbirine yakın değerlerde olduğu bulunmuştur. Aynı şartlarda üretilen CuPc ince filmlerin Winspall ile hesaplanan kalınlıkları dikkate alındığında CuPc I ve CuPc III ince filmlerin kalınlıkları yakın değerlere sahipken, CuPc II ince filmlerin daha kalın olduğu bulunmuştur. CuPc II molekülünün halka sayısının CuPc I ve CuPc III'e göre fazla olmasının ve CuPc III'ün CuPc I'e göre alkil grubunun daha uzun olmasının, film kalınlıklarında görülen yapı etkisinin benzer şekilde θ_{SPR} açısında da etkili olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Bu sonuç, Bölüm 2.3'te θ_{SPR} açısının kalınlık ile orantılı olduğu denklem 2.2 ile verilen eşitliği de doğrulamaktadır.



Şekil 3.47: CuPc maddelerinin farklı alttaş dönme hızlarında üretilen ince filmlerinin YPR açısı (θ_{SPR}) değişimi.



Şekil 3.48: 250 rpm alttaş döndürme hızıyla üretilen CuPc maddelerinin tepki aralıkları.

Aynı şartlarda 250 rpm dönme hızında üretilen CuPc maddelerinin diklorometan, kloroform ve toluen gazları ile etkileşimi sonucu hesaplanan tepki

aralıkları Şekil 3.48’de grafik olarak verilmiştir. Bu değerlere bakıldığında en yüksek etkileşimin CuPc II maddesi ile diklorometan gazı arasında olduğu görülmektedir. Sonraki en yüksek etkileşim ise CuPc II ve kloroform arasında oluşmuştur. Sıralama azalan şekilde CuPc III diklorometan ve CuPc III kloroform şeklinde devam etmektedir. Tüm maddelerin en az toluen ile etkileştikleri gözlenmiştir. CuPc II molekülünün CuPc I ve CuPc III maddelerine kıyasla gaz etkileşimlerinin daha yüksek olduğu söylenebilir. Burada CuPc II maddesinin halka sayısı fazlalığının film - gaz etkileşimine etki ettiği söylenebilir. CuPc’lerde pirol halka sayısı fazlalığının gaz etkileşimini arttırdığı gözlenen başka çalışmalar da yapılmıştır [105].

Ayrıca, CuPc ince filmlerinin gaz duyarlılıklarını analiz etmek için hesaplanan tepki aralıklarının maddeler için genel olarak sıralaması $\text{CuPc II} > \text{CuPc III} > \text{CuPc I}$ şeklindedir. CuPc III maddesinin R grubu CuPc I ve CuPc II’ ye göre daha uzun, CuPc II maddesi ise CuPc I ile aynı R grubuna sahipken halka sayısı CuPc III ve CuPc I’e göre daha fazladır. Bu yapı farklılıkları göz önünde bulundurulursa, R grubu uzunluğu ve halka sayısı fazlalığının gaz duyarlılığı üzerinde etkili olduğu sonucuna ulaşılabilir.

Karbon nanotüp ve CuPc kullanılarak üretilen hibrit ince filmin gaz algılayıcı özelliklerinde gözlenen iyileşmeye ek olarak aynı çalışmada CuPc molekülüne eklenen fonksiyonel grup olan piren molekülünün de gaz algılayıcı özelliklere olumlu yönde katkı sağladığı gözlenmiştir. [107]. Polisiklik halkalı bileşiklerden olan piren molekülünün yapıya eklenmesi ile gaz etkileşme özelliklerinde görülen artış, daha önceki kinetik çalışmalarında da olduğu gibi halkalı fonksiyonel gruplara sahip olan CuPc II molekülünün daha fazla sayıda aktif bağlanma noktası içermesine atfedilmiştir. Benzer şekilde porfirin ve Pc molekülü kullanılarak ayrı ayrı SK yöntemi ile üretilen ince filmlere ait gaz etkileşme özellikleri kıyaslandığında, polisiklik halka sayısı porfirin molekülüne kıyasla daha fazla olan Pc molekülünün gaz etkileşim özelliklerinin daha yüksek olduğu bulunmuştur [19]. Bu çalışma da halka sayısındaki artışın gaz etkileşme özelliklerinde iyileşme sağladığının bir örneğidir.

3.5 CuPc İnce Filmlerinin Optik Sonuçları

Bu çalışmada SK düzeneği hazırlanarak farklı dönüş hızlarında (250, 500, 750, 1000, 1250) 100 µl çözeltiler tek tek cam yüzey üzerine boşaltılarak ince film oluşumu gerçekleştirilmiş ve CuPc maddelerinin optik özellikleri UV-Görünür bölge spektrumundan yararlanılarak incelenmiştir.

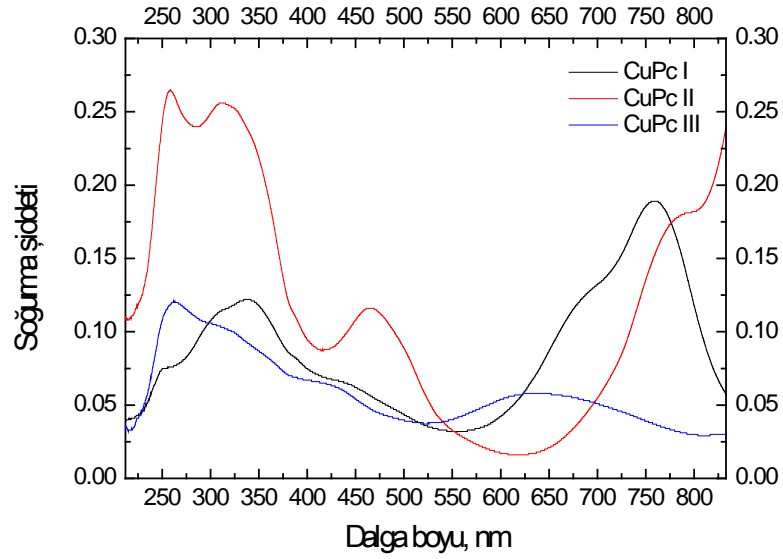
Tablo 3.11: Farklı çalışmalara ait CuPc ince filmlerin optik parametreleri.

Malzeme	λ_{max} (nm)	n (YPR)	n (UV)	k (YPR)	k (UV)	E_g (UV) (eV)
CuPc I [bu çalışma]	345,756	1.54	1.76	0.84	1.29	1.50, 3.00
CuPc II [bu çalışma]	260,310,459,777	1.64	1.48	0.13	0.40	2.40,3.20,3.65
CuPc III [bu çalışma]	260,630	1.71	1.45	0.22	0.52	1.55,2.55,2.90
CuPc [108]			1.90		0.7	1.75
CuPc [16]			1.21			1.66
CuPc [109]						2.71
CuPc [110]						1.73
Cu(tic)Pc [111]	346,623,690		1.67		0.09	
CuPc [112]			1.60		0.75	
CuPc [113]			1.90		0.65	
CuPc [114]			1.90		0.60	
Cu(dmbc)Pc [115]	610,680		1.90		0.30	3.10
CuPc(OC ₈ H ₁₇) ₄ Br [116]			1.25		0.24	
CuPc [117]			2.55		1.25	
CuPc [118]			1.60		0.60	1.60
CuPc [119]			1.05			1.52
CuPc [120]	335,620,700					1.65
CuPc [13]	329,618,694					1.60
CuPc [121]	260,350,610,700					

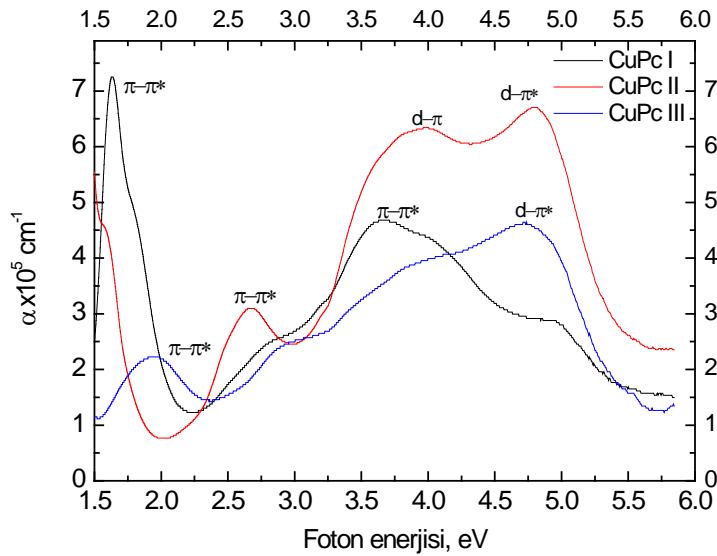
Farklı dönüş hızlarında oluşturulan ince filmlerin Winspill ile hesaplanan kırılma indisi, sönüm katsayısı, kalınlık ve UV-Görünür bölge spektrumundan elde edilen veriler kullanılarak hesaplanan maksimum dalga boyu, kırılma indisi, soğurma katsayısı, optik bant aralığı ve farklı çalışmalara ait benzer sonuçlar Tablo 3.11’de verilmiştir. YPR’da hesaplanan veriler 633 nm’de olduğu için UV-Görünür bölge spektrumunun 633 nm dalga boyuna karşılık gelen verileri kullanılmıştır. CuPc ince filmlerin farklı dönüş hızları (farklı kalınlıklar) için hesaplanan izinli bant aralıklarının değişmediği bulunmuştur.

UV-görünür bölge spektrumları bilindiği gibi CuPc’lerin karakterizasyonunda önemli bir araçtır. 250 rpm’de oluşturulan ince filmlerin 212-833 nm aralığındaki dalga boyuna karşılık çizilen soğurma grafiği Şekil 3.49’da verilmiştir. CuPc I için B bandı 340 nm, Q bandı 760 nm, CuPc II için B bandı 310 nm ve Q bandı 777 nm,

CuPc III için ise B bandı 269 nm ve Q bandı 660 nm dalga boylarına karşılık gelen soğurma bantları gözlenmiştir. CuPc III maddesinin alkil grubu CuPc I ve CuPc II'ye göre daha uzundur. CuPc II maddesi ise CuPc I ile aynı alkil grubuna sahipken halka sayısı CuPc III ve CuPc I'e göre daha fazladır. Spektrumda görülen diğer pikler metal-ligand, ligand-metal yük transfer geçişlerinden ya da R grubunun π sistemleri arasındaki etkileşimlerden kaynaklanan geçişlerdir [80].

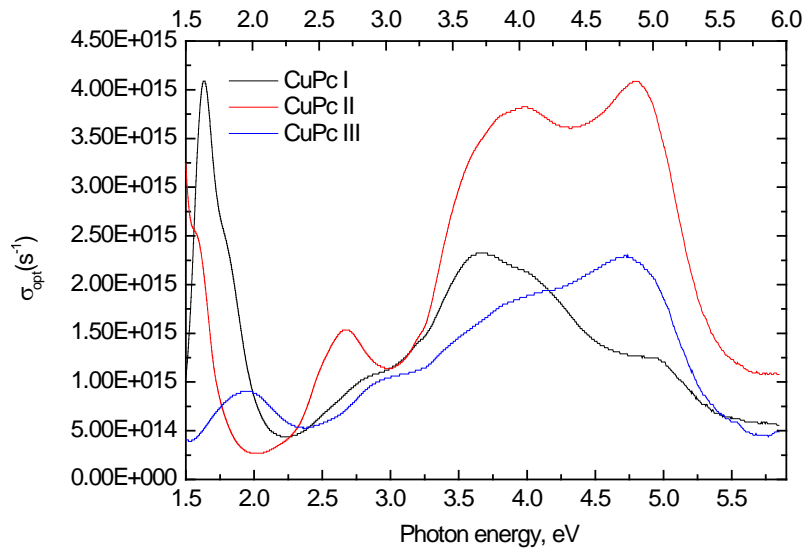


Şekil 3.49: CuPc maddelerinin 250 rpm'de oluşturulan ince filmlerine ait soğurma spektrumu.



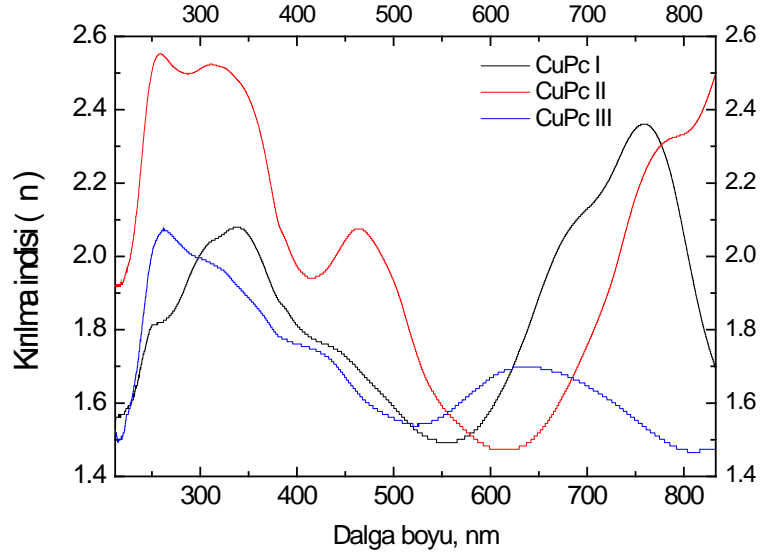
Şekil 3.50: CuPc maddelerinin 250 rpm'de oluşturulan ince filmlerine ait soğurma katsayısı.

Yarı iletken fiziğinde, yarı iletken bant aralığı doğrudan ve dolaylı bant aralığı olmak üzere ikiye ayrılır. Doğrudan ya da dolaylı bant geçişleri hakkında bilgi elde etmek için Bardeen'in tek elektron teorisi incelenebilir [122]. Bu teori, Pc türevleri gibi moleküler katıların soğurma verilerini analiz etmek için kullanılmıştır [109]. Soğurma katsayısı $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$ olduğu durumda bu, doğrudan bant geçişleriyle ilişkilendirilmektedir [123]. Foton enerjisine karşılık soğurma katsayısı Şekil 3.50'de verilmiştir. CuPc'ler için hesaplanan α değerleri 10^4 cm^{-1} 'den daha büyük değerlere sahiptir. Bu sebeple denklem 2.23 ile verilen enerji aralıkları hesaplanırken yarıiletkenler için doğrudan geçişlerde geçerli olan $r = 1/2$ değeri için hesaplamalar yapılmıştır.

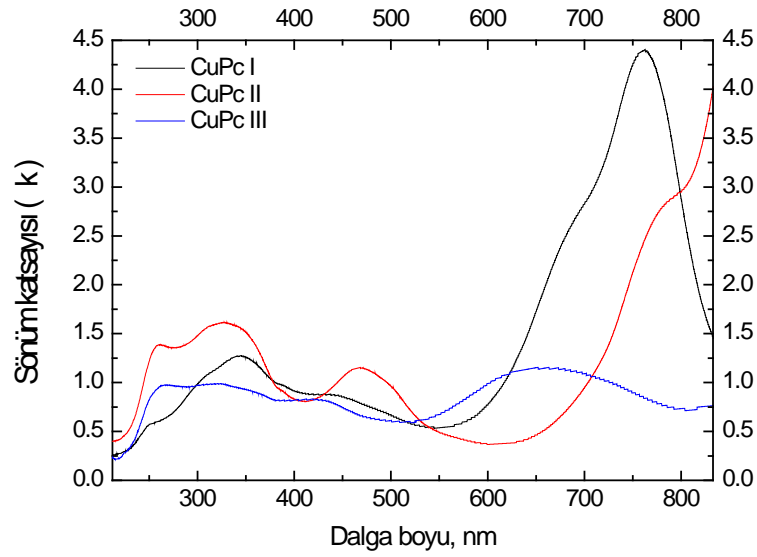


Şekil 3.51: CuPc maddelerinin 250 rpm'de oluşturulan ince filmlerinin optik geçirgenlik katsayısı.

Denklem 2.24 ile verilen optiksel iletkenlik, değerlik bandından iletkenlik bandına geçen elektronlarla ilişkilidir. Şekil 3.51'de gösterilen optik iletkenlik değerlerinin yüksek olduğu yerlerin, CuPc ince filmlerin özel dalga boylarında meydana gelen geçişlerin olduğu bölgelere karşılık geldiği görülmektedir. Bu geçişler; CuPc I için 340 nm ve 760 nm'de $\pi - \pi^*$, CuPc II için 260 nm'de ve 777 nm'de $\pi - \pi^*$, 469 nm'de $d - \pi^*$, CuPc III için 269 nm ve 660 nm'de $\pi - \pi^*$ geçişleridir [121, 124].



Şekil 3.52: CuPc maddelerinin 250 rpm’de oluşturulan ince filmlerinin kırılma indisi.



Şekil 3.53: CuPc maddelerinin 250 rpm’de oluşturulan ince filmlerinin sönüm katsayısı.

