

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GRAFEN-FTALOSİYANİN KOMPOZİT YAPILARININ GAZ SENSÖR
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ZAFER ŞEN
DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

GEBZE
2019

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GRAFEN-FTALOSİYANİN KOMPOZİT
YAPILARININ GAZ SENSÖR
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ZAFER ŞEN
DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. ZAFER ZİYA ÖZTÜRK

GEBZE
2019

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND
APPLIED SCIENCES

STUDY OF THE GAS SENSOR
PROPERTIES OF GRAPHENE-
PHATOLOCIYANINE COMPOSITE
STRUCTURE

ZAFER ŞEN
PHILOSOPY OF DOCTOR THESIS
PHYSICS DEPARTMENT

THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. DR. ZAFER ZİYA ÖZTÜRK

GEBZE
2019



DOKTORA JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 03/07/2019 tarih ve 30 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 08/07/2019 tarihinde tez savunma sınavı yapılan ZAFER ŞEN'in tez çalışması Fizik Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE : Prof. Dr. Zafer Ziya ÖZTÜRK
(TEZ DANIŞMANI)

ÜYE : Prof. Dr. Mevlüt KARABULUT

ÜYE : Prof. Dr. Faik MİKAİLZADE

ÜYE : Prof. Dr. Ahmet ALTINDAL

ÜYE : Prof. Dr. Lütfi ARDA

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Bu çalışmada grafenin ftalosiyanin molekülleri ile modifiye edilerek gaz sensör özellikleri incelenmiştir. Organik molekül olarak seçilen dört farklı lutesyum ftalosiyanin molekülü ve kimyasal olarak elde edilen grafenin bu moleküller ile modifiye edilmesinden elde edilen bileşikler ve grafenin kendisi algılayıcı malzeme olarak kullanılmıştır. Transduser olarak farklı çalışma prensibine sahip IDT (Inter Digital Transduser) ve QCM (Quartz Crystal Mikrobalance) kullanılmıştır.

Çalışmada öncelikle grafenin kendisi ile grafen kaplı IDT'nin yapısal karakterizasyonları SEM (Scanning Electron Microscope) ve EDX (Energy-Dispersive X-ray spectroscopy) görüntüleri ile yapılmıştır. Algılayıcı malzemeler damlatma ve döndürme (spin coating) teknikleri ile transduser yüzeylerine kaplanmıştır. IDT sensörlerin elektriksel karakterizasyonu I-V ölçümleri ile yapılmış ve algılayıcı malzemelerin IDT sensörlerin iletkenliklerini çeşitli oranlarda arttırdığı gösterilmiştir. Algılayıcı malzemeler yalıtkan olan IDT transduserlere kaplandığından iletkenlik özelliği kazandırarak ohmik davranış sergilemelerine neden olmuştur.

Ftalosiyanin ve bu ftalosiyaninlerin modifiye yapılarından elde edilen 9 adet IDT ve 9 adet QCM sensör oda sıcaklığında 8 farklı uçucu organik bileşiğe karşı ölçülmüştür. Yapılan IDT ölçümlerinde en iyi sonuç iki lutesyum ftalosiyanin ve bu lutesyum ftalosiyaninlerin grafen ile modifiye yapılarından üretilen sensörlerden elde edilmiştir. IDT sensörlerin analitlere verdiği tepkilerden yüzde değişim oranları, sensitivite değerleri ve LOD (Limit of Detection) değerleri hesaplanmıştır. QCM sensörlerde yapılan ölçümlerde hedef analitlere alınan tepkiler çok düşük olmakla birlikte genellikle lutesyum ftalosiyaninlerin tepkileri modifiye yapılara göre daha yüksek çıkmıştır. QCM sensörler içinde sensitivite ve LOD değerleri hesaplanarak TLV (Treshold Limit Value) değerleri ile karşılaştırılmıştır. Modifiye yapılardan elde edilen IDT sensörlerde tetrakloretilen ve asetronitril için LOD değerleri TLV değerlerinden daha küçük olarak bulunmuştur. QCM sensörlerde ise n-heptan için LOD değeri TLV'ye yakın, tetrakloretilen için LOD değeri TLV değerinden küçük olarak bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Kimyasal Gaz Sensörleri, IDT, QCM, Grafen, Ftalosiyanin.

SUMMARY

In this work, the gas sensor properties of graphene modified with phthalocyanine molecules have been studied. Four different lutetium phthalocyanines selected as organic molecules, chemically obtained graphene modified with these phthalocyanines, and graphene itself were used as sensing material. (Inter Digital Transducer) and QCM (Quartz Crystal Mikrobalance) sensors based on different operating principles were used as transducers.

First of all, structural characterization of graphene and the graphene-coated IDT were made with SEM (Scanning Electron Microscope) and EDX (Energy-Dispersive X-ray spectroscopy). The sensing materials were coated on the transducer surfaces by drip and spin coating techniques. The electrical characterization of the IDT sensors was made with I-V measurements. It has been found that the sensing materials increase the conductivity of IDT sensors to various degrees. As the sensing materials are coated on the insulating IDT transducers, conductivity is increased and ohmic behavior is observed.

9 IDT and 9 QCM sensors with the phthalocyanines, phthalocyanine modified graphene, and graphene were measured in their responses to 8 different volatile organic compounds at room temperature. In the IDT measurements, best results were achieved with two lutetium phthalocyanine sensing materials and two phthalocyanine modified graphene structures. Percentage response rates, sensitivity values, and LOD (Limit of Detection) values were calculated from the responses of the IDT sensors to the analytes. Although the responses to the target analytes were very low in the QCM sensor measurements, lutetium phthalocyanines generally had higher responses than the phthalocyanine modified graphene structures. Sensitivity and LOD values of the QCM sensors were calculated and compared with TLV (Treshold Limit Value) values. LOD values for tetrachlorethylene and acetonitrile were found to be lower than the TLV values in the IDT results with the modified graphene structures. In QCM sensors, the LOD value for n-heptane was close to its TLV and the LOD value for tetrachlorethylene was lower than the TLV.

Key Words: Chemical Gas Sensors, IDT, QCM, Graphene, Phthalocyanine.

TEŞEKKÜR

Yükseköğrenimin ve iş hayatım süresince deneyimini, sabrını ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen değerli hocam ve tez danışmanım Sn. Prof. Dr. Zafer Ziya ÖZTÜRK’e sonsuz teşekkür ve şükranlarımı sunarım.

Doktora çalışmam boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren, emeğini, sabrını, bilgi ve tecrübelerini paylaşan Sn. Dr. Mika HARBECK’e ve Sn. Doç. Dr. Sadullah ÖZTÜRK’e emeklerinden teşekkür ve şükranlarımı sunarım.

Gerek iş hayatımda gerekse tez çalışmalarım sırasında karşılaştığım sorunlarda değerli fikirlerini, bilgilerini ve manevi desteğini esirgemeyen değerli dostum, kankam, güzel insan Sn. Doç. Dr. Dilek ERBAHAR’a, bilimsel ve akademik gelişimim için bana her türlü desteği ve imkânı sağlayan çok değerli hocam Sn. Doç. Dr. Emel MUSLUOĞLU’na, Sn. Gülay GÜMÜŞ’e, laboratuvar çalışmalarında desteklerinden dolayı Sn. Erkan YİĞİTER’e teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmada kullanılan ftalosiyanın moleküllerinin temini ve her zaman pozitif yaklaşımı için Sn. Prof. Dr. Ayşe Gül GÜREK’e, grafen temini için Sn. Dr. Emine KAYHAN’a, SEM ve EDX analizlerinde yardımını esirgemeyen Sn. Cem BERK’e teşekkürlerimi sunarım.

Dünyaya gözlerimi açtığımdan itibaren yanımda olan, maddi ve manevi her türlü desteklerini esirgemeyen varlıkları ile onur duyduğum babam Sn. Aliseydi ŞEN’e, özverili annem Sn. Sultan ŞEN’e ve kardeşlerime, Gerek iş gerekse özel hayatımda varlıklarını her zaman desteklerini esirgemeyen Sn. Hıdır ve Zeycan YEŞİLBAŞ’a sonsuz şükranlarımı sunuyorum.

Bu tez çalışması sırasında sabır ve anlayışı ile her zaman motivasyon kaynağı olan, stresli ve zor zamanlarımda bana katlanan, gece gündüz demeden dertlerime ortak olan varlığı ile gurur duyduğum sevgili eşim Sn. Pınar Yeşilbaş ŞEN’e bu zorlu serüvende beni yalnız bırakmadığı için sonsuz sevgi, minnet ve şükranlarımı sunuyorum. Dünyaya gözlerini açtığı andan itibaren tüm stresimi alan, gülücükleri ile içimi ferahlatan varlığı ile huzur bulduğum dünyadaki en kıymetli varlığım sevgili kızım Işıl ŞEN’e sonsuz sevgi ve şükranlarımı sunarım.

“Dinlenmemek üzere yürümeye karar verenler, asla ve asla yorulmazlar” sözünü rehber edindiğim, bizlere aydınlık yarınların yolunu gösteren ulu önder Mustafa Kemal ATATÜRK’e sonsuz minnet ve saygılarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLolar DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	5
2. GENEL BİLGİLER	8
2.1. Sensörler	8
2.1.1. Kimyasal Sensörler	9
2.1.1.1. İletkenlik Esaslı Kimyasal Sensörler	12
2.1.1.2. Akustik Temelli Gaz Sensörleri	14
2.1.1.3. Optik Gaz Sensörleri	15
2.1.2. IDT Sensörler	16
2.1.2.3. IDT Sensörlerin Çalışma Prensibi	16
2.1.2.4. IDT Sensörlerin Elektriksel Eşdeğer Devresi	17
2.1.2.5. IDT Üretimi	21
2.1.3. QCM Sensörler	23
2.1.3.3. QCM Gaz Sensörlerin Çalışma Prensibi	23
2.1.3.4. QCM Gaz Sensörlerinin Kütle Duyalılığı	26
2.1.3.5. QCM Gaz Sensörlerinin Elektriksel Eşdeğer Devresi	29
2.2. Algılayıcı Arayüzey Malzemeleri	31
2.2.1. Grafen	32
2.2.1.1. Tarihçe	32
2.2.1.2. Grafenin Yapısı	33
2.2.1.3. Grafen Üretim Yöntemleri	35
2.2.1.4. Grafenin Kullanım Alanları	39
2.2.2. Ftalosiyaninler	41
2.2.2.1. Ftalosiyanin Tarihçesi	41

2.2.2.2. Ftalosiyeninlerin Yapısı	41
2.2.2.3. Kullanım Alanları	43
2.3. Algılayıcı Malzeme - Gaz Etkileşmesi	43
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	45
3.1. Transduserler	45
3.1.1. IDT Kristaller	45
3.1.2. QCM Kristaller	46
3.2. Algılayıcı Malzemeler	46
3.2.1. Grafen	46
3.2.2. Ftalosiyeninler	48
3.3. IDT Sensör Üretimi ve Algılayıcı Filmin Yapısal Karakterizasyonu	51
3.3.1. Süspansiyon Hazırlama	51
3.3.2. Grafen-Ftalosiyenin Modifiye Yapıları	52
3.3.3. Sensör Kaplama	52
3.3.4. Algılayıcı Film Karakterizasyonu	53
3.4. Deneysel Düzenek ve Ölçümler	53
3.4.1. Sensör Test Sistemi	53
3.4.2. Ölçümler	57
4. DENEYSEL SONUÇLAR	58
4.1. Grafenin Yapısal Analiz	58
4.2. IDT Sensör Tepkileri	59
4.2.1. Elektriksel Karakterizasyon	60
4.2.2. IDT Sensör Ölçümleri	65
4.2.3. IDT Sensörlerin Sensitivite Değerleri	76
4.3. QCM Sensör Tepkileri	80
4.3.1. QCM Sensörlerin Sensitivite Değerleri	84
4.4. Sensörlerin Algılama Limitleri	87
5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA	89
ÖZGEÇMİŞ	105
EKLER	106

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u> <u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
cm ²	: Santimetrekaare
m ²	: Metrekare
g	: gram
Å	: Angstrom
GPa	: Giga Pascal
°C	: Derece Santigrat
A	: Amper
V	: Volt
ppm	: Part per million (Milyonda Bir)
Hz	: Hertz
mg	: Miligram
ml	: Mililitre
AC	: Alternating Current (Alternatif Akım)
BAW	: Bulk Acoustic Waves (Bulk Akustik Dalgaları)
CDG	: Chemically Derived Graphene
ChemFET	: Chemical Field Effect Transistor (Kimyasal Alan Etkili Transistör)
CVD	: Chemical Vapour Deposition (Kimyasal Buhar Biriktirme)
EDX	: X-Işını Spektroskopisi
FET	: Field Effect Transistor (Alan Etkili Transistör)
GO	: Grafen Oksit
HCl	: Hidroklorik Asit
HRTEM	: Yüksek ÇözünürlüklüTünellemeli Elektron Mikroskopu
IDT	: Inter Digital Transduser
I-T	: Akım-Zaman
I-V	: Akım-Gerilim
IUPAC	: International Union of Pure and Applied Chemistry
LOD	: Limit of Detection (Algılama Limiti)
MPc	: Metallo Ftalosiyenin
NMP	: n-methyl-pyrrolidone

QCM	:	Quartz Crystal Microbalance (Kuartz Kristal Mikrobalans)
QCR	:	Quartz Crystal Resonator (Kuartz Kristal Rezonatör)
RGO	:	Reduced Graphene Oxide (İndirgenmiş Grafen Oksit)
SAW	:	Surface Acoustic Waves (Yüzey Akustik Dalgaları)
SEM	:	Yüzey Taramalı Elektron Mikroskobu
SiC	:	Silisyum Karbür
TLV	:	Threshold Limit Value (Eşik Limit Değeri)
TSM	:	Thickness Shear Mode (Kalınlık Makaslama Modu)

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
1.1: Tipik bir IDT sensörün yapısı	3
1.2: Tipik bir QCM sensörün yapısı	4
1.3: a) Yıllara göre grafen ile ilgili bilimsel yayın sayısı, b) Yayınların alanlara göre dağılımı	5
2.1: Sensör sistemi temel bileşenleri	9
2.2: Bir kimyasal sensör sisteminin tasviri	10
2.3: Kimyasal sensör beşgeni	11
2.4: İletkenlik esaslı tipik bir IDT sensör. a) IDT transduser, b) IDT sensör	12
2.5: ChemFET sensör yapısı	13
2.6: Potansiyometrik sensör şeması	13
2.7: QCM sensörün şematik gösterimi	14
2.8: SAW sensörün şematik gösterimi	15
2.9: SPR sensörün şematik gösterimi	15
2.10: IDT şematik gösterimi	16
2.11: Elektrik alan a) Paralel plakalı kapasitörde, b) Düzlemsel IDT sensörde	17
2.12: a) IDT b) IDT eşdeğer devresi, c) IDT eşdeğer devresi empedansları	19
2.13: IDT üretim aşamaları	22
2.14: QCM sensör yapısı ve çalışma prensibi	23
2.15: AT kesim quartz kristali	24
2.16: QCM kristalinde parçacık yer değiştirmesi ve akustik dalgalar	25
2.17: QCM Kristalinde akustik dalgaların harmonikleri	26
2.18: a) QCM'in rezonans durumundaki eşdeğer devresi. b) ve c) Yüzeyi ince film kaplı QCM'in elektriksel eşdeğer devresi	29
2.19: Karbon atomu allotropları. a) Grafen, b) Grafit, c) Karbon nanotüp ve d) Fulleren	34
2.20: Grafen tabakası örgü yapısı	35
2.21: Mekanik Exfolasyon yöntemi ile grafen eldesi. a) grafit, b) grafit	36

	arasına potasyum eklenmesi, c) etanol-potasyum reaksiyonu, d) grafen tabakaları	
2.22:	CVD yöntemi ile grafen eldesi. a) altlık malzemesi, b) altlık üzerine karbon buharı gönderilmesi, c) altlık üzerinde grafen, d) grafenin altlıktan ayrılma işlemi, e) elde edilen grafen	37
2.23:	a)Grafen, grafenoksit ve indirgenmiş grafen oksitin kimyasal yapılarının, b) Grafenoksitin indirgenmesi ile grafen eldesinin şematik gösterimi	38
2.24:	Epitaksiyel grafen büyütme yöntemi	38
2.25:	Grafenin uygulama alanları ve teknoloji olgunluk seviyesi	40
2.26:	a) Porfirin, b) Metalsiz ftalosiyanin (H2Pc), c) Metalli ftalosiyanin (MPc)	42
3.1:	Kullanılan IDT'nin temsili çizimi ve ölçüleri	45
3.2:	a) Grafit tabakası, b) Grafit oksit, c) CD Grafenin Raman spektrumu	47
3.3:	Grafenin a) TEM ve b)HRTEM görüntüleri	47
3.4:	Grafenin SEM görüntüsü ve EDX verileri	48
3.5:	LuPc2 ftalosiyanin bileşiğinin molekül yapısı	49
3.6:	MMA-60-Lu(AB3)2-SC6 ftalosiyanin bileşiğinin molekül yapısı	50
3.7:	Lu(ABAB)2SC6 ftalosiyanin bileşiğinin molekül yapısı	50
3.8:	o-SPolioksoLuPc ftalosiyanin bileşiğinin molekül yapısı	51
3.9:	Dönel kaplama düzeneği	52
3.10:	Gaz üretim sistemi ve sensör test sistemi	54
3.11:	IDT ölçüm hücresi	54
3.12:	QCM ölçüm hücresi	55
3.13:	IDT ölçümleri için geliştirilen Labview programı	56
3.14:	IDT ölçümleri için geliştirilen Labview programının block diagramı	57
4.1:	Grafen kaplı IDT sensörün SEM resimleri, a) 1.500 büyütme, b) 10.000 büyütme, c) 50.000 büyütme, d) EDX bölgelerinin ve EDX spektrumları e) Spektrum 3051 ve f) Spektrum 3052	58
4.2:	IDT kaplama kalınlığı	59

4.3:	S1 kodlu IDT sensörün I-V grafikleri a) kaplanmamış b) NMP kaplanmış	60
4.4:	S2 kodlu IDT sensörün I-V grafikleri a) kaplanmamış, b) LuPc2 kaplanmış	61
4.5:	S3 kodlu IDT sensörün I-V grafikleri a) kaplanmamış, b) MMA-60-Lu(AB3)2-SC6 kaplanmış	61
4.6:	S4 kodlu IDT sensörü I-V grafikleri a) kaplanmamış, b) Lu(ABAB)2SC6 kaplanmış	62
4.7:	S5 kodlu IDT sensörün I-V grafikleri a) kaplamasız b) o-SPolioksoLuPc kaplanmış	62
4.8:	S6 kodlu IDT sensörün I-V grafikleri a) kaplanmamış, B) grafen kaplanmış	63
4.9:	S7 kodlu IDT sensörün I-V grafikleri a) kaplanmamış, b) LuPc2:grafen modifiye yapı ile kaplanmış	63
4.10:	S8 kodlu IDT sensörün I-V grafikleri a) kaplanmamış, b) MMA-60-Lu(AB3)2-SC6: grafen modifiye yapı ile kaplanmış	64
4.11:	S9 kodlu IDT sensörün I-V grafikleri a) kaplanmamış, b) Lu(ABAB)2SC6:grafen modifiye yapı ile kaplanmış	64
4.12:	S10 kodlu IDT sensörün I-V grafikleri a) kaplanmamış, b) o-SPolioksoLuPc:grafen modifiye yapı ile kaplanmış	65
4.13:	S1 kodlu IDT sensörün analitlere verdiği tepkiler a) kaplanmamış IDT b) NMP kaplanmış IDT	66
4.14:	a) S2, b)S7 kodlu sensörlerin hedef analitlere karşı sensör tepkileri	67
4.15:	a) S2, b)S7 kodlu sensörlerin analitlere karşı sensör tepkilerinin yüzdesel değişimi	68
4.16:	a) S3, b)S8 kodlu sensörlerin hedef analitlere karşı sensör tepkileri	69
4.17:	a) S3, b)S8 kodlu sensörlerin analitlere karşı sensör tepkilerinin yüzdesel değişimi	70
4.18:	a) S4, b) S9 kodlu sensörlerin analitlere karşı sensör tepkileri	71
4.19:	a) S4, b) S9 kodlu sensörlerin analitlere karşı sensör tepkilerinin yüzdesel değişimi	72

4.20:	a) S5, b) S10 kodlu sensörlerin analitlere karşı sensör tepkileri	73
4.21:	a) S5, b) S10 kodlu sensörlerin analitlere karşı sensör tepkilerinin yüzdesel değişimi	74
4.22:	S6 kodlu sensörün analitlere verdiği tepki a) akım değişimi, b) yüzdesel değişimi	75
4.23:	S8 kodlu sensörün trietilamin tepkisi	76
4.24:	S2 ve S7 kodlu sensörlerin sensitivite değerlerinin karşılaştırması	77
4.25:	S3 ve S8 kodlu sensörlerin sensitivite değerlerinin karşılaştırması	77
4.26:	S4 ve S9 kodlu sensörlerin sensitivite değerlerinin karşılaştırması	78
4.27:	S5 ve S10 kodlu sensörlerin sensitivite değerlerinin karşılaştırması	79
4.28:	S6 kodlu sensörün sensitivite değerlerinin karşılaştırması	79
4.29:	Q6 kodlu sensörün analitlere karşı sensör tepkileri	80
4.30:	a) Q2, b) Q7 kodlu sensörlerin analitlere karşı sensör tepkileri	81
4.31:	a) Q3, b) Q8 kodlu sensörlerin analitlere karşı sensör tepkileri	82
4.32:	a) Q4, b) Q9 kodlu sensörlerin analitlere karşı sensör tepkileri	83
4.33:	a) Q5, b) Q10 kodlu sensörlerin analitlere karşı sensör tepkileri	84
4.34:	Q2 ve Q7 kodlu sensörlerin sensitivite değerleri	85
4.35:	Q3 ve Q8 kodlu sensörlerin sensitivite değerleri	85
4.36:	Q4 ve Q9 kodlu sensörlerin sensitivite değerleri	86
4.37:	Q5 ve Q10 kodlu sensörlerin sensitivite değerleri	87

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>		<u>Sayfa</u>
1.1:	Kimyasal Sensör Uygulama Alanları	2
2.1:	QCM elektriksel eşdeğer devre elemanlarının fiziksel karşılıkları	29
2.2:	Karbon allotroplarının fiziksel özellikleri	33
3.1:	Kullanılan algılayıcı malzemeler	49
3.2:	Ölçülen analitlerin listesi	55
3.3:	Ölçülen analitlerin Antoine katsayıları	56
4.1:	IDT sensörlerin LOD değerleri ve analitlerin TLV değerleri	87
4.2:	IDT sensörlerin LOD değerleri ve analitlerin TLV değerleri	88

1. GİRİŞ

Yeryüzünde insanlık tarihinin başlangıcından günümüze kadar insanların pek çok gereksinim ve alışkanlıkları değişmekle birlikte beslenme, barınma, neslini devam ettirme gibi temel ihtiyaçlarının dışında merak ve öğrenme olguları hiçbir zaman değişmemiştir. Özellikle 20. yy'dan günümüzde bilim, sanayii ve teknolojiye meydana gelen olağanüstü gelişmeler ile birlikte günlük hayatımızda yaşam şeklimizi, yaşam kalitemizi ve refah seviyemizi etkileyen pek çok teknolojik gelişmeler meydana gelmiştir. Bu gelişmeler ışığında endüstri ve sanayide üretim aşamalarını takibi, üretilen ürünlerin kalite kontrolleri, çalışma ortamlarının güvenliği, sanayii ve tarımsal faaliyetlerin çevreye etkileri, bu alanlarda meydana gelebilecek kazalar, güvenlik alanlarında bulunan veya bulunabilecek risklerin takibinin yapılması hayati bir zorunluluk haline gelmiştir.

Farklı ortamlarda ve şartlarda kimyasal ve biyokimyasal bileşiklerin belirlenmesi teknolojik önemlerinin yanı sıra insan ve çevre sağlığı için de oldukça önem arz etmektedir. Ortamda bulunan veya bulunması muhtemel bu bileşikler genelde laboratuvar ortamında gaz kromatografi, kütle spektrometresi, atomik absorpsiyon spektrometresi, iyon kromatografisi gibi analitik cihazlar kullanılarak tespit edilmektedir [1]. Bu analitik yöntemler hassas ve kesin sonuçlar vermesi bakımından güvenilir olmasına karşın numunelerin toplanmasını, hazırlanmasını ve laboratuvar ortamına taşınması gibi ön faaliyetler gerektirmesi, uzman personel ihtiyacı, bakım-onarım maliyetlerinin yüksek olması gibi nedenlerden dolayı pratik uygulamalar için uygun değildir. Bu nedenle ortamda bulunan veya tespit edilmek istenilen hedef analitler ile direk olarak etkileşen, numune toplama, hazırlama gibi ön hazırlığa ihtiyaç duymayan, kullanımı için uzmanlık gerektirmeyen, maliyeti düşük, boyutları küçük ve taşınabilir kimyasal sensörler pratikliği nedeniyle endüstriden sağlığa, tarımdan çevreye, savunmadan güvenliğe kadar çok geniş bir kullanım yelpazesine sahiptirler [2]. Tablo 1.1'de kimyasal sensörlerin uygulama alanlarına örnekler gösterilmiştir.

Kimyasal sensörler algılayıcı arayüzey malzemesi (sensitive layer) ve dönüştürücü (transducer) olmak üzere iki temel bileşene sahiptir. Algılayıcı arayüzey malzemesi ortam ile etkileşime girdiğinde ortamda bulunan hedef analit veya analitlerin konsantrasyon, bileşim, sıcaklık vb. kimyasal bilgilerini transduser

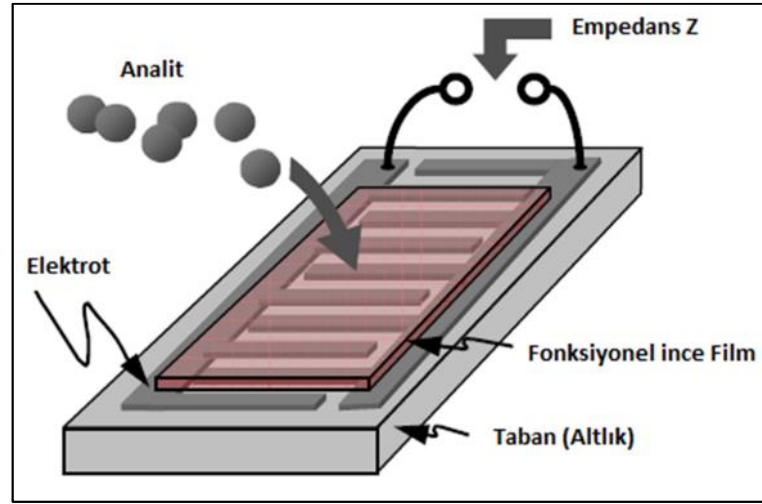
tarafından kullanılabilir elektriksel sinyallere dönüştürülür. Algılayıcı malzeme analit molekülleri ile fiziksel olarak etkileşen ve bu etkileşim sırasında fiziksel özelliklerinde bir takım değişiklikler meydana gelen kimyasal bir bileşiktir. Kimyasal sensörler için organik makromoleküller (ftalosiyanınler, oksimler), metal oksitler, organik veya inorganik polimerler, inorganik tuzlar, grafen ve diğer malzemeler algılayıcı malzeme olarak kullanılabilirler. Algılayıcı malzemede ortam etkileşimi algılayıcı malzemenin direnç, frekans, iletkenlik, kapasitans, elektriksel potansiyel, iş fonksiyonu gibi özelliklerinde meydana gelebilecek değişiklikler farklı transduserler kullanılarak ölçülebilmektedir [3].

Tablo 1.1: Kimyasal Sensör Uygulama Alanları.

Kullanım Alanı	Uygulama
PETRO-KİMYA/BOYA	Petrol, doğal gaz boru hatlarında, rafinerilerde sızıntı kontrolü vb.
MADENCİLİK	Yanıcı, patlayıcı gaz kontrolü vb
KOZMETİK/ PARFÜM	Üretimde kullanılan gazların kontrolü vb.
OTOMOTİV	Ekzost gazlarının kontrolü vb.
GIDA/İÇECEK	Gıda kalite analizi, raf ömrü veya bozulma tayini, vb.
SAĞLIK/İLAÇ	Tıbbi, biyolojik analiz ve teşhis; solunum gazlarının kontrolü vb.
TARIM	Zehirleyici tarım ilaçlarının kontrolü vb.
ÇEVRE	Hava kirliliğinin, atık maddelerin kontrolü vb.
SAVUNMA	Kimyasal harp maddelerinin, biyolojik harp maddelerinin tespiti, mayın ve patlayıcı maddelerin bulunması vb.
GÜVENLİK	Güvenlik geçiş-kontrolleri, Havaalanı, tünel, metro vb. gibi topluma açık yerlerin güvenliği, uyuşturucu maddelerin bulunması, yangın, alev veya duman tespiti vb.

Inter Digital Transducer (IDT)'ler hedef gaz veya gazlara duyarlı fonksiyonel bir ince film ile kaplanarak gaz sensör uygulamalarında kimyasal sensör olarak sıkça kullanılırlar. Genellikle altlık malzemesi olarak cam veya kuartz kullanılır. Altlık üzerine altın, gümüş, alüminyum vb. metaller fotolitografi gibi özel yöntemler ile kaplanarak parmaklıklıklı özel yapı elde edilir. Elde edilen bu yapı üzerine fonksiyonel ince filmler çeşitli kaplama yöntemleri (damlatma, jet spray, spin coating vb.) ile kaplanır. Böylelikle IDT sensör elde edilmiş olur. Yüzeye kaplanan fonksiyonel film ile hedef gazların etkileşmesi sonucunda IDT sensörün iletkenlik, kapasitans, direnç vb. fiziksel özelliklerinde değişimler meydana gelir. Bu değişimler ölçülüp anlamlandırılarak ortamda bulunan analit veya analitlerin türü, konsantrasyonu

hakkında bilgiler elde edilebilmektedir. Şekil 1-1’de tipik bir IDT sensör yapısı gösterilmiştir [4].

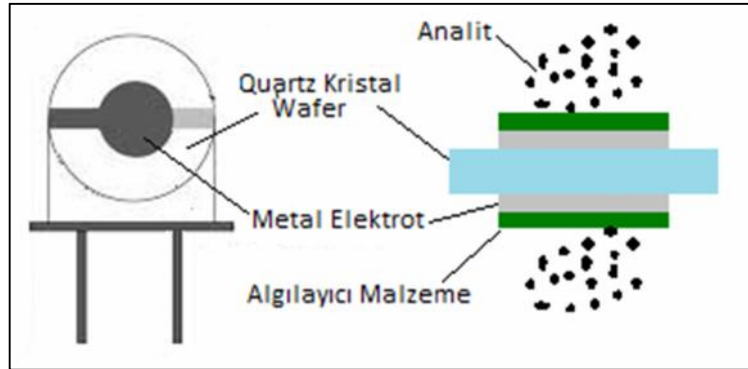


Şekil 1.1: Tipik bir IDT sensörün yapısı.

Kimyasal sensörler türlerine bir diğer örnek ise QCM (Quartz Crystal Microbalance) sensörlerdir. QCM sensörler piezoelektrik (genelde kuartz) bir malzemenin her iki tarafına birden metal elektrotlar (altın, gümüş vb.) yerleştirilen sandviç tarzında yapılardır. Metal elektrotlar üzerine algılayıcı malzemeler ince film şeklinde çeşitli kaplama yöntemleri ile (damlatma, jet spray, spin coating vb.) kaplanarak QCM sensörler elde edilir. QCM sensörlerin metal elektrotlarına AC gerilim uygulanarak piezoelektrik malzemesinin salınım yapması sağlanır. Metal elektrotlar üzerine kaplanan ince film ile analitlerin etkileşimi sırasında yüzeyde meydana gelen kütle değişimleri bu salınım frekansında değişimlere neden olur. Salınım frekansında meydana gelen değişiklikler ölçülerek sensör tepkileri elde edilir. Şekil 1-2’de bir QCM sensörün yapısı ve etkileşim mekanizması gösterilmiştir.

Kimyasal sensör uygulamalarında algılayıcı ara yüzey malzemesi olarak oldukça geniş yer bulan ftalosiyaninler 1907 yılında ftalimid ve asetikanhidrit ile o-siyanobenzamid sentezi sırasında Braun ve Tcherniac isimli araştırmacılar tarafından bulunmuştur [5]. 1934 yılında Linstead ve arkadaşları tarafından yapısı ortaya konmuştur [6]. Ftalosiyaninlerin kimyasal sensörler [7], alan etkili transistörler [8], fotodinamik terapi [9], fotovoltaiik aygıtlar [10], optik diskler [11], güneş pilleri [12],

ekran teknolojileri, yakıt hücreleri, boya endüstrisi [13] olmak üzere pek çok uygulama alanı vardır.



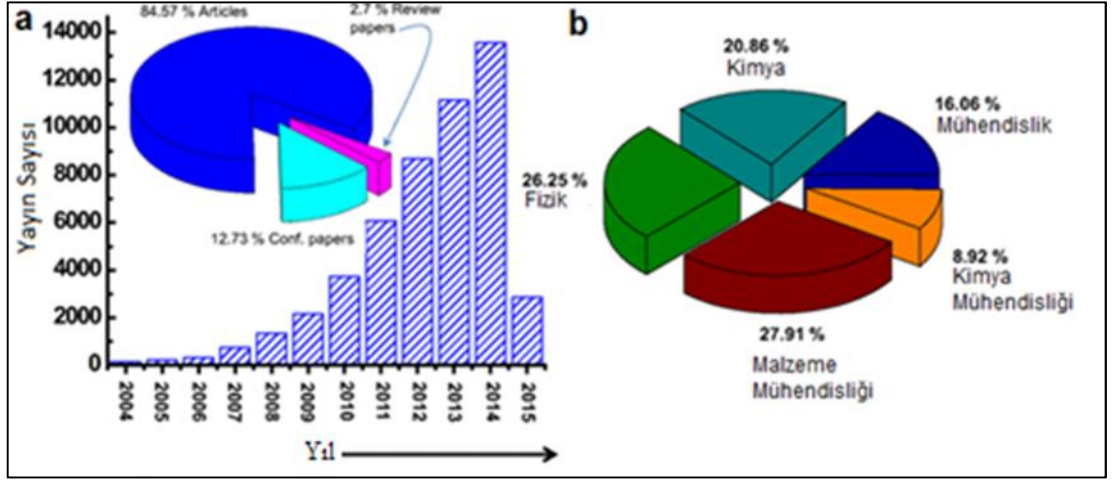
Şekil 1.2: Tipik bir QCM sensörün yapısı.

Kimyasal sensör uygulamalarında ftalosiyanimler ince film halinde çeşitli yöntemler ile transduser yüzeyine kaplanarak sensör ara yüzey malzemesi (algılayıcı katman) olarak kullanılırlar. Transduserlerin üzerine bu tür malzemelerin kaplanması çoğunlukla damlatma [14], Langmuir-Blodgett [15], vakum süblimasyon [16], dönel kaplama (spin coating) [17], püskürtme (spray coating) [18-20] vb. yöntemler kullanılarak yapılır.

Ftalosiyanimler kullanılarak kütle duyarlı kimyasal gaz sensör [21-24], sıvı sensör [25-27], rezistif gaz sensör [28-30] alanlarında ve fotoiletkenlik [31-32] özelliklerinin incelenmesi konusunda grubumuzda daha önce yapılan birçok çalışma bulunmaktadır.

2004 yılında A. Geim, K. Novoselov ve arkadaşlarının bir selobant ile grafitten iki boyutlu grafen kristallerini ayrıştırıp optik mikroskop yardımı ile görüntülemelerinin ardından [33] grafende keşfedilen kütesiz Dirac Fermiyonları [34], [35] Klein paradoksu [36], oda sıcaklığında balistik taşınma [33], anormal kuantum hall olayı [37] gibi fiziksel özelliklerin deneysel olarak keşfi ve sahip olduğu üstün özellikler sebebi ile grafen ve grafenin uygulama alanlarına yönelik ilgi oldukça artmıştır.

Kolay üretilebilirliği ve fonksiyonelize edilebilmesi gibi özellikleri sayesinde grafen ve grafen türevlerinin elektronik ve fotonik cihazlarda, temiz enerji uygulamalarında, pil uygulamalarında ve kimyasal sensörler gibi pek çok alanda uygulama imkânı bulunmaktadır [38]. Şekil 1-3'de grafen ile ilgili yapılan bilimsel çalışmaların alanlara göre dağılımı ve yıllara göre değişimi gösterilmektedir [39].



Şekil 1.1: a) Yıllara göre grafen ile ilgili bilimsel yayın sayısı, b) Yayınların alanlara göre dağılımı.

Grafenin kimyasal sensör uygulamalarında ilk olarak kullanımı Schedin ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Grafen'den ürettikleri mikroskopik sensörlerle özgün gaz molekülleri arasındaki etkileşimi inceleyerek yüzeyde absorplanan moleküllerin grafen içerisindeki taşıyıcı yük konsantrasyonunda bir değişime neden olduğunu göstermişlerdir [40], [41]. Bu çalışmalardan sonra grafen ve türevlerinin algılayıcı katman olarak kullanıldığı kimyasal sensör çalışmaları pek çok araştırmaya konu olmuştur.

Vasilios ve arkadaşları grafen ve grafen oksitin organik moleküller, polimerler, metal oksitler, nanodotlar ile kovalent ve kovalent olmayan fonksiyonizasyonunu ve bu malzemelerle oluşturdukları kompozit yapıları incelemişlerdir [42]. Cardenas ve arkadaşları grafen üzerine oluşturdukları kobalt ftalosiyanın kompozit yapısının elektriksel özelliklerini incelemişlerdir [43]. Ji ve arkadaşları QCM üzerine grafen ve iyonik bir sıvı ile kompozit yapı oluşturarak hegzan, etanol, aseton, benzen, piridin ve toluene karşı sensör tepkilerini ölçmüşlerdir [44]. Wu ve arkadaşları grafen-polyanilin nanokompozit yapı ile amonyak [45], Cui ve arkadaşları grafen-kobalt kompozit film ile nitrit sensörü geliştirmiştir [46].

1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

Yapılan tez çalışmasında, grafenin ve grafen-ftalosiyanın modifiye yapılarının algılayıcı malzeme olarak kullanıldığı IDT ve QCM sensörlerin oda sıcaklığında hedef analitlere karşı tepkilerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

Grafen ile ilgili olarak özellikle 2005 yılında elektriksel yapısının aydınlatılmasından sonra literatürde pek çok alanda farklı çalışmalar yapılmıştır. Günümüzde de bu çalışmalar artarak devam etmektedir. Grafenin gaz sensörü uygulamalarında kullanılmasına yönelik çalışmalar olmakla beraber algılayıcı malzeme olarak ftalosiyanin molekülleri ile oluşturulan modifiye yapıların gaz sensörü olarak kullanımı konusundaki çalışmalar henüz yeni ve çok azdır. Yapılan tez çalışması kapsamında grafen-ftalosiyanin modifiye yapıları kullanılarak elde edilen sensörlerin hedef gazlara karşı sensör parametreleri incelenmiştir. İletkenlik veya direnç değişimi esasına dayalı çalışan sensörler genellikle yüksek sıcaklıklarda çalışmaktadır. Bu çalışmada ise geliştirilen sensörlerin oda sıcaklığında çalışabilirliği gösterilmiştir. Elde edilen sensörler yaşamsal alanlarda hava kalitesinin belirlenebilmesine, ortamda bulunması tehlikeli gazların erken tespitine imkân verecek hızlı, yerinde, düşük maliyetli ve özgün sensör dizilerine dönüştürülebilme imkânı nedeni ile teknolojik olarak oldukça büyük öneme sahiptir. Algılayıcı malzeme olarak kullanılan grafen-ftalosiyanin modifiye yapılarının kimyasal gaz sensör uygulamalarında kullanılabilirliğinin ispatlanması bundan sonraki çalışmalara yol gösterici bir nitelikte olacaktır.

Bu çalışma kapsamında 4 farklı lutesyum ftalosiyanin molekülü ve bu ftalosiyaninler ile grafen kullanılarak elde edilen modifiye yapıların damlatma ve döndürme yöntemleri kullanılarak IDT ve QCM'ler üzerine kaplanıp iletkenlik (IDT) ve kütle (QCM) değişimine dayalı iki farklı transduser yapısı kullanılarak kimyasal sensörler elde edilmiştir. Elde edilen sensörlerin oda sıcaklığında uçucu organik bileşiklere verdiği tepkiler incelenerek karakterizasyonları yapılmıştır.

Bu tez çalışmasının ikinci bölümünde genel hatları ile sensörler ile ilgili temel bilgiler verildikten sonra kimyasal sensörler ve özellikleri, türleri tez kapsamında kullanılan kimyasal sensör türü olan IDT ve QCM sensörler, özellikleri, üretim aşamaları konularında bilgiler verilmiştir. Daha sonra kimyasal sensörlerde kullanılan algılayıcı arayüzey malzemeleri işlenmiş ve kullanılan ftalosiyanin ve grafen ara yüzey malzemeleri hakkında genel bilgiler verilmiştir.

Tez çalışmasının üçüncü bölümünde sensör üretimi, grafen eldesi, grafen-ftalosiyanin modifiye yapılarının transduserler üzerine kaplanması, yapısal karakterizasyonları ve sensör test sistemi, analitler ve test prosedürleri ile ilgili yapılan deneysel çalışmalar açıklanmıştır.

Dördüncü bölümde IDT sensörlerin akım-gerilim ölçümlerinden elde edilen sonuçlardan yararlanılarak elektriksel karakterizasyonları yapılmış, hedef analitlere verdiği tepkiler akım-zaman ölçümlerinden yararlanılarak elde edilen sonuçlar detaylı olarak açıklanmış ve sonuçlar üzerine değerlendirmeler yapılmıştır. Ayrıca QCM sensörlerin hedef analitlere tepkileri frekans değişiminden yararlanılarak incelenmiş ve elde edilen sonuçlar detaylı olarak açıklanmış ve sonuçlar üzerine değerlendirmeler yapılmıştır

Beşinci ve son bölümde ise grafen, ftalosiyanın ve bu malzemelerin modifiye yapıları örneklerinin sensör özellikleri ile ilgili varılan yargılara ve tartışmaya yer verilmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

Bu bölümde genel hatları ile kimyasal sensörler hakkında bilgi verildikten sonra IDT ve QCM sensörlerin yapısı, üretimi, çalışma prensibi, elektriksel karakterizasyonu ve arayüzey malzemeleri ile etkileşimleri hakkında bilgiler verilmiştir. Sonrasında ise algılayıcı ara yüzey malzemesi olarak kullanılan grafen, ftalosiyanın ve grafen-ftalosiyanın modifiye yapıları hakkında detaylı bilgiler sunulmuştur.

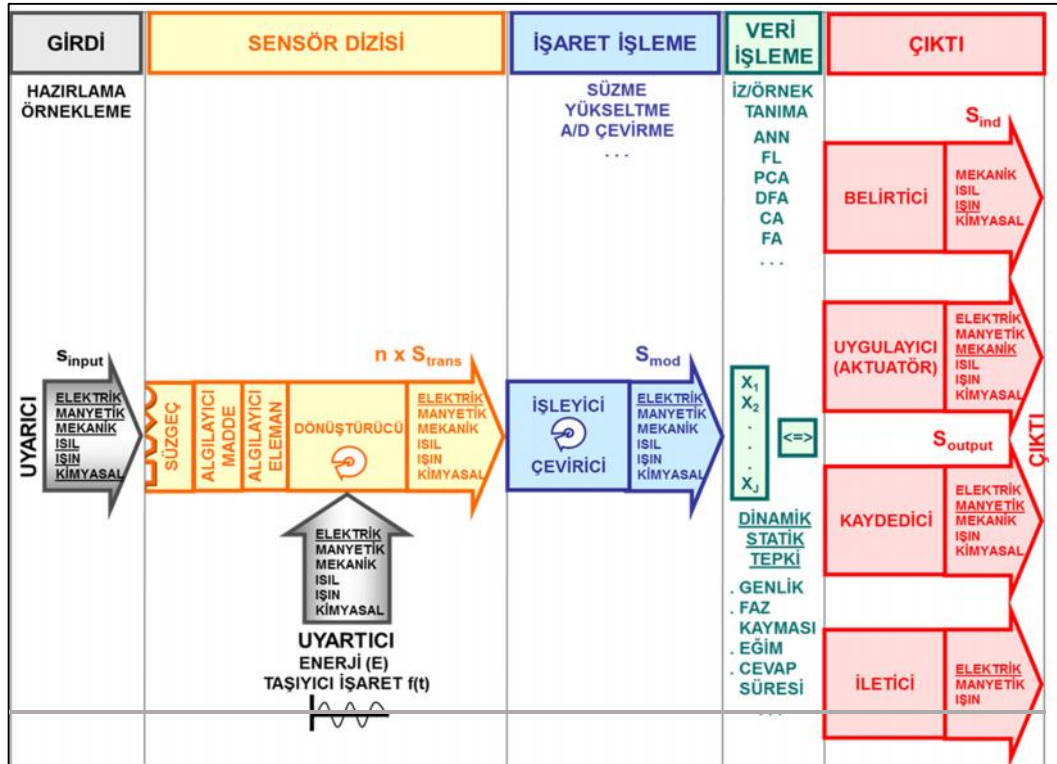
2.1. Sensörler

Sensörler en genel anlamı ile ölçülen fiziksel özellik, miktar ve koşulları kullanılabilir elektriksel büyüklüğe dönüştüren aygıtlar olarak tanımlanabilir. Canlıların yaşadıkları ortam ile ilgili bilgiye ulaşmalarının çok fazla yöntemi olmasına rağmen ulaştıkları bu bilgileri yalnızca duyu organları ile algılayabilmektedirler. Fizyolojik olarak duyu organlarımız tarafından kimyasal yollar ile ölçülen fiziksel veya kimyasal herhangi bir etki, geliştirilen sensörler ile elektriksel sinyallere dönüştürülerek ölçülebilmektedir.

