

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SIVI KRİSTAL PORFİRİNLERİN
ELEKTRİKSEL İLETKENLİK VE GAZ
ALGILAMA ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ

Ali Şems AHSEN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

GEBZE
2007

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SIVI KRİSTAL PORFİRİNLERİN
ELEKTRİKSEL İLETKENLİK VE GAZ
ALGILAMA ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ

Ali Şems AHSEN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Prof. Dr. Zafer Ziya ÖZTÜRK

GEBZE
2007

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI : Sıvı kristal porfirinlerin elektriksel ve gaz algılama özelliklerinin incelenmesi

TEZİN YAZARI : Ali Şems AHSEN

Püskürtme (jet-spray) yöntemiyle ince filmleri oluşturulmuş porfirinlerin, kuartz altlık kullanılarak yapılan interdigital transducers (IDT) yardımıyla dc elektriksel özellikleri incelendi. Numunelerin dc elektriksel özelliklerini belirlemek için akım-voltaj (I-V) ölçümleri oda sıcaklığından başlayarak erime sıcaklıklarına kadar karanlık ortamda ve azot akışı altında yapıldı. I-V ölçümlerinden maddelerin sıcaklığa bağlı iletkenlik değerleri ve aktivasyon enerjileri hesaplandı. Isıl uyarımlı akım ölçümleri azot akışı (yaklaşık 20 sccm) ortamında 20-145°C sıcaklık aralığında yapıldı. Bu sıcaklık bölgesinde porfirinlerin katı fazdan sıvı kristal faza geçişleri izlendi ve bu fazlardaki aktivasyon enerjileri belirlendi.

Porfirinlerin gaz algılama özelliklerini incelemek için 10 MHz rezonans frekansına sahip kuartz kristal mikrobalslar (QCM) kullanıldı. Her bir madde iki ayrı QCM'e kaplandı ve QCM'lerden birer tanesi ısıtılarak sıvı kristal faza geçmeleri sağlandı. Daha sonra sensörlerin farklı gazların değişik konsantrasyonlarına karşı tepkileri incelendi. QCM'lerin frekans değişiminden yararlanarak her maddenin gazlara karşı duyarlılıkları araştırıldı. Bunun yanında maddelerin farklı durumları için duyarlılıkları da incelendi. Maddelerin düzenli fazları ile kaplandıkları halleri arasında gazlara karşı duyarlılık farkına rastlanmamıştır. Ama kullanılan üç madde de en iyi tepkiyi toluen gazına karşı vermiştir. Maddelerin tepkisi toluen gazından metanol gazına doğru azalarak şu şekilde devam etmiştir: toluen, karbontetraklorür, kloroform, benzen, hekzan, etilasetat, diklormetan, propanol, asetonitril, etanol, metanol.

SUMMARY

THESIS TITLE : Investigation of electrical and gas sensing properties of liquid crystal porphyrins

AUTHOR : Ali Şems AHSEN

Dc electrical properties of porphyrins whose thin films are formed on interdigital transducers (IDT) by using jet-spray method are investigated. To determine dc electrical properties of the samples, current-voltage (I-V) measurements are done in dark ambient and under nitrogen flow starting from room temperature up to the melting temperatures. By using I-V measurements, conductivity values depending on temperature and activation energies of the samples are calculated. Thermal excited current measurements are done between 20°C and 145°C under nitrogen flow (approximately 20 sccm). In this temperature range, transitions of porphyrins from solid to liquid phase are observed and activation energies at these phases are determined.

To investigate the gas sensing properties of porphyrins, quartz crystal microbalances (QCM) having 10 MHz resonance frequency are used. Each sample is coated on two QCMs and one of the QCMs for each sample is heated to obtain liquid crystal phase of porphyrins. Then, the reactions of sensors for different gases with different concentrations are investigated. Using the frequency changes of QCMs, the sensitivity of each material to the gases is investigated. Moreover, sensitivities of the samples for different states are studied. There is no sensitivity difference between ordered film and ‘as coated’ film. All samples show the best response to the toluene gas. Response of the samples to the gases decreases from toluene to methanol in this order: toluene, carbon tetrachloride, chloroform, benzene, hexane, ethylacetate, dichloromethane, propanol, acetonitrile, ethanol, methanol.

TEŞEKKÜR

Öncelikle bu çalışmanın başından sonuna her an yanımda olan, hem fizik ile ilgili bilmediğim her şeyi danışabildiğim hem de tez çalışmasında zorladığım anlarda bana destek olan değerli hocam Sayın Prof. Dr. Zafer Ziya Öztrük'e teşekkür ederim. Ayrıca bu çalışmada kullandığım maddeleri sentezleyen ve İspanya'dan bize kadar ulaştıran Barselona Üniversitesi Kimya Bölümü'nden Dr. Dolores Velasco ve grubuna teşekkür ederim. Bunun yanında çok sınırlı olan kimya bilgimin gelişmesinde büyük paya sahip olan, gerekli her türlü cihaz ve malzemenin kullanımında kolaylık sağlayan GYTE Kimya Bölümün'den Prof. Dr. Vefa Ahsen ve grubuna teşekkür ederim.

Diğer yandan çalışmamın her noktasını yakından takip eden ve elde edilen sonuçlara getirdiği farklı yorumlarla onları daha iyi kavramamı sağlayan Bölüm Başkanımız Prof. Dr. Bekir Aktaş'a, iletkenlik ölçümleri için gerekli bilgisayar yazılımının geliştirilmesinde bana büyük destek veren Doç Dr. Necati Ecevit'e ve ölçümler için gerekli olan aletleri kullanmamda kolaylık sağlayan Doç. Dr. Engin Başaran'a teşekkürlerimi sunarım. Gaz algılama ölçümlerini birlikte yürüttüğümüz TÜBİTAK-MAM Malzeme Enstitüsü Sensör Araştırma Grubunda başta Doç. Dr. Emel Musluoğlu ve Cihat Taşaltın olmak üzere her bir üyesine üzere teşekkür ederim. Elektriksel ölçümlerde kullandığım IDT'lerin yapımı başta olmak üzere deneysel konulardaki bilgilerinden sıklıkla istifade ettiğim Marmara Ünv. Fen-Edeb. Fak. Fizik Bölümü'nden Yrd. Doç. Dr. Fatih Dumludağ'a teşekkür ederim. GYTE Sensör Laboratuvarında her an beraber olduğum ve ölçümlerim sırasında yardımlarını esirgemeyen Necmettin Kılınç'a teşekkürü bir borç bilirim.

Bu çalışmanın en zorlu zamanlarında bana verdiği manevi destekle her an yanımda olan eşim Dilara Ahsen'e ve yine desteklerini esirgemeyen aile büyüklerime teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLolar DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	5
2.1. Porfirinler	5
2.1.1. Porfirinlerin Elektriksel Özellikleri	6
2.1.2. Sıvı Kristallik	7
2.1.3. Gaz Algılama	8
2.2. Elektriksel Karakterizasyon	9
2.2.1. DC Elektriksel Karakterizasyon	9
2.2.1.1. Uzak Yüğü ile Sınırlanmış İletkenlik (Space-Charge-Limited Conductivity)	10
2.2.1.2. Poole-Frenkel Etkisi	11
2.2.1.3. Hoplama (Hopping) Modeli	12
2.2.1.4. Tünelleme (Tunnelling) Modeli	13
2.2.1.5. Schottky Etkisi	13
2.2.1.6. Diyot Tipi İletkenlik Mekanizması	15
2.3. Kimyasal Gaz Algılama	15
2.3.1. Piezoelektrik Etki ve Algılayıcılar	16
2.3.1.1. Doğrudan ve Ters Piezoelektrik Etki	17
2.3.2. Kuartz Kristal Mikrobals (QCM)	20
2.3.2.1. Kuartz Kristal Mikrobals Uygulmaları	23
2.4. Sıvı Kristaller	24
3. DENEYSEL YÖNTEM	29
3.1. Porfirinler	29

3.2. Kaplama Yöntemi	31
3.3. Inter Digital Transduser (IDT) ve Üretimi	32
3.3.1. Taban Malzemesinin Seçilmesi ve Temizlenmesi	34
3.3.2. Metal Kaplama İşlemi	35
3.3.3. Fotorezist Kaplama	36
3.3.4. Pozlama ve Banyo	36
3.3.5. Metal Aşındırma	37
3.4. Elektriksel Karakterizasyon Ölçümleri	39
3.4.1. I-V Ölçümler	40
3.4.2. Isıl Uyarımlı Akım Ölçümleri	40
3.5. Gaz Algılama Ölçümleri	41
3.5.1. Algılayıcı Eleman	41
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	47
4.1. Yapısal Özellikler	47
4.2. I-V Karakteristiği	49
4.3. Isıl Uyarımlı Akım Karakteristiği	58
4.4. Gaz Algılama Ölçümleri	64
KAYNAKLAR	95
ÖZGEÇMİŞ	98

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

η	: Diyodun kalite (idealite) faktörü
Δf	: Ölçülen frekans kayması
Δm	: Birim alandaki kütle değişimi
$\Delta \phi_s$	: Metal/yarıiletken ara yüzeyindeki potansiyel bariyeri
ΔS_m^0	: Entropi
β_{PF}	: Poole-Frenkel alan azaltma sabiti
θ	: Serbest yüklerin tuzaktaki yüklere oranı
ρ_q	: Kuartzın yoğunluğu
μ_q	: Kuartzın shear modulusu
μ	: Kimyasal potansiyel
μ^0	: Sabit konsantrasyondaki standart kimyasal potansiyel
σ	: İletkenlik
A	: Piezo-elektrik aktif kütle
ρ_L	: Kristal ile temasta olan sıvının yoğunluğu
η_L	: Kristal ile temasta olan sıvının viskozitesi
J_s	: Ters doyum akımı
β_s	: Schottky alan-azaltma (field-lowering) sabiti
γ	: Ortamın boyutunu belirleyen bir parametre
ϵ_0	: Boş uzayın dielektrik sabiti
ϵ_r	: Materyalin dielektrik sabiti
μ	: Hareketlilik (mobilité)
A^{**}	: Richardson sabiti
AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu (Atomic Force Microscopy)
ac	: Alternatif akım
Au	: Altın
Cr	: Krom
Col _{h1}	: Birinci altıgen sütunlu sıvı kristal faz
Col _{h2}	: İkinci altıgen sütunlu sıvı kristal faz
d _{ii}	: Malzemenin piezoelektrik katsayısı
dc	: Doğru akım

c_p	: Algılayıcı malzemedeki gaz molekülü konsantrasyonu
c_g	: Ortamdaki gaz molekülü konsantrasyonu
e	: Elektron yükü
E_t	: Tuzak (trap) enerji seviyesi
f_0	: Kristali temel moddaki rezonans frekansı
f_u	: Kaplanmamış kristalin frekans kayması
F	: Uygulanan alan
E	: Elektrik alan şiddeti
E_a	: Aktivasyon Enerjisi
GYTE	: Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
I	: Akım
h	: Plank Sabiti
IDT	: Interdigital Transducer
J	: Akım yoğunluğu
K	: Bölüşüm katsayısı
k	: Boltzmann sabiti
LB	: Langmuir-Blodgett
m	: Serbest elektronun kütlesi
M_g	: Gazın molekül ağırlığı
MAM	: Marmara Araştırma Merkezi
$N_{t(s)}$	: Kesikli (discrete) enerji düzeyine yerleşmiş tuzak konsantrasyonu
N_v	: Değerlik bandındaki etkin durum yoğunluğu
P	: Polarizasyon
p_0	: Boşluk (hole) yük yoğunluğu
QCM	: Quartz Crystal Microballance
r_c	: Katman yoğunluğu
R	: Gaz sabiti
s	: Duyarlılık
sccm	: Standard Cubic Centimeters per Minute (Dakikada standart cm^3)
SCLC	: Uzay yükü ile sınırlanmış iletkenlik (Space-Charge-Limited Conductivity)
STM	: Taramalı Tünelleme Mikroskobu (Scanning Tunneling Microscopy)
T	: Mutlak sıcaklık
T_b	: Gazın kaynama sıcaklığı
TÜBİTAK	: Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu

TSC : Isıl Uyarımlı Akım

UV : Mor ötesi

V : Uygulanan gerilim

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Porfirin Molekülünün Genel Yapısı	5
2.2. Klasik metal, yarı iletken, yalıtkan ve yarı metal için elektronların bulunabileceği enerji bantlarının şematik tasviri	7
2.3. Piezoelektrik diskin uygulanan gerilime karşılık genleşme ve büzülmesi	18
2.4. Kuartz Kristal Mikrobalans Sensör Yapısı	21
2.5. Kuartz Kristal Mikrobalans Sensör Görünümü	21
2.6. Sıvı Kristal Moleküllerin Sıcaklıkla Yönelimi	25
2.7. Nematik fazdaki düzensiz ve düzenli moleküllerin yapısı	26
2.8. Simektik A ve C'nin yapısı	27
2.9. Sütunlu sıvı kristal faz yapısı	28
3.1. Porfirin molekülünün yapısı	31
3.2. Püskürtme (Jet-spray) sistemi	32
3.3. İnterdiijital Transduser Yapısı	33
3.4. İnterdiijital Transduser imalatının işlem basamakları	38
3.6. Ölçüm düzeneği	39
3.7. Ölçüm düzeneğinin fotoğrafı	40
3.8. Algılayıcı kimyasal madde kaplama yöntemi	42
3.9. Ölçüm düzeneği	43
4.1. Polarize mikroskop ile çekilen fotoğraflar	48
4.2. Porfirinlerin 30°C'de ısıtmadan önce ve ikinci ısıtmada azot akışı ortamında I-V grafikleri	50
4.3. Porfirinlerin azot akışı ortamında sıcaklığa karşılık iletkenlik grafikleri	52
4.4. IDT yüzeyine kaplanmış maddelerin moleküllerinin düzensiz ve düzenli (sütunlu) haldeki duruşlarının şematik gösterimi	53
4.5. Ölçümler kullanılan porfirin molekülünün Colh1 fazında bilgisayar yardımıyla modellenmiş yapısı	53
4.6. Ölçümler kullanılan porfirin molekülünün bilgisayar yardımıyla modellenmiş yapısı	54
4.7. Porfirin moleküllerindeki alkil zincirlerindeki karbon atom sayısına göre latis parametrelerindeki değişim	54

4.8. Porfirinlerin I-V ölçümleri ile azot akışı ortamında elde edilmiş $\ln I-1/T$ grafikleri	57
4.9. Porfirinlerin azot akışı ortamında I-T grafikleri	61
4.10. Porfirinlerin azot akışı ortamında $\ln I-1/T$ grafikleri	62
4.11. Hekzan gazı ile yapılmış ölçümler ve sonuçlar	68
4.12. Kloroform gazı ile yapılmış ölçümler ve sonuçlar	70
4.13. Metanol gazı ile yapılmış ölçümler ve sonuçlar	72
4.14. Propanol gazı ile yapılmış ölçümler ve sonuçlar	74
4.15. Toluen gazı ile yapılmış ölçümler ve sonuçlar	76
4.16. Asetonitril gazı ile yapılmış ölçümler ve sonuçlar	78
4.17. Benzen gazı ile yapılmış ölçümler ve sonuçlar	80
4.18. Karbontetraklorür gazı ile yapılmış ölçümler ve sonuçlar	82
4.19. Diklormetan gazı ile yapılmış ölçümler ve sonuçlar	84
4.20. Etanol gazı ile yapılmış ölçümler ve sonuçlar	86
4.21. Etilasetat gazı ile yapılmış ölçümler ve sonuçlar	88
4.22. Tüm sensörlerin gazlara karşı duyarlılık grafiği	89
4.23. Bölüşüm katsayısının gazlara göre değişimi	94

TABLOLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. Ölçümlerde kullanılan porfirin moleküllerinin adları, molekül formülleri, alkil zincirleri ve çekirdek atomları	29
3.2. Porfirinlerin sıcaklığa bağlı polarize mikroskopta ve DSC cihazında gözlenen faz bölgeleri	30
3.3. Ölçümler sırasında kullanılan gazlar	44
3.4. Örnek analitlerin bulundukları sıcaklıklara göre Antonie katsayıları	45
4.1. Püskürtme yöntemiyle ince filmleri hazırlanmış porfirinlerin azot akışı ortamında I-V grafikleri yardımıyla hesaplanan aktivasyon enerjileri	58
4.2. Püskürtme yöntemiyle ince filmleri hazırlanmış porfirinlerin azot akışı ortamında TSC grafikleri yardımıyla hesaplanan aktivasyon enerjileri	63
4.3. Ölçülen gazların molekül yapıları	90

1. GİRİŞ

Bilimle uğraşan insanlar tarihin en erken zamanlarından bu yana gerek cevabını merak ettikleri, çözümünü bulamadıkları problemlerle uğraşmışlar gerekse insanların karşılaştıkları güçlükleri çözmeye, hayatı daha kolaylaştırmaya çalışmışlardır. İlerleyen zamanla ihtiyaçlar artmış ve çeşitlenmiş ve sonuçta da bilim de fizik, kimya ve biyoloji gibi farklı dallara ayrılmıştır.

Günümüzde fizik biliminin çözmek zorunda olduğu problemler gelişen teknolojinin ve insanların artan ihtiyaçları sayesinde bundan yüzyıllar öncesine göre hem artmış, hem de çeşitlenmiştir. Önceki yüzyıllarda elektriğin keşfi ve onun verimli bir enerji türü olarak kullanılması önemli bir keşifken bugün artık hem elektrik üretmekte hem de birçok alanda kullanılan fosil enerji kaynaklarına alternatif daha temiz enerji kaynakları aranmaktadır. Çünkü fosil yakıtların doğaya bıraktığı karbonmonoksit, karbondioksit azotoksit ve kükürtoksit gibi zehirli gazlar canlıların sağlıklarını tehdit etmenin yanı sıra sera etkisi gösterip sıcaklıkların artışına sebep olmaktadır.

Ne yazık ki soluduğumuz havadaki zehirli gazların oranındaki artışı insanın koku alma duyusuyla algılaması her zaman mümkün olmamaktadır. Bunun en büyük nedeni ise bu zehirli gazları meydana getiren moleküllerin burundaki koku alma hücrelerini ya çok az uyarması ya da hiç uyarmamasıdır. Aslında burnumuzdaki koku alma hücrelerinin bazı gazlar tarafından hiç uyarılmaması ya da ancak çok yüksek konsantrasyonlarda uyarılıyor olması biyoloji biliminin araştırma alanı olsa da atmosferdeki bu zehirli gazları yapay olarak algılamak, bu iş için gerekli algılayıcı malzemeleri sentezlemek ve sonuçta bir algılayıcı yani bir sensör ortaya koymakta büyük oranda fizikle uğraşan bilim adamlarına da görev düşmektedir.

Bu amaca yönelik olarak öncelikle uygun algılayıcı maddenin seçimi ve onun diğer özellikleri ile karakterize edilmesi büyük önem taşımaktadır. Gaz algılama amacıyla ortaya konan çalışmalarda en önemli noktalardan biri algılayıcı malzemenin seçimidir. Bunun için son yıllarda yapılan çalışmalar incelendiğinde

özellikle yapay koku algılamada yarıiletken metaloksit temelli sensörler göze çarpmaktadır. Fakat bu sensörlerin önemli bir dezavantajı gerekli çalışma sıcaklıklarının oda sıcaklığının çok üstünde, yaklaşık 400-600 °C arasındandır.[Moseley et al, 1991] Bu sensörlere alternatif olarak geliştirilen diğer tip sensörlerde ise farklı algılayıcı maddelere yer verilmiştir. Bu maddelerden bir çeşidi ise organik yarıiletkenlerdir. İsminden de anlaşılacağı gibi bu tip algılayıcıların en belirgin özelliği yarı iletken özelliği göstermeleridir.

Organik yarı iletkenler dendiğinde en çok bilinen madde gruplarından ikisi ftalosiyaninler ve porfirinlerdir. Günümüze kadar elektriksel özellikleri başta olmak üzere optik, sıvı kristallik gibi pek çok özelliği incelenmiş olan bu tip moleküllerin gaz algılama özellikleri de yine üstünde çok durulan bir araştırma konusudur.

Gaz algılamada porfirin temelli bileşikler kullanılması 1992'lere dayanmaktadır. Sun Ly ve arkadaşlarının ortaya koyduğu çalışmada Langmuir-Blodgett (LB) film tekniğiyle hazırlanmış numunelerde toksik gaz ölçümleri gerçekleştirmişlerdir [Sun et al, 1992]. Benzer bir çalışma 1993 yılında Bonnett ve arkadaşları tarafından ortaya konurken aynı yıl Lee optik metodla gaz algılama ile ilgili bir çalışma yayımlamıştır [Bonnet et al, 1993], [Lee et al, 1993]. Takip eden yıllarda hem farklı kaplama teknikleri, hem de elektriksel veya optik metodlar kullanılarak ortaya konmuş çalışmalar bulunmaktadır. Diğer yandan sıvı kristal malzemeler kullanarak gaz sensörü çalışmaları da literatürde yer almasına karşın henüz sıvı kristal porfirin molekülü bu alanda denenmemiştir [Tsuru et al, 2006]. Bu çalışmada kullanılan moleküllerin özellikleri ve henüz gaz algılama alanında böyle bir çalışma yapılmamış olması da göz ardı edilmemelidir.

Bu çalışmada kullanılan sıvı kristal porfirin molekülleri ($\text{Alk}=\text{C}_{12}\text{H}_{25}$; $\text{M}=\text{2H}$, $\text{Alk}=\text{C}_{12}\text{H}_{25}$; $\text{M}=\text{Zn}$ ve $\text{Alk}=\text{C}_{16}\text{H}_{33}$; $\text{M}=\text{2H}$) İspanya Barselona Üniversitesi Organik Kimya Bölümü'ndeki Dolores Velasco ve ekibi tarafından sentezlenmiştir. Porfirinler IDT altlık ve QCM (Quartz Crystal Microbalance) algılayıcılar üzerine püskürtme (jet-spray) tekniği kullanılarak kaplanmıştır. Elde edilen ince filmlerin IDT altlık yardımıyla dc özellikleri ve QCM yardımıyla da gaz sensör özellikleri incelenmiştir. Dc elektriksel özellikler için akım-gerilim (I-V) karakteristiği ve ısıtılabilir akım karakteristiği incelendi. Bu ölçümler sonucunda özellikle faz

geçişlerinde elektriksel iletkenlikte değişim gözlemlendi. Bu ölçümleri gerçekleştirmek için Doç. Dr. Necati Ecevit'in yardımlarıyla OBERON programı kullanılarak aynı anda hem sıcaklığı kontrol edip hem de (I-V) ölçümü alan bir yazılım geliştirildi. Gaz algılama ölçümleri ise TÜBİTAK-MAM Maleme Enstitüsü Sensör Laboratuvarlarında gerçekleştirildi.

Porfirinlerin gaz algılama özelliklerinin yanında elektriksel iletkenlikleri ise ayrı bir araştırma konusu olmuştur. Onları ilginç kılan sadece elektriksel olarak gösterdikleri yarı iletken özelliği değil, bunun yanında sıvı kristal özelliği de gösterebilmeleridir.

Bugüne kadar yapılmış araştırmalar incelendiğinde sıvı kristal özelliğe sahip bileşiklerin elektriksel özelliklerinin de sıklıkla araştırıldığı görülmektedir. 1975'te yapılan bir çalışmada sıvı kristallerdeki faz geçişlerinin elektriksel iletkenliğe etkisi araştırılmıştır [Heppke G. et al, 1975]. Benzer çalışmalar 1978'te Bock M. ve 1988'te Srivastava tarafından ortaya konmuştur [Bock M et al, 1975], [Srivastava et al, 1988]. Fakat bu çalışmalarda kullanılan malzemelerin tipleri değişkenlik göstermekle birlikte tek ortak noktaları sıvı kristal özellikte olmalarıdır. Öte yandan porfirin molekülü kullanılarak ortaya konmuş çalışmalar ise çok sınırlı kalmaktadır. Bunlar sadece Maree ve Liu'nun çalışmalarıdır [Maree et al, 1996], [Liu et al, 1997], [Liu et al, 2002]. Bu çalışmalarda da genellikle ince indiyum oksit katman arasına ince film oluşturularak ölçümler yapılmıştır. Bu sebeplerden sıvı kristal özellik gösteren porfirinlerin elektriksel iletkenliklerinin incelenmesi önem kazanmış ve ilgi çekici bir konuma gelmiştir. Bu çalışmada kullanılan moleküllerin elektriksel iletkenliklerinin ilk kez ölçülüyor olması ve özellikle sıvı kristal faz geçişlerinde iletkenlik değişiminin gözlenmeye çalışılması ortaya konan sonuçları daha da dikkat çekici bir noktaya taşımaktadır. Bunlara ek olarak bu çalışmada kullanılan inter digital transducer (IDT) yapılar şimdiye kadar sıvı kristal porfirin moleküllerinin elektriksel iletkenlik ölçümlerinde ilk defa kullanılmaktadır.

Bu çalışmada kullanılan üç farklı sıvı kristal porfirin molekülünün IDT yüzeyine jet-spray metodu kullanılarak kaplanması ile elde edilen ince filmlerinin elektriksel özellikleri ve QCM yüzeyine aynı metodla kaplanan maddelerin gaz algılama özellikleri incelendi. Çalışmanın 2. bölümünde elektriksel iletkenlik ve gaz

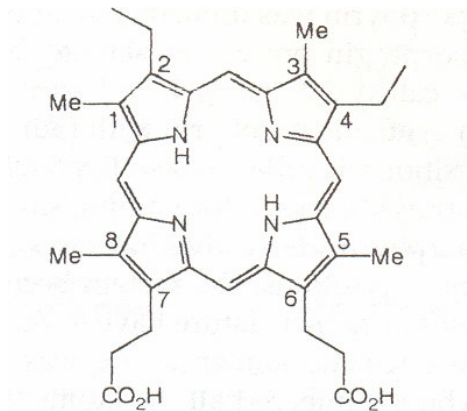
algılama ile ilgili genel bilgilere değinilmiştir. 3. bölümde ölçüm düzenekleri ve 4. bölümde sonuçlar ve yorumlara yer verilmiştir.

2 GENEL BİLGİLER

Bu bölümde, ölçümlerde kullanılan maddeler ve ölçüm yöntemleri hakkında genel bilgiler bulunmaktadır. Porfirinlerin elektriksel karakterizasyonunda dc elektriksel karakterizasyon metodu kullanılmıştır. Bu bölümün ilk kısmında dc elektriksel karakterizasyona ait bilgilere yer verilmiştir. İkinci kısımda ise QCM'ler ve çalışma prensiplerine değinilmiştir. Porfirinler ve sıvı kristaller ile ilgili bilgilere son kısımda yer verilmiştir.