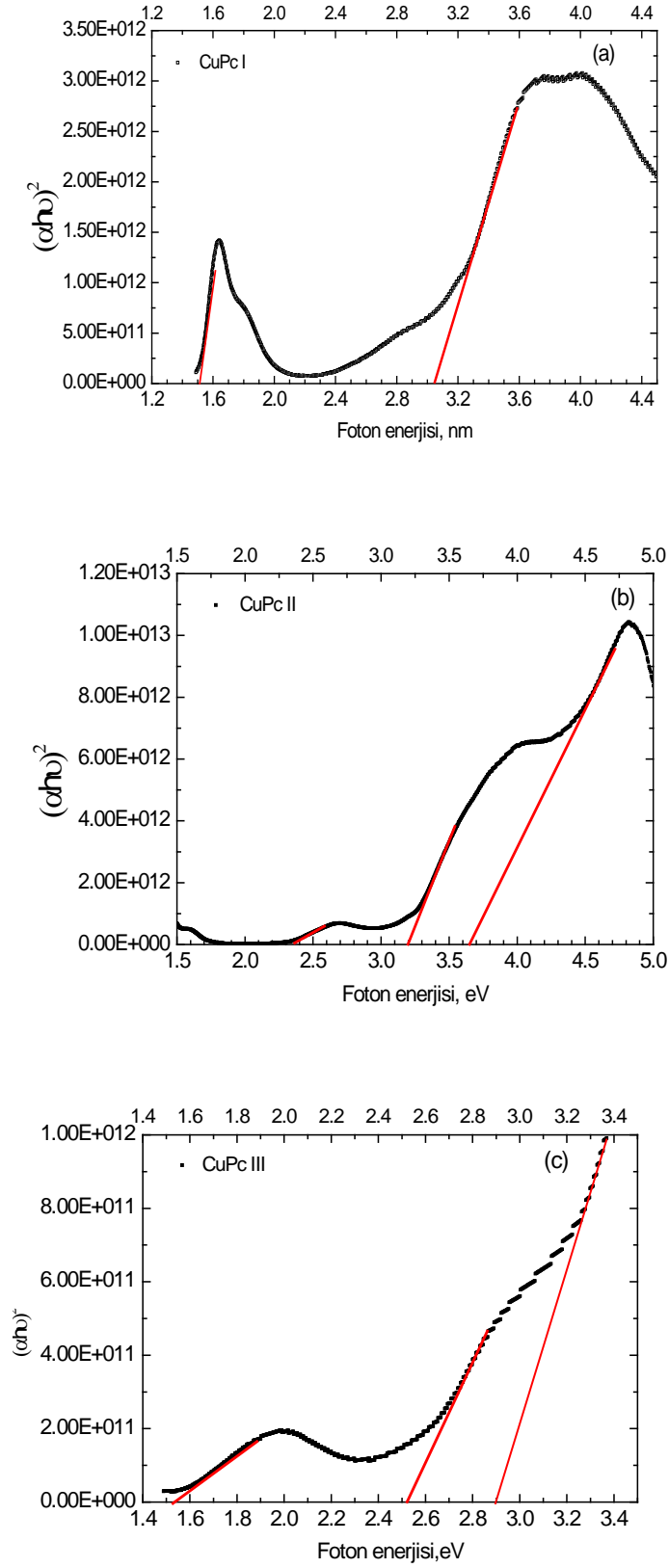
CuPc I için kırılma indisi ve sönüm katsayılarına ait veriler denklem 2.21 ve 2.22 kullanılarak hesaplanmış ve sırasıyla Şekil 3.52 ve 3.53’te grafik olarak gösterilmiştir. n ve k doğrusal optik uygulamalarında iki önemli parametredir. Bu parametrelerin belirlenmesi, malzemelerin saçılma ve soğurma işlemi sırasında ışıkla etkileşime girme kabiliyeti hakkında bilgi verir.

CuPc ince filmlerin kırılma indislerinin pik yaptığı yerler moleküller arasındaki $\pi - \pi^*$ geçişinden kaynaklanmaktadır [125]. Bu grafiklere bakıldığında CuPc II'nin kırılma indisi değerlerinin CuPc I ve CuPc III'e göre genel olarak daha yüksek olduğu görülmektedir. Bunun sebebi maddelerin kimyasal yapılarından yani CuPc II maddesinin halka sayısının CuPc I ve CuPc III'e göre daha fazla olmasından kaynaklanmaktadır. n değerleri CuPc I için 1.5 - 2.4, CuPc II için 1.5 - 2.5 ve CuPc III için 1.5 - 2.1 aralığında değişmektedir. Ayrıca güçlü soğurmanın olduğu yerde kırılma indisinin de daha yüksek değerlere sahip olduğu görülmektedir. Sönüm katsayısı, 200-600 nm dalga boyu aralığında çok fazla değişmezken, CuPc I ve CuPc II için 600 nm'den daha büyük dalga boylarında yüksek değerlere çıktığı da görülmektedir.

π -konjuge sistemlerin HOMO-LUMO enerji boşluğunun kontrolü ve dolayısıyla ilgili malzemelerin bant aralığını ölçmek; yarıiletken teknolojisi, nano malzemeler ve güneş enerjisi endüstrisi için önemli bir konudur [126, 127]

Doğrudan izinli bant aralığı CuPc'ler için Şekil 3.54'te gösterildiği gibi $(\alpha hv/A)^2$ niceliğinin, $h\nu$ foton enerjisine göre çizilen grafiği ile belirlenir. Doğrudan izinli bant aralığı; CuPc I için 1.5 ve 3 eV, CuPc II için 2.40, 3.20, 3.65 eV ve CuPc III için 1.55, 2.55, 2.90 eV olarak belirlenmiştir.

Dalga boyuna veya foton enerjisine göre değişen soğurma katsayısı, optiksel iletkenlik, kırılma indisi, sönüm katsayısı grafiklerinden, CuPc II maddesine ait ince filmin CuPc I ve CuPc III'e göre daha yüksek değerlere sahip olduğu görülmektedir. Benzer şekilde, CuPc II maddesine ait ince filmin optik bant aralıkları da daha yüksek değerlere sahiptir. Bunun sebebi CuPc II molekülünün diğer iki moleküle göre halka sayısının fazlalığından dolayı π konjugasyonunun daha fazla olmasıdır. CuPc II molekülünde 27 π elektronu varken, CuPc I ve CuPc III molekülü 19 π elektronuna sahiptir.



Şekil 3.54: CuPc maddelerinin 250 rpm’de oluşturulan ince filmlerinin yasak bant aralığı.

3.6 CuPc Karışımları

Kompozit malzemeler, belirli bir amaca yönelik olarak nanometre veya moleküler seviyedeki en az iki farklı malzemenin bir araya getirilmesiyle meydana gelen malzeme gurubudur. Malzemeleri bir araya getirmede amaç, bileşenlerin hiç birinde tek başına mevcut olmayan bir özelliğin elde edilmesidir. Diğer bir deyişle, amaçlanan doğrultuda bileşenlerin daha üstün özelliklere sahip bir malzeme üretilmesi hedeflenmektedir.

Daha önce gerçekleştirilen bazı çalışmalarda, ince filmin kompozit olarak hazırlanması sonucu yüzey-hacim oranının artması nedeniyle etkileşim artmıştır [128]. Benzer çalışmalar CuPc maddesi kullanılarak hazırlanan kompozit ince filmler ile gerçekleştirilmiş ve gaz etkileşme özelliklerinde artış elde edildiği gözlenmiştir. [129]. CuPc maddesi ve metal oksit kullanılarak hazırlanan kompozit ince filmler de gaz etkileşim özelliklerinde artış ve seçicilik göstermiştir [130].

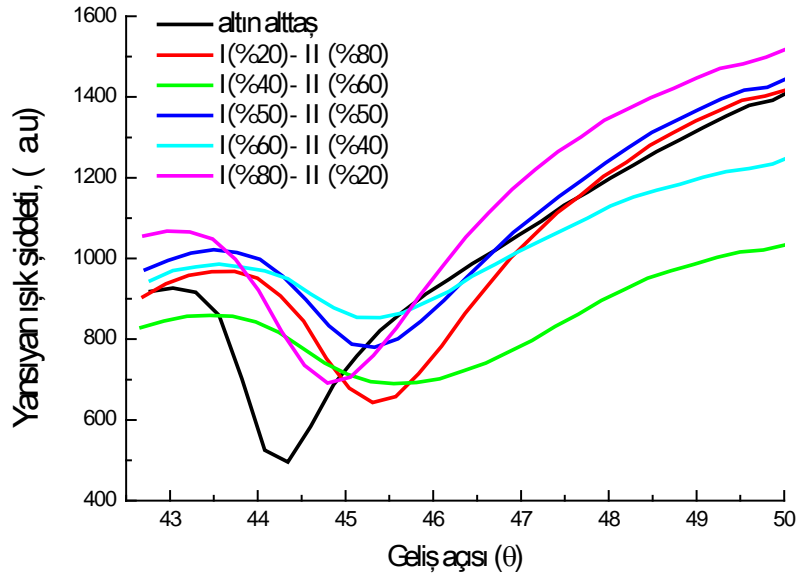
Bu çalışmada da daha üstün ve daha farklı özellikler elde edebilmek amacıyla 1 mg/ml'lik CuPc maddelerine ait çözeltiler birbirleriyle farklı oranlarda (%20-%80, %40-%60, %50-%50, %60-%40, %80-%20) karıştırılarak SK yöntemi ile ince filmler üretilmiştir.

CuPc maddeleri kullanılarak farklı dönme hızlarında üretilen ince filmlere ait sonuçlar incelendiğinde 250 rpm'de oluşturulan ince filmlerin gaz etkileşim özelliklerinin daha yüksek değerlerde olması sebebiyle, karışımlara ait ince filmler 250 rpm dönme hızı ile üretilmiştir. Bu karışımlara ait deneysel sonuçlar CuPc I- CuPc II, CuPc I- CuPc III ve CuPc II-CuPc III başlıkları altında incelenmiştir.

3.6.1 CuPc I - CuPc II Maddelerinin Karışımı ile Üretilen İnce Filmler ve Elde Edilen Bulgular

CuPc I ve CuPc II maddeleri ile ayrı ayrı hazırlanmış olan çözeltilerden farklı oranlarda karıştırılarak toplam 100 µl hacmindeki çözelti ile SK ince filmler hazırlanmıştır. Bu filmlere ait YPR eğrileri Şekil 3.55'te verilmiştir. Bu eğrilerde, altın alttaşa ait YPR eğrisine göre YPR açısında sağa doğru kayma gözlenmiştir. Bu sebeple film oluşumunun gerçekleştiği söylenebilir. Aynı şartlarda oluşturulan CuPc I ve CuPc II ince filmlerinin YPR açıları incelendiğinde (Şekil 3.47), CuPc II ince filmlerinin YPR açılarının daha büyük olduğu görülmektedir. CuPc I ve CuPc II

karışımı ile oluşturulan ince filmlerde de CuPc II maddesinin karışım içindeki oranı arttıkça yansımanın daha büyük açılarda gerçekleştiği yani film kalınlığında artışa sebep olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

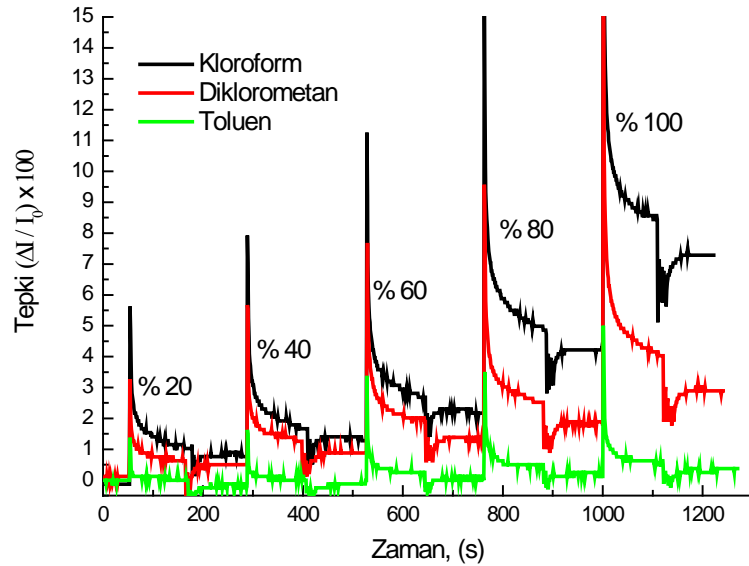


Şekil 3.55: CuPc I - CuPc II maddelerinin farklı oranlarda karışım yapılarak üretilen ince filmlerinin YPR eğrileri.

Tüm kinetik çalışmalarda incelenen gazlar, gaz hücresi içerisine şırınga (5 ml'lik) yardımıyla enjekte edilmiştir. Bu kinetik çalışmalarda 60. sn'de % 20 (1 ml) doymuş buhar enjekte edilmiş ve 120 saniye boyunca tepki gözlenmiştir. 180. saniyede gaz hücresi içindeki gaz, hücre içine temiz hava enjekte edilmek suretiyle uzaklaştırılmış ve geri dönüşüm gözlenmiştir. Bu işlem sırasıyla % 40, % 60, % 80 ve % 100 doymuş kloroform, diklorometan ve toluen gazlarının, gaz hücresine enjekte edilmesiyle tekrarlanmıştır. YPR sisteminde yapılan tüm kinetik çalışmalara ait grafikler, 5 farklı karışım oranı seçilerek oluşturulan karışım ince filmler için çizilmiştir.

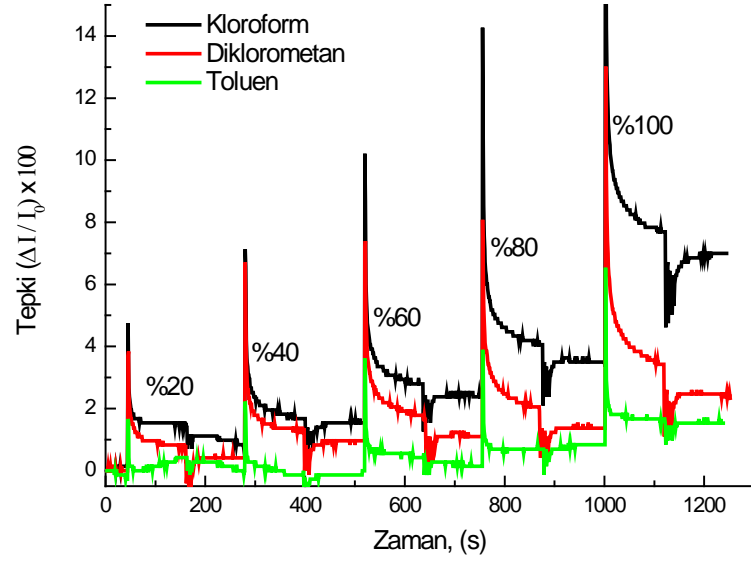
CuPc I çözeltisinden % 20 ve CuPc II çözeltisinden % 80 oranlarında alınarak karıştırılıp 250 rpm alttaştırma dönüş hızında oluşturulan ince filmin kloroform, diklorometan ve toluen gaz duyarlılıkları Şekil 3.56'da verilmiştir. Grafikten görüldüğü gibi sisteme gaz verildiğinde tepki miktarı artarken temiz hava verildiğinde sistemden gaz uzaklaştırılmıştır. Sisteme verilen kloroform,

diklorometan ve toluen buharlarının gaz konsantrasyonu arttıkça ince filmler ile daha fazla gaz etkileşimi sebebiyle tepki miktarı da artmıştır. Elde edilen sonuçlar CuPc I (%20) - CuPc II (%80) karışımıyla elde edilen ince filmin, üç gaz için de kısmen geri dönüşümlü olduğunu ve tekrarlanabilir bir tepki verdiğini göstermektedir. Ayrıca en yüksek gaz duyarlılığı kloroforma aitken en düşük gaz duyarlılığının toluene ait olduğu görülmektedir. Diğer karışım oranları ile kıyaslandığında tüm gazlar için en yüksek gaz duyarlılığı bu karışım oranında gözlenmiştir. CuPc I ve CuPc II maddelerinin 250 rpm alttaş dönme hızında ayrı ayrı oluşturulan ince filmleri diklorometan gazına karşı daha fazla duyarlılık gösterirken CuPc I (%20) ve CuPc II (%80) karışım ince filminin, kloroform gazına daha fazla duyarlılık gösterdiği bulunmuştur.

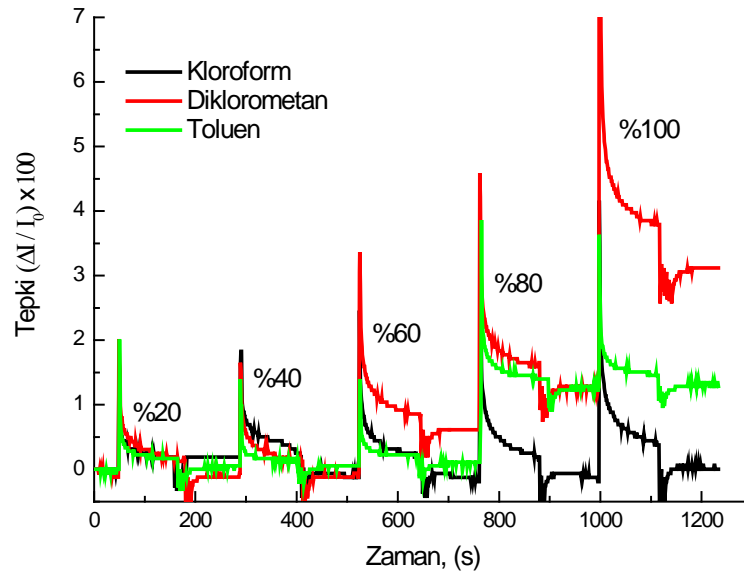


Şekil 3.56: 250 rpm' de oluşturulan CuPc I (%20)- CuPc II (%80) filmine ait kinetik çalışma.

CuPc I ve CuPc II maddelerinin eşit oranlar kullanılarak hazırlanan ince filmine ait kinetik çalışma grafiği Şekil 3.57'de, CuPc I ve CuPc II çözeltilerinden sırasıyla % 80 ve % 20 oranlarında karıştırılarak elde edilen ince filmin kinetik grafiği Şekil 3.58'de verilmiştir. Her iki grafikten, bu ince filmlerin üç gaz için de kısmen geri dönüşümlü ve tekrarlanabilir olduğu görülmektedir.



Şekil 3.57: 250 rpm' de oluşturulan CuPc I (%50)- CuPc II (%50) filmine ait kinetik çalışma.



Şekil 3.58: 250 rpm' de oluşturulan CuPc I (%80)- CuPc II (%20) filme ait kinetik çalışma.

CuPc I ve CuPc II maddelerinin farklı oranlardaki karışımları ile oluşturulan ince filmlerin kloroform, diklorometan ve toluen gazlarına ait tepki aralıkları Tablo 3.12'de verilmiştir. Gazlarla en yüksek etkileşim, CuPc I (%20) – CuPc II (%80)

oranlarında hazırlanan ince filmde gözlenmiştir. CuPc I (%60) – CuPc II (%40) ve CuPc I (%80) – CuPc II (%20) oranlarında hazırlanan ince filmlerin, diklorometan duyarlılığı daha yüksek iken diğer ince filmlerin kloroforma karşı daha hassas olduğu görülmektedir. Ayrıca bu ince filmlerin toluen hassasiyetlerinin kloroform ve diklorometana göre daha düşük olduğu gözlemlenmiştir.

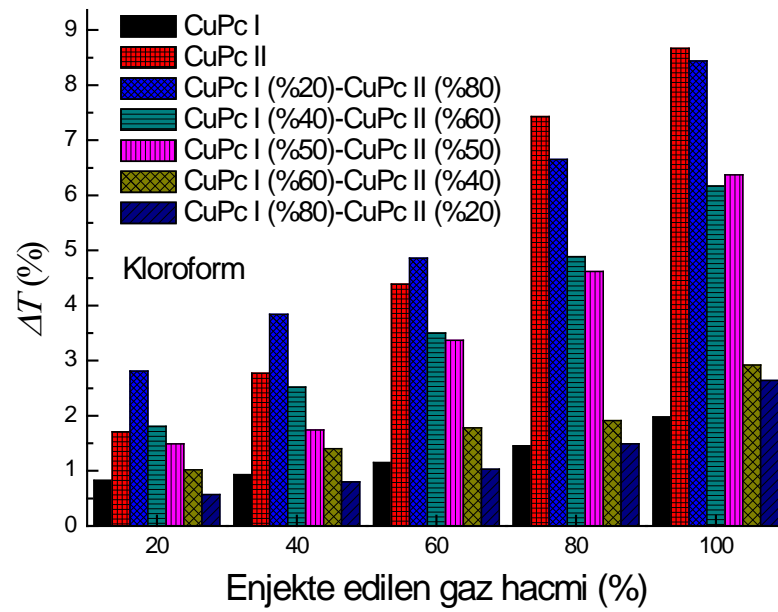
Kloroform ve diklorometan moleküllerinin elektron verici atomu ile CuPc'lerin R grupları arasındaki hidrojen bağı oluşumu sebebiyle CuPc'lerin bu buharlara karşı hassas olduğu belirtilmiştir [131,132].