Bir sensör sisteminde ölçülmek istenen nicelikler (kimyasal sensörlerde analitler) çeşitli yöntemler kullanılarak bu nicelikler ile fiziksel veya kimyasal etkileşime girecek şekilde tasarlanmış genellikle ince film şeklinde yüzeye kaplanan algılayıcı malzeme üzerine gönderilir. Algılayıcı malzemenin ölçülmek istenilen nicelik ile etkileşimi sırasında algılayıcı malzemenin fiziksel ve/veya kimyasal özelliklerinde çeşitli değişiklikler meydana gelir. Etkileşimden kaynaklanan bu değişimler bir transduser (dönüştürücü) aracılığı ile elektriksel sinyale dönüştürülerek kaydedilir. Kaydedilen bu bilgiler çeşitli veri işleme yöntemleri ve yazılımlar ile işlenerek ortamda bulunan niceliğin türü ve miktarı hakkında bilgiler ortaya çıkartılır [47]. Şekil 2.1.'de bir sensör sisteminin temel bileşenleri verilmiştir [48].

Sensörler fiziksel, kimyasal ve biyolojik sensörler olmak üzere üç ana gruba ayrılırlar. Bu ana gruplarda kendi içlerinde sınıflandırılırken; algılama özellikleri (duyarlık, seçicilik, kararlılık vb.); kullanılan malzemeler (organik, inorganik, iletken, yarıiletken vb.), ölçülen nicelikler (ısı, radyoaktivite, konsantrasyon vb.), kullanılan dönüşüm mekanizması (elektrik, optik, manyetik vb.), kullanım alanları

(iletişim, enerji, güvenlik, otomotiv, evre, sağlık, tarım vb.) ve çalıştıkları sıcaklık göz önünde bulundurulur [49].



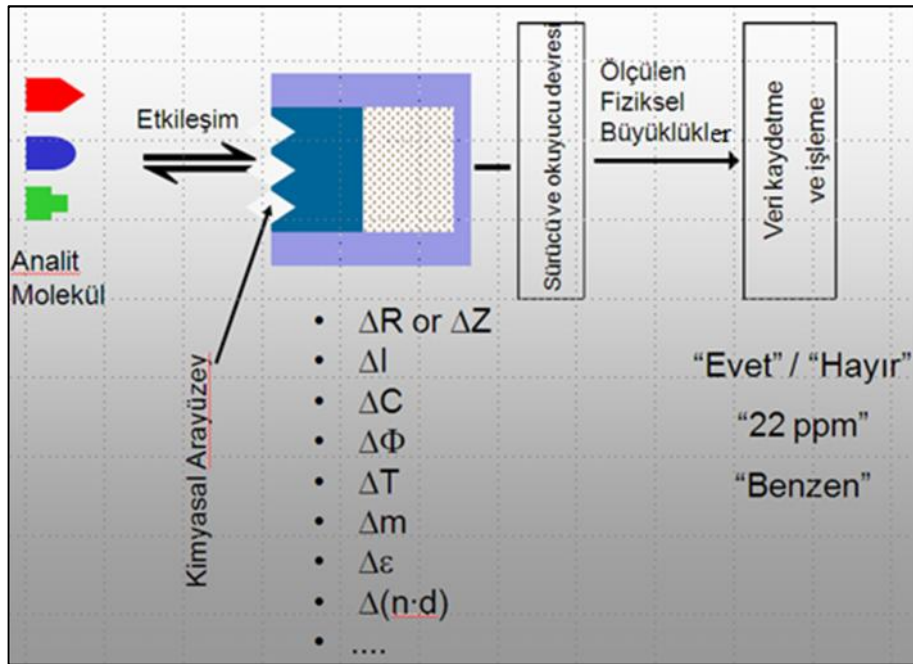
Şekil 2.1: Sensör sistemi temel bileşenleri.

2.1.1. Kimyasal Sensörler

Kimyasal sensörler Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliėi (International Union of Pure and Applied Chemistry - IUPAC) tarafından yapılan tanımlama ile “bir bileşiğin düşük konsantrasyonlu örneğinin kimyasal bilgisini analitik olarak kullanılışlı bir sinyale eviren aygıt” olarak tanımlanır [50]. Başka bir tanım ile kimyasal sensör “şpesifiğ bir örnek bileşenin konsantrasyonundan toplam bileşiim analizine uzanan bir menzilde herhangi bir kimyasal bilgiyi analitik olarak kullanılabilir bir elektriksel sinyale eviren aygıt” olarak tanımlanabilir [51]. Diğer bir tanımlama ile kimyasal sensörler ortamdaki kimyasal bilgiyi, ortamda bulunan gaz/gazların cinsini ve/veya miktarını kütle, iletkenlik, frekans, kapasite gibi fiziksel parametrelere bağlı olarak; ölçülebilir büyüklükte elektriksel sinyale dönüştüren aygıtlar olarak tanımlanabilir. Bir kimyasal sensörün anlamlı bir sensör sinyali

oluşturabilmesi için ortam ile etkileşiminin tamamen geri dönüşümlü olması beklenir.

Tüm kimyasal sensörler algılayıcı malzeme ve transduser olmak üzere en az iki temel işlevsel birim içermektedir. Algılayıcı malzemede ölçülmek istenilen hedef analit veya analitlerin taşıdığı konsantrasyon, tür, bileşen vb. kimyasal bilgi transduser tarafından kullanılabilir bir enerji türüne dönüştürülür. Algılayıcı malzeme hedef analit molekülleri ile fiziksel olarak etkileşime girebilen ve etkileşim sırasında fiziksel özelliklerinde değişimler olabilecek herhangi bir kimyasal bileşik olabilir. Kimyasal sensörler için organik veya inorganik polimerler, makromoleküller, metaller, metal oksitler, inorganik tuzlar gibi bileşikler algılayıcı malzeme olarak kullanılabilirler. Algılayıcı malzemede ölçülebilecek değişimler frekans, dielektrik sabiti, kütle, optik absorbans, kapasite, elektriksel iletkenlik, elektriksel potansiyel ve diğer nicelikler olabilir. Ölçülmek istenilen özelliklere göre farklı transduser yapıları seçilmelidir.

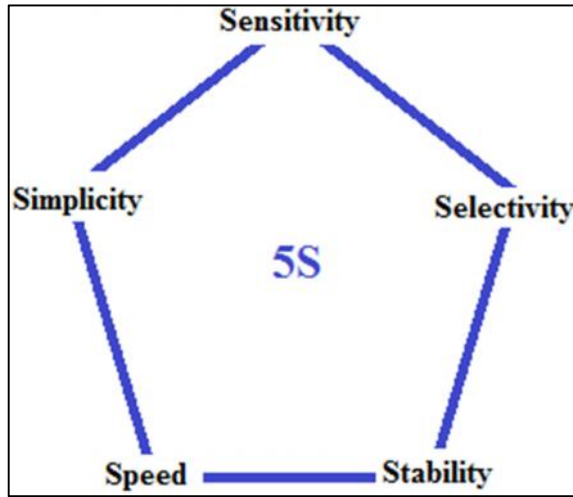


Şekil 2.1: Bir kimyasal sensör sisteminin tasviri.

Bir kimyasal bileşiğin algılama mekanizması, algılanmak istenilen analit ve analitler ile temas halindeki algılayıcı malzemenin birçok fiziksel ya da kimyasal özelliğinin değişmesi prensibine dayanır. Anlamlı bir duyarlılık ve seçicilik elde edilebilmesi, algılayıcı malzemenin seçimiyle yakından ilgilidir [52]. Algılayıcı malzemenin hedef analitlere karşı tepkisinin anlamlı ve yüksek olması, ortamda

bulunabilecek olan hedeflenmeyen analitlere karşı tepkisinin az veya hiç olmaması yani seçiciliği, transduser üzerine homojen olarak kaplanabilir olması, çeşitli uyarımlar (ısı, kimyasal vb.)’dan etkilenmemesi kararlı olması, uyarım kaldırıldığında tekrar başlangıç durumundaki değerlerine dönebilmesi yani geri dönüşümlü olması, vb. özelliklere sahip olmalıdır. Bir kimyasal sensörde bulunması gereken 5 temel özellik kimyasal sensör beğgeni olarak şekil 2-3’de verilmiştir. Bu özellikler aşağıda detaylandırılmıştır.

- Duyarlılık (Sensitivity): Sensörün hedef analitler ile etkileşimi sırasında verdiği tepkinin ölçüsüdür. Duyarlılık ne kadar yüksek ise sensörün algılayabileceği konsantrasyon değeri o kadar düşük olacaktır. Duyarlılık farklı analit konsantrasyonlarına sensörün verdiği tepkilerin değişimini gösteren analitik kalibrasyon grafiğinin eğimi olarak tanımlanabilir.
- Seçicilik (Selectivity): Sensörün, ortamda bulunan ve hedef analitlerin haricindeki diğer uyarıcılara tepkisinin çok az olması veya hiç olmaması özelliğidir. Seçilen algılayıcı malzeme ile doğrudan ilişkili bir özelliktir.



Şekil 2.3: Kimyasal sensör beşgeni.

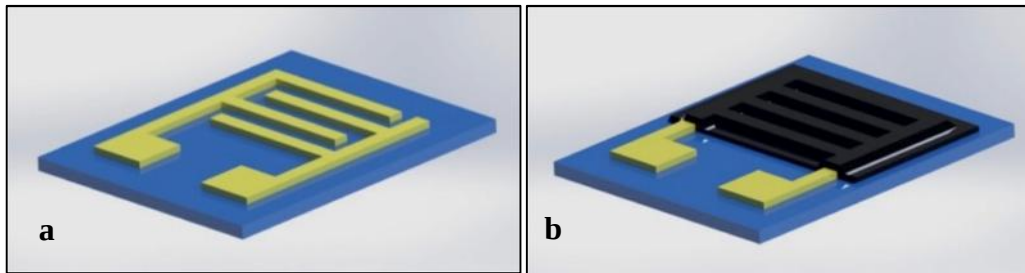
- Kararlılık (Stability): Sensörün analitlere verdiği tepkilerin zaman ile değişmemesi ve tekrarlanabilir tepkiler vermesidir. Bu özellik de seçilen algılayıcı madde ile doğrudan ilgilidir. Algılayıcı malzemenin zamanla bozulmaması, etkileşiminin kararlı olması gerekmektedir.

- Cevap Süresi (Speed): Sensörün ölçülen ortam koşullarında meydana gelebilecek bir değişimi mümkün olan en kısa sürede algılayıp anlamlandırmasıdır.
- Kullanım kolaylığı (Simplicity): Sensörün kullanımının kolay olması yani herhangi bir uzmanlık gerektirmemesi, üretiminin kolaylığı ve maliyetinin düşük olması olarak tanımlanabilir.

Kimyasal sensörler genellikle kullanılan transduser türüne bağlı olarak iletkenlik, akustik ve optik esaslı olmak üzere üç başlıkta sınıflandırılmaktadır [53].

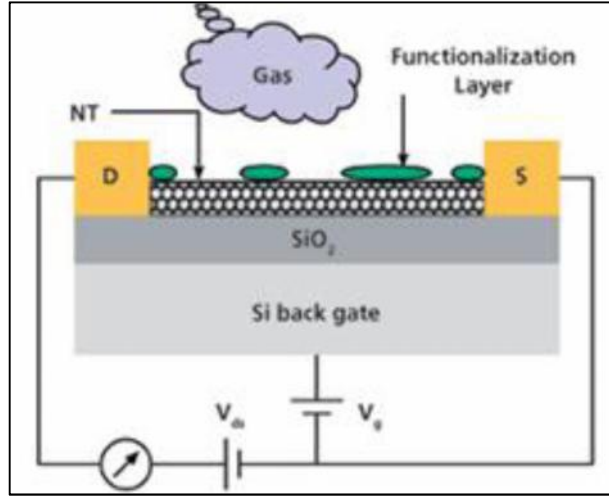
2.1.1.1. İletkenlik Esaslı Kimyasal Sensörler

Chemiresistive Gaz Sensörleri: Algılayıcı malzeme ile analitlerin etkileşimi esnasında direnç veya akım gibi elektriksel parametrelerin değişiminin izlendiği kimyasal sensör türüdür. Metaloksitler, organik moleküller, polimerler bu tür sensörlerde kullanılan en genel algılayıcı malzeme türleridir. Algılayıcı malzeme analit etkileşiminin büyüklüğü transduser yüzeyine yerleştirilen metal (altın, gümüş vb.) elektrotlar üzerinden ölçülen akım veya direnç değerleri ile belirlenir. Kullanılacak olan metal elektrotların geometrik yapısı, yönelimi, sayısı vb. özellikleri hedef uygulamaya göre belirlenir [53]. Şekil 2-4’de chemiresistive esaslı kimyasal sensörlerin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.4: İletkenlik esaslı tipik bir IDT sensör. a) IDT transduser, b) IDT sensör.

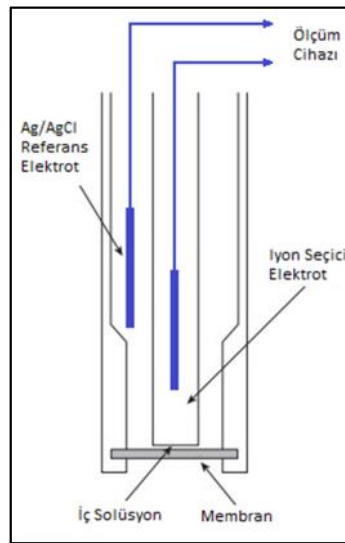
Kimyasal Alan Etkili Transistör (ChemFET): ChemFET sensörlerde algılayıcı arayüzey malzemesi kaynak (source) ve akaç (drain) arasına kaplanır. Kaynak ve akaç elektrotları sabit bir potansiyel altında tutularak analit ile algılayıcı yüzey arasındaki etkileşimden kaynaklanan elektriksel potansiyel değişimi kapı (gate) üzerinden ölçülür.



Şekil 2.5: ChemFET sensör yapısı.

ChemFET sensörler genelde silisyum tabanlı olup farklı algılayıcı arayüzey malzemelerinden oluşan çok sayıda sensör küçük bir alanda üretilebilmektedir. Şekil 2.5’de tipik bir ChemFET sensör yapısı gösterilmiştir [54].

Potansiyometrik Gaz Sensörleri: Yapısında referans ve çalışma elektrodu bulunan bu tür sensörler bir gaz geçirgen membran üzerinden gelen analitlerin algılayıcı malzeme ile etkileşimi sırasında değişen referans ve çalışma elektrotları arasındaki elektriksel potansiyelin ölçümü esasına dayanır. Genellikle hava kalitesi ölçümleri ve egzoz emisyon ölçümlerinde kullanılmaktadır [53]. Şekil 2.6’da bir potansiyometrik sensör yapısı gösterilmiştir.

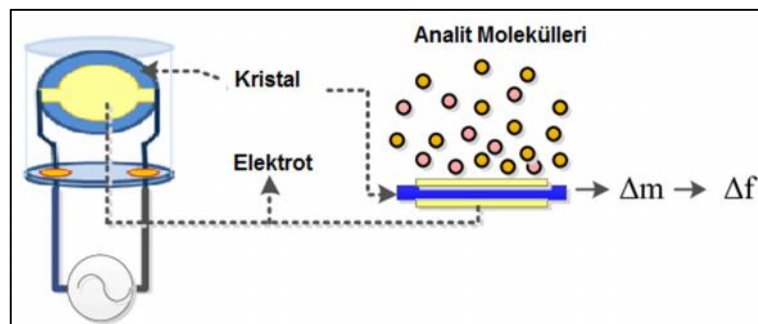


Şekil 2.6: Potansiyometrik sensör şeması.

2.1.1.2. Akustik Temelli Gaz Sensörleri

Sensör uygulamalarında kullanılan akustik dalgalar yüzeylerinden birine veya her ikisine de metal elektrot kaplanmış piezo elektrik malzemedan üretilen yapılardır. Yüzey Akustik Dalgaları (SAW-Surface Acoustic Waves) ve Bulk Akustik Dalgaları (BAW-Bulk Acoustic Waves) olmak üzere iki ana gruba ayrılırlar. Bu yapılarda oluşturulan akustik dalgalar piezoelektrik malzemenin bir yüzeyi tarafından klavuzlanarak ya da piezoelektrik malzemenin alt ve üst yüzeylerinden ardışık yansımalar ile ilerlerler. Piezoelektrik malzemenin kalınlığı, kristal yönelimi ve transduserin geometrisi oluşturulacak dalganın tipi ve devrenin rezonans frekansını belirleyen en önemli faktörlerdir. Sensör uygulamalarında algılayıcı malzeme ile analitin etkileşmesi sonucu akustik dalgaların frekansındaki değişimden yola çıkılarak analit veya analitler hakkında bilgiye ulaşılır. QCM ve SAW sensörler akustik temelli sensörler içerisinde en fazla kullanılanlarıdır.

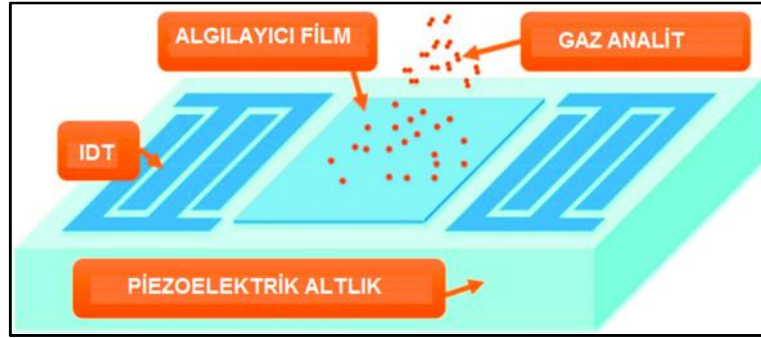
QCM her iki yüzeyinde simetrik olarak metal elektrotlar bulunan piezoelektrik bir malzemedan üretilir. Metal elektrotlara alternatif (AC) bir gerilim uygulandığında piezoelektrik malzeme içerisinde oluşan zorlanmalar (strains) sonucunda akustik dalgalar meydana gelir. Algılayıcı malzeme bu metal elektrotlara kaplanarak QCM sensör elde edilir. Algılayıcı malzeme ile analit etkileşimi QCM sensörün salınım frekansında meydana gelen değişim sensör sinyali olarak ölçülür. QCM sensörün şematik gösterimi Şekil 2.7’da verilmiştir [55].



Şekil 2.7: QCM sensörün şematik gösterimi.

SAW tabanlı transduserler; her iki ucunda IDT bulunan ve akustik dalganın piezoelektrik malzeme yüzeyinden iletilmesi temeline dayanan bir transduser türüdür. SAW’un verici elektrotuna bir elektrikselsinyal uygulandığından mekanik bir Rayleigh yüzey dalgası oluşturulur. Bu dalga alıcıya geldiğinde tekrar elektrik

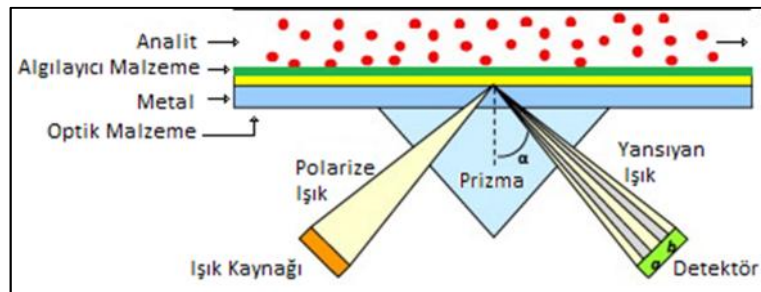
sinyale dönüştürülür. Alıcı verici arasına kaplanan algılayıcı malzeme analit ile etkileştiğinde Rayleigh dalgasının hızında bir değişim meydana gelir. Hızdaki bu değişim, SAW'un rezonans frekansında bir değişime neden olur. Bu frekans değişimleri sensör sinyali olarak ölçülür. SAW sensörün şematik gösterimi Şekil 2.8'de verilmiştir [56].



Şekil 2.8: SAW sensörün şematik gösterimi.

2.1.1.3. Optik Gaz Sensörleri

Algılayıcı malzeme analit etkileşimi esnasında yüzeye gönderilen ve dalga boyu bilinen ışık hüzmelerinin saçılma açılarındaki değişim veya kırılmalarındaki değişimin ölçülmesi esasına dayanır. Yüzey plazmon rezonans (SPR- Surface Plasmon Resonance) sensörleri en bilinenidir. SPR'da iki optik malzeme arasına iletken bir algılayıcı malzeme ince film şeklinde kaplanır. Yüzeye değişik açılarda polarize bir ışık demeti gönderilerek yansıyan ışığın şiddeti izlenir. Işık şiddetindeki azalmadan yola çıkılarak sensör tepkileri belirlenir. Şekil 2.9'da tipik bir SPR sensör yapısı gösterilmiştir.



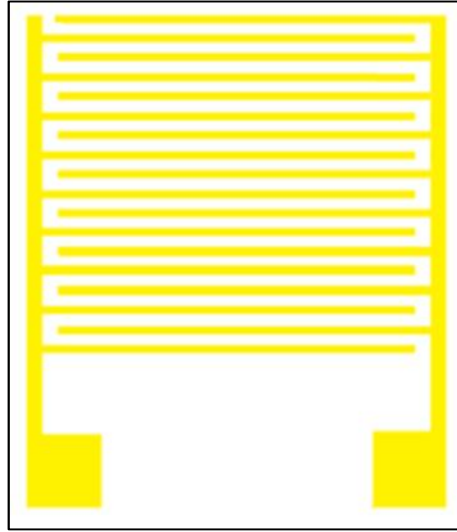
Şekil 2.9: SPR sensörün şematik gösterimi.

2.1.2. IDT Sensörler

2.1.2.3. IDT Sensörlerin Çalışma Prensibi

Malzemelerin elektriksel iletkenliklerini belirlemek için malzemenin iletkenlik değerine bağlı olarak farklı ölçme teknikleri kullanılmaktadır. IDT algılayıcı malzemenin elektriksel özelliklerindeki değişimlerinden biri olan iletkenliğindeki değişimin ölçülmesi esasına dayanan ve sensör sistemlerinde yaygın olarak kullanılan bir transduser tipidir. IDT bir altlık üzerinde iç içe geçmiş parmak şeklinde karşılıklı iki elektrottan oluşur.

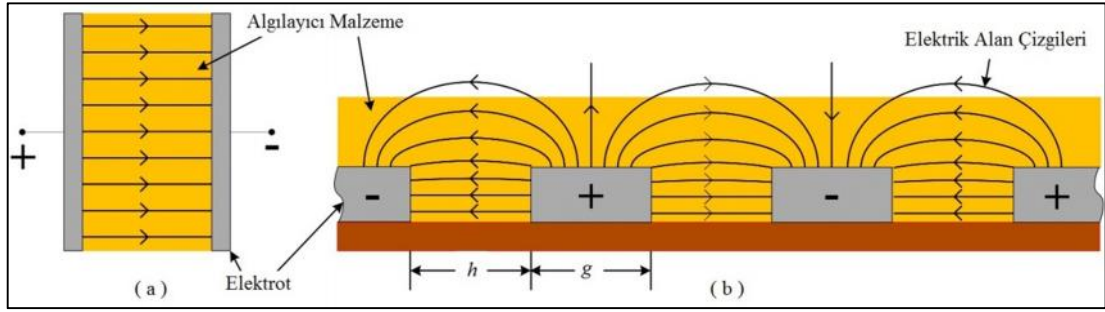
IDT üzerine algılayıcı malzemenin kaplanması ile elde edilen IDT sensörlerde gaz moleküllerinin algılayıcı malzeme ile etkileşimi sırasında başka bir deyişle algılayıcı malzeme tarafından adsorplanması durumunda algılayıcı malzemenin iletkenlik, direnç, kapasite gibi fiziksel parametrelerinde değişimler meydana gelir. Bu değişimler ölçülerek sensörün ilgili analitlere karşı verdiği tepkiler bulunabilir. Şekil 2.10'da IDT'nin şematik görüntüsü verilmektedir.



Şekil 2.10: IDT şematik gösterimi.

IDT transduser üzerine algılayıcı bir malzeme kaplandığında bir kapasitör formuna dönüşür. Bir IDT sensörün çalışma prensibi iki paralel plakadan oluşan kapasitörün elektrodinamik davranışına bağlıdır. Elektrotlara AC bir gerilim uygulandığında bu elektrotlar arasında bir elektrik alan meydana getirilir. Oluşturulan bu elektrik alan algılayıcı malzeme içerisine nüfuz ederek sensörün impedansını değiştirir. Şekil

2.11’de iki paralel plakadan oluşan kapasitör ve IDT sensörün elektrik alan konfigürasyonları gösterilmiştir [57]. Sensör davranışının kapasitans gibi olmasının nedeni kapasitif reaktansın algılayıcı malzeme ile doğrudan ilişkili olmasıdır. Bu nedenle analit ile algılayıcı malzeme etkileştiğinde IDT’nin dielektrik sabiti değişecektir yani sensörün kapasitif reaktansı değişmiş olacaktır.



Şekil 2.2: Elektrik alan a) Paralel plakalı kapasitörde, b) Düzlemsel IDT sensörde.

2.1.2.4. IDT Sensörlerin Elektriksel Eşdeğer Devresi

Şekil 2-12a’da bir IDT transduserin düzlemsel yapısının configürasyonu gösterilmiştir [57]. Analit ortamında ve yüzeyi algılayıcı malzeme kaplanmış olan IDT sensörün eşdeğer devresi Şekil 2-12b’de gösterilmiştir. Burada algılayıcı malzemenin direnci R_s , paralel bağlı IDT’nin toplam kapasitansı “ C_{IDT} ” ve “ R_k ” kontak direncidir. “ σ_s ” algılayıcı malzemenin iletkenliği ve “ K_{IDT} ” sabittir. Buradan hareketle aşağıdaki ifadeler yazılabilir [58].

$$R_s = \frac{K_{IDT}}{\sigma_s} \quad (2.1)$$

burada “ N ” parmak sayısı ve “ l ” parmak uzunluğu olmak üzere K_{IDT} sabiti ;

$$K_{IDT} = \frac{2}{(N-1)l} \cdot \frac{K(k)}{K(\sqrt{1-k^2})} \quad (2.2)$$

“ h ” elektrot genişliği ve “ g ” elektrotlar arası mesafe olmak üzere “ $K(k)$ ” birinci tür komple eliptik integrali;

$$K(k) = \int_0^1 \frac{1}{\sqrt{(1-t^2)(1-k^2t^2)}} dt \quad (2.3)$$

ve;

$$k = \cos\left(\frac{\pi}{2} \frac{h}{h+g}\right) \quad (2.4)$$

veya;

$$k = \cos\left(\frac{\pi h}{\lambda}\right) \quad (2.5)$$

şeklindedir ve burada “ λ ” özel bir dalgaboyudur ve $\lambda=2(h+g)$ şeklinde tanımlanır [59-60]. İki elektrot arasındaki doğrusal kapasitif kapling “ C_{IDT} ” ile tanımlanır ve aşağıdaki şekilde ifade edilir [61]:

$$C_{IDT} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_s}{K_{IDT}} \quad (2.6)$$

burada “ ϵ_0 ” absolut ve “ ϵ_s ” algılayıcı malzemenin relatif dielektrik sabitidir. Şekil 2-12c’de verilen toplam empedans;

$$Z_T = 2R_k + Z_p \quad (2.7)$$

şeklinde yazılabilir. Burada Z_p

$$Z_p = \frac{Z_2}{1 + \frac{Z_1}{Z_2}} = \frac{Z_2}{1 + 2\pi f C_{IDT} Z_2} \quad (2.8)$$

Şekil 2-12c’den Z_1 ve Z_2 için;

$$Z_1 = \frac{1}{2\pi f C_{IDT}} \quad (2.9)$$

$$Z_2 = \frac{1 + \pi f R_s C_{IDT}}{\pi f C_{IDT}} \quad (2.10)$$

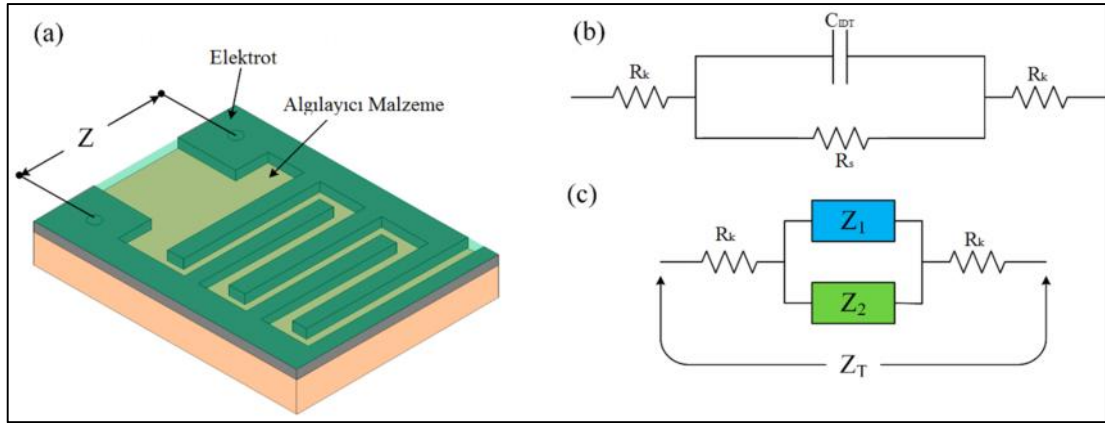
ifadeleri yazılabilir. Burada “ f ” sinyalin frekansıdır. Düşük frekanslarda yani $Z_p \approx Z_2$ olduğu durumda denklem 2.8’den

$$Z_p \approx \frac{1 + \pi f R_s C_{IDT}}{\pi f C_{IDT}} \quad (2.11)$$

yüksek frekanslarda yani $Z_2 = R_s$ olduğu durumlarda denklem 2.8'den

$$Z_p = \frac{R_s}{1 + 2\pi f C_{IDT} R_s} \quad (2.12)$$

ifadeleri elde edilir.



Şekil 2.12: a) IDT b) IDT eşdeğer devresi, c) IDT eşdeğer devresi empedansları [57].

IDT sensörlerde ftalosiyanın ve oksim molekülleri gibi yüksek dirençli organik malzemelerin algılayıcı malzeme olarak kullanılması durumunda iletkenliğin, hassas bir şekilde ölçülebilmesi için elektrotlar arasındaki mesafe ve elektrotların geometrisi kritik öneme sahiptir [62]. Elektrotlar arasındaki mesafe minimuma, parmakların sayısı ve parmakların üst üste binme uzunluğu maksimuma çıkarılarak ölçülecek iletkenlik değeri büyük oranda yükseltilebilir. Bu sayede ölçülebilir bir akım değeri elde edebilmek için uygulanması gereken yüksek gerilimlerin sakıncası ortadan kaldırılabilir. IDT kullanarak algılayıcı malzeme ve analitlere verdiği cevaba bağlı olarak hem yüzey iletkenliği, hem de hacimsel (bulk) iletkenliği ölçülebilir. Algılayıcı malzemenin hacimsel iletkenliği σ ,

$$\pm = \frac{J}{E} = \frac{I/A}{\left(\frac{V}{d}\right)} = \frac{I \cdot d}{V(2n-1)lh} \quad (2.13)$$

eşitliği ile hesaplanabilir. Burada “ J ” akım yoğunluğu, “ E ” elektrik alan, “ l ” ölçülen akım, “ A ” elektrotların yanal alanlarının toplamı, “ V ” uygulanan gerilim değeri, “ d ” elektrotlar arasındaki mesafe, “ l ” elektrotların örtüşme uzunluğu, “ h ” de elektrotların kalınlığıdır.

Algılayıcı malzemenin elektrotlar arasındaki kanalları dolduracak kadar kalın olması durumunda “ A ”, elektrotlar arasındaki kanalların sayısının $(2n-1)$, elektrotların örtüşme uzunluğu “ l ”, ve elektrotların kalınlığı “ h ” ile çarpımına eşit olacaktır. Algılayıcı malzeme film kalınlığının küçük olması durumunda “ h ” değeri ölçülen filmin kalınlığı olacaktır. Eğer film yeterince ince ise yüzey iletkenliği σ_s ,

$$\sigma_s = \frac{I.d}{(2n-1)l} \quad (2.14)$$

eşitliği yardımı ile bulunur. Film kalınlığının elektrot kalınlığından küçük olması durumunda film kalınlığına bağlı ölçümlere bakarak iletkenliğin yüzey iletkenliği mi yoksa bulk iletkenliği mi olduğu ayırt edilebilir.

Ortamdaki gaz moleküllerinin film tarafından adsorplanması sonucu filmin iletkenliğindeki değişim direkt olarak adsorplanan gaz moleküllerinin sayısı N ile orantılıdır. Bu durum matematiksel olarak

$$d\sigma \propto dN = p(N_0 - N)dt + p'Ndt \quad (2.15)$$

şeklinde ifade edilebilir. Eşitlik 2.15’de N_0 yüzeydeki moleküllerinin sayısı, “ p ” gaz moleküllerinin birim zamanda adsorplanma ihtimali, “ p' ” ise birim zamanda gaz moleküllerinin desorpsiyon ihtimalidir. Eşitlik 2.15’den adsorpsiyon için

$$\sigma = \sigma_0 \{1 - \exp(-t/\tau)\} \quad (2.16)$$

geri dönüşüm (recovery) için ise

$$\pm = \pm_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (2.17)$$

denklemleri bulunabilir.

2.1.2.5. IDT Üretimi

IDT'lerin üretimi genellikle litografi tekniğine dayanır. Bu tekniğin kullanılmasıyla IDT üretimi için izlenecek yollar sırasıyla aşağıda detaylı olarak verilmiştir. Şekil 2-13'de şematik olarak da gösterilmektedir [63].

Altlık Malzemesi: Altlık malzemesi olarak genelde cam, quartz veya silisyum plakalar kullanılır. Altlık malzemenin seçilmesinde, malzemenin ısı ve kimyasal işlemlere dayanıklı ayrıca elektriksel özellikleri bakımından yalıtkan olması son derece önemlidir. Altlık malzemesi öncelikle deiyonize su ile sonrasında sodyum bikromat ile yıkanır. Ardından tekrar deiyonize su ile durulanıp aseton banyosunda bekletilir. Son olarak tekrar deiyonize su ile durulanarak etüvde kurutulur.

Metal Kaplama: Altlık malzemesinin temizlenmesi işleminden sonra vakum kaplama ünitesine tek yüzü kaplanacak şekilde yerleştirilerek yüksek saflıkta önce altının yüzeye tutunmasını sağlamak için krom arkasından ise altın kaplanır. Kaplamada krom ve altının aşındırma işlemini kolaylaştıracak kadar ince olmasına dikkat edilmelidir.

Fotorezist Kaplama: Altının kaplama işleminden sonra metal yüzeye sarı ışıklı temiz bir ortamda genellikle spin kaplama yöntemi ile yüzeye ışığa pozitif direnç gösteren fotorezist kaplanır. Kaplama işleminden sonra numune etüvde yaklaşık 80 °C sıcaklıkta kurutulur.

Pozlama ve Banyo: Pozlama işleminde en kritik nokta, maske ile taban malzemesi arasında herhangi bir boşluk kalmamasıdır. Aksi durumda küçük boşluklar kırılma olayından dolayı, daha geniş alanların pozlanmasına neden olur. Bu durumda maske dışındaki bu bölgelerin metalize olmasına ve elektrotlar arasında kısa devreler oluşmasına sebep olur. Ayrıca bu işlem için önemli diğer bir husus ise kullanılan ışık kaynağının ışıma süresi ve şiddetidir. Fotorezist kaplı numune üzerine IDT maskesi yerleştirilerek UV ışık altında pozlama işlemi gerçekleştirilir.

Pozlama işlemi bittikten sonra, ışığın etkisiyle IDT elektrotlarının üstündeki bozulmuş fotorezist bölgeleri NaOH çözeltisinde banyolama işlemine tabii tutularak temizlenip yüzey üzerinde IDT yapısı ortaya çıkarılır. Banyolama işleminde süre kritik öneme sahiptir. Banyolama süresinin az olması fotorezistin yüzeyden temizlenmesini zorlaştırır, fazla olması ise IDT yapının elektrotları üzerindeki sağlam fotorezistin bozulmasına sebep olur. Banyo işlemi biten numunenin metal

aşındırma işlemine hazır hale getirilmesi için deiyonize su ile yıkanması ve ardından da kurutulması gerekir.



Şekil 2.13: IDT üretim aşamaları.

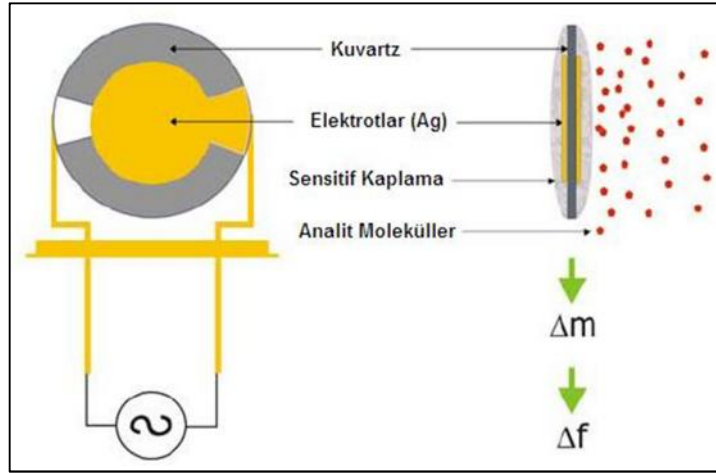
Metal Aşındırma: Bu kısımda lamın üzerindeki IDT yapısının, elektrotları üstündeki bozulmamış fotoreziste zarar verilmeden aşındırma işleminin kontrollü bir şekilde gerçekleştirilmesi önemlidir. Bu nedenle ilk olarak IDT yapının haricinde kalan altın kaplı bölge özel bir altın aşındırma çözeltisiyle temizlenir. Temizlenen altının altında kalan krom tabakalı lam numune, içerisinde HCl bulunan bir kaba konulup ısıtılarak krom tabakası yüzeyden kaldırılır. Sonrasında IDT yapının elektrotları üzerindeki bozulmamış fotorezist asetonla temizlenip deiyonize sudan geçirilir. Etüvde kurutularak IDT yapısı elde edilir [63]. Elde edilen IDT yapıları mikroskop altında elektrotlarına bakılarak yapının kullanılabilir ve kısa devresinin olup olmadığı görülebilir.

2.1.3. QCM Sensörler

Quartz Crystal Resonator (QCR) veya Quartz Crystal Microbalance (QCM) olarak da bilinen kalınlık makaslama mod (TSM-Thickness Shear Mode) aygıt yüzeylerinde simetrik olarak oluşturulmuş metal elektrotlar bulunan piezoelektrik bir malzemeden oluşur. Metal elektrotlara alternatif (AC) bir gerilim uygulandığında piezoelektrik malzeme içerisinde meydana gelen zorlanmalar (strains) sonucunda da akustik dalgalar oluşur.

2.1.3.3. QCM Gaz Sensörlerin Çalışma Prensibi

QCR elektriksel enerjiyi mekanik enerjiye dönüştüren bir transduserdir [64]. QCM olarak da bilinen bir kalınlık makaslama mod QCR her iki yüzeyinde dairesel elektrotlar bulunan AT-kesimli ince bir quartz malzemeden oluşur. Şekil 2.14’de QCM sensörün yapısı gösterilmiştir.

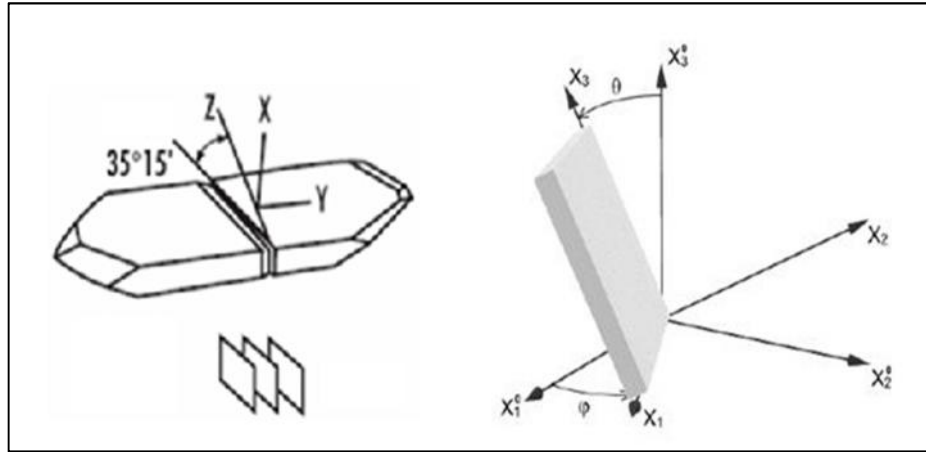


Şekil 2.14: QCM sensör yapısı ve çalışma prensibi.

QCM’de metal elektrotlara AC gerilim uygulandığında kuartzın piezoelektrik özelliği ve kristal yöneliminden dolayı metal elektrotlar arasındaki bölgede kuartzın kalınlığı boyunca makaslama dalgaları oluşur. AC gerilim kaynağının frekansı kuartzın mekaniksel rezonans frekansına eşit olduğunda kuartzda oluşan akustik dalganın genliği en yüksek değerine ulaşır. Bir kuartz malzeme üç boyutlu uzayda x, y, z eksenlerinin her birinde boyuna (longitudinal, extensional), yanıl (lateral, flexural ve shear) ve burulma (twist) olmak üzere üç farklı şekilde titreşebilir. Kuartz

malzeme bu temel modların harmoniklerinde de titreşim yapabilir. Elektrot merkezlerinde akustik titreşimlerin genliği en yüksek değerine ulaşır ve elektrotlardan uzaklaştıkça genlik azalır [65].

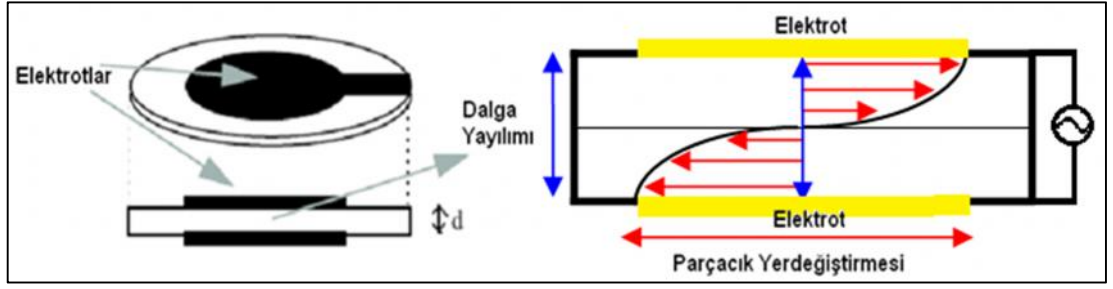
Sensör uygulamalarında genellikle QCM'in tek bir modda titreşmesi istenir. Bu nedenle diğer modların bastırılması için kuartz kristali belirli doğrultularda kesilir. Ayrıca osilatör devresi, yüzeydeki elektrotların geometrisi ve yapısı da titreşim modunu etkileyen diğer unsurlardır. QCM sensör uygulamalarında kuartzın kütleindeki değişimlere en duyarlı titreşim modu kalınlık shear moddur. Sıcaklık değişimlerine olan kararlılığı ve kütle değişimlerine olan duyarlılığın yüksekliği nedeni ile QCM gaz sensör uygulamalarında tercih edilen kristal kesim şekli ise AT ve BT kesimlerdir. Şekil 2.15'de AT kesim quartz kristal şekli gösterilmiştir. AT kesim quartz kristali; kristal kalınlığı y eksenine doğrultusunda, uzunluğu x eksenine doğrultusunda olan ve x eksenine doğrultusunda saat ibresinin tersi yönde $35^{\circ} 15'$ döndürülmüş bir tabakayı temsil etmektedir.



Şekil 2.15: AT kesim quartz kristali.

Kalınlık makaslama modunda titreşen bir QCM'de oluşan akustik dalgalar kristal yüzeyine dik doğrultuda hareket ederler. Bu dalgalar piezoelektrik kaynak teriminin uzaysal olarak değiştiği tek bölge olan elektrotlar arasındaki bölgede oluşur (Şekil 2.16). Kristaldeki parçacıkların yer değiştirmesi denklem 2.18'de verildiği gibidir.

$$U_x(y,t) = (Ae^{iky} + Be^{-iky})e^{i\omega t} \quad (2.18)$$



Şekil 2.16: QCM kristalinde parçacık yer değiştirmesi ve akustik dalgalar.

burada A ve B sabitler olup $\mu = 2\pi f$ açısal frekans ve “ k ”da dalga sayısını belirtmektedir. Kalınlık makaslama modunda titreşen bir QCM’in rezonans frekansı kuartz malzemenin boyutları ve elektrotların kalınlığı tarafından belirlenir. Dalganın üst elektrottan başladığı düşünülürse, dalga kuartz içindeki tam bir gidiş-gelişte aldığı yoldan belirlenebilir. Dalga quartz kristali geçtikten sonra alt yüzeyden π kadarlık bir faz kaymasıyla yansır. Dalga üst yüzeyden de aynı faz kayması ile yansıtacağından dolayı toplam faz kayması 2π olacaktır. Toplam faz kayması 2π ’nin tam katlarına eşit ise gelen ve yansıyan dalgalar yapıcı girişim oluşturur ve bu durumda QCM rezonanstadır [47]. Rezonans durumunda;

$$h_s = \frac{N^a}{2} \quad \text{veya} \quad (2.19a)$$

$$f = \frac{N^a}{2h_s} \quad (2.19b)$$

rezonans şartları geçerlidir. Denklem 2.19a ve 2.19b rezonans şartıdır. Burada “ h_s ” quartz malzemenin kalınlığı, “ N ” tamsayı, “ a ” shear dalganın boyu ve “ v_s ” quartz içerisindeki hızıdır. Bu hız aşağıdaki şekilde verilir.