2.1. Porfirinler

Porfirin ismi kimya biliminde merkezinde dört adet makrosiklik bulunan ve renkleri çok belirgin olan bileşiklere için kullanılmıştır. Bu halkalar yirmi karbon ve dört azot atomu içermektedir. Bir büyük halka ise kendi içinde dört karbon ve bir azot atomu içeren küçük halkalardan oluşmaktadır. Her bir küçük halka komşusuna bir köprü karbon atomuyla bağlıdır. Tarihsel olarak ise profirin adı Yunanca mor demektir. Buradan da porfirinin en önemli özelliklerinden birinin rengi olduğu anlaşılmaktadır. Porfirinlerin diğer bir özelliği ise pigment özelliklerinin olmalarıdır. Kandaki hemoglobinde demir porfirin bulunmakta ve bunun yanı sıra bir çok metabolik redoks enziminde yer almaktadır. Klorofilde ise indirgenmiş magnezyum porfirin fotosentezde önemli rol oynar. [R. Milgrom, 1997]

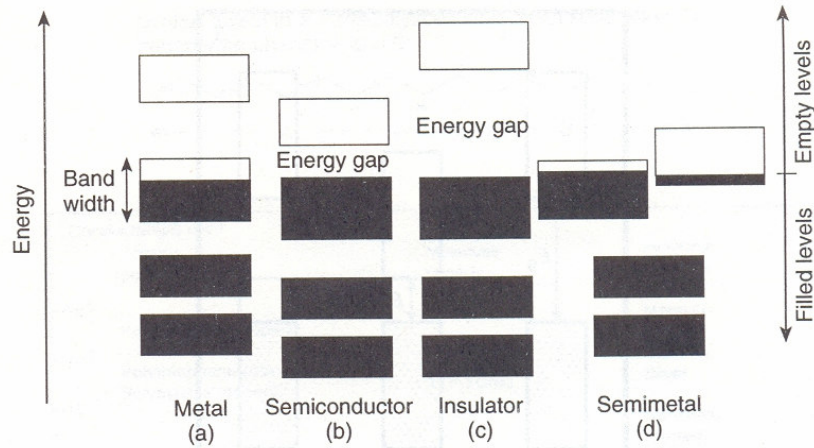


Şekil 2.1. Porfirin Molekülünün Genel Yapısı [R. Milgrom, 1997]

Yukarıda görülen (Şekil 2.1) büyük makrosiklik bileşiğin ortasına çok çeşitli metal atomları da bağlanabilmektedir. Tabii bu atom, molekülün boşluktaki duruşunu da değiştirmektedir.

2.1.1. Porfirinlerin Elektriksel Özellikleri

Porfirinlerin genel yapısı yanında elektriksel iletkenlikleri ise ayrı bir araştırma konusu olmuştur. Bilindiği gibi genelde metaller elektriksel iletken olarak bilinirler ve birçok organik katı yalıtkan olarak sınıflandırılır. Bu durum organik veya organometalik katıların da metallerinkine benzer elektriksel, manyetik ve optik karakteristiklerini sergileyebileceği iddia edilene kadar sürmüştür. 1970'lerde yeni bir tip malzeme olan moleküler metallerin ortaya çıkarılmasına kadar sürmüştür. Bu malzemeler bir veya iki metal atoma kovalent bağlar ile bağlı ve bu metalin pek çok özelliklerini göstermektedir. Bu organik maddelerin yalıtkan olması gerekirken gösterdikleri ilginç özellik moleküler orbital teoriyle açıklanmaktadır. Bilindiği gibi moleküler orbital teoride her bir bağlayıcı moleküler orbitale karşı bir de karşı bağlayıcı orbital bulunur. Örneğin n atomlu bir molekülde (ve n tane orbitalde n tane elektron) $\frac{1}{2} n$ bağlayıcı ve $\frac{1}{2} n$ karşı bağlayıcı moleküler orbital bulunur. Moleküler orbitallerin sayısı arttıkça her bir bağlayıcı ve karşı bağlayıcı moleküler orbitallerin arasındaki enerji aralığı azalır. Bu durumu üç boyutlu sonsuz büyüklükte bir katıdaki atomlar için incelersek bağlayıcı ve karşı bağlayıcı orbitaller arasındaki enerji aralığı okadar azalır ki bu durum enerji bantları gibi incelenebilir. (Şekil 2.2) Bağlayıcı moleküler orbitaller değerlilik bandını, karşı bağlayıcılar ise iletim bandını oluştururlar. Bu iki bant arasındaki aralık ise bilindiği gibi bir katının iletken, yalıtkan veya yarı iletken özelliğini belirler.



Şekil 2.2. Klasik metal, yarı iletken, yalıtkan ve yarı metal için elektronların bulunabileceği enerji bantlarının şematik tasviri [R. Milgrom, 1997]

Yarı iletkenlerdeki bildiğimiz katkılama mekanizmaları organik yarı iletkenlerde biraz farklı şekilde karşımıza çıkmaktadır. İki durum arasındaki en önemli fark metal ve yarı iletkenlerde iletkenlik izotropik yani yönden bağımsızken organik yarı iletkenlerde iletkenlik anizotropiktir, seçilen yöne göre birkaç kat değişebilir. Örnek olarak poliasetilenin katkılanmamış durumu, oksitleyen bir aracı ile (iyot gibi) katkılanmış durumu arasında iletkenlikte 10^{12} 'lik bir değişim gözlenmektedir. Buradaki önemli faktörlerden biri de moleküller arasındaki π - π bağlarının çakışmasını etkileyen moleküller arasındaki mesafedir. Sonuç olarak organik olmayan bir malzemede iletkenliği arttırmanın yolu üretim sürecinin iyileştirmekten geçmekteyken organik malzemelerde ise moleküler yapının değiştirilmesi ile sağlanmaktadır. [R. Milgrom, 1997]

2.1.2. Sıvı Kristallik

Porfirinleri bu kadar ilginç kılan sadece yukarıda bahsedilen elektriksel özellikler değildir. Bunun yanı sıra bazı porfirin molekülleri sıvı kristal özelliği de göstermektedir. Eğer katı bir madde ısıtıldığında berrak, izotropik, moleküllerin rastgele hareket ettiği bir faza geçmek yerine mat ve zamanla düzenlenen moleküllerin olduğu bir faza geçiyorsa bu duruma sıvı kristal durumu denir. Sıvı kristaller viskozite açısından sıvılar gibi davranırsa da ışığı yansıtma ve kırılım

özellikleri açısından kristal gibi davranırlar. Sıvı kristaller kendi içinde farklı düzenlenmeler gösterirler. Hatta bazen ısıtma sırasında birden fazla düzenlenme hali gösterebilirler.

2.1.3. Gaz Algılama

Son yıllarda araştırmacılar kuartz kristal mikrobals algılayıcılar üzerine porfirin ve ftalosiyanin bileşikleri kaplayarak algılayıcı dizileri geliştirme üzerine yoğunlaşmışlardır. Bu bileşiklerden metaloporfirinler tercih edilmesinin en büyük nedeni kandaki hemoglobinde olduğu gibi birçok kimyasal bileşik ile geri dönüşümlü bir şekilde bağlanabilmesidir. Bunun da ötesinde bunlar kararlı bileşiklerdir ve fazla önlem almaya gerek kalmadan bozulmadan saklanabilirler. Porfirinler aynı zamanda periyodik tablodaki birçok metalle bileşik oluşturabilme yeteneği ile aynı molekülü farklı metaller kullanarak birçok algılayıcı madde elde etme imkanı sağlamaktadır. [R. Paolesse et al, 1998]

Bu bileşikler, algılayıcılar üzerine farklı şekillerde kaplanırlar. Bunlardan bazıları LB film (Langmuir-Blodgett) tekniği, püskürtme (jet-sprey), spin-coating ve buharlaştırma teknikleridir. [A. A. Umar et al, 2004] İlk olarak kuartz kristal mikrobals algılayıcılar üzerine porfirin ince filmin biriktirilmesi kompleksin organik çözücü yardımıyla hazırlanmış çözeltisinin buharlaştırılmasıyla elde edilmiştir. Bu metodun avantajı çok basit olmasıdır. Fakat oluşan filmin kontrolü mümkün değildir. Oluşan filmin tekrarlanma imkanı yoktur ve buna bağlı olarak aynı porfirinle kaplanmış QCM'lerde algılama performansında önemli değişimler gözlenmektedir. Bunun da ötesinde filmin kuartz yüzeye yapışmasında problemler yaşanmaktadır. Bir miktar madde zamanla mekanik etkilerle kaybolabilmektedir. Bu durum algılayıcıların hassasiyetinde, laboratuvar ortamında bir yıla kadar bir değişim göstermemesine karşın, hızlı bir düşüşe neden olmuştur. [R. Paolesse et al, 1998]

Bir diğer kaplama tekniği olan LB tekniği ile yüzey hacim oranı yüksek olan çok ince filmler elde edilebilir. Bu filmler aynı zamanda moleküler düzeyde düzenlenmiş olarak oluşur. Gaz algılamada da porfirin ve ftalosiyanin LB filmler yoğun bir şekilde araştırılmaktadır. Gaz algılamada hem yüzeyin hem de hacmin etkisi olduğuna inanıldığı için LB tekniğinin moleküllerin düzenlenmesini

sağlayarak daha iyi bir algılama, daha hızlı cevap ve geri dönüş göstereceği tahmin edilmektedir. [H. Ding et al, 2000]

2.2. Elektriksel Karakterizasyon

Porfirinlerin elektriksel özellikleri yarı iletken organik bir molekül özelliği göstermelerinden dolayı sıklıkla incelenmiştir. Ftalosiyanınlar kadar yüksek bir iletkenlik göstermemesi uygulamada daha seyrek karşımıza çıkmasına sebep olmaktadır.

Bu bölümde profirinlerin elektriksel karakterizasyonunda kullanılan dc iletkenlik ölçümlerinde kullanılan temeller tartışılmıştır.

2.2.1. DC Elektriksel Karakterizasyon

Porfirin ince filmler için farklı dc iletim mekanizmaları bulunmaktadır. Genel olarak hareketliliğin (mobilité) $10^{-4} \text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ mertebesinde yüksek olduğu durumlarda bant teorisi kabul görürken bundan düşük seviyelerde hoplama (hopping) modeli iletim mekanizmasını açıklamakta kullanılır. [Gould, 1996]

İletim mekanizması sadece ölçülen malzemeyle bağlı olmayıp ölçüm sistemindeki kontak yapısıyla da doğrudan ilgilidir. Porfirinlerde farklı iletim mekanizmalarına rastlanmış fakat bunlar hacimsel sınırlanmış ve elektrotla sınırlanmış olarak sınıflandırılmıştır. Hacimsel sınırlanmış iletkenlikte yük taşıyıcılar malzemenin içinde oluşur. Burada elektrotların görevi dift akımı oluşturmak için potansiyel uygulamaktır. Elektrotla sınırlanmış iletkenlikte elektrotla yalıtkanın veya yarı iletkenin arayüzeyi bir potansiyel bariyer oluşturur. Bu bariyer akımı etkin bir şekilde sınırlar. Genelde kontaklar ya ohmik ya da Schottky kontak olarak iki tiptir. Ohmik kontaklarda elektrot yüzeylerinde enerji bantlarında bükülmeler oluşur. Bunun sonucunda kontak bölgesine yığılım bölgesi denen kısımda bir yük birikmesi oluşur. Biriken yük miktarı uygulanan gerilim ve malzemeyle orantılıdır. Bunun tam tersi şekilde engelleyici kontaklarda tükenim bölgesi oluşur. Yükler metal kontaktaki fermi seviyesi ile yalıtkan veya yarı iletkenin değeriyle veya iletim bandı arasındaki

potansiyeli bariyerini aşmak zorundadır. Porfirinlerde karşımıza çıkan bu temel iletim mekanizmalarını daha detaylı olarak aşağıda incelenmiştir.

2.2.1.1. Uzak Yükü ile Sınırlanmış İletkenlik (Space-Charge-Limited Conductivity)

Uzak yükü ile sınırlandırılmış iletkenlik (SCLC) porfirin ince filmler için önemli iletim mekanizmalarından biridir. SCLC ohmik kontak yapan elektrotlarda karşımıza çıkar ve bu yüzden yük depolanmasına rastlanır. Düşük gerilimlerde ısısal olarak üretilen taşıyıcı yük yoğunluğu dış kaynaklı yük konsantrasyonundan fazladır. Bu durumda akım yoğunluğu J Ohm kanunu formunda olup [Gould, 1996]

$$J = p_0 e \mu \frac{V}{d} \quad (2.1)$$

şeklinde olur. Burada p_0 ısısal kaynaklı taşıyıcı yoğunluğu (birçok durumda deşikler), e elektron, μ hareketlilik (mobilité), V uygulanan gerilim ve d ise film kalınlığıdır. Ohmik kontaklar kullanılarak yüklerin yoğunluğu maddenin içine verilebilir. O zaman verilen yüklerin yoğunluğu ısısal kaynaklı yük yoğunluğunu geçer ve SCLC akımı baskın olur. Fakat tuzaklar sık ve değerlik bandının sınırının üstünde kesikli enerji seviyelerinde iseler SCLC şu şekilde ifade edilir;

$$J = \frac{9}{8} \epsilon_r \epsilon_0 \theta \mu \frac{V^2}{d^3} \quad (2.2)$$

Burada ϵ_r maddenin dielektrik sabiti, ϵ_0 boş uzayın dielektrik sabiti ve θ ise serbest yüklerin tuzaklanmış yüklere oranıdır. θ değeri aşağıdaki şekilde tanımlanmıştır. [Gould, 1996]

$$\theta = \frac{N_v}{N_{t(s)}} \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right) \quad (2.3)$$

Burada N_v değerlik bandındaki etkili durum yoğunluğu, $N_{t(s)}$ kesikli (discrete) enerji düzeyine yerleşmiş tuzak konsantrasyonu, k Boltzmann sabiti ve T mutlak

sıcaklıktır. Denklem (2.1) ve (2.2)' deki iletim mekanizmaları arasında bir geçiş olduğu açıktır. Bu iletim mekanizmaları arasındaki geçiş enjekte edilmiş taşıyıcı yoğunluğu ısıtılarak taşıyıcı yoğunluğunu aşarsa ortaya çıkar. Bu geçiş voltajı şu şekilde ifade edilir; [Gould, 1996]

$$V_i = \frac{8ep_0d^2}{9\theta\epsilon_r\epsilon_0} \quad (2.4)$$

2.2.1.2. Poole-Frenkel Etkisi

Hacimsel sınırlanmış iletim mekanizmalarından ikincisi ise Poole-Frenkel etkisidir. Bu etki Schottky etkisinin hacimsel iletimdeki karşılığı olarak da görülebilir. Poole-Frenkel etkisi, iletim veya değerlik bandı kenarında ve safsızlık düzeylerindeki taşıyıcılar arasındaki potansiyel engelin potansiyelinin azalmasından kaynaklanır. Eğer bir taşıyıcı bir merkezde tuzaklanırsa; taşıyıcı, potansiyel bariyer ϕ ' yi aşmadıkça iletkenliğe katkıda bulunmaz. Tuzaklanan bir yükün aşması gereken potansiyel engel, yüksek elektrik alanda eFx miktarı kadar azalır. Burada e elektrik yükü, F uygulanan alan ve x merkezden uzaklıktır. Aşağıdaki eşitlikte uygulanan alana bağlı olarak potansiyel engeldeki düşüş verilmektedir.

$$\Delta\phi_{PF} = \beta_{PF} F^{1/2} \quad (2.5)$$

Burada $\beta_{PF} = \left(\frac{e^3}{\pi\epsilon_r\epsilon_0} \right)^{1/2}$ Poole-Frenkel alan azaltma sabitidir. Birimi

$eVm^{1/2}V^{1/2}$, dir. Bu durumda akım yoğunluğu aşağıdaki şekilde gösterilir.

$$J = J_0 \exp\left(\frac{\beta_{PF} F^{1/2}}{kT}\right) \quad (2.6)$$

$J_0 = \sigma_0 F$ düşük alan akım yoğunluğudur. Bu denklemdeki J_0 'ın F 'e bağlı olmasına karşın değişim üstel terimden oldukça düşüktür ve karşılaştırmalarda sıklıkla ihmal edilir. Uygulanan alan paralel plakalar için $F = V/d$ ' dir. Denklem (2.6) tekrar yazılırsa; [Gould, 1996]

$$J = J_0 \exp\left(\frac{\beta_{PF} V^{1/2}}{kTd^{1/2}}\right) \quad (2.7)$$

denklemini elde edilir. Böylece $\log J$ ile $V^{1/2}$ arasında doğrusal bir ilişki olduğu görülür. Buradan yola çıkarak Poole-Frenkel azaltma sabiti elde edilebilir ve denklem (2.5)'teki teorik hesaplama ile karşılaştırılabilir.

2.2.1.3. Hoplama (Hopping) Modeli

Hacimsel sınırlanmış iletim mekanizmalarından üçüncüsü hoplama mekanizmasıdır. Bu mekanizma genelde kristal olmayan (amorf) maddeler için bilinen bir iletim mekanizmasıdır. Böyle maddelerde yerleşmiş enerji seviyeleri bulunmaktadır ve geniş bir kısma yayılmışlardır. Bu tür maddelerde uzun mesafede düzen olmadığından iletme katkıda bulunan yükler daha çok yerleşmiştir. Bu durumda enerji seviyeleri birbiri içine kaynaşmamış aksine daha çok enerji bantlarının kenar bölgelerinde yerleşmişlerdir. Yüklerin madde içinde taşınabilmesi ve iletme katkıda bulunabilmesi için bir yerel enerji seviyesinden diğerine atlayarak veya hoplayarak gitmesi gerekir. Eğer enerji yeterli ise hoplama farklı yerleşmiş enerji seviyeleri arasında gerçekleşir. Fakat yerleşmiş seviyeler normalde çok yakın enerji seviyelerine sahip olduğu için düşük sıcaklıklar da bu olayın gerçekleşmesi için yeterli olabilir.

Bu tür maddelerde iletkenlik σ , $\log \sigma - 1/T$ karakteristiğindeki farklı bölgelerde farklı davranışlar gösterir. Hoplama modeli de kendi içinde birkaç kısma ayrılır. Bunlardan ilki değişken erimli hoplamadır (variable-range hopping). Diğerleri ise kendiliğinden açıklanan en yakın komşu hoplama (self-explanatory nearest-neighbour hopping)dır. İlk durumda iki yerleşmiş durum arasındaki uzaklık büyük olmasına karşın durumlar arasındaki enerji farkı küçüktür. Değişken erimli hoplama için iletkenlik aşağıdaki ifade ile tanımlanabilir.

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{T_0}{T}\right) \quad (2.8)$$

Burada σ_0 iletkenliğin yüksek sıcaklık limiti, T_0 elektronik dalga fonksiyonlarının yerleşmesinin derecesi ile ilişkili bir büyüklük γ ise 1, 2 ve 3 boyutlu sistemler için sırasıyla 1/2, 1/3 ve 1/4 değerlerini alabilen ortamın boyutunu belirleyen bir parametredir. [Gould, 1996]

2.2.1.4. Tünelleme (Tunnelling) Modeli

Elektrotla sınırlanmış iletim mekanizmalarından biri tünellemedir. Bu model ancak yüksek elektrik alanın uygulandığı ve kalınlığının 10 nm'den daha düşük olan ince filmlerde uygulanabilir. Bu nedenle genellikle kalın filmleri yapılan porfirin ve ftalosiyanın filmlerde gözlenmez. Tünelleme, yük taşıyıcının dalga fonksiyonunun ince bir bariyer tarafından zayıflatılmasını içeren kuantum mekaniksel bir olaydır. Böylece taşıyıcının sonlu bir olasılıkla bariyerin diğer tarafına geçme olasılığı vardır. Tünelleme mekanizması, iş fonksiyonu değerinin ve uygulanan voltajın değişik koşulları göz önünde bulundurularak genişçe anlatılmıştır. [Simmons, 1971] Fowler-Nordheim bağıntısı düzenlenerek d_t kalınlıklı arayüzey bölgesindeki tünelleme için uygulanabilir. Bu durumda bariyerdeki elektrik alan yeteri kadar yüksek ve d_t kalınlığı yaklaşık 5nm olmalıdır. Akım yoğunluğunun voltaj ve bariyer kalınlığına bağlılığı aşağıdaki ifade ile verilir.

$$J = \frac{e^3 V^2}{8\pi h \phi d_t^2} \exp\left(-\frac{8\pi(2m)^{1/2} \phi^{3/2} d_t}{3ehV}\right) \quad (2.9)$$

Burada h Plank sabiti, ϕ tünelleme bariyerinin yüksekliği, d_t tünelleme bariyerinin etkili kalınlığı ve m serbest elektronun kütlesidir. [Gould, 1996]

2.2.1.5. Schottky Etkisi

Schottky etkisi kullanılan elektrottaki potansiyel bariyerinin alan yardımıyla azalmasıdır ve Poole-Frenkel etkisine benzerlik gösterir. Bu tip iletim mekanizması, tünellenmenin olabileceği kalınlıktan çok daha kalın filmlerde görülür. Metal-yarıiletken ara yüzeyindeki potansiyel bariyeri $\Delta\phi_s$ kadar azaltılır ve şu şekildedir:

$$\Delta\phi_s = \beta_s F^{1/2} \quad (2.10)$$

buradaki β_s ise,

$$\beta_s = \left(\frac{e^3}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0} \right)^{1/2} \quad (2.11)$$

şeklinde ifade edilir ve Schottky alan azaltma faktörü olarak karşımıza çıkar. [Gould, 1996] Daha önceki Poole-Frenkel alan azaltma sabiti (β_{PF}) ile karşılaştırıldığında $\beta_{PF} = 2\beta_s$ olduğu görülür. Richardson temel termiyonik yayılma denklemi şu şekildedir ve T sıcaklığında, ϕ potansiyel bariyerinden taşıyıcı emisyonu yoluyla ortaya çıkan akım yoğunluğunu ifade eder. [Gould, 1996]

$$J = A * T^2 \exp\left(-\frac{\phi}{kT}\right) \quad (2.12)$$

Burada A Richardson sabitidir ve $1,2 \times 10^6 \text{ Am}^{-2}$ 'dir. Dikkat edilmesi gereken akım yoğunluğunun sadece bariyer yüksekliği ve sıcaklığa bağlı oluşu aksine uygulanan gerilime bağlı olmayışıdır. Eğer ϕ_0 sıfır gerilim uygulandığındaki bariyer yüksekliği ise azaltılmış bariyer yüksekliği $\phi = (\phi_0 - \Delta\phi_s)$ şeklinde olur. Bu durumda da denklem (2.12) aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$J = A * T^2 \exp\left(-\frac{\phi_0}{kT}\right) \exp\left(\frac{\beta_s F^{1/2}}{kT}\right) \quad (2.13)$$

$$\text{veya} \quad J = A * T^2 \exp\left(-\frac{\phi_0}{kT}\right) \exp\left(\frac{\beta_s V^{1/2}}{kTd^{1/2}}\right) \quad (2.14)$$

Böylece Schottky etkisi ile Poole-Frenkel etkisinin farkının alan azaltma değeri ile ayırt edilebileceği görülmektedir. Poole-Frenkel durumu için bu değer Schottky durumuna göre iki kat fazladır. [Gould, 1996]

2.2.1.6. Diyot Tipi İletkenlik Mekanizması

Elektrotla sınırlandırılmış iletim mekanizmalarından biri olan diyot tipi iletkenlik porfirin malzemelerde de gözlenebilir. Daha önce bahsedilen Schottky etkisi, eğer akımın formunu kontrol eden baskın etki Schottky bariyerinin alan azaltma etkisi ise, taşıyıcıların metal-yarı iletken ara yüzeyinden ters besleme altında akışına karşılık gelmektedir. Fakat uygulanan gerilim ile ön besleme aynı yönde ise akım yoğunluğu diyot denkleminde göre bir artış gösterir,

$$J = J_s \left[\exp\left(\frac{eV}{\eta kT}\right) - 1 \right] \quad (2.15)$$

Burada J_s ters doyma akım yoğunluğudur ve aşağıdaki şekilde ifade edilir. [Gould, 1996]

$$J_s = A^{**} T^2 \exp\left(-\frac{\phi_b}{kT}\right) \quad (2.16)$$

Bu eşitlikte A^{**} etkili Richardson sabiti, ϕ_b bariyer yüksekliği ve η diydun idealite faktörüdür.