CuPc I ve CuPc II karışım ince filmlerde; CuPc I oranının daha fazla ve her ikisinin de eşit olduğu durumda kloroform hassasiyetinin, CuPc II oranının fazla olduğu durumlarda ise diklorometan hassasiyetinin daha yüksek olduğu bulunmuştur. Diklorometan ve kloroform tepki aralıklarının da birbirine yakın değerlerde olduğu belirlenmiştir. Bunun sebebi, karışım yapılan ince filmlerde farklı moleküllerin bir araya getirilmesinin molekül içi etkileşimlerde de farklılık oluşturduğu ve bu farklılığın buhar molekülleri ile etkileşimde etkili olduğu düşünülmektedir.

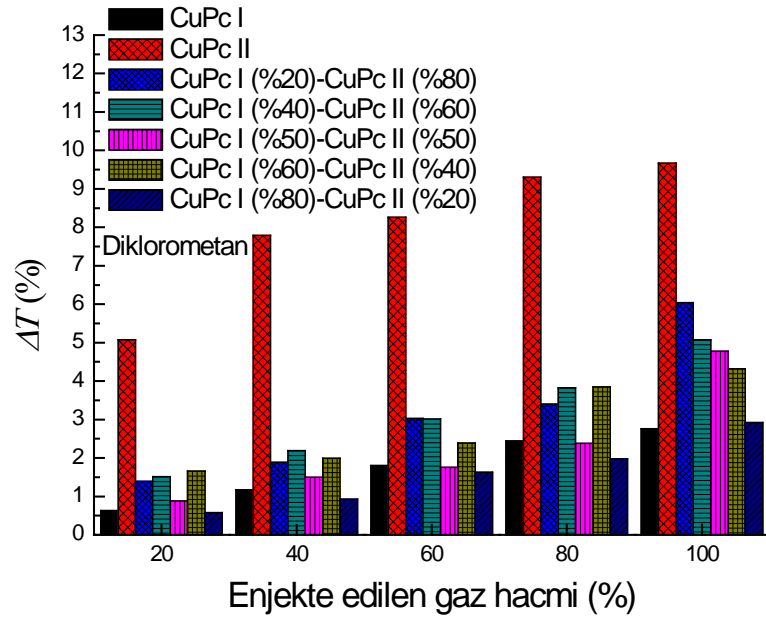
Tablo 3.12: CuPc I- CuPc II maddelerinin karışımlarına ait ince filmlerin tepki aralıkları.

CuPc I - CuPc II	Gaz Hacmi→	%20	%40	%60	%80	%100
Karışım oranı ↓	$\Delta T \rightarrow$	ΔT_1	ΔT_2	ΔT_3	ΔT_4	ΔT_5
%20 - %80	Kloroform	2.81	3.84	4.86	6.65	8.44
	Diklorometan	1.39	1.89	3.03	3.40	6.04
	Toluen	0.37	0.63	0.88	1.25	1.50
%40 - %60	Kloroform	1.81	2.52	3.50	4.89	6.17
	Diklorometan	1.51	2.19	3.01	3.83	5.07
	Toluen	0.14	0.41	0.83	1.11	1.26
%50 - %50	Kloroform	1.49	1.74	3.37	4.62	6.37
	Diklorometan	0.88	1.50	1.76	2.38	4.78
	Toluen	0.37	0.49	0.61	0.74	0.86
%60 - %40	Kloroform	1.02	1.40	1.78	1.91	2.92
	Diklorometan	1.66	1.99	2.39	3.85	4.32
	Toluen	0.25	0.37	0.63	0.83	1.01
%80 - %20	Kloroform	0.57	0.80	1.03	1.49	2.64
	Diklorometan	0.58	0.93	1.63	1.98	2.92
	Toluen	0.11	0.33	0.67	0.91	1.13

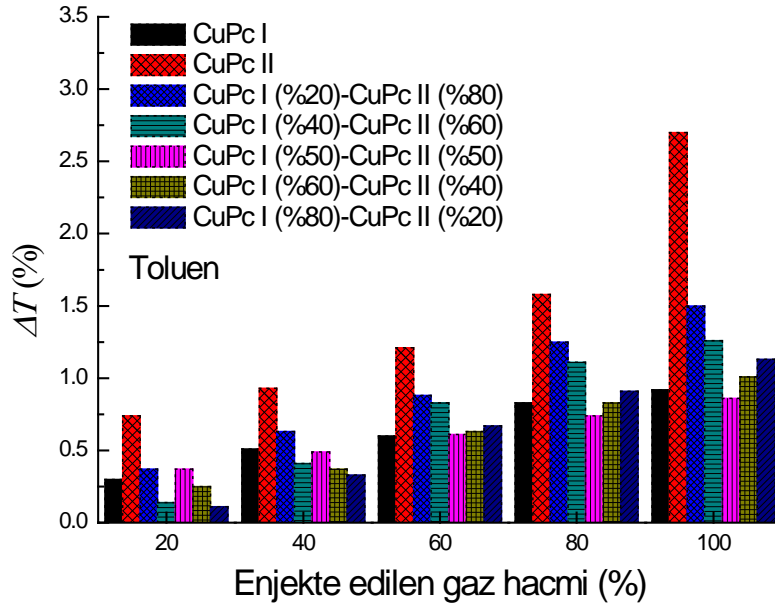
250 rpm alttaş dönme hızında hazırlanan CuPc I, CuPc II ve farklı oranlardaki CuPc I - CuPc II karışımı ile oluşturulan ince filmlerin kloroform, diklorometan ve toluen tepki aralıkları grafikleri sırasıyla Şekil 3.56, 3.57 ve 3.58’de verilmiştir. Her üç gazın da en fazla CuPc II ince filmi ile etkileştiği görülmektedir. CuPc I ve CuPc II karışımlarında, karışımdaki CuPc II oranının artması her üç gaz için de duyarlılığı artırmıştır. Sadece CuPc I maddesi kullanılarak aynı şartlarda hazırlanan ince filmin tepkisi, CuPc II ile karışım yapılarak hazırlanan ince filmlerle kıyaslandığında daha düşük değerlerde olduğu bulunmuştur. Yani CuPc I maddesine CuPc II karıştırılmasıyla CuPc I ince filmlerinin gaz duyarlılığının artırıldığı söylenebilir. CuPc molekülünün pirol halka sayısı fazlalığının karışım ince filmlerdeki gaz duyarlılığı üzerinde de etkili olduğu gözlenmiştir.



Şekil 3.59: 250 rpm alttaş dönme hızında CuPc I, CuPc II ve CuPc I - CuPc II karışımı ile oluşturulan ince filmlerin kloroform tepki aralıkları.



Şekil 3.60: 250 rpm alttaş dönme hızında CuPc I, CuPc II ve CuPc I - CuPc II karışımı ile oluşturulan ince filmlerin diklorometan tepki aralıkları.



Şekil 3.61: 250 rpm alttaş dönme hızında CuPc I, CuPc II ve CuPc I - CuPc II karışımı ile oluşturulan ince filmlerin toluen tepki aralıkları.

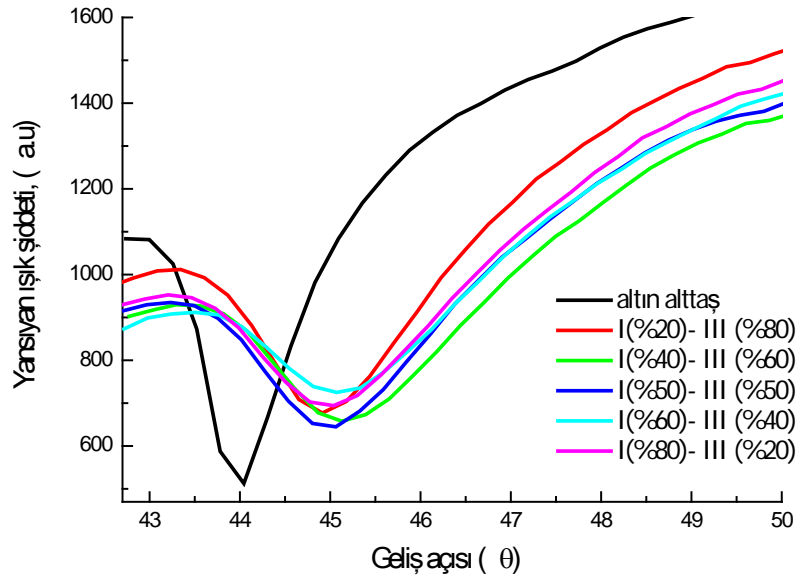
Tablo 3.13: CuPc I- CuPc II maddelerinin karışımlarına ait ince filmlerinin kalibrasyon eğrileri kullanılarak elde edilen hassasiyet değerleri.

CuPc I - CuPc II Karışım oranı	İncelenen gazın hassasiyeti ($\Delta T/ppm$) $\times 10^{-6}$		
	Kloroform	Diklorometan	Toluen
%20-%80	0.025	0.015	0.007
%40-%60	0.019	0.012	0.007
%50-%50	0.022	0.012	0.003
%60-%40	0.007	0.010	0.005
%80-%20	0.008	0.008	0.006

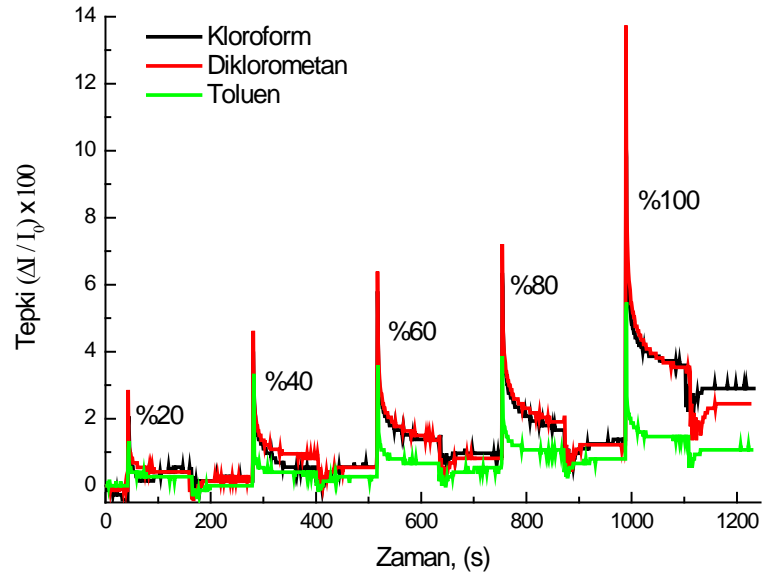
CuPc I- CuPc II maddelerinin karışımıyla oluşturulan ince filmlerin tepki aralıklarına karşılık çizilen gaz konsantrasyonlarının (ppm) kalibrasyon eğrilerinin eğimlerinden yararlanılarak hassasiyet değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan bu değerler Tablo 3.13'te verilmiştir. En yüksek hassasiyet değerleri kloroform ve diklorometan gazlarına aittir. Hesaplanan hassasiyet değerleri ile hesaplanan tepki aralıkları birlikte değerlendirildiğinde her ikisinde de karışımdaki CuPc II oranının artmasının değerleri artırdığı bulunmuştur. Kloroform ve diklorometan moleküllerinin verici atomları ile CuPc'lerin alkil zincirleri arasında hidrojen bağı oluşumu sebebiyle bu buharlara karşı daha hassas olması, kloroform (1.04 D) ve diklorometanın (1.6 D) dipol momentlerinin yüksek olması karışım ince filmlerin de bu buharlarla daha fazla etkileşim içinde olmasında etkili olmuştur. Toluen gazının yüksek molar hacme ve düşük dipol momente sahip olması karışım ince filmler ile etkileşiminin ince filmin hacmi içine girmeyerek etkileşimin ince filmin yüzeyi ile olduğu söylenebilir. Bu hesaplamalardan da gaz hassasiyetlerinin CuPc I-CuPc II karışımındaki, CuPc II oranının artmasıyla doğru orantılı olarak değiştiği bulunmuştur.

3.6.2 CuPc I - CuPc III Maddelerinin Karışımı ile Üretilen İnce Filmler ve Elde Edilen Bulgular

CuPc I ve CuPc III maddeleri kullanılarak hazırlanan çözeltilerden farklı oranlarda karıştırılan 100 μ l'lik çözelti ile ince filmler hazırlanmıştır. Bu filmlere ait YPR eğrileri Şekil 3.62'da verilmiştir. Bu ince filmlerde altın alttaşa göre YPR açısında sağa doğru kayma gözlenmiştir. Farklı karışım oranlarına sahip YPR eğrilerine bakıldığında YPR açısı kaymalarının birbirine yakın değerlere sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 3.62: CuPc I- CuPc III maddelerinin farklı oranlarda karışım yapılarak üretilen ince filmlerinin YPR eğrileri.

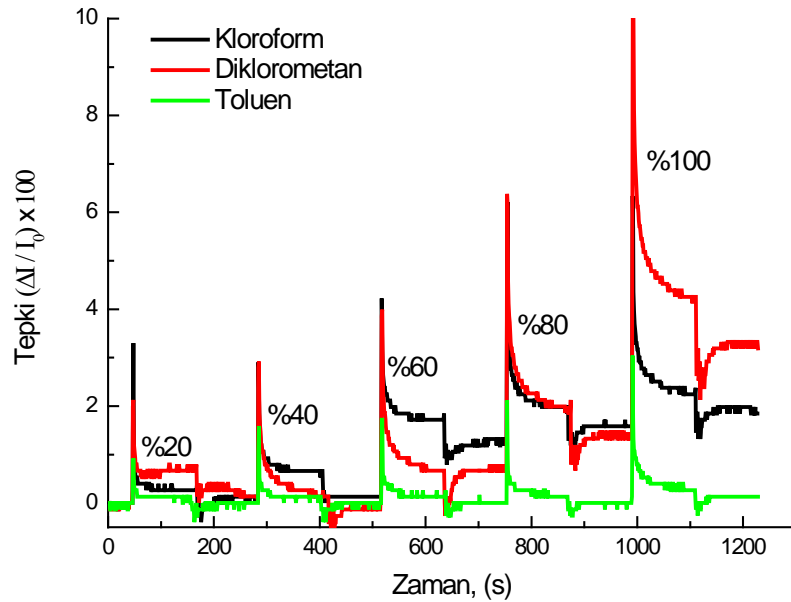


Şekil 3.63: 250 rpm’de oluşturulan CuPc I (%20)- CuPc III (%80) filmine ait kinetik çalışma.

CuPc I ve CuPc III maddelerinin 250 rpm döndürme hızında farklı oranlarda karışımıyla elde edilen ince filmlerin kinetik çalışması kloroform, diklorometan ve toluen gazları ile yapılmıştır. Kinetik çalışmasında ince filmlere 1. dakikada % 20

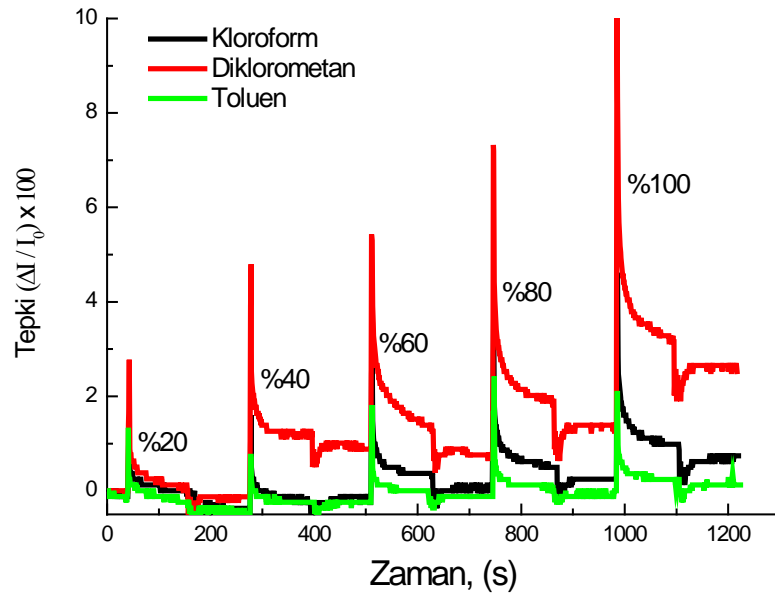
doymuş buhar verilmiş ve 2 dakika boyunca tepki gözlenmiştir. 3. dakikada gaz hücresi içindeki gaz, hücre içine temiz hava verilerek uzaklaştırılmış ve geri dönüşüm gözlenmiştir. Bu işlem sırasıyla gaz hacmi % 40 , % 60, % 80 ve % 100 oranlarında artırılarak tekrarlanmıştır. YPR sisteminde yapılan tüm kinetik çalışmalara ait grafikler, 5 farklı karıştırma oranıyla oluşturulan karışım ince filmler için çizilmiştir.

CuPc I çözeltisinden % 20 ve CuPc III çözeltisinden % 80 oranlarında alınarak karıştırılıp 250 rpm alttaş dönüş hızında oluşturulan ince filmin kloroform, diklorometan ve toluen gaz duyarlılıkları Şekil 3.63'te verilmiştir. Bu tepkinin kısmen geri dönüşümlü ve tekrarlanabilir olduğu görülmektedir. En yüksek gaz duyarlılığı diklorometana en düşük gaz duyarlılığı toluene aittir. 250 rpm alttaş dönme hızında ayrı ayrı oluşturulan CuPc I ve CuPc III ince filmlerinin diklorometana (Şekil 3.14, Şekil 3.43) karşı daha fazla duyarlılık gösterdiği bulunmuştur. CuPc I (%20) ve CuPc III (%80) karışımı ile oluşturulan ince film de diklorometan gazıyla daha fazla etkileşime girmiştir.



Şekil 3.64: 250 rpm'de oluşturulan CuPc I (%50)- CuPc III (%50) filmine ait kinetik çalışma.