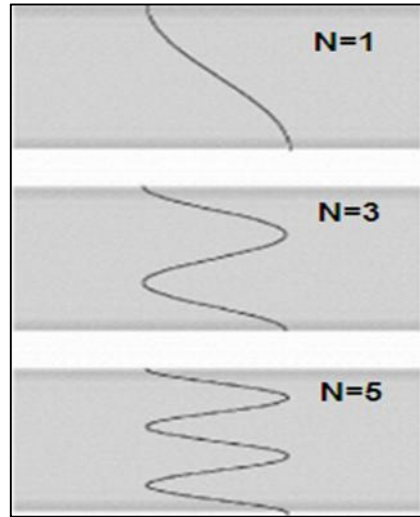
$$v_s = \left(\frac{\kappa_q}{\rho_q} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.19c)$$

burada “ κ_q ” kuartzın shear stiffnessi “ ρ_q ”da kütle yoğunluğudur. Kuartz malzemenin kalınlığı akustik dalga boyunun yarısının tam katlarına eşit olduğunda

rezonansa ulaştığı denklem 2.19a'dan açıkça görülmektedir. Denklem 2.19b'den anlaşılacağı üzere QCM “N”nin birçok değerine karşılık gelen birçok rezonans durumuna uyarılabilir. Ancak yapılan çalışmalar yüzey elektrotları ile yalnızca “N”nin tek sayı değerlerine karşılık gelen rezonans durumları elde edilebilir [66]. Bu rezonans koşulu, QCM için rezonans durumunda parçacık yer değiştirmesinin dağılımının hesaplanmasına imkan verir. QCM havada veya vakumda çalıştırıldığında, kristalin yüzeyleri gerilme tensöründen (stresten) bağımsız sınır olarak düşünülür ise kristalin alt ve üst yüzeylerinde $\partial U_x / \partial y = 0$ olmasını gerektirir. Bu sınır koşulunun denklem 2.18'e uygulanması ile shear yer değiştirme profili;

$$U_x(y, t) = U_{x0} \cos(k_N y) e^{i\omega t} \quad (2.20)$$

olarak elde edilir. Burada U_{x0} yüzeydeki parçacık yer değiştirme genliği, $k = N\pi/h$ 'dır. Şekil 2.17'de temel (N=1), üçüncü (N=3) ve beşinci (N=5) harmonikler verilmiştir. Bu modlara kalınlık makaslama modu denilmesinin nedeni shear yer değiştirmesinin quartzın kalınlığı boyunca değişmesidir.



Şekil 2.17: QCM Kristalinde akustik dalgaların harmonikleri.

2.1.3.4. QCM Gaz Sensörlerinin Kütle Duyarlılığı

QCM kristalinin yüzeyindeki parçacık yer değiştirmesinin en fazla olması kalınlık makaslama modunu yüzeydeki kütle değişimlerine oldukça duyarlı yapar.

Kristal yüzeyinde adsorplanan analitler quartz kristal yüzeyi ile birlikte uyumlu bir şekilde hareket etmeye başlar. Bu adsorpsiyondan kaynaklanan yüzeydeki kütle artışı QCM'in rezonans frekansını etkiler. Yüzeydeki kütle değişimi ile rezonans frekansındaki değişim arasındaki ilişki Rayleigh [67] prensibi kullanılarak hesaplanabilir. Rayleigh prensibi; mekanik bir sistemde rezonansın maksimum kinetik enerji U_k 'nın maksimum potansiyel enerji U_p tarafından tam olarak dengelendiği frekansta elde edilebileceğini açıklar. Quartz kristalin yüzeyinde meydana gelen kütle değişimleri kinetik enerjisini arttırırken potansiyel enerjide herhangi bir değişikliğe neden olmaz. Kalınlık makaslama modunda titreşen bir quartz rezonatörde maksimum kinetik enerji yoğunluğu parçacık hızının maksimum yer değiştirmenin ise sıfır olduğu anda elde edilir. Bu enerji;

$$U_k = \frac{\mu^2}{2} \left(\circ_s U_{x0}^2 + \circ_q \int_0^{h_s} |U_x(y)|^2 dy \right) \quad (2.21)$$

denklemden hesaplanabilir [68]. Bu denklemde $\circ_s$ yüzey üzerinde biriken alansal kütle yoğunluğunu (kütle/alan), $\circ_q$ ise quartz malzemenin hacimsel kütle yoğunluğunu (kütle/hacim) belirtir. Denklem 2.20'deki ifade denklem 2.21'de yerine konulur ise maksimum kinetik enerji yoğunluğu U_k elde edilir.

$$U_k = \frac{\mu^2 U_{x0}^2}{2} \left(\circ_s + \frac{\circ_q h_s}{2} \right) \quad (2.22)$$

Kalınlık makaslama modunda titreşen bir QCM'de maksimum potansiyel enerji yoğunluğu U_p parçacık hızının sıfır yer değiştirmenin ise maksimum olduğu durumda bulunabilir. Bu durumda maksimum potansiyel enerji yoğunluğu U_p ,

$$U_p = \frac{\ll_q k^2 U_{x0}^2}{2} \int_0^{h_s} \sin^2(ky) dy \quad (2.23a)$$

$$= \frac{\ll_q k^2 U_{x0}^2 h_s}{4} \quad (2.23b)$$

şeklinde hesaplanabilir. Rezonans frekansı μ ile yüzey kütle yoğunluğu ρ_s arasındaki ilişki, denklem 2.22 ve 2.23 kullanılarak hesaplanabilir.

$$\frac{\mu_0}{\mu} = 1 + \frac{2\rho_s}{h_s \rho_q} \quad (2.24)$$

bu denklemde μ_0 rezonatörün yüzeyinde kütle olmadığı durumdaki rezonans frekansdır ve $\mu_0 = (N_q / h_s) (\rho_q / \rho_s)^{1/2}$ değerindedir. Denklem 2.24 $\rho_s \ll h_s \rho_q$ olması durumunda aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$\frac{\Delta f}{f_0} = - \frac{\rho_s}{h_s \rho_q} \quad (2.25)$$

Bu denklemden anlaşılabacağı üzere rezonans frekansındaki değişim oranı kütle değişiminin neden olduğu kütle değişim oranına eşittir. Bu ilave kütlenin quartz kütlesine oranı %2'den küçük ise geçerlidir [69]. Denklem 2.20, 2.22 ve 2.23'den yararlanarak QCM'in rezonans frekansındaki değişim kütleyle bağlı olarak hesaplanabilir.

$$\Delta f = -C_f \Delta m \quad (2.26)$$

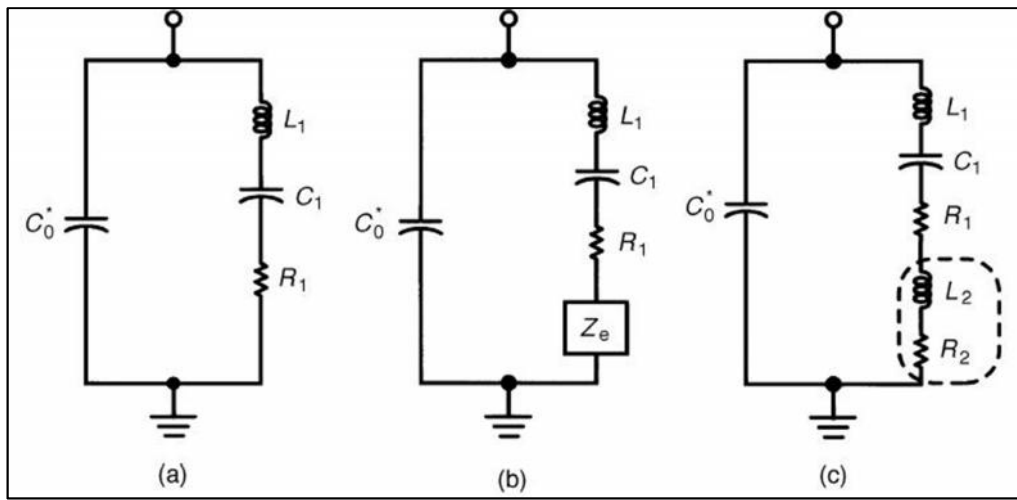
2.26 denklemi Sauerbrey eşitliği olarak bilinir. Bu eşitlikte Δm quartz yüzeyindeki kütle değişimini, C_f ise sonsuz kalınlıktaki quartz tabakasının duyarlık sabitini belirtir. Bu sabit;

$$C_f = \frac{f_0^2}{\rho_q N_{AT}} \quad (2.27)$$

şeklinde ifade edilir. Burada f_0 quartz kristalin temel rezonans frekansını, ρ_q yoğunluğudur (2649 kg/m^3), N_{AT} ise $N_{AT} = v/2 = 2h_s f_0$ değerine sahip AT kesilmiş quartz için frekans sabitidir ve quartzın kalınlığı doğrultusunda yayılan shear horizontal dalgalar için dalga hızının yarısına eşittir [70-71].

2.1.3.5. QCM Gaz Sensörlerinin Elektriksel Eşdeğer Devresi

Rezonans durumundaki QCM sensörün elektriksel özelliklerini incelemek için basit bir elektriksel eşdeğer devre ile temsil edebiliriz. Bu eşdeğer devrenin elektromanyetik bir alan tarafından sürülmek sureti ile titreşim hareketi yapan QCM sensörü temsil edebileceği Butterworth tarafından gösterilmiş ve sonrasında Van-Dyke eşdeğer devre elemanlarını QCM sensörün fiziksel özellikleri ile ilişkilendirmiştir. Böylelikle rezonans durumundaki bir QCM sensörü temsil eden Butterworth-Van Dyke elektriksel eşdeğer devresi (Şekil 2.18) ortaya çıkmıştır [72].



Şekil 2.18: a) QCM'in rezonans durumundaki eşdeğer devresi. b) ve c) Yüzeyi ince film kaplı QCM'in elektriksel eşdeğer devresi.

Şekil 2.18'de verilem eşdeğer devrenin devre elemanları Tablo 2-1'de detaylı olarak tanımlanmıştır.

Tablo 2.1: QCM elektriksel eşdeğer devre elemanlarının fiziksel karşılıkları.

ELEMAN		BİRİMİ	FİZİKSEL KARŞILIĞI
R_1	Direnç	Ohm	İç sürtünme ile kaybolan enerji
C_1	Kapasitör	Farad	QCM Kristalin hacmi, esnekliği, titreşimlere uyumluluğu
L_1	İndüktör	Henry	QCM Kristalin kütlesi
C_0^*	Kapasitör	Farad	QCM Kristalin iki elektrot arasında olmasından kaynaklanan sabit kapasite
R_2	Direnç	Ohm	Yüzeyde madde değişimi varken QCM Kristalinde meydana gelen enerji değişimi
L_2	İndüktör	Henry	Yüzeyde madde değişimi varken QCM Kristalinin kütlesindeki değişim
Z_e	İmpedans	Ohm	Yüzeyde meydana gelen kütle ve enerji değişimi

Şekil 2.18’de verilen eşdeğer devre üzerinde gösterilen seri bağlı R_1, C_1, L_1 devre elemanlarının bulunduğu kol mekanik kol, diğeri akustik kol olarak tanımlanır. Rezonansta sistemin elektriksel davranışını mekanik kol (R_1, C_1, L_1); rezonanstan uzak durumlarda ise elektriksel kol (C_0') belirler (Şekil 2.18a). Elektriksel eşdeğer devre elemanları R_1, C_1, L_1, C_0' aşağıdaki şekilde bulunabilir [68].

$$C_0' = \frac{\epsilon_{22} A}{h_s} \quad (2.28a)$$

$$C_1 = \frac{8K^2 C_0'}{(N^{\otimes})^2} \quad (2.28b)$$

$$R_1 = \frac{\eta_q}{\epsilon_q C_q} \quad (2.28c)$$

$$L_1 = \frac{1}{\mu_s^2 C_q} \quad (2.28d)$$

Burada “A” elektrotların yüzey alanını, “ h_s ” QCR’ın kalınlığını, “K” elektromekanik kuplaj katsayısını, “ ϵ_{22} ” dielektrik katsayısını, “ ϵ_q ” sertliğini, “ η_q ” viskozitesini ve “ $\mu_s = 2^{\otimes} f_s$ ” olmak üzere “ f_s ” seri rezonans frekansını göstermektedir.

Genelde QCR rezonatörün elektriksel özellikleri eşdeğer devrenin elektriksel admitansından elde edilebilir. Şekil 2.18’de gösterilen devrenin admitansı aşağıdaki şekilde verilir.;

$$Y(f) = j\omega C_0' + \frac{1}{Z_m} \quad (2.29)$$

burada Z_m mekanik kolun empedansdır ve

$$Z_m = R_q + j\mu L_q + \frac{1}{j\mu C_q} \quad (2.30)$$

olarak verilir. Seri rezonans frekansı f_s mekaniksel kolun reaktansının sıfır olduğu andaki frekans olarak tanımlanır. Yani ;

$$j\mu L_q + \frac{1}{j\mu C_q} = 0 \quad (2.31)$$

olması gerekir. $\mu = 2\pi f_s$ olduğu hatırlanırsa,

$$f_s = \frac{1}{2\pi \sqrt{L_q C_q}} \quad (2.32)$$

olarak bulunur.

QCR yüzeyinin bir algılayıcı tabaka ile kaplanması durumunda, Şekil 2.28b'deki gibi elektriksel karakteristik değişmektedir. Böyle bir durumda frekans kayması Δf_s ,

$$\Delta f_s \approx -\frac{L_2 f_s}{2L_q} = -\frac{2 f_s^2}{N \sqrt{\kappa_q}} \quad (2.33)$$

şeklinde bulunur. Bu eşitlik dikkat edilir ise Sauerbrey eşitliğidir.

2.2. Algılayıcı Arayüzey Malzemeleri

Kimyasal sensör uygulamalarında, hedef analit veya analitler için istenilen duyarlılığın ve seçiciliğin sağlanması algılayıcı malzeme ile analit arasındaki etkileşime bağlıdır. Algılayıcı malzemelerin transduser yüzeyine homojen olarak kaplanabilir olması, dış etkilere (ısı, kimyasal vb.) karşı kararlı olması (bozunmaması), dış etki ortadan kalktığında geri dönüşümlü olması (tekrar başlangıç konumuna dönmesi), seçici olması (sadece istenilen uyarıya tepki vermesi) vb. gibi özelliklere sahip olması gerekmektedir [52].

Bir kimyasal bileşiğin algılanma mekanizması, transduser ile temas halindeki algılayıcı arayüzey malzemesinin fiziksel veya kimyasal özelliklerinin değişmesi prensibine dayanır. Algılayıcı malzemenin seçilme kriterleri hedef analit veya analitlere karşı sensörün duyarlılığını ve seçiciliğini doğrudan etkileyen unsurlardır [52]. Sensörlerin duyarlılığı ve seçiciliği algılayıcı arayüzey maddelerinin transduser yüzeyine kaplama yöntemleri ile de doğrudan ilişkilidir. Seçilen algılayıcı malzeme ile analit molekülleri arasındaki etkileşimin kuvvetli olması durumunda duyarlılık ve seçicilik artarken, sensörün geri dönüşümlülüğü azalmaktadır. Bu etkileşimlerin zayıf olması durumunda, sensör iyi bir geri dönüşümlülük gösterirken, bu kez duyarlılık ve seçicilik zayıflamaktadır [73]. Bununla beraber algılayıcı maddelerin, maksimum duyarlılık ve geri dönüşümün sağlandığı sıcaklıklara ısıtılması durumunda, yapısal değişikliklere uğramaması yani kararlılık da istenilen bir özelliktir.

Kimyasal sensörlerde algılanmak istenilen analitlerin kimyasal ve fiziksel özelliklerine bağlı olarak ftalosiyanimler [7], [22], [24], [26], [27], [74] grafen ve modifiye yapıları [30], [35], [38], [44], [75], [76], metal oksitler ve nano rodler [77], [78], karbon nanotüpler [79-81], porfirinler [82], [83] düzenli polimer filmler [84-86], moleküler imprinted polimerler [87-89], makromoleküller [90-92], kendiliğinden düzenlenen tek tabakalı filmler [93-95] ve oksimler [18], [20], [23] gibi pek çok madde algılayıcı malzeme olarak kullanılmaktadır.

2.2.1. Grafen

2.2.1.1. Tarihçe

Organik kimyanın en önemli özelliklerinden birisi elektronik durumlarının hidrojen benzeri saf s ve p melezleşmeleri kullanılarak açıklanmasıdır. Birçok farklı kristal yapıya neden olan doğrusal ve kuvvetli kovalent bağlar bu melezleşmiş yörüngeler tarafından oluşturulur [96].

Karbon atomunun doğada, fulleren, karbon nanotüp, grafit ve grafen olmak üzere dört farklı allotropu bulunmaktadır. Karbon allotroplarının özellikleri Tablo 2-2’de karşılaştırmalı olarak verilmiştir [97], [98].

Tablo 2.2: Karbon allotroplarının fiziksel özellikleri.

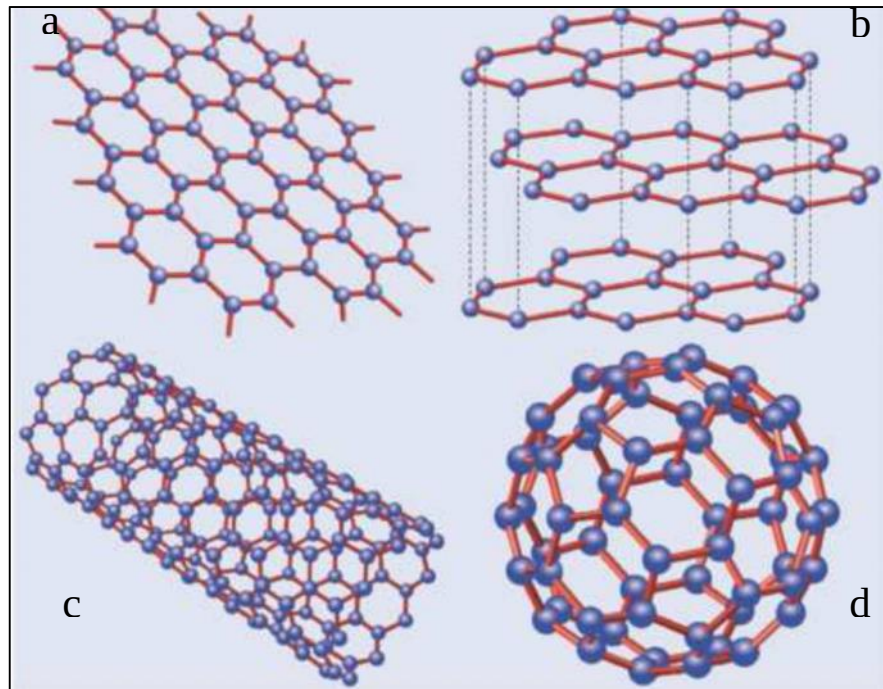
Fiziksel Özellik	Grafen	Karbon Nanotüp	Grafit	Fulleren
Yüzey alanı (m ² /g)	2630	1315	10	5
Termal iletkenlik (W/mK)	5000	>3000	3000	0,4
Mobility (cm ² /Vs)	15000 SiO üzerinde 200.000 serbest halde	100000	13000	0,56
Young modülü (TPa)	1	0,64	1,06	0,01
Optik geçirgenlik (%)	97,7	-	-	-

1950’li yıllarda Linus Pauling tarafından yapısı keşfedilen bu allotropların tamamı benzen halkalı aynı yapıya sahiptir. Pauling grafit yapıyı “Grafit bugün grafen olarak tanımladığımız dev molekül tabakalarından oluşmaktadır” şeklinde tanımlamıştır. Bu tanımdan yola çıkarak karbon atomunu allotroplarının yapı taşının grafen olduğunu söylemek yanlış olmayacaktır. Grafenin özelliklerinden yola çıkılarak bu allotropların pek çok elektronik ve yapısal özelliği bulunabilmektedir. Fakat buradaki ilginç nokta bu allotropların yapı taşı diyebileceğimiz ve pek çok özelliğini bulabilmek için kullanabileceğimiz grafenin keşfinin bu allotroplar arasında en sonuncu olmasıdır. İlk olarak Grafit 1564 yılında Petroski tarafından, 1980’li yıllarda Fullerenler, Karbon nanotüpler ise 1990’larda keşfedilmesine rağmen grafenin keşfi Andre Geim ve arkadaşları tarafından 2004 yılında bir para bandı ile grafitten tabaka soyma işlemi sırasında elde edilmiştir [33]. Karbon allotroplarının kimyasal yapılarının şematik gösterimi Şekil 2.19’da verilmiştir [99]. Bu keşfin gecikme nedenlerinden birisi olarak grafen yapısının bu kadar serbest bir şekilde oluşamayacağını düşünülmesidir. Bir diğer neden ise bir atom kalınlığında bulunan iki boyutlu tabakaların incelenebileceği düzeneklerin olmamasıdır. Grafen SiO₂ örneği üzerinde bıraktığı beklenmeyen bir optik etki nedeniyle optik mikroskop aracılığı ile gözlemlenmiştir. Bu nedenle kısıtlı üretimi kolay olan grafen için fark edilmesi çok zor olan bir yapı demek yanlış olmayacaktır [96].

2.2.1.2. Grafenin Yapısı

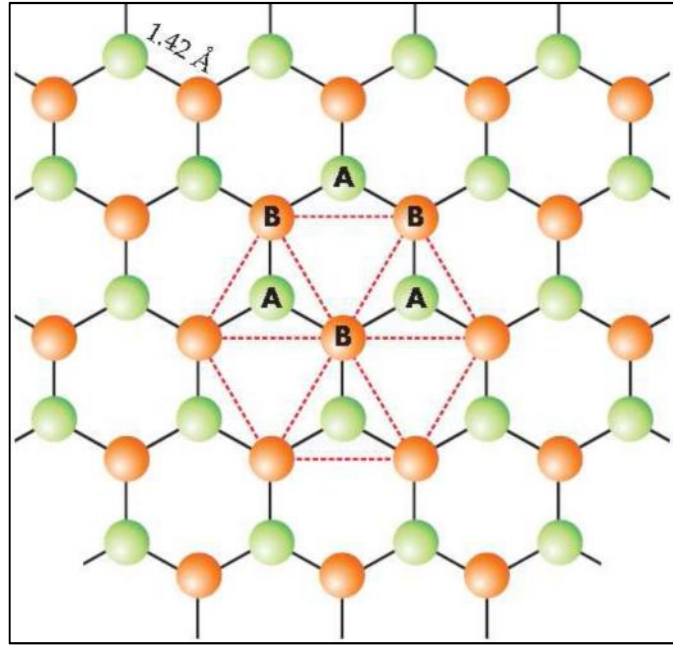
Karbon atomunun değerlik elektronlarının farklı şekillerde melezleşebilmesi ve bunun sonucu olarak farklı boyutlara sahip olabilmesinin meydana getirdiği bağ yapısındaki esneklik karbon temelli sistemlerin çok çeşitli yapılara ve fiziksel

özelliklere sahip olmasına neden olur. 2 boyutlu bir karbon allotropu olan grafen diğer allotropların yapı ve elektronik özelliklerinin anlaşılması bakımında oldukça önemli bir malzemedir. Karbon atomlarının tek katmanlı bal peteği şeklinde sıralanması sonucu ortaya çıkan grafen iki boyutlu düzlemsel yapıların ender örneklerinden birisidir. Grafen tabakasında iki karbon atomu arasındaki uzaklık 1.42 Å'dur. 2s ve 2p orbitallerinin birleşimi ile 120 derece açılı sp^2 melezleşmesi yapan karbon atomlarının boşta kalan pz orbitalleri grafenin elektronik özelliklerini belirleyerek ona oldukça sıra dışı özellikler kazandırır. Grafen herhangi bir döndürme işlemine gerek olmadan karbon nanotüpler kadar kuvvetli elektronik özelliklere sahiptir ve hacmi çok daha küçüktür. Grafen dalgalı bir yapı gösterir ve 2 boyutlu düzlemsel bir şekilde stabil durabilmesi için bir altlığa veya fonksiyonelliğe sahip olması gerekir. Kimyasal olarak çok reaktif değildir ve düzenli kristal yapı gösterir. Grafen, oda sıcaklığında 15000 cm^2/Vs mobiliteye [100] ve 5000 W/mK termal iletkenliğe sahip olup [98-99], yaklaşık 2630 m^2/g gibi geniş yüzey alanına sahiptir [101], [102]. Tek tabakalı grafen ise 1000 GPa Young modülüne, 130 GPa çekme mukavemetine, %97,7 optik geçirgenliğe ve iyi bir kimyasal dayanıma sahiptir [102], [103].



Şekil 2.3: Karbon atomu allotropları. a) Grafen, b) Grafit, c) Karbon nanotüp ve d) Fulleren.

Grafende 1s ve 2p orbitalleri arasında gerçekleşen sp^2 melezleşmesi, birbirinden 1.42 Å ayrı olan iki karbon atomu arasında σ bağı oluşmasına dolayısıyla üçgensel düzlem yapıya neden olur. Karbon allotroplarının tümünde bulunan σ bandı yapının sağlamlığının bir ölçüsüdür. Pauli ilkesine göre bu bantlar tam dolu yörüngelere sahiptir ve derin değerlik bantlarını oluştururlar. Düzlem yapıya dik ve etkilenmemiş pz orbitalleri komşu karbon atomlarıyla aralarında kovalent bağ oluşturup π^* ve π bandını meydana getirir. Her bir pz orbitalinde fazladan bir elektron olduğundan π bandı dolu iken π^* bandı tamamen boştur [96].



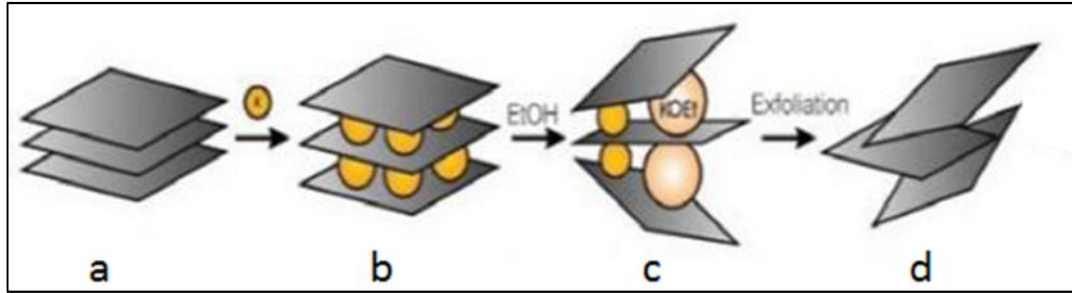
Şekil 2.4: Grafen tabakası örgü yapısı.

2.2.1.3. Grafen Üretim Yöntemleri

2004 yılında grafenin keşfinden sonra grafenin yapı ve özelliklerinin belirlenebilmesi için uygun üretim yöntemlerine ihtiyaç duyulmuştur. Günümüzde pekçok farklı üretim yöntemleri ile grafen elde edilebilmektedir [104]. Bu elde yöntemlerinden grafitin mikromekaniksel olarak tabakalarına ayrılması (mekanik exfolasyon) [33], grafenoksitin indirgenmesi [104], kimyasal buharlaştırma [105] ve epitaksiyel büyüme [106] öne çıkan elde yöntemleridir [107].

Mekanik Exfolasyon: Karbon allotroplarından biri olan grafit, paketlenmiş şekilde zayıf Van der Waals bağları ile birbirine bağlanmış olarak birarada bulunan grafen tabakalarıdır [108]. Buradan yola çıkarak arada bulunan zayıf bağların

kırılmasıyla yüksek saflıktaki grafitten grafen elde edilebilmektedir [109]. Mekanik veya kimyasal enerjiler kullanılarak bu zayıf bağları kırılabilir. 2003 yılında Viculis ve arkadaşları inert atmosferde 200° C sıcaklıkta grafit ve potasyumu belli bir stokiometrik oranda karıştırarak grafen tabakalar arasında potasyum atomlarının bulunduğu KC8 malzemesini sentezlemişlerdir. KC8 maddesi etanol ile işleme tutulduğunda potasyum ile etanol arasındaki reaksiyon sonucu grafen tabakalarının birbirinden ayrıldığı gözlenmiştir. Kullanılan üretim prosesinin şematik görünümü Şekil 2-21’de verilmiştir [110].

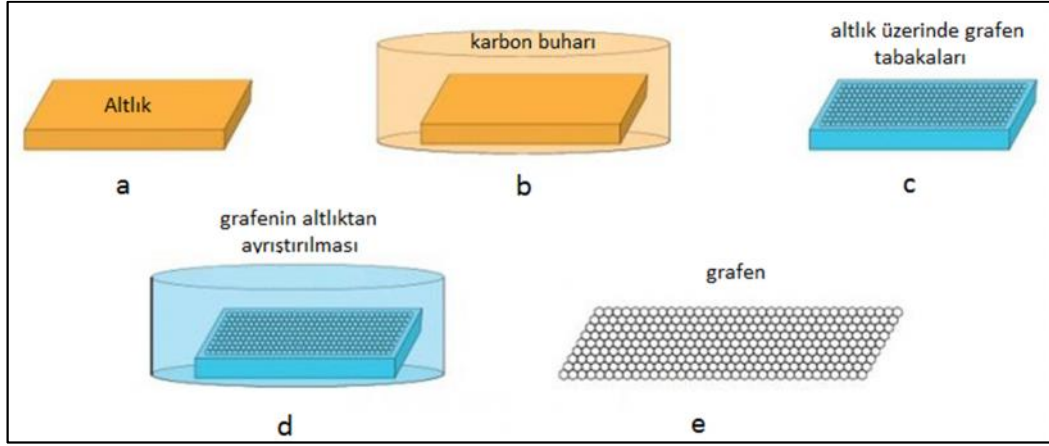


Şekil 2.5: Mekanik Exfolasyon yöntemi ile grafen eldesi. a) grafit, b) grafit arasına potasyum eklenmesi, c) etanol-potasyum reaksiyonu, d) grafen tabakaları.

Novoselev ve arkadaşları 2004 yılında pirolitik grafitten bir para bandı kullanarak monolayer grafen (birkaç katmanlı grafen) elde etmeyi başarmışlardır [33]. Her ne kadar bu yöntem ile geniş yüzey alanına sahip ve oldukça kaliteli bir monolayer grafen tabakalarının üretilmesi mümkün olsa da yüksek miktarlarda üretim için uygun bir yöntem değildir [111], [112]. Ayrıca elde edilen grafen tabakalarının yapı kusurları az olmasına rağmen tabakalarının genişliği ve kalınlığı kontrol edilememektedir [113].

Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi: Buhar fazındaki karbon atomlarının geçiş metalleri üzerinde biriktirildikten sonra yüzeyden alınması şeklindedir. Karbon kaynağı olarak molekül ağırlığı düşük olan geçiş metalleri kullanılmaktadır [107]. Grafen elde yöntemleri içerisinde her ne kadar gerekli altyapı diğer yöntemlere göre maliyetli olsa da ucuz, verimli, oldukça kaliteli ve tekrarlanabilir yöntem olarak kimyasal buhar biriktirme metodu (CVD) öne çıkmaktadır. Bu yöntem aşağıdan-yukarıya bir üretim yöntemi olup kusursuz grafen katmanları üretmek için en uygun yöntemlerden biridir. CVD yöntemi ile grafen eldesi nikel [113], paladyum [114],

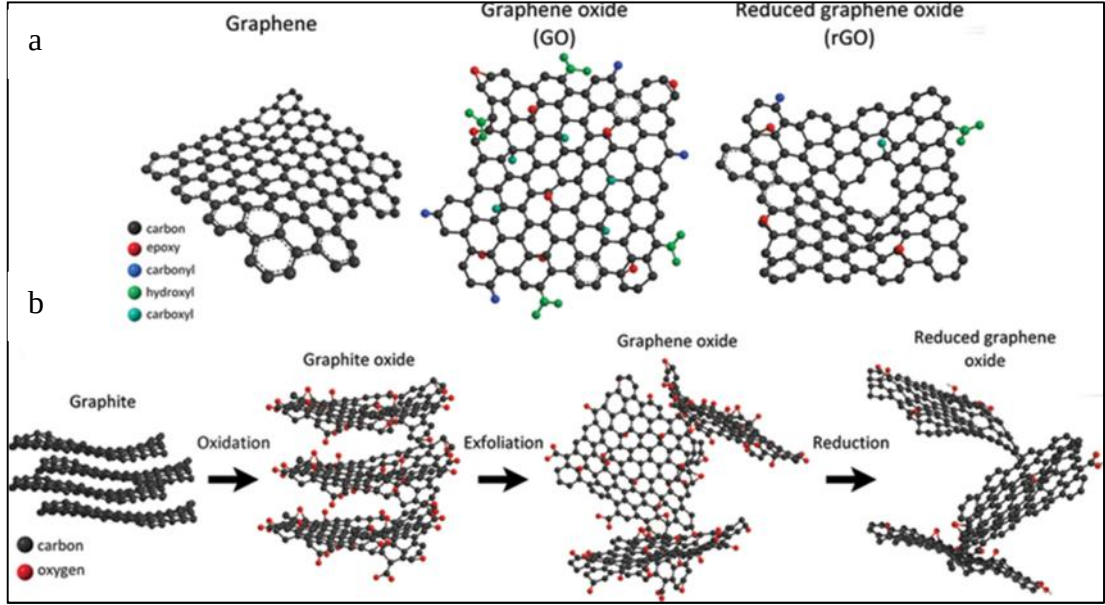
iridyum [115] ve bakır [116] gibi geçiş metalleri üzerinde biriktirme işlemi yapılarak gerçekleştirilmektedir.



Şekil 2.6: CVD yöntemi ile grafen eldesi. a) altlık malzemesi, b) altlık üzerine karbon buharı gönderilmesi, c) altlık üzerinde grafen, d) grafenin altlıktan ayrılma işlemi, e) elde edilen grafen.

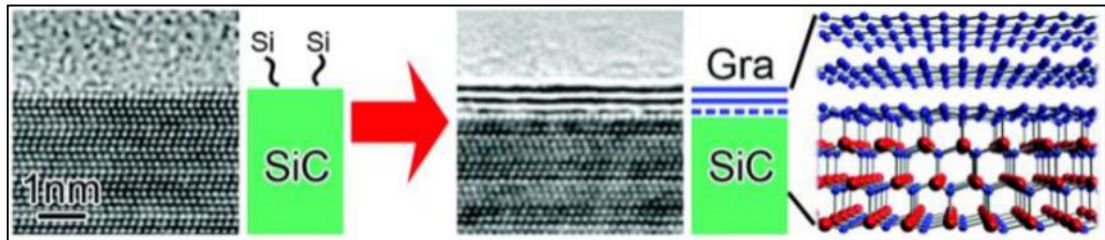
Grafen Oksitin İndirgenmesi: Grafen oksit (GO) C:O oranı 2'ye yakın olacak şekilde fonksiyonel gruplar içeren grafit tabakalarının oksitlenerek birbirinden ayrılmış tek katmanlı halidir [108]. 1859 yılında Brodie grafit tozuna derişik nitrik asit ve potasyum klorat ilave ettiğinde grafitin toplam ağırlığının arttığını tespit etmiştir. Elde ettiği yapıyı analiz ettiğinde başlangıçta %96 karbon içeren grafitin işlem sonrası yaklaşık %38'i oksijen, %2'si hidrojen ve %60'ının karbon olduğunu tespit ederek grafitin oksitlenebildiğini göstermiştir [117].

Bu yöntemde oksidasyon işlemi yapılarak grafitte fonksiyonel gruplar eklenmekte ve hidrofilik özellikli grafen oksit sentezlenmektedir. Elde edilen GO'nun indirgeyiciler [hidrazin, dimetil hidrazin, hidrokinon, sodyum borhidrür (NaBH_4), askorbik asit vb.] ile reaksiyonu sonucunda hidrofobik özellikli indirgenmiş grafen oksit (RGO) elde edilmektedir [118]. Grafitin ucuz olması, üretimin verimli olması ve üretilen grafitin hidrofilik olması nedeniyle kararlı çözeltiler hazırlanabilmesine imkan vermesi en büyük avantajlarıdır [119]. Grafen ve grafen oksite ait şematik görüntüler Şekil 2.23'de verilmiştir [120].



Şekil 2.7: a)Grafen, grafenoksit ve indirgenmiş grafen oksitin kimyasal yapılarının, b) Grafenoksitin indirgenmesi ile grafen eldesinin şematik gösterimi.

Epitaksiyel Büyütme: Bu yöntemin temeli silisyum karbür (SiC) tabakasının 2.000 °C'a kadar ısıtılması sonucunda silisyumun desorbe olması ve geride kalan karbonların epitaksiyel olarak bir araya gelip grafen yapısını oluşturmasıdır. Karbon kaynağı SiC tabakası olduğundan dolayı yeni katmanlar oluşan ilk katmanın altında oluşur ve çok katmanlı (multilayer) grafen elde edilir. Üretilen grafenin katman sayısı SiC tabakasının kalınlığına bağlıdır. Bu yöntemin dezavantajı ilk grafen katmanları oluşuktan sonra desorbe olan silisyumun ortamda bulunması ve tabakadan uzaklaşamaması nedeni ile büyümenin sonlanmasıdır. Şekil 2-24'de epitaksiyel büyütmenin şematik görüntüsü verilmiştir [107].



Şekil 2.8: Epitaksiyel grafen büyütme yöntemi.

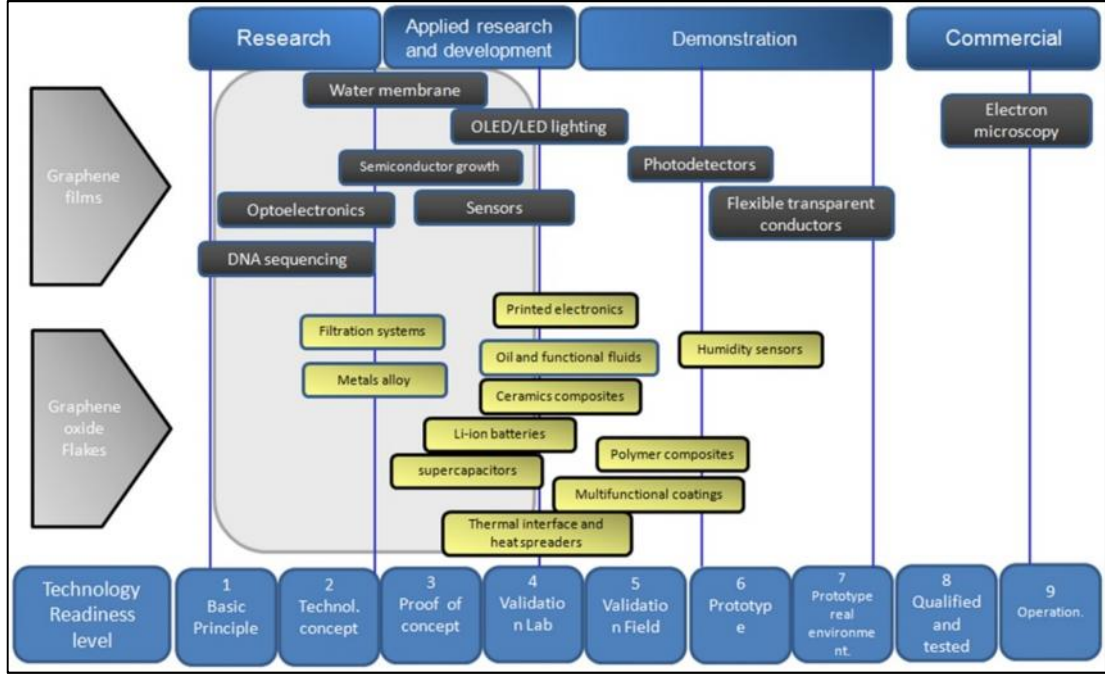
2.2.1.4. Grafenin Kullanım Alanları

Keşfedilen ilk iki boyutlu malzeme olan grafenin rulo haline getirilmiş şekli olan karbon nanotüpler ile ilgili günümüze kadar pek çok alanda yapılan çalışmaların ve elde edilen deneyimlerin grafen alanında yapılan çalışmalara adapte edilmesi sayesinde grafen teknolojisinin önümüzdeki yıllarda büyük bir atılım gerçekleştirmesi ümit edilmektedir. Gerek kolay elde edilebilirliği gerekse de elde edilme tekniklerinin kontrol edilebilirliği gibi nedenlerden dolayı önümüzdeki yıllarda grafenin nanotüp teknolojisi üzerine hâkimiyet kurması da uzak bir ihtimal değildir.

Grafenin akla gelen ilk uygulama alanı grafen kullanılarak elde edilmiş olan transistörlerdir. Grafen transistörlerin günümüzde silikondan yapılan transistörlere göre daha hızlı olacağı öngörülmektedir. Bilgisayar yongalarının daha hızlı ve enerji etkin olabilmesi için daha küçük olması gerekmektedir. Bu yongaların yapımında kullanılan silikonun ise belirli bir boyutun altında işlevini yitirdiği bilinmektedir. Grafen için bu sınır oldukça küçük olduğundan grafenden üretilen elemanlar yongalar üzerine silikondan çok daha fazla yerleştirilebileceği ön görülmektedir. Bu da işlemcilerden elde edilebilecek çok daha fazla hız anlamına gelmektedir. Grafenin dik yöndeki elektrik alana verdiği tepki nedeni ile FET (alan etkili transistör) yapımına son derece elverişli bir yapısı bulunmaktadır. 2007 yılında Andre Geim ve Kostya Novoselov grafen kullanarak tek atom kalınlığında ve 50 atom genişliğinde bir transistör geliştirmişlerdir [35]. Geliştirilen bu transistörün oda sıcaklığında çalışabilir olması başta quantum noktaları, devreler arası bağlaç aygıtlar ve mantık kapıları gibi pek çok elektronik parça için kritik öneme sahiptir. Bu yüzden Intel, IBM, Samsung gibi dünyanın önde gelen pek çok teknoloji şirketi Grafen ile ilgili araştırmaları desteklemektedirler.

Grafenin transparanlık ve elektriksel iletkenlik özellikleri güneş pilleri, dokunmatik ekranlar ve ışık panelleri gibi alanlarda kullanımı için önemli fırsatlar yaratmaktadır. Günümüzde bu alanlar ile ilgili yapılan çalışmalarda gelinen durum bir piksel çözünürlüğünde ve nanometre boyutlarında geliştirilen ekranlardır. Bu alandaki çalışmalar daha büyük boyutlarda grafen eldesine yönelmiştir. Dokunmatik ekran teknolojisinin vazgeçilmezi olan indiyum kalay oksit maddesi indiyumun doğada çok az miktarlarda bulunan bir element olması nedeni ile yerine geçebilecek malzeme arayışları içerisinde grafen önemli bir alternatif sunmaktadır. Plastiklere

grafen katkılanarak bu malzemelerin iletken olması sağlanabilmektedir. Bu özellik; ince, dayanıklı, esnek ve hafif malzemeler üretilebilmesine olanak sağlamaktadır. Hali hazırda katlanabilir ekranlar gibi şuan için uzak gelebilecek olan ihtimaller belki de yakın zamanda gerçeğe dönüşebilecektir.



Şekil 2.9: Grafenin uygulama alanları ve teknoloji olgunluk seviyesi.

Grafenin mükemmel yapısı çok düşük düzeyde kirlilikleri bile belirleyebilen aşırı hassas algılayıcıların üretimi için de uygundur. Bu tez de dâhil olmak üzere grafen keşfinden itibaren çeşitli analitleri algılamak amacı ile gaz sensör geliştirme çalışmaları hızla devam etmektedir.

Grafen, sağlam olduğu kadar iyi elektrik tutmakta ve bu özelliği onun pil teknolojisinde kullanımının da önünü açmaktadır. Günümüzdeki çalışmalar grafen kullanılarak ultrakapasitörler yapmayı amaçlamaktadırlar. Bu çalışmalar neticesinde pillerin kapasitesi ve şarj ömürlerinin artacağı ön görülmektedir. Ayrıca bu kapasitörler güneş ve rüzgâr enerjisinin depolanmasında da kullanılabilir. Grafenin kullanım alanları ve teknolojik olgunluk seviyelerini içeren görsel Şekil 2-25'de özetlenmiştir [39].

2.2.2. Ftalosiyininler

2.2.2.1. Ftalosiyinin Tarihçesi

Ftalosiyininler dört izoindolin biriminin 1,3-konumlarından azo köprüleriyle bağlanması sonucu oluşan 18 π elektronlu düzlemsel bir makro halkadır. Yapay olarak elde edilen en önemli boyar madde gruplarından biri olan ftalosiyininler adını Yunanca'da mineral yağı anlamındaki nafta ve koyu mavi anlamındaki siyanin kelimelerinin bileşiminden almıştır.