2.3. Kimyasal Gaz Algılama

Özellikle içinde bulunduğumuz yüzyılda artan çevre kirliliği, savaşlarda kullanılmak üzere çeşitli gazların üretilmesi, NO₂ ve Cl₂ gibi kuvvetli oksitleyici gazların daha yoğun olarak doğaya bırakılması bu tip zararlı gazların algılanması ve kontrol edilmesi gerekliliğini de beraberinde getirmiştir. Bu amaçla geliştirilen kimyasal algılayıcılar, çevredeki gazlarla etkileşen algılayıcı madde ve bu kimyasal etkileşimi ölçülebilen verilere çeviren dönüştürücüden oluşur. Teknolojinin ilerlemesiyle birlikte farklı derleyicilerin geliştirilmesine karşın kimyasal algılayıcı geliştirmek için kritik nokta algılayıcı maddenin seçimidir. Örneğin araştırmalar sonucu uçucu organik moleküller ile değişik şekillerde bağlanabilen moleküller bulunmuştur. Bu etkileşimler elektrostatik, koordinasyon veya hidrojen bağı şeklinde

olabilmektedir. Burada önemli olan seçiciliği yüksek bir molekül ortaya koymaktır. Yüksek seçicilik farklı bileşenlerden oluşan bir karışımdan sadece bir bileşen ile bağ yapmak olarak tanımlanabilir. Ortamı oluşturan bileşenlerin çok çeşitli olması durumunda ise her biri farklı algılama karakteristiği gösteren bir algılayıcı dizisine ihtiyaç duyulabilir. Bu durumda her bir algılayıcının verdiği bilgiler ışığında ortamdaki karışım hakkında daha net bir sonuca ulaşılır. Memelilerdeki koku alma duyusuyla benzerlik göstermesi nedeniyle bu yaklaşım elektronik burun olarak da adlandırılmaktadır. [R. Paolesse et al, 1998]

Günümüzde en çok bilinen gaz algılayıcılar ince oksit, tungsten oksit veya kromium titanyum oksit gibi yarı iletken metal oksit yapılarıdır. Oksitleyici veya redükleyici bir gaz oksit yüzeyle etkileşime girdiğinde iletkenlik modifiye edilmiş olur. Bu ölçülebilir ve ortamda gazın bulunduğunu tespit edebilir. Bu cihazlar nemli ortamlarda iyi sonuçlar vermezler ve 150–600°C sıcaklığında çalışırlar. Diğer iyi bilinen gaz algılayıcılar ise sıvı elektrolit yakıt hücreleri ve kızılötesi sensörlerdir. [A. Dunbar et al, 2006]

2.3.1. Piezoelektrik Etki ve Algılayıcılar

Ölçüm fiziksel bir büyüklüğün uygun bir başka fiziksel büyüklük cinsinden deneysel olarak belirlenmesidir. Fakat bir çok ölçüm algılayıcı (sensör) ve dönüştürücü (transducer) gibi uygun ölçüm cihazları kullanarak fiziksel etkiler yardımıyla dolaylı olarak gerçekleştirilmektedir. Çoğunlukla ölçülen büyüklük bir sensör çıktısı olarak farklı bir fiziksel büyüklüğe çevrilir. İsternirse bu sonuçlar güçlendirilir veya kayıt edilebilir. Örneğin mekanik bir büyüklüğün elektriksel olarak ölçülmesinde girişteki mekanik büyüklük bir elektrik sinyalinin oluşumunu veya kontrolünü sağlar. Çıkıştaki bu elektrik sinyali ölçülen büyüklüğü temsil eder. Böylece mekanik büyüklük ilk adımda elektrik sinyaline çevrilir daha sonra ise güçlendirilir ve kayıt edilir. Günümüzde mekanik büyüklüklerin elektrisel olarak ölçülmesi hem araştırmada hem de endüstride vazgeçilmez olmuştur.

Elektriksel olarak ölçülebilen mekanik büyüklükler yer değiştirme, hız, kuvvet, tork, gerilme, basınç, ses, ivme ve akustik yayımdır. Bazı fiziksel etkiler bu mekanik büyüklüklerin elektrik sinyaline dönüşmesini sağlarlar. Bunların en önemlileri direnç

(piezorezistiv ve potansiyometrik sensörler), kapasitans ve indüktansdaki değişim ve polarizasyondaki değişimdir (piezoelektrik etki). [G. Gautschi, 2002]

2.3.1.1. Doğrudan ve Ters Piezoelektrik Etki

Piezoelektrizite simetri merkezi olmaksızın kristalin elektrik durumu ile mekanik durumu arasındaki doğrusal elektromekanik etkileşim olarak anlaşılır.

Doğrudan piezoelektrik etki, piezoelektrik malzemeye mekanik bir deformasyon uygulandığında elektrik polarizasyondaki doğrusal değişim olarak gözlemlenir. Piezoelektrik malzemenin belirli iki zıt yüzünde elektrik yüklenme gözlemlenir. Ters piezoelektrik etki ise mekanik gerilimin piezoelektrik malzemeye etki eden dış elektrik alan ile doğru orantılı olduğu durumda gözlemlenir. Malzeme uygulanan elektrik alan etkisiyle deformasyona uğrar. Piezoelektrik etki en iyi olarak kristalografik x-eksenine (X-kuartz plakası) dik olarak kesilmiş kuartz plakasında gözlemlenir. Etki eden kuvvet F kuartz plakasını deforme eden kuvvettir ve piezoelektrik etkiyle elektrik polarizasyonun P oluşmasını sağlar. Ters piezoelektrik etkide ise elektrotlar arasındaki elektrik alan E mekanik gerilime sebep olur. Bu da kuartz kristalini deforme eder. [G. Gautschi, 2002]

Kuartz gibi bir malzeme piezoelektrik olarak tanımlanabilir çünkü atomik düzenine göre belli bir yönde mekanik deformasyon uygulandığında net dipol moment gözlenmektedir. Diğer yandan uygun yönden uygulanan elektrik alan yardımıyla mekanik deformasyon sağlanabilir. Doğal durumunda kuartz artı ve eksi iyonların düzenli dağıldığı, artı ve eksi yüklerinin geometrik merkezlerinin örtüştüğü bir yapıdadır. Kristal sıkıştırıldığında ise iyonlar yer değiştirir ve yük merkezleri artık çakışmamaktadır. Net dipol momentleri oluşturulmuş olur. Ama basınç kaldırıldığında bu da ortadan kalkar. Elektron yoğunluğunun yer değiştirmesi kristalin karşı kenarları arasında gerilim oluşmasına sebep olur. Eksi yüklerin bir yöne net hareketi artı yüklerin zıt yöne olan hareketini güçlendirir.

[www.resonancepub.com]

Piezoelektrik malzemenin fiziksel şekil değiştirmesi birincil olarak uygulanan elektrik alan şiddetine (E), malzemenin boyuna (L), uygulanan kuvvete ve

piezoelektrik malzemenin karakteristiğine bağlıdır. Malzemenin özellikleri piezoelektrik strain katsayıları d_{ij} ile tanımlanır. Bu katsayılar uygulanan elektrik alan ile oluşan mekanik gerilme arasındaki ilişkiyi tarif eder. Henüz kaplanmamış tek katmanlı piezoelektrik malzemenin uzunluğundaki değişim şu eşitlikle tanımlanabilir. [G. Gautschi, 2002]

$$\Delta L = S \cdot L_0 \approx \pm E \cdot d_{ij} \cdot L_0$$

Burada;

S = gerilme (relativ uzunluk değişimi $\Delta L/L$)

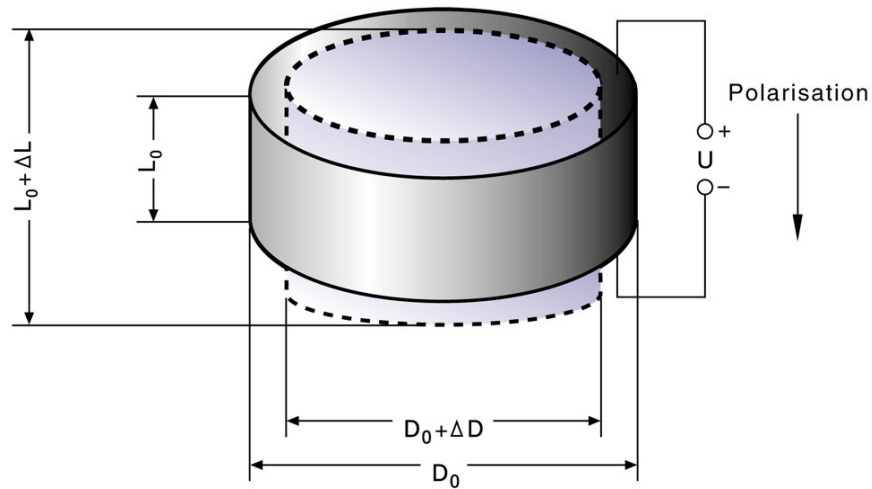
L_0 = malzemenin boyu [m]

E = elektrik alan şiddeti [V/m]

d_{ij} = malzemenin piezoelektrik katsayısı [m/V]

Örneğin kuartz için d_{11} malzemenin polarizasyon vektörüne paralel olan gerilmeyi tanımlamaktadır. d_{14} ise polarizasyon vektörüne dik olan gerilmeyi tanımlar.

α -kuartz için piezoelektrik gerilme katsayıları: $d_{11} = 2.3 \text{ pC/N}$ ve $d_{14} = -0.67 \text{ pC/N}$ 'dur. [R. Newnham, 2005]



Şekil 2.3. Piezoelektrik diskin uygulanan gerilime karşılık genişleme ve büzülmesi. Burada yanal hareketi tanımlayan ΔD 'nin d_{14} 'e bağlı olarak negatif olması önemlidir. [www.physikinstrumente.com/en/products/piezo_tutorial.php]

Diğer yandan yukarıda sözü geçen piezoelektrik etkiyi gösteren her malzemedan iyi bir algıyacı üretmek mümkün olmamaktadır. Bunun için malzemenin de bazı özelliklere sahip olması gerekmektedir. Bunlar şöyle sıralanabilir:

- yüksek piezoelektrik duyarlılık
- yüksek mekanik dayanıklılık
- yüksek sertlik
- yüksek elektrik izolasyon direnci
- mekanik gerilme ile elektrik polarizasyon arasında doğrusal ilişki
- histerezis olmaması
- bütün özelliklerde kararlılık
- bütün özelliklerde geniş sıcaklık aralığında sıcaklığa az duyarlılık
- mekanik özelliklerde düşük anizotropi
- iyi işlenebilirlik
- düşük maliyet

Bu özelliklere sahip olan malzemelerden çeşitli sensörler üretilmiştir. En sık kullanılanlardan biri ise kuartz kristalidir. Diğerleri malzemeler ise tourmalin, galyum ortofosfat (GaPO_4), berlinit (AlPO_4), baryum titanat (BaTiO_3), kurşun zirkonat titanat (PZT), gibi kristaller ve çinko oksit (ZnO), alüminyum nitrit (AlN), polivinildin florid (PVDF) gibi malzemelerdir.[www.piezomaterials.com] Piezoelektrik malzemeler sadece sensörlerde değil mikrofonlarda mekanik hareketi elektrik sinyaline dönüştürmek, adım motorlarda (stepper motor) çok küçük mesafeleri ayarlamak, lazerlerde aynaları hassas ayarlamak, AFM ve STM’de algılayıcı uç ile örnek arasındaki mesafe ayarlamak, inkjet yazıcılarda mürekkep akışını kontrol etmek, dizel motorlarda ve saatlerde frekans standartını sağlamak gibi pek çok alanda kullanılmaktadır.

Piezoelektrik sensörlerin ana avantajları:

- çok yüksek sertlik (ölçülen sapmalar genelde μm mertebesinde)
- yüksek doğal frekans (500kHz’in üstüne kadar)
- çok geniş ölçüm aralığı (span treshold oranı 10^8 mertebesinde)
- yüksek kararlılık
- tekrar üretilebilirlik

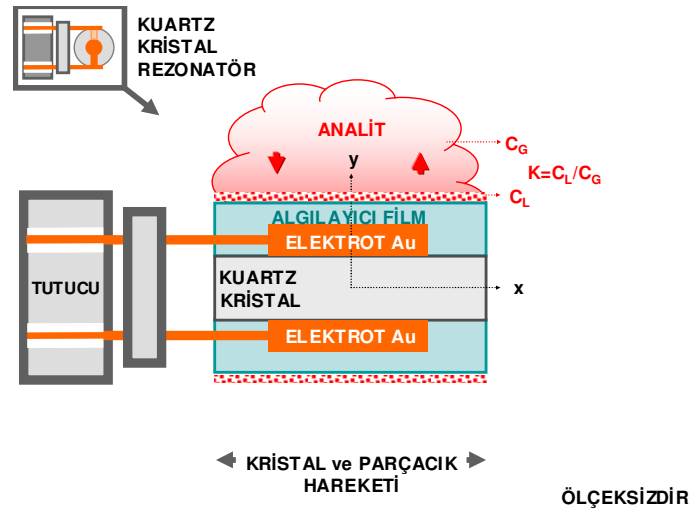
- ölçülen sonucunda yüksek doğrusalılık
- geniş sıcaklık aralığında çalışabilme
- elektrik ve manyetik alana karşı duyarsızlık.

2.3.2. Kuartz Kristal Mikrobalans (QCM)

Pierre ve Marie Curie 1880 de Rochelle tuzu kristalinin belli bir kristalografik yönde basınç uygulandığında elektrik üretebileceğini göstermiştir. Daha sonra bunun tam tersi bir etki olan elektrik uygulayarak fiziksel boyutlardaki değişimi de göstermişlerdir. Bu buluşlar piezoelektrik etkinin keşfi olmuştur. Piezoelektrik özelliği başlangıçta çok fazla ilgi çekmemiş ve 1917'ye kadar detaylı bir şekilde incelenmemiştir. Ancak 1917'de kuartz kristalinin suda ultrason algılayıcısı ve dönüştürücü (transducer) olarak kullanılabileceği gösterilmiştir. 1919 yılında, günümüzde çokça kullandığımız hoparlör ve mikrofonlar gibi cihazlar Rochelle tuzunun piezoelektrik özelliği temel alınarak ortaya konmuştur. 1921 yılında ilk kuartz kristal kontrollü osilatörde X-kesim kristal kullanılmıştır. Fakat sıcaklığa çok duyarlı olmak gibi bir dezavantajı bulunmaktadır. Bu yüzden X-kesim kristaller günümüzde uzay sonarları gibi büyük sıcaklık değişimlerinin olmadığı uygulamalarda kullanılmaktadır.

Kuartz kristalinin her çeşit frekans kontrolü uygulamasındaki egemenliği 1934 yılında AT-kesim kuartz kristalinin ortaya konmasıyla başlamıştır. AT-kesim kristalin en büyük avantajı oda sıcaklığında sifıra yakın frekans kayması göstermesidir. Kuartz kristal salınıcılarının frekans kontrol elementi olarak ilk kullanılmaya başlanmasından bu yana salınıcının frekansını elektroda bir kalem işaretiyle arttırmak veya elektrot malzemesinin bir kısmını silerek frekansı azaltmak yaygın olarak biliniyordu. Kütle etkisiyle frekans değişimi bu zamana kadar sadece nitel olarak bilinmekteydi. Fakat 1959'da Sauerbrey yayınladığı bir makalede kuartz kristal salınıcısının frekans kaymasının doğrudan eklenen kütle ile orantılı olduğunu göstermiştir. Sauerbrey'in bu çalışması büyük bir buluş olarak değerlendirilmekte ve küçük kütlelerin ölçümü için yeni bir araca ilk adım olan olarak görülmektedir. Bu adım kuartz kristal mikrobalansdır. [www.ksvltd.com/content/index/brochures]

Bu yüzden kuartz kristal mikrobalans (QCM) ultra hassas kütle sensörü olarak da tanımlanabilir. QCM'in kalbinde bir çift elektrot arasında sandivîç edilmiş piezoelektrik AT-kesim kuartz kristali bulunur. Elektrotlar osilatöre bağlandığında ve ac gerilim uygulandığında piezoelektrik etkiyle kuartz kristali rezonans frekansında salınıma başlar. (Şekil 2.4) Bu salınım genelde yüksek kalite faktöründen dolayı çok kararlıdır.



Şekil 2.4. Kuartz Kristal Mikrobalans Sensör Yapısı [Esen, 2004]



Şekil 2.5. Kuartz Kristal Mikrobalans Sensör Görünümü

Eğer katı bir katman eşit ve düzenli bir şekilde bir veya her iki elektrot yüzeyine kaplanırsa rezonans frekansı yüzeye tutunan kütle ile orantılı olarak azalır. Sauerbrey denkleminde göre

$$\Delta f = -\frac{2 \cdot f_0^2 \cdot \Delta m}{A \cdot (\rho_q \mu_q)^{1/2}} \quad (2.17)$$

Burada;

Δf = ölçülen frekans kayması,

f_0 = kristali temel moddaki rezonans frekansı,

Δm = birim alandaki kütle değişimi (g/cm^2),

A = piezo-elektrik aktif alan,

ρ_q = kuartzın yoğunluğu, 2.648 g/cm^3 ,

μ_q = kuartzın shear modülü $2.947 \times 10^{11} \text{ g/cm} \cdot \text{s}^2$.

Fakat Sauerbrey denkleminin geçerli olmadığı durumlar da olabilir. Örneğin yüzeye kaplanan malzeme elektrot yüzeylerine sert bir şekilde tutunmuyorsa, yüzeyden kayıyorsa veya elektrot yüzeyi eşit şekilde kaplanmamışsa bu durumlarda Sauerbrey denkleminin geçerli değildir. Bu denklem sadece eşit, düzgün, katı ince film kaplamalar için kullanılabilir. Bu sebepten QCM'ler uzun yıllar boyunca sadece gaz fazı için bir kütle algılayıcı olarak görülmüştür. 1980'lerin başında kadar bilim adamları kuartz kristalinin bir sıvı içinde dahi sabit bir salınıma uyarılabileceğini fark etmemişlerdi. Sıvı faz QCM ölçümlerinde öncü çalışmaların çoğu Kanazawa ve arkadaşları tarafından ortaya konmuştur. Kanazawa, hava ortamından sıvı ortama konulmuş QCM'in rezonans frekansındaki değişimin sıvının yoğunluk-viskozite çarpımının kare kökü ile orantılı olduğunu göstermiştir. [www.ksvlt.com/content/index/brochures]

$$\Delta f = -f_u^{3/2} \left[\frac{\rho_L \eta_L}{\pi \cdot \rho_q \mu_q} \right]^{1/2} \quad (2.18)$$

Burada,

Δf = ölçülen frekans kayması,

f_u = kaplanmamış kristalin frekans kayması,

ρ_L = kristal ile temasta olan sıvının yoğunluğu,
 η_L = kristal ile temasta olan sıvının viskozitesi,
 ρ_q = kuartzın yoğunluğu, 2.648 g/cm³,
 μ_q = kuartzın shear modulusu 2.947x10¹¹ g/cmxs².

QCM'in aşırı viskoz malzeme ile yüklenmesinin sıvı içinde kullanılmasına engel olmadığı ve QCM cevaplarının kütle değişimine hala çok hassas olduğu bulunduğundan sonra kütle veya visko-elastik özelliklerin değişimini belirlemek için sıvılar ve visko-elastik filmlerle doğrudan temasla kullanılmışlardır.

2.3.2.1. Kuartz Kristal Mikrobals Uygulamaları

Temel olarak QCM kuartz kristal salıncısındaki çok küçük kütle değişimlerini gerçek zamanlı ölçme kabiliyeti olan bir kütle algılama cihazıdır. QCM'in hassasiyeti hassas bir elektronik teraziden yaklaşık 100 kat daha fazladır. Bunun anlamı QCM'ler tek katman atomlardan oluşan kütle değişimini ölçebilme kabiliyetine sahiptir. Sensör kristalindeki kütle değişiminin yüksek hassasiyetle eş zamanlı görüntülenmesi QCM'i bir çok uygulama için çok cazip bir duruma getirmiştir. Özellikle sıvı içinde ve visko-elastik kaplamalarda kullanmak üzere yapılan geliştirmeler bu tekniğe karşı olan ilgiyi çarpıcı olarak arttırmıştır. Aşağıdaki listede QCM'lerin uygulama alanlarından bahsedilmiştir. Görüldüğü gibi bu alanlar rahatlıkla daha da genişletilebilir. [G. Gautschi, 2002]

- Isıl, e-demeti, sputter, magnetron, iyon ve lazer yöntemiyle ince film büyütmede kalınlık ölçümü
- Elektrot yüzeylerinde arayüzey elektrokimyası
- Biyoteknoloji
 - DNA ve RNA etkileşimleri
 - Hareketli reseptörler ile protein ligandların tanımlanması, immunological reaksiyonlar
 - Virüs, bakteri ve memeli hücrelerinin belirlenmesi
 - Hücrelerin, liposomların ve proteinlerin yapışması
 - Yüzeylerin biyolojik uyumluluğu

- İşlevselleştirilmiş yüzeyler
 - Seçici yüzeylerin oluşturulması
 - Lipid membranlar
 - Polimer kaplamalar
 - Reaktif yüzeyler
 - Gaz sensörler
 - İmmuno sensörler
- İnce film oluşumu
 - Langmuir ve Langmuir-Blodgett filmler
 - Kendi düzenlenen (self-assembled) tek katmanlar
 - Polyelektrot adsorption
 - Spin coating
 - Bilayer oluşumu
 - Adsorblanan tek katmanlar
- Yüzey aktif madde araştırmaları
 - Yüzey aktif maddelerin yüzey ile etkileşimi
 - Yüzey aktif madde etkililiği

2.4. Sıvı Kristaller

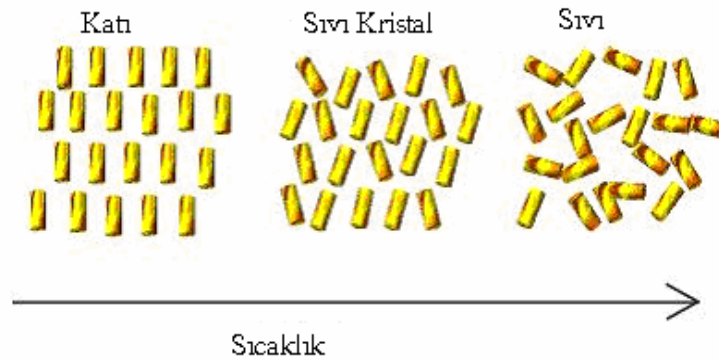
Sıvı kristaller üzerine çalışmalar 1888 yılında Avusturyalı botanikçi Friedrich Reinitzer'in kolesteril benzoat maddesinin 2 farklı erime noktasına sahip olduğunu fark etmesi ile başlamıştır. Yapılan ilk çalışmalar ışığında elde edilen bu maddenin sıcaklık artışına karşı önce bulanık bir sıvı (sisli) haline geldiği ardından sıcaklık artışına karşı sıvının berrak ve ışık geçiren bir hal aldığını gözlemlemiştir. Yapılan bu çalışma ve bulunan bu sonuç itibarıyla yeni bir fazın varlığı kabul görmüş ve bu çalışmalardan dolayı Reinitzer sıvı kristal fazı bulanık kişi olarak kabul görmüştür.

Alman fizikçi O.Lehmann, polarize mikroskop altında yaptığı deneylerle bu yapının optikçe anizotropik özellikte olduğunu göstermiş, katı ve sıvı arasındaki bu bulanık fazı sıvı kristal olarak adlandırmıştır. 1959 yılına kadar 1400 sıvı kristal faz

oluşturan bileşik bulunmuştur. 1992 yılında bu sayı 50.000 sıvı kristal bileşiğe çıkmıştır.

Sıvı kristaller katı fazdan daha düzensiz, sıvı fazdan daha düzenli olup ve hem katı fazın hem de sıvı fazın özelliklerini gösteren, maddenin dördüncü hali olarak tanımlanırlar. Sıvı kristal, katılara özgü kristal hale sahip olurken aynı zamanda da sıvılara özgü olan viskozite gibi özelliklere sahiptir. Diğer sıvılar gibi akıcı olup bulundukları kabın şeklini almalarına karşılık, katı kristaller gibi polarize ışıktaki çift kırılma özelliğine sahiptirler ve girişim renkleri verebilmektedirler. Bu ara hale yani geçiş haline sahip olması nedeniyle sıvı kristal faza mezofaz denildiği gibi mezomorfizm (iki faz arası) da denir. Mezofaz oluşturan moleküllere ise mezogen denir. Sıvı kristalde faz terimi ise; birçok organik bileşiğin erimeleri ve katılaşmalarında belirli sıcaklık aralığı içinde meydana gelen moleküller arasında uzun mesafeli düzenlenmenin bir sonucu ortaya çıkar. [N. Kılınç, 2006]

Sıvı kristal halin en önemli özelliği moleküllerin yönlendirici olarak bilinen bir eksen boyunca yönelme eğiliminde olmalarıdır. Katı hal için moleküller oldukça düzenlidir ve az miktar yönelme serbestliğine sahiptir. Aşağıda her bir faz için moleküllerin yönelmesi gösterilmiştir (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. Sıvı Kristal Moleküllerin Sıcaklıkla Yönelimi

Sıvı kristaller moleküllerin bileşimlerine ve yapılarına göre sınıflandırılabilir.

Moleküllerin Bileşimlerine Göre:

1-Termotropik sıvı kristaller

- a)Nematik sıvı kristaller
- b)Simektik sıvı kristaller

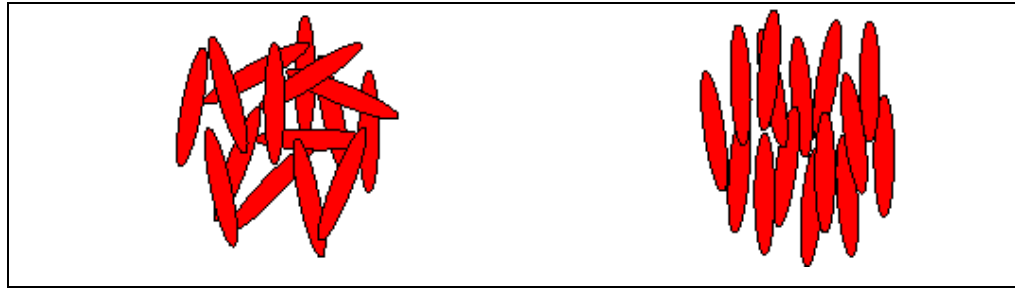
2-Liyotropik sıvı kristaller

- a-) Lameller Liyotropik Sıvı Kristal Faz
- b-) Hegzagonal Liyotropik Sıvı Kristal Faz
- c-) Kübik Liyotropik Sıvı Kristal Faz

Moleküllerin Yapısına Göre:

- 1- Kalamitik Sıvı Kristaller (rod-like moleküller)
- 2- Diskotik Sıvı Kristaller(disc-like moleküller)
- 3- Polimerik Sıvı Kristaller

Nematik faz, hiçbir duruş düzenine sahip olmayan fakat aynı istikamette yönelmeye meyilli sıvı kristal fazdır. Bu fazda moleküller çubuksu şekilde durmaktadırlar.