CuPc I ve CuPc III maddelerinin eşit oranlar kullanılarak hazırlanan ince filmine ait kinetik çalışma grafiği Şekil 3.64'te, CuPc I ve CuPc II çözeltilerinden sırasıyla % 80 ve % 20 oranlarında karıştırılarak elde edilen ince filmin kinetik grafiği Şekil 3.65'te verilmiştir. Her iki grafikte de ince filmlerin kloroform, diklorometan ve toluen gazları için kısmen geri dönüşümlü ve tekrarlanabilir olduğu görülmektedir.



Şekil 3.65: 250 rpm'de oluşturulan CuPc I (%80) - CuPc III (%20) filmine ait kinetik çalışma

CuPc I ve CuPc III karışımlarının tümünün diklorometan gazıyla daha fazla etkileştiği gözlenmiştir. Daha önce de ifade edildiği gibi CuPc'lerin alkil zincir grubu ile kloroform (CHCl_3) ve diklorometan (CH_2Cl_2) arasındaki hidrojen bağı oluşumu sebebiyle CuPc moleküllerinin bu buharlara karşı daha hassas olduğu bilinmektedir. Ayrıca ince filmler ve buharlar arasında dipol-dipol etkileşimi bulunmaktadır. Gaz moleküllerinin boyutunun büyük olması ince film içine nüfuz etmesini zorlaştırmaktadır [98]. Daha önce de belirtildiği gibi diklorometan, kloroform ve toluenin dipol momentleri sırasıyla 1.60 D, 1.04 D, 0.36 D, molekül boyutları sırasıyla 2.39 Å, 2.86 Å, 5.93 Å ve molar hacimleri de sırasıyla $63.85 \text{ (cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$, $80.17 \text{ (cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$, $105.91 \text{ (cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$ 'dir. Dipol-dipol etkileşiminden dolayı gazların dipol momentleri ve molekül boyutları göz önünde bulundurulursa diklorometanın

dipol momentinin daha büyük, molekül boyutu ve molar hacminin küçük olması ince filmler ile daha fazla etkileşmesini sağlamıştır. Kloroformun diklorometandan sonra en yüksek dipol moment ve en düşük molekül boyutuna sahip olması da toluene göre ince film ile daha fazla etkileşmesinde etkili olmuştur. Toluen ile CuPc'ler arasında farklı etkileşim mekanizmaları bulunmasına rağmen molekül boyutu ve molar hacminin büyük olması CuPc I-CuPc III karışım ince filmler içine nüfuz etmesini zorlaştırmıştır.

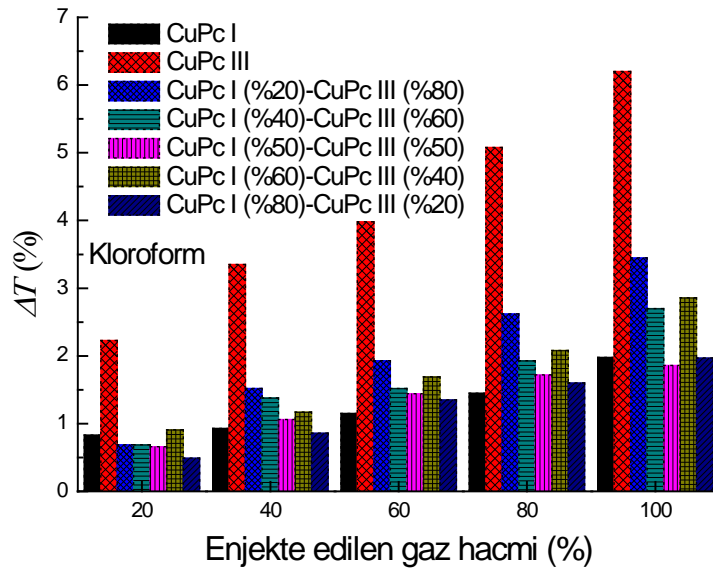
CuPc I ve CuPc III maddeleriyle 5 farklı oranda karıştırılarak oluşturulan ince filmlerin kloroform, diklorometan ve toluen gazlarına ait tepki aralıkları Tablo 3.14'te verilmiştir. Tüm karışımlar içinde en yüksek tepki değerlerinin CuPc I (%20) – CuPc III (%80) oranlarında hazırlanan ince filme ait olduğu görülmektedir. CuPc I ve CuPc III maddelerine ait farklı oranlarda hazırlanan ince filmlerde en yüksek tepki değerleri diklorometana en düşük tepki değerleri ise toluene aittir.

Tablo 3.14: CuPc I- CuPc III maddelerinin karışımlarına ait ince filmlerin tepki aralıkları.

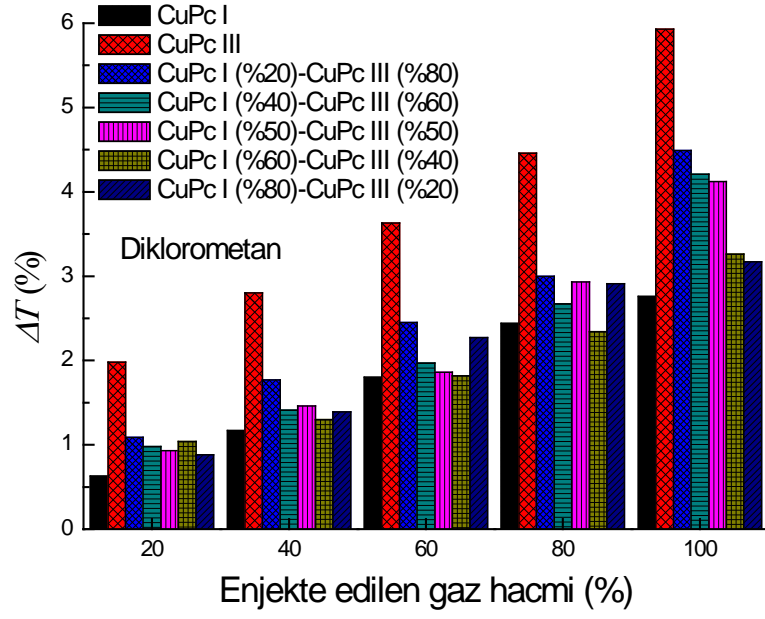
CuPc I - CuPc III	Gaz Hacmi→	%20	%40	%60	%80	%100
Karışım oranı ↓	$\Delta T \rightarrow$	ΔT_1	ΔT_2	ΔT_3	ΔT_4	ΔT_5
%20 - %80	Kloroform	0.69	1.52	1.93	2.62	3.45
	Diklorometan	1.09	1.77	2.45	3.00	4.49
	Toluen	0.53	0.67	0.81	1.08	1.60
%40 - %60	Kloroform	0.69	1.38	1.52	1.93	2.70
	Diklorometan	0.98	1.41	1.97	2.67	4.21
	Toluen	0.54	0.81	0.95	1.36	1.62
%50 - %50	Kloroform	0.66	1.06	1.44	1.72	1.86
	Diklorometan	0.93	1.46	1.86	2.93	4.12
	Toluen	0.26	0.40	0.53	0.66	0.93
%60 - %40	Kloroform	0.91	1.17	1.69	2.08	2.86
	Diklorometan	1.04	1.30	1.82	2.34	3.26
	Toluen	0.39	0.52	0.78	0.91	1.04
%80 - %20	Kloroform	0.49	0.86	1.35	1.60	1.97
	Diklorometan	0.88	1.39	2.27	2.91	3.17
	Toluen	0.24	0.48	0.60	0.72	0.84

CuPc I, CuPc III ve farklı oranlardaki karışımlarının 250 rpm alttaş dönme hızında hazırlanan ince filmlerin kloroform, diklorometan ve toluen gazları için oluşturulan tepki aralık grafikleri sırasıyla Şekil 3.66, Şekil 3.67 ve Şekil 3.68’de verilmiştir. En fazla etkileşim her üç gaz içinde karışım yapılmadan üretilen CuPc III ince filmi ile olduğu görülmektedir. CuPc I ve CuPc III karışım ince filmlerdeki CuPc III oranının artması her üç gaz için de duyarlılığı artırmıştır. CuPc I ile CuPc III maddesi yapı olarak sadece kuyruk grubunda farklılık göstermektedir. CuPc III maddesinin alkil zinciri daha uzundur (Şekil 2.1). Kloroform ve diklorometan gazlarının elektron verici atomları ile CuPc’lerin alkil grubu arasındaki hidrojen bağı oluşumu ve Pc’nin dış yüzeyine bağlı alkil grupları ile toluenin π elektron bulutları arasındaki CH- π etkileşimi bulunmaktadır [51]. Ayrıca CuPc’lere bağlı alkil gruplarının toluen hassasiyetini arttırdığı tespit edilmiştir [19]. Bu sebeple duyarlılıktaki bu farklılığa kuyruk grubunun sebep olduğu söylenebilir.

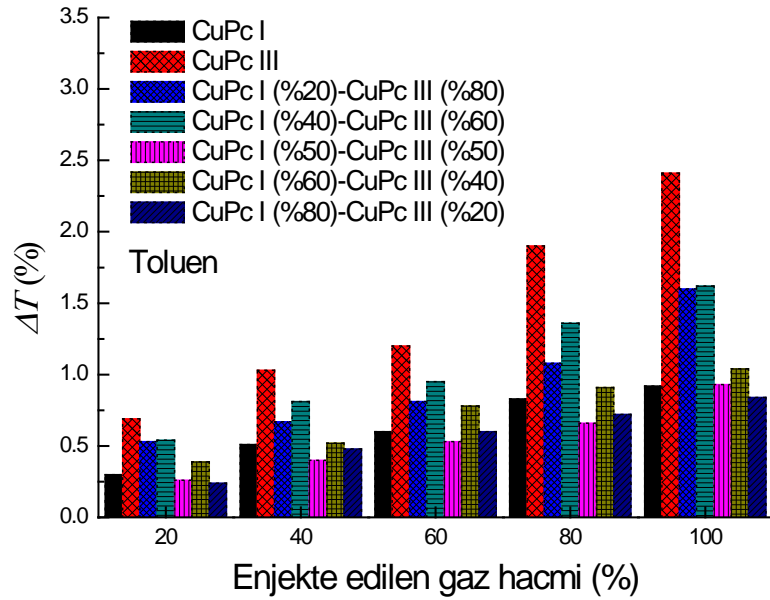
CuPc I ve CuPc II karışımlarında olduğu gibi benzer şekilde CuPc I maddesine CuPc III karıştırılmasıyla CuPc I ince filmlerinin gaz duyarlılığının artırıldığı söylenebilir.



Şekil 3.66: 250 rpm alttaş dönme hızında CuPc I, CuPc III ve CuPc I - CuPc III karışımı ile oluşturulan ince filmlerin kloroform tepki aralıkları.



Şekil 3.67: 250 rpm alttaş dönme hızında CuPc I, CuPc III ve CuPc I - CuPc III karışımı ile oluşturulan ince filmlerin diklorometan tepki aralıkları.



Şekil 3.68: 250 rpm alttaş dönme hızında CuPc I, CuPc III ve CuPc I - CuPc III karışımı ile oluşturulan ince filmlerin toluen tepki aralıkları.

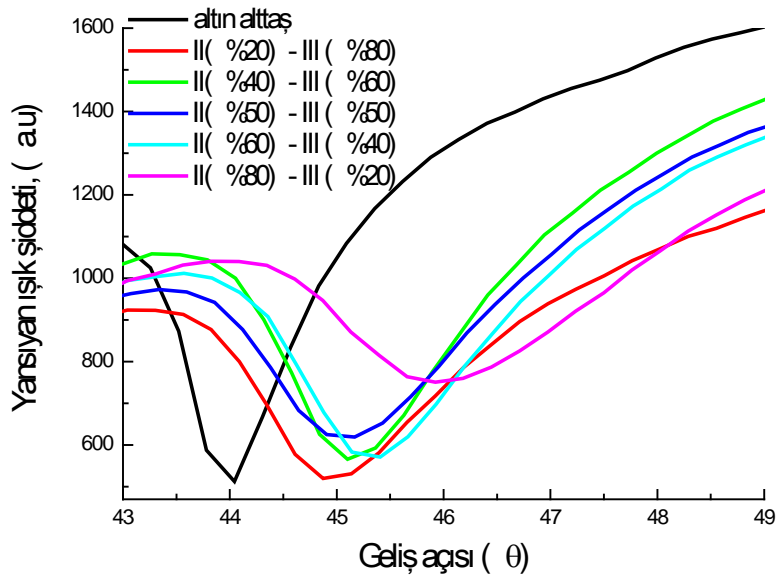
Tablo 3.15: CuPc I- CuPc III maddelerinin karışımlarına ait ince filmlerinin kalibrasyon eğrileri kullanılarak elde edilen hassasiyet değerleri.

CuPc I - CuPc III	İncelenen gazın hassasiyeti ($\Delta T/ppm$) $\times 10^{-6}$		
Karışım oranı	Kloroform	Diklorometan	Toluen
%20-%80	0.012	0.012	0.006
%40-%60	0.008	0.011	0.006
%50-%50	0.005	0.008	0.004
%60-%40	0.008	0.008	0.004
%80-%20	0.007	0.009	0.003

Gaz etkileşimlerinin daha iyi anlaşılabilmesi için hesaplanan hassasiyet değerleri Tablo 3.15'te verilmiştir. Bu değerler analiz edildiğinde CuPc I-CuPc III karışımlarının kinetik çalışmalarında da yorumlandığı gibi diklorometan ve kloroform gazlarının hassasiyetlerinin daha yüksek olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Karışımdaki CuPc III oranının artması hassasiyet değerleri üzerinde de etkili olmuştur.

3.6.3 CuPc II - CuPc III Maddelerinin Karışımı ile Üretilen İnce Filmler ve Elde Edilen Bulgular

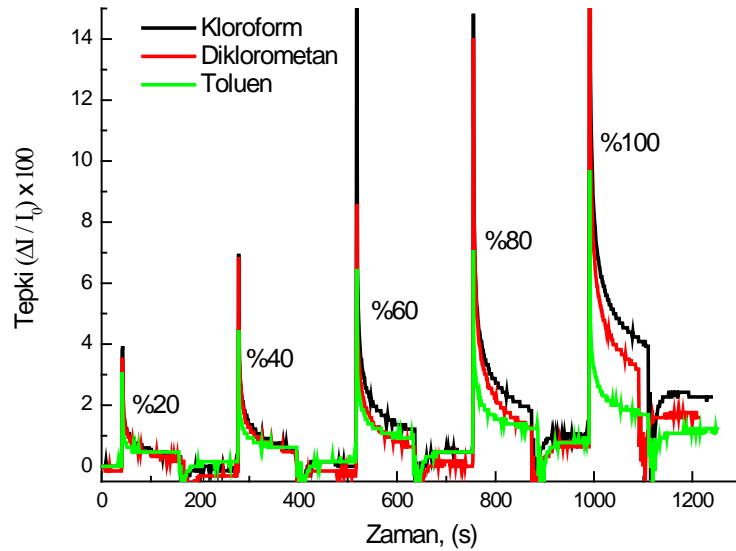
CuPc II ve CuPc III maddeleri kullanılarak beş farklı oranda karıştırılan 100 μ l'lik çözeltiler altın alttaş üzerine boşaltılarak ince filmler hazırlanmıştır. Hazırlanan bu filmlerin YPR eğrileri Şekil 3.69'da verilmiştir.



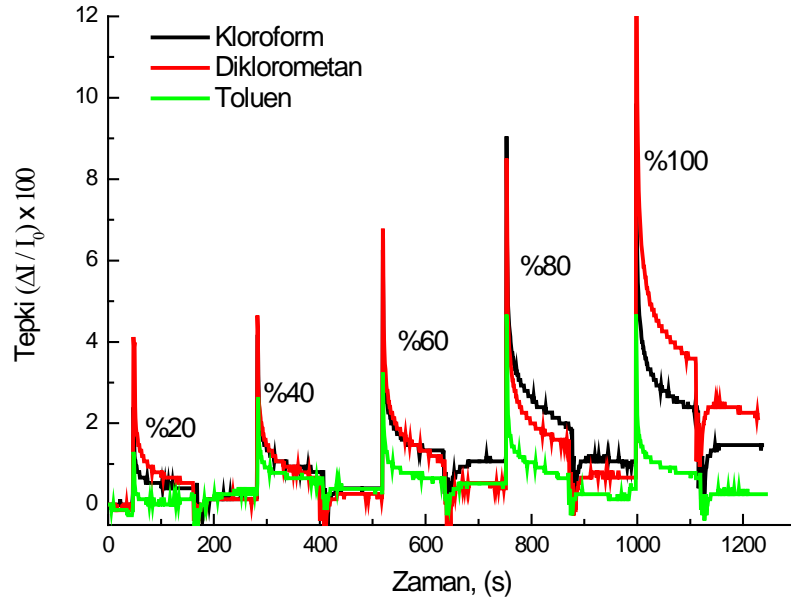
Şekil 3.69: CuPc II- CuPc III maddelerinin farklı oranlarda karışım yapılarak üretilen ince filmlerinin YPR eğrileri.

Bu eğriler incelendiğinde altın altaşa göre YPR açısında sağa doğru kayma gözlenmiştir. En yüksek YPR açısının CuPc II maddesinin çözeltisinden % 80, CuPc III maddesinin çözeltisinden % 20 oranlarında karıştırılarak oluşturulan ince filme ait olduğu görülmektedir. En düşük YPR açısı ise CuPc II çözeltisinden % 20 ve CuPc III çözeltisinden % 80 oranlarında karıştırılarak oluşturulan ince filme aittir. Sonuç olarak CuPc II ve CuPc III karışımı ile oluşturulan ince filmlerin kalınlığının karışımdaki CuPc II oranıyla doğru orantılı olduğu söylenebilir. 250 rpm’de karışım yapılmadan hazırlanan CuPc II ve CuPc III ince filmlerde de CuPc II’nin daha büyük açılarda yansıdığı ve Winspall ile yapılan hesaplamalarda kalınlığının daha büyük olduğu bulunmuştur. Dolayısıyla, CuPc II’nin halka sayısı fazlalığının karışım yapılmadan hazırlanan ince filmlerde olduğu gibi karışım ince filmlerde de etkili olduğu gözlenmiştir.