Ftalosiyininler ilk olarak 1907 yılında ftalimid ve asetikanhidrit ile o-siyanobenzamidin sentez aşamasında mavi renkte bir yan ürün olarak Braun ve Tcherniac tarafından tesadüfen bulunmuşlardır [5]. 1927 yılında piridin içinde o-dibromobenzen ve bakır (I) siyanürden, 1,2-disiyanobenzen sentezi sırasında Diesbach ve Von der Weid tarafından bakır kompleksi olarak elde edilmiştir. 1938 yılında, ftalik anhidrit ve amonyaktan ftalimid sentezi sırasında safsızlık olarak nitelendirilen maddenin demir metali ile oluşan bir ftalosiyinin kompleksi olduğu bulunmuştur [121]. 1929 yılında Linstead ve arkadaşları yaptığı çalışmalarda ftalosiyinin moleküllerinin yapısını aydınlatmışlardır [6].

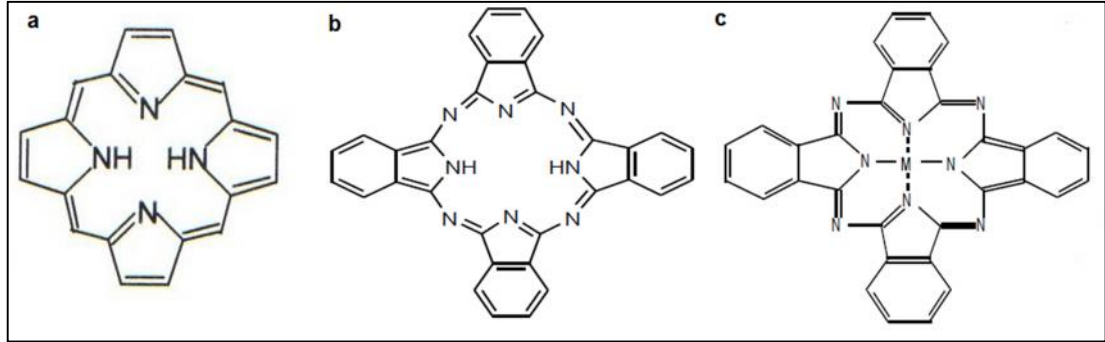
2.2.2.2. Ftalosiyininlerin Yapısı

Ftalosiyininler, molekül merkezlerine çeşitli metallerin bağlanabildiği ve benzo gruplarının periferik ve non-periferik pozisyonlarına çeşitli sübstitüentlerin bağlanması sonucu moleküle bir takım karakteristik özellikler kazandırabilen (çözünürlük, termal kararlılık, elektronik özellikler vb.) makro moleküllerdir [122].

Tamamen yapay olarak elde edilen ve tetrabenzotetraazaporfirin olarak da adlandırılabilen ftalosiyininler dört izoindolin biriminin kondenzasyon ürünü olarak ortaya çıkar. Yapısal olarak porfirinlerle benzer olmalarına rağmen dört benzo birimi ve mezo konumunda bulunan dört azot atomu nedeniyle porfirinlerden ayrılır. Porfirindeki metil grupları aza köprüleri ile yer değiştirmişlerdir [123].

Ftalosiyininlerin hemen hemen tüm metal atomları ile kompleksleri sentezlenebilir. Ftalik asit, ftalik anhidrit, ftalimid, siyanobenzamid, ftalonitril, isoiminoindolin ya da 1,2-dibromobenzen türevlerinden bir metal tuzu varlığında ve genellikle yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü içerisinde kullanılan metalin ftalosiyinin türevi elde edilir [62]. Ftalosiyininlerin merkezinde metal atomu yok ise

dihidrojenftalosiyenin (H_2Pc) veya sadece ftalosiyenin (Pc), merkezinde metal atomu var ise MPc şeklinde katyon ftalosiyaninden önce kullanılarak ifade edilirler.



Şekil 2.10: a) Porfirin, b) Metalsiz ftalosiyenin (H_2Pc), c) Metalli ftalosiyenin (MPc).

Günümüze kadar yapılan çalışmalarda çok sayıda element ftalosiyenin sentezlerinde merkez atomu olarak kullanılmıştır. Hemen hemen tüm metaller, bazı metaloidler (silisyum, germanyum, arsenik vb.), ve fosfor bir ftalosiyenin ligandı ile koordine olabilir. Kare düzlem ftalosiyaninin koordinasyon sayısı dördür. Yüksek koordinasyon sayısını tercih eden metaller ile kombinasyonu, kare tabanlı piramit veya oktahedral yapı şeklindedir. Bazı durumlarda merkez metal atomu, su, klor veya piridin gibi bir veya iki aksiyel ligantla koordine olabilir. Lantanitler ve aktinitler ile beraber, sandviç yapı bir kompleks; iki ftalosiyenin ve bir merkez metale sekiz koordine azot atomu bağlanması ile oluşur [124].

Ftalosiyenin moleküllerinin periferik konumlarına çeşitli makro halkalar, sübstituentler ve koordinasyon boşluğuna farklı metal atomları eklenerek fiziksel ve kimyasal özellikleri değiştirilebilmektedir. Ftalosiyeninler kolay kristallenmeleri ve bozunmadan süblimleşebildiklerinden dolayı çok saf olarak elde edilebilen bileşiklerdir. $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar sıcaklıklarda bozunmadan kararlı bir yapıya sahiptirler. Kuvvetli asit ve bazlara karşı dayanıklıdır. Yalnızca kuvvetli yükseltgenlerin (dikromat veya seryum tuzları) etkisiyle ftalik asit veya ftalimide parçalanarak makro halka bozunur. Reaksiyona girmemiş başlangıç maddesi ve yan ürünleri uzaklaştırmak ve dikkatli bir şekilde temizlemek, ftalosiyenin sentezinin önemli bir parçasıdır. Ayrıca sentez süresince istenmeyen metal-iyon safsızlıklarının oluşması ftalosiyaninin elektronik davranışını etkiler [125].

Ftalosiyeninler yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları ile yükseltgenip indirgenebilirler. Bu işlemler metal atomunda veya ftalosiyenin halkasında koşullara

bağlı olarak tersinir olabilir. Ftalosiyanin bileşikleri kuvvetli oksitleyici reaktif kimyasallar (nitrik asit, potasyum permanganat vb.) ile yükseltgenebilirler.

Merkezinde metal atomu bulunan ftalosiyaninler elektrovalent ve kovalent olarak sınıflandırılırlar. Genellikle alkali ve toprak alkali metalleri içeren elektrokovalent ftalosiyaninler organik çözücülerde çözünmez, vakumda altında yüksek sıcaklıklarda süblimleşmezler. Ayrıca seyreltik anorganik asitler, sulu alkol, hatta su ile işleme tabi tutulduğunda metal iyonundan ayrılıp metalsiz ftalosiyanine dönüşürler. Kovalent ftalosiyanin bileşikleri ise metal ile ftalosiyanin bileşikleri arasındaki kuvvetli bağ nedeni ile daha kararlı olup nitrik asit dışındaki anorganik asitlerle işleme tutulduğunda bozunmazlar ve organik çözücülerde çözünebilirler [126].

2.2.2.3. Kullanım Alanları

Endüstriyel alanda genellikle boyar madde ve renklendirici olarak kullanılan ftalosiyaninler son yıllarda açığa çıkan fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeni ile pek çok alanda kullanım imkanı bulmuştur. Ftalosiyaninler optik veri depolamada [127], elektrofotografide [128], nonlinear optik malzeme olarak [129], moleküler yarı iletken olarak [130], sıvı kristal olarak [131], fotodinamik kanser tedavisinde [132], yakıt hücrelerinde [133], fotoelektrokimyasal hücrelerde [134], fotovoltaiik hücrelerde [135], gaz ve sıvı sensör uygulamalarında algılayıcı olarak [7], [21-22], [24], [27] ve elektrokromik madde olarak [136] kendisine geniş bir yelpazede kullanım alanı bulmuştur.

2.3. Algılayıcı Malzeme - Gaz Etkileşmesi

Algılayıcı arayüzey malzemesi ile analit moleküllerin etkileşme türünün bilinmesi sensör tasarımı için önemlidir. Bu etkileşimler fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki grupta toplanabilir. Adsorpsiyon durumunda bu etkileşimleri fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon olarak adlandırmak mümkündür.

Fiziksel adsorpsiyon düşük aktivasyon enerjisine sahiptir ve oda sıcaklığında geri dönüşümlü olmasına rağmen seçici değildir. Adsorpsiyon ısısı düşüktür. Adsorplanan moleküller kolayca yüzeyden uzaklaştırılabilirler. Fiziksel adsorpsiyonda uygun sıcaklık ve basınç koşullarında kalınlığı adsorplanan moleküllerinin çapının birkaç katı olan adsorplanmış bir tabaka oluşur. Düşük

enerjili bir prosestir (5-12 kCal/mol, 0,217-0,521 eV) ve nispeten van der Walls etkileşimlerini kapsar.

Kimyasal adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyona göre daha fazla enerji isteyen bir prosestir. Bu proses sırasında analit molekülleri algılayıcı arayüzey malzemesi ile reaksiyona girerek yeni bağlar oluşturabilir. Bu durumda algılayıcı arayüzey malzemesi orijinal özelliklerini kaybeder. Adsorpsiyon ısısı fiziksel adsorpsiyona göre daha büyüktür.

Absorpsiyon olayında absorplanan madde ile algılayıcı kimyasal arayüzey malzemesi moleküler düzeyde karışır. Başka bir deyişle absorplanan moleküller arayüzey malzemesi içerisinde çözünürler. Absorpsiyon etkileşimleri adsorpsiyon etkileşimlerinde olduğu gibi sadece yüzeydeki aktif adsorpsiyon merkezleri ile sınırlı değildir.

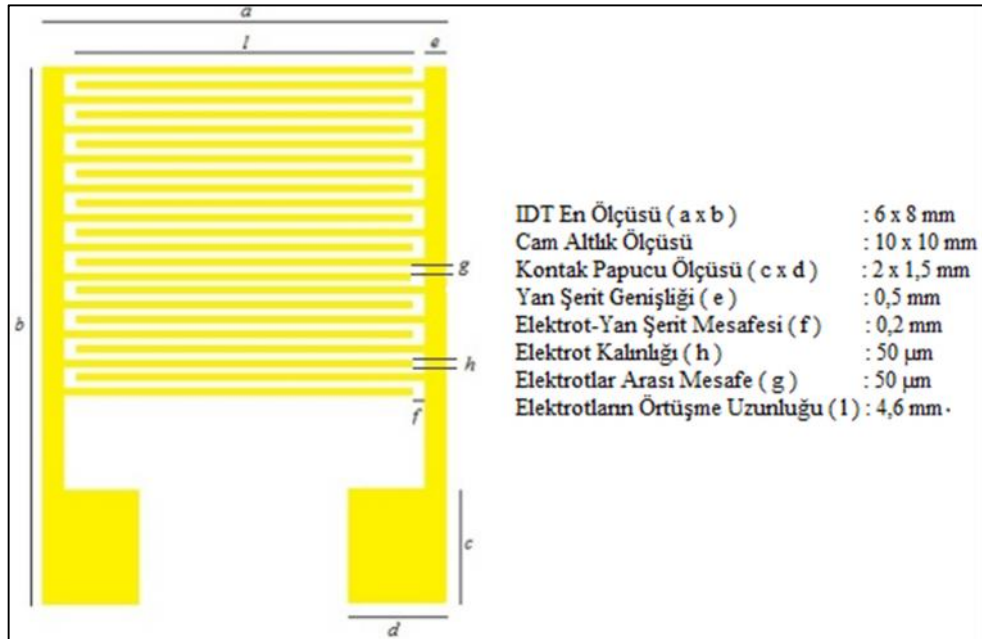
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu kısımda tez kapsamında kullanılan transduserler, algılayıcı yüzey malzemelerinin hazırlanması, kristal yüzeylerine kaplama prosedürü, kaplama sonucunda elde edilen sensörlerin karakterizasyonunda kullanılan ölçüm sistemi, test hücresi ve ölçüm prosedürü ile ilgili bilgiler yer almaktadır.

3.1. Transduserler

3.1.1. IDT Kristaller

Tez çalışması kapsamında transduser olarak kullanılan ve yapısı Şekil 3-1’de verilen inter dijiital elektrot yapıları fotolitografi yöntemi ile Okyay Enerji Arge Müh. Ltd. Şti. tarafından üretilmiştir. Cam altlık üzerine 5 nm krom ile 100 nm altın termal buharlaştırma yöntemi ile kaplanarak cam yüzeyinde altın metal film elde edilmiştir. Altın parmaklıklı yapı, metal ince filmden ıslak aşındırma yöntemi ile elde edilmiştir. İki elektrot arası mesafe ve her bir elektrodun genişliği 50 μm ’dir. Elde edilen IDT yapıları öncelikle aseton, metanol ve saf sudan geçirilerek kurutulmuş ve algılayıcı malzeme kaplamadan önce argon plazma uygulanmıştır.



Şekil 3.1: Kullanılan IDT'nin temsili çizimi ve ölçüleri.

3.1.2. QCM Kristaller

Tez çalışması kapsamında kapsamında ikinci bir algılayıcı eleman olarak 10 MHz salınım frekansına sahip her iki yüzeyinde eşit (4mm), simetrik dairesel gümüş elektrotlar bulunan AT kesim ($35^{\circ} 15'$) Kalınlık Makaslama Modunda çalışan ince piezoelektrik quartz kristallerinden oluşan QCM'ler kullanılmıştır. Kalınlık Makaslama Modunda salınan QCM'ler kristallerin yüzeyindeki kütle değişimine daha duyarlıdır. Kristallerin AT kesim olması ise sıcaklık ve nem etkisine karşı daha kararlı olmalarından kaynaklanmaktadır. Bu çalışma kapsamında kullanılan QCM kristaller Klove Electronics A.V. firmasından temin edilmiştir.

3.2. Algılayıcı Malzemeler

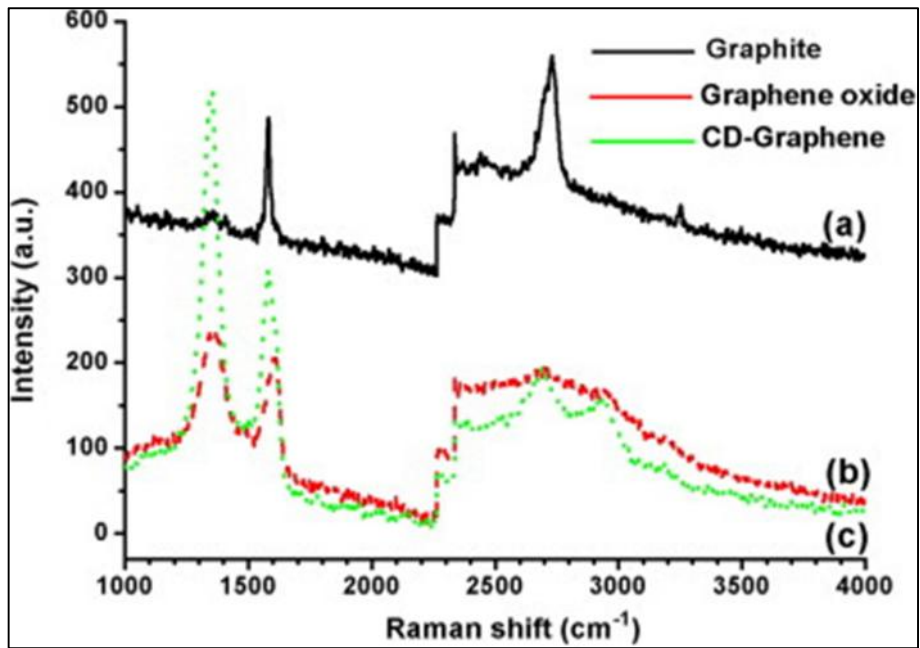
Algılayıcı kimyasal malzemeler IDT, QCM gibi kimyasal gaz sensörlerinin hedef gazlar (analitler) ile etkileştiği yüzey olması nedeniyle sensör performansı açısından çok büyük bir öneme sahiptir. Bir kimyasal sensörde algılayıcı malzemenin analit ile fiziksel etkileşiminin iyi olması (seçiciliği), ortamdan analitler uzaklaştığında etkileşimin sona ermesi yani sensörün tekrar eski haline geri dönmesi (geri dönüşümlülük), analit ve algılayıcı malzeme fiziksel etkileşim süresinin kısa olması (cevap süresi), analit ile herhangi bir kimyasal etkileşime girmemesi yani bozunmamaları (kararlı olmaları) ve kolay kaplanabilir olmaları aranan özellikleridir.

Bu çalışmada Sn Önder Metin ve arkadaşları tarafından grafen oksitin indirgenmesi yöntemi ile elde edilen Chemically Derived Graphene (CDG) ve GTÜ Kimya Bölümünden Sn. Prof. Dr. Ayşe Gül GÜREK ve çalışma arkadaşları tarafından sentezlenen 4 farklı lutesyum ftalosiyanın bileşiği ve bu lütesyum ftalosiyanın bileşiklerinin grafen ile modifiye yapıları algılayıcı malzeme olarak IDT ve QCM sensör üretiminde kullanılmıştır.

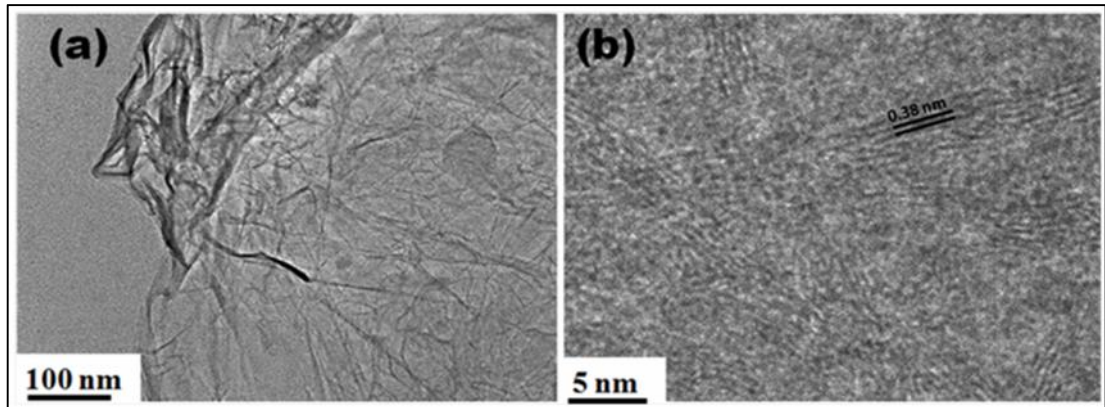
3.2.1. Grafen

Önder Metin ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada elde edilen grafen bu tez kapsamında kullanılmıştır. Bu çalışmada 500 mg toz (powder) Grafen Oksit (GO) 500 ml su içerisinde ultrasonik banyoda içerisinde parçacık kalmayacak şekilde çözünmesi sağlanmıştır. Sonrasında sulu GO dispersiyonu içerisine 5 ml Hidrazin

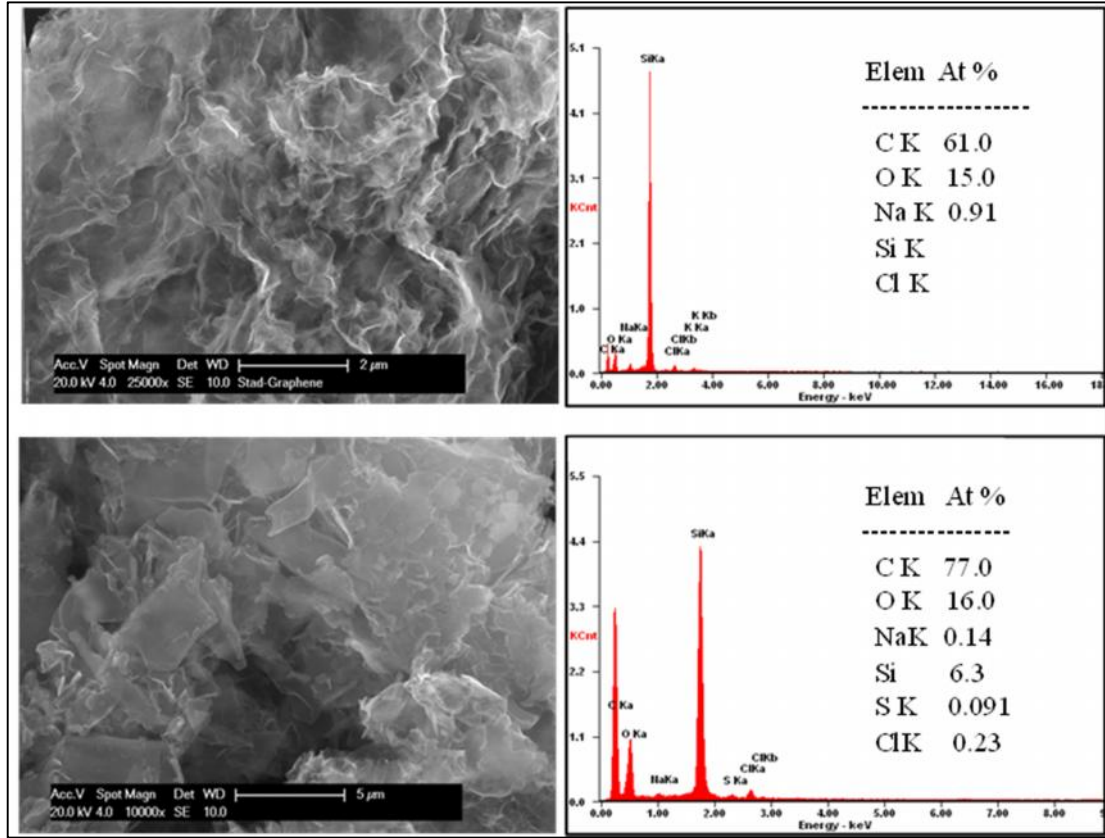
Hidrat eklenmiştir. Çözelti 100 °C’de 18 saat bekletilmiştir. Grafen Oksitin indirgenmesi nedeniyle grafen nanosheet oluşumunu gösteren siyah parçacıklar gözlenmiştir. Son olarak grafen nanosheetler sırasıyla 150 ml su ve 300 ml metanol ile 3 kez yıkanarak emme süzme yolu ile süzölmüştür. Toz örnekler Schlenk tüpünde 70 °C sıcaklıkta ve vakum altında kurutularak CDG elde edilmiştir. Elde edilen grafenin Raman spektrumu Şekil 3-2’de, tünellemeli elektron mikroskobu (TEM), yüksek çözünürlüklü tünellemeli elektron mikroskobu (HRTEM) analizleri Şekil 3-3’de ve yüzey taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılım x-ışını spektroskopisi (EDX) analizleri Şekil 3-4’de ve verilmiştir [137].



Şekil 3.2: a) Grafit tabakası, b) Grafit oksit, c) CD Grafenin Raman spektrumu.



Şekil 3.3: Grafenin a) TEM ve b)HRTEM görüntüleri.



Şekil 3.4: Grafenin SEM görüntüsü ve EDX verileri.

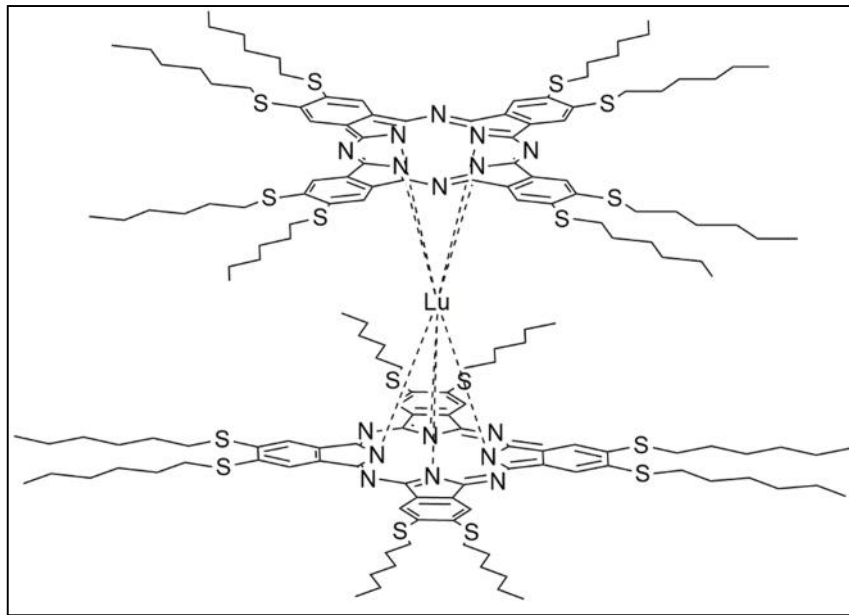
3.2.2. Ftalosiyanınlar

Bu çalışma kapsamında GTÜ Kimya Bölümünden Prof. Dr. Ayşegül GÜREK ve arkadaşlarının sentezlediği ftalosiyanın bileşikler kullanılmıştır. QCM ve IDT sensörlerin üretimi için kullanılan sensör kodları ve kimyasal özellikleri Tablo 3.1’de verilmiştir. Kullanılan ftalosiyanın molekülleri sırası ile S1; Periferel simetrik LuPc (97-730 LuPc₂), S2; periferel asimetrik LuPc (MMA-60-Lu(AB₃)₂-SC₆), S3; periferel yarı simetrik LuPc (Lu(ABAB)₂SC₆) ve substitüentlerinde oksijen ihtiva eden S4; periferel simetrik o-Spoliokslu LuPc molekülleridir.

Tablo 3.1: Kullanılan algılayıcı malzemeler.

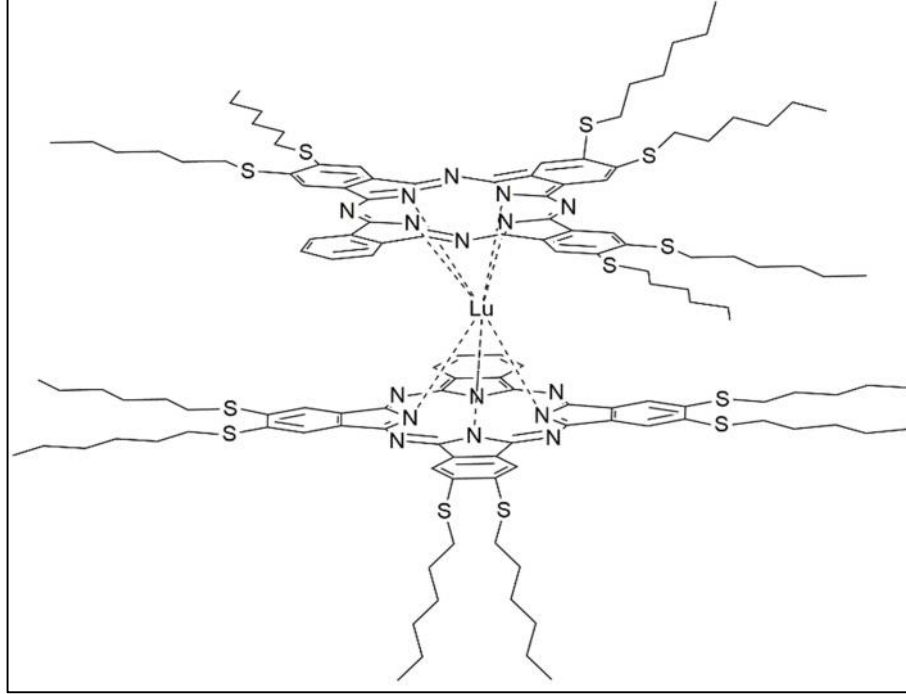
Sensör Kodu	Madde Kodu	Kimyasal Formülü	Molekül Ağırlığı
S1	-	Kaplamasız olarak ölçülen kristal	
S2	97-730 LuPc ₂	C ₁₆₀ H ₂₂₄ LuN ₁₆ S ₁₆	3059,60
S3	MMA-60-Lu(AB ₃) ₂ -SC ₆	C ₁₃₄ H ₁₇₂ LuN ₁₆ S ₁₂	2566,65
S4	Lu(ABAB) ₂ SC ₆	C ₁₁₁ H ₁₂₆ LuN ₆ S ₈	2115,78
S5	o-SPolioksoLuPc	C ₁₇₆ H ₂₅₆ LuN ₁₆ O ₄₈ S ₁₆	4051,97
S6	Grafen	-	-
S7	LuPc ₂ : grafen karışımı	-	-
S8	MMA-60-Lu(AB ₃) ₂ -SC ₆ : grafen karışımı	-	-
S9	Lu(ABAB) ₂ SC ₆ : grafen karışımı	-	-
S10	o-SPolioksoLuPc: grafen karışımı	-	-

IDT ve QCM sensör testlerinde algılayıcı malzeme olarak kullanılan 97-730 kodlu periferik simetrik yapıya sahip LuPc₂ ftalosiyanın bileşiğinin molekül yapısı aşağıda verilmiştir.



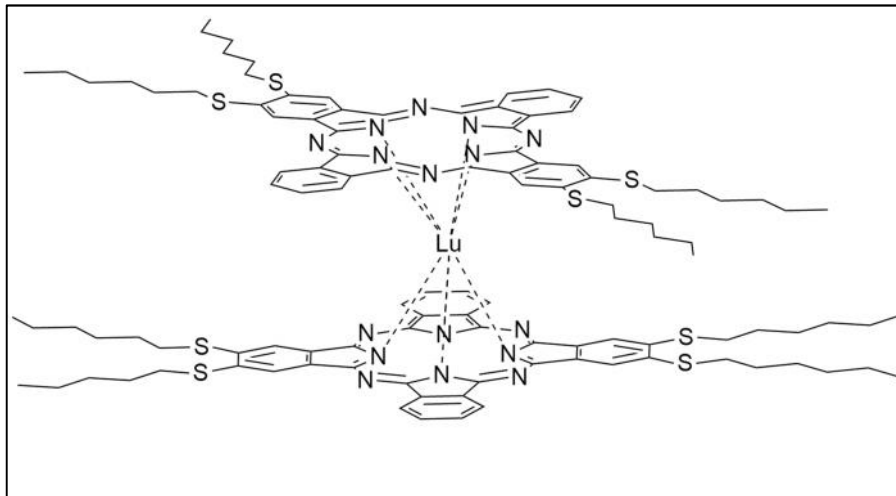
Şekil 3.5: LuPc₂ ftalosiyanın bileşiğinin molekül yapısı.

IDT ve QCM sensör testlerinde algılayıcı malzeme olarak kullanılan ve periferel asimetrik yapıya sahip MMA-60-Lu(AB₃)₂-SC₆ ftalosiyanın bileşiğinin molekül yapısı aşağıda verilmiştir.



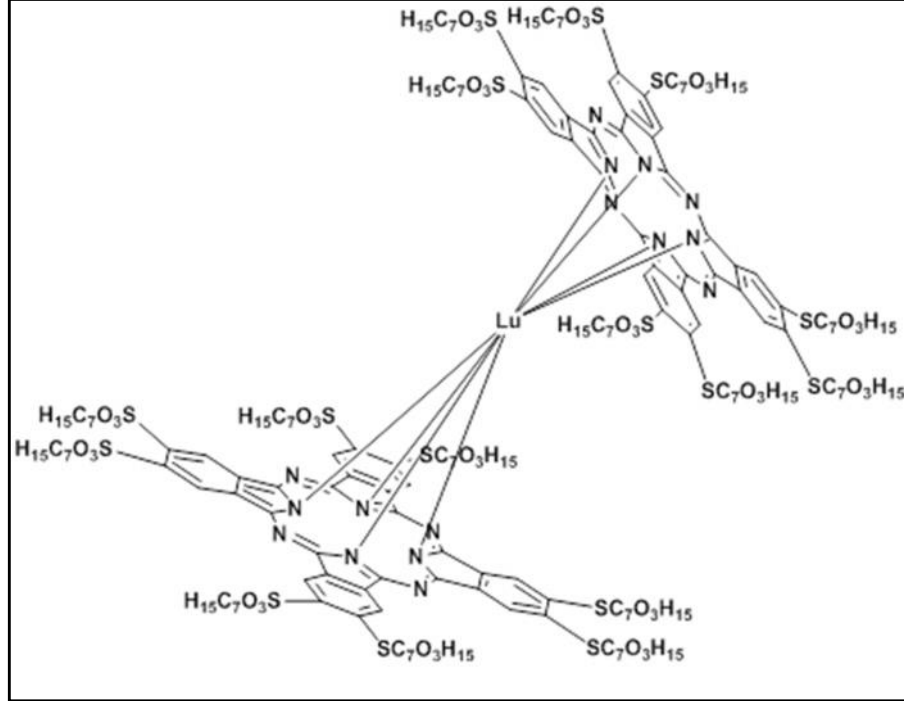
Şekil 3.6: MMA-60-Lu(AB₃)₂-SC₆ ftalosiyanın bileşiğinin molekül yapısı.

IDT ve QCM sensör testlerinde algılayıcı malzeme olarak kullanılan ve periferel yarı simetrik yapıya sahip Lu(ABAB)₂SC₆ ftalosiyanın bileşiğinin molekül yapısı aşağıda verilmiştir.



Şekil 3.7: Lu(ABAB)₂SC₆ ftalosiyanın bileşiğinin molekül yapısı.

IDT ve QCM sensör testlerinde algılayıcı malzeme olarak kullanılan periferel simetrik yapıya sahip ve süstitüentlerinde oksijen ihtiva eden o-SPolioksoLuPc ftalosiyanin bileşğinin molekül yapısı aşğıda verilmiştir.



Şekil 3.8: o-SPolioksoLuPc ftalosiyanin bileşğinin molekül yapısı.

3.3. IDT Sensör Üretimi ve Algılayıcı Filmin Yapısal Karakterizasyonu

3.3.1. Süspansiyon Hazırlama

Algılayıcı malzeme olarak kullanılan ve grafen oksitin hidrazin hidrat ile indirgenmesi ile elde edilen grafen) n-methyl-pyrrolidone (NMP) ile 0,5 mg/ml oranında karıştırılarak 5 saat ultrasonik banyoda (Bandelin Sonorex Digitec) titreştirildi. Daha Sonra 30 dk 500 rpm’de santrifüjlenerek (Heraeus Sepatech) elde edilen süspansiyonun üst kısmında bulunan homojen grafen-NMP süspansiyonu alınıp tekrar 30 dk ultrasonik banyoda (Bandelin Sonorex Digitec) titreştirilmiştir.

3.3.2. Grafen-Ftalosiyenin Modifiye Yapıları

Tablo 3.1’de verilen ftalosiyenin molekülleri 0,5mg/ml oranında NMP ile çözülmüştür. Çözeltinin bir kısmı ftalosiyenin kaplamalarında kullanılmak üzere ayrılmış, kalan kısım ise 1mg/1ml oranında grafen-NMP süspansiyonu ile karıştırılarak ultrasonik banyoda 30 dk süresince karışımın homojen hale gelmesi beklenmiştir. Böylelikle 4 farklı ftalosiyenin çözeltisi ve bu ftalosiyeninlerin grafen modifiye karışımları elde edilmiştir.

3.3.3. Sensör Kaplama

IDT transduserler Şekil 3-9’de gösterilen el yapımı bir dönel kaplama düzeneği (Elpaş A.Ş.) üzerine konularak NMP’nin yüzeyden tamamen buharlaştırması için 160 °C sıcaklıkta bulunan bir etüv (Binder VD 23) içerisine konulmuştur. Her bir sensör üzerine 10 µl süspansiyon veya çözelti damlatılarak 10 dk süresince yaklaşık olarak 1000 rpm hızda kaplanmıştır. Bu işlem her bir sensör için 2 kez tekrarlanarak toplamda 20 µl süspansiyon veya çözelti sensör yüzeyine kaplanmıştır. Kaplama işleminden sonra elde edilen sensörler 30 dk süresince 160 °C sıcaklıkta bulunan etüv içerisinde kurutulmuştur. 4 adet ftalosiyenin, 4 adet ftalosiyenin grafen modifiye yapısı ve 1 adet grafen kaplı olmak üzere toplamda 9 adet IDT sensör elde edilmiştir.

QCM transduserler yine aynı çözelti ve süspansiyonlar kullanılarak etüv içerisinde 160 °C sıcaklıkta damlatma yöntemi ile her iki yüzeye 10 µl damlatılarak kaplanmıştır. Elde edilen sensörler 30 dk süresince 160 °C sıcaklıkta bulunan etüv içerisinde kurutulmuştur. 4 adet ftalosiyenin, 4 adet ftalosiyenin grafen modifiye yapısı ve 1 adet grafen kaplı toplamda 9 adet QCM sensör elde edilmiştir.



Şekil 3.9: Dönel kaplama düzeneği.

3.3.4. Algılayıcı Film Karakterizasyonu

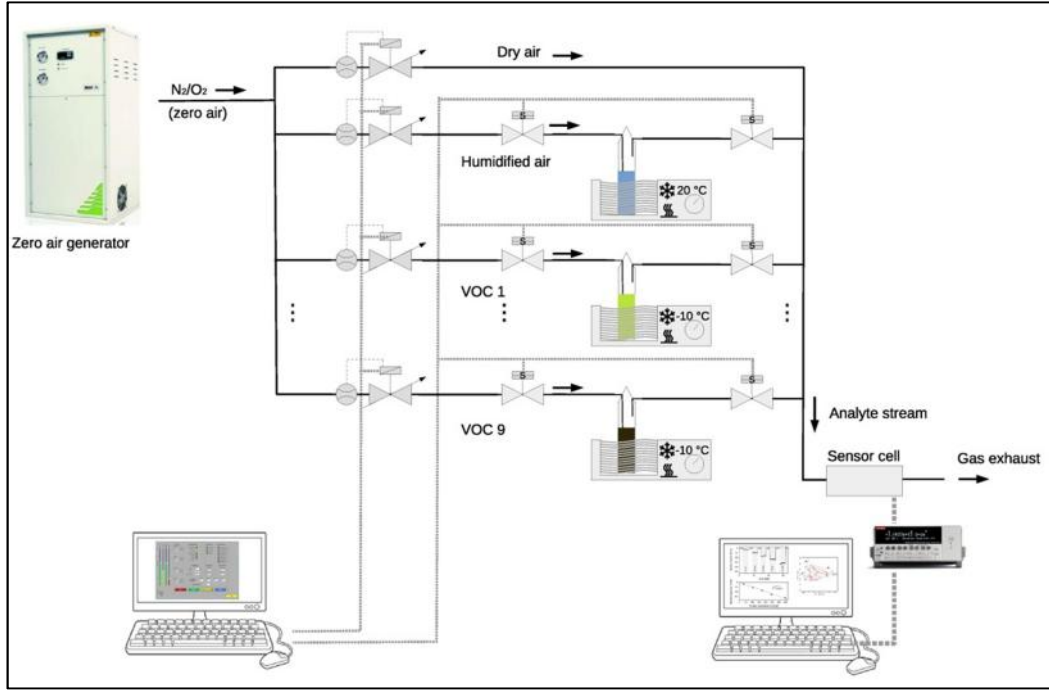
Tez çalışması kapsamında kullanılan grafenin yüzeye kaplandıktan sonraki durumu ile ilgili olarak SEM (Jeol JSM-6355F) ve EDX (Oxford Insturements AZTEK-EDS) görüntüleri alınmıştır. Ayrıca kaplama kalınlığı yine SEM’de analiz edilmiştir.

3.4. Deneysel Düzenek ve Ölçümler

3.4.1. Sensör Test Sistemi

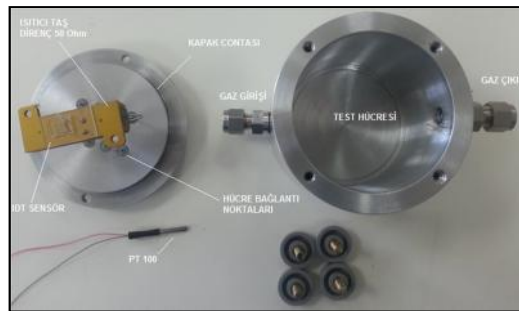
TÜBİTAK MAM KBRN Sensör Grubu Sensör Test ve Karakterizasyon Laboratuvarında bulunan nem ve 12 farklı analiti sıcaklık kontrollü sirkülasyonlu su banyosu ve taşıyıcı gaz (kuru hava, azot vb.) ile farklı konsantrasyonlarda elde etmek ve ölçüm hücresine göndermek amacı ile tasarlanmış olan gaz üretim sistemi bir yazılım vasıtası ile tamamen otomatize olarak çalışacak şekilde geliştirilmiştir. Şekil 3-10’da test sisteminin şematik bir resmi verilmiştir. Taşıyıcı gaz belirli bir sıcaklıkta bulunan sirkülasyonlu su banyosu içindeki yıkama şişelerinde bulunan analitlerin içerisinde belirli debide geçirilerek doygun analit buharı alınarak valfler ve flowmetreler vasıtası ile ölçüm hücresine gönderilir. Sensör tepkileri IDT için elektrometre ve QCM için frekansmetre kullanılarak kaydedilir. Gaz üretim sistemin ve test sisteminde kullanılan cihazlar aşağıda listelenmiştir.

- Sierra Kütle-Akış Ölçer (Mass-Flow Controller) Smart Track (4 adet)
- Keithley marka 6517B Electrometer/High Resistance Meter
- Gillian Gilibrator II Gaz Akış Kalibratörü
- Julabo Termostatlı Banyo (MC-F34, ED-F34)
- GWINSTEK SPS-1820 DC Güç Kaynağı
- Bilgisayar
- Röle Kartı (Elpaş AŞ.)
- Ölçüm Hücresi (Elpaş AŞ.)
- Staiger 2 yollu valf
- Zero Air Genarator (Peak Scientific)



Şekil 3.10: Gaz üretim sistemi ve sensör test sistemi.

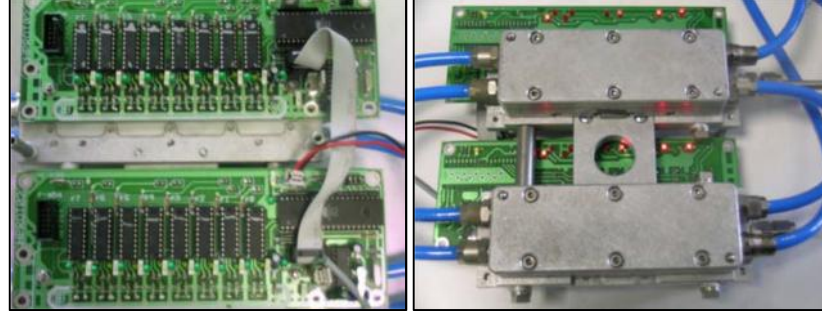
IDT sensör ölçümü için Elpaş AŞ. firmasına iki adet alüminyumdan yapılmış ve üzerinde 8 adet bağlantı noktası bulunan (2 adedi Pt-100, 2 adedi taş direnç ve 4 adedi IDT elektrometre bağlantısı için) ve 50 Ohm taş direnç ile ısıtılabilen kapalı bir ölçüm hücresi tasarlanıp ürettirilmiştir. IDT sensörler bu hücre içerisine yerleştirilerek ölçümleri gerçekleştirilmiştir. İlgili hücrenin detayı Şekil 3-11’de gösterilmektedir.



Şekil 3.11: IDT ölçüm hücresi.

QCM sensör ölçümleri için ise ELPAŞ A.Ş. firması tarafından üretilen aynı anda 16 adet QCM sensörün ölçülebildiği üzerinde sensörlerin titreşimlerini sağlayan osilatör devresi bulunan, sensör frekanslarını RS-232 iletişim portu üzerinden bilgisayara aktarabilen, sıcaklığı termostatl banyo yardımı ile sabit tutulabilen ve iç

yüzeyi teflondan imal edilmiş ölçüm hücresi kullanılmıştır. Şekil 3-12’de ölçüm hücresinin resmi verilmiştir. Ölçüm hücresinin sıcaklığı termosirkulatör vasıtası ile 22 °C’de sabit tutularak ölçümler gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.12: QCM ölçüm hücresi.

Sensör testlerinde kullanılan analitler ve bu analitlerin ölçülen konsantrasyon aralıkları Tablo 3-2’de verilmiştir.

Tablo 3.2: Ölçülen analitlerin listesi.

Analit	Kısaltması	Test Konsantrasyonu (ppm)
Klorbenzen	CB	100/ 200/ 300/ 400/ 500
n-Heptan	nC7	390/ 780/ 1170/ 1560/ 1950
Tetrakloretilen	TCE	150/ 300/ 450/ 600/ 750
Toluen	TLN	240/ 480/ 720/ 960/ 1200
Asetonitril	ACN	950/ 1900/ 2850/ 3800/ 4750
Metanol	MeOH	1000/ 2000/ 3000/ 4000/ 5000
1-Propanol	nPAOH	130/ 260/ 390/ 520/ 650
Trietilamin	Et3N	72/ 126/ 360/ 504/ 720

Ölçülen analitlerin konsantrasyon değerleri Antoine eşitliği ile Antoine katsayıları kullanılarak hesaplanmıştır. Antoine eşitliğine göre sıcaklığa bağlı olarak bir sıvının buhar basıncı P aşağıdaki şekilde hesaplanır [122].