Şekil 2.7. Nematik fazdaki düzensiz ve düzenli moleküllerin yapısı

Smektik fazda, nematik sıvı kristal faz gibi moleküller çubuksu şekilde durmaktadırlar. Bu fazda moleküller yönelim düzenine ek olarak konumsal bir düzenlemeye gösterir. Üstelik ortam içinde moleküller tabakalı bir yerleşim sergilemektedirler. Böylece moleküllerin kendi eksenleri etrafında dönmeleri serbest olmakla beraber tabakalar arası geçişleri sınırlanmaktadır. Nematik fazdan farklı olarak tabakalı bir yönelim söz konusudur. [N. Kılınç, 2006]



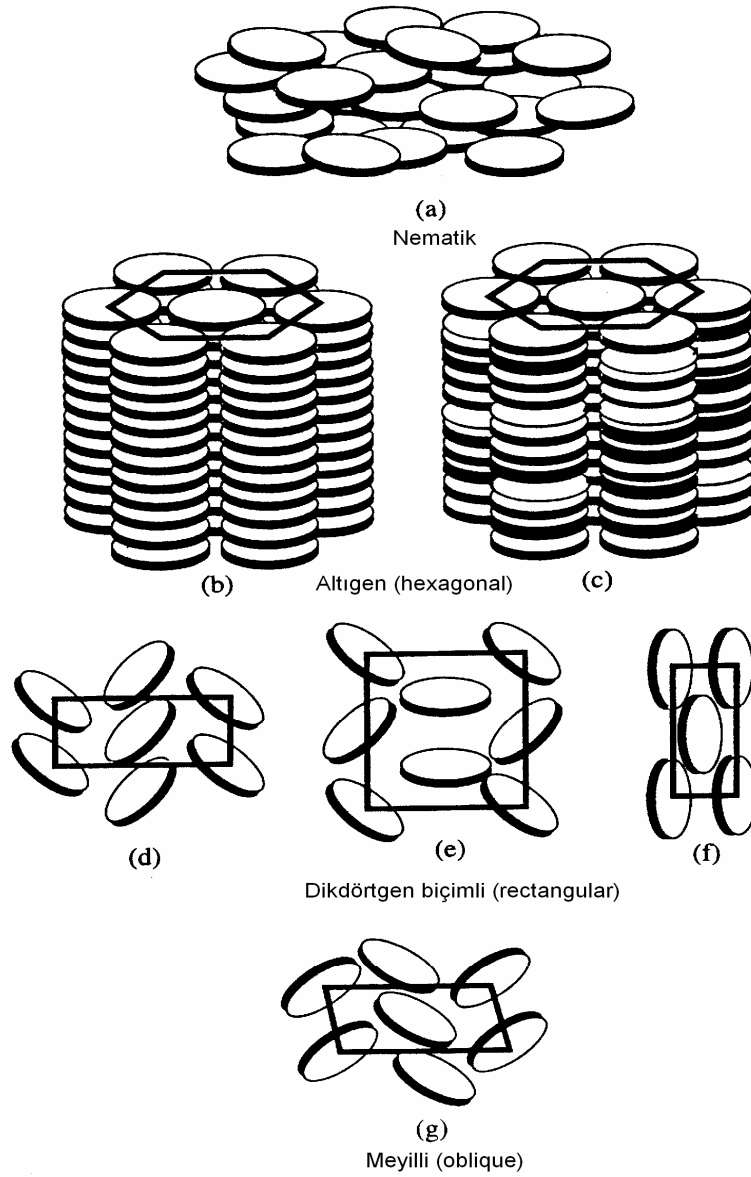
Simektik A



Simektik C

Şekil 2.8. Simektik A ve C'nin yapısı

Diğer yandan sıvı kristaller disk şeklinde moleküllerin üst üste gelerek sütun halinde dizilirler. Sütunlar halinde dizildiği için iki boyutlu kristal dizilişi söz konusudur. Şekil 2.9'de sütunlu sıvı kristal faz yapısı gösterilmektedir. Sütunlu fazda moleküller disk şeklinde düzenlenirken, smektik ve nematik fazlarda moleküller çubuksu şekilde düzenlenirler.



Şekil 2.9. Sütunlu sıvı kristal faz yapısı [N. Kılınç, 2006]

Sütunlu sıvı kristal faz da moleküllerin dizilişine göre kendi içerisinde dört kısma ayrılmaktadır. Bunlar; nematik, altıgen (hexagonal), dikdörtgen biçimli (rectangular) ve meyilli (oblique) sütunlu sıvı kristal faz olarak ayrılmaktadırlar. Şekil 2.9'da sütunlu sıvı kristalin çeşitleri gösterilmiştir

Bu çalışma incelenen porfirin kompleksleri bazı sıcaklıkların üzerinde altıgen (hexagonal) sütunlu sıvı kristal fazda bulunmaktadır.

3. DENEYSEL YÖNTEM

Bu bölümde çalışmanın deneysel kısmında kullanılan malzeme ve ölçme teknikleri hakkında bilgilere yer verilmiştir. Bunların yanında kullanılan algılayıcı ve altlıklar, ölçüm düzenekleri, kaplama ve ince film oluşturma tekniklerine değinilmiştir.

3.1. Porfirinler

Bu çalışmada kullanılan üç farklı porfirin molekülü Barselona Üniversitesi Organik Kimya Bölümü'ndeki Dolores Velasco ve ekibi tarafından sentezlemiştir [Velasco et al, 2005]. PPC12 molekülünün açık isimi 3,5-Didosiloksifenil 13,17-Bis[(2-(3,5-didosiloksi)feniloksikarbonil)-etil]-2,7,12,18-tetrametilporfirin-3,8diakrilat şeklindedir ve diğer moleküller alkil zincirine ve çekirdek atomuna göre değişim gösterirler (Tablo 3.1). Bunlar şu şekildedir:

Tablo 3.1. Ölçümlerde kullanılan porfirin moleküllerinin adları, molekül formülleri, alkil zincirleri ve çekirdek atomları.

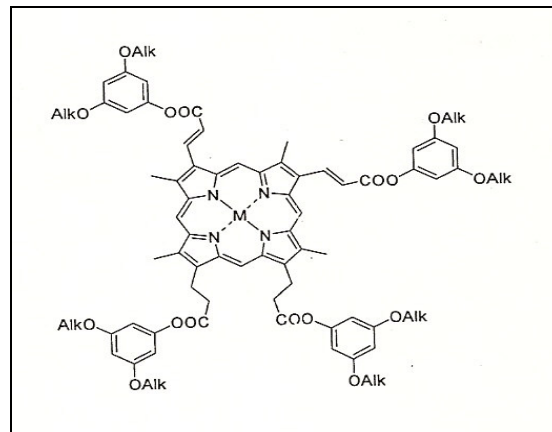
MADDE ADI	Molekül Formülü	Alkil Zinciri ve Çekirdek Atomu	Molekül Ağırlığı
PPC12	$C_{156}H_{242}N_4O_{16}$	$C_{12}H_{25}$; M= 2H	$2429.68 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
ZnPPC12	$C_{156}H_{240}N_4O_{16}Zn$	$C_{12}H_{25}$; M=Zn	$2493.04 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
PPC16	$C_{188}H_{306}N_4O_{16}$	$C_{16}H_{33}$; M=2H	$2878.54 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Maddelerin fiziksel özellikleri molekül yapılarına bağlı olarak değişmektedir. Maddelerin faz geçiş sıcaklıkları Mettler-Toledo DSC821 model DSC cihazı kullanılarak 10^0C/dakikalık ısıtma hızıyla azot akışı altında tespit edildi (Tablo 3.2). Bu geçişleri belirtmek gerekirse;

Tablo 3.2. Porfirinlerin sıcaklığa bağlı polarize mikroskopta ve DSC (Differential Scanning Chalorimerty) cihazında gözlenen faz bölgeleri [Velasco et al, 2005]

PPC12	Camsı	-31°C	Sıvı kristal (Hegzagonal Kolumnar 1)	51°C (ilk ısıtma)	Sıvı kristal (Hegzagonal Kolumnar 2)	139°C	Sıvı
				65°C (ikinci ısıtma)			
ZnPPC 12	Camsı	-25°C	Sıvı kristal (Hegzagonal Kolumnar 2)			192°C	Sıvı
PPC16	Kristal	22°C	Sıvı kristal (Hegzagonal Kolumnar 1)	53°C	Sıvı kristal (Hegzagonal Kolumnar 2)	108°C	Sıvı

Yukarıdaki tablo incelendiğinde PPC12'nin -31°C'de camsı fazdan altıgen sütunlu faza (Col_{h1}) geçtiği görülmektedir. Ancak bu fazdan ikinci sıvı kristal faza (Col_{h2}) geçiş sıcaklığı kaplandıktan sonra ilk ısıtmada 51°C'de gözlenmektedir. Daha sonraki ısıtımlarda ise 65°C'de gerçekleşmektedir. 139°C'de ise ikinci sıvı kristal fazdan sıvı geçiş gözlenmektedir. ZnPPC12 molekülü ise tek bir altıgen sütunlu faz göstermekte ve 192°C'de erimektedir. PPC16 molekülü PPC12 gibi 22°C'de birinci faza (Col_{h1}) daha sonra 53°C'de ikinci faza (Col_{h2}) geçmektedir. Fakat sonraki ısıtımlarda faz geçiş sıcaklarında bir değişim gözlenmemektedir.

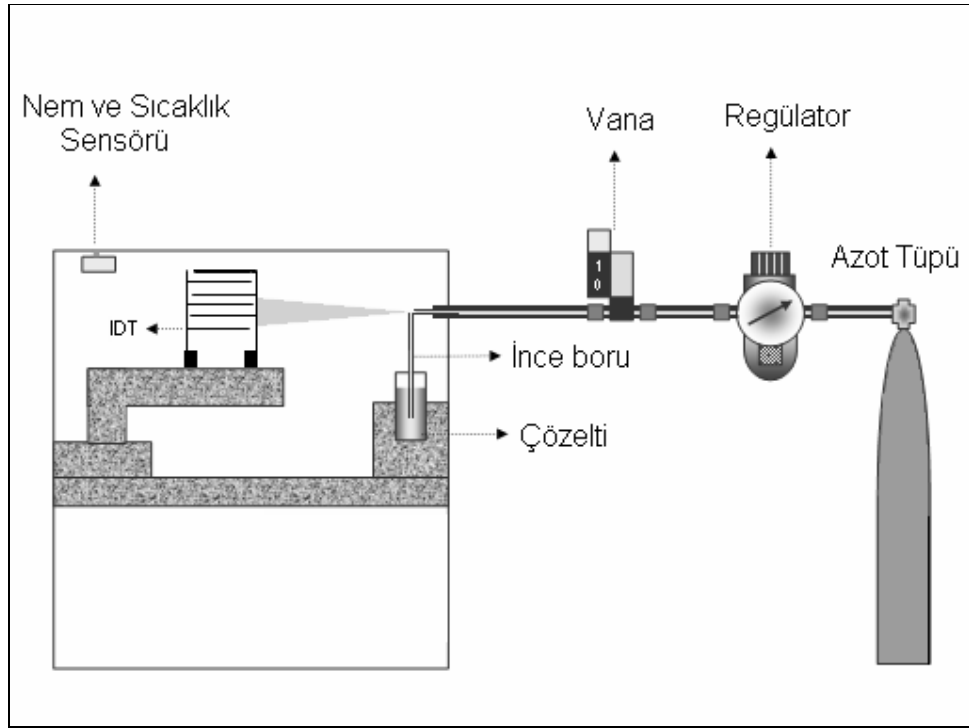


Şekil 3.1. Porfirin molekülünün yapısı [Velasco et al, 2005]

Şekil 3.1’de ölçümler sırasında kullanılan porfirin molekülünün yapısı gözükmemektedir. Bu yapıdaki alkil zincirleri tablo 3.1’dekine göre değişim göstermektedir. Ayrıca merkezde bulunan “M” atomu da yine tablo 3.1’den anlaşılabilir.

3.2. Kaplama Yöntemi

Dc elektriksel özellikleri incelenen porfirin ince filmleri püskürtme (jet-spray) tekniği ile oluşturuldu. Püskürtme tekniği kaplanacak çözeltiye daldırılmış kılcal borunun ucundan çok hızlı bir gaz akışı sytesinde o noktadaki basıncın düşürülmesi böylelikle çözeltinin o noktaya kadar yükselip aynı gaz sayesinde püskürtülmesi prensibine dayanır. Şekil 3.2’de püskürtme sistemi gösterilmektedir. Püskürtme sisteminde IDT’ler kontrollü bir atmosferik ortamda kaplanırlar. Ortamın nem ve sıcaklığı sensör aracılığı ile kontrol edilir. Gerekğinde vakum yaparak veya azot gazı yardımıyla içerideki nem seviyesi istenen düzeyde tutulmuş olur. Şekil 3.5’de görüldüğü gibi çözeltiye daldırılmış ince boru üzerinden belli bir hızla azot gazı geçirilir. Böylece borunun ucunda düşük basınç elde edilir ve çözelti yukarı doğru çıkar ve hızla akan gaz ile IDT üzerine püskürtülmüş olur. Çözeltide kullanılan çözücü uçucu bir madde olarak seçilir. Böylece gazla beraber IDT üzerine yapışan malzemenin çözücüsü kolaylıkla uçmuş ve geriye sadece kaplamak istediğimiz malzeme kalmış olur.



Şekil 3.2. Püskürtme (Jet-spray) sistemi

Porfirinler kloroformda (2.5mg madde + 5ml kloroform) çözülerek oda sıcaklığında ve nem oranının %24'ten düşük tutulduğu bir ortamda püskürtme tekniği ile IDT numuneleri üzerine kaplandı. Püskürtme tekniği ile oluşturulan filmlerin elektriksel özelliklerini etkileyen önemli faktörler; ortam sıcaklığı, IDT numunesi sıcaklığı, çözelti konsantrasyonu, azot akış hızı, IDT numunesi ile çözeltinin çıktığı boru ucu arasındaki mesafe ve kaplama ortamıdır.

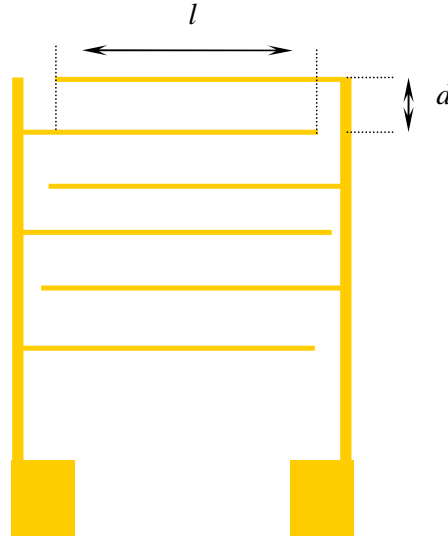
3.3. Inter Dijital Transduser (IDT) ve Üretimi

Elektriksel iletkenlik malzemeden malzemeye geçmekle birlikte bilindiği gibi metallerde en yüksek mertebededir. İletkenliğin yüksek olduğu malzemelerde ölçüm diğer malzemelere göre daha kolay gerçekleşmektedir. Böyle durumlarda genellikle Dört Uç Yöntemi tercih edilebilir. Diğer yandan iletkenliğin daha düşük mertebelerde olduğu yarıiletken ve yalıtkan malzemelerde ise daha farklı ve hassas metodlar tercih edilmelidir. Bunun başlıca sebebi hem iletkenliğin ölçüm aletlerinin ölçme sınırına yakın olması, hem de düşük mertebelerde ölçümlerin çevre etkilerine

karşı çok duyarlı olmasıdır. Bu sorunları ortadan kaldırmak için kullanılabilecek araçlardan biri ise Interdigital Transducer'dır (IDT). Böylelikle ölçülecek akımın mertebesi istenen seviye getirilmiş ve hassas bir şekilde ölçülmüş olur. Buna ek olarak altlık için iletkenliği ölçülen malzemeden çok daha düşük olan kuartz gibi bir malzeme seçilmelidir. Bu çalışmanın ilk kısmında organik sıvıkristal yarıiletken olan porfirinlerin iletkenliğini ölçmek amacıyla kuartz altlık üzerine hazırlanmış IDT kullanıldı.

IDT iç içe geçmiş parmaklı bir yapıya sahip elektrotlardan oluşmaktadır. Şekil 3.3'te IDT görünümü verilmiştir. Burada d , elektrotlar arası mesafe l , elektrotların örtüşme uzunluğu ve n de parmak sayısıdır. İnce filmlerin elektriksel özellikleri IDT'nin geometrik yapısına bağlı olarak şu şekilde belirlenir.

$$\sigma = \frac{J}{E} = \frac{I.A}{(V/d)} = \frac{I}{V} \frac{d}{(2n-1)l.h} \quad (3.1)$$



Şekil 3.3. İnterdiijital Transduser Yapısı

Burada J akım yoğunluğu, E elektrik alan, I ölçülen akım, A elektrotlar arasının kesit alanı, h elektrot kalınlığı ve V uygulanan gerilim değeridir. [A. W. Snow and W. R. Barger, 1989]

IDT üretimi gerçekleştirmek için fiziksel buhar biriktirme ve fotolitografi yöntemleri kullanılmıştır. Bu teknikle IDT üretimi için izlenen yol şu şekildedir.

- Taban malzemesinin seçilmesi ve temizlenmesi
- Metal Kaplama İşlemi
- Fotoresist Kaplama
- Pozlama ve Banyo
- Metal Aşındırma

3.3.1. Taban Malzemesinin Seçilmesi ve Temizlenmesi

Elde edilecek elektrotlu altlık yapı için taban malzemesinin seçilmesinde, malzemenin temiz, ısıl ve kimyasal işlemlere dayanıklı ayrıca elektriksel özellikleri bakımından yalıtkan olması son derece önemlidir. Bu çalışmada taban malzemesi olarak, uygun fiyatlı, 76 x 26 mm boyutlarında, 1mm kalınlığında mikroskop lamaları ve kuartz kullanılmıştır. Lamalar ve kuartzlar kaplama işlemine hazır hale getirilirken bir dizi temizleme işleminden geçirilir.

Bu işlemler sırasıyla şunlardır;

- 70 °C’de 10 dakika süre ile Bandelin Sonorex marka ultrasonik banyo kullanılarak Elga marka UHQ-II-MK3 model cihazla üretilmiş 18MΩ deiyonize su ve sıvı deterjan (Micro 90) ile yıkama,
- 70 °C’de iki kere 15’er dakika ultrasonik banyoda 18MΩ deiyonize su ile durulama,
- 70 °C’de 10 dakika ultrasonik banyoda asetonla yıkama,
- 70 °C’de 15 dakika ultrasonik banyoda 18MΩ deiyonize su ile durulama,
- Azot ile kurutma,
- Sıcaklığı 95 °C’ye ayarlanmış etüvde 25-30 dakika kurutma,

3.3.2. Metal Kaplama İşlemi

Bu işlem için LEYBOLD UNIVAX – 450 vakum kaplama ünitesi kullanıldı. Bu ünitenin vakum hücresinde, vakumu bozmadan dört farklı madde kaplanabilmekte ve kaplanan maddelerin kalınlığı hücrenin içinde bulunan QCM ile belirlenebilmektedir. Kaplama sırasında vakum hücresinin kenarında bulunan pencere sayesinde içerisi rahatlıkla görülüp cam gibi şeffaf taban malzemelerin kaplama sırasında kaplanıp kaplanmadığını daha kolay anlaşılabılır.

Pota seçimi kaplanacak malzemenin cinsine ve fiziksel yapısına bağlı olarak yapılmaktadır. Metaller için genelde tungsten pota kullanılır. Kaplanacak maddeler, potalar ve örnek tutucu vakum hücresine yerleştirilmeden önce vakum hücresi, kaplamaya safsızlıkların girmemesi (özellikle potaların çevresinin çok ısınmasından kaynaklanan) ve vakum hücresinin çeper yüzeyinin düşürülmesi için temizlenir. Öncelikle su zımparası (1000'lik) kullanılarak önceki kaplamalardan hücre çeperlerine kaplanan maddeler temizlenir. Özellikle potaların yerleştirileceği kısımlara daha bir özen gösterilerek zımparalanır. Daha sonra aseton ile temizlenir.

Vakum hücresine lamaların boyutuna göre hazırlanmış örnek tutucu yerleştirildikten sonra üzerine temizlenmiş olan lamaların sadece bir yüzeyi kaplanacak şekilde yerleştirilir. Ardından iki ayrı tungsten potaya %99.99 saflıklarda bir miktar krom ve 0.5-0.7g altın metalleri yerleştirilir. Kromun kaplamadaki görevi cama iyi yapışmayan altının iyi yapışmasını sağlamaktır. Vakum hücresindeki vakum seviyesi, önce mekanik pompa kullanılarak 5×10^{-2} mbar seviyesine çıkarılır ve bu vakum seviyesinde turbo moleküler pompa devreye alınarak 10^{-6} mbar'lık vakum değeri elde edilir. Daha sonra potalardan akım geçirerek sıcaklığın yükselmesi ve böylece kaplanacak metallerin eriyerek buhar faza geçmeleri sağlanır. Tüm vakum hücresine dağılan metal atomları soğuk yüzeylere ve böylece lamlara yapmış olur. Lamaların yüzeyine ilk olarak yaklaşık 1000Å kalınlıkta krom metali, sonra 1300Å kalınlıkta altın metali kaplanmıştır.

3.3.3. Fotorezist Kaplama

Fotorezist malzemesi UV (ultraviolet) ışıktaki bozunma ve asite dayanma özelliklerine sahiptir. Özellikle yarı iletken teknolojisinde aşındırma işlemleri için kullanılır. Bu işlem sarı ışıklı temiz bir odada gerçekleştirildi. Fotorezist film kaplamak için TÜBİTAK-MAM'dan gelen Speedline Technologies marka P6700 model döndürerek kaplama (spin coating) cihazı kullanıldı. Cihaz, kısaca ortasında delik bulunan bir örnek tutucudan, bu örnek tutucuyu döndüren milden ve örnek tutucunun ortasındaki deliği vakum yapmak için bir vakum pompasından oluşmaktadır. Cihaz, örnek tutucu üzerine konan numuneyi istenen hızda ve sürede döndürerek numune üzerine konan çözeltinin homojen ince bir film şeklinde kaplanmasını sağlar.

Cihazdaki örnek tutucuya lamin kaplanmak istenen yüzeyi yukarı gelecek şekilde yerleştiril. Örnek tutucunun ortasındaki delik kısımdan vakum yapılır ve lamin örnek tutucu üzerinde sabitlenmesi sağlanır. Sonra lamin metal kaplı olan yüzeyine bir damlalık ile fotorezist her tarafa yayılacak şekilde damlatılır. Daha sonra cihaz istenilen devirde ve sürede çalıştırılarak fotorezist film elde edilmiş olur. Fotorezist kaplama işleminin ardından lamalar 90 °C' ye ayarlanmış hot plate cihazının üzerinde 25-30 dakika bekletilir. Böylece fotorezist filmi tavlanmış olur.

3.3.4. Pozlama ve Banyo

Pozlama işlemi el yapımı pozlama ünitesinde 300W' lık UV lamba kullanılarak yapıldı. Çalışmada IDT yapısındaki maske (pozitif film) fotorezist kaplı lam yüzeyine dikkatli bir şekilde yerleştirilip ve kaymaları önlemek için maskenin üzerine temiz bir lam kondu ve 3 dakika UV ışığa maruz bırakıldı.

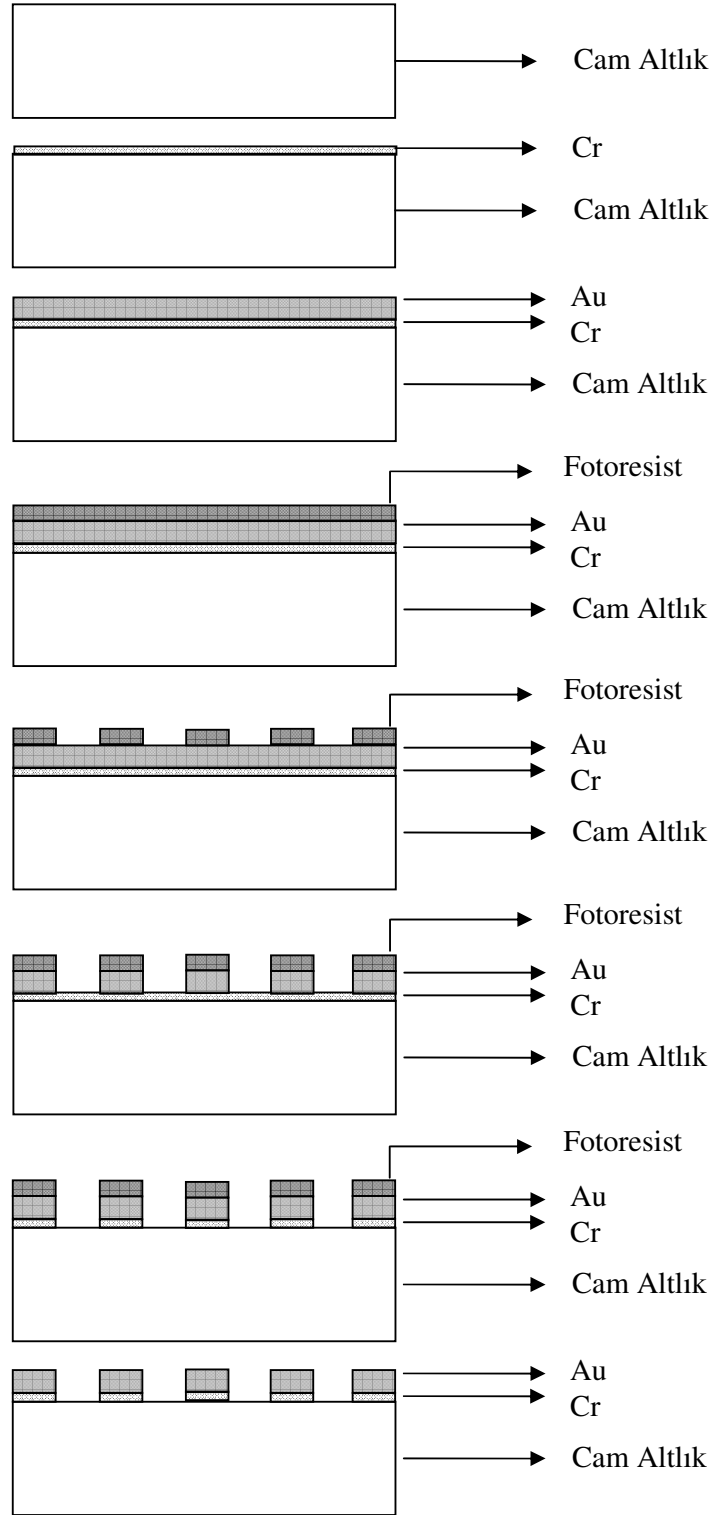
Pozlama işleminde önemli olan, maske ile taban malzemesi arasında boşluğun, herhangi bir kirliliğin ve tozun olmamasıdır. Bu tür istenmeyen durumların olması durumunda ya elektrotlardan bir kısmı kopuk olur ya da elektrotlar arasında kısa devre olur. Bu işlem de sarı ışıklı temiz bir odada gerçekleştirildi. Ayrıca bu işlemdeki önemli nokta kullanılan ışık kaynağının ışıma süresi ve şiddetidir.