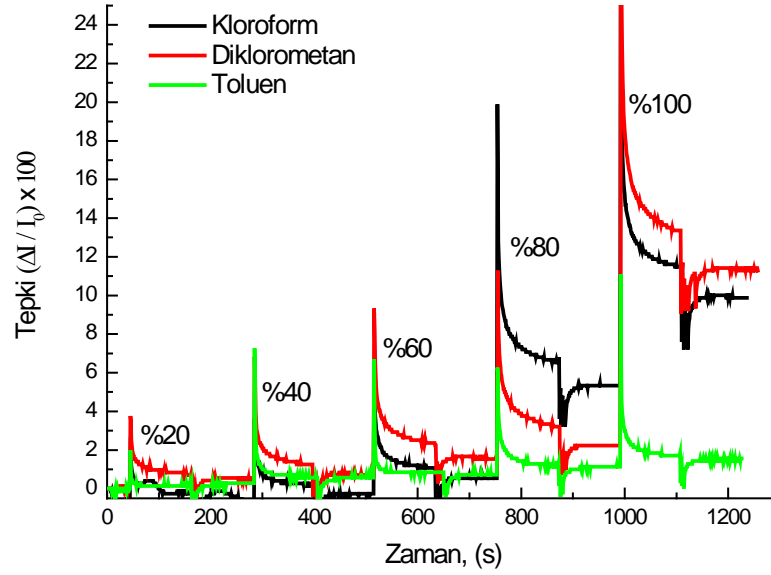
CuPc II ve CuPc III maddelerinin, 250 rpm altaş dönme hızı ile CuPc II (%20) ve CuPc III (%80), CuPc II (%50) ve CuPc III (%50), CuPc II (%80) ve CuPc III (%20) oranlardaki karışımları ile oluşturulan ince filmlerin kinetik çalışmaları sırasıyla Şekil 3.70, 3.71 ve 3.72’de verilmiştir. Bu grafiklere bakıldığında ince filmlerin kloroform, diklorometan, toluen buharlarına tepki verdiği ve tepkilerin geri dönüşümlü olduğu gözlenmiştir.



Şekil 3.70: 250 rpm’de oluşturulan CuPc II (%20)- CuPc III (%80) filmine ait kinetik çalışma.



Şekil 3.71: 250 rpm’de oluşturulan CuPc II (%50)- CuPc III (%50) filmine ait kinetik çalışma.



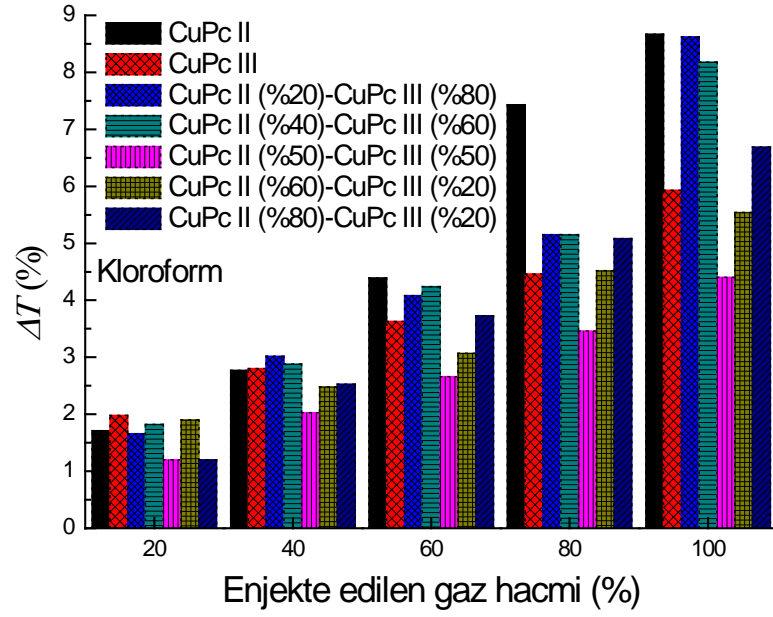
Şekil 3.72: 250 rpm’de oluşturulan CuPc II (%80)- CuPc III (%20) filmine ait kinetik çalışma.

Kloroform, diklorometan ve toluen gazlarının filmlerde meydana getirdiği % gaz hassasiyetleri yani tepki değerleri Tablo 3.16’da verilmiştir. Karışım yapılmadan

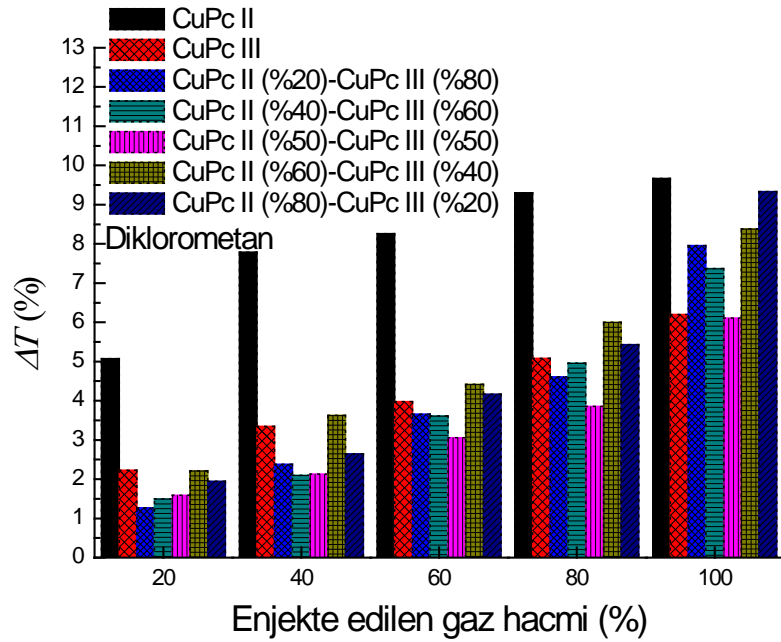
250 rpm’de hazırlanan CuPc II ve CuPc III ince filmlerin, bölüm 3.2.3 ve 3.3.3’teki kinetik çalışmalarında diklorometan gazına karşı daha hassas oldukları sonucuna ulaşılmıştır (Şekil 3.29, Şekil 3.43). CuPc II- CuPc III maddelerinin karışımlarına ait ince filmlerin tepki miktarları incelendiğinde CuPc II (%20)- CuPc III (%80) ve CuPc II (%40)- CuPc III (%60) oranlarındaki karışımlara ait ince filmler kloroform gazına karşı daha hassas iken %50-50, %60-40, % 80-20 oranlarındaki karışımlarla elde edilen ince filmlerin diklorometan gazına karşı daha hassas olduğu bulunmuştur. Ayrıca bu ince filmlerin, CuPc I-CuPc II ve CuPc I- CuPc III maddelerinin farklı oranlarda karıştırılarak hazırlanan ince filmleri ile kıyaslandığında daha yüksek tepki değerlerine sahip oldukları gözlemlenmiştir. En az tepki değerleri yine diğer ince filmlerde de olduğu gibi toluene karşıdır.

Tablo 3.16: CuPc II- CuPc III maddelerinin karışımlarına ait ince filmlerin tepki aralıkları.

CuPc II - CuPc III	Gaz Hacmi→	%20	%40	%60	%80	%100
Karışım oranı ↓	$\Delta T \rightarrow$	ΔT_1	ΔT_2	ΔT_3	ΔT_4	ΔT_5
%20 - %80	Kloroform	1.66	3.02	4.08	5.15	8.62
	Diklorometan	1.27	2.38	3.66	4.61	7.96
	Toluen	0.92	1.53	1.85	2.00	2.93
%40 - %60	Kloroform	1.82	2.88	4.24	5.15	8.18
	Diklorometan	1.50	2.10	3.61	4.96	7.37
	Toluen	0.46	0.75	1.38	1.68	2.30
%50 - %50	Kloroform	1.20	2.03	2.66	3.46	4.40
	Diklorometan	1.59	2.13	3.06	3.86	6.11
	Toluen	0.26	1.05	1.31	1.53	1.68
%60 - %40	Kloroform	1.90	2.48	3.07	4.52	5.54
	Diklorometan	2.21	3.63	4.42	6.00	8.38
	Toluen	0.63	1.10	1.41	1.73	3.95
%80 - %20	Kloroform	1.20	2.53	3.73	5.08	6.69
	Diklorometan	1.95	2.65	4.17	5.43	9.33
	Toluen	0.43	1.43	1.56	1.85	2.42



Şekil 3.73: 250 rpm alttaş dönme hızında CuPc II, CuPc III ve CuPc II-CuPc III karışımı ile oluşturulan ince filmlerin kloroform tepki aralıkları.

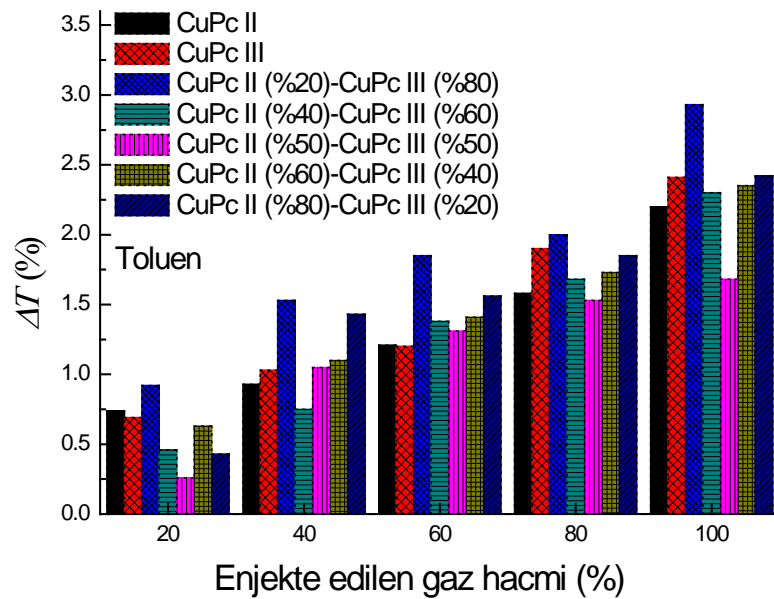


Şekil 3.74: 250 rpm alttaş dönme hızında CuPc II, CuPc III ve CuPc-CuPc III karışımı ile oluşturulan ince filmlerin diklorometan tepki aralıkları.

CuPc II ve CuPc III maddelerinin 250 rpm alttaş dönme hızında karışım yapılarak ve karışım yapılmadan hazırlanan ince filmlerinin kloroform için

hesaplanan tepki aralıkları Şekil 3.73'te verilmiştir. Kloroforma ait kinetik çalışmalarda 250 rpm'de hazırlanan CuPc II ince filmin kloroform duyarlılığının, karışım yapılarak hazırlanan ince filmlerden daha yüksek olduğu bulunmuştur. CuPc III maddesinin karışımdaki oranının artmasıyla kloroform hassasiyetinin arttığı görülmektedir. Bunun sebebi; daha önce de ifade edildiği gibi CuPc III maddesinin R grubunun CuPc II'ye göre daha uzun olması ve kloroform ile CuPc'lerin kuyruk grubu arasındaki hidrojen bağı oluşumundan kaynaklanmaktadır.

Şekil 3.74'de verilen, diklorometan tepki aralıklarına bakıldığında CuPc II tepki aralıklarının en yüksek değere sahip olduğu ve karışımdaki CuPc II oranının artmasıyla orantılı olarak tepki miktarının arttığı söylenebilir. Bu artışın sebebi; CuPc II molekülünün pirol halka sayısının fazlalığından yani π konjugasyonunun fazla olmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 3.75: 250 rpm alttaş dönme hızında CuPc II, CuPc III ve CuPc II-CuPc III karışımı ile oluşturulan ince filmlerin toluen tepki aralıkları.

Toluen için hesaplanan Şekil 3.75'teki tepki grafiğinde ise dalgalanmalar olmakla birlikte en yüksek duyarlılığın CuPc II (%20) - CuPc III (%80) ince filminde olduğu, karışım yapılmadan hazırlanan CuPc II ve CuPc III ince filmlerden de daha yüksek değere sahip olduğu görülmektedir. Karışım yapıldığında moleküller

arasındaki etkileşimden kaynaklı olarak ince filmler her iki molekülün özelliklerini taşıyarak farklı bir yapıya bürünmektedirler. Bu oluşan yeni yapıda yüzey-hacim oranının artması sebebiyle toluen ince film içerisine daha fazla nüfuz ederek ince film ile daha fazla etkileşime girmiştir. Bazı çalışmalarda ince filmin kompozit olarak hazırlanması sonucu yüzey-hacim oranının artması nedeniyle gaz etkileşiminin arttığı tespiti edilmiştir [107, 128-130].

Tablo 3.17: CuPc II- CuPc III maddelerinin karışımlarına ait ince filmlerinin kalibrasyon eğrileri kullanılarak elde edilen hassasiyet değerleri.

CuPc II - CuPc III Karışım oranı	İncelenen gazın duyarlılığı ($\Delta T/ppm$) $\times 10^{-9}$		
	Kloroform	Diklorometan	Toluen
%20-%80	0.017	0.022	0.011
%40-%60	0.031	0.021	0.011
%50-%50	0.029	0.015	0.008
%60-%40	0.027	0.021	0.011
%80-%20	0.014	0.025	0.010

CuPc II-CuPc III karışım ince filmler için hesaplanan hassasiyet değerleri Tablo 3.17’de verilmiştir. En yüksek duyarlılıklar kloroform ve diklorometan gazlarında, en düşük duyarlılıklar ise toluen gazında gözlenmiştir. Aynı şartlarda karışım yapılmadan üretilen CuPc II ve CuPc III ince filmlerinin gaz hassasiyetlerinin karışım yapılarak hazırlanan hassasiyetlerden daha düşük olduğu bulunmuştur. Bu sebeple CuPc II ve CuPc III maddelerinin karışım yapılarak hazırlanan ince filmlerin yüzey hacim oranının artması sebebiyle gaz etkileşimlerinde daha etkili oldukları sonucuna ulaşılmıştır.

CuPc’lerin gazlar ile olan etkileşimlerinde merkez metal iyonu ve konjuge π elektron sistemi olmak üzere iki olası durum vardır. [49]. CuPc’lerde halka sayısı fazlalığının gaz etkileşimini artırdığı da bilinmektedir [105]. Ayrıca diklorometan ve kloroform gazları CuPc’lerin R grupları ile etkileşerek hidrojen bağı kurmaktadır [131, 132].

Yapılan bu çalışmalar da göz önünde bulundurulduğunda CuPc I, CuPc II ve CuPc III maddelerinin karışımıyla elde edilen kinetik çalışmaları kıyaslandığında en yüksek duyarlılıkların halka sayısı fazla olan CuPc II ve R gurubu fazla olan CuPc III maddelerinin karışımıyla elde edildiği sonucuna ulaşılmıştır. Tek tek karışım

yapılmadan oluşturulan yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar da olduğu gibi CuPc II maddesinin halka sayısının fazlalığı yani π konjugasyonunun fazla olmasından dolayı kinetik çalışmalarda olumlu yönde etki ettiği ve karışımlardaki oranının fazlalığının duyarlılığı artırdığı söylenebilir. CuPc I maddesine CuPc II ve CuPc III maddeleri karıştırıldığında tek başına olan gaz hassasiyetinden daha çok gazlarla etkileşim içine girdiği sonucuna ulaşılmıştır. Buradan yola çıkarak CuPc'lerde kuyruk gurubu uzunluğu ve halka sayısı fazlalığının gaz etkileşimi üzerinde olumlu etki ettiği söylenebilir.

Kloroform, diklorometan ve toluen hassasiyetleri kıyaslandığında ise genel olarak karışım ince filmlerin tek tek karışım yapılmadan hazırlanan ince filmlerde de olduğu gibi diklorometan gazına daha fazla hassasiyet gösterdiği bulunmuştur. Diklorometanın yüksek dipol moment ve küçük molekül boyutu ince filmler ile daha fazla etkileşim içine girmesinde etkili olmuştur.

4. SONUÇ

Bu tezde CuPc I, CuPc II ve CuPc III kodlu 3 adet CuPc molekülü seçilerek spin kaplama yöntemi ile farklı alttaş dönme hızlarında ince filmler oluşturulmuştur. Bu ince filmlerin UOB'ler ile gaz etkileşimleri, yapısal ve optik özellikleri incelenmiştir.

Kloroform çözücüsü kullanılarak hazırlanan CuPc çözeltileri ve 5 farklı alttaş dönme hızında kuvars cam yüzey üzerine üretilen CuPc ince filmlerin yapısal özellikleri UV-görünür bölge spektroskopisi ile incelenmiştir. CuPc I, CuPc II ve CuPc III çözeltilerinin spektrumlarında B bandında sırasıyla 335 nm, 290 nm ve 267 nm dalga boylarında, Q bandında 740 nm'de, 771 nm, 660 nm dalga boylarında $\pi-\pi^*$ geçişleri gözlemlenmiştir.

5 farklı alttaş dönme hızında oluşturulan CuPc I ince filmleri için B bandı 340 nm, Q bandı 760 nm, CuPc II ince filmleri için B bandı 310 nm, Q bandı 777 nm, CuPc III ince filmleri için B bandı 269 nm, Q bandı 660 nm olarak bulunmuştur. B ve Q bandında gözlenen bu geçişler $\pi-\pi^*$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır.

CuPc'lerin çözelti içinde alınan spektrumları ve ince film haline getirilerek alınan spektrumları arasında farklılıklar çözücü etkisi, kümelenme ve moleküller arası etkileşimden kaynaklanmıştır. B bandındaki şiddetli dalga boylarına karşılık gelen soğurma şiddetleri esas alınarak ince filmlerin kalınlıkları analiz edilmiş ve alttaş dönme hızı azaldıkça daha kalın ince filmler elde edildiği sonucuna ulaşılmıştır.

Cam yüzey üzerine üretilen CuPc ince filmlerin yüzey özellikleri iki ve üç boyutlu AKM görüntüleri ile incelenmiştir. CuPc molekülleri alttaş yüzeyine başarıyla transfer edilmiştir. Düşük alttaş dönme hızlarında üretilen ince film yüzeylerinde kümelenmeler olduğu, daha yüksek alttaş dönme hızlarında üretilen ince filmlerin yüzeyinin daha homojen bir görünüme sahip olduğu bulunmuştur. rms değerleri de bu sonucu doğrulamaktadır. Düşük alttaş dönme hızlarında rms değerleri daha yüksek olarak bulunmuştur. CuPc'lerin 3 boyutlu AKM görüntülerinde girintili çıkıntılı yüzeylerin aktif bağlanma noktaları görüntülenmiş ve gaz etkileşimleri için uygun sensör maddesi olabilecekleri tespit edilmiştir. Deneysel kısımda da

bahsedildiği gibi UOB'ler yüzeyde bulunan bu aktif bağlanma noktaları ile etkileşime girerek yapı içerisine nüfuz etmektedirler.