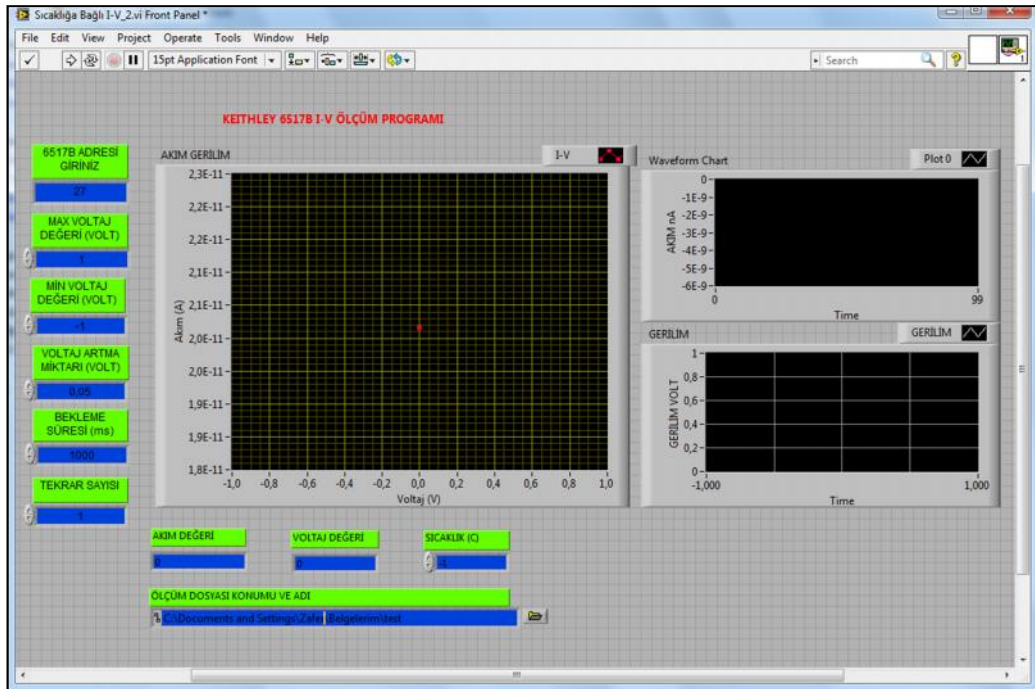
$$\text{Log}P = A - \frac{B}{T+C} \quad (3.1)$$

Bu denklemde P; analitin buhar basıncını, T; analitin sıcaklığını ve A, B, C; Antoine katsayılarını belirtmektedir. Tablo 3.3.'de çalışmada ölçülen analitler için Antoine katsayıları verilmiştir.

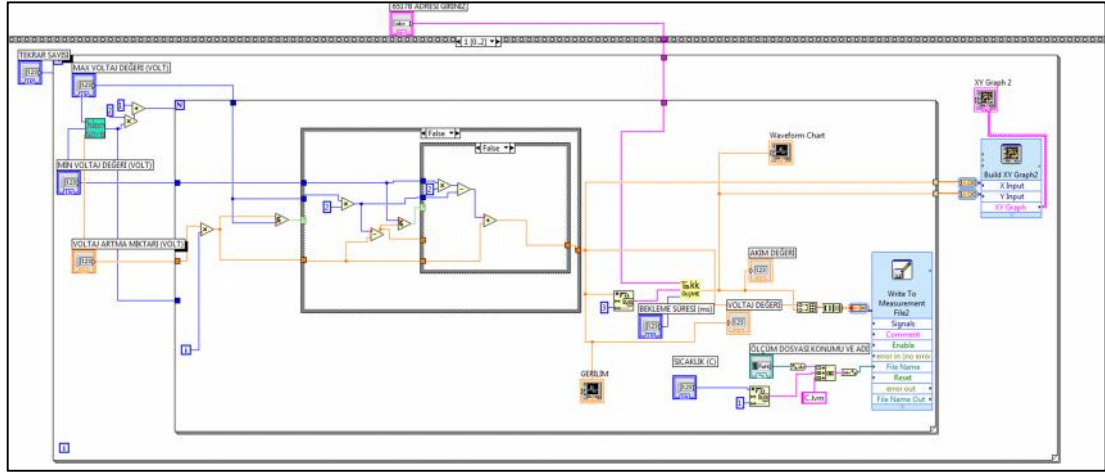
Tablo 3.3: Ölçülen analitlerin Antoine katsayıları.

Analit	A	B	C
Klorbenzen	6,9781	1431,05	217,56
n-Heptan	6,89385	1264,37	216,636
Tetrakloretilen	7,02	1415,49	221,01
Toluen	6,95	1344,80	219,48
Asetonitril	7,0735	1279,2	224,01
Metanol	8,0724	1574,99	238,87
1-Propanol	8,12	1580,92	219,62
Trietilamin	7,39	1137,30	235,86

IDT sensörlerin ölçümleri sonucu elde edilen veriler kullanılan elektrometre (Keithley 647 B) üzerinden bilgisayara aktarılmıştır. Bu işlem için Labview programı ile I-V ve zamana bağlı akım değişimlerini kaydeden bir program geliştirilmiştir. Geliştirilen programın detayı Şekil 3-13 ve 3-14'de verilmiştir.



Şekil 3.13: IDT ölçümleri için geliştirilen Labview programı.



Şekil 3.14: IDT ölçümleri için geliştirilen Labview programının block diagramı.

3.4.2. Ölçümler

IDT kristal kaplanmadan önce ve kaplandıktan sonra akım-gerilim (I-V) ölçümleri alınmıştır. 200 ml/dk kuru hava akışında (+1) V- (-1) V aralığında 0,5 V artımlar ile I-V ölçümleri gerçekleştirilmiştir. IDT sensörler 1 V sabit gerilim altında tutularak hedef analitler ile etkileşimi esnasındaki akım değişimleri (I-T) ölçülmüştür.

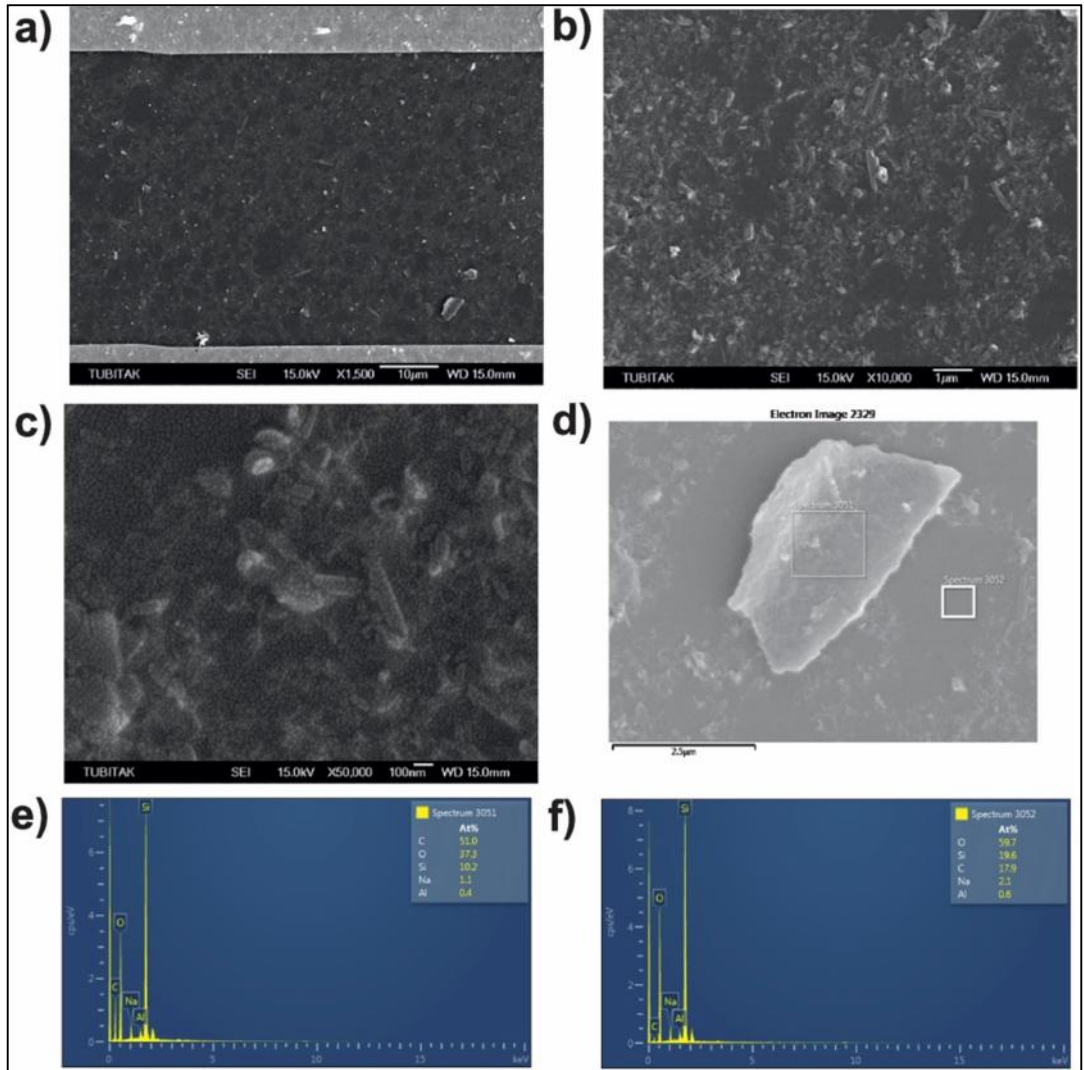
IDT ve QCM sensörlerin ölçümleri için analitler Şekil 3.10’de gösterildiği gibi ayrı ayrı gaz yıkama şişelerine konularak -10 °C’ye ayarlanmış, içinde etilen glikol-su karışımı bulunan bir sirkülasyonlu su banyosu içerisine yerleştirilmiştir.

Ölçüm hücrelerinde ölçülecek olan her farklı analit için 20 dk süresince 200 ml/dk kuru hava geçirilerek sensörlerin dengeye gelmesi sağlanmıştır. Sonrasında kuru hava ile taşınan analitler Tablo 3-2’de verilen konsantrasyonlarda kuru hava ile dönüşümlü olarak 20 şer dakikalık periyotlarda 5 farklı konsantrasyonda ölçüm hücresine gönderilerek sensör tepkileri anlık olarak kaydedilmiştir.

4. DENEYSEL SONUÇLAR

4.1. Grafenin Yapısal Analiz

Çalışma kapsamında ana algılayıcı malzeme olarak kullanılan grafenin IDT yüzeyine kaplanıp kaplanmadığının tespiti kaplanan malzemenin gerçekten grafen olup olmadığı SEM ve EDX görüntüleri ile incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.1’de verilmiştir.

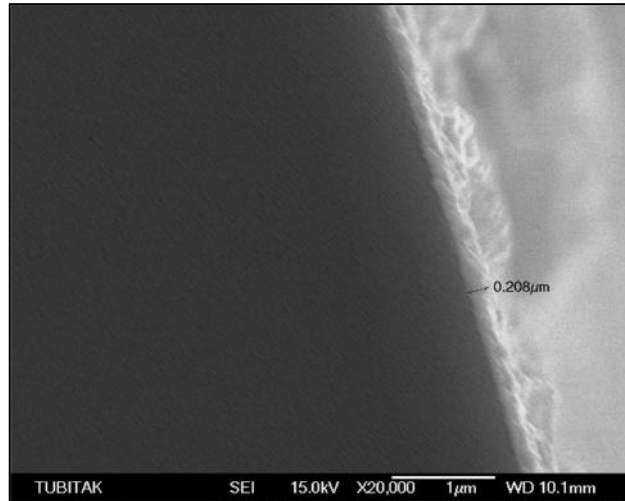


Şekil 4.1: Grafen kaplı IDT sensörün SEM resimleri, a) 1.500 büyütme, b) 10.000 büyütme, c) 50.000 büyütme, d) EDX bölgelerinin ve EDX spektrumları e) Spektrum 3051 ve f) Spektrum 3052.

Şekil 4.1a’nın alt ve üst kısmında IDT’nin iki altın elektrodu ve cam altlığın tüm yüzeyinin homojen olarak kaplandığı açıkça görülmektedir. Şekil 4.1b ve

4.1c’de grafen kaplı IDT’nin yüksek çözünürlükteki resimleri görülmektedir. EDX analizleri yüzeydeki karbon konsantrasyonunu belirtmekte ve yüzeyin tamamen karbon ile kaplanıp kaplanmadığı bilgisini bizlere vermektedir. Şekil 4.1d’de spektrum 3051 ve 3052 iki spesifik bölgenin EDX analizini göstermektedir. Spektrum 3051 de büyük ve parlak bir yapı gözlenmesine rağmen spektrum 3052’de pürüzsüz bir yüzey gözlenmektedir. Bu EDX bölgelerinin EDX spektrumları sırasıyla Şekil 4.1e ve Şekil 4.1f’de verilmiştir. Spektrum 3051’de spektrum 3052’den daha yüksek karbon konsantrasyonu elde edilmiştir. Bu sonuçlardan IDT transduser yüzeyinin tamamen grafen ile kaplandığı görülmüştür.

Grafen kaplı IDT numunenin kaplama kalınlığının SEM analizi sonucunda kaplama yönteminden dolayı homojen olmamakla birlikte yaklaşık minimum 200 μm civarında olduğu görülmüştür. SEM analiz görüntüsü Şekil 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.2: IDT kaplama kalınlığı.

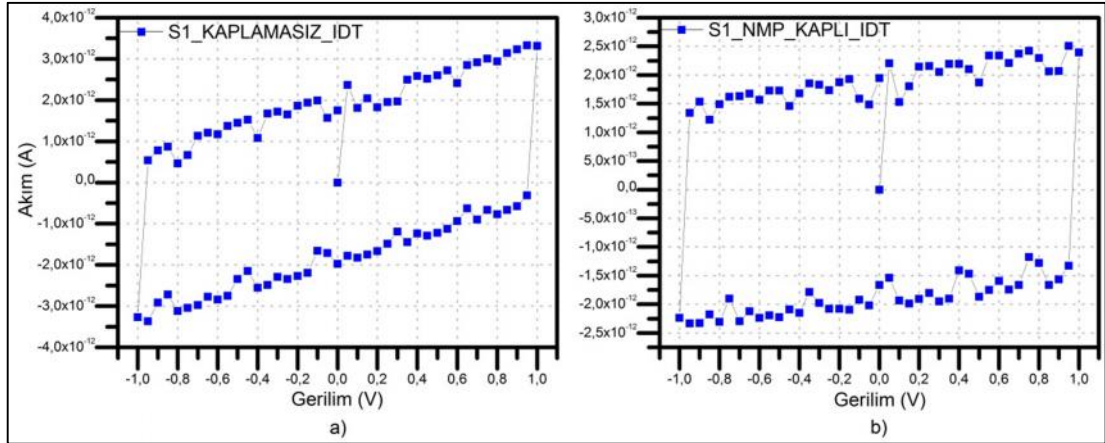
4.2. IDT Sensör Tepkileri

Çalışma kapsamında kullanılan ve Tablo 3.1.’de kodları ve türleri belirtilen 10 adet IDT sensörün elektriksel karakterizasyonları, Tablo 3.2’de verilen hedef analitlere verdiği tepkiler ve bu tepkilerden elde edilen sensitivite değerleri bu kısımda gösterilmiştir.

4.2.1. Elektriksel Karakterizasyon

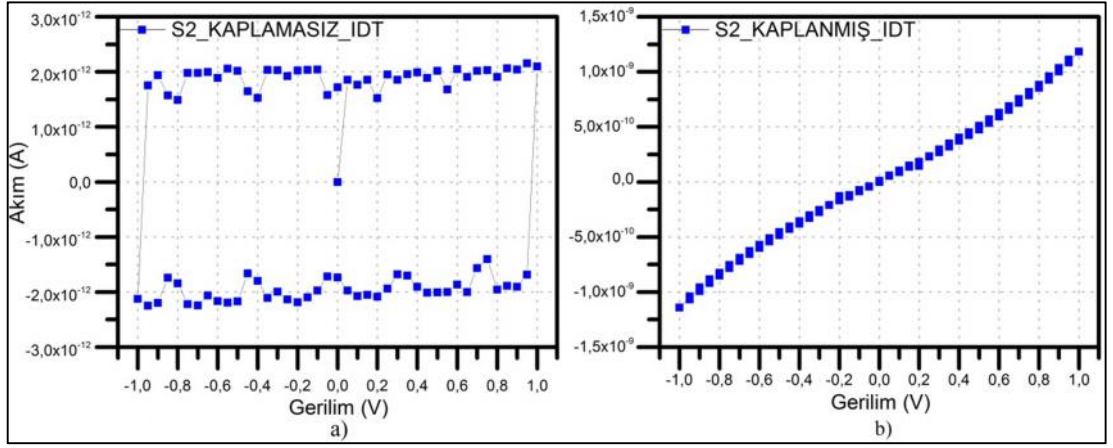
Çalışma kapsamında kullanılan IDT sensörlerin kuru hava ortamında ± 1 V aralığından ve 0,05 V artımlar ile oda sıcaklığında gerilim değişimine karşı akım değişimleri (I-V) incelenmiştir. Ftalosiyanin kaplanmadan önce yapılan I-V ölçümlerinde IDT transduserler taban malzemesi olarak kullanılan camın yalıtkan özelliğini göstererek I-V eğrilerinde histeresis davranışı göstermişlerdir. IDT'ler ftalosiyanin ile kaplandığında ise elektriksel iletkenlik özelliği artarak ohmik davranış göstermişlerdir.

S1 kodlu IDT transduserin kaplanmamış ve ftalosiyanin-grafen süspansiyon malzemesi olan NMP ile kaplanmış IDT sensörün I-V eğrileri Şekil 4.3'de verilmiştir. S1 kodlu IDT (Şekil 4.3a) transduser taban malzemesi olarak kullanılan camın yalıtkan özelliğini göstererek I-V eğrisinde histeresis davranışı göstermiştir. Şekil 4.3b'de ise aynı kristalin NMP kaplanmış IDT sensöründe de beklenildiği üzere I-V eğrisi histeresis davranışı göstermektedir. Her iki kristal de yalıtkan bir özelliğe sahip ve akım seviyeleri yaklaşık olarak aynıdır.



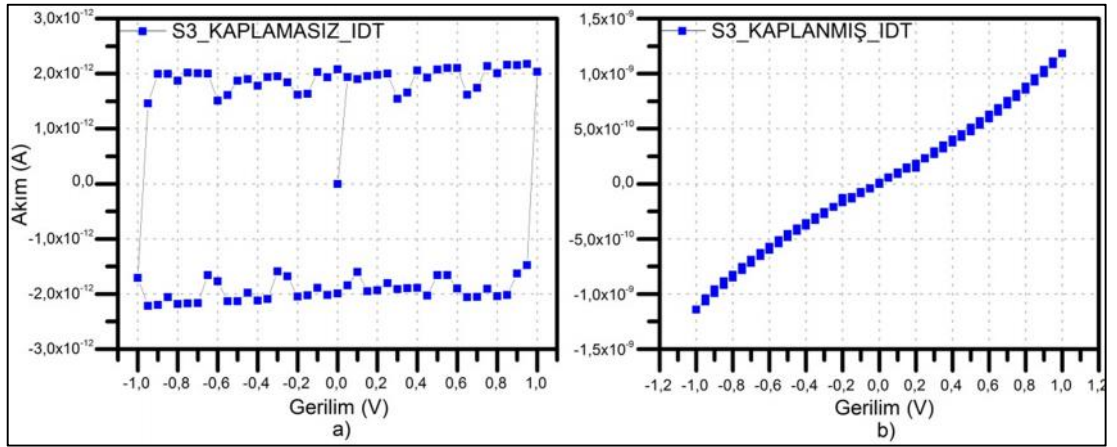
Şekil 4.3: S1 kodlu IDT sensörün I-V grafikleri a) kaplanmamış b) NMP kaplanmış.

S2 kodlu IDT kristalin I-V eğrileri incelendiğinde (Şekil 4.4) transduser 93-730 kodlu lutesyum ftalosiyanin ile kaplandığında ohmik bir davranış gösterdiği ve iletken bir özellik kazandığı görülmektedir. Kapanmamış kristalde ± 1 V için akım değeri 10^{-12} A seviyelerinde iken kaplanmış kristalde 10^{-9} A seviyelerine çıkmıştır.



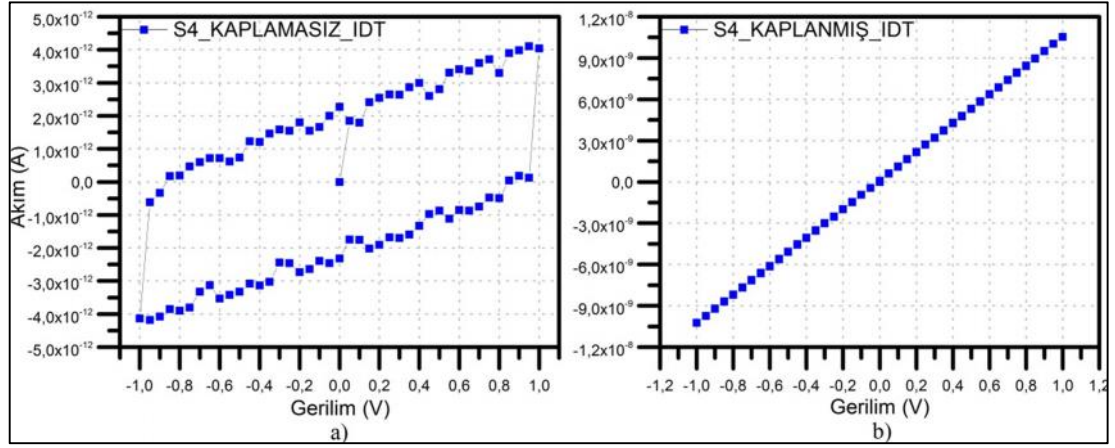
Şekil 4.4: S2 kodlu IDT sensörün I-V grafikleri a) kaplanmamış, b) LuPc₂ kaplanmış.

S3 kodlu IDT kristalin I-V eğrileri incelendiğinde (Şekil 4.5) MMA-60-Lu(AB₃)₂-SC₆ lutesyum ftalosiyanın ile kaplı sensörün I-V davranışında uygulanan gerilim ile ölçülen akımın doğrusal olduğu görülmektedir.. Kaplamasız kristalde ± 1 V için akım değeri 10^{-12} A seviyelerinde iken kaplanmış sensörde 10^{-9} A seviyelerine çıkmıştır.



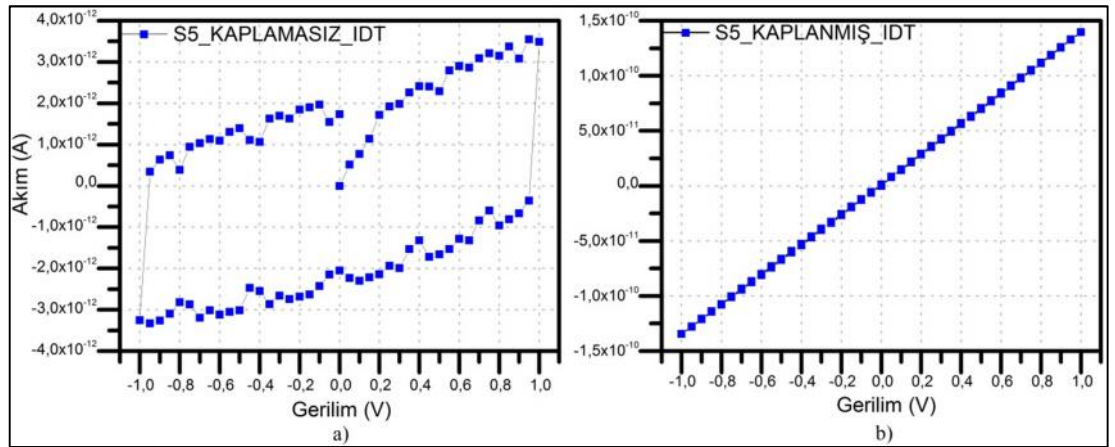
Şekil 4.5: S3 kodlu IDT sensörün I-V grafikleri a) kaplanmamış, b) MMA-60-Lu(AB₃)₂-SC₆ kaplanmış.

S4 kodlu sensörün I-V karakteristiği incelendiğinde (Şekil 4.6) sensör Lu(ABAB)₂SC₆ ftalosiyanın ile kaplandığında ise iletkenlik özelliği kazanarak Şekil 4.6b'de gösterildiği üzere doğrusal bir I-V eğrisine sahip olduğu görülmektedir. ± 1 V aralığından gerilim değişiminde ölçülen akım değerleri 10^{-12} A seviyelerinden 10^{-8} A seviyesine yaklaşık 10^{-4} kat artmıştır.



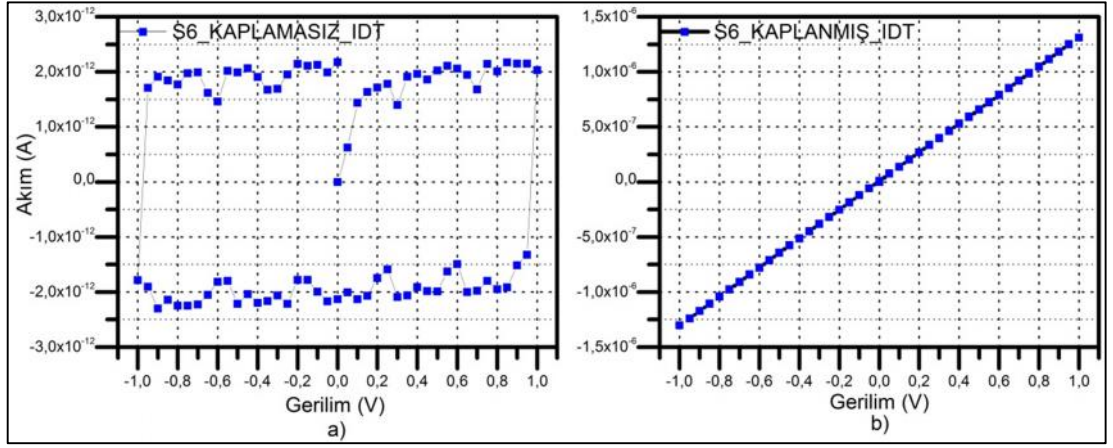
Şekil 4.6: S4 kodlu IDT sensörü I-V grafikleri a) kaplanmamış, b) $\text{Lu(ABAB)}_2\text{SC}_6$ kaplanmış.

S5 kodlu IDT sensörün I-V grafikleri incelendiğinde (Şekil 4.7) o-SPolioksoLuPc lutesyum ftalosiyanın kaplı sensör, malzemenin yapısından dolayı iletkenlik özelliği kazanmış ve ± 1 V için akım değeri 10^{-12} A seviyelerinden 10^{-10} seviyelerine yani yaklaşık 100 kat artmıştır.



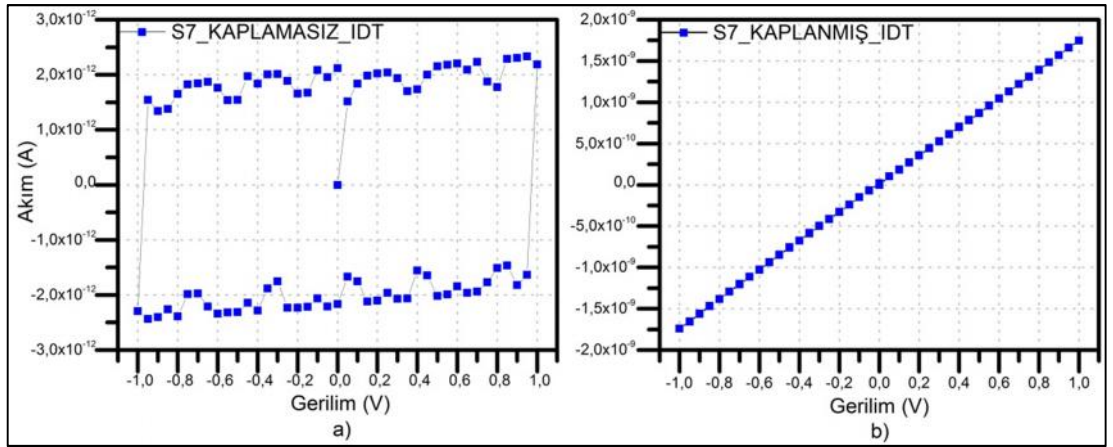
Şekil 4.7: S5 kodlu IDT sensörün I-V grafikleri a) kaplamasız b) o-SPolioksoLuPc kaplanmış.

Şekil 4-8'de S6 kodlu sensörün I-V grafikleri verilmiştir. Grafen kaplı IDT sensörü ise grafenin iletken yapısından dolayı ohmik bir davranış göstermiştir. Grafen yalıtkan bir malzeme üzerine kaplanarak malzemeye iletkenlik özelliği kazandırılmış ve ± 1 V için akım değeri 10^{-12} A seviyelerinden 10^{-6} seviyelerine yani yaklaşık 1.000.000 kat artmıştır.



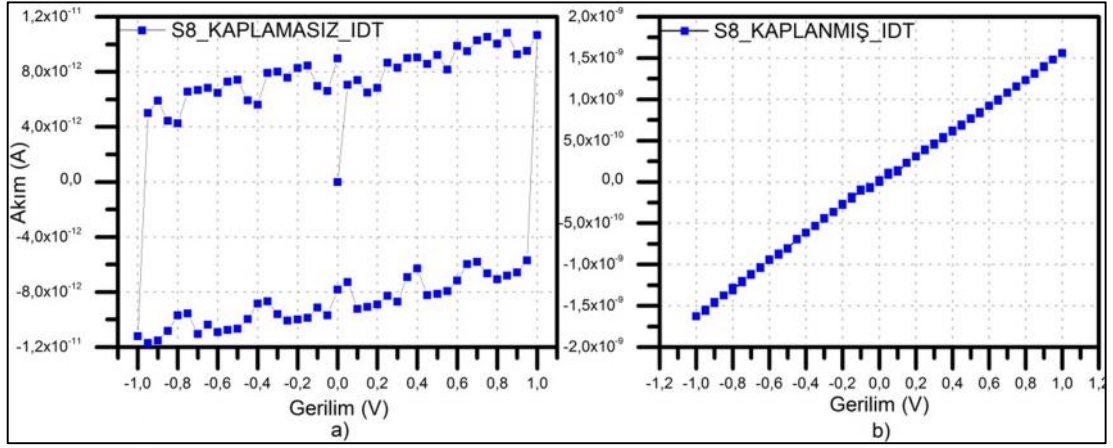
Şekil 4.8: S6 kodlu IDT sensörün I-V grafikleri a) kaplanmamış, B) grafen kaplanmış.

S7 kodlu IDT sensörün elektriksel karakterizasyonu için alınan I-V ölçümleri Şekil 4-9’da verilmiştir. 93-730 LuPc₂:grafen modifiye yapısı bu kristale kaplandığında IDT sensörü iletkenlik özelliği kazanmış ve ± 1 V için akım değeri 10^{-12} A seviyelerinden 10^{-9} seviyelerine yani yaklaşık 1000 kat artmıştır.



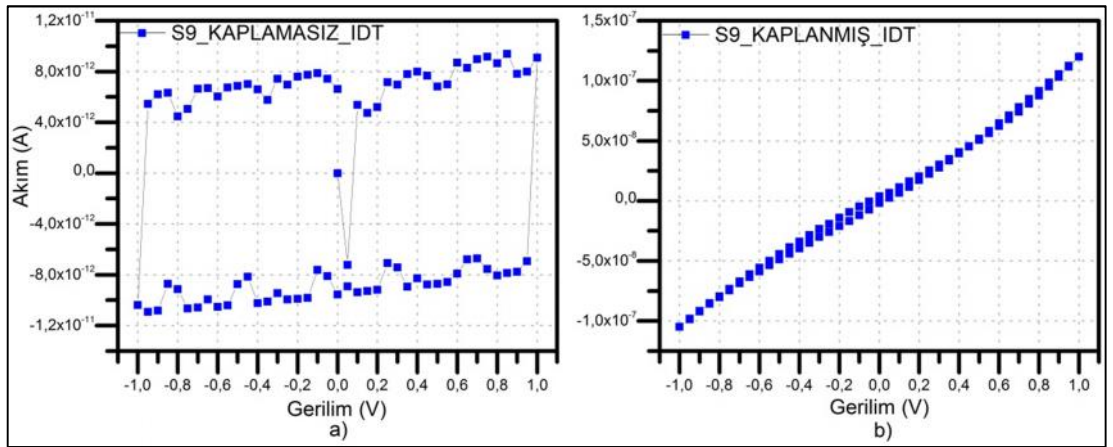
Şekil 4.9: S7 kodlu IDT sensörün I-V grafikleri a) kaplanmamış, b) LuPc₂:grafen modifiye yapı ile kaplanmış.

S8 kodlu IDT sensörün I-V ölçümleri Şekil 4-10’da verilmiştir. Şekil 4-10a’dan görüleceği üzere MMA-60-Lu(AB₃)₂-SC₆:grafen modifiye yapısı bu kristale kaplandığında IDT sensörü iletkenlik özelliği kazanmış ve ± 1 V için akım değeri 10^{-12} A seviyelerinden 10^{-9} A seviyelerine yani yaklaşık 1000 kat artmıştır.



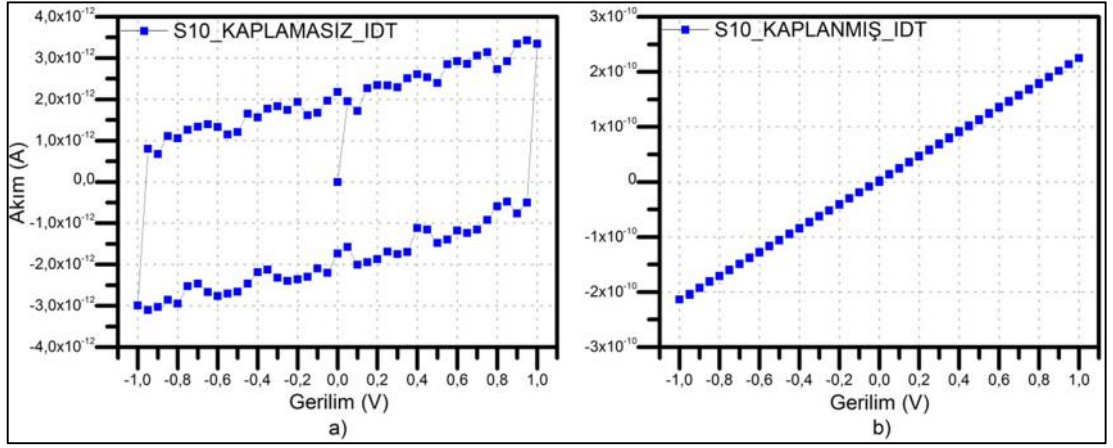
Şekil 4.10: S8 kodlu IDT sensörün I-V grafikleri a) kaplanmamış, b) MMA-60-Lu(AB3)2-SC6: grafen modifiye yapı ile kaplanmış.

S9 kodlu IDT sensörün I-V ölçümleri Şekil 4-11’da verilmiştir. Şekil 4-11a’dan görüleceği üzere Lu(ABAB)₂SC₆:grafen modifiye yapısı bu kristale kaplandığında IDT sensör iletkenlik özelliği kazanmış ve ± 1 V için akım değeri 10^{-12} A seviyelerinden 10^{-7} seviyelerine yükselmiştir.



Şekil 4.11: S9 kodlu IDT sensörün I-V grafikleri a) kaplanmamış, b) Lu(ABAB)₂SC₆:grafen modifiye yapı ile kaplanmış.

Son olarak S10 kodlu IDT sensörün I-V karakteristiği incelendiğinde o-SPolioksoLuPc:grafen modifiye yapısının algılayıcı malzeme olarak kaplanması ile elde edilen IDT sensörün I-V eğrisi verilen gerilim ile ölçülen akım aralığında doğrusal bir ilişki olduğunu ortaya koymaktadır. Kaplanan algılayıcı malzeme ile IDT yüzeyi iletkenlik özelliği kazanmıştır. Kaplanan malzeme sensörün ± 1 V aralığında gerilime karşı ölçülen akım seviyesinde 100 katlık bir artış sağlamıştır.



Şekil 4.12: S10 kodlu IDT sensörün I-V grafikleri a) kaplanmamış, b) o-SPolioksoLuPc:grafen modifiye yapı ile kaplanmış.

4.2.2. IDT Sensör Ölçümleri

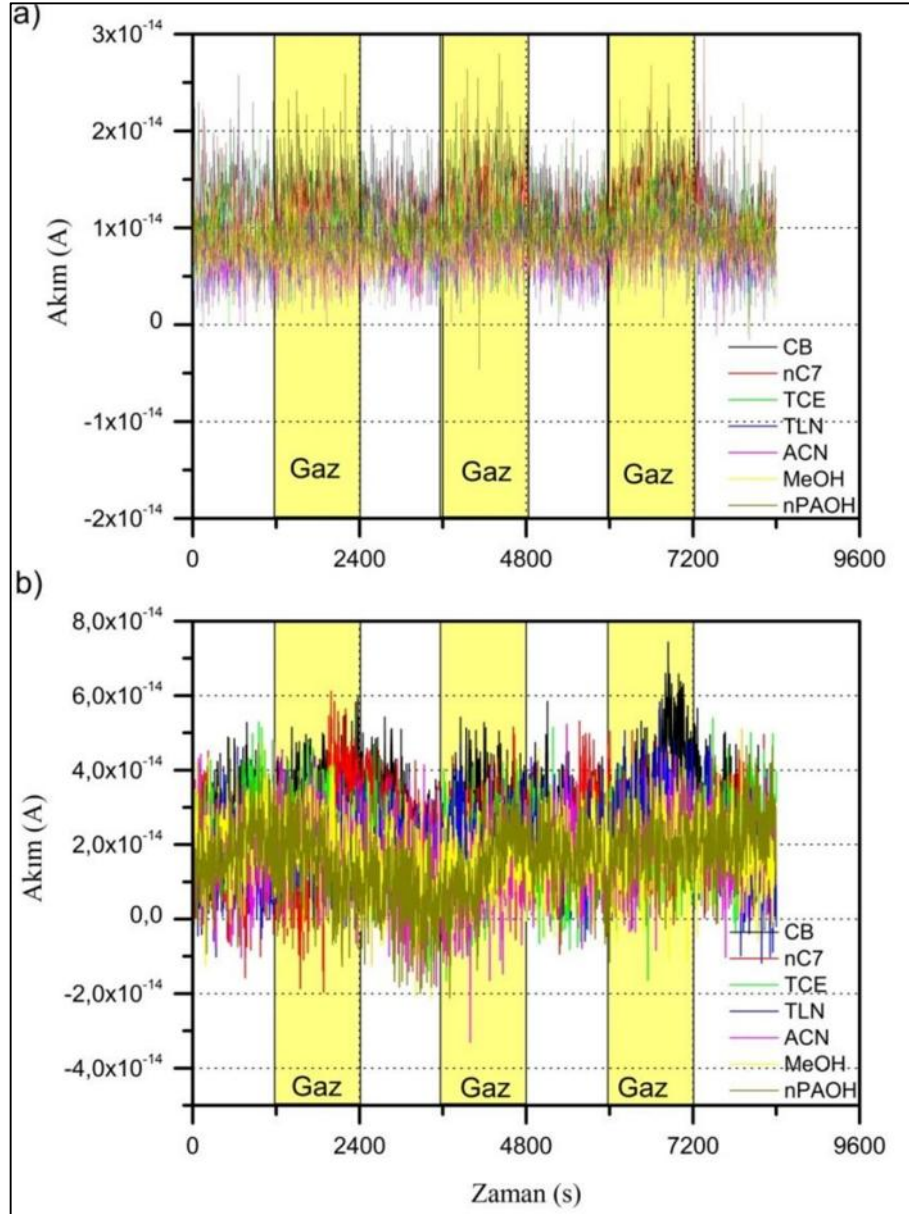
IDT transduserlerin Tablo 3-1’de verilen algılayıcı malzemeler ile kaplanması ile elde edilen IDT sensörler, Şekil 3.10’da verilen gaz karışım ve sensör test sisteminde hedef analitlere karşı ölçülmüştür. Ölçümler +1 V sabit gerilim altında değişen analit konsantrasyonuna karşı akım değişimlerinin belirlenmesi amacı ile yapılmıştır. Her bir analit oda sıcaklığında 5 farklı konsantrasyonda ölçülerek tepkileri ölçülmüştür.

Ölçümler sonucunda sensörlerin analitlere verdiği tepkilerden yola çıkılarak ölçüm esnasında ölçülen akım değerlerinin yüzdesel değişimleri $((I-I_0)/I_0 \times 100 \%)$ hesaplanmıştır. Bu hesaplamalarda baseline verileri düzenli olmadığından baseline düzeltmeleri yapılarak yüzdesel değişimler hesaplanmıştır.

Ölçüm sonuçlarından yararlanılarak her bir sensörün hedef analitlere karşı sensitivite değerleri; hedef gazların konsantrasyon değişimlerine sensörlerin verdiği akım değişimi tepkilerinden elde edilen eğrisinin eğimi kullanılarak hesaplanmıştır. Ftalosiyenler ve bu ftalosiyenlerin grafen modifiye yapılarından elde edilen algılayıcı malzemelerin kaplanması ile elde edilmiş olan IDT sensörlerin sensitivite değerleri karşılaştırılmalı olarak verilmiştir.

Sensör ölçümlerinde temel noktalardan birisi alınan tepkilerin algılayıcı malzeme etkileşiminden meydana geldiğinden emin olunmasıdır. Bu nedenle öncelikle S1 kodlu IDT transduser yüzeyine herhangi bir algılayıcı malzeme kaplanmadan hedef analitlere karşı ölçülmüştür. Yapılan ölçümlerin sonuçları Şekil

4-13a'da verilmiştir. Ölçümler sonucunda kaplanmamış kristalden herhangi bir sensör tepkisi elde edilmemiştir. Elde edilen tepkiler gürültü seviyesindedir. Aynı kristal kullanılarak ftalosiyanınlarde çözücü, grafende ise süspansiyon maddesi olarak kullanılan NMP ile kaplandığında da sonuç değişmemiştir. Şekil 4-13b'den de görüleceği üzere tepkiler gürültü seviyesindedir.

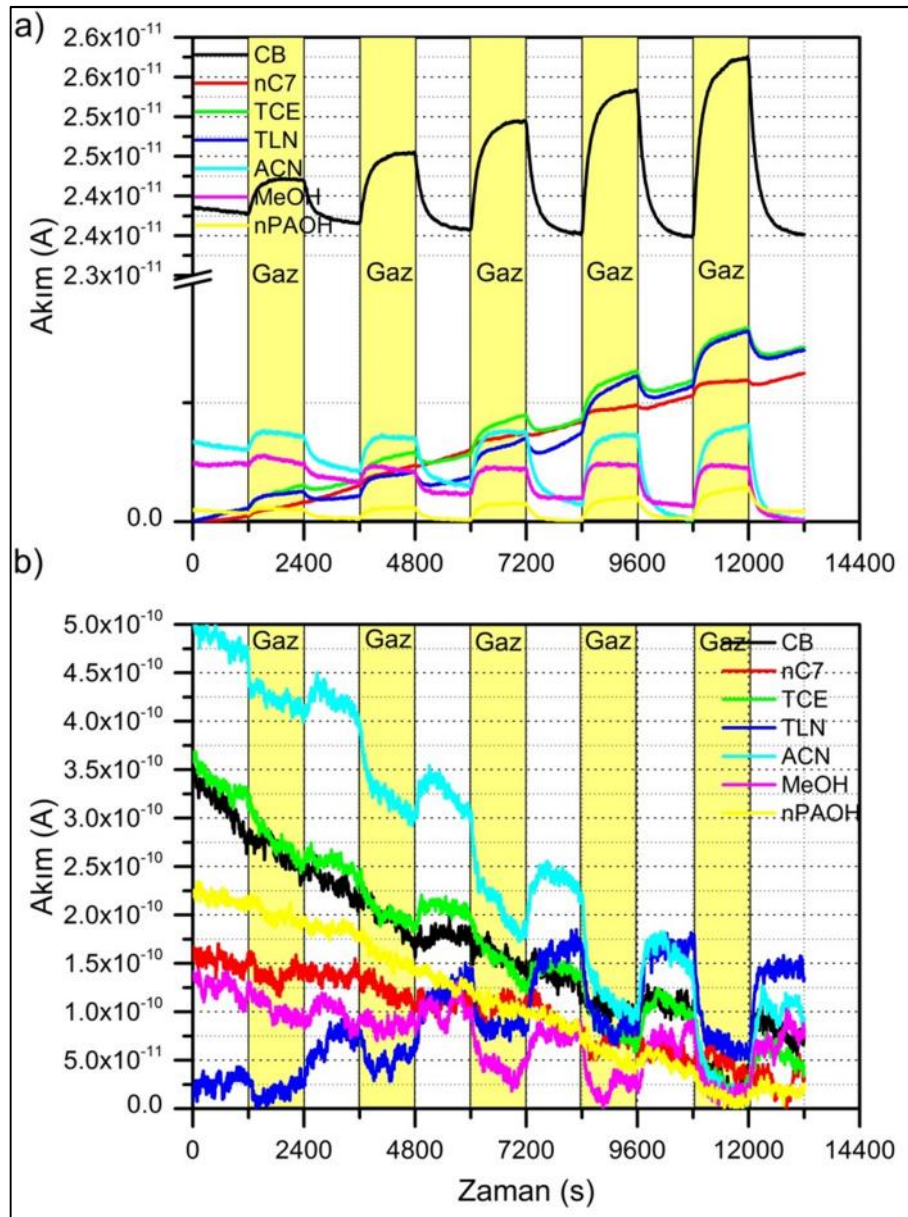


Şekil 4.13: S1 kodlu IDT sensörün analitlere verdiği tepkiler a) kaplanmamış IDT b) NMP kaplanmış IDT.