Pozlama işlemi bittikten sonra, UV ışık maskenin siyah kısımlarının dışındaki kısımlarından geçerek bu kısımlardaki fotoresist filmi bozar. Işığın etkisiyle IDT elektrotlarının üstündeki bozulmamış fotoresist haricinde kalan bozulmuş fotoresist bölge %6'luk NaOH çözeltisinde bir süre bekletilir. Böylece UV ışık etkisiyle bozunmuş fotoresist çözünür. Bu süre çözeltinin yoğunluğuna, fotoresist filmin kalınlığına ve tavlama işlemlerine bağlıdır. IDT yapısının lam yüzeyinde belirginleştiği gözlemlendiğinde banyolama işlemi tamamlanmış demektir.

Banyolama işleminde süre oldukça önemlidir. Çünkü sürenin kısa olması bozulan fotoresistin yüzeyde kalmasına neden olur. Bu da sonraki metal aşındırma işlemini engeller. Sürenin uzun olması halinde bozunmamış fotoresistin de çözeltide yavaş yavaş çözünmesine neden olur. Banyo işlemi biten numunenin üzerinde kalan çözelti damlalarını temizlemek için deiyonize su ile yıkanır ve ardından da kurutulur.

3.3.5. Metal Aşındırma

Bu kısımda metal kaplı (Au ve Cr) lamın üzerindeki IDT yapısında önceki işlemde oluşturulmuş bozunmamış fotoresiste zarar verilmeden aşındırma işleminin kontrollü bir şekilde gerçekleştirilmesi bilhassa önemlidir. Böylece numune ilk olarak IDT yapının (bozunmamış fotoresist) haricinde kalan altın kaplı bölge özel bir altın aşındırma çözeltisine daldırılır. Genelde altın aşındırma işlemleri için “kral suyu” kullanılır. Aşındırılarak temizlenen altının (Au) altında kalan krom tabakalı lam numune, % 37 lik HCl çözeltisine daldırılır ve çözelti 60-70°C ye kadar ısıtılır. Sonra krom tabakasının lam yüzeyinden kalktığı gözlenene kadar çözeltide bekletilir. Bu işlemin sonunda IDT yapısı elde edilir. Numunenin her iki çözeltide kalma süresi oldukça önemlidir. Fazla kalması durumunda elde edilen elektrotlar ince olur, az kalması durumunda ise elektrotlar arasında aşınmamış altın veya krom kalır. Sonra IDT yapının elektrotları üzerindeki bozulmamış fotoresist asetonla temizlenerek 18MΩ deiyonize su ile yıkanır ve ardından da azot ile kurutulur. Bu işlemler Şekil 3.4'te gösterilmiştir.

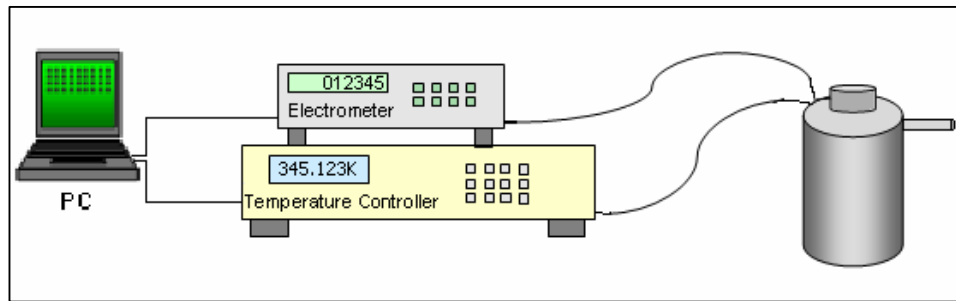


Şekil 3.4. İnterdijital Transduser imalatının işlem basamakları

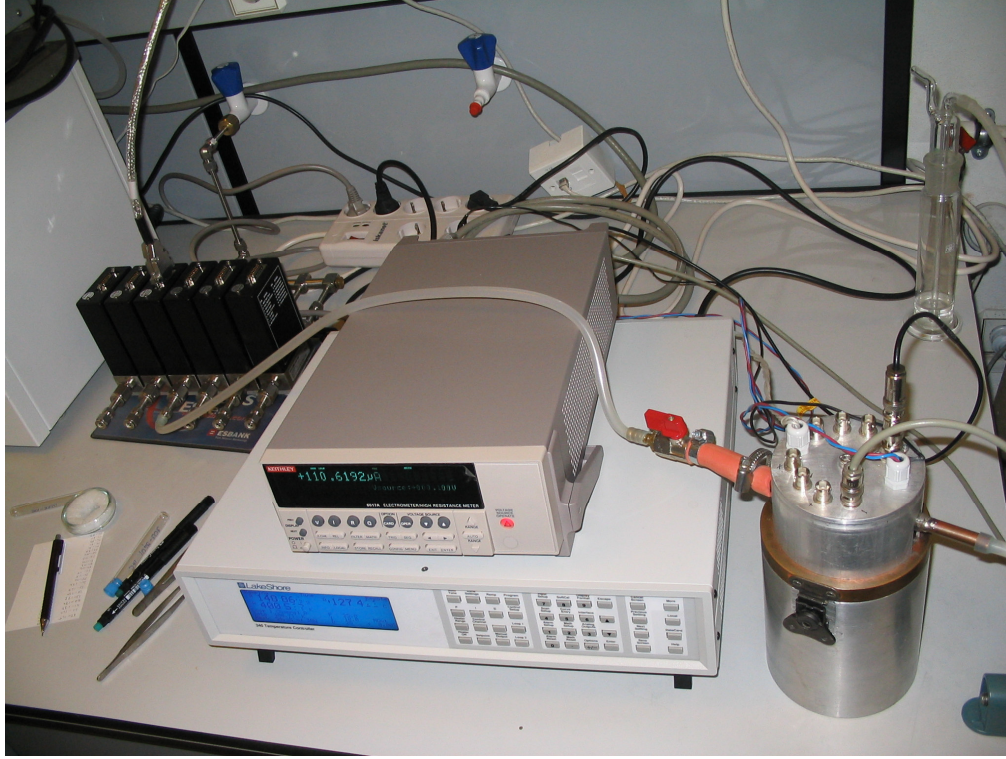
3.4. Elektriksel Karakterizasyon Ölçümleri

İnce filmleri oluşturulan porfirinlerin elektriksel karakterizasyonu azot ortamında ve sıcaklığa bağlı olarak yapıldı. Şekil 3.6’de ölçüm düzeneği ve şekil 3.7’de ölçüm düzeneğinin fotoğrafı görülmektedir. Dc ölçümler için Keithley 6517A Elecrometer/High Resistance Meter model elektrometre kullanıldı. Sıcaklık ölçme ve sıcaklık kontrolü için Lakeshore 340 Temperature Controler kullanıldı. Şekil 3.7’deki fotoğrafta görülen ölçüm hücresi tasarlandı ve ELPAŞ firmasına yaptırıldı. Ölçüm hücresinde Pt-100 sıcaklık sensörü, numuneyi ısıtmak için seramik dirençler, elektrik bağlantıları, vakum ve gaz akışını sağlamak için gerekli bağlantılar bulunmaktadır. Ölçüm hücresini vakum yapmak için Leybold marka mekanik pompa kullanıldı. Hücreye gaz vermek ve gaz akışını kontrol etmek için MKS marka 647C Multi Gas Controler model cihaz kullanıldı.

Porfirinlerin elektriksel karakterizasyonu için ölçümler oda sıcaklığından başlayarak 10°C ısıtma aralıkları ile yapıldı. Her 10°C ısıtmadan sonra ölçülecek örneğin ısıl dengeye gelmesi için beş dakika beklenip +2,-2V aralığında 0.05V gerilim adımları ile akım ölçülerek yapıldı. Son sıcaklık numunenin erime sıcaklığı olarak belirlendi. Daha sonra azot akışı ortamında ısıl uyarımlı akım ölçümleri yapıldı. Bu ölçümler dakikada 0.5K ısıtma hızı sabit 1V gerilim uygulanar gerçekleştirildi.



Şekil 3.6. Ölçüm düzeneği



Şekil 3.7. Ölçüm düzeneğinin fotoğrafı

3.4.1. I-V Ölçümler

İnce filmleri hazırlanan porfirinlerin I-V ölçümleri oda sıcaklığından başlayarak erime sıcaklığına kadar ısıtılıp, yaklaşık 20sccm azot akışı ortamında alındı. Her bir numune ölçümü $\pm 2V$ gerilim aralığında ve 50mV'luk artış miktarı uygulanarak yapıldı. Elde edilen ölçüm sonuçlarından I-V grafikleri çizilerek iletim mekanizması aydınlatılmaya çalışıldı. I-V ölçümler için OBERON yazılımı kullanılarak Doç.Dr. Necati Ecevit'in katkılarıyla geliştirilmiş olan program kullanıldı.

3.4.2. Isıl Uyarımlı Akım Ölçümleri

İnce filmleri hazırlanan porfirinlerin ısıl uyarımlı akım ölçümleri yaklaşık 20 sccm azot akışı ortamında, 20°C sıcaklıktan başlayarak erime sıcaklığına kadar ısıtılarak alındı. Isıtma hızı 0.5 °C/dk olarak seçildi ve 1 volt sabit gerilim uygulandı. Elde edilen ölçüm sonuçlarından logaritmik akıma karşı sıcaklığın çarpmaya göre

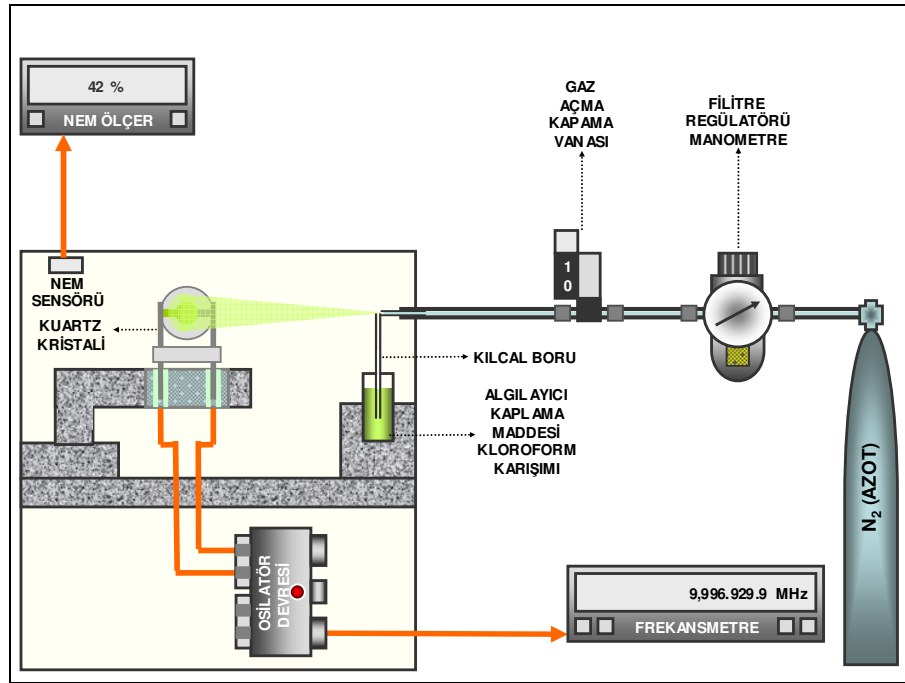
tersi ($\log I-1000/T$) grafikleri çizilerek iletim mekanizması aydınlatılmaya çalışıldı. Isıl uyarılmış akım ölçümlerinde LAB View yazılımı ile hazırlanmış ve Necmettin Kılınç tarafından geliştirilmiş program kullanıldı.

3.5. Gaz Algılama Ölçümleri

Gaz algılama ölçümleri için gerekli olan kaplama işlemi daha önce IDT kaplaması için kullanılan jet-spray tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu kez sistemde IDT yerine QCM algılayıcılar yerleştirilmiştir. Gaz algılama ile ilgili ölçümler TÜBİTAK-MAM Malzeme Enstitüsü'ndeki Sensör Teknolojileri Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

3.5.1. Algılayıcı Eleman

Algılayıcı eleman olarak kullanılan QCM'ler, "Kalınlık Makaslama Modunda" (TSM: Thickness Shear Mode) salınan (10 MHz); her iki yüzeyinde eşit çaplı (4mm), simetrik, dairesel, metal (Au) elektrotlar bulunan; AT-kesim ($35^{\circ}15'$); ince piezoelektrik kuartz kristallerden oluşmaktadır. AT-kesim QCM'lerin seçilmesinin nedeni, çıkışlarının zayıf olmasına rağmen sıcaklık ve nem karşısında kararlı olmaları; titreşim modu olarak TSM'nin seçilmesinin nedeni ise, bu modda AT-kesim QCM'lerin yüzeylerindeki kütle değişimlerine karşı daha duyarlı olmalarıdır. Kullanılan kuartz kristallerin rezonans frekansları, üretildikleri çalışma frekansından $[\pm 4\text{Hz}]$ değişebilmektedir.



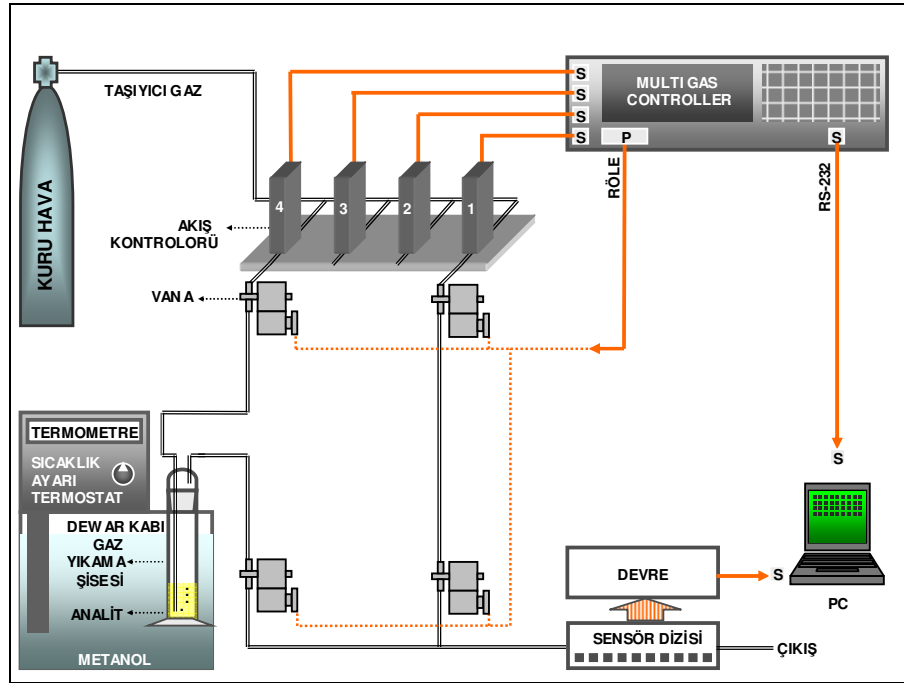
Şekil 3.8. Algılayıcı kimyasal madde kaplama düzeneği [Esen, 2004]

Kaplama sırasında kuartz kristalinin yüzeyi bir madde ile kaplandığı için çalışma frekansı kaymaktadır. Bu sebepten, osilatör ve frekansmetre yardımı ile kuartz kristalinin ilk çalışma frekansından (f_0) olan negatif yöndeki kayması ($-\Delta f$) takip edilmiştir. Bu frekans kayması, kuartz kristali yüzeyindeki kaplama maddesi miktarı ile bağlantılıdır. Kuartz kristalinin ön yüzeyi 11 kHz'lık bir frekans kayması sağlayıncaya kadar kaplama işlemine devam edilmiş; ön yüzey kaplandıktan sonra aynı işlem arka yüzeye de uygulanmıştır. Böylece kuartz kristallerin her iki yüzeyi de aynı miktarda kimyasal madde ile kaplanmıştır.

Oluşturulan QCM'ler, temel rezonans frekanslarında salınmalarını sağlayan ve her 6 s'de bir frekans farklarından (Δf) oluşan veri setlerini seri port üzerinden bilgisayar ortamına aktaran devreye bağlanarak Şekil 3.9'daki ölçüm düzeneği hazırlanmıştır.

Bu çalışmada örnek gaz (analit) olarak uçucu klorlu organik bileşiklerden; karbontetraklorür, kloroform, diklormetan aromatiklerden; toluen, benzen alfatiklerden; hekzan alkollerden; metanol, etanol, propanol ve bunların dışında

asetonitril, etilasetat seçilmiştir. Seçilen örnek analitlerin listesi Tablo 3.3'te verilmiştir.



Şekil 3.9. Ölçüm düzeneği [Esen, 2004]

Tablo 3.3. Ölçümler sırasında kullanılan gazlar

UÇUCU KLORLU ORGANİK BİLEŞİKLER	AROMATİKLER	ALİFATİKLER	ALKOLLER	DİĞER
Kloroform (Chloroform)	Benzen (Benzene)	n-Hekzan (n- Hexane)	Metanol (Methanol)	Asetonitril (Acetonitrile)
Karbontetraklorür (Carbontetrachloride)	Toluen (Toluene)		Etanol (Ethanol)	Etilasetat (Ethylacetate)
Diklormetan (Dichloromethane)			Propanol (Propanol)	

Örnek gazların konsantrasyon seviyelerinin (ppm) hesaplanması “Antonie Eşitliği” ile yapılmıştır. Bu eşitliğe göre, sıcaklığa bağlı olarak bir sıvının buhar basıncı (P) şu şekilde hesaplanır;

$$\log P = A - \frac{B}{(t + C)}$$

P: Analitin buhar basıncı

t: Analitin bulunduğu sıcaklık

A,B,C: Analitin Antonie katsayıları

Örnek analitlerin ölçümler sırasında bulundukları sıcaklıklar ve bu sıcaklıklardaki analitler için “Antonie Eşitliğinin” katsayıları (A, B, C) Tablo 3.4’te verilmiştir.

Tablo 3.4. Örnek analitlerin bulundukları sıcaklıklara göre Antonie katsayıları.

ANALİT		ANTONIE KATSAYILARI		
ÇEŞİTİ	t_{analit} (C°)	A	B	C
Kloroform	-10	6.9371	1171.2	227
Karbontetraklorür	-15	6.8941	1219.58	227.17
Diklormetan	-20	7.0803	1138.9	231.46
Benzen	5	6.90565	1211.033	220.79
Toluen	10	6.95464	1344.8	219.482
n-Hegzan	-10	6.87024	1168.72	224.21
Metanol	5	8.0724	1574.99	238.87
Etanol	5	7.3164	1025.56	256.06
Propanol	5	8.1182	1580.92	219.62
Asetonitril	-12	7.0735	1279.2	224.01
Etilasetat	-12	7.0146	1211.9	216.01

Örnek gazlar, Şekil 3.9'daki gibi bir gaz yıkama şişesine konulmuştur. Ölçüm süresince gaz yıkama şişesindeki analit termosirkülatör kullanılarak istenen sıcaklıkta tutulmuştur.

Gazı istenen konsantrasyon seviyesinde elde edebilmek amacıyla, gazın sıcaklığı bir termostat vasıtasıyla Tablo 3.4'teki değerlere göre ayarlanmıştır.

Sensör dizisi, geri dönüşümün sağlanması için 10 dakika süresince sadece azot; ardından 10 dakika süresince azotla taşınan her bir gazın zamanla artırılan belli (500, 1000, 1500, 2000, 2500, 3000, 3500, 4000, 4500, 5000, 5500, 6000, 6500ppm) konsantrasyon seviyelerine dönüşümlü bir şekilde maruz bırakılarak ölçümler gerçekleştirilmiştir. Bütün bu ölçümler süresince ortamın sıcaklığı ($t=23-26^{\circ}\text{C}$) ve nem oranı (% 25-36) kayıt edilmiştir.

0-600s zaman diliminde MKS (Multi Gas Controller) kontrolünde, “1 nolu” akış kontrol kanalından sadece azot akışı (200sccm) sensör dizisine uygulanmıştır. Böylece sensör dizisindeki QCM'ler yüzeyinde daha önce birikmiş olan gaz molekülleri uzaklaştırılmıştır.

(600-1200s) zaman diliminde MKS (Multi Gas Controller) kontrolünde, ölçülen analitin 250 ppm konsantrasyon seviyesi için hesaplanan değerlere göre, “1 nolu” akış kontrol kanalından sadece azot akışı, direkt olarak; “2 nolu” akış kontrol kanalından ise azot akışı analitin bulunduğu gaz yıkama şişesinden geçirilerek

sağlanmıştır. Böylece analit molekülleri sensör dizisine taşınmış olur ve sensör dizisi ölçülmek istenen analite maruz bırakılmıştır. Genellikle bu süreç esnasında bilgisayar ekranındaki her bir sensör için sadece kuru hava uygulama esnasında görülen belli sabit değerler civarındaki frekans farklarının, zamanla kararlı durumdan kararsız duruma geçerek değişen değerler aldıkları; bununla birlikte daha sonra doyuma ulaşarak tekrar belli sabit değerler civarında kararlı duruma geçtikleri görülmüştür.

MKS kontrolünde sensör dizisine uygulanan analit akışı, cihaza girilen değerden $[+0,8\text{sccm}]$; azot akışı, cihaza girilen değerden $[\pm 1\text{sccm}]$ sapabildiği görülmüştür. Örnek analitlerin uygulanan akış miktarlarına göre, hesaplanan konsantrasyon değerleri ise $[-22$ ve $+11\text{ppm}]$ arasında değişmiştir.

Farklı analitlerin ve konsantrasyonlarının, kuartz kristalleri yüzeyindeki farklı algılayıcı kimyasal tabakalar tarafından değişik oranlarda ad/absorplanmasına bağlı olarak, QCM'lerin rezonans frekans değerleri değişik oranlarda kaymaktadır. Kuartz kristallerin kayan frekansları sadece azot akışı altındayken ölçülen frekanslarda çıkarılarak Δf değerleri hesaplanmıştır.

4 BULGULAR VE TARTIŞMA

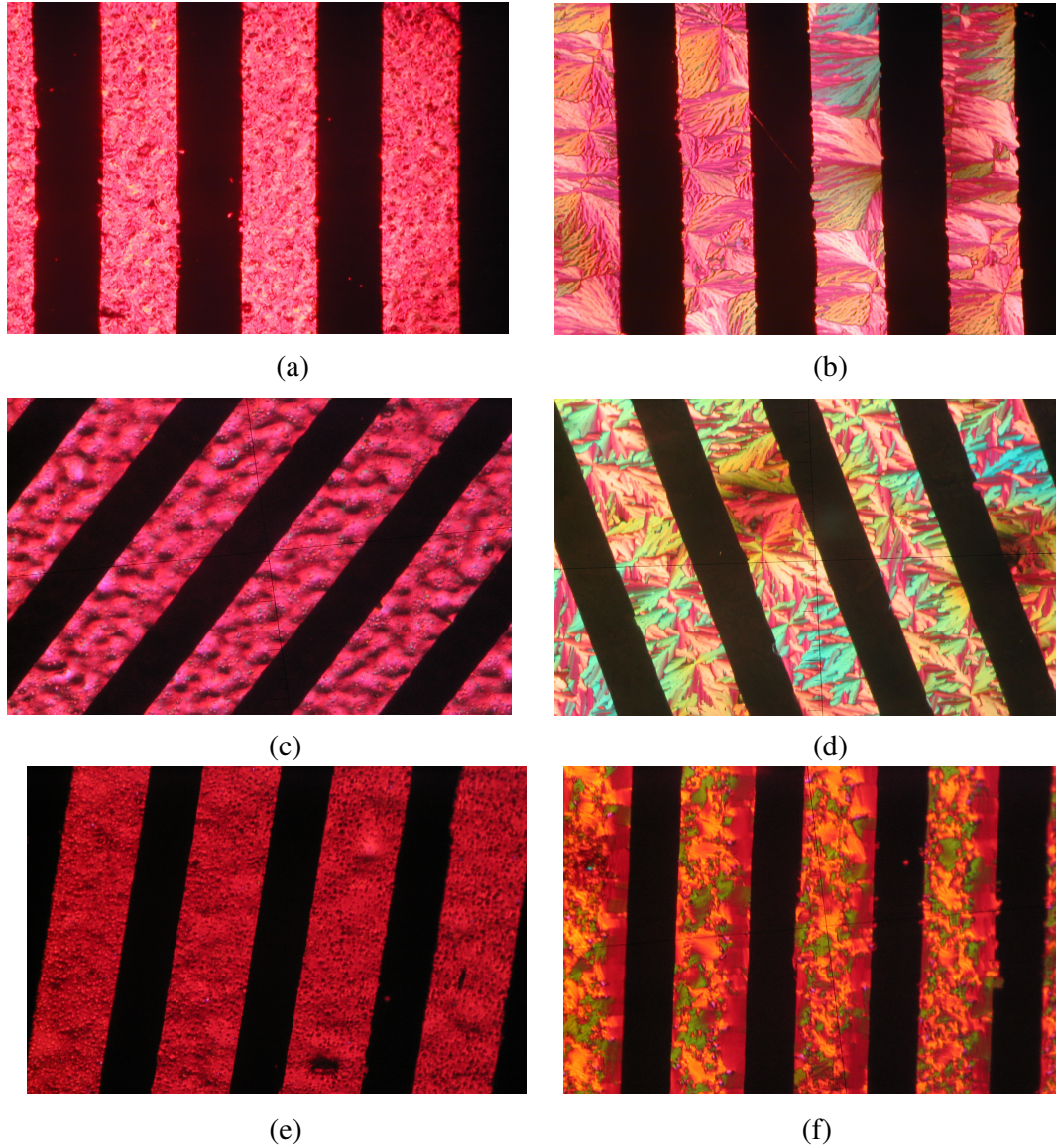
4.1 Yapısal Özellikler

Polarize mikroskop yardımıyla IDT yüzeyine kaplanmış PPC12, ZnPPC12 ve PPC16 için elde edilen görüntüler şekil 4.1’de gösterilmiştir. Görüntüler 40x büyütme oranı ile alınmıştır. Her üç madde ilk olarak kaplandıkları hallerinde, oda sıcaklığında mikroskopta gözlenmeye başlanmış daha sonra 0.5°C/dk ısıtma hızı ile ısıtılmışlardır. Daha sonra yine aynı hızla oda sıcaklığına kadar soğutulmuşlardır. Bu işlem sırasında maddelerin önce sıvı kristal faza geçişleri daha sonra sıvı faza geçişleri ve tekrar sıvı kristal faza geçişleri gözlenmiştir. Faz geçişlerinin gözlemlendiği sıcaklıklar Tablo 3.2’deki değerlerle uyumaktadır. Şekilde 4.1.a’da PPC12’nin kaplandıktan sonra 30°C’deki ve şekil 4.1.b’de sıvı faza geçene kadar ısıtıp soğutmadan sonra yine aynı sıcaklıktaki sıvı kristal faz hali gözükmemektedir. Her ne kadar PPC12 oda sıcaklığında sıvı kristal fazda olsa da kaplandığı hali ile eritip soğutmadan sonraki hali arasında belirgin farklar vardır. Bu farklılaşmanın nedeni eriyen maddenin moleküllerinin yeteri kadar enerji alıp hareket etmeleri ve soğuma sırasında diğer moleküllerle birlikte şekil 2.9.b’deki gösterildiği gibi altıgen sütunlu bir yapı oluşturmalarıdır. Bu şekilde oluşan sıvı kristal fazdaki moleküller düzenli bir yapı oluşturmuş olurlar. Bu fark şekil 4.1.a ve şekil 4.1.b arasında gözükmemektedir. Benzer görüntüler maddeleri sentezleyen grup tarafından da elde edilmiştir. [Velasco et al, 2005]

Şekil 4.1.c’de ZnPPC12’nin ısıtma işlemi uygulanmamış hali ve şekil 4.1.d’de ise sıvı faza geçirilip tekrar aynı sıcaklığa kadar soğutulmuş hali gözükmemektedir. Isıtmadan önceki durumda oluşan filmde sık aralıklarla birbirini tekrarlayan bir yapı gözlenmekteyken ısıtmadan sonraki düzenli sıvı kristal yapı aynı PPC12’de olduğu gibi net bir şekilde gözükmemektedir. Şekil 4.1.e ve şekil 4.1.f’de ise PPC16 için ısıtmadan önceki ve sonraki halleri gözükmemektedir. Bu madde için de ısıtma ile birlikte moleküllerin düzenlendiği ve diskotik sıvı kristal faza geçtiği gözükmemektedir.