CuPc molekülleri kullanılarak SK ile altın kaplı cam yüzeye transfer edilen ince filmlerin oluşumu, ince film kalınlıkları ve bu filmlerin zararlı organik buharlar ile etkileşimi YPR ile incelenmiştir. Farklı altaş döndürme hızlarında oluşturulan bu ince filmlerin YPR eğrileri kullanılarak Winspall programı yardımıyla kırılma indisi, sönüm katsayısı, film kalınlıkları hesaplanmıştır. Döndürme hızı arttıkça UV-görünür bölge sonuçlarında gözlemlendiği gibi film kalınlıklarının ters orantılı olarak değiştiği bulunmuştur. Film kalınlıkları, CuPc I ve CuPc III için 2-6 nm aralığında CuPc II için ise 4-9 nm aralığında değişmektedir. Kullanılan CuPc molekülleri arasında yapısal farklılıklar bulunmaktadır. CuPc III maddesinin R grubu CuPc I ve CuPc II'ye göre daha uzun, CuPc II maddesi ise CuPc I ile aynı R grubuna sahipken pirol halka sayısı CuPc III ve CuPc I'e göre daha fazladır. CuPc II ince filmlerin CuPc I ve CuPc III'e göre daha kalın olması pirol halka sayısı fazlalığından kaynaklanmıştır.

5 farklı altaş dönme hızı ile üretilen CuPc ince filmlerin 5 farklı konsantrasyon değerinde kloroform, diklorometan ve toluen etkileşimleri YPR ile incelenmiştir. Yapılan kinetik çalışmalarda en fazla etkileşimin CuPc ince filmler ile diklorometan buharı arasında olduğu gözlemlenmiştir. 250 rpm dönme hızında oluşturulan CuPc ince filmlerin kloroform, diklorometan ve toluen hassasiyetleri (tepki/ppm) sırasıyla CuPc I ince film için 5×10^{-9} , 8×10^{-9} , 3×10^{-9} , CuPc II için 13×10^{-9} , 15×10^{-9} , 11×10^{-9} , CuPc III ince film için 13×10^{-9} , 14×10^{-9} , 10×10^{-9} olarak bulunmuştur. Diklorometan, kloroform ve toluen buharlarının ince filmlerde meydana getirdiği film şişmeleri Winspall yardımıyla hesaplanmış ve diklorometan buharının filmlerde daha fazla kalınlık değişimine sebep olduğu bulunmuştur. Bu hesaplanan hassasiyet değerleriyle de uyumlu bir sonuçtur. Diklorometan molekülünün dipol momentinin yüksek, molar hacminin düşük ve molekül boyutunun küçük olması diklorometanın film içine daha fazla nüfuz ederek ince filmler ile daha fazla etkileşime girmesinde etkili olmuştur. Toluene molekülünün düşük dipol momente, yüksek molar hacme sahip olmasından dolayı ince filmler ile etkileşiminin ince film hacmi içine girmeyerek sadece ince film yüzeyi ile olduğu söylenebilir. CuPc maddelerinin gaz etkileşimleri kıyaslandığında da en fazla etkileşim CuPc II ince filmlerde, en az

etkileşim ise CuPc I ince filmlerde gözlenmiştir. CuPc'lerin yapı farklılıkları göz önünde bulundurulursa, R grubu uzunluğu ve halka sayısı fazlalığının gaz duyarlılığı üzerinde etkili olduğu sonucuna ulaşılabılır. Halka sayısı fazlalığının gaz etkileşim özelliklerinde olumlu etki oluşturduğu deneysel kısımda da ifade edildiği gibi farklı çalışmalarda da gözlenmiştir. Yapılan kinetik çalışmalarda üç molekülün aynı UOB'lere karşı farklı tepkiler verdiği gözlenmiştir. CuPc molekülerinin kloroform, diklorometan ve toluen buharları için yapılan kinetik çalışmalarda yanıtların farkı, geri dönüşüm, tekrarlanabilirlik ve hassasiyet değerlendirildiğinde CuPc'lerin gaz sensörü çalışmaları için uygun sensör malzemesi olabileceği sonucuna ulaşılmıştır.

Farklı dönüş hızlarında oluşturulan CuPc ince filmlerin UV-Görünür bölge spektrumu kullanılarak kırılma indisleri, soğurma katsayıları, optik iletkenlikleri ve optik bant aralıkları hesaplanmıştır. 633 nm dalga boyunda kırılma indisi ve sönüm katsayıları sırasıyla CuPc I için 1.76, 1.29, CuPc II için 1.48, 0.40, CuPc III için 1.45, 0.52 olarak elde edilmiştir. Diğer taraftan YPR eğrileri kullanılarak hesaplanan kırılma indisi ve sönüm katsayıları ise sırasıyla CuPc I için 1.54, 0.84, CuPc II için 1.64, 0.13, CuPc III için 1.71, 0.22 olarak bulunmuştur. B bandındaki geçişler için izinli bant aralıkları CuPc I için 3 eV, CuPc II için 3.20 eV ve 3.65 eV, CuPc III için 2.90 eV olarak hesaplanmıştır. Q bandındaki geçişler için ise izinli bant aralıkları CuPc I için 1.5 eV, CuPc II için 2.40 eV, CuPc III için 1.55 eV ve 2.55 eV olarak bulunmuştur. Farklı kalınlıktaki CuPc ince filmler için izinli bant aralıkları değişmemiştir. CuPc II molekülünün π konjugasyonunun fazla olması, CuPc II ince filmlerin izinli bant aralıklarının CuPc I ve CuPc III'e göre daha yüksek değerlere sahip olmasında etkili olmuştur.

CuPc'lerde daha farklı ve daha üstün özellikler elde edebilmek için 3 madde ikili olarak 5 farklı oranda karıştırılmıştır. Karışım yapılarak 250 rpm'de oluşturulan ince filmlerin farklı konsantrasyonlarda kloroform, diklorometan ve toluen etkileşimleri incelenmiştir. En yüksek tepki değerleri CuPc II-CuPc III karışım ince filmlerde gözlenmiştir. Aynı şartlarda sadece CuPc I maddesi kullanılarak üretilen ince filmlerin gaz etkileşimleri CuPc I-CuPc II ve CuPc I-CuPc III karışım ince filmlerin gaz etkileşimleri ile kıyaslandığında hassasiyet değerlerinin daha düşük olmasından dolayı CuPc I'e, CuPc II ve CuPc III katılanmasının gaz hassasiyetini artırdığı sonucuna ulaşılmıştır. CuPc II-CuPc III karışım ince filmlerin yüzey-hacim

oranının artması nedeniyle gaz hassasiyetleri aynı şartlarda üretilen CuPc II ve CuPc III ince filmler ile kıyaslandığında daha yüksek olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Karışım ince filmlerin genel olarak kloroform ve toluene kıyasla yüksek dipol moment ve düşük molar hacme sahip olmasından dolayı diklorometan hassasiyetlerinin daha yüksek olduğu bulunmuştur. Diklorometanın elektron verici atomu ile CuPc'lerin alkil grubu etkileşimi ve diklorometanın yüksek dipol moment, düşük molar hacim, küçük molekül boyutu ince film içine nüfuz ederek ince filmler ile etkileşiminde etkili olmuştur. Karışım ince filmlerde, karışımdaki CuPc II ve CuPc III oranının artması gaz etkileşimini artırmıştır. CuPc'lerde alkil grubu zinciri uzunluğunun ve pirol halka sayısı fazlalığının kinetik çalışmalarda olumlu yönde etki ettiği ve hassasiyeti artırdığı bulunmuştur. Bu sebeple karışım ince filmlerin tek tek oluşturulan ince filmlere kıyasla yanıtların farkı, geri dönüşüm, tekrarlanabilirlik ve hassasiyet birlikte değerlendirildiğinde sensör olarak kullanımının daha etkili olabileceği sonucuna ulaşılmıştır.

5. KAYNAKLAR

- [1] McKeown, N. B., *Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure and Function*, Cambridge: Cambridge University Press, (1998).
- [2] Uyeda, N., Ashida, M. and Suito, E., “Orientation overgrowth of condensed polycyclic aromatic compounds vacuum-evaporated onto cleaved face of mica”, *J. Appl. Phys.*, 36, 1453-1460, (1965).
- [3] Schechtman, B. H. and Spicer, W. E., “Near infrared to vacuum ultraviolet absorption spectra and the optical constants of phthalocyanine and porphyrin films”, *J. Mol. Spectrosc.*, 33, 28-48, (1970).
- [4] Hanack, M. and Lang, M., “Conducting Stacked Metallophthalocyanines and Related Compounds”, *Adv. Mater.*, 6, 819-833, (1994).
- [5] Wu, S., Liu, Q., Zheng, Y., Li, R. and Peng, T., “An efficient copper phthalocyanine additive of perovskite precursor for improving the photovoltaic performance of planar perovskite solar cells”, *Journal of Power Sources*, 359, 303-310, (2017).
- [6] Torabi, N., Rahnamanic, A., Amrollahi, H., Mirjalili, F., Sadeghzade, M. A. and Behjat, A., “Performance enhancement of perovskite solar cell by controlling deposition temperature of copper phthalocyanine as a dopant-free hole transporting layer”, *Organic Electronics*, 48, 211-216, (2017).
- [7] Jiang, X., Yu, Z., Lai, J., Zhang, Y., Hu, M., Lei, N., et al., “Interfacial Engineering of Perovskite Solar Cells by Employing a Hydrophobic Copper Phthalocyanine Derivative as Hole-Transporting Material with Improved Performance and Stability”, *Chem. Sus. Chem.*, 10, 1838–1845, (2017).
- [8] Robertson, J. M., “An X-ray study of the structure of the phthalocyanines. Part I. The metal-free, nickel, copper, and platinum compounds”, *J. Chem. Soc. Part 1*, 0, 615-621, (1935).
- [9] Nicholson, M. M., “in Phthalocyanine: Properties and Applications”, (eds: A. B. P. Lever and C. C. Leznof), New York: VCH Publishers, 3, (1993).
- [10] Açıkbaş, Y., Evyapan, M., Ceyhan, T., Çapan, R. and Bekaroğlu, Ö., “Characterisation of Langmuir–Blodgett films of new multinuclear copper and

- zinc phthalocyanines and their sensing properties to volatile organic vapours”, *Sensors and Actuators B*, 123, 1017–1024, (2007).
- [11] Choi, S. A., Kim, K., Lee, S. J., Lee, H., Babajanyan, A., Friedman, B. et al., “Effects of thermal preparation on Copper Phthalocyanine organic light emitting diodes”, *Journal of Luminescence*, 171, 149–153, (2016).
- [12] Attia, A. A., Saadeldin, M. M., Soliman, H. S. Gadallah, A. S. and Sawaby K., “Structural and optical properties of p-quaterphenyl thin films and application in organic/inorganic photodiodes”, *Optical Materials*, 62, 711-716, (2016).
- [13] Karan, S., Basak, D. and Mallik, B., “Persistence in photoconductivity and optical property of nanostructured copper (II) phthalocyanine thin films”, *Current Applied Physics*, 10, 1117–1122, (2010).
- [14] Farooq, A., Karimov, Kh. S., Ahmed, N., Ali, T., Alamgir, M. K. and Usman, M., “Copper phthalocyanine and metal free phthalocyanine bulk heterojunction photodetector”, *Physica B*, 457, 17–21, (2015).
- [15] Kumar, S., Kumar, K. V. A., Dharmaprakash, S. M. and Das, R., “Phase-dependent ultrafast third-order optical nonlinearities in metallophthalocyanine thin films”, *J. of Applied Physics*, 120, 123104, (2016).
- [16] El-Nahass, M. M., Abu-Samaha, F. S. H., Menshawy, S. and Elesh, E., “Effect of annealing on structural and optical properties of copper tetraphenylporphyrin (CuTPP) thin films”, *Optics & Laser Technology*, 64, 28–33, (2014).
- [17] McAfee, T., Hoffman, B. C., You, X., Atkin, J. M., Ade, H. and Dougherty, D. B., “Morphological, Optical, and Electronic Consequences of Coexisting Crystal Orientations in β -Copper Phthalocyanine Thin Films”, *J. Phys. Chem. C*, 120, 18616–18621, (2016).
- [18] Azim-Araghi, M. E., Mohamadi, S. H. M. and Bisadi, Z., “Morphology, Optical and AC Electrical Properties of Copper Phthalocyanine Thin Films”, *Acta Physica Polonica A*, 125, 87-92, (2014).
- [19] Wang, B., Zuo, X., Wu, Y., Chen, Z., He, C. and Duan, W., “Comparative gas sensing in copper porphyrin and copper phthalocyanine spin-coating films”, *Sensors and Actuators B*, 152, 191–195, (2011).
- [20] Lee, Y. L., Hsiao, C. Y. and Hsiao, R. H., “Annealing effects on the gas sensing properties of copper phthalocyanine films”, *Thin Solid Films*, 468, 280–284, (2004).

- [21] Lee, Y. L., Hsiao, C. Y., Chang, C. H. and Yang, Y. M., “Effects of sensing temperature on the gas sensing properties of copper phthalocyanine and copper tetra-*tert*-butyl phthalocyanine films”, *Sensors and Actuators B*, 94, 169–175, (2003).
- [22] Zhao, J., Qiao, Z., Zhang, Y., Zou, T., Yu, L., Luo, L., et al., “Controllable preparation of copper phthalocyanine single crystal nano column and its chlorine gas sensing properties”, *AIP Advances*, 6, 095303 (2016).
- [23] Basova, T., Tsargorodskaya, A., Nabok, A., Hassan, A. K., Gürek, A. G., Gümüş, G., et al., “Investigation of gas-sensing properties of copper phthalocyanine films”, *Materials Science and Engineering C*, 29, 814–818, (2009).
- [24] Ridhi, R., Saini, G. S. S. and Tripathi, S. K., “Sensing of volatile organic compounds by copper phthalocyanine thin films”, *Mater. Res. Express*, 4, 025102, (2017).
- [25] Kumar, A., Brunet, J., Varenne, C., Ndiaye, A., Pauly, A., Penzac, M., et al., “Tetra-*tert*-butyl copper phthalocyanine-based QCM sensor for toluene detection in air at room temperature”, *Sensors and Actuators B*, 210, 398–407, (2015).
- [26] Ali, H. and Lier, J. E. V., “Metal Complexes as Photo- and Radiosensitizers” *Chem. Rev.* 99, 2379-2450, (1999).
- [27] Ueno, L.T., Machado, A. E. H. and Machado, F.B.C., “Theoretical studies of zinc phthalocyanine monomer, dimer and trimer forms”, *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, 899, 71-78, (2009).
- [28] For a recent review on phthalocyanine applications. see. for example. Lever, A. B. P., Hernpstead, M. R., Leznoff, C. C., Lin, W., Melnik, M., Nevin, W. A. et al., “Recent studies in phthalocyanine chemistry”, *Pure Appl. Chem.*, 58, 1467-1476, (1986).
- [29] Collins, R. A. and Mohammed, K. A., “Gas sensitivity of some metal phthalocyanines”, *J. Phys. D* 21,154-161, (1988).
- [30] Flom, S. R., “Nonlinear optical properties of phthalocyanines”, (eds: K. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard), *The Porphyrin Handbook*, Boston: Academic Press, 19, 179–189, (2003).

- [31] de la Torre, G., Claessens, C. G. and Torres, T., “Phthalocyanines: old dyes, new materials. Putting color in nanotechnology”, *Chem. Commun.* 0, 2000-2015, (2007).
- [32] Perry J. W., Mansour K., Lee, I. Y. S., Wu, X. L., Bedworth, P. V., Chen, C. T., et al., “Organic Optical Limiter with a Strong Nonlinear Absorptive Response”, *Science*, 273, 1533-1536, (1996).
- [33] Zhang, L. and Wang, L., “Recent research progress on optical limiting property of materials based on phthalocyanine, its derivatives, and carbon nanotubes”, *J. Mater Sci.*, 43, 5692–5701, (2008).
- [34] Durmus, M., Yesilot, S. and Ahsen, V., “Separation and mesogenic properties of tetraalkoxy- substituted phthalocyanines isomers”, *New J. Chem.*, 30, 675-678, (2006).
- [35] Guillaud, G., Simon, J. and Germain, J. P., “Metallophthalocyanines: Gas sensors, resistors and field effect transistors”, *Coord. Chem. Rev.*, 178–180 (2), 1433–1484, (1998).
- [36] Fernandes, A. N. and Richardson, T. H., “Conductometric gas sensing studies of tert-butyl silicon-[bis ethyloxy]-phthalocyanine LB films”, *J. Mater. Sci.*, 43 (4), 1305-1310, (2008).
- [37] Alarjah, M., Paniwnyk, L., Peterson, I. R., Lorimer, J. P. and Walton, D. J., “Sterically hindered phthalocyanines: solution–phase interactions with carbon monoxide”, *J Mater Sci.* 44 (16), 4246, (2009).
- [38] Ozsoz, M., Erdem, A., Kilinc, E. and Gokgunnec, L., “Mushroom-based cobalt phthalocyanine dispersed amperometric biosensor for the determination of phenolic compounds”, *Electroanalysis*, 8 (2), 147-150, (1996).
- [39] Sergeyeva, T. A., Lavrik, N. V., Rachkov, A. E., Kazantseva, Z. I. and El'skaya, A.V., “An approach to conductometric immunosensor based on phthalocyanine thin film”, *Biosens Bioelectron*, 13,359-369, (1998).
- [40] Ravindra, N. M., Prodan, C., Fnu, S., Padron. I. and Sikha, S. K., “Advances in the manufacturing, types, and applications of biosensors”, *JOM* 54:37, (2007).
- [41] Pakhomov, G. L., Pakhomov, L. G., Travkin, V.V., Abanin, M. V., Stakhira, P. Y. and Cherpak, V.V., “Phthalocyanine-based photoelectrical cells: effect of environment on power conversion efficiency”, *J Mater Sci*, 45 (7), 1854, (2010).