Her iki ölçüm sonucunda IDT sensörün akım değişimi 10^{-14} seviyesinde kalmıştır. Bu sonuç yapılan ölçümlerde alınan tepkilerin IDT kristalin kendisinden veya NMP maddesinden kaynaklanmadığını doğrudan kullanılan ftalosiyanın ve

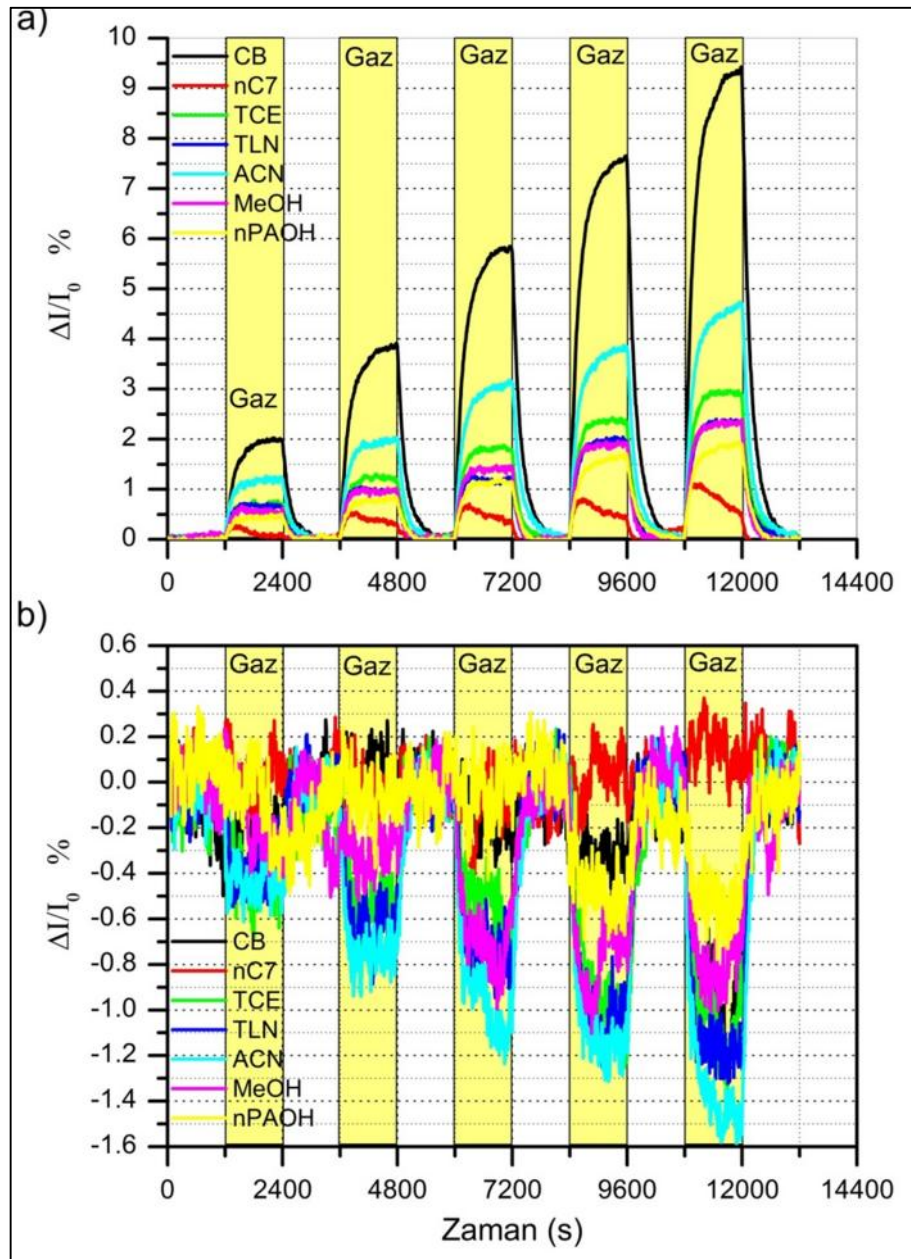
ftalosiyenin: grafen modifiye yapıların kaplanması ile elde edilen sensörlerin analitler ile etkileşiminden kaynaklandığını göstermesi bakımından önemlidir.

S2 kodlu LuPc₂ ftalosiyenin ile kaplanmış IDT sensör ile S7 kodlu LuPc₂-grafen modifiye yapısı kaplanmış IDT sensörlerin hedef analitlere karşı tepkileri Şekil 4-14'de verilmiştir. S2 kodlu sensör analitlere genel olarak anlamlı tepkiler verirken S7 kodlu sensörde anlamlı sensör tepkileri elde edilememiştir. S2 kodlu sensörde tüm tepkiler pozitif yönlüdür ve klorbenzen, asetonitril ve tetrakloretilen tepkileri ön plana çıkmaktadır.



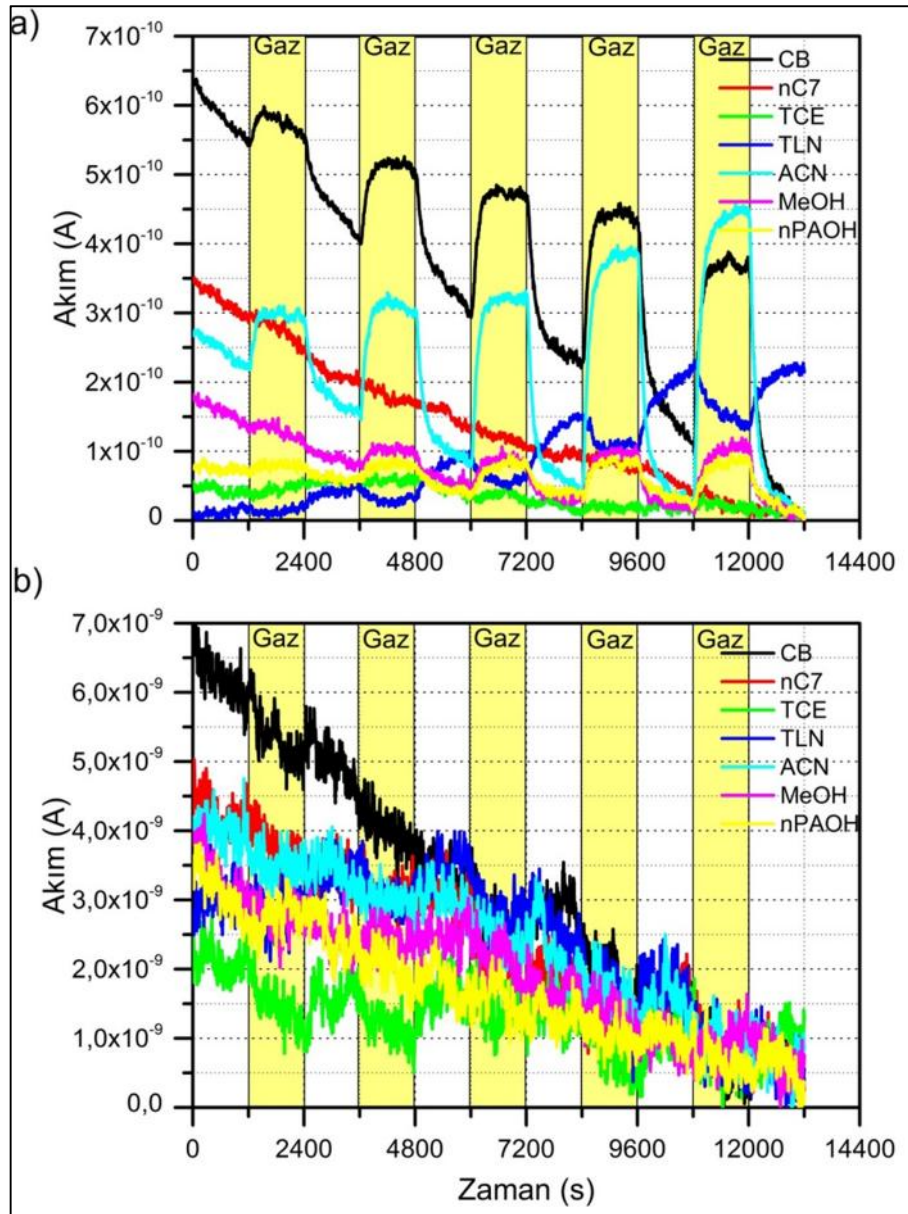
Şekil 4.14: a) S2, b) S7 kodlu sensörlerin hedef analitlere karşı sensör tepkileri.

S2 ve S7 kodlu sensörlerin analitler ile etkileşimi sırasında ölçülen akım değişimi değerlerinin yüzdesel değişimleri Şekil 4-15’de gösterilmiştir. LuPc₂:grafen modifiye yapısından elde edilen S7 kodlu sensörün tüm analitler için tepkileri negatif yönlü ve %1’in altındadır. S2 kodlu LuPc₂’nin algılayıcı malzeme olarak kullanıldığı sensörde ise analitlerin ölçülen en yüksek konsantrasyonlarında klorbenzen için %9,4; asetonitril için %4,8; tetrakloretilen için %3; toluen ve metanol için ise %2,5’lik bir akım değişimi Şekil 4-15b’den görülmektedir.



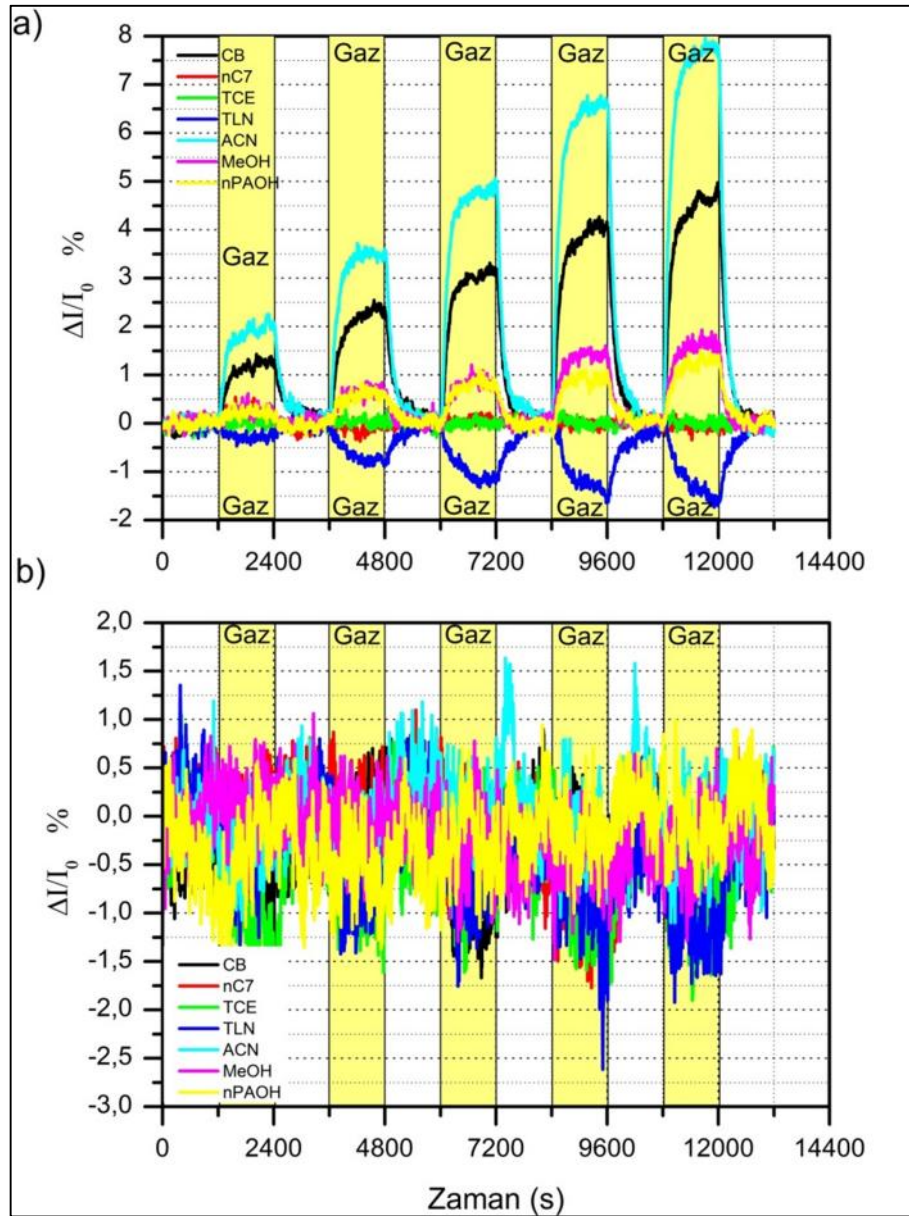
Şekil 4.15: a) S2, b) S7 kodlu sensörlerin analitlere karşı sensör tepkilerinin yüzdesel değişimi.

MMA-60-Lu(AB₃)₂-SC₆ ftalosiyanın (S3) ile MMA-60-Lu(AB₃)₂-SC₆:grafen (S8) modifiye malzemesinin algılayıcı malzeme olarak kullanıldığı sensörlerin analitlere verdiği tepkiler Şekil 4-16'da gösterilmiştir. Akım değişim grafiklerinden görüleceği üzere S8 kodlu ftalosiyanın:grafen modifiye yapısından elde edilen sensörde hedef analitlere karşı anlamlı bir tepki görülmemiştir. S3 kodlu ftalosiyanın kaplı sensörde ise asetonnitril, propanol ve tolüen tepkileri ön plana çıkmaktadır. Sensör n-heptan ve tetrakloretilen analitlerine ise anlamlı bir tepki vermemiştir. Burada toluende görülen negatif sensör seçiciliği ilginç bir sonuç olarak karşımıza çıkmaktadır.



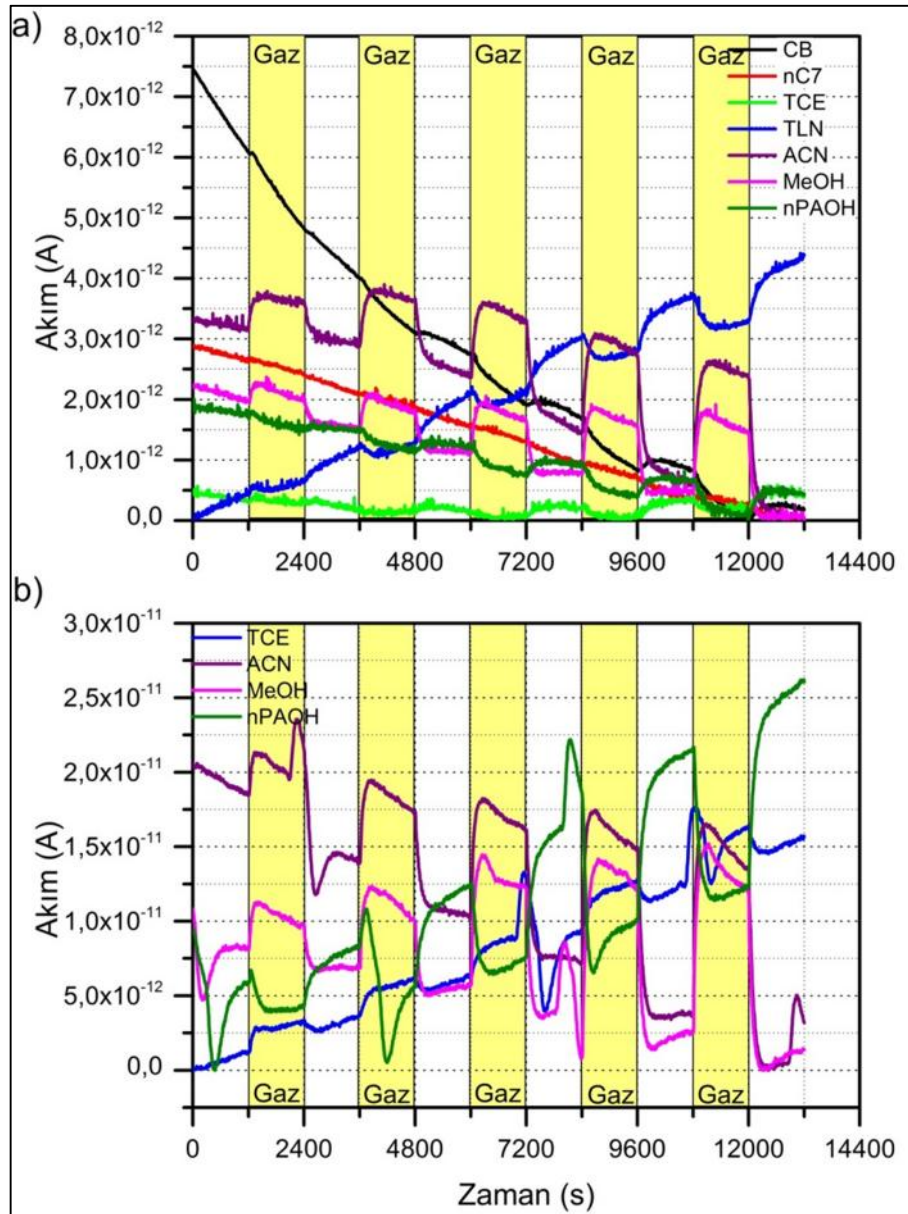
Şekil 4.16: a) S3, b)S8 kodlu sensörlerin hedef analitlere karşı sensör tepkileri.

S3 ve S8 kodlu sensörlerin analitlere verdikleri tepkilerin yüzdesel değişimleri Şekil 4-17’de gösterilmiştir. S8 kodlu ftalosiyanin: grafen modifiye yapısından elde edilen sensörün anlamlı bir tepkisi olmadığı yüzdesel değişiminden de açıkça görülmektedir. S3 kodlu ftalosiyanin kaplı sensörün ise analitlerin ölçülen en yüksek konsantrasyonları için yüzdesel tepkileri asetonitril için %7,8; klorbenzen için %4,9; metanol için %1,6 ve propanol için %1,4 bulunmuştur. Toluen için ise değişim negatif yönde %1,7 olarak bulunmuştur.



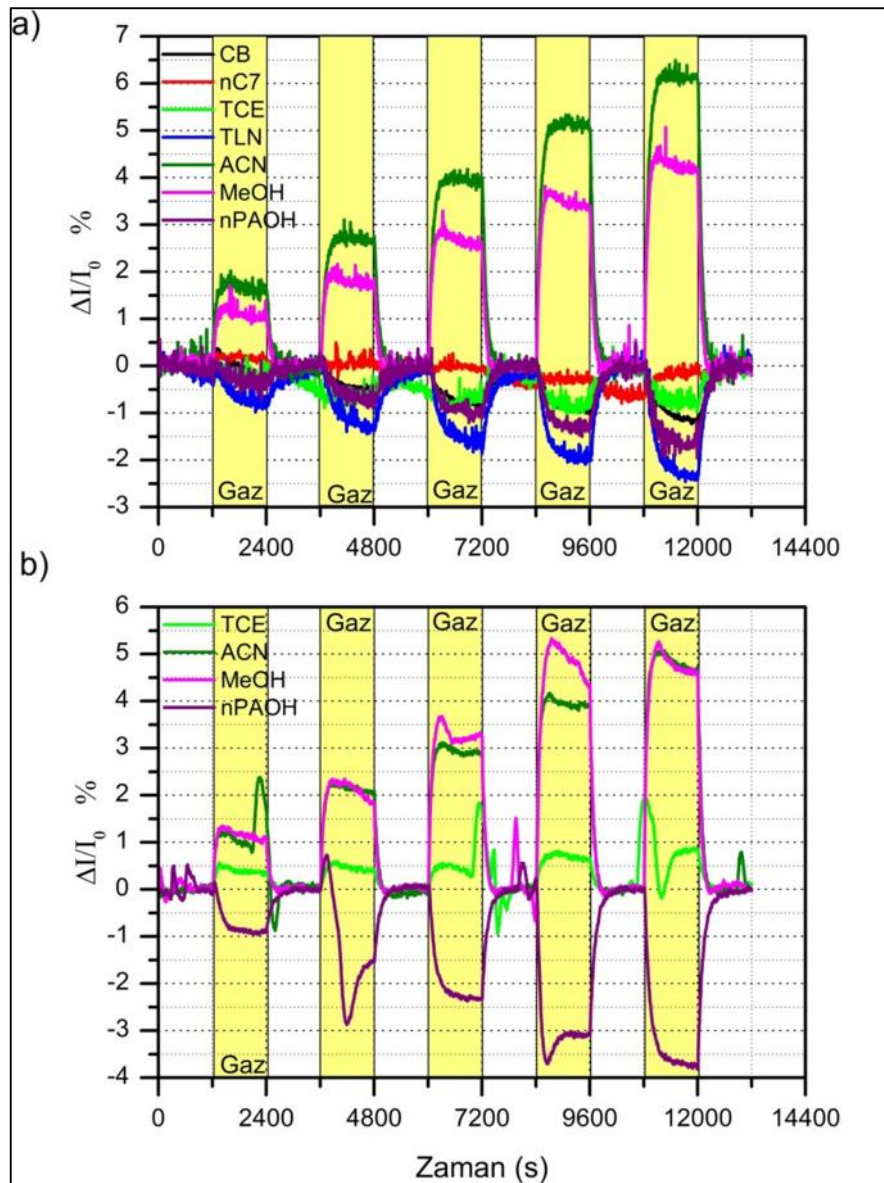
Şekil 4.17: a) S3, b)S8 kodlu sensörlerin analitlere karşı sensör tepkilerinin yüzdesel değişimi.

Lu(ABAB)₂SC₆ ftalosiyenin (S4) ile Lu(ABAB)₂SC₆:grafen (S9) modifiye yapısının algılayıcı malzeme olarak kullanıldığı sensörlerin analitlere verdiği tepkiler Şekil 4-18’de gösterilmiştir. S4 kodlu sensörün asetonitril ve metanol tepkileri kayda değerdir. Bu sensörün n-heptana herhangi bir tepki vermediği diğer analitlere ise negatif yönde tepki verdiği Şekil 4-18a’dan görülmektedir. S7 kodlu sensörde (Şekil 4-18b) ise en fazla tepki metanol ve asetonitrilde görülürken tetrakloretilen için düşük bir tepki elde edilmiştir.



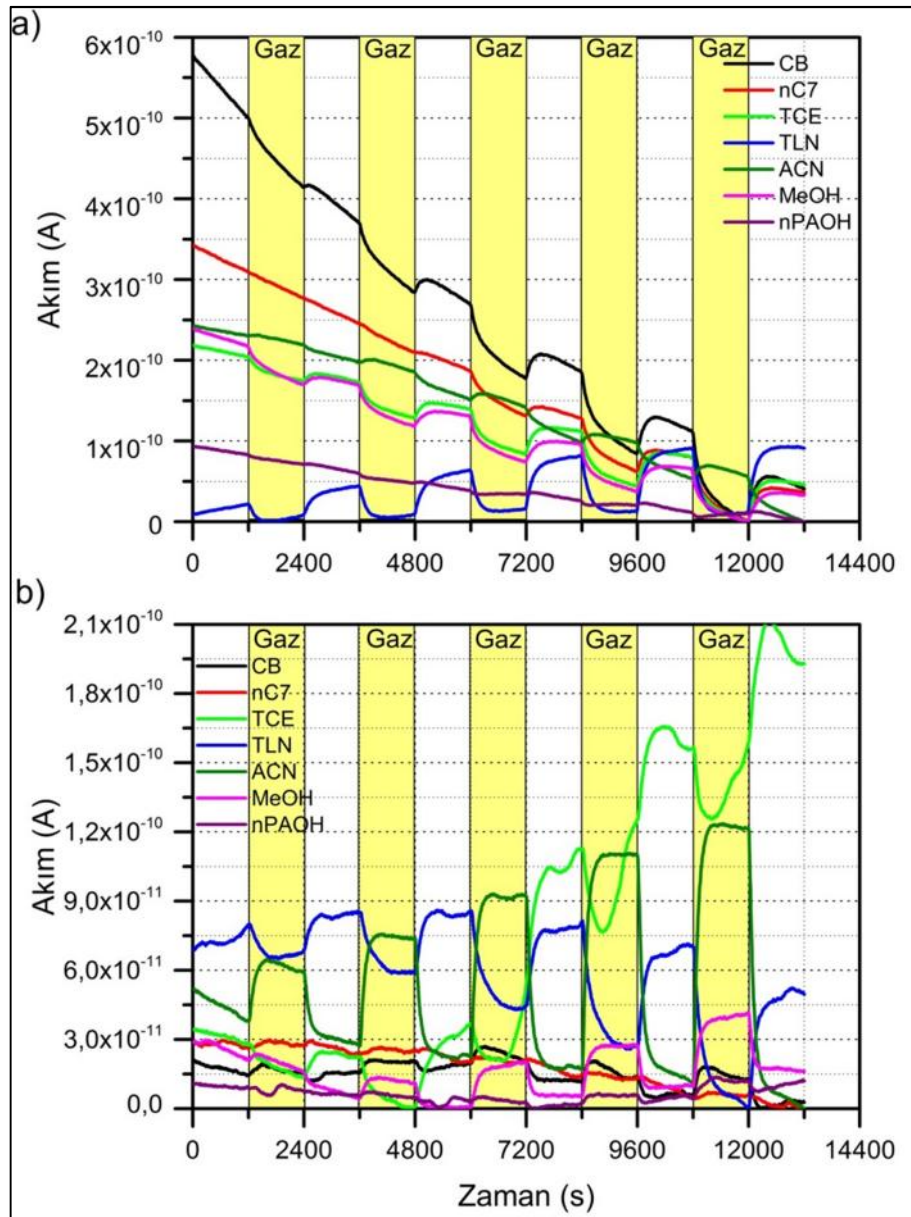
Şekil 4.18: a) S4, b) S9 kodlu sensörlerin analitlere karşı sensör tepkileri.

S4 ve S9 kodlu sensörlerin analitlere verdiği tepkiler yüzdesel olarak karşılaştırıldığında S4 kodlu sensörün analitlerin ölçülen en yüksek konsantrasyonlarında asetonitril için %6,2; metanol için %4,5 olduğu, n-heptan tepkisinin olmadığı ve diğer gazlarda ise negatif yönde %1-2 aralığında değişim gösterdiği görülmektedir. S9 sensörünün hedef analitlerin ölçülen en yüksek konsantrasyonunda ise metanol ve asetonitril için %5; tetrakloretilen için %1 ve propanol için negatif yönde %3,8 değişim gösterdiği görülmektedir. Bu sensör diğer analitlere anlamlı bir tepki vermemiştir. Propanole karşı verdiği tepki S4 ile karşılaştırıldığında seçicilik yönünden anlamlıdır.



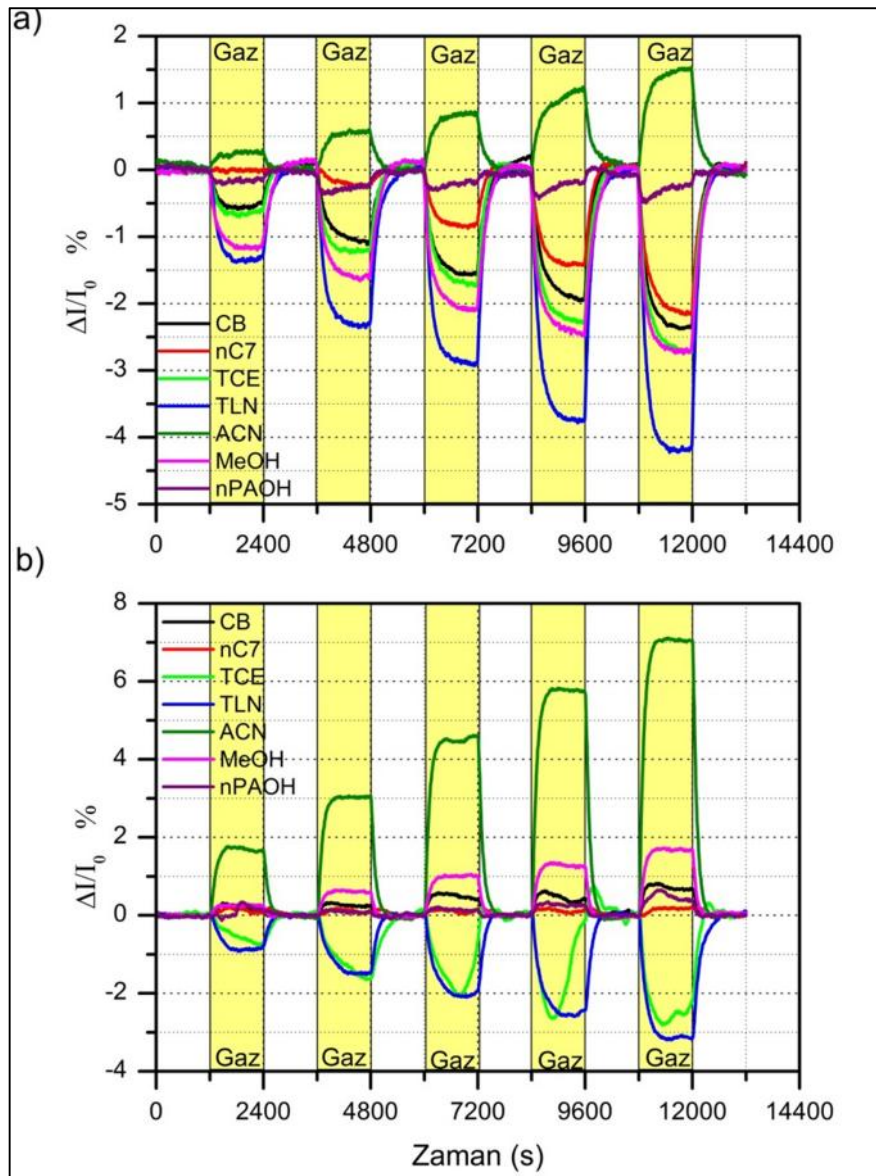
Şekil 4.19: a) S4, b) S9 kodlu sensörlerin analitlere karşı sensör tepkilerinin yüzdesel değişimi.

SPolioksoLuPc kaplı olan S5 kodlu sensör ile SPolioksoLuPc:grafenin modifiye yapısından elde edilen S10 kodlu sensörün hedef analitlere verdiği tepkiler Şekil 4-20'de verilmiştir. Akım değişimleri incelendiğinde Şekil 4-20a'dan da görüleceği üzere negatif yönde en kararlı ve yüksek tepkiyi toluene vermiştir. Pozitif yönde ise asetonitril tepkisi görülmektedir. Diğer analit tepkileri nispeten düşük ve negatif yöndedir. S5 kodlu sensörde ise toluen tepkisi kararlı ve yüksek olarak karşımıza çıkmaktadır. Tepkilerde genelde baseline kayması görülmektedir. Asetonitril ve metanol hariç diğer analitlere verilen tepkiler negatif yöndedir.



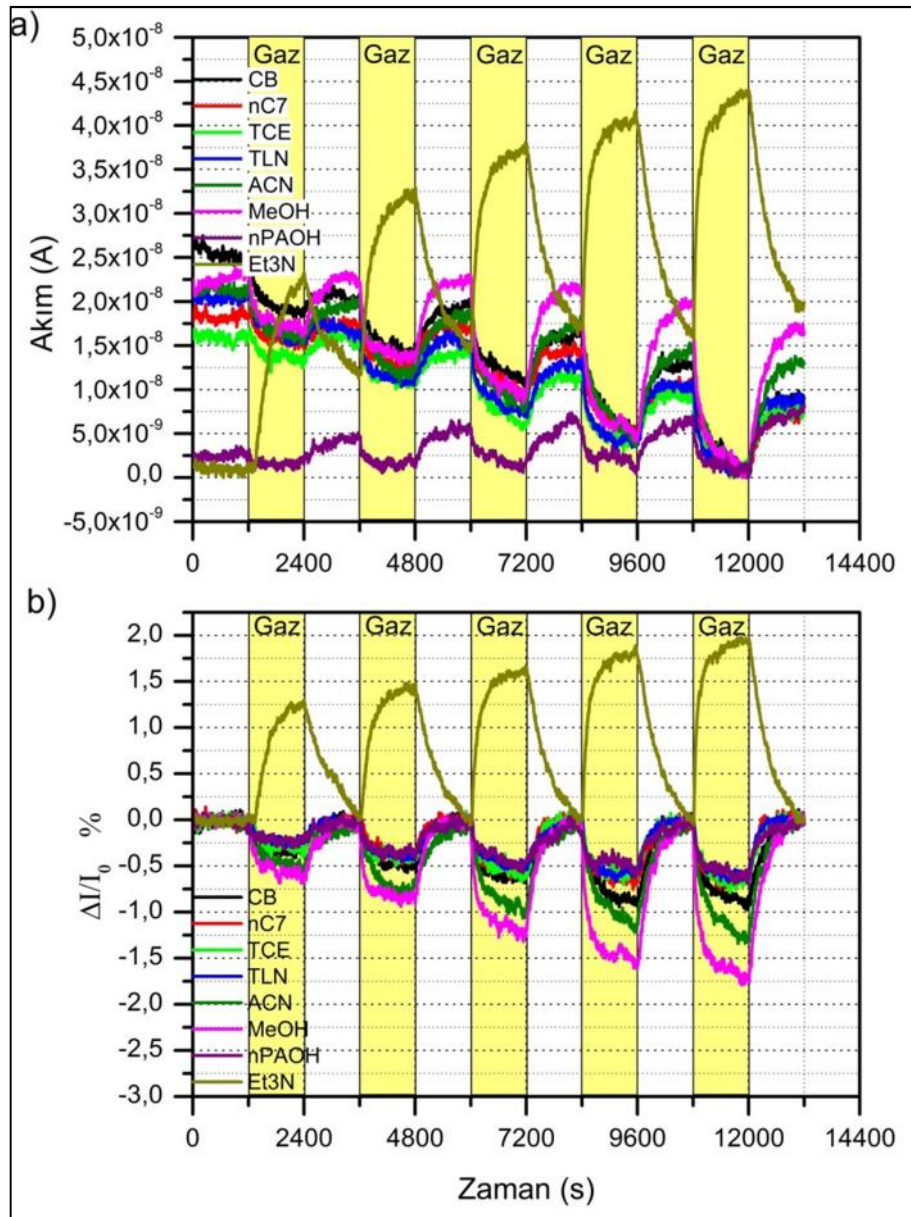
Şekil 4.20: a) S5, b) S10 kodlu sensörlerin analitlere karşı sensör tepkileri.

S5 ve S10 kodlu sensörlerin analitlerin değişen konsantrasyonlarına karşı ölçülen akım değerlerinde meydana gelen yüzdesel değişimler Şekil 4-21'de verilmiştir. Şekil 4-21a'da S4 kodlu sensörün hedef analitlerin en yüksek konsantrasyonunda en anlamlı değişimi negatif yönde toluene (%4,2) verdiği görülmektedir. Asetonitril haricindeki diğer analitlerin tepkileri negatif yöndedir. Asetonitril için %1,5; propanol için %0,5 civarı, diğer analitler için ise %2-2,7 aralığında değişmektedir. S10 kodlu sensörün ise pozitif yönde en yüksek değişimi asetonitril (%7) ve metanole de (%1,8) iken negatif yönde toluen (%3,2) ve tetrakloretilen (%2,8) için göstermiştir.



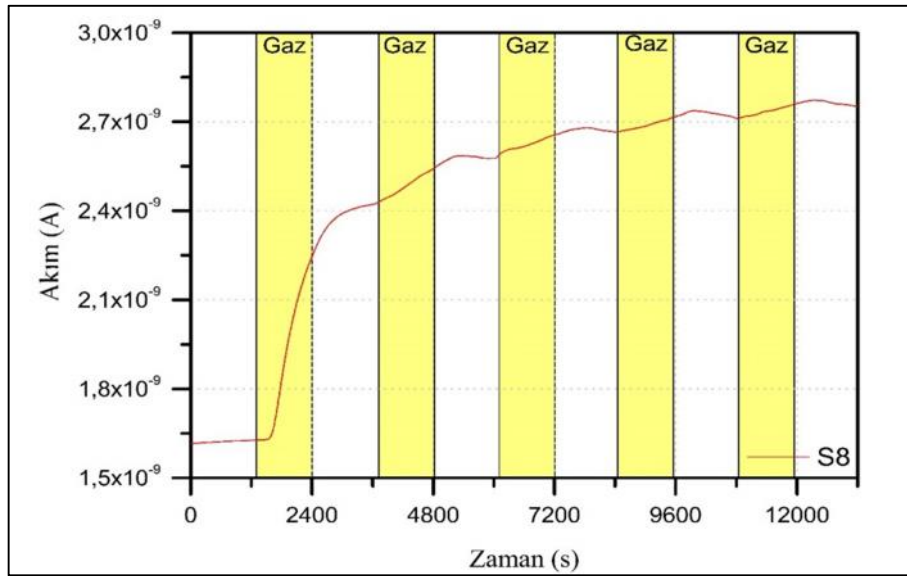
Şekil 4.21: a) S5, b) S10 kodlu sensörlerin analitlere karşı sensör tepkilerinin yüzdesel değişimi.

Grafen kaplı S6 kodlu sensörün hedef analitlere karşı verdiği tepkiler Şekil 4-22'de gösterilmektedir. S6 kodlu sensör hedef analitlere karşı en anlamlı ve yüksek tepkiyi pozitif yönde trietilamine vermiştir. Diğer analitlere verilen tepkiler ise negatif yönlü ve düşük tepkiler olarak elde edilmiştir. Sensörün hedef analitlere karşı verdiği tepkilerin yüzdesel değişimi Şekil 4-22b'de gösterilmiştir. Burada ölçülen hedef analitlerin en yüksek konsantrasyon değerlerinde trietilamin için değişimin pozitif olarak %2 olduğu ve diğer analitler için ise negatif ve %1-1,5 aralığında değiştiği görülmektedir.



Şekil 4.22: S6 kodlu sensörün analitlere verdiği tepki a) akım değişimi, b) yüzdesel değişimi.

Yapılan IDT sensör ölçümlerinde hedef analitlerden biri olan trietilamine karşı grafen kaplı olan S6 kodlu sensör haricinde kalan diğer IDT sensörlerin ilk konsantrasyon değerinde sensörlerin doygunluğa ulaştığı görülmektedir. Sensörlerin doygunluğa ulaştıktan sonra gaz kesildiğinde tekrar başlangıç konumuna dönemediği yani geri dönüşümü olmadığı görülmüştür. Örnek olarak S8 sensörünün trietilamin analitine verdiği tepkiler Şekil 4-23’de gösterilmiştir. Diğer sensörlerde de benzer sonuçlar elde edildiğinden grafiklerde bu analite olan tepkilere yer verilmemiştir.

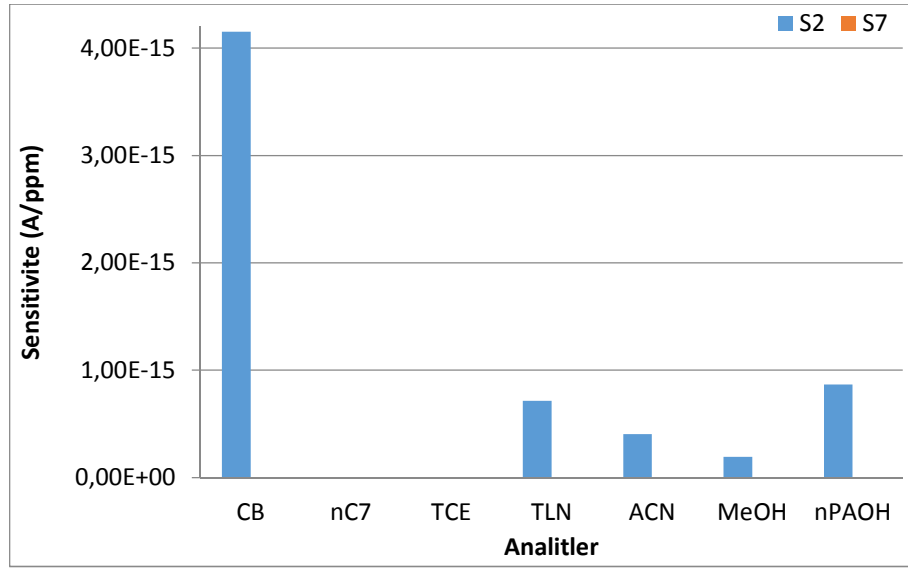


Şekil 4.23: S8 kodlu sensörün trietilamin tepkisi.

4.2.3. IDT Sensörlerin Sensitivite Değerleri

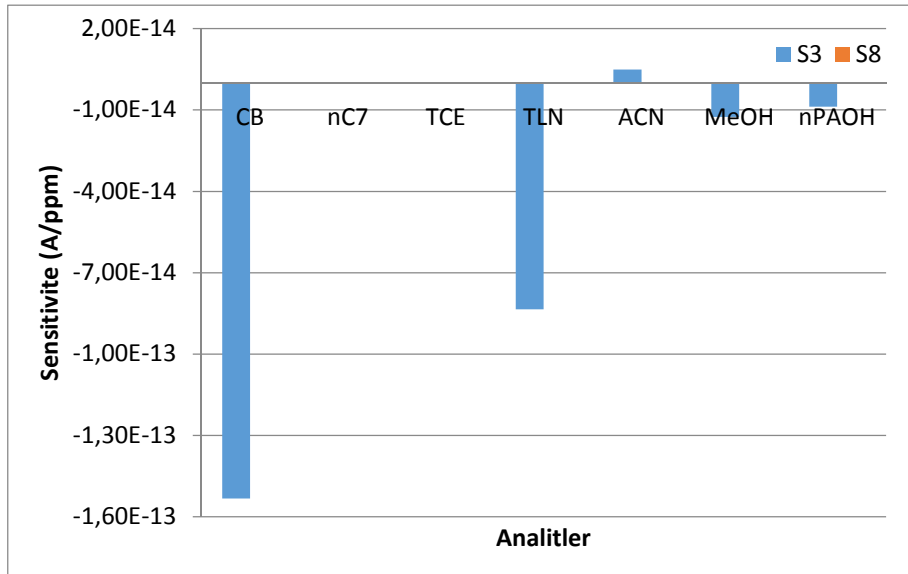
Ftalosiyanin bileşikleri ile bu bileşiklerin grafen modifiye yapılarının algılayıcı malzeme olarak kullanıldığı IDT sensörlerin değişen konsantrasyonlarda hedef analitlere verdikleri tepkilerin grafiğinin eğimi sensitivite değerini vermektedir.

Şekil 4-24’de S2 kodlu sensörün sensitivite değerleri gösterilmiştir. S7 kodlu sensör, hedef analitlerin hiç birine anlamlı bir tepki vermediğinden dolayı sensitivite değerleri hesaplanmamıştır. S2 kodlu sensörün ise klorbenzene çok fazla duyarlı olduğu ayrıca sırası ile propanol, toluen, asetonitril ve metanole karşı olan duyarlılıkları grafikten açıkça görülmektedir.



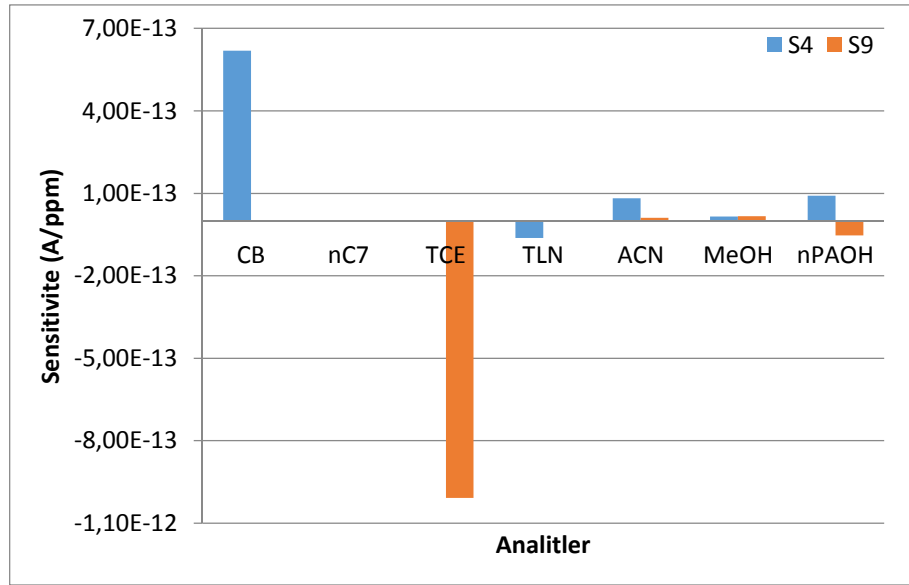
Şekil 4.24: S2 ve S7 kodlu sensörlerin sensitivite değerlerinin karşılaştırması.

S8 kodlu sensörde S7 kodlu sensörde olduğu gibi hedef analitlerin hiç birine anlamlı bir tepki vermediğinden dolayı sensitivite değerleri hesaplanmamıştır. S3 kodlu sensörün ise negatif yönde klorbenzen ve toluene karşı duyarlılığı oldukça fazladır. Şekil 4-25’den açıkça görüleceği üzere metanol ve propanol için sensitivite değerleri yine negatif olmakla birlikte oldukça düşüktür. Asetonitril tepkisi ise pozitif yönde olup diğer gazlara göre sensitivite değeri çok küçüktür. n-heptan ve tetrakloretilen için sensitivite değeri sıfıra yakındır.