Eğer üç maddenin eritildikten sonra 30°C’deki sıvı kristal görüntülerini karşılaştıracak olursak PPC12 ve ZnPPC12’nin görüntülerinin birbirlerine benzediği

gözükmektedir. Bunun sebebi her iki molekülün de alkil zincirlerinin aynı olmasıdır. Sadece ZnPPC12 molekülünde merkezde çinko atomu bulunmakta ve bu da sıvı kristal düzenlenmede çok büyük bir değişikliğe sebep olmamaktadır. Diğer yandan PPC16'nın sıvı kristal görüntüsü diğer iki maddeden biraz daha farklı gözükmektedir. Bunun başlıca sebebi molekülü oluşturan alkil zincirinin daha uzun olmasıdır. (Tablo 3.1) PPC12 molekülünden başka bir farkı olmamasına karşın alkil zincirinin boyunun değişimi gözle görülür bir farka sebep olmuştur.

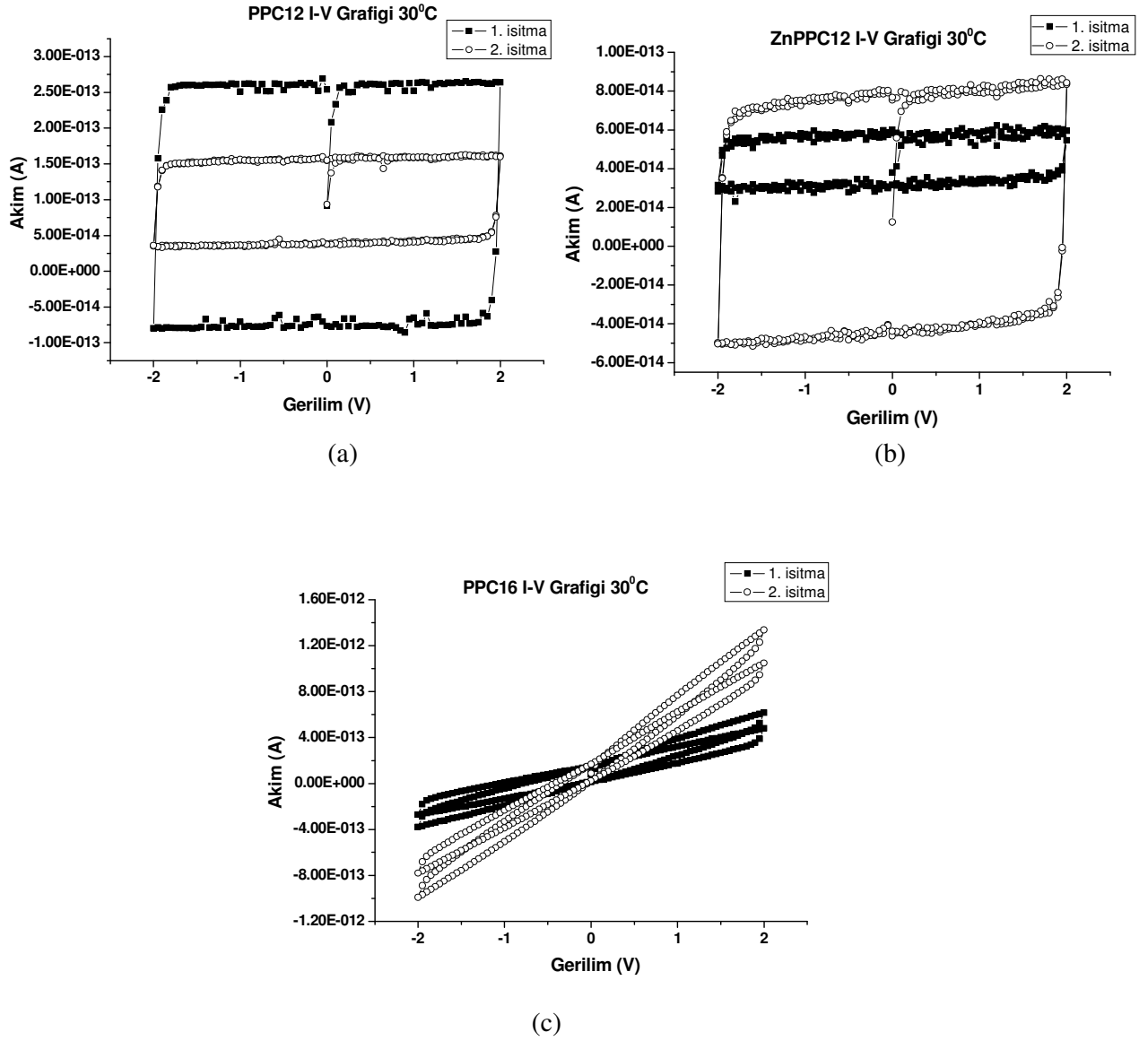


Şekil 4.1. Polarize mikroskop ile çekilen fotoğraflar. (a), (c) ve (e) sırasıyla PPC12, ZnPPC12 ve PPC16'nın kaplandıkları halleri ile çekilmiştir. (b), (d) ve (f) eritilip soğutulduktan sonraki fotoğrafları.

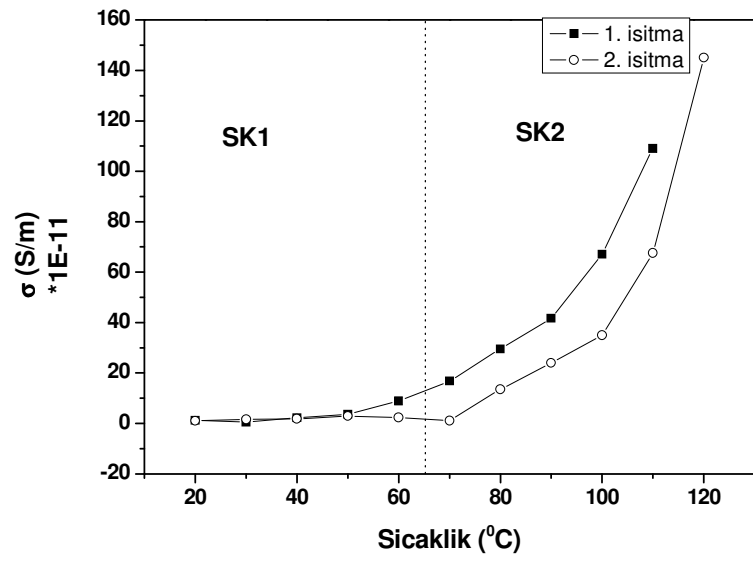
4.2 I-V Karakteristiği

IDT üzerine ince filmleri hazırlanmış porfirinlerin I-V ölçümleri oda sıcaklığından başlayarak yaklaşık 20 sccm azot akışı ortamında $\pm 2V$ aralığında 50mV'luk artış miktarı uygulanarak alındı. Daha sonra numunelerin ısıı uyarımlı akım ölçümleri, azot ortamında, 0.5oC/dk ısıtma hızı ile 20oC sıcaklıktan başlayarak erime sıcaklığına kadar 1 volt sabit gerilim uygulanarak yapıldı. Numuneler oda sıcaklığına geldikten sonra yaklaşık 20 sccm azot akışı ortamında I-V ölçümleri birkaç kez tekrarlandı. Böylece ısıtma işleminin iletkenlik üzerindeki etkisi belirlenmiş oldu. Son olarak azot akışı ortamında, ısıı uyarımlı akım ölçümlerinde elde ettiğimiz faz geçiş sıcaklıklarının maksimum ve minimum sabit sıcaklık noktalarında I-V ölçümleri alındı.

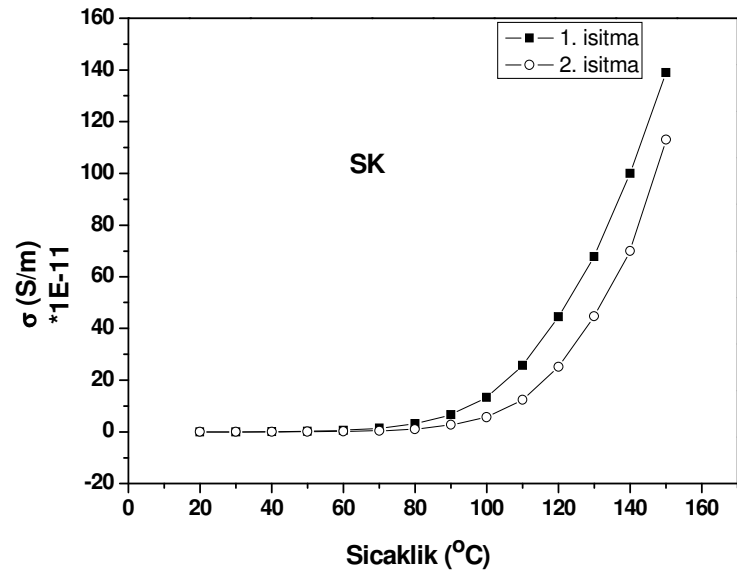
Şekil 4.2'de porfirinlerin ısıtma işleminden önce (maddelerin ince filmleri hazırlandıktan hemen sonra) I-V grafikleri verilmiştir. Ayrıca tüm maddeler için oda sıcaklığında vakumda (yaklaşık 2×10^{-2} mbar) ve azot akış ortamındaki eğim değerin birbiriine yakın olduğu yine şekilden anlaşılmaktadır. Dolayısıyla ölçümleri vakum ortamı yerine azot akışı ortamında yapmak dc iletkenlik açısından herhangi bir değişime neden olmamaktadır. Azot ortamında ve vakumda eğimin atmosfer ortamındaki eğimden küçük olması ortamdaki nem, oksijen vd. gazların katkısındanadır.



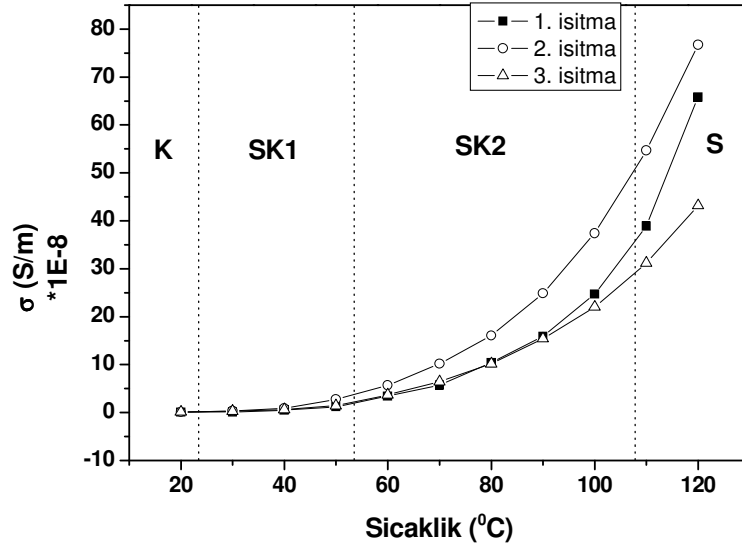
Şekil 4.2. Porfirinlerin 30°C’de ısıtmadan önce ve ikinci ısıtmada azot akışı ortamında I-V grafikleri, burada (a), (b) ve (c) sırasıyla PPC12, ZnPPC12 ve PPC16’nın I-V grafikleridir.



(a)



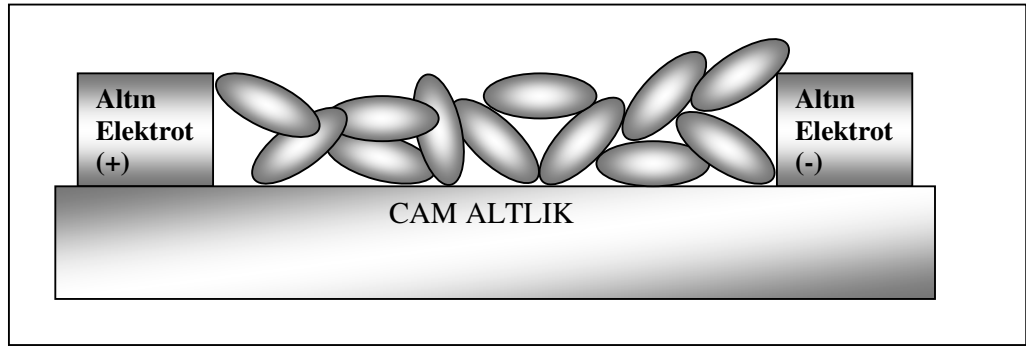
(b)



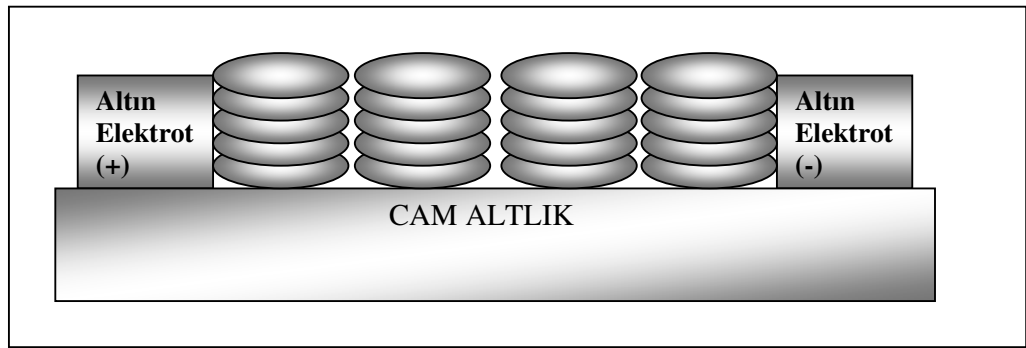
(c)

Şekil 4.3. Porfirinlerin azot akışı ortamında sıcaklığa karşılık iletkenlik grafikleri (a), (b) ve (c) sırasıyla PPC12, ZnPPC12 ve PPC16. K, S ve SK sırasıyla katı, sıvı ve sıvı kristal bölgeleri için kısaltmalardır.

I-V grafiklerinin eğimleri yardımıyla iletkenlik değerleri her üç madde için de hesaplanmıştır. Şekil 4.3'te bu iletkenlik değerlerinin sıcaklığa bağlı değişimi görülmektedir. Porfirinler kaplama sırasında püskürtme yöntemiyle kaplandığı için moleküller düzensiz bir şekilde yığılmış gibi bulunmaktadırlar. (Şekil 4.4.a) Daha sonra ısıtılarak sıvı faza geçirilmişlerdir. Bu şekilde kazandıkları enerji sayesinde moleküller az da olsa hareket serbestliği kazanmaktadırlar. Porfirinler bu ısıtma işleminden sonra soğutulduğunda moleküller üst üste dizilerek şekil 4.4.b'deki gibi düzenli bir yapı oluşturmaktadır. Şekil 4.4'te görülen her bir diskin merkezinde şekil 4.5'teki molekül bulunmaktadır. Şekil 4.6'da düzenli haldeki moleküllerin şematik modeli verilmiştir.

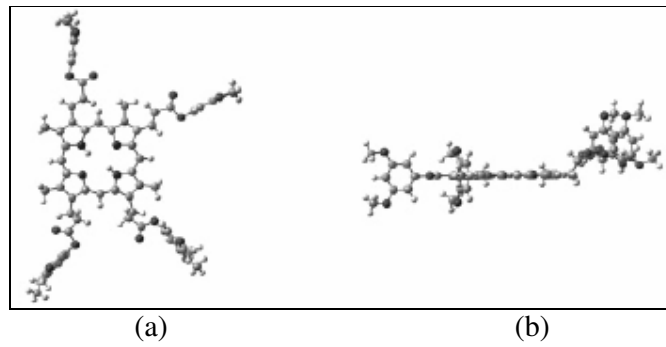


(a)



(b)

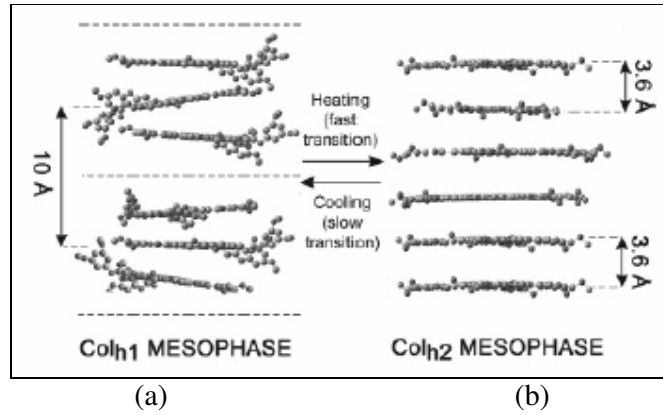
Şekil 4.4. IDT yüzeyine kaplanmış maddelerin moleküllerinin (a) düzensiz ve (b) düzenli (sütunlu) haldeki duruşlarının şematik gösterimi.



(a)

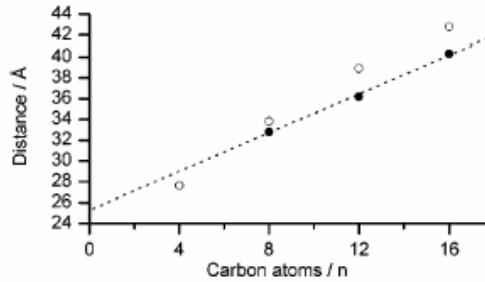
(b)

Şekil 4.5. Ölçümler kullanılan porfirin molekülünün Col_{h1} fazında bilgisayar yardımıyla modellenmiş yapısı. (a) üstten görünüş, (b) yandan görünüş. [Velasco et al, 2005]



Şekil 4.6. Ölçümler kullanılan porfirin molekülünün bilgisayar yardımıyla modellenmiş yapısı. (a) birinci sıvı kristal fazı, (b) ikinci sıvı kristal fazı. [Velasco et al, 2005]

Düzenli halleri şekil 4.6'daki gibi üst üste olan ve şekil 4.4.b'deki gibi IDT parmakları arasında sütunlu bir yapı oluşturan moleküllerin sütunları arasındaki iletkenlik ile düzensiz haldeki moleküller arasındaki iletkenlik arasında değişim olmaktadır.



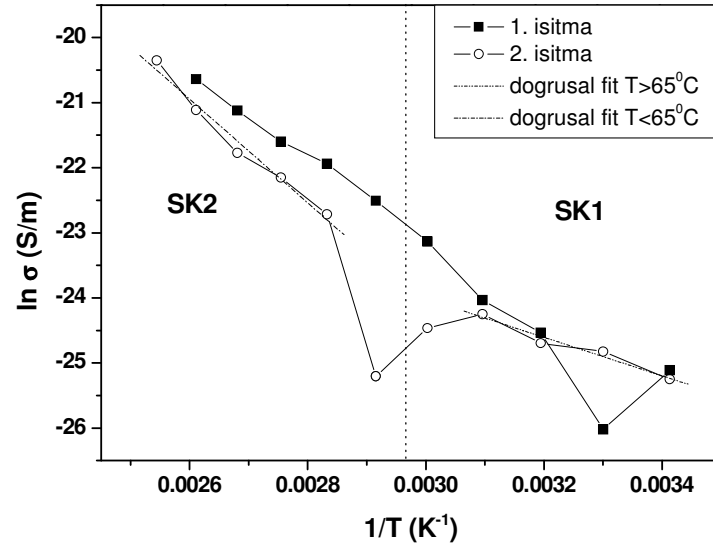
Şekil 4.7. Porfirin moleküllerindeki alkil zincirlerindeki karbon atom sayısına göre latis parametrelerindeki değişim. (boş halkalar Col_{h1} fazı için, dolu halkalar Col_{h2} fazı için) [Velasco et al, 2005]

PPC12 için sıcaklığın artışıyla iletkenliğin artmasına ek olarak ikinci ısıtma da Col_{h1} fazında Col_{h2} fazına geçiş aynı TSC grafiğinde de olduğu gibi iletkenlik değişimiyle gözlenmektedir. Faz geçişindeki bu iletkenlik değişimini etkileyen esas etken Col_{h1} fazından Col_{h2} fazına geçişte latis parametresinin değişimiyle açıklanabilir. Şekil 4.7'de görüldüğü gibi 12 karbonlu alkil zinciri bulunan PPC12

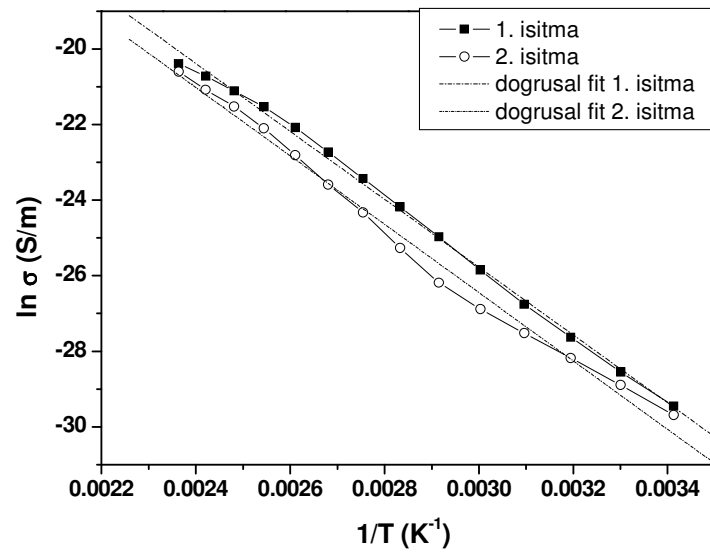
molekülünde Colh2 fazındaki latis parametresi Colh1 fazına göre daha düşüktür. Bu da iletkenliğin artışına bir katkı sağlamaktadır.

Öte yandan ilk ısıtmada moleküller henüz düzenli fazda olmadığından bu geçiş çok zayıf olarak gözlenmektedir. Bu faz geçiş Tablo 3.2'deki verilerle uyum sağlamaktadır. Buna ek olarak ikinci ısıtmada ortaya çıkan iletkenlik değerleri ilkinde kıyasla daha düşük ölçülmüştür. Burada etkin olan faktör düzenlenen diskotik sıvı kristal moleküllerin kaplandıkları yüzeye paralel olarak toplanmaları ve bu sebepten filmin kalınlığında yer yer incelmeler meydana gelmesidir. ZnPPC12 maddesinde ise ölçüm sıcaklığında faz geçişi olmadığından sadece düzenlenmeye bağlı iletkenlik azalması göze çarpmaktadır.

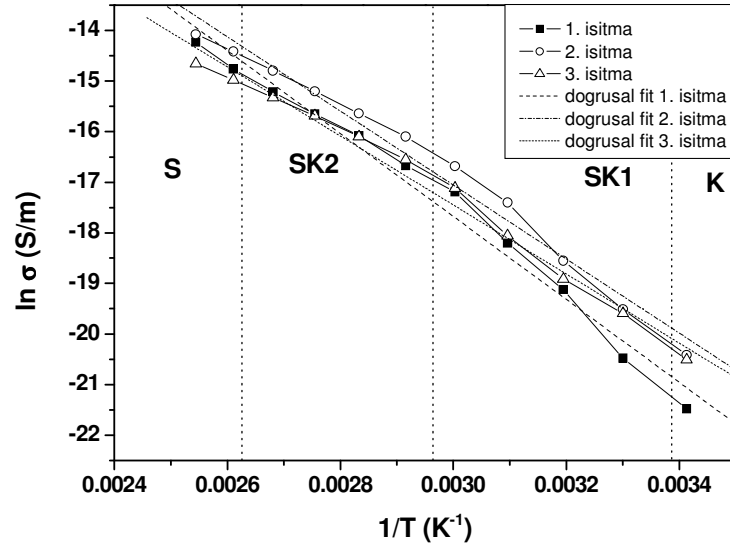
İletkenliği diğer iki molekülden daha yüksek olan PPC16'da düzenlenme ile iletkenlikte bir artış oluşmaktadır. (Şekil 4.3.c) Fakat daha sonraki ısıtmalarda moleküllerin düzenlenmesiyle birlikte üst üste toplanması nedeni ile film katmanının homojen yapısı bozulmaktadır. Bazı yerlerde yükselmeler oluşurken diğer yerlerde ise alçalmalar oluşmaktadır. Bunlar yük taşıyıcılar için yer yer dar boğazlar meydana getirmekte ve sonuçta ikinci ısıtmadan sonraki ısıtmalarda iletkenlik düşüşe geçmektedir. Diğer yandan PPC12 ve ZnPPC12 için iletkenlik zaten düşük bir mertebede olduğu için düzenlenmeden dolayı meydana gelecek artış tam olarak gözlenememekte, fakat PPC16'da olduğu gibi IDT yüzünde toplaşmadan meydana gelen düşüş daha baskın bir şekilde ortaya çıkmaktadır. Dolayısıyla ısıtma işleminden sonra I-V grafiğindeki eğimler azalmıştır. Bunlara ek olarak PPC16 diğer iki maddeden farklı olarak daha yüksek bir iletkenlik değerine sahiptir. Bunun başlıca sebebi PPC16 molekülünün alkil zincirinin sahip olduğu karbon atomu sayısının fazlılığı ile ilgilidir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 4.8. Porfirinlerin I-V ölçümleri ile azot akışı ortamında elde edilmiş $\ln I$ - $1/T$ grafikleri, burada (a), (b) ve (c) sırasıyla PPC12'nin, ZnPPC12'nin ve PPC16'nın I-T grafikleridir. K, S ve SK sırasıyla katı, sıvı ve sıvı kristal bölgeleri için kısaltmalardır.