- [42] Guldi, D. M., Gouloumis, A., Vazquez, P. and Torres, T., “Charge-transfer states in strongly coupled phthalocyanine fullerene ensembles”, *Chem-Commun.*, 0, 2056-2057, (2002).
- [43] Gaffo, L., Cordeiro, M. R., Freitas, A. R., Moreira, W. C., Giroto, E. M. and Zucolotto, V., “The effects of temperature on the molecular orientation of zinc phthalocyanine films”, *J Mater Sci*, 45 (5), 1366 -1370, (2010).
- [44] Wang, B., Zhou, X., Wu, Y., Chen, Z., He, C. and Zuo, X., “Preparation, characterization and NH₃-sensing of 1,8,15,22-tetra-iso pentyloxyphthalocyanine copper, nickel and lead spin-coating films”, *Sensors and Actuators B*, 161, 498–503, (2012).
- [45] Miyata, T., Kawaguchi, S., Ishii, M. and Minami, T., “High sensitivity chlorine gas sensors using Cu-phthalocyanine thin films”, *Thin Solid Films*, 425, 255–259, (2003).
- [46] Maciak, E., Pustelny, T. and Opilski, Z., “The optoelectronic ammonia gas sensor system based on Pd/CuPc interferometric nanostructures”, *Procedia Engineering*, 47, 738 – 741, (2012).
- [47] Jha, P., Sharma, M., Chouksey, A., Chaturvedi, P., Kumar, D. and Upadhyaya, G., “Functionalization Of Carbon Nanotubes With Metal Phthalocyanine For Selective Gas Sensing Application”, *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 44 (10), 1551-1557, (2014).
- [48] Park, J. H., Choudhury, P. and Kummel, A.C., “NO Adsorption on Copper Phthalocyanine Functionalized Graphite”, *Phys. Chem. C*, 118, 10076–10082. (2014).
- [49] Basova, T., Koltsov, E., Ray, A. K., Hassan, A. K., Gürek, A. G. and Ahsen, V., “Liquid crystalline phthalocyanine spun films for organic vapour sensing”, *Sensors and Actuators B*, 113, 127–134, (2006).
- [50] Ridhi, R., Gawri, I., Abbas, S. J., Saini, G. S. S. and Tripathi, S. K., “Chemical sensing of copper phthalocyanine sol-gel glass through organic vapors”, *AIP Conference Proceedings*, 1661, 110015, (2015).
- [51] Kumar, A., Bruneta, J., Varennea, C., Ndiayea, A. and Paulya, A., “Phthalocyanines based QCM sensors for aromatic hydrocarbons monitoring: Role of metal atoms and substituents on response to toluene”, *Sensors and Actuators B*, 230, 320–329, (2016).

- [52] Patty, F. A., (ed.), *Industrial hygiene and toxicology. Vol. II. Toxicology*. New York: Interscience Publishers, Inc., (1963).
- [53] Lehmann, K. B. and Flury, F., (Eds.) *Toxicology and hygiene of industrial solvents*, (Translated by E. King and H.F. Smyth, Jr.), Baltimore: Williams & Wilkins Company, (1943).
- [54] Sax, N. I., “Methylene chloride”, (Eds: N. I. Sax), *Dangerous properties of industrial materials*, New York: Van Nostrand Reinhold Company, (1975).
- [55] Negherbon, W. O., *Handbook of toxicology. Vol. III. Insecticides, A compendium*. Wright-Patterson Air Force Base, OH: U.S. Air Force, Air Research and Development Command, Wright Air Development Center, Aero Medical Laboratory, WADC Technical Report 55-16, (1959).
- [56] Flury, F., “Moderne gewerbliche vergiftungen in pharmakologisch-toxikologischer hinsicht (Pharmacological-toxicological aspects of intoxicants in modern industry)”, *Arch Exp Pathol Pharmacol*, 138, 65-82. (1928).
- [57] Gerarde, H. W., *Toxicology and biochemistry of aromatic hydrocarbons*, New York, NY: Elsevier Publishing Company, (1960).
- [58] Raleigh, R. L. and McGee, W.A., “Effects of short, high-concentration exposures to acetone as determined by observation in the work area”, *J Occup Med.*, 14 (8), 607-610, (1972).
- [59] Gamberale, F. and Hultengren, M., “Toluene exposure. II. Psychophysiological functions”, *Scand J Work Environ Health*, 9,131-139. (1972).
- [60] von Oettingen, W. F., Neal, P.A. and Donahue, D.D., “The toxicity and potential dangers of toluene: preliminary report”, *JAMA*, 118, 579-584, (1942).
- [61] Wilson, R. H., “Toluene poisoning”, *JAMA*, 123,1106-1108, (1943).
- [62] Haggard, H. W., Greenberg, L. A. and Turner, J. “The physiological principles governing the action of acetone together with determination of toxicity”, *J Ind Hyg Toxicol*, 26 (5), 133-151, (1944).
- [63] Fraden, J., *Handbook of Mod. Sens.: Physics, Designs and Appl.*, New York: AIP Press, Springer-Verlag Inc., (2004).
- [64] Somani, P. R., Viswanath, A. K., Aiyer, R. C. and Radhakrishnan, S., “Charge transfer complex-forming dyes incorporated in solid polymer electrolyte for optical humidity sensing”, *Sens. Actuators B*, 80 (2), 141-148, (2001).

- [65] Brook, R. A., Dooling, C. M., Jones, L. T. and Richardson, T. H., “Mixed monolayer LB films of EHO and calix[8]arene”, *Materials Science and Engineering C*, 22, 427-432, (2002).
- [66] Bussetti, G., Violante, A., Yivlialin, R., Cirilli, S., Bonanni, B., Chiaradia, P., et al. “Site-Sensitive Gas Sensing and Analyte Discrimination in Langmuir-Blodgett Porphyrin Films”, *Journal of Physical Chemistry C*, 115, 8189–8194, (2011).
- [67] Emslie, A. G., Bonner, F. T. and Peck, L. G., “Flow of a Viscous Liquid on a Rotating Disk”, *J. Appl. Phys.*, 29, 858-862, (1958).
- [68] Wood, R. W., “On a remarkable case of uneven distribution of light in a diffraction grating spectrum”, *Philos. Mag.*, 4, 396-402, (1902); Wood, R. W., “Remarkable spectrum from a diffraction grating”, *Philos. Mag.*, 23, 310-317, (1912).
- [69] Fano, U., “The theory of anomalous diffraction gratings and of quasi-stationary waves on metallic surfaces (Sommerfeld's Waves)”, *J. Opt. Soc. Am.* 31, 213-222, (1941).
- [70] Lord Rayleigh, *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 79, 399, (1907).
- [71] Otto, A., “Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection”, *Z. Phys.* 216, 398, (1968).
- [72] Kretschmann, E. and Raether, H., “Radiative decay of non-radiative surface plasmons excited by light”, *Z. Naturforsch.* 23a, 2135, (1968).
- [73] Liedberg, B., Nylander, C. and Lundstrom, I., “Surface plasmons resonance for gas detection and biosensing”, *Sensors and Actuators*, 4, 299–304, (1983).
- [74] Kretschmann, E., “Die Bestimmung optischer Konstanten von Metallen durch Anregung von Oberflächenplasmaschwingungen (The determination of the optical constants of metals by excitation of surface plasmons)”, *Z. Phys.* 241 (4), 313–324, (1971).
- [75] Erdoğan, M., Çapan, R. and Davis, F., “Swelling behaviour of calixarene film exposed to various organic vapours by surface plasmon resonance technique”, *Sensors and Actuators B*, 145, 66–70, (2010).
- [76] Yuan, Y., Ding, L. and Guo, Z., “Numerical investigation for SPR-based optical fiber sensor”, *Sensors and Actuators B*, 157, 240–245, (2011).
- [77] Yang, W., Xu, J., Mao, Y., Yang, Y. and Jiang, Y., “Detection of Volatile Organic Compounds Using Langmuir-Blodgett Films of Zinc-Porphyrin and

- Zinc-Phthalocyanine Synthesis and Reactivity in Inorganic”, *Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 46, 735–740, (2016).
- [78] Fan, X. and Du, B., “Selective detection of trace p-xylene by polymer-coated QCM sensors”, *Sensors and Actuators B*, 166-167, 753–760, (2012).
- [79] Stillman, M. J., Nyokong, T. in *Phthalocyanines: Properties and Applications, Vol.1*, New York: VCH Publishers, (1989).
- [80] Huang, T. H., Rieckhoff, K. E. and Voigt, E. M., “Shpolski effect and vibronic spectra of the phthalocyanines”, *Journal of Chemical Physics*, 77 (7), 3424-3441, (1982).
- [81] Sze, S. M. and Ng, K. K., *Physics of Semiconductor Devices*, New Jersey: John Wiley & Sons, Hoboken, (2006).
- [82] Chopra, K., Kainthla, R., Pandya, D. and Thakoor, A., *Physics of Thin Films*, New York: Academic Press, (1982).
- [83] Swanepoel, R., “Determination of surface roughness and optical constants of inhomogeneous amorphous silicon films”, *J. Phys. E Sci. Instrum.* 17, 896, (1984).
- [84] Omar, M. A., *Elementary Solid State Physics*, Reading, MA: Addison-Wesley Publishing Company, (1975).
- [85] Born, M. and Wolf, E., *Principles of Optics, 7th Edition*, Cambridge: Cambridge University Press, (2005).
- [86] Rancourt, J., *Optical Thin Films User’s Handbook*, New York: McGraw-Hill Publishing Company, (1987).
- [87] Tauc, J., Grigorovici, R. and Vancu, A., “Optical properties and electronic structure of amorphous Ge”, *Phys. Stat. Sol. B* 15 (2), 627-637, (1966).
- [88] Tripathi, S. K., Gupta, S., Mustafa, F. I., Goyal, N. and Saini, G. S. S., “Laser induced changes on a-Ga₅₀Se₅₀ thin films”. *J. Phys. D*, 42, 185404, (2009).
- [89] Özçeşmeci, G., Okur, A. G. and Gül, A., “New phthalocyanines bearing tetra(hydroxyethylthio) functionalities”, *Dyes and Pigments*, 75 (3), 761-765, (2007).
- [90] Rawat, N., Pan, Z., Lamarche, C. J., Wetherby, A., Waterman, R., Tokumoto, T., et al., “Spin Exchange Interaction in Substituted Copper Phthalocyanine Crystalline Thin Films”, *Sci. Rep.* 5, 16536, (2015).

- [91] Stevenson, K., Miyashita, N., Smieja, J. and Mazur, U., “Highly ordered thin films prepared with octabutoxy copper phthalocyanine complexes”, *Ultramicroscopy*, 97, 271–278, (2003).
- [92] Torbiero, B., Pourciel-Gouzy, M. L., Humenyuk, I., Doucet, J. B., Martinez, A. and Temple-Boyer, P., “Mass patterning of polysiloxane layers using spin coating and photolithography techniques”, *Microelectron. J.*, 37, 133, (2006).
- [93] Walsh, C. B. and Franses, E. I., “Ultrathin PMMA films spin-coated from toluene solutions”, *Thin Solid Films*, 429 (1-2), 71-76, (2003).
- [94] “Ultraviyole (morötesi) / Visible (Görünür Bölge) Moleküler Absorpsiyon spektroskopisi”, https://abs.mehmetakif.edu.tr/upload/1127_904_dosya.pdf.
- [95] Advincula, R. C., Fells, E. and Park, M., “Molecularly Ordered Low Molecular Weight Azobenzene Dyes and Polycation Alternate Multilayer Films:Aggregation, Layer Order, and Photoalignment”, *Chem. Mater.*, 13, 2870-2878, (2001).
- [96] Caycı, D., Stanciu, S. G., Capan, I., Erdogan, M., Güner, B., Hristu, R. et al., “The influence of the surface morphologies of Langmuir Blodgett (LB) thin films of porphyrins on their gas sensing properties”, *Sensors and Actuators B*, 158, 62–68, (2011).
- [97] Wilde, J. N., Nagel, J. and Petty, M. C., “Optical sensing of aromatic hydrocarbons using Langmuir–Blodgett films of a Schiff base co-ordination polymer”, *Thin Solid Films*, 327–329, 726–729, (1998).
- [98] Ayad, M. M., El-Hefnawey, G. and Torad, N. L., “Quartz crystal microbalance sensor coated with polyaniline emeraldine base for determination of chlorinated aliphatic hydrocarbons”, *Sensor Actuat. B-Chem*, 887, 134, (2008).
- [99] Bochenkov, V. E. and Sergeev, G. B., “Sensitivity, Selectivity, and Stability of Gas-Sensitive Metal-Oxide Nanostructures”, *Metal Oxide Nanostructures and Their Applications*, 3, 31-52, (2010).
- [100] Ichinohe, S., Tanaka, H. and Kanno, Y., “Gas sensing by AT-cut quartz crystal oscillator coated with mixed-lipid film”, *Sensor Actuat. B-Chem*, 306, 123, (2007).
- [101] Ceyhan, T., Altındal, A., Özkaya, A.R., Erbil, M. K. and Bekaroğlu, Ö., “Synthesis, characterization, and electrochemical, electrical and gas sensing properties of a novel tert-butylcalix[4]arenebridged bis double-decker lutetium(III)phthalocyanine”, *Polyhedron*, 73, 26, (2007).

- [102] Rakic, A. D., Djurišić, A. B., Elazar, J. M. and Majewski, M. L., “Optical properties of metallic films for vertical-cavity optoelectronic devices”, *Appl. Opt.*, 37, 5271-5283, (1998).
- [103] Nabok, A. V., Hassan, A. K., Ray, A. K., Omar, O. and Kalchenko, V. I., “Study of adsorption of some organic molecules in calix[4]resorcinolarene LB films by surface plasmon resonance”, *Sensor. Actuat. B: Chem.*, 45, 115, (1997).
- [104] <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/415286?lang=en®ion=TR>.
- [105] Lin, C. W., Hwang, B. J. and Lee, C. R., “Methanol sensors based on the conductive polymer composites from polypyrrole and poly (vinyl alcohol)”, *Materials Chemistry and Physics*, 55, 139–144, (1998).
- [106] 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, (2008).
- [107] Kaya, E. N., Basova, T. V., Banimuslem, H., Hassan, A. Gürek, A. G., Ahsen, V., et al., “Effect of pyrene substitution on the formation and sensor properties of phthalocyanine-single walled carbon nanotube hybrids”, *Sensors and Actuators B*, 199, 277–283, (2014).
- [108] Yahia, I. S., Ganesh, V., Shkir, M., AlFaify, S., Zahran, H. Y., Algarni, H., et al., “An investigation on linear and nonlinear optical constants of nano-spherical CuPc thin films for optoelectronic applications”, *Physica B*, 496, 9–14, (2016).
- [109] Ambily, S. and Menon, C. S., “Electrical conductivity studies and optical absorption studies in copper phthalocyanine thin films”, *Sol. Stat. Commun.*, 94, 485-487, (1995).
- [110] Vidya, C., Hoskeri, P. A. and Joseph, C. M., “Structural and Optical Properties of Vacuum Coated and Annealed Copper Phthalocyanine (CuPc) Thin Films”, *Materials Today: Proceedings*, 2, 1770–1775, (2015).
- [111] Giancane, G., Filippo, E., Manno, D., Serra, A. and Valli L., “Optical, morphological and structural characterization of Langmuir–Schaefer films of a functionalized copper phthalocyanine”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 363, 199–205, (2011).

- [112] Aoki, K. and Wakamatsu, T., Excitation of optical modes supported by strong absorption in organic thin films at attenuated total reflection geometry, *J. Opt.*, 16, 125008, (2014).
- [113] Singh, P. and Ravindra, N. M., “Optical properties of metal phthalocyanines”, *J. Mater Sci.*, 45, 4013–4020, (2010).
- [114] Djurusic, A. B., Kwong, C. Y., Lau, T. W., Guo, W. L., Li, E. H., Liu, Z. T., et al., “Optical properties of copper phthalocyanine”, *Optics Communications*, 205, 155–162, (2002).
- [115] Manno, D., Rella, R., Troisi, L. and Valli, L., “Langmuir-Blodgett films of Cu(II)-tetrakis (3,3-dimethyl butoxy carbonyl) phthalocyanine: a spectrophotometric and TEM analysis of their structure and morphology”, *Thin Solid Films*, 280, 249-255, (1996).
- [116] Wu, Y., Zuo, X., Cheng, Z., Gua, D. and Gan, F., “Optical characterization of bromo-alkoxyl-substituted copper phthalocyanine derivative thin films”, *Optics Communications*, 220, 371–375, (2003).
- [117] Datta, D., Tripathi, V., Gogoi, P., Banerjee, S. and Kumar, S., “Ellipsometric studies on thin film CuPc: C60 blends for solar cell applications”, *Thin Solid Films*, 516, 7237–7240, (2008).
- [118] Wojdyła, M., Derkowska, B., Bała, W., Bratkowski, A. and Korcal, A., “Investigation of optical transition energy in copper phthalocyanine by transmission, reflection and photo reflectance spectroscopy”, *Optical Materials*, 28, 1000–1005, (2006).
- [119] Afify, H .A., Gadallah, A. S., El-Nahass, M. M. and Khedr, M. A., “Effect of thermal annealing on the structural and optical properties of spin coated copper phthalocyanine thin films”, *Journal of Molecular Structure*, 1098 161-166, (2015).
- [120] Mali, S. S., Dalavi, D. S., Bhosale, C. A., Betty, P. N., Chauhan, A. K. and Patil, P. S., “Electro-optical properties of copper phthalocyanines (CuPc) vacuum deposited thin films”, *RSC Advances*, 2, 2100–2104, (2012).
- [121] Farag, A. A. M., “Optical absorption studies of copper phthalocyanine thin films”, *Optics & Laser Technology*, 39, 728–732, (2007).
- [122] Bardeen, J., Slatt, F. J. and Hall, L., *Photoconductivity Conf.*, Wiley, New York, 146, (1965).

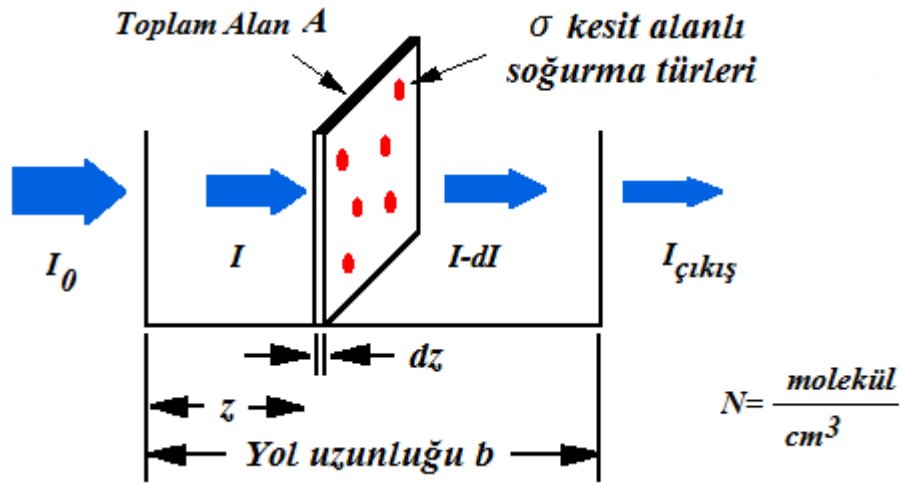
- [123] Abass, A.K., Krier, A. and Collins, R.A., “The influence of iodine on the electrical properties of lead phthalocyanine (PbPc) interdigital planar gas sensors”, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 142, 435, (1994).
- [124] Wojdyła, M., Derkowska, B., Rebarz, M., Bratkowski, A. And Bała W., “Stationary and modulated absorption spectroscopy of copper phthalocyanine (CuPc) layers grown on transparent Substrate”, *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.*, 7, 463–466, (2005).
- [125] Karan, S. and Mallik, B., “Effects of annealing on the morphology and optical property of copper (II) phthalocyanine nanostructured thin films”, *Solid State Communications*, 143, 289–294, (2007).
- [126] Gratzel, M., “Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cells”, *Inorg. Chem.*, 44, 6841-6851, (2005).
- [127] Smith, A. M. and Nie, S., “Semiconductor nanocrystals: Structure, properties, and band gap engineering”, *Acc. Chem. Res.*, 43, 190-200, (2010).
- [128] Tamvakos, A., Calestani, D., Tamvakos, D., Pullini, D., Sgroi, M., and Pruna, A., “Low concentration CO gas sensing properties of hybrid ZnO architecture”, *Microelectronic Engineering*, 160, 12–17, (2016).
- [129] Li, X., Jianga, Y., Xie, G., Tai, H., Sunb, P. and Zhang, B., “Copper phthalocyanine thin film transistors for hydrogen sulfide detection”, *Sensors and Actuators B*, 176, 1191–1196, (2013).
- [130] Ludovico, V., “Phthalocyanine-based Langmuir–Blodgett films as chemical sensors”, *Advances in Colloid and Interface Science*, 116, 13 – 44, (2005).
- [131] Kurosawa, S. and Kamo, N., “Characteristics of sorption of various gases to plasma-polymerized copper phthalocyanine”, *Langmuir*, 8, 254–6, (1992).
- [132] Basova, T. V., Tasaltin, C., Gürek, A. G., Ebeoğlu, M. A., Öztürk, Z. Z. and Ahsen, V., “Mesomorphic phthalocyanine as chemically sensitive coatings for chemical sensors”, *Sensors Actuators B*, 96, 70–5, (2003).