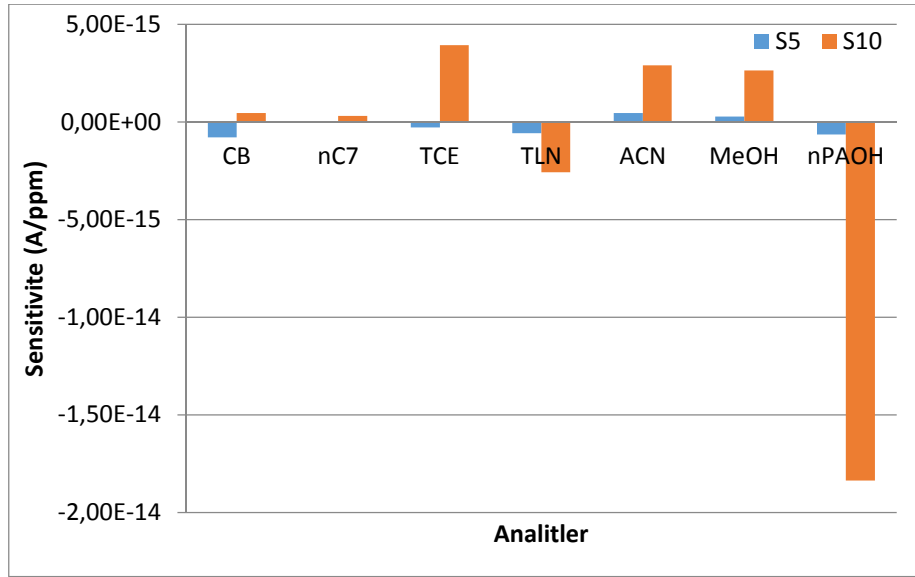
Şekil 4.25: S3 ve S8 kodlu sensörlerin sensitivite değerlerinin karşılaştırması.

S4 ve S9 kodlu sensörlerin hedef analitlere karşı sensitivite grafikleri Şekil 4-26’da verilmiştir. S4 kodlu ftalosiyanin kaplı sensör klorbenzene karşı yüksek duyarlılık göstermesine karşın ftalosiyanin: grafen modifiye yapısından elde edilen S9 kodlu sensörün tetrakloretilene karşı duyarlılığı negatif yönde yüksektir. Ayrıca S4 kodlu sensörün toluen için sensitivite değeri negatif yönde iken diğer analitler için pozitif yöndedir. S9 kodlu sensörde ise sensitivite değerleri tetrakloretilen ve propanol için negatif asetronitril ve metanol için pozitif yöndedir.



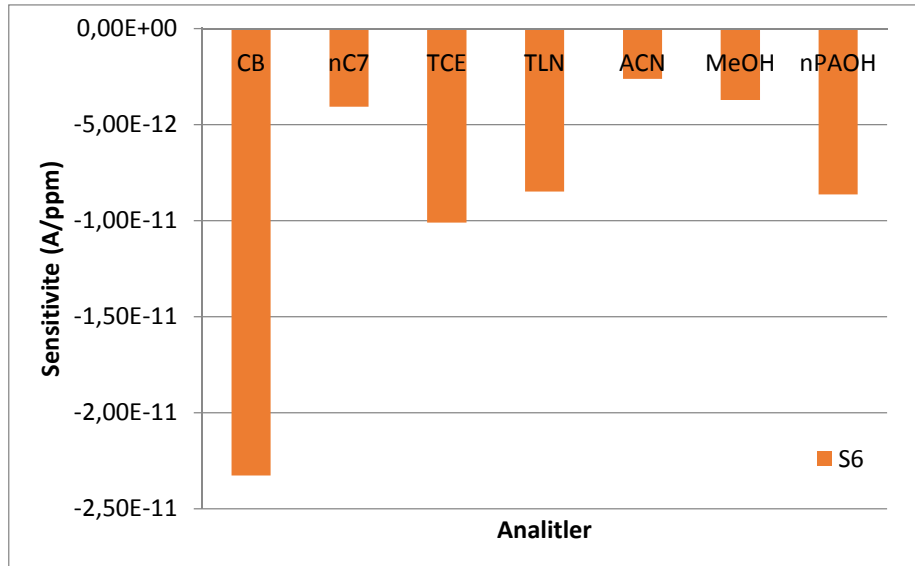
Şekil 4.26: S4 ve S9 kodlu sensörlerin sensitivite değerlerinin karşılaştırması.

S5 ve S10 kodlu sensörlerin hedef analitlere karşı çizilen karşılaştırmalı sensitivite grafiğinden (Şekil 4-27) ftalosiyanin: grafen modifiye yapısından elde edilen S10 kodlu sensörün klorbenzen hariç diğer analitlere karşı duyarlılığının ftalosiyaninden elde edilen S5 kodlu sensörden daha yüksek olduğu görülmektedir. S10 kodlu sensör en yüksek duyarlılığı propanole karşı negatif yönde göstermiştir. Ayrıca tetrakloretilen, asetronitril, metanol ve toluene karşı duyarlılıkları da ilgi çekicidir. S5 kodlu sensörün ise yalnızca klorbenzen sensitivitesi S10 kodlu sensörden yüksektir.



Şekil 4.27: S5 ve S10 kodlu sensörlerin sensitivite değerlerinin karşılaştırması.

Grafenin algılayıcı malzeme olarak kullanıldığı S6 kodlu sensörün sensitivite değerlerinden elde edilen grafiği Şekil 4-28’de verilmiştir. S6 kodlu sensörün tüm analitlere karşı sensitivite değerleri negatif yönlü olarak karşımıza çıkmaktadır. En yüksek duyarlılık klorbenzene karşı ortaya çıkmıştır. Tetrakloretilen, propanol ve toluen tepkileri de dikkat çekmektedir.

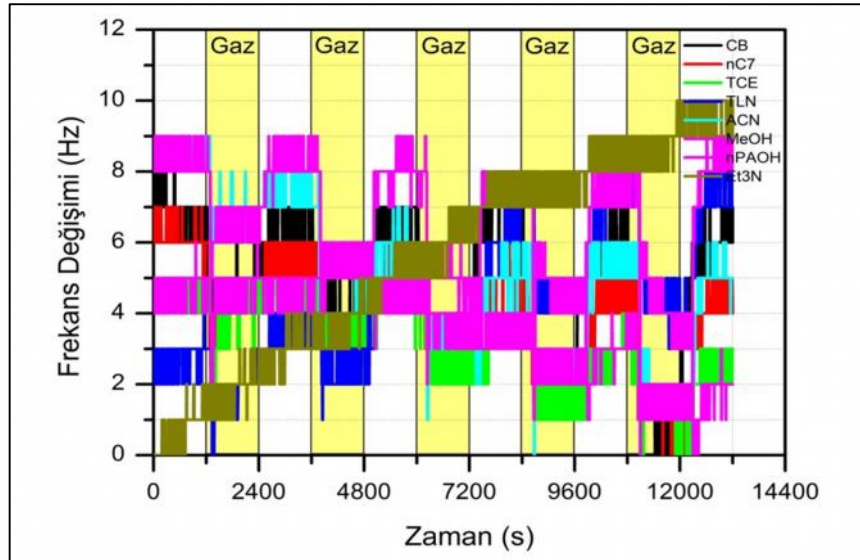


Şekil 4.28: S6 kodlu sensörün sensitivite değerlerinin karşılaştırması.

4.3. QCM Sensör Tepkileri

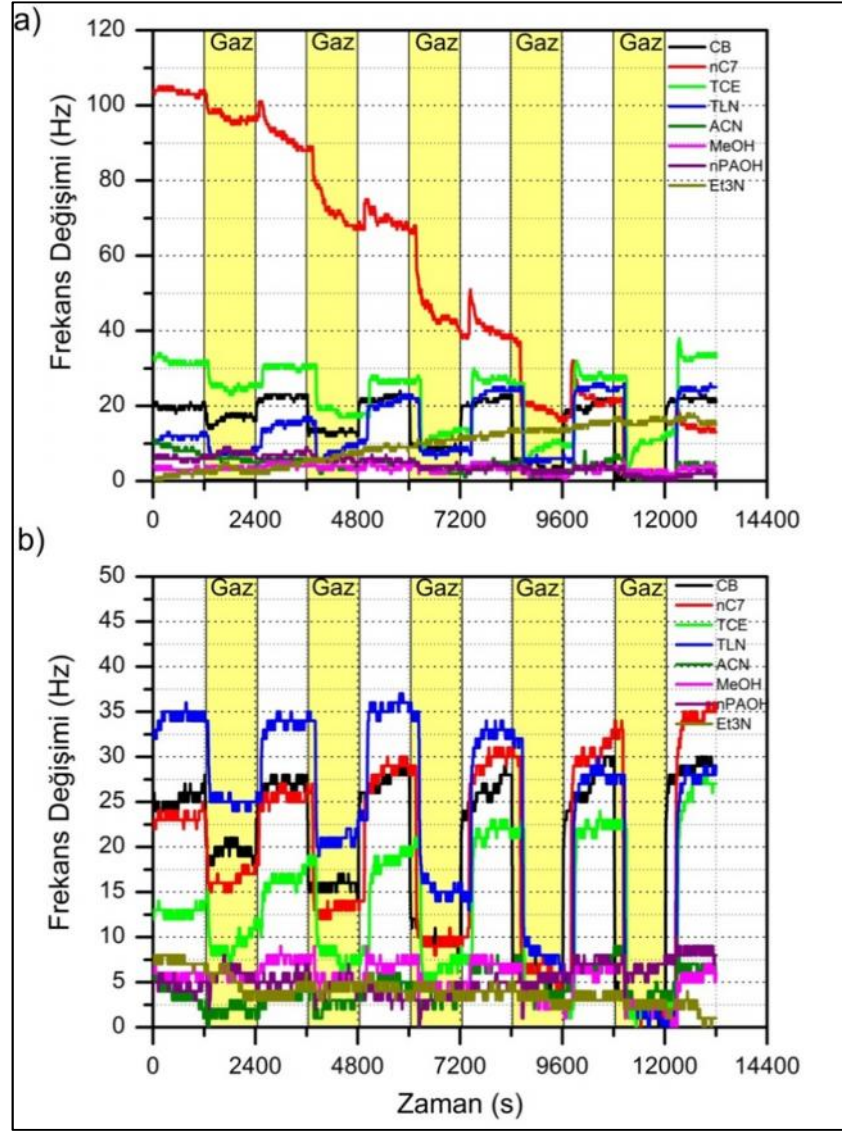
Tablo 3.1.'de verilen algılayıcı malzemeler ile kaplanmış olan 9 adet QCM sensör, hedef analitlere karşı ölçülerek frekans değişimleri incelenmiştir. Elde edilen verilerden yararlanılarak ftalosiyanin ve ftalosiyanin: grafen modifiye yapılı algılayıcı malzemelerinin hedef analitlere verdiği frekans değişim tepkileri karşılaştırılmıştır.

Yapılan ölçümlerde salt grafen kaplı sensörün hedef analitlere tepkileri incelendiğinde sensörün analitlerin hiçbirine gürültü seviyesinin üzerinde anlamlı bir tepki vermediği görülmüştür. Şekil 4-29 salt grafen kaplı Q6 kodlu sensörün hedef analitlere karşı davranışını göstermektedir.



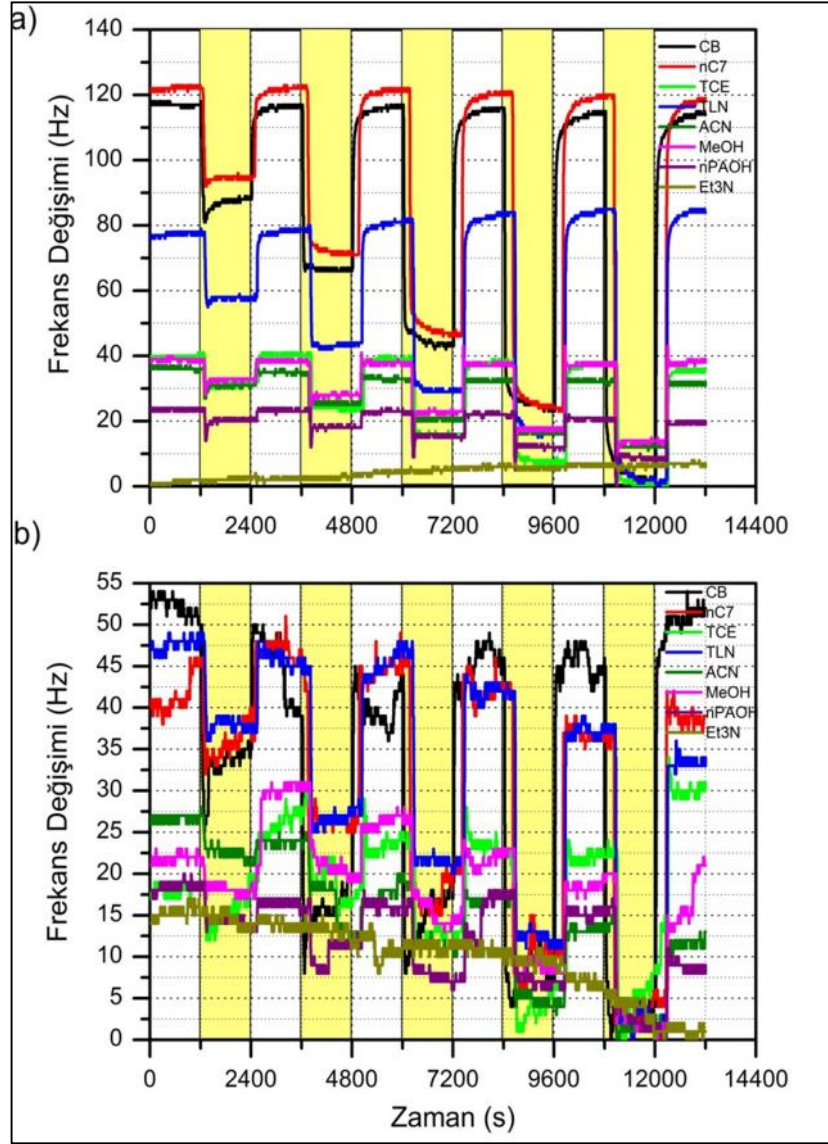
Şekil 4.29: Q6 kodlu sensörün analitlere karşı sensör tepkileri.

Q2 ve Q7 kodlu ftalosiyanin ve ftalosiyanin: grafen modifiye yapılarından elde edilen sensörlerin hedef analitlere karşı tepkileri karşılaştırıldığında (Şekil 4-30) Q2 kodlu sensörün tepkileri Q7 kodlu sensöre göre daha yüksektir. Yine her iki sensörün tepki verdiği analitler hemen hemen aynıdır. En yüksek tepki klorbenzen, n-heptan, tetrakloretilen ve tolune karşı alınmıştır. Şekil 4-30a Q2 kodlu Şekil 4-30b Q7 kodlu sensör tepkilerini göstermektedir. Her iki sensörde de asetonitril, metanol, propanol ve trietilamin tepkisi gürültü seviyesindedir ve anlamlı değildir. Toluen ve tetrakloretilen tepkisi modifiye algılayıcı malzemeden elde edilen Q7 kodlu QCM sensörde göreceli olarak daha yüksektir.



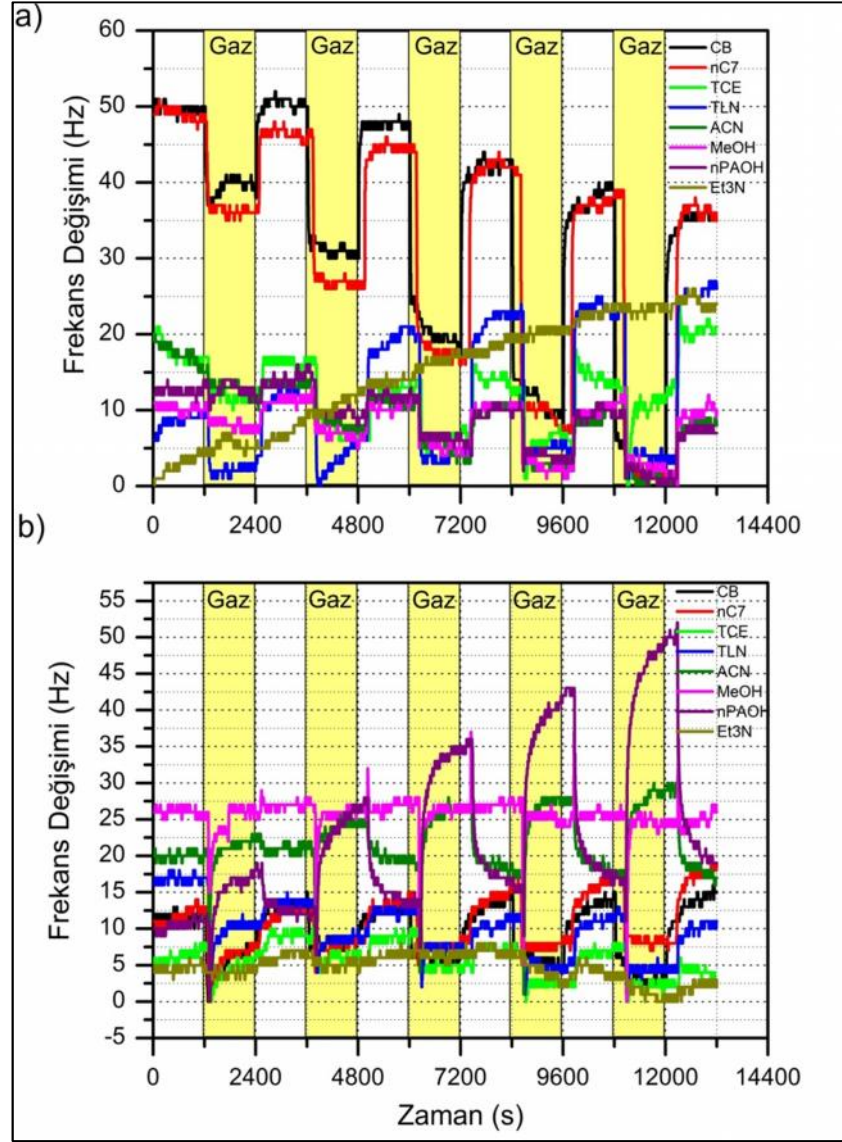
Şekil 4.30: a) Q2, b) Q7 kodlu sensörlerin analitlere karşı sensör tepkileri.

Q3 ve Q8 kodlu ftalosiyanın ve ftalosiyanın;grafen modifiye yapılarının algılayıcı malzeme olarak kullanıldığı sensörlerin hedef analitlere karşı tepkileri Şekil 4-31'da gösterilmiştir. Q3 kodlu sensör tepkileri incelendiğinde en yüksek konsantrasyonda klorbenzen, n-heptan ve toluen tepkisi 90-120 Hz arasında iken trietilamin hariç diğer analitlere tepkisi 20-40 Hz arasında değişmektedir. Trietilamin tepkisi gürültü şeklindedir ve anlamlı değildir. Q8 kodlu sensör ise klorbenzen, n-heptan ve toluene 40-50 Hz aralığında bir tepki verirken diğer analitlere 15-25 Hz aralığından tepki vermiştir. Modifiye yapı ile elde edilen QCM sensörün tepkileri ftalosiyanın ile elde edilen QCM sensörden daha düşük çıkmıştır. Şekil 4-31a Q3 kodlu Şekil 4-31b ise Q8 kodlu sensörün tepkilerini göstermektedir.



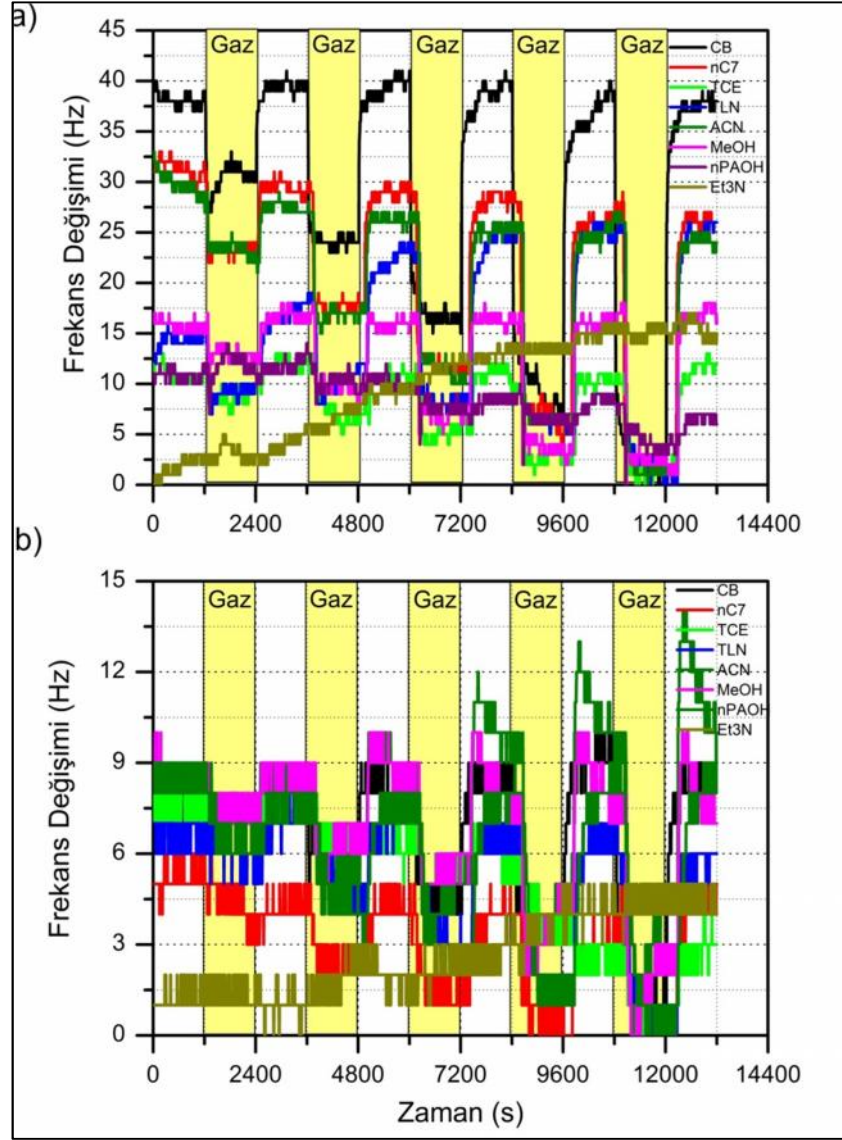
Şekil 4.31: a) Q3, b) Q8 kodlu sensörlerin analitlere karşı sensör tepkileri.

Q4 ve Q9 kodlu ftalosiyanın ve ftalosiyanın: grafen modifiye yapılarının algılayıcı malzeme olarak kullanıldığı sensörlerin hedef analitlere karşı tepkileri Şekil 4-32'de gösterilmiştir. Q4 kodlu sensör tepkileri incelendiğinde en yüksek konsantrasyonda klorbenzen ve n-heptan tepkisi yaklaşık 40 Hz iken trietilamin hariç diğer analitlere tepkisi yaklaşık 10 Hz civarındadır. Q9 kodlu sensörde ise ilginç bir şekilde propanol ve asetonitril tepkileri pozitif yönde olmuştur. En yüksek konsantrasyon seviyesi için propanol tepkisi 50 Hz iken asetonitril tepkisi 30 Hz civarındadır. Trietilamin tepkileri her iki sensörde de gürültü şeklindedir ve anlamlı değildir. Şekil 4-32a Q4 kodlu, Şekil 4-32b ise Q9 kodlu sensörün tepkilerini göstermektedir.



Şekil 4.32: a) Q4, b) Q9 kodlu sensörlerin analitlere karşı sensör tepkileri.

Q5 ve Q10 kodlu ftalosiyanın ve ftalosiyanın: grafen modifiye yapılarının algılayıcı malzeme olarak kullanıldığı sensörlerin hedef analitlere karşı tepkileri Şekil 4-33'de gösterilmiştir. Q4 kodlu sensör tepkileri incelendiğinde en yüksek konsantrasyonda klorbenzen için yaklaşık 40 Hz ve n-heptan, tetrakloretilen ve toluen için yaklaşık 30 Hz tepki alınmıştır. Trietilamin hariç diğer analitler için ise en yüksek konsantrasyonda tepkiler 10-15 Hz arasındadır. Trietilamin tepkisi sensörde gürültü şeklindedir ve anlamlı değildir. Q10 kodlu sensörde ise analitlere karşı anlamlı herhangi bir tepki alınamamıştır. Şekil 4-33a Q4 kodlu, Şekil 4-33b ise Q10 kodlu sensörün tepkilerini göstermektedir.

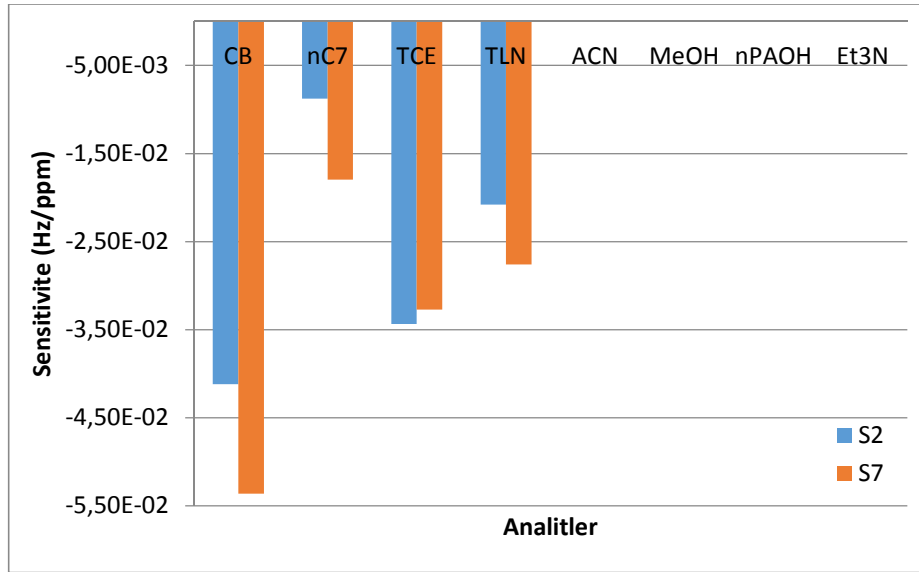


Şekil 4.33: a) Q5, b) Q10 kodlu sensörlerin analitlere karşı sensör tepkileri.

QCM sensörlerinin hedef analitlere karşı alınan ölçümlerinde tepkiler genellikle düşük olmakla beraber çoğunlukla klorbenzen, n-heptan, tetrakloretilen ve toluene karşı anlamlı tepkiler alınmıştır. Salt grafen kaplı QCM sensör ile Q10 kodlu modifiye yapıdan elde edilen QCM sensör hiçbir analite karşı anlamlı bir tepki vermemiştir.

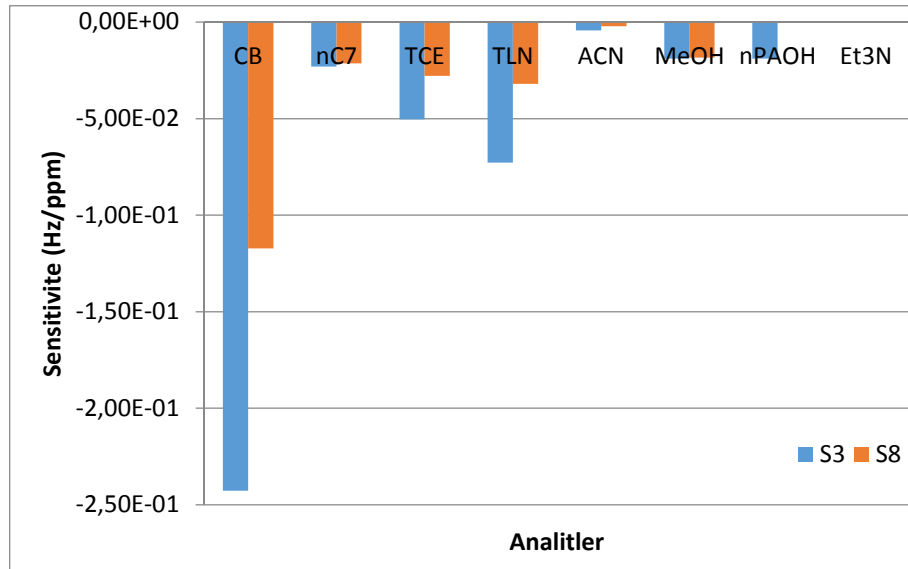
4.3.1. QCM Sensörlerin Sensitivite Değerleri

QCM sensörlerde değişen konsantrasyonlarda hedef analitlere karşı sensörün verdiği frekans değişimi tepkilerinin konsantrasyona karşı değişim eğrisinin eğimi sensitivite değerini vermektedir.



Şekil 4.34: Q2 ve Q7 kodlu sensörlerin sensitivite değerleri.

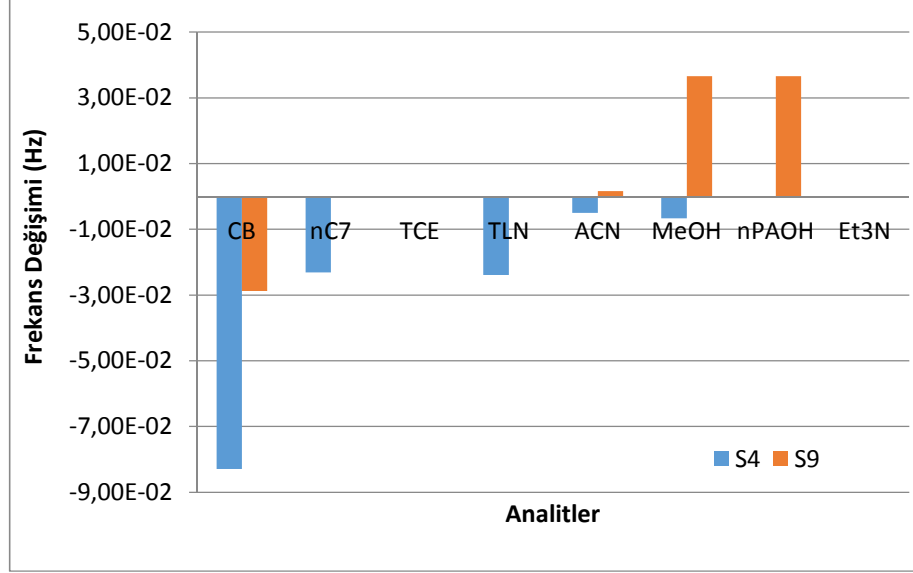
Yapılan ölçümler sonucunda Q2 kodlu sensör ile Q7 kodlu sensörün karşılaştırması Şekil 4-34’de verilmiştir. Q7 kodlu sensörün klorbenzen, n-heptan, tetrakloretilen ve toluen için sensitivite değerleri Q2 kodlu sensörden daha yüksektir. Bu iki sensörden diğer analitlere karşı anlamlı bir sensitivite değeri elde edilememiştir.



Şekil 4.35: Q3 ve Q8 kodlu sensörlerin sensitivite değerleri.

Bir diğer ftalosiyanın ve modifiye yapıları sensör çifti olan Q3 ve Q8 kodlu sensörlerin sensitivite değerleri incelendiğinde S3 kodlu sensörün tüm analitler için

duyarlılığının Q8 kodlu sensörden daha yüksektir olduğu görülmektedir. En yüksek duyarlılık Q3 kodlu sensörde klorbenzen, tetrakloetilen ve toluene karşıdır. Bu iki sensörün sensitivite değerlerinin karşılaştırmaları Şekil 4-35’de verilmiştir.

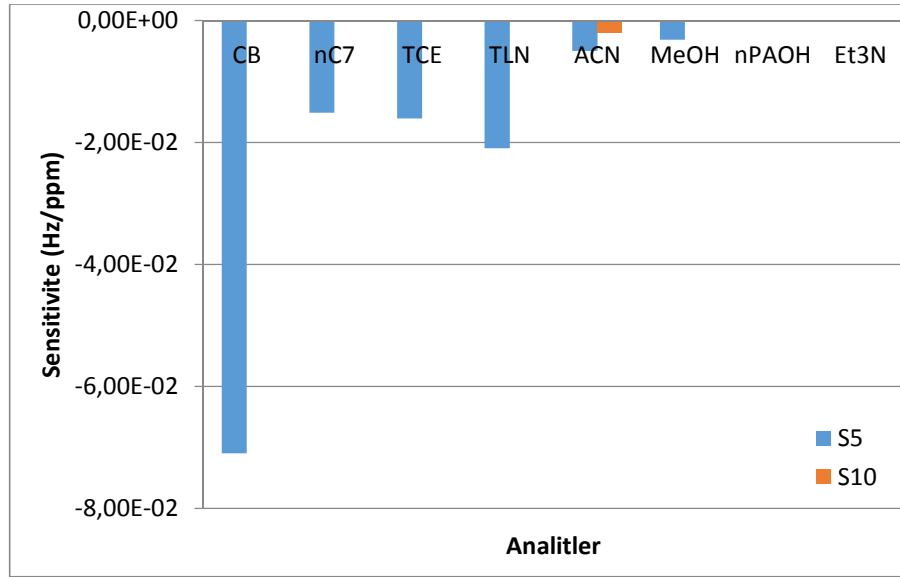


Şekil 4.36: Q4 ve Q9 kodlu sensörlerin sensitivite değerleri.

Q4 kodlu sensör ile Q9 kodlu sensörün hedef analitlere karşı duyarlılıkları incelendiğinde (Şekil 4-36) Q4 kodlu sensörün klorbenzen, n-heptan ve toluene karşı duyarlı olduğu diğer analitlere karşı herhangi bir tepkisinin olmadığı görülmektedir. Q9 kodlu sensörün ise klorbenzen tepkisi öne çıkmakla birlikte metanol, propanol ve asetonitril tepkileri pozitif tonda bir frekans değişimi göstermesi baskımından önemlidir. Pozitif yönde bir tepki yüzeyin nem etkisi nedeni ile kurduğunu bu nedenle yüzeyden madde eksildiğini göstermektedir.

Q5 ve Q10 kodlu sensörlerin hedef analitlere karşı sensitivite değerleri incelendiğinde S10 kodlu sensörün asetonitril dışında anlamlı bir duyarlılığı olmadığı Şekil 4-37’den açıkça görülmektedir. Q5 kodlu sensör ise propanol ve trietilamin dışında klorbenzene daha yüksek olmak üzere tüm analitlere karşı duyarlılık göstermektedir.

Sadece grafen ile kaplanmış QCM sensörün ise analitlere karşı herhangi bir duyarlılığı olmadığı, tepkilerinin gürültü seviyesinde olduğu görülmüştür.



Şekil 4.37: Q5 ve Q10 kodlu sensörlerin sensitivite değerleri.

4.4. Sensörlerin Algılama Limitleri

Baseline gürültü seviyesinin 3 katı olarak tanımlayabileceğimiz algılama limiti (LOD-Limit of Detection) hem IDT hem de QCM sensörler için hesaplanmış ve çalışanların günlük iş yaşamında uçucu organik bileşiklerin sağlığı etkilemeyeceği maruziyet limitlerini tanımlayan TLV (Threshold Limit Value) değerleri Tablo 4-1’de verilmiştir. Klorbenzen ve toluen için S2, n-heptan için S6, tekrakloretilen için S9, asetonitril için S10, metanol için S4 ve propanol için S2, S4 ve S6 sensörlerinin LOD değerleri TLV değerlerinden düşük olarak hesaplanmıştır. Diğer analitler için TLV seviyeleri LOD değerlerinden daha düşük kalmıştır.

Tablo 4.1: IDT sensörlerin LOD değerleri ve analitlerin TLV değerleri.

Hedef Analitler	Algılama Limitleri (Limit of Detection) (ppm)									TLV (ppm)
	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	
CB	7	156	40	1296	80	-	-	-	375	10
nC7	-	-	-	-	310	-	-	-	-	400
TCE	-	-	-	-	80	-	-	20	1770	50
TLN	22	457	104	3660	120	-	-	-	610	50
ACN	563	-	128	4100	490	-	-	1002	19	20
MeOH	210	0	105	-	280	-	-	2506	0	200
nPAOH	3	8560	27	1897	140	-	-	301	0	200

QCM sensörlerin hedef analitlere karşı olan tepkilerinden hesaplanan LOD değerleri ve TLV karşılaştırmaları Tablo 4-2’de verilmiştir. n-heptan için Q3, tetrakloretilen için Q8 ve propanol için Q4 sensörlerinin LOD değerleri TLV değerlerinden düşük olarak hesaplanmıştır. Diğer analitler için TLV seviyeleri LOD değerlerinden daha düşük kalmıştır.

Tablo 4.2: IDT sensörlerin LOD değerleri ve analitlerin TLV değerleri.

Hedef Analitler	Algılama Limitleri (Limit of Detection) (ppm)									TLV (ppm)
	Q2	Q3	Q4	Q5	Q6	Q7	Q8	Q9	Q10	
CB	200	79	140	64	1508	94	207	1084	135	10
nC7	515	165	729	666	3688	503	475	3943	-	400
TCE	286	121	984	723	-	159	81	-	-	50
TLN	253	149	818	327	-	498	329	-	-	50
ACN	-	1027	-	775	-	-	841	1892	1002	20
MeOH	-	1057	-	1812	3242	-	3814	-	1106	200
nPAOH	-	252	125	-	-	-	379	521	441	200

5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Yapılan çalışma kapsamında organik moleküller ile modifiye yapısı oluşturulan grafenin uçucu organik bileşiklere karşı sensör özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda organik molekül olarak dört farklı lutesyum ftalosiyanın bileşiği, kimyasal yolla türetilmiş grafen ve dört adet lutesyum ftalosiyanın:grafen modifiye yapılarının algılayıcı malzeme olarak kullanıldığı 9 adet IDT ve QCM sensörün 8 farklı analite verdiği sensör cevapları incelenmiştir.

Algılayıcı malzemeler ve karakterizasyon işlemlerinden sonra IDT ve QCM sensörlerin gaz algılama performansları incelenmiştir. Aşağıda her iki transduser tipinin sensör performanları ile ilgili bulgular paylaşılmıştır.

5.1. IDT Sensörler

IDT sensörlerin kaplama kalınlığı ile ilgili yapılan çalışmalarda ikinci aşamada kalınlık arttıkça IDT'nin ± 1 V gerilimde akım değerlerinin miliamper seviyelerine kadar yükseldiği görülmüştür. Bu yüksek akım değerlerinde sensör tepkilerinin gürültü içerisinde kaybolduğu gözlemlenmiştir. Bu nedenle ortalama olarak akım değerlerinin nanoamper seviyelerinde olduğu durumlarda en iyi sensör performansları gözlemlenmiştir. Ayrıca yapı analizlerinde kaplama kalınlığı homojen olmamakla birlikte yaklaşık olarak 200 μm olarak bulunmuştur. Bu seviyelere ulaşmak için 20 μl süspansiyon IDT kristaller üzerine kaplanarak elektriksel karakterizasyonları yapılmıştır.

Tüm IDT transduserlerin kaplanmadan önce ve kaplandıktan sonra I-V ölçümleri yapılarak elektriksel karakterizasyonları yapılmıştır. Kaplanmadan önce tüm IDT transduserler altlık malzemesi cam olduğundan yalıtkan özellik göstererek +1 ile -1 Volt arasında yapılan ölçümlerinde akım değişim eğrisinin histeresis olduğu gözlemlenmiştir. Bu sonuç transduserlerin elektrotları arasında herhangi bir bağlantı (kısa devre) olmadığı beklendiği gibi bir çeşit kapasitans olarak davrandığını göstermiştir. Lutesyum ftalosiyanın ve lutesyum ftalosiyanın: grafen modifiye yapılarının kaplanması ile elde edilen IDT sensörlerde ise gerek lutesyum ftalosiyanınların iletkenliğinin yüksek olması gerekse grafenin üstün iletkenli

özelliklerinden dolayı değişen gerilim değeri ile akım değişiminin doğru orantıda olduğu yani sensörlerin ohmik davranış gösterdikleri ispatlanmıştır.

IDT sensörlerin 8 farklı hedef analite karşı sensör performanları oda sıcaklığında karakterize edilmiştir. İlk olarak kaplanmamış IDT ölçülmüş ve analitlere karşı herhangi bir tepki alınmamıştır. Sonrasında ise lutesyum ftalosiyanınlerin çözücü kimyasalı ve grafen süspansiyon kimyasalı olan NMP'nin algılamaya etkisinin görülmesi amacıyla yapılan analit ölçümlerinden herhangi bir tepki alınamamıştır. Bu sonuç sensörlerden gelen tepkilerin tamamı ile ftalosiyanın, grafen ve bunların modifiye yapılarının analit ile etkileşiminden kaynakladığını ispatlamaktadır.

Sensörlerin cevap karakteristiklerine bakıldığında yüzde değişim olarak S2 ve modifiye yapısı S7 ile karşılaştırıldığında lutesyum ftalosiyanın kaplı sensörün klorbenzen (% 9,4) ve metanol (% 4,8) tepkileri iletkenliği artırıcı yönde öne çıkarken modifiye yapı sensörde değişim gürültü seviyesinde kalmıştır. Hesaplanan LOD değerlerine bakıldığında S2 kodlu lutesyum ftalosiyanın kaplı sensörün klorbenzen için 7 ppm (TLV klorbenzen 40 ppm), tetrakloretilen için 210 ppm (TLV tetrakloretilen 200 ppm) ve metanol için 3ppm (TLV metanol 200 ppm) değerlerine sahip olduğu bulunmuştur. S3 ve modifiye yapısı S8 sensörleri de S2 ve S7'ye benzer davranış göstermiştir. S8 sensörü analitlere karşı anlamlı bir tepki vermezken S3 sensörünün iletkenliğinde ölçülen yüzdesel değişimi asetonitril (% 7,8) ve klorbenzen (% 4,9) tepkilerinde öne çıkmaktadır. LOD değerleri incelendiğinde tetrakloretilen için 105 ppm metanol 27 ppm değerinde olduğu bulunmuştur. S4 ve S9 sensörlerinin yüzdesel değişimi incelendiğinde S4 sensörünün toluen tepkisi negatif yönde % 2,5 iken S8 sensörünün tepkisi % 1, S4'ün asetonitril tepkisi % 6,2 iken S8'in % 5, metanol için S4'ün % 4,5 iken S8'in % 5 ve propanol için S4'ün negatif yönde % 1,5 iken S8'in negatif yönde %4 olduğu bulunmuştur. Negatif tepkiler algılayıcı malzemenin donör (verici) olarak davrandığının yani elektronlarını hedef analitlere verdiğinin bir göstergesidir. Pozitif tepkiler ise algılayıcı malzemenin akseptör (alıcı) olarak davrandığının yani hedef analitten elektron aldığının bir göstergesidir. Burada toluen için modifiye yapı akseptör olarak davranarak yüzde değişimi negatif yönde % 2,5'dan pozitif yönde %1'e çıkarmıştır. Bir başka ilginç nokta ise propanol için donör davranışı sergileyip değişimin negatif yönde % 1,5'dan % 4'e düşürmesidir.. Modifiye yapı propanol tepkisini negatif yönde yaklaşık 2,7 kat arttırmıştır. LOD değerleri metanol için 301 ppm (TLV

metanol 200 ppm) ve tetrakloretilen için 20 ppm (TLV tetrakloretilen 50 ppm) olarak bulunmuştur. S5 ve modifiye yapısı S10 sensörleri incelendiğinde S5 sensörü tüm analitlere karşı donör olarak davranmış ve yüzde değişimleri negatif yönde % 0,5 ile % 4,2 aralığında olmuştur. S10 sensörü ise genel olarak benzer tepkiler vermesine rağmen asetonyitril akseptör davranışı sergilemiş ve % 7 değişim oranı bulunmuştur. Asetonyitril için LOD değeri 19 ppm (TLV asetonyitril 20 ppm) olarak hesaplanmıştır. Grafen kaplı S6 sensörü ise trietilamin hariç genel olarak donör davranışı göstermiş ve yüzdesel değişimleri trietilamin hariç negatif yönlü olup % 1 ile % 2 arasındadır. LOD değerlerine bakıldığında n-heptan için 310 ppm (TLV n-heptan 400 ppm) ve propanol için 140 ppm (TLV propanol 200 ppm) olarak bulunmuştur. IDT sensörler ile S6 sensörü hariç yapılan ölçümlerde trietilamin analitine karşı çok yüksek tepkiler elde edilmesine karşın sensörün doyuma ulaşması ve tekrar geri dönüşünün olmaması nedeni ile hesaplamalara katılmamıştır.

5.2. QCM Sensörler

Ölçümlerin karşılaştırılabilir olması bakımından QCM sensör yüzeylerine de IDT sensörlerde kullanılan miktarda algılayıcı madde QCM 'in her iki elektroduna eşit olarak kaplanmıştır. Elde edilen 9 farklı QCM sensörden elde edilen veriler değerlendirildiğinde sensörlerin hedef analitlere karşı tepkilerinin çok düşük olduğu görülmüştür. Q7 modifiye yapı sensörün toluen ve tetrakloretilen tepkileri nispeten lutesyum ftalosyanin kaplı Q2 sensöründen daha yüksektir. Diğer sensörlerde ise genellikle ftalosyanin kaplı sensörler modifiye yapıdaki sensörlerden daha fazla tepki vermişlerdir. LOD değerleri hesaplandığında propanol için (TLV 200 ppm) Q3, 252 ppm ve Q4, 125 ppm, n-heptan için (TLV 400 ppm) Q2, 565 ppm, Q3, 165 ppm ve Q8, 475 ppm olarak bulunmuştur. Tetrakloretilen için (TLV 50 ppm) Q8, 81 ppm olarak bulunmuştur.

Genel olarak bakıldığında QCM'ler için modifiye yapının algılama yönünden çok fazla fark getirmediği, IDT sensörler için genellikle ise S9 ve S10 modifiye yapılarının tepkilerinin analite göre fark etmesine rağmen daha iyi olduğu bulunmuştur.

Sonuç olarak;

- Bu çalışmada CDG ve LuPc kompozit yapılarının VOC'lara karşı algılama özellikleri incelenmiştir. Literatürde grafen tabanlı sensör çalışmaları

incelendiğinde genellikle birkaç inorganik gaz türüne karşı yapılan çalışmalar öne çıkmaktadır. LuPc-Grafen kompozit yapıları ile ilgili bir çalışmaya şu ana kadar rastlanılmamıştır. Linear solvation energy relationship (LSER) parameteri kullanılarak seçilen VOC'lar kimyasal özellikleri bakımından çok geniş bir yelpazeyi temsil etmektedir.