Şekil 4.8'de porfirinlerin $\ln \sigma - 1/T$ grafikleri verilmiştir. Bu grafikler I-V grafiklerinden elde edilen iletkenliğin sıcaklıkla değişimi gösterilmiştir. Şekil 4.8.a'da PPC12'nin sıvı faza geçirilip düzendikten sonraki ısıtmada birinci sıvı kristal fazdan (Colh1) ikinciye geçiş (Colh2) açıkça gözlenmektedir. Düzensiz haldeki filmde bu geçiş gözlenememekte çünkü moleküller oda sıcaklığında düzensiz bir durumdayken ne Colh1 fazda ne de Colh2 fazda bulunmaktadır. Polarize mikroskop görüntüleri de incelendiğinde bu düzensiz durum madde eritilinceye kadar kaybolmamaktadır. Ancak sıvı faza geçirip düzenlendikten sonra oluşan yapıda sıcaklık aralığına göre birinci veya ikinci sıvı kristal faz gözlenebilmektedir. Ayrıca tablo 4.1'de grafiğin eğimi kullanılarak aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Düzensiz durumda sıvı kristal fazda her iki faz aralığı için de yakın aktivasyon enerjileri bulunmuştur. Bu sonuç da daha önce bahsedilen düzensiz durumdan sıvı faza geçene kadar gerçek sıvı kristal fazların gözlenemediği tespitini desteklemektedir. Düzenli fazda ise Colh1 faz için ve Colh2 faz için farklı

aktivasyon enerjileri bulunmuştur. Bunun sebebi daha önce iletkenlikteki değişimde de açıklandığı gibi latis parametrelerindeki değişimdir. Şekil 4.7’de görüldüğü gibi latis parametresi 12 karbonlu PPC12 molekülü için Colh1 fazından Colh2 fazına geçerken azalmaktadır.

ZnPPC12 maddesinde ise ölçüm aralığında bir faz geçişi olmadığından grafiklerin eğiminde bir değişim görülmemektedir. PPC16 maddesi de yine PPC12 maddesine benzer özellikler göstermektedir. Düzensiz fazdaki aktivasyon enerjileri PPC12 molekülünde olduğu kadar yakınlık göstermemiştir. Ama PPC12’de gözlemlendiği gibi bir düşüş oluşmuştur. Diğer yandan düzenli durumda Colh1 fazından Colh2 fazına geçildiğinde PPC12 molekülünde gözlemlendiği gibi aktivasyon enerjisi azalma olmamış aksine bir artış gözlenmiştir. Bu artış şekil 4.7’deki latis parametresindeki azalma ile açıklanabilir.

Tablo 4.1. Püskürtme yöntemiyle ince filmleri hazırlanmış porfirinlerin azot akışı ortamında I-V grafikleri yardımıyla hesaplanan aktivasyon enerjileri (E_a).

Maddeler	İlk Isıtma		İkinci Isıtma	
	Sıvı Kristal 1 Fazı (Col _{h1})	Sıvı Kristal 2 Fazı (Col _{h2})	Sıvı Kristal 1 Fazı (Col _{h1})	Sıvı Kristal 2 Fazı (Col _{h2})
PPC12	1.2922 eV	1.0198 eV	0.5108 eV	1.3743 eV
ZnPPC12	1.5486 eV		1.5597 eV	
PPC16	1.8232 eV	1.1019 eV	1.6105 eV	0.9415 eV

4.3. Isıl Uyarımlı Akım Karakteristiği

Isıl uyarılmış akım ölçümleri porfirinlerin IDT üzerine ince filmleri hazırlandıktan sonra yaklaşık 20 sccm azot akışı ortamında, 20°C sıcaklıktan erime

sıcaklığına kadar ısıtılarak yapıldı. Isıtma hızı $0.5^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ve uygulanan gerilim sabit 1V olarak alındı.

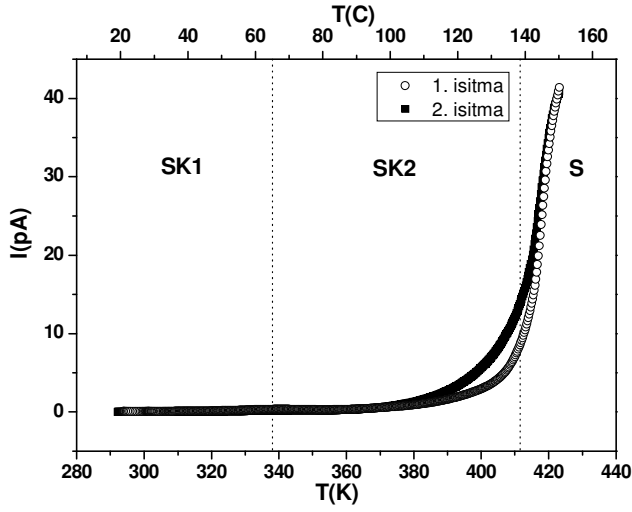
3. bölümde, tablo 3.2’de PPC12, ZnPPC12 ve PPC16 moleküllerinin faz geçişlerinin olduğu sıcaklıklar verilmiştir. Şekil 4.9’da bu moleküllerin ısı uyarımlı akım ölçümlerinden elde edilen I-T grafikleri verilmiştir. Sıcaklık artışıyla beraber akımda bir artış gözlenmektedir. Ancak şekil 4.9a’da PPC12’nin I-T grafiği incelendiğinde sıvı kristal fazdan sıvı faza geçişi ile ikinci ısıtma arasında fark görülmektedir. Bu farkın temel sebebi ikinci ısıtmadaki düzenlenme ile birlikte maddenin Colh2 fazının net bir şekilde oluşması ve sıvı faza geçişin iletkenlikte belirgin bir şekilde gözlenmesidir. Bu farkın dışında Şekil 4.9b’de Colh1 fazından Colh2 fazına geçişteki iletkenlik değişimi ilk ısıtmada görülürken ikinci ısıtmada belirgin olarak zayıflamıştır. Bu durum ilk ısıtmada yavaş da olsa moleküllerin düzenlenmeye başlaması ve bu sebepten moleküller arasındaki mesafenin açılmasıyla birlikte elektron iletiminin zayıflamasıyla açıklanabilir. Bunlara ek olarak birinci ısıtmada geçen akım miktarı ikinciye kıyasla az da olsa fazladır. Bu sonuç yine daha önce anlatıldığı gibi moleküllerin düzenlemesiyle ilişkilidir.

Şekil 4.9c’de ZnPPC12’nin I-T grafiğinde maddenin iletkenliğinin sıvı kristal fazda ısının artmasıyla birlikte arttığı gözlenmiştir. Katı faza geçiş sıcaklığı çok düşük ve erime sıcaklığı çok yüksek olduğu için bu sıcaklıklarda ölçüm alınamamıştır.

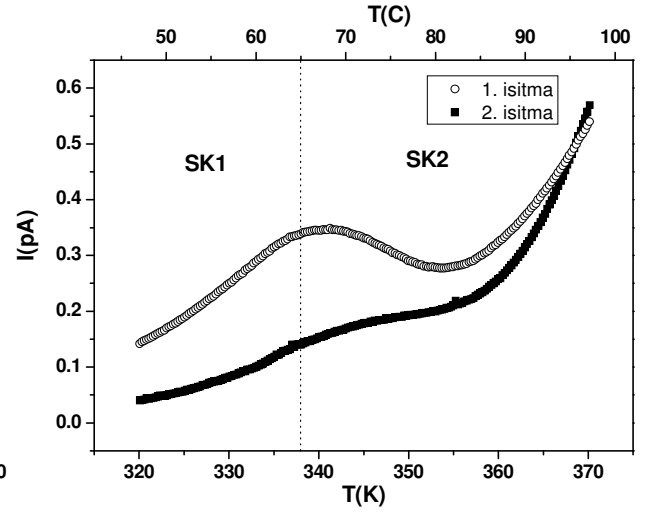
Şekil 4.9d’de PPC16’nın I-T grafiğinin ZnPPC12’nin grafiğine benzerlik gösterdiği gözlenmektedir. Bu maddenin faz geçişi oda sıcaklığında olmasına karşın PPC12 grafiğindeki gibi akımda belirgin bir değişim gözlenmemiştir. Bu değişimin gözlenmemesinin sebebi Colh1 fazından Colh2 fazına geçişin çok yavaş seyretmesidir. Bu geçişin yavaşlığından dolayı Colh1 fazında akım değerinin artması beklenirken hemen hemen sabit kalmıştır ve aktivasyon enerjisi tespit edilememiştir.

Porfirinlerin ısı uyarımlı akım karakteristiğinde faz geçişleri sırasında bu şekilde pikler oluşması maddelerin katı fazdan sıvı kristal faza geçerken elektronik iletimin kısıtlanmasına ve akımın düşmesi buna bağlanabilir. Daha sonra hızlıca

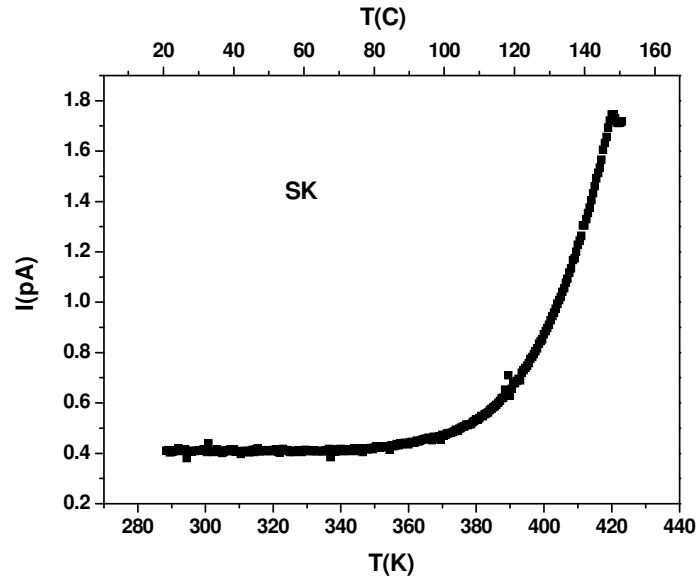
akımın artması iyonik iletimin katkısının olmaya başlamasındandır. Daha sonra sıcaklığın artması ile akımın artması ise ısıl uyarılmadan kaynaklanmaktadır.



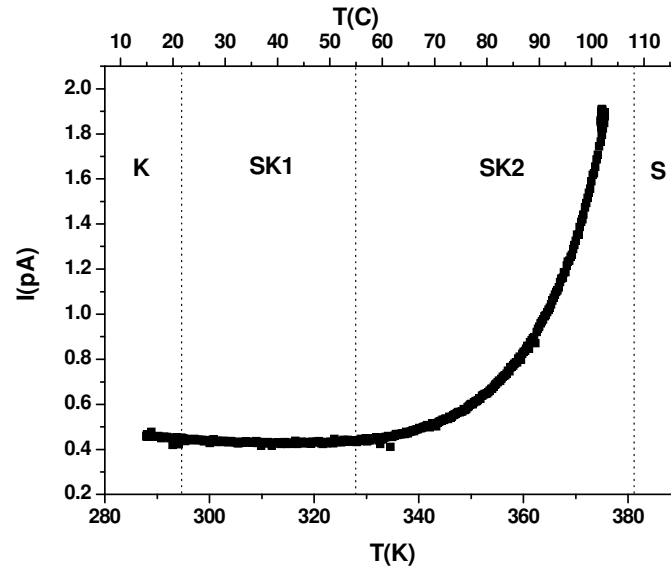
(a)



(b)

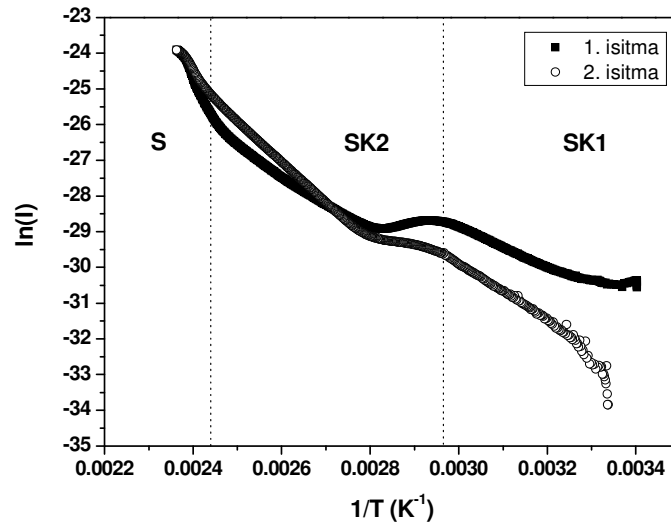


(c)

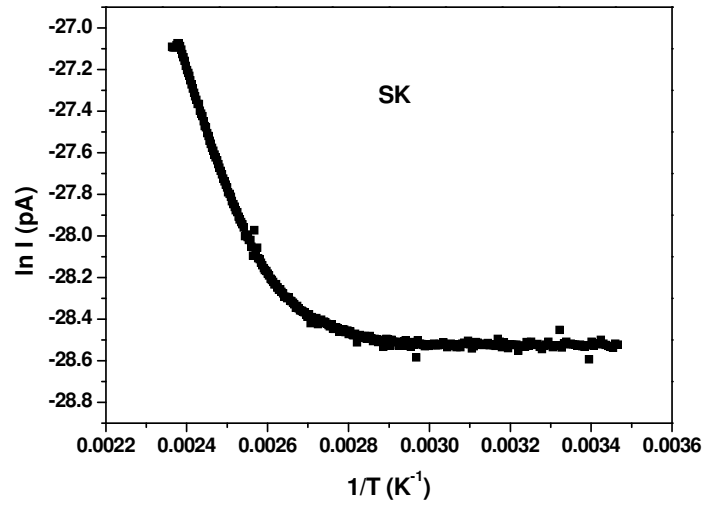


(d)

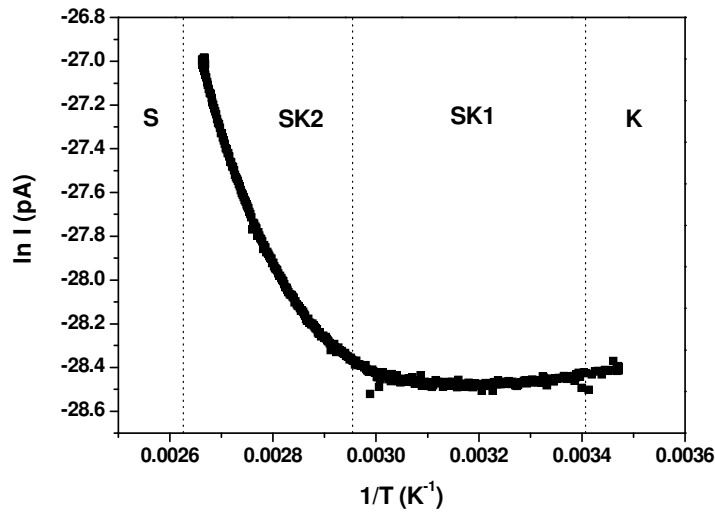
Şekil 4.9. Porfirinlerin azot akışı ortamında I-T grafikleri, burada (a) ve (b) PPC12'nin; (c) ve (d) sırasıyla ZnPPC12'nin ve PPC16'nın I-T grafikleridir. K, S ve SK sırasıyla katı, sıvı ve sıvı kristal bölgeleri için kısaltmalardır.



(a)



(b)



(c)

Şekil 4.10. Porfirinlerin azot akışı ortamında $\ln I$ - $1/T$ grafikleri, burada (a), (b) ve (c) sırasıyla PPC12'nin, ZnPPC12'nin ve PPC16'nın I-T grafikleridir. K, S ve SK sırasıyla katı, sıvı ve sıvı kristal bölgeleri için kısaltmalardır.

Şekil 4.6'da porfirinlerin azot akışı ortamında, 1 volt sabit gerilimin uygulandığı ve ısıtma hızının 0.5 oC/dk olduğu durumda $\ln I$ - $1/T$ grafikleri verilmiştir. Daha önce I-T grafiğinde PPC12 için faz geçişlerinde görülen pikler

burada da görülmektedir. Şekil 4.6'daki grafiklerle porfirinlerin farklı fazlardaki aktivasyon enerjileri hakkında bilgi edinilebilir.

Porfirinlerin azot akışı ortamında farklı fazlardaki aktivasyon enerjileri tablo

4.2'de verilmiştir. $\ln I - 1/T$ grafiklerindeki eğimler $I = I_0 \exp\left(\frac{-\Delta E}{2kT}\right)$ ifadesinde kullanılarak aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Porfirinlerin tüm fazlarında aktivasyon enerjileri 0.85–1.43eV aralığında elde edildi. En yüksek aktivasyon enerjisi PPC12'nin ikinci sıvı kristal bölgesinde en düşük enerji ise birinci sıvı kristal bölgesinde elde edildi.

Isıl uyarılmış akım ölçümü sonuçlarında PPC12'nin aktivasyon enerji önceki hesaplamalara yakın çıkmıştır. PPC16'nın birinci fazının aktivasyon enerjisinin belirlenememesindeki başlıca sebep PPC12'deki gibi faz geçişi sırasındaki kısa bir süreliğine olan düşüş ve sonrasındaki yükselmenin bu maddede çok yavaş seyretmesidir. Bu yüzden birinci bölgede akım değişimi olmamış gibi gözükmemektedir. Bu yavaş değişiminin sebebi PPC16'nın alkil kollarının çok uzun olmasına bağlı olarak moleküllerin de düzenlenmesinin uzun bir sürede gerçekleşmesidir.

Tablo 4.2. Püskürtme yöntemiyle ince filmleri hazırlanmış porfirinlerin azot akışı ortamında TSC grafikleri yardımıyla hesaplanan aktivasyon enerjileri (E_a).

Maddeler	Sıvı Kristal 1 fazı	Sıvı kristal 2 fazı
PPC12	0.8540 eV	1.4282 eV
ZnPPC12	0.8855 eV	
PPC16	belirlenemedi	1.2835eV

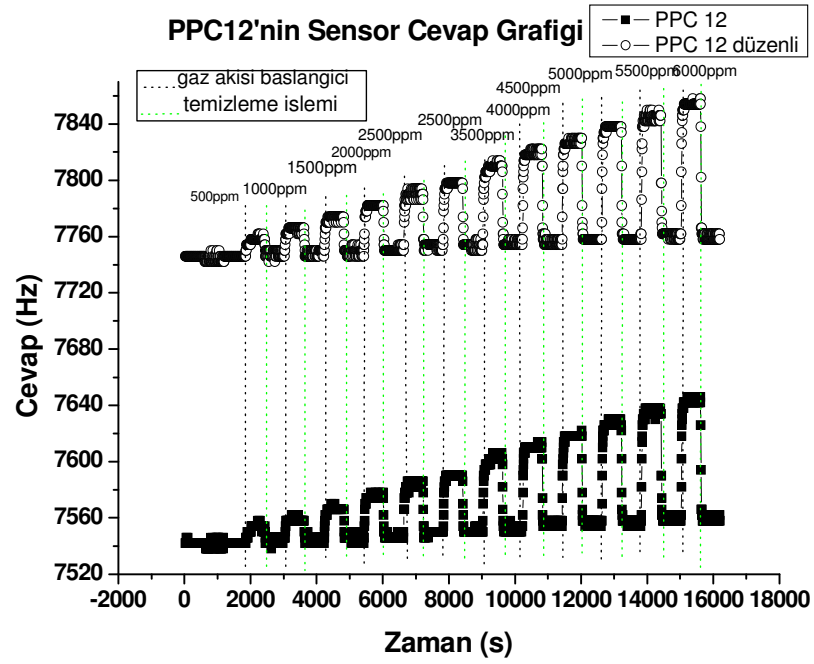
4.4. Gaz Algılama Ölçümleri

Püskürtme yöntemiyle ince filmleri oluşturularak QCM üzerine kaplanan porfirin ince filmlerin çeşitli gazlara karşı olan algılama özellikleri ölçülmüştür. Kaplanan porfirinlerden her bir örnek iki QCM'e kaplanmış bunlardan biri oda sıcaklığında bekletilirken diğeri 50°C'de 30 dakika süreyle bekletilerek ikinci sıvı kristal faza geçmeleri sağlanmıştır. Sıvı kristal fazda oluşabilecek sütunlu düzenlenmenin gaz algılamaya katkısı olup olmadığı incelenmiştir. Δf (Hz) değerleri y-ekseninde; zaman (s) x-ekseninde olmak üzere oluşturulan grafikler şekil 4.11 - şekil 4.21'de gösterilmiştir.

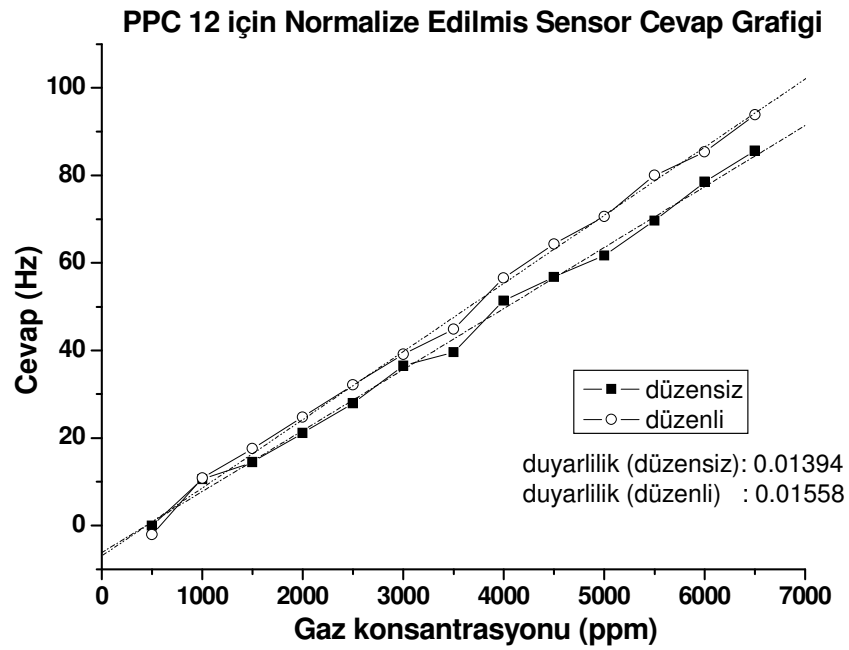
Şekil 4.11 - Şekil 4.21'deki grafiklerden görüleceği üzere, pozitif yönde yukarı doğru değişen Δf değerleri, kuartz kristali yüzeyinde biriken analit moleküllerinin arttığını; negatif yönde aşağı doğru değişen Δf değerleri, kuartz kristali yüzeyinde birikmiş olan analit moleküllerinin uzaklaştığını göstermektedir.

Bunlara ek olarak ölçülen gazlar için gazların algılama özelliklerindeki değişim de verilmektedir. Gazların algılama özelliklerini belirlemek için verilen her gaz konsantrasyonuna karşılık gösterdiği frekans değişim grafiği çizilmiştir. Örnek olarak her sensörün hekzan gazı için gösterdiği duyarlılık değişimi şekil 4.11'de gösterilmiştir. Bu grafiklerin eğimleri yardımıyla her gaz için duyarlılık grafikleri verilmiştir. Bu garfikler yardımıyla hangi maddenin hangi gaza karşı daha hassas olduğu kolaylık anlaşılabilmektedir.