EKLER

EK A:

Beer-Lambert Yasası

Beer-Lambert yasası; molekülü, ω frekanslı bir fotonla görülen etkin alanı temsil eden σ arakesitsel alana sahip opak bir disk ile yaklaştırarak molekülün soğurma katsayısı için bir yaklaşımdan türetilir. Işığın frekansı rezonanstan uzaksa alan yaklaşık sıfırdır ve ω rezonansa yakınsa alan maksimumdur.



Şekil A.1 Sonsuz küçük bir plaka için ışık şiddetleri

Sonsuz küçük bir dz plakası için, $z = 0$ 'da örneğe giren ışık şiddeti I_0 , z 'deki sonsuz küçük plakaya giren ışık şiddeti I_z , plakada soğurulan ışık şiddeti dI ve örnekten çıkan ışığın şiddeti I olarak ifade edilebilir. Soğuruculardan plaka üzerindeki toplam opak alan $\sigma N A dz / A$ şeklinde yazılır. Buradan

$$\frac{dI}{I_z} = -\sigma N dz \quad (\text{A.1})$$

denklemini kurulabilir. $z = 0$ 'dan $z = b$ 'ye integrali alınırsa

$$\ln(I) - \ln(I_0) = -\sigma N b \quad \text{veya} \quad -\ln(I/I_0) = \sigma N b \quad (\text{A.2})$$

bulunur. Burada

$$N (\text{molekül/cm}^3) \cdot (1 \text{ mol}/6.023 \cdot 10^{23} \text{ molekül}) \cdot 1000 \text{ cm}^3 / \text{litre} \\ = c (\text{mol/litre})$$

ve $2.303 \cdot \log(x) = \ln(x)$ olduğundan

$$-\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \sigma \cdot (6.023 \times 10^{20} / 2.303) c b \quad (\text{A.3})$$

veya

$$-\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = A = -\log(T) = \epsilon b c \quad (\text{A.4})$$

elde dilir. Burada $\epsilon = \sigma(6.023 \times 10^{20} / 2.303) = \sigma \cdot 2.61 \times 10^{20}$ şeklindedir.

Tipik arakesit ve molar soğurma katsayıları aşağıda verilmiştir:

	$\sigma (\text{cm}^2)$	$\epsilon (\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1})$
soğurma - atomlar	10^{-12}	3×10^8
soğurma - moleküller	10^{-16}	3×10^4
Soğurma - kızıl ötesi	10^{-19}	3×10
Raman saçılması	10^{-29}	3×10^{-9}

Beer-Lambert yasasının Kısıtlamaları

Beer-Lambert yasasının çizgiselliği, kimyasal ve enstrümental faktörlerle kısıtlanır.

Çizgisel-olmayan nedenler aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Çok yakınlıkta moleküller arasındaki elektrostatik etkileşimlerden dolayı yüksek konsantrasyonlardaki ($> 0.01M$) soğurma katsayılarında sapmalar
- Örnekteki partiküllerden dolayı ışığın saçılması
- Örneğin (numunenin) floresan veya fosforesansı
- Yüksek analit konsantrasyonunda kırılma indeksindeki değişiklikler
- Konsantrasyonun bir fonksiyonu olarak kimyasal dengedeki kaymalar
- Monokromatik-olmayan ışımaya, sapmalar, soğurma bandının maksimumu gibi soğurma spektrumunun bağıl düz bir kısmı kullanılarak minimize edilebilir.
- Serbest (*stray*) ışık

Soğurma (Absorption)

Soğurma, ışığın ilerleme yolu boyunca $L(h\nu)$ ışık yoğunluğundaki bağıl azalma hızı olarak tanımlanan $\alpha(h\nu)$ katsayısı cinsinden yazılabilir:

$$\alpha = \frac{1}{L(h\nu)} \frac{d[L(h\nu)]}{dx}. \quad (A.5)$$

Temel Soğurma

Temel soğurma banttan banda veya değerlik bandından iletim bandına bir elektronun uyarılmalarını ifade eder. Soğurmadaki hızlı bir artışla kendisini gösteren temel soğurma, yarıiletkenlerde enerji aralığını belirlemek için kullanılabilir. Fakat geçişler belirli seçim kurallarına bağlı olduklarından “soğurma kenarından” (absorption edge), enerji aralığının tahmini açık bir süreç değildir.

Fotonun h/λ momentumu (λ ışığın dalga boyudur-binlerce angstrom), kristalin h/a momentumuna (a örgü sabitidir-birkaç angstrom) kıyasla çok küçük olduğundan, foton-soğurma süreci elektronun momentumunu korumalıdır. Verilen $h\nu$ foton enerjisi için soğurma katsayısı $\alpha(h\nu)$, başlangıç durumundaki n_i elektron yoğunluğu ve mevcut (boş) son durumların n_f yoğunluğuyla orantılıdır. Bu süreç $h\nu$ 'ye eşit bir enerji farkıyla ayrılmış durumlar arasındaki olası tüm geçişler üzerinden toplanmalıdır:

$$\alpha(h\nu) = A \sum P_{if} n_i n_f. \quad (A.6)$$

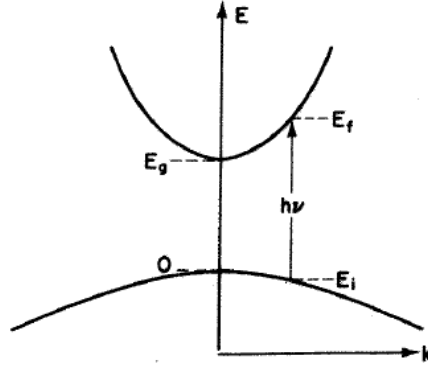
Basitlik için aşağıda tüm alt durumların dolu olduğu ve tüm üst durumların boş olduğu varsayılacaktır. Bu koşul 0 K 'de katkısız yarıiletkenler için doğrudur.

İzinli doğrudan geçişler

İki doğrudan soğurma geçişleri için, tüm momentum-koruyan geçişler izinlidirler. Yani P_{if} geçiş olasılığı foton enerjisinden bağımsızdır. E_i 'deki her başlangıç durumu

$$E_f = h\nu - |E_i| \quad (A.7)$$

Olacak şekilde E_f 'deki bir son durumla ilişkilidir.



Fakat parabolik bantlarda

$$E_f - E_g = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} \quad \text{ve} \quad E_i = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*} \quad (\text{A. 8})$$

Şeklindedir. Burada m_e^* ve m_h^* , sırasıyla elektronun ve deşiğin (boşluk) etkin kütleleridir. Buradan

$$h\nu - E_g = \frac{\hbar^2 k^2}{2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (\text{A. 9})$$

eşitliği yazılabilir. doğrudan ilişkili durumların yoğunluğu

$$N(h\nu)d(h\nu) = \frac{8\pi k^2}{(2\pi)^3} dk = \frac{(2mr)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} (h\nu - E_g)^{1/2} d(h\nu) \quad (\text{A. 10})$$

Olarak yazılır. İndirgenmiş kütle için

$$\frac{1}{m_r} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \quad (\text{A. 11})$$

eşitliği kullanılarak soğurma katsayısı

$$\alpha(h\nu) = A^*(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (\text{A. 12})$$

şeklinde bulunur. Burada

$$A^* \approx \frac{q^2 \left(2 \frac{m_h^* m_e^*}{m_e^* + m_h^*} \right)^{3/2}}{nch^2 m_e^*} \quad (\text{A. 13})$$

ile verilir¹. $n = 4$ kırılma indisi için elektron ve deşğin etkin kütlesi, serbest elektron kütlesine eşit olduğu varsayılırsa

$$\alpha(h\nu) \approx 2 \times 10^4 (h\nu - E_g)^{1/2} \text{ cm}^{-1} \quad (\text{A. 14})$$

bulunur.

Yasaklı doğrudan geçişler

Bazı malzemelerde, kuantum seçim kuralları $k = 0$ 'da doğrudan geçişleri yasaklar ve sadece k^2 ile artan geçiş olasılığıyla $k \neq 0$ 'daki geçişlere izin verir. Şekil 1'deki modelde; bu, geçiş olasılığının $(h\nu - E_g)$ ile orantılı olarak arttığı anlamına gelir. Doğrudan geçişlerle ilişkili durumların yoğunluğu $(h\nu - E_g)^{1/2}$ ile orantılı olduğundan soğurma katsayısı, aşağıdaki spektral bağımlılığa sahiptir:

$$\alpha(h\nu) = A' (h\nu - E_g)^{3/2}. \quad (\text{A. 15})$$

Burada

$$A' \approx \frac{4q^2 \left(2 \frac{m_h^* m_e^*}{m_e^* + m_h^*} \right)^{5/2}}{3nch^2 m_e^* m_h^* h\nu} \quad (\text{A. 16})$$

ile verilir. $n = 4$ ve $m_e^* = m_h^* = m$ için

$$\alpha(h\nu) \approx 1.3 \times 10^4 \frac{(h\nu - E_g)^{3/2}}{h\nu} \text{ cm}^{-1} \quad (\text{A. 17})$$

bulunur. Paydadaki $h\nu$, $(h\nu - E_g)^{3/2}$,ye göre daha yavaş değişir.

Yukarıdaki durumlara benzer şekilde dolaylı (indirect) geçişler için soğurma ifadesi elde edilebilir².

¹ J.Bardeen,F.J.Biatt,and L.H.Hall, Proc. Of Atlantic City Photoconductivity Conference(1954), J. Wiley and Chapman and Hall (1956) p. 146.

² Pankove J. I. 1971. *Optical Processes in Semiconductors*. Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall.

Optik Sabitler Arasındaki İlişkiler

1. Soğurma Katsayısı

Işıma, V hızıyla x -doğrultusunda ilerleyen ν frekanslı bir düzlem dalga olsun:

$$E = E_0 \exp\{i2\pi\nu[t - (x/v)]\}. \quad (\text{A. 18})$$

$n_c = n - ik$ şeklinde kompleks kırılma indisli bir yarıiletken boyunca ilerleme hızı

$$V = \frac{c}{n_c} \quad (\text{A. 19})$$

Vakumdaki c ilerleme hızıyla ilişkilidir. Dolayısıyla

$$\frac{1}{V} = \frac{n}{c} - \frac{ik}{c} \quad (\text{A. 20})$$

şeklinde yazılabilir. Bu ifade (A.18) denkleminde yerine yazılırsa

$$E = E_0 \exp(i2\pi\nu t) \exp(-i2\pi x n/c) \exp(-2\pi\nu k x/c) \quad (\text{A. 21})$$

elde edilir. Son terim bir sönüm katsayısıdır. σ iletkenlikli bir malzeme boyunca bir x mesafesi yayıldıktan sonra gelen güç kesri (*fraction of the incident power*)

$$\frac{P(x)}{P(0)} = \frac{\sigma E^2(x)}{\sigma E^2(0)} = \exp(-4\pi\nu k x/c) \quad (\text{A. 22})$$

şeklinde ifade edilir. α soğurma katsayısı cinsinden

$$\frac{P(x)}{P(0)} = \exp(-\alpha x) \quad (\text{A. 23})$$

tekrar yazılabilir. Dolayısıyla

$$\alpha = \frac{4\pi\nu k}{c} \quad (\text{A. 24})$$

şeklindedir. Burada k (n_c 'nin imajiner kısmı), yok etme katsayısı (*extinction coefficient*) olarak bilinir.

2. Kırılma indisi

σ elektriksel iletkenlikli, ϵ dielektrik sabitli ve μ geçirgenlikli yüklenmemiş homojen bir yarıiletken boyunca ilerleyen ışımaya Maxwell denklemlerini sağlarlar:

$$\nabla \times E = -\frac{\mu}{c} \frac{dH}{dt}, \quad (\text{A. 25})$$

$$\nabla \times H = \frac{4\pi\sigma}{c} E + \frac{\epsilon}{c} \frac{dE}{dt}, \quad (\text{A.26})$$

$$\nabla \cdot H = 0, \quad (\text{A.27})$$

$$\nabla \cdot E = 0. \quad (\text{A.28})$$

(A.25) ve (A.26) denklemleri birleştirilirse

$$\begin{aligned} \nabla \times \nabla \times E &= -\frac{\mu}{c} \frac{d}{dt} (\nabla \times H) \\ &= -\frac{\mu}{c^2} 4\pi\sigma \frac{dE}{dt} - \frac{\mu\epsilon}{c^2} \frac{d^2E}{dt^2} \end{aligned} \quad (\text{A.29})$$

elde edilir. $\nabla \times \nabla \times E = \nabla(\nabla \cdot E) - \nabla^2 E$ olduğundan ve $\nabla \cdot E = 0$ eşitliğinden (A.29) denklemi

$$\frac{d^2E}{dx^2} = \frac{\mu}{c^2} 4\pi\sigma \frac{dE}{dt} + \frac{\mu\epsilon}{c^2} \frac{d^2E}{dt^2} \quad (\text{A.30})$$

şeklinde yeniden yazılabilir. $E = E_0 \exp\{i2\pi\nu[t - (x/v)]\}$ eşitliği kullanılırsa (A.30) denklemi aşağıdaki gibi elde edilir:

$$-\left(\frac{2\pi\nu}{V}\right)^2 = -i2\pi\nu \frac{\mu}{c^2} 4\pi\sigma - \frac{\mu\epsilon}{c^2} (2\pi\nu)^2. \quad (\text{A.31})$$

(A.31) eşitliği düzenlenirse

$$\frac{1}{V^2} = \frac{\mu\epsilon}{c^2} - i \frac{4\pi\sigma\mu}{2\pi\nu c^2} \quad (\text{A.32})$$

bulunur. Tüm yarıiletkenlerde $\mu = 1$ seçilebilir. Bu durumda (A.32) denklemi

$$\frac{1}{V^2} = \frac{\epsilon}{c^2} - i \frac{2\sigma}{\nu c^2} \quad (\text{A.33})$$

şeklinde yeniden ifade edilebilir. $V = c/n_c$ eşitliği kullanılarak (A.33) denklemi

$$\frac{1}{V^2} = \frac{n_c^2}{c^2} = \frac{n^2}{c^2} - i \frac{2nk}{c^2} - \frac{k^2}{c^2} \quad (\text{A.34})$$

formuna dönüştürülebilir. (A.33) ve (A.34) denklemlerinin reel ve imajiner kısımları karşılaştırılırsa

$$n^2 - k^2 = \epsilon \quad (\text{A.35})$$

$$nk = \frac{\sigma}{v} \quad (\text{A.36})$$

bulunur. Bu denklemler yardımıyla n ve k çözülebilir:

$$\begin{aligned} \epsilon^2 &= (n^2 - k^2)^2 = (n - k)^2(n + k)^2 \\ &= (n^2 + k^2 + 2nk)(n^2 + k^2 - 2nk) \\ &= (n^2 + k^2)^2 - \left(\frac{2\sigma}{v}\right)^2. \end{aligned}$$

Buradan

$$(n^2 + k^2)^2 = \left[\epsilon^2 + \left(\frac{2\sigma}{v}\right)^2 \right]^2 \quad (\text{A.37})$$

elde edilir. (A.35) ve (A.37) denklemleri yardımıyla

$$n^2 = \frac{1}{2}\epsilon \left\{ \left[1 + \left(\frac{2\sigma}{v\epsilon}\right)^2 \right]^{1/2} + 1 \right\} \quad (\text{A.38})$$

$$k^2 = \frac{1}{2}\epsilon \left\{ \left[1 + \left(\frac{2\sigma}{v\epsilon}\right)^2 \right]^{1/2} - 1 \right\} \quad (\text{A.39})$$

n ve k bulunur. σ , sıfır değerini aldığında $n = \sqrt{\epsilon}$ ve $k = 0$ elde edilir. Bu yüzden malzemeler geçirgendir (*transparent*).

3. Yansımaya Katsayısı

Normal geliş (*normal incidence*) için Fresnel denklemlerinden ışımının şiddetini etkileyen yansımaya katsayısı

$$R = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2} \quad (\text{A.40})$$

şeklinde verilir. Geçirgen aralıkta yani $k = 0$ 'da

$$R = \frac{(n - 1)^2}{(n + 1)^2} \quad (\text{A.41})$$

yazılabilir. $n = 0$ ise $R = 1$ bulunur ve yarıiletken tamamen yansıtıcıdır. n ya da k değerlerinden birisi sıfır ise (10) denklemi $\sigma = 0$ olmasını gerektirir ve bu da ortamın kayıplı olmadığını gösterir. $\sigma \neq 0$ ise malzeme ne mükemmel bir geçirgen ne de mükemmel bir yansıtıcıdır ve ışına kayıplar içerir. Kayıplar α soğurma katsayısı aracılığıyla kendisini gösterir. Bundan dolayı

$$k = \frac{c\alpha}{4\pi\nu} \quad (A.42)$$

veya $nk = \sigma/c$ yardımıyla

$$\alpha = \frac{4\pi\sigma}{nc} \quad (A.43)$$

eşitlikleri yazılabilir. σ 'nın çok büyükken (A.38) ve (A.39) denklemleri n ve k 'nin her ikisinin de büyük ve neredeyse eşit olduklarını gösterir. Bu durumda da yansıma bire yaklaşır.