- 8 farklı analit farklı konsantrasyonlarda *duyarlılık*, *seçicilik* ve *LOD* algılama özelliklerinin belirlenmesi için test edilmiştir. Tüm testler oda sıcaklığında yapılmıştır.
- IDT ölçümlerinde tüm malzemelerin -1 ile +1 V aralığındaki I-V karakteristiklerinin ohmik davranış sergilediği görülmüştür.
- Salt grafen ölçümlerinde triethylamine donör davranışı göstererek grafenin iletkenliğini arttırmaktadır. Diğer analitler akseptör davranışı göstererek grafenin elektriksel iletkenliğini düşürmektedir. Kalibrasyon eğrilerinde dikkate değer bir davranış olarak klor atomlarının algılama mekanizmasında baskın olduğu söylenebilir. TCE ve CB farklı kimyasal sınıflarda olmalarına rağmen heriki analitte klor atomuna sahiptir ve benzer algılama davranışı ve duyarlılığa sahiptir. TCE ve CB farklı kimyasal sınıflarda olmalarına rağmen her iki analitte klor atomuna sahiptir ve benzer algılama davranışı ve duyarlılığa sahiptir.
- Salt ftalosiyanın olarak düşünüldüğünde ftalosiyanınlerin iletkenlikleri metal atomlarına ve ligantlara bağımlıdır. Ligantlara bağımlılığı metal atomlarından daha fazladır.
- Algılama yönünden kompozit yapılarda grafenin ftalosiyanine karşı baskın bir davranış sergileyip tepkileri aşağı çektiği görülmüştür. Bu yapılarda ftalosiyaninden kaynaklanan yerelleşmemiş π -elektron sistemi, heteroatomlar ve merkez atomları ile grafenin kırık C bağlarından gaz-algılayıcı malzeme etkileşimleri (absorpsiyon/adsorpsiyon) olmaktadır. Tez çalışmasında kullanılan ftalosiyanınler simetrik yapıda olmalarından dolayı merkez atomlarında herhangi bir elektron bulutu oluşturmamaktadır. Yük alış veriş tamami ile heteroatomlar ve π -elektron sisteminden kaynaklanmaktadır.
- Yapılan trietilamin ölçümlerinde aminlerin elektron vermeye daha yatkın olmasından dolayı tepkiler tüm IDT sensörlerde iletkenliği artırıcı yönde olmuştur. Ayrıca trietilamin moleküllerinin algılanmasındaki iletkenlik artışı iki aşamalıdır. Başlangıçta gaz molekülleri algılayıcı film ile fiziksel olarak

etkileşirken daha sonrasında adsorplanan gaz molekülleri algılayıcı filmin içine nüfuz etmektedir. Bunun sonucu olarak sensör doyuma ulaşmaktadır.

- S5 kodlu LuPC ile S10 kodlu LuPc: grafen kompozit yapısında ftalosiyaninin ligantlarındaki O₂ moleküllerinden dolayı algılama limitleri diğer sensörlere göre daha fazladır. Bunun nedeni adsorplanan gaz moleküllerinin ftalosiyanindeki O₂ moleküllerinin yerini alması şeklinde açıklanabilir. Dolayısı ile sensörün cevap karakteristiği O₂ molekülleri ile ftalosiyanin molekülleri arasındaki bağlanmanın şiddetine bağlıdır.
- Yapılan çalışmalarda LuPc:grafen kompozit yapılı IDT sensörlerin QCM sensörlere göre daha duyarlı ve seçici olduğu görülmekle beraber, kompozit yapılarda grafenin ftalosiyanin moleküllerini büyük oranda kapatarak algılama noktalarının sayısını düşürdüğü ortaya çıkmaktadır. Bunun nedeni olarak grafen üzerinde bulunan elektron yoğunluğunun kompozit yapı ile birlikte azalmasıdır. Böylelikle yük alış verişi azalmakta ve tepkiler düşmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Göpel W., (1994), "New materials and transducers for chemical sensors", *Sensors and Actuators B*, 19, 1-21.
- [2] Mandelis A., Christofides C., Winefordner J. D., (1993), "Physics, chemistry and technology of solid state gas sensor devices", 1st Edition., 0471558850, John Wiley and Sons Ltd.
- [3] Scott S. M., ve James D., Ali Z., (2007), "Data analysis for electronic nose systems", *Microchimica Acta*, 156, 183-207.
- [4] Fischerauer A., Schwarzmuller C., Fischerauer G., (2009), "Substrate influence on the characteristics of interdigital-electrode gas sensors", 6th International Multi-Conference on Systems, Signal and Devices, Djerba, Tunisia, Mart 2009.
- [5] Moser F., (1983), "The Phthalocyanines, Vol. 1. Properties", 1st Edition, 4435661205, CRC Press.
- [6] Listead R., (1934), "Phthalocyanines: Part I. A new type of synthetic colouring matters", *Journal of the Chemical Society*, 0, 1016-1017.
- [7] Şen Z., Tarakçı D. K., Gürol I., Ahsen V., Harbeck M., (2016), "Governing the sorption and sensing properties of titanium phthalocyanines by means of axial ligands", *Sensors and Actuators B*, 229, 581-586.
- [8] Hooper P. D., Newton M. I., McHale G., Willis M.R., (1997), "Electrical properties of nickel phthalocyanine (NiPc) sandwich devices incorporating a tetracyanoquinodimethane (TCNQ) layer", *Semiconductor Science and Technology*, 12, 455-459.
- [9] Saleh A. M., Abu-Hilal A. O., Gould R. D., (2003), "Investigation of electrical properties (AC and DC) of organic Zinc phthalocyanine, ZnPc, semiconductor thin films", *Current Applied Physics*, 3, 345-350.
- [10] Liu H., Liu Y., Zhu C., Liu M., Wang C., Chen C., Xi F., (2002), "Synthesis and highly ordered thin films of optically active 2'-methoxy-1-1' -binaphthyl substituted phthalocyanines" *Synthetic Metals*, 131, 135-139.
- [11] Chi-Hang L., Dennis K. P. Ng, (2002), "Cerium-promoted formation of metal free phthalocyanine", *Tetrahedron Letters*, 43, 4211-4214.
- [12] Riad A. S., Korayem M. T., Abdel-Malik T. G., (1999), "AC conductivity and dielectric measurements of metal free phthalocyanine thin films dispersed in polycarbonate", *Physica B: Condensed Matter*, 270, 140-147.
- [13] Stuzhin P. A., Khelevina O. G., (1996), "Azaporphyrins: Structure of the reaction centre and reactions of complex formation", *Coordination Chemistry Reviews*, 147, 41-86.

- [14] Schiebaum K. D., Zhou R., Knecht S., Dieing R., Hanack M., Göpel W., (1995), "The interaction of transition metal phthalocyanines with organic molecules: a quartz microbalance study", *Sensors and Actuators B*, 24, 69-71.
- [15] Jones R., Krier A., Davidson K., (1997), "Structure, electrical conductivity and electrochromism in thin films of substituted and unsubstituted lanthanide bisphthalocyanines", *Thin Solid Films*, 298, 228-236.
- [16] Bouvet M., Simon J., (1990), "Electrical Properties of rare earth bisphthalocyanine and bisnaphthalocyanine complexes", *Chemical Physics Letters*, 172, 299-302.
- [17] Toupance T., Bassoul P., Mineau L., Simon J., (1996), "Poly(oxyethylene)-substituted copper and lutetium phthalocyanines", *Journal of Physical Chemistry*, 100, 11704-11710.
- [18] Şen Z., Gümüş G., Gürol I., Musluoğlu E., Öztürk Z. Z., Harbeck M., (2011), "Metal complexes of vic-dioximes for chemical gas sensing", *Sensors and Actuators B*, 160, 1203-1209.
- [19] Altındal A., Patel R., Zhou R., Josse F., Öztürk Z. Z., Bekaroğlu Ö., (1998), "Soluble dodecylsulfanylphthalocyanines as sensitive coatings for chemical sensors in gas phase", *IEEE International Frequency Control Symposium*, 676, Pasadena, CA, USA, May 1998.
- [20] Şen Z., Gürol I., Gümüş G., Musluoğlu E., Ahsen V., Öztürk Z. Z., Harbeck M., (2010), "Organophosphate Sensing with Vic-Dioximes using QCM Sensors", *IEEE Sensors*, 2127, Kona, HI, USA, November 2010.
- [21] Harbeck M., Taşaltın C., Gürol I., Musluoğlu E., Ahsen V., Öztürk Z. Z., (2010), "Preferential sorption of polar compounds by fluoroalkoxy substituted phthalocyanines for the use in sorption based gas sensors", *Sensors and Actuators B*, 150, 616-624.
- [22] Harbeck M., Erbahar D. D., Gürol I., Musluoğlu E., Ahsen V., Öztürk Z. Z., (2011), "Phthalocyanines as sensitive coatings for QCM sensors: Comparison of gas and liquid sensing properties", *Sensors and Actuators B*, 155, 298-303.
- [23] Harbeck M., Şen Z., Gürol I., Gümüş G., Musluoğlu E., Ahsen V., Öztürk Z. Z., (2011), "Vic-dioximes: A new class of sensitive materials for chemical gas sensing", *Sensors and Actuators B*, 156, 673-679.
- [24] Öztürk Z. Z., Zhou R., Weimar U., Ahsen V., Bekaroğlu Ö., Göpel W., (1995), "Soluble phthalocyanines for the detection of organic solvents: thin film structures with quartz microbalance and capacitance transducers", *Sensors and Actuators B*, 26, 208-212.
- [25] Harbeck M., Erbahar D. D., Gürol I., Musluoğlu E., Ahsen V., Öztürk Z. Z., (2010), "Phthalocyanines as sensitive coatings for QCM sensors operating in liquids for the detection of organic compounds", *Sensors and Actuators B*, 150, 346-354.

- [26] Erbahar D. D., Gürol I., Ahsen V., Öztürk Z. Z., Musluoğlu E., Harbeck M., (2011), "Explosives detection in sea water with phthalocyanine quartz crystal microbalance sensors", *Sensor Letters*, 9, 745-748.
- [27] Erbahar D. D., Harbeck M., Gürol I., Gümüş G., Musluoğlu E., Öztürk Z. Z., Ahsen V., (2013), "Zinc phthalocyanines with fluorinated substituents for direct sensing of carbamate and organophosphate pesticides in water", *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 17, 989-995.
- [28] Kılınç N., Atilla D., Gürek A. G. ve Öztürk Z. Z., Ahsen V., (2009), "Tetrakis(alkylthio)-substituted lutetium bisphthalocyanines for sensing NO₂ and O₃", *Sensors and Actuators B*, 142, 73-81.
- [29] Kılınç N., Atilla D., Gürek A. G. ve Öztürk Z. Z., Ahsen V., (2009), "Volatile organic compounds sensing properties of tetrakis(alkylthio)-substituted lutetium(III) bisphthalocyanines thin films", *Talanta*, 80, 263-268.
- [30] Şen Z., Öztürk S., Öztürk Z. Z., Harbeck M., (2019), "Room-temperature sensing of volatile organic compounds with graphene", *Sensors and Materials*, 31, 1365-1374.
- [31] Erbahar D. D., (2006), "Ftalosyaninlerin Fotoiletkenlik Özelliklerinin İncelenmesi ve Güneş Pili Olarak Uygulanabilirliğinin Araştırılması", Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.
- [32] Dündar D., Can H., Atilla D., Gürek A. G., Öztürk Z. Z., Ahsen V., (2008), "Photoconductive novel mesomorphic oxotitanium phthalocyanines", *Polyhedron*, 27, 3383-3390.
- [33] Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S. V., Grigorieva I. V., Firsov A. A., (2004), "Electric field effect in atomically thin carbon films", *Science*, 306, 666-669.
- [34] Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Katsnelson M. I., Grigorieva I. V., Dubonos S. V., Firsov. A. A., (2005), "Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene", *Nature*, 438, 197-200.
- [35] Geim A. K., Novoselov K. S., (2007), "The rise of graphene", *Nature Materials*, 6, 183-191.
- [36] Young A. F., Kim, P., (2009), "Quantum interference and Klein tunnelling in graphene heterojunctions", *Nature Physics*, 5, 222-226.
- [37] Zhang Y., Tan Y. W., Stormer H. L., Kim P., (2005), "Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene", *Nature*, 438, 201-204.
- [38] Huang X., Yin Z., Wu S., Qi X., He Q., Zhang Q., Yan Q., Boey F., Zhang H., (2011), "Graphene-Based Materials: Synthesis, Characterization, Properties, and Applications", *Small*, 7, 1876-1902.

- [39] Aissa B., Memon N. K., Ali A., Khraisheh M. K., (2015), "Recent progress in the growth and applications of graphene as a smart material: a review", *Frontiers in Materials*, 2, 1-19.
- [40] Schedin F., Geim A. K., Morozov S. V., Hill E. W., Blake P., Katsnelson M. I., Novoselov K., (2007), "Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene", *Nature Materials*, 6, 652-655.
- [41] Yavari F., Koratkar N., (2012), "Graphene-based chemical sensors", *Journal of Physical Chemistry Letters*, 3, 1746-1753.
- [42] Georgakilas V., Otyepka M., Bourlinos A. B., Chandra V., Kim N., Kemp K. C., Hobza P., Zboril R., Kim K. S., (2012), "Functionalization of graphene: covalent and non-covalent approaches, derivatives and applications", *Chemical reviews*, 112, 6156-6214.
- [43] Cardenas-Jiron G. I., Leon-Plata P., Cortes-Arriagada D., Seminario J. M., (2011), "Electrical characteristics of cobalt phthalocyanine complexes adsorbed on graphene", *Journal of Physical Chemistry C*, 115, 16052-16062.
- [44] Ji Q., Honma I., Paek S., Akada M., Hill J. P., Vinu A., Ariga K., (2010), "Layer-by-layer films of graphene and ionic liquids for highly selective gas sensing", *Angewandte Chemie*, 49, 9737-9739.
- [45] Wu Z., Chen X., Zhu S., Zhou Z., Yao Y., Quan W., Liu B., (2013), "Enhanced sensitivity of ammonia sensor using graphene/polyaniline nanocomposite", *Sensors and Actuators B*, 178, 485-493.
- [46] Cui L., Pu T., Liu Y., He X., (2013), "Layer-by-layer construction of graphene/cobalt phthalocyanine composite film on activated GCE for application as a nitrite sensor", *Electrochimica Acta*, 88, 559-564.
- [47] Şen Z., (2010), "Petrol Kaynaklı Hidrokarbonlardan BTEX Kompleks Gaz Karışımlarının Sınıflandırılması İçin QCM Gaz Sensör Dizisi Geliştirilmesi", Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.
- [48] Esen N., (2004), "Uçucu organik bileşiklerin QCM sensör dizisi ile algılanarak diskriminant analiziyle tanımlanması ve sınıflandırılması", Yüksek Lisans Tezi, Kara Harp Okulu Komutanlığı Savunma Bilimleri Enstitüsü.
- [49] Gürdal O., (2012), "Algılayıcılar ve Dönüştürücüler : Fiziksel Prensipler, Tasarım, Uygulama Pratiği", 3. Baskı, 9750219910, Seçkin Yayıncılık.
- [50] Bochenkov, V. E., Sergeev, G. B., (2010), "Sensitivity, Selectivity, and Stability of Gas-Sensitive Metal-Oxide Nanostructures", *American Scientific Publishers*, 3, 31-52.
- [51] Hulanicki A., Glab S., Ingman F., (1991), "Chemical sensors definitions and classification", *Pure and Applied Chemistry*, 63, 1247-1250.

- [52] Zhou X. C., Zhong L., Li S. F. Y., Ng S.C., Chan H. S. O., (1997), "Organic vapour sensors based on quartz crystal microbalance coated with self-assembled monolayers", *Sensors and Actuators B*, 42, 59-65.
- [53] Sadek A. Z. M., (2008), "Investigation of nanostructured semiconducting metal oxide and conducting polymer thin films for gas sensing applications", Doctor of Philosophy, RMIT University.
- [54] Mo Y., Okawa Y., Tajima M., Nakai T. Yoshiike N., Natukawa K., (2001), "Micro-machined gas sensor array based on metal film micro-heater", *Sensors and Actuators B*, 79, 175-181.
- [55] Rivai M., Arifin A., Agustin E. I., (2016), "Mixed vapour identification using partition column-QCMs and artificial neural network", *International Conference on Information, Communication Technology and System (ICTS)*, 172, Vienna, Austria, October 2016.
- [56] Liu X., Wang W., Zhang Y., Pan Y., Liang Y., Li J., (2018), "Enhanced sensitivity of a hydrogen sulfide sensor based on surface acoustic waves at room temperature", *Sensors*, 18, 3796-3805.
- [57] Khan R. R., Kang S. W., (2015), "Highly sensitive multi-channel IDC sensor array for low concentration taste detection", *Sensors*, 15, 13201-13221.
- [58] Olthuis W., Streekstra W., Bergveld P., (1995), "Theoretical and experimental determination of cell constants of planar-interdigitated electrolyte conductivity sensors", *Sensors and Actuators B*, 24, 252-256.
- [59] Igreja R., Dias, C. J., (2004), "Analytical evaluation of the interdigital electrodes capacitance for a multi-layered structure", *Sensors and Actuators A*, 112, 291-301.
- [60] Igreja R., Dias C. J., (2006), "Dielectric response of interdigital chemocapacitors: The role of the sensitive layer thickness", *Sensors and Actuators B*, 115, 69-78.
- [61] Ibrahim M., Claudel J., Kourtiche D., Nadi M., (2013), "Geometric parameters optimization of planar interdigitated electrodes for bioimpedance spectroscopy", *Journal of Electrical Bioimpedance*, 4, 13-22.
- [62] Leznoff C. C., Lever S. B. P., (1989), "Phthalocyanines: properties and applications", 1st Edition, 1560819510, VCH.
- [63] Erdem M., (2004), "Lutesyum Ftalosiyeninlerin Yapısal ve Elektriksel Karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi.
- [64] Yang M., Thompson M., (1993), "Multiple chemical information from the thickness shear mode acoustic wave sensor in the liquid phase", *Analytical Chemistry*, 65, 1158-1168.

- [65] Cumpson P., Seah M.P., (1990), "The quartz crystal microbalance; radial/polar dependence of mass sensitivity both on and off the electrodes", *Measurement Science and Technology*, 1, 544-555.
- [66] Tiersten H. F., (1969), "Elements of vector and tensor notation: Element of linear piezoelectric plate vibrations", 1 st Edition, 978-1-4899-6221-8, Springer.
- [67] Rayleigh L., (1885), "On waves propagated along the plane surface of an elastic solid", *Proc. London Math. Soc*, 17, 4-11.
- [68] Sauerbrey G., (1959), "The use of quartz oscillators for weighing thin layers and for microweighing", *Zeitschrift für Physik*, 2, 206-222.
- [69] Benes E., (1984), "Improved quartz crystal microbalance technique", *Journal of Applied Physics*, 156, 608-626.
- [70] Shockley W., Curran D. R., Koneval D. J., (1996), "Trapped energy modes in quartz crystal filters", *Journal of Acoustic Society*, 41, 981-983.
- [71] Van-Dyke K. S., (1945), "Dew point hygrometer", US2536111A
- [72] Altındal A., (1999), "Organik Yarıiletken Filmlerin Karakterizasyonu Ve Gaz Sensörü Olarak Uygulanması", Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi.
- [73] Grate J. W., Abraham M. H., (1991), "Solubility interactions and the design of chemically selective sorbent coatings for chemical sensors and arrays", *Sensors and Actuators B*, 3, 85-111.
- [74] Öztürk Z. Z., Kılınç N., Atilla D., A., Gürek A. G., Ahsen V., (2009), "Recent studies chemical sensors based on phthalocyanines", *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 13, 1179-1187.
- [75] Lin Q., Li Y., Yang M., (2012), "Tin oxide/graphene composite fabricated via a hydrothermal method for gas sensors working at room temperature", *Sensors and Actuators B*, 173, 139-147.
- [76] Tian W. ve Liu X., Yu W., (2018), "Research progress of gas sensor based on graphene and its derivatives: a Review", *Applied Science*, 8, 1118-1138.
- [77] Kösemen A., Öztürk S., Şen Z., Kösemen Z., Harbeck M., Öztürk Z. Z., (2017), "Volatile organic compounds and dimethyl methyl phosphonate (DMMP) sensing properties of the metal oxide functionalized QCM transducers at room temperature", *Journal Of The Electrochemical Society*, 164, 657-664.
- [78] Öztürk S., Kösemen A., Kösemen Z., Kılınç N., Öztürk Z. Z. Ö., Penza M., (2016), "Electrochemically growth of Pd doped ZnO nanorods on QCM for room temperature VOC sensors", *Sensors and Actuators B*, 222, 280-289.

- [79] Kılınç N., Çakmak O., Kösemen A., Ermek E., Öztürk S., Yerli Y., Öztürk Z. Z., Ürey H., (2014), "Fabrication of 1D ZnO nanostructures on MEMS cantilever for VOC sensor application", *Sensors and Actuators B*, 202, 357-364.
- [80] Schroeder V., Savagatrup S., He M., Lin S., Swager T. M., (2019), "Carbon Nanotube Chemical Sensors", *Chemical reviews*, 119, 599-663.
- [81] Zaporotskova I. V., Boroznina N. P. Parkhomento Y. N., Kozhitov L. V., (2016), "Carbon nanotubes: Sensor properties. A review", *Modern Electronic Materials*, 2, 95-105.
- [82] Ahsen A. Ş., Segade A. Velasco D., Öztürk Z. Z., (2009), "Liquid crystal porphyrins as chemically sensitive coating materials for chemical sensors", *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 13, 1188-1195.
- [83] Paolesse R., Nardis S., Monti D., Stefanelli M., Natale C. D., (2017), "Porphyrinoids for chemical sensor applications", *Chemical Reviews*, 117, 2517-2583.
- [84] Öztürk S., Kösemen A., Şen Z. Kılınç N., Harbeck M., (2016), "Poly(3-methylthiophene) thin films deposited electrochemically on QCMs for the sensing of volatile organic compounds", *Sensors*, 16, 423-434.
- [85] Persaud K. C., (2005), "Polymers for chemical sensing", *Materialstoday*, 8, 38-44.
- [86] McQuade D. T., Pullen A. E., Swager T. M., (2000), "Conjugated Polymer-Based Chemical Sensors", *Chemical Reviews*, 100, 2537-2574.
- [87] Wackerlig J., Lieberzeit P. A., (2015), "Molecularly imprinted polymer nanoparticles in chemical sensing – synthesis, characterisation and application", *Sensors and Actuators B*, 207, 144-157.
- [88] Braga G. S. Lieberzeit P. A., Fonseca F. J., (2017), "Selective chemical sensor based on molecularly imprinted polymer to detect isoborneol in aqueous samples", *ISOCS/IEEE International Symposium on Olfaction and Electronic Nose (ISOEN)* , 1, Montreal/Canada, May 2017.
- [89] Dickert F. L., Halikias K., Haydena O., Liu P., Rohrer A., (2000), "Molecular imprinting and chemical sensing: Novel approaches in biosensors and rapid diagnostic assays", 1 st Edition, 978-1-4613-5452-9, Springer.
- [90] Sharma K., Cragg P., (2011), "Calixarene based chemical sensors", *Chemical Sensors*, 1, 1-18.
- [91] Forster R. J., Cadogan A., Diaz M. T, Diamond D., Harris S. J., McKervey M., (1991), "Calixarenes as active agents for chemical sensors", *Sensors and Actuators B*, 4, 325-331.

- [92] Montmeat P., Veignal F., Methivier C. ve Paradier C. M., Hairault L., (2014), "Study of calixarenes thin films as chemical sensors for the detection of explosives", *Applied Surface Science*, 292, 137-141.
- [93] Rickert J., Weiss T., Göpel W., (1996), "Self-assembled monolayers for chemical sensors: molecular recognition by immobilized supramolecular structure", *Sensors and Actuators B*, 31, 45-50.
- [94] Kepley L., Crooks R. M., Ricco A. J., (1992), "A selective SAW-based organophosphonate chemical sensor employing a self-assembled, composite monolayer: a new paradigm for sensor design", *Analytical Chemistry*, 64, 3191-3193.
- [95] Mirsky V. M., Vasjari M., Novotny I., Rehacek V., Tvarozek V., Wolfbeis O. S., (2002), "Self-assembled monolayers as selective filters for chemical sensors", *Nanotechnology*, 13, 175-178.
- [96] Kozal B., (2012), "Karbon Tabanlı Petek Örgülerin Elektronik Özellikleri", Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi.
- [97] Hsiao M. C., Liao S. H., Lin Y. F., Wang C. A., Pu N. W., Tsai H. M., Ma C. C., (2011), "Preparation and characterization of polypropylene-grafted-thermally reduced graphite oxide with an improved compatibility with polypropylene-based nanocomposite", *Nanoscale*, 3, 1516-1522.
- [98] Choi H. J., Jung S. M., Seo J. M., Chang D. W., Dai L., Baek J. B., (2012), "Graphene for energy conversion and storage in fuel cells and supercapacitors", *Nano Energy*, 1, 534-551.
- [99] Neto A. C., Guinea F., Peres N. M., (2006), "Drawing conclusions from graphene", *Physics World*, 19, 33-37.
- [100] Karteri İ., Karataş Ş., Al-Ghamdi A. A., Yakuphanoglu F., (2015), "The electrical characteristics of thin film transistors with graphene oxide and organic insulators", *Synthetic Metals*, 199, 241-245.
- [101] Hsiao M. C., Liao S. H., Yen M. Y., Liu P., Pu N. W., Wang C. A., Ma C. C. M., (2010), "Preparation of covalently functionalized graphene using residual oxygen-containing functional groups", *Applied Materials and Interfaces*, 2, 3092-3099.
- [102] Wolf E. L., (2014), "Applications of graphene: An overview", 1 st Edition, 978-3-319-03946-6, Springer.
- [103] Topçu A. A., (2012), "A green pathway for the production of chemically exfoliated graphene sheets with the assistance of microwave irradiation", Master of Science, Koc University.
- [104] Park S., Ruoff R. S., (2009), "Chemical methods for the production of graphenes", *Nature Nanotechnology*, 4, 217-224.

- [105] Reina A., Jia X., Ho J., Nezich D., Son H., Bulovic V., Dresselhaus M. S., Kong J., (2009), "Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition", *Nano Letters*, 9, 30-35.
- [106] Dimitry V., Higginbotham A. L., Sinitskii A., Lomeda J.R., Dimiev A., Price B. K., Tour J. M., (2009), "Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons", *Nature*, 458, 872-875.
- [107] Bedeloğlu A., Taş M., (2016), "Grafen ve Grafen Üretim Yöntemleri", *AKÜ FEMÜBİD*, 16, 544-554.
- [108] Bianco A., Cheng H. M., Enoki T., Gogotsi Y., Hurt R. H., Koratkar N., Kyotani T., Monthieux M., Park C. R., Tascon J. M. D., Zhang J., (2013), "All in the graphene family - A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials", *Carbon*, 65, 1-6.
- [109] Choi W., Lahiri I., Seelaboyina R., Kang Y. S., (2010), "Synthesis of Graphene and Its Applications: A Review", *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 35, 52-71.
- [110] Viculis L. M., Mack J. J., Kaner R. B., (2003), "A chemical route to carbon nanoscrolls", *Science*, 299, 1361-1361.
- [111] Obraztsov A. N., (2009), "Chemical Vapour Deposition Making graphene on a large scale", *Nature Nanotechnology*, 4, 212-213.
- [112] Zhu Y. W., Murali S., Cai W. W., Li X. S., Sulk J. W., Potts J. R., Ruoff R. S., (2010), "Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications", *Advanced Materials*, 22, 3906-3924.
- [113] Mattevi C., Kim H., Chhowalla M., (2011), "A review of chemical vapour deposition of graphene on copper", *Journal of Materials Chemistry*, 21, 3324-3334.
- [114] Kwon S. Y., Ciobanu C. V., Petrova V., Shenoy V. B., Bareno J., Gambin V., Petrov I., Kodambaka. S., (2009), "Growth of Semiconducting Graphene on Palladium", *Nano Letters*, 9, 3985-3990.
- [115] Coraux J., N'Diaye A. T., Busse C., Michely. T., (2008), "Structural coherency of graphene on Ir(111)", *Nano Letters*, 8, 565-570.
- [116] Guermoune A., Chari T., Popescu F., Sabri S. S., Guillemette J., Skulason H. S., Szkopek T., Siaj M., (2011), "Chemical vapor deposition synthesis of graphene on copper with methanol, ethanol, and propanol precursors", *Carbon*, 49, 4204-4210.
- [117] Brodie B. C., (1859), "On the atomic weight of graphite", *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 149, 249-259.

- [118] Loryuenyong V., Totepvimarn K., Eimburanaprat P., BoonChompoo W., Buasri A., (2013), "Preparation and characterization of reduced graphene oxide sheets via water-based exfoliation and reduction methods", *Advances in Materials Science and Engineering*, 2013, 1-5.
- [119] Pei S., Cheng. H. M., (2012), "The reduction of graphene oxide", *Carbon*, 50, 3210-3228.
- [120] Amieva E. J., Barroso J. L., Hernandez A. L. M., Santos C. V., (2016), "Recent Advances in Graphene Research: Graphene-based materials functionalization with natural polymeric biomolecules", *InTech*, 2016, 257-298.
- [121] Ullmann F., (1914), "Ullmans Enzyklöpedia der technischen Chemie", 1 st Edition, 14017106, Urban & Schwarzenberg.
- [122] Moser F. H., Thomas A. L., (1983), "The Phthalocyanines. Vol. 2 Manufacture and Applications", 1 st Edition, 0849356784, CRC Press.
- [123] Diesbach, H. D., Weid, E. W. D., (1927), "Derivatives of cumidinic and pyromellitic acids", *Helvetica Chimica Acta*, 10, 886,896.
- [124] Çerlek H., (2005), "Farklı Sübstitüentler İçeren Kurşun Ftalosiyeninler", Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [125] Arslanoğlu Y., (2004), "Yeni Tip Çözünür Titanyum Ftalosiyeninlerin Sentezi", Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [126] Erbahar D., (2012), "Kuartz Kristal Mikrobals (QCM) Sensörlerin Sıvılardaki Zehirli Organik Kirleticilerin Tespitinde Kullanımı", Doktora Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.
- [127] Selçukoğlu M., (2005), "Florlu Gruplar İçeren Ftalosiyeninler", Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [128] Simon J., Andre J. J., (1985), "Molecular Semiconductors", 1 st Edition, 978-3-642-70012-5, Springer.
- [129] Casstevens M. K., Samoc M., Pflieger J., Prasad P. N., (1990), "Dynamics of third-order nonlinear optical processes in Langmuir-Blodgett and evaporated films of phthalocyanines", *The Journal of Chemical Physics*, 92, 2019-2024.
- [130] Engel M., Bassoul P., Bosio L., Lehmann H., Hanack M., Simon J., (1993), "Mesomorphic molecular materials. influence of chain length on the properties of octa-alkyl substituted phthalocyanines", *Liquid Crystals*, 1993, 709-722.
- [131] Van der Pol J., Neeleman E., Zwikker J., Nolte R., Drenth W., Aerts J., Visser R., Picken S. J., (1989), "Homologous series of liquid-crystalline metal free and copper octa n-alkoxyphthalocyanines", *Liquid Crystals*, 1989, 577-592.

- [132] Gregory P., (1991), "High-Technology Application of Organic Colorants", 1st Edition, 978-1-4615-3822-6, Plenum press.
- [133] Wöhrle D., Shopova M., Müller S., Milev A. D., Mantareva V. D., Krastev. K. K., (1993), "Liposome-delivered Zn(II)-2,3-Naphthalocyanines as Potential sensitizers for PDT: Synthesis, Photochemical, Pharmacokinetic and Phototherapeutic Studies", Journal of. Photochemistry and Photobiology. B: Biology, 21, 155-165.
- [134] Schlettwein D., Kaneko M., Yamada A., Wöhrle D., Jaeger N. I., (1991), "Light-induced dioxygen reduction at thin film electrodes of various porphyrins", Journal of Physical Chemistry, 95, 1745-1755.
- [135] Wöhrle D., Meissner D., (1991), "Organic Solar Cells", Advanced Materials, 3, 129138.
- [136] Law K. Y., (1993), "Organic photoconductive materials: recent trends and developments", Chemical Review, 93, 449-486.
- [137] Metin Ö., Kayhan E., Özkar S., Schneider J. J., (2012), "Palladium nanoparticles supported on chemically derived graphene: An efficient and reusable catalyst for the dehydrogenation of ammonia borane", International Journal of Hydrogen Energy, 37, 8161-8169.

ÖZGEÇMİŞ

Yazar 1981 yılından Malatya’da dünyaya gelmiştir. İlk ve orta öğrenimini İstanbul’da tamamlayarak 2002 yılında Marmara Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünden mezun olmuştur. 2007 yılında başladığı Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fizik Yüksek Lisans öğrenimini 2010 yılında tamamlamıştır. 2011 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilimdalı doktora programına başlamıştır. Yazar 2003 yılından itibaren TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsü KBRN Sensör Proje Grubu bünyesinde sensörler üzerine çalışmalarını devam ettirmektedir.

EKLER

Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar

- Hakemli Dergi Yayınları

Şen Z., Öztürk S., Harbeck M., Öztürk Z. Z., “2019”, “Room-Temperature Sensing of Volatile Organic Compounds with Graphene, Sensors and Materials”, 31, 1365-1374.

- Konferans Bildirileri

Şen Z., (2014), “Organik Moleküller ile Fonksiyonalize Edilmiş Grafenin Gaz Sensör Özelliklerinin İncelenmesi”, Graphene and Related Technologies- From Laboratory to Industry, Istanbul, Turkey, 13-14 October 2014.

Ek B: Yazarın Diğer Bilimsel Çalışmaları

- Patentler

Erbahar D., Harbeck M., Şen Z., Kösemen A., Öztürk S., Kılınç N., Öztürk Z. Z., Yerli Y., (2016), “The Use of Piezoelectric Transducers Modified with Metal Oxide-Based Thin Films for Direct Detection of Amine Derivatives in Liquid Media”, European Patent Office, WO2016170385

- Hakemli Dergi Yayınları

Harbeck M., Şen Z., Erbahar D., Gümüş G., Musluoğlu E., (2019), “Gas sensing with hexafluoroisopropanol substituted phthalocyanines and vic-dioximes: a comparative study”, Turkish Journal Of Chemistry, 43, 890-901.

Kösemen A., Öztürk S., Şen Z., Kösemen Z. A., Harbeck M., Öztürk, Z.Z., (2017), “Volatile Organic Compounds and Dimethyl Methyl Phosphonate (DMMP) Sensing Properties of the Metal Oxide Functionalized QCM Transducers at Room Temperature”, Journal Of The Electrochemical Society, 164, 657-664.

Şen Z., Tarakçı D. K., Gürol İ., Ahsen V., Harbeck, M., (2016), “Governing the sorption and sensing properties of titanium phthalocyanines by means of axial ligands”, Sensors and Actuators, 229, 581-586.

Öztürk S., Kösemen A., Şen Z., Kılınç N., Harbeck, M., (2016), “Poly(3-Methylthiophene) Thin Films Deposited Electrochemically on QCMs for the Sensing of Volatile Organic Compounds”, Sensors, 16, 423-433.

Harbeck M., Şen Z., Gümüş G., Gürol İ., Musluoğlu E., Öztürk Z. Z., Ahsen V., (2013), “Customized vic-dioximes and their metal complexes for enhanced chemical sensing of polar organic molecules, Sensors and Actuators”, 188, 1004-1011.

Şen Z., Gümüş G., Gürol G., Musluoğlu E., Öztürk Z. Z., Harbeck M., (2011), “Metal complexes of vic-dioximes for chemical gas sensing”, Sensors and Actuators, 160, 1203-1209.

Harbeck M., Şen Z., Gürol İ., Gümüş G., Musluoğlu E., Ahsen V., Öztürk Z. Z., (2011), Vic-dioximes: a new class of sensitive materials for chemical gas sensors, Sensors and Actuators, 156, 673-679.

- Hakemli Konferans Yayınları

Şen Z., Gürol İ., Gümüş G., Musluoğlu E., Ahsen V., Öztürk Z. Z., Harbeck M., (2010), “Organophosphate Sensing with Vic-Dioximes using QCM Sensors”, IEEE Sensors, 2127-2130.

- Konferans Bildirileri ve Posterler

Tarakçı K.D., Gürol İ., Harbeck M., Şen Z., Durmuş M., Ahsen V., (2012), “Tetra ve Okta-Süstitüe Okso-Titanyum (IV) Ftalosiyanınların Sentezi, Kimyasal Sensör ve Fotokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi”, 26. Ulusal Kimya Kongresi, Muğla, 1-6 Ekim 2012

Öztürk Z. Z., Harbeck M., Taşaltın C., Şen Z., Gürol I., Musluoğlu E., (2011), “Detection of explosives with chemical sensor systems, 1st EU Conference on the Detection of Explosives”, Avignon, France, 14-16 March 2011

Şen Z., Gürol I., Gümüş G., Musluoğlu E., Ahsen V., Öztürk Z. Z., Harbeck M., (2010), “Organophosphate Sensing with Vic-Dioximes using QCM Sensors”, IEEE Sensors Conference, Kona, USA, 1-4 Nov. 2010

Musluoğlu E., Öztürk Z. Z., Taşaltın C., Gürol İ., Gümüş G., Şen Z., Erbahar D., Harbeck M., Ahsen V., Ebeoğlu M. A., (2008), “An Approach to Detection of Chemical Warfare Agents Simulants Using Chemical Sensor Array, Chemical Sensors Forum”, Zurich, Switzerland, 7-9 September 2008

Gümüş G., Şen Z., Arslan Y., Ahsen V., Öztürk Z. Z., (2008), "Gas Sensing Properties of Alkyl Tosyl Amido Substituted Phthalocyanines" ICPP-5 Fifth International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, Moscow, 6-11 July 2008

Musluoğlu E., Gürol İ., Gümüş G., Taşaltın C., Dündar D., Şen Z., (2008), “Sensing Characteristics of Surface Acoustic Waves and Quartz Crystal Microbalances for Chemical Warfare Agents”, Defense&Security, Battle Space Technologies, Chemical Biological, Radiological, Nuclear and Explosive (CBRNE) Sensing Conference, , Orlando, USA, 16-21 March 2008.

Dündar D., Harbeck M., Gürol İ., Musluoğlu E., Gümüş G., Taşaltın C., Şen Z., Arslan Y., Öztürk Z. Z., Ahsen V., (2007), “Phthalocyanine Coated QCM Sensors for Monitoring Pollutants In Aqueous Media”, NATO Advanced Study Institute, Sensor for Environment, Health and Security Advanced Materials Technologies, Vichy, FRANCE, 16-27 September 2007.

Musluoğlu E., Taşaltın C., Gürol İ., Gümüş G., Şen Z., Dündar D., Öztürk Z. Z., Ahsen V., (2007), “Detection of Chemical Warfare Agents Simulants Using a Sensor Array”, Chemical Sensors & Interfacial Design Conference, Boston, USA, 29 July - 03 August 2007.

Taşaltın C., Öztürk Z. Z., Ahsen V., Musluoğlu E., Ebeoğlu M. A., Gürol İ., Gümüş G., Şen Z., Taşaltın N., (2006), “Optimization of coating parameters for QCM sensor”, IMCS 11-The 11th International Meeting on Chemical Sensors, Brescia, ITALY, July 16-19 2006

Gürol İ., Gümüş G., Musluoğlu E., Taşaltın C., Öztürk Z. Z., Ebeoğlu M. A., Dündar D., Şen Z., Arslan Y., Ahsen V., (2006), “Detection Of Volatile Organic Compounds With Chemical Sensors”, 4. International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICCP-4), Rome, ITALY, 2-7 July 2006

Gümüş G., Gürol İ., Musluoğlu E., Taşaltın C., Öztürk Z. Z., Ebeoğlu M. A., Dündar D., Şen Z., Arslan Y., Ahsen V., (2006), “Synthesis And Characterization Of Alkylamine Substituted Phthalocyanines And Their Gas Sensing Properties”, 4. International Conference on Porphyrins And Phthalocyanines (ICCP-4), , Rome, ITALY, 2-7 July 2006

Ebeoğlu M. A., Taşaltın C., Taşaltın N., Şen Z., Gümüş G., Gürol İ., Musluoğlu E., Öztürk Z. Z., Ahsen V., (2006), “QCM Sensör Dizili Elektronik Burun (E-NOSE) ve Uygulamaları Proceedings of the Fifth GAP Engineering Congress”, Şanlıurfa, TURKEY, 26-28 April 2006.

Öztürk Z.Z., Taşaltın C., Musluoğlu E., Ebeoğlu M. A., Gürol İ., Gümüş G., Şen Z., Taşaltın N., Arslan Y., (2006), “Dedection of Polynitroaromatics Using a Saw Array, GOSPEL Workshop Technologies for Trace Level Detection of Explosives, Tuebingen, GERMANY, 27 - 28 March 2006

Taşaltın C., Gürol İ., Gümüş G., Taşaltın N., Şen Z., Dündar D., Arslan Y., Musluoğlu E., Ebeoğlu M. A., Öztürk Z. Z., Ahsen V., (2005), “Sensor activities at TUBITAK Marmara Research Center”, 4th European Workshop of the NOSES II Network, İstanbul, TURKEY, 7-8 November 2005

Gümüş G., Gürol İ., Musluoğlu E., Taşaltın C., Öztürk Z. Z., Ahsen V., Ebeoğlu M. A., Uğur N., Şen Z., Arslan Y., (2004), “Detection Of Chemical Warfare Agent With Chemical Sensors, Third International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines ICCP-3”, New Orleans, USA, July 11-16 2004.

Gürol İ., Gümüş G., Musluoglu E., Taşaltın C., Öztürk Z. Z., Ahsen V., Ebeoğlu M. A., Uğur N., Şen Z., Arslan Y., (2004), “Detection Of Explosive Chemicals with Chemical Sensors”, Third International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines ICCP-3, New Orleans, USA, July 11-16 2004

Musluoğlu E., Öztürk Z. Z., Ahsen V., Ebeoğlu M. A., Taşaltın C., Gürol İ., Gümüş G., Uğur N., Şen Z., (2004), “Detection Of Mine Chemicals With Chemical Sensors”, 3rd Joint Australian/American Conference on Mine Countermeasures & Demining, Canberra, AUSTRALIA, 9-11 February 2004

- Uluslar Arası Kurs, Toplantı ve Konferanslar

Graphene & Related Materials (GRM-2014) Workshop and Summer School, Izmir, Turkey, 9-11 July 2014.

ISOCS Short Course Summer 2012 – “Nanomaterials and Nanotechnology for Trace Level Detection” 4-7 June 2012 - Tarragona, Spain

ISOCS Winter School 2010- “Smart Circuits, Systems and Micro-technologies for Chemical and Biological Sensing”, 25-30 March,2010 Selva di Val Gardena, Italy

EOD/C-IED Demonstration & Trials 2008 a NATO/CNAD DAT Combined Event On EOD/C-IED and CBRN Technologies 16th to 19th September 2008 Bourges-FRANCE

3th GOSPEL Summer School 30 September – 5 October 2007 Analipsi, Crete, Greece

4th European Workshop of the NOSE II Network 7-8 November 2005 Istanbul, Turkey

MULTIMEMS MPV Design Introduction Course, November 2004, İstanbul, Turkey

- Proje Deneyimi

Kimyasal Harp Maddeleri Belirleme Cihazı Projeleri, 2002-...., Dış Destekli-MSB, Proje Yürütücüsü, Proje Yürütücü Yrd., Araştırmacı.

MİLGEM 3,4 ve LST gemileri KBRN Tespit ve Teşhis Sistemi Kapsamında Kimyasal Tespit Sistemi Geliştirilmesi, 2015-2019, Dış Destekli-MAKEL Teknoloji A.Ş., Proje Yürütücü Yrd., Araştırmacı.

Atmosferik Organik Kirleticiler için Pasif Örnekleyici Adsorban Geliştirilmesi ve Uygulamaları, İç Destekli-MAM, 2018-2019, Proje Yürütücü Yrd.

BKTM, Dış Destekli-Kalkınma Bakanlığı, 2017-2023, Araştırmacı

Tavşan Serumı (BİOSAV), TÜBİTAK 1009(117H001), 2017-2023, Araştırmacı

Akış Kontrolör Sistemi Geliştirilmesi ve Kurulumu, Dış Destekli-MKE, 2017-2018, Araştırmacı

Zehirli Kimyasalların Tespiti için MEMS Tabanlı Kimyasal Sensör Dizisi Geliştirilmesi, TÜBİTAK 1003 (115E096), 2015-2018, Araştırmacı

Zehirli Kimyasal Maddelerin (ZEM) Ölçümü için Alt Yapı Oluşturulması, 3 Adet ZEM'in (CO, CH₄, H₂S) Tespit Edilerek Prototip Cihaza Dönüştürülmesi, 2014-2016, İç Destekli-MAM, Proje Yürütücüsü.

Nanosensörlerle Sıvı Sistemlerde Zehirli Kimyasalların Ölçüm Teknolojisinin Geliştirilmesi, 2006-2009, Dış Destekli-DPT, Araştırmacı

Molecularly Imprinted Polymers (MIPs) for Trace Explosive Detection, 2006-2008, Dış Destekli- GOSPEL, Araştırmacı

Elektronik Burun, 2004-2005, Dış Destekli-DPT, Araştırmacı

Modern Mayın Tespit Sistemleri, 2002-2005, Dış Destekli-MSB, Araştırmacı