Hekzan:

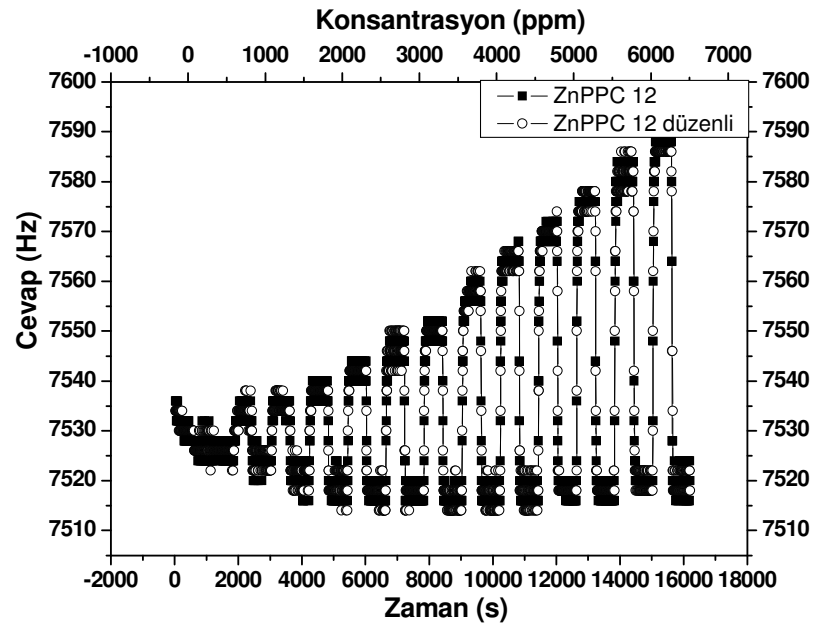


(a)



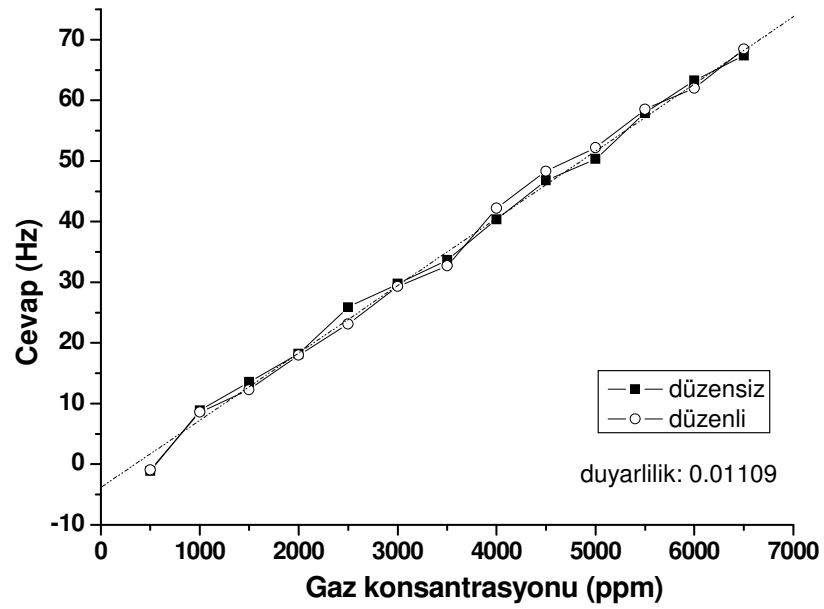
(b)

ZnPPC12'nin Sensor Cevap Grafigi

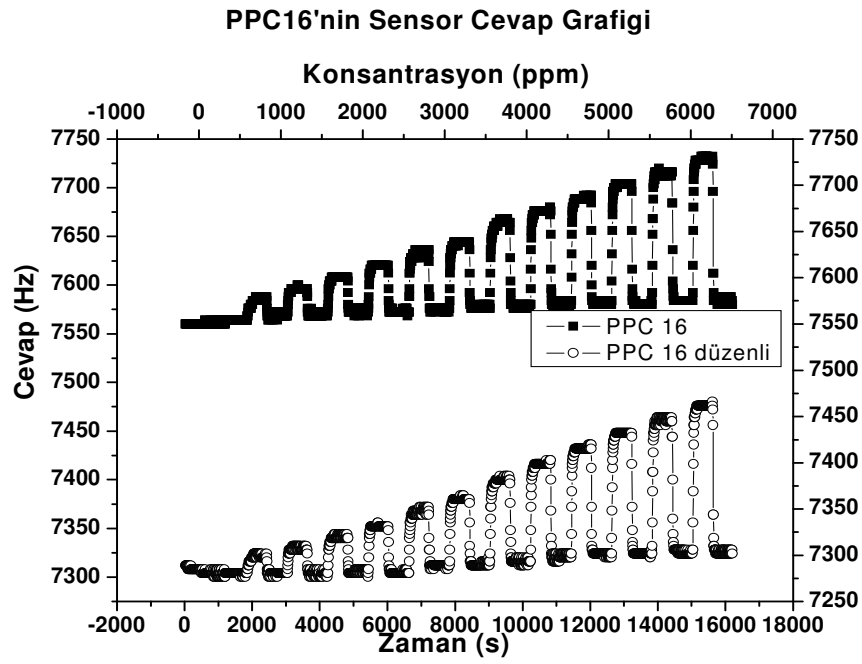


(c)

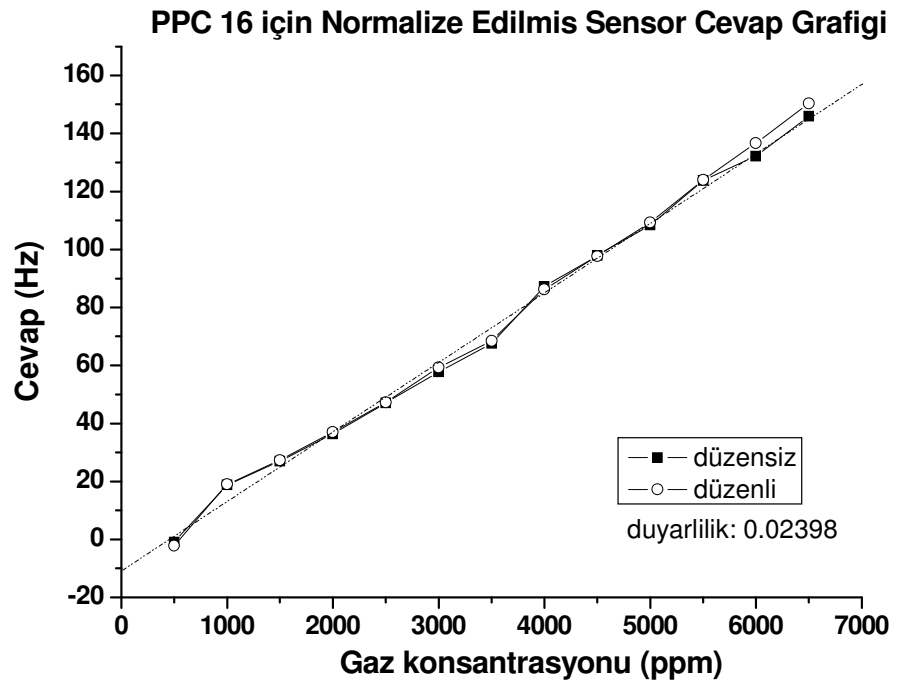
ZnPPC 12 için Normalize Edilmiş Sensor Cevap Grafigi



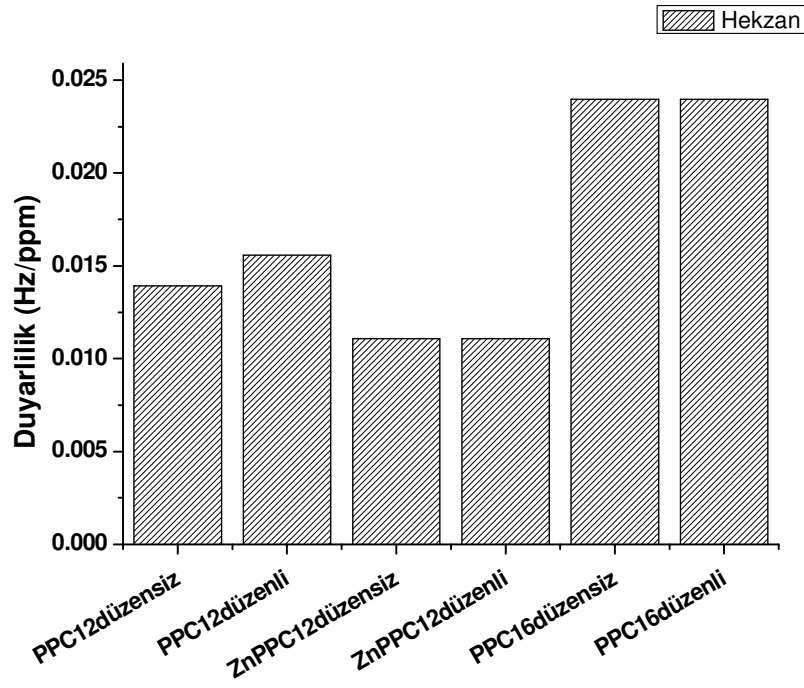
(d)



(e)



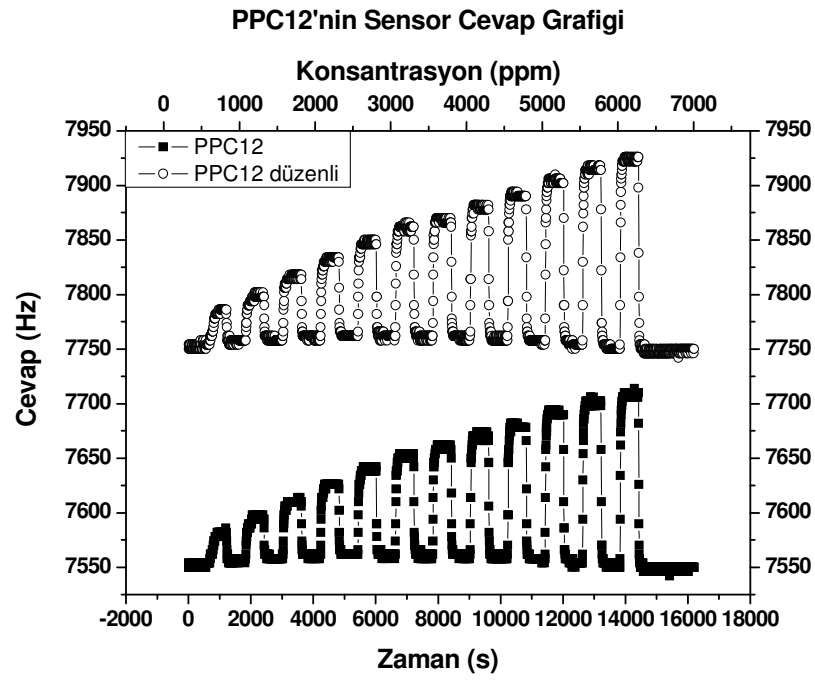
(f)



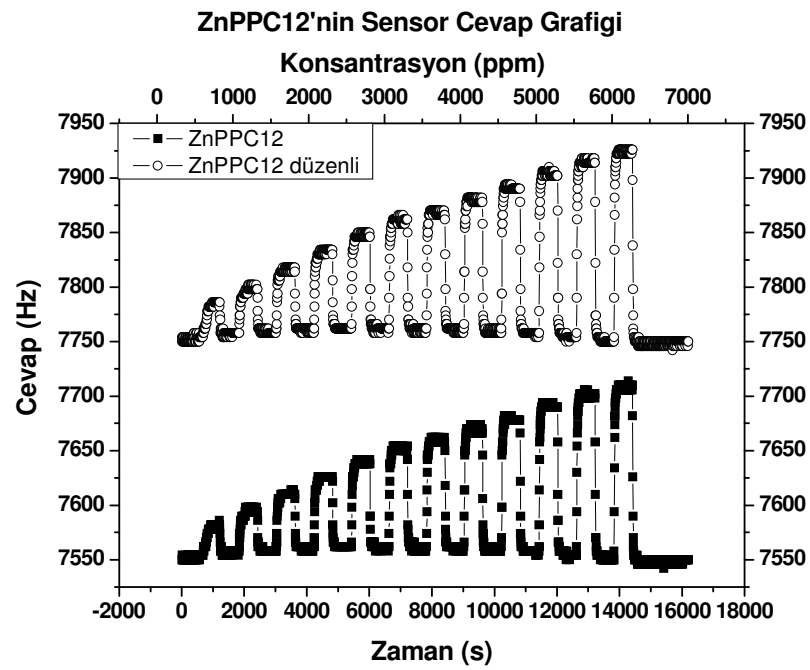
(g)

Şekil 4.11. Hekzan gazı ile yapılmış ölçümler ve sonuçlar. (a), (c) ve (e) sırasıyla PPC12, ZnPPC12 ve PPC16 için ölçüm sonuçları; (b), (d) ve (f) konsantrasyona karşılık sensör cevaplarının değişim grafikleri ve (g) her sensör için duyarlılık değişim grafiğidir.

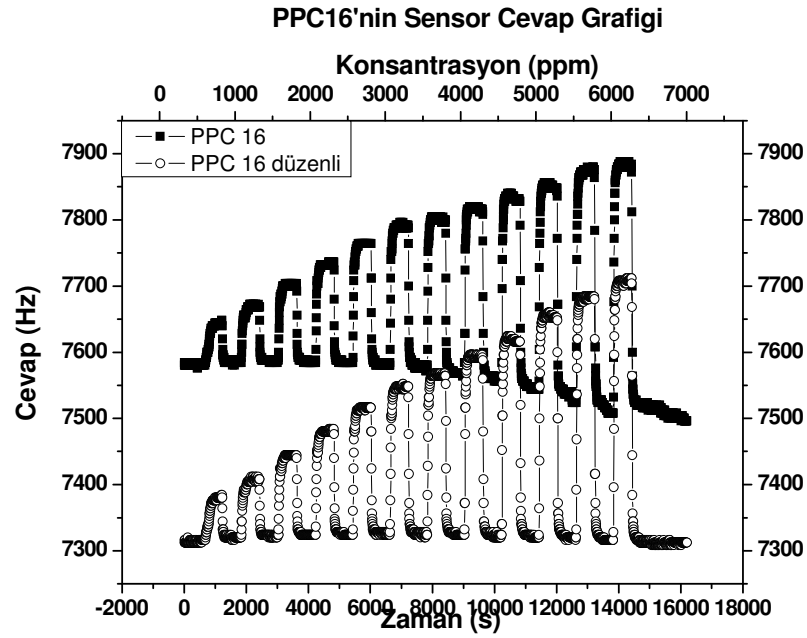
Kloroform:



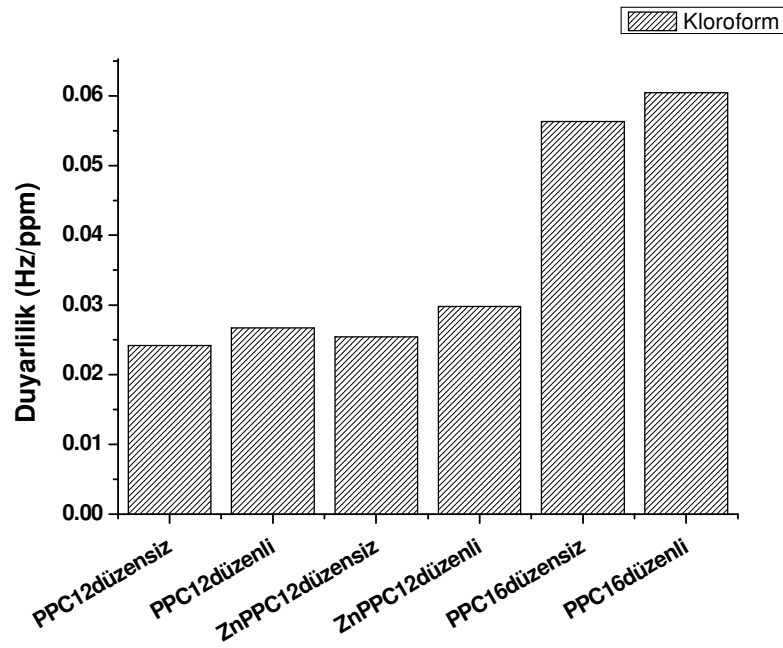
(a)



(b)



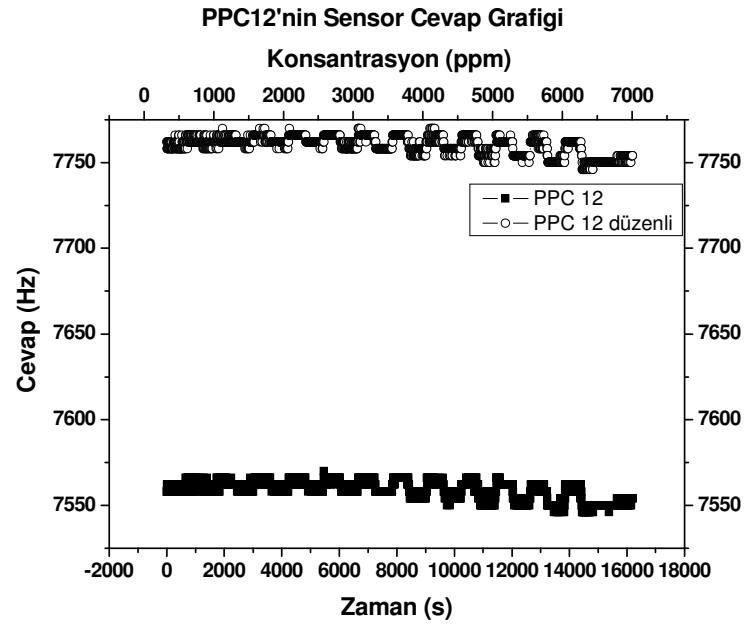
(c)



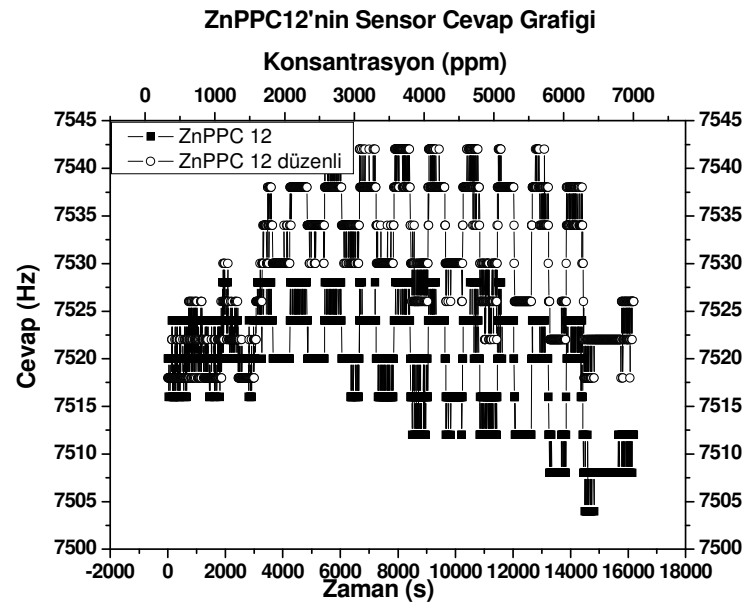
(d)

Şekil 4.12. Kloroform gazı ile yapılmış ölçümler ve sonuçlar. (a), (b) ve (c) sırasıyla PPC12, ZnPPC12 ve PPC16 için ölçüm sonuçları ve (d) her sensör için duyarlılık değişim grafiğidir.

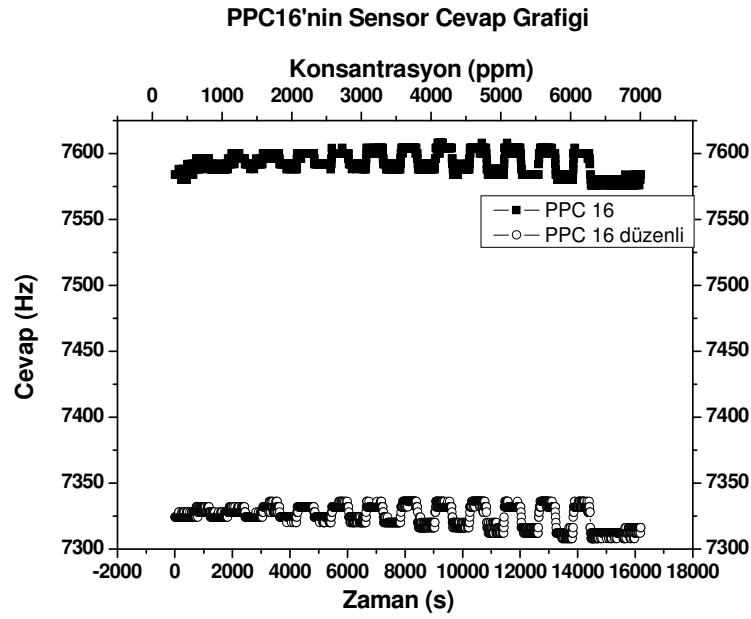
Metanol:



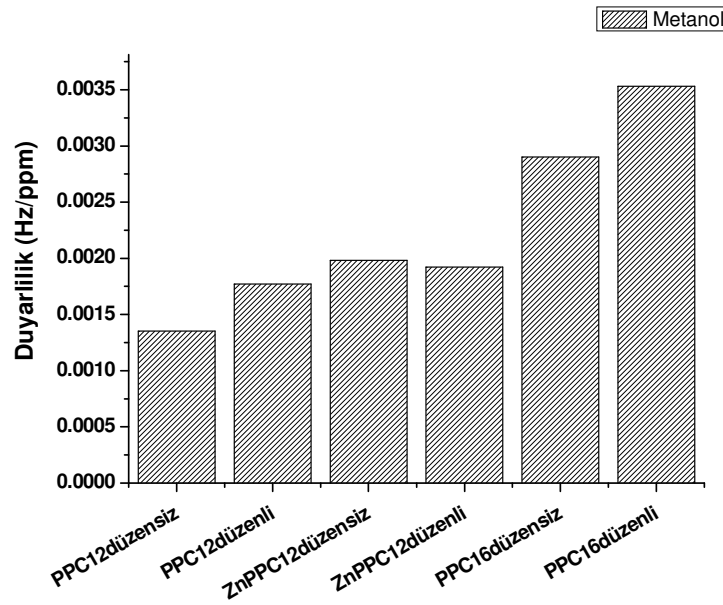
(a)



(b)



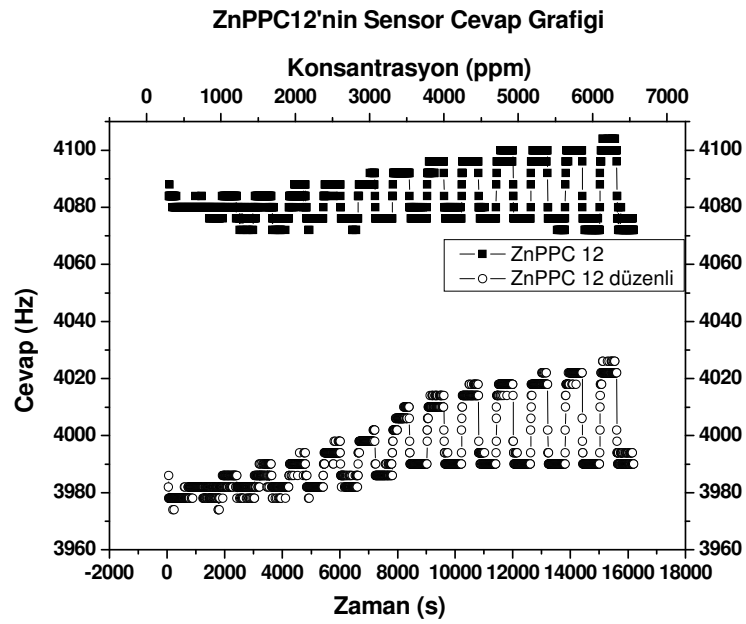
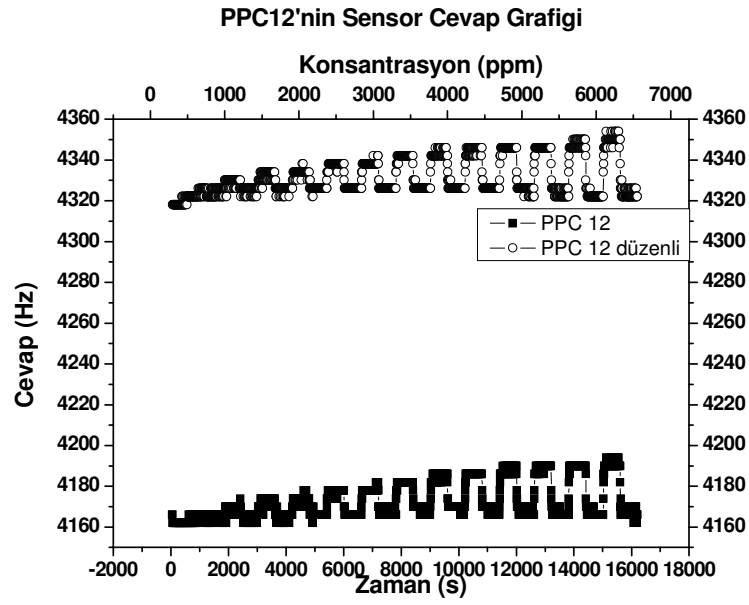
(c)

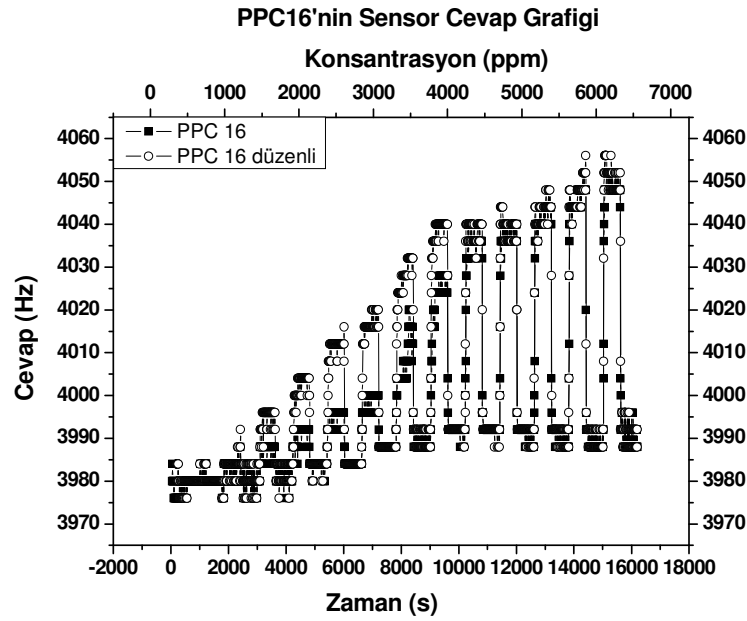


(d)

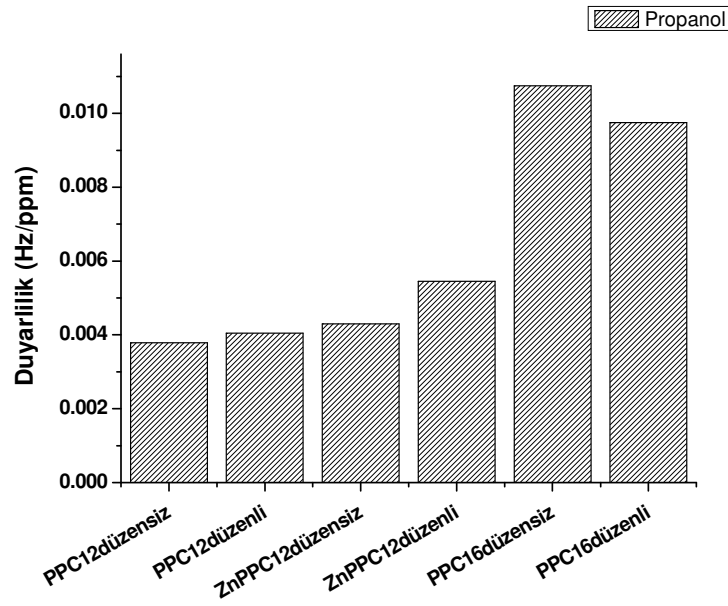
Şekil 4.13. Metanol gazı ile yapılmış ölçümler ve sonuçlar. (a), (b) ve (c) sırasıyla PPC12, ZnPPC12 ve PPC16 için ölçüm sonuçları ve (d) her sensör için duyarlılık değişim grafiğidir.

Propanol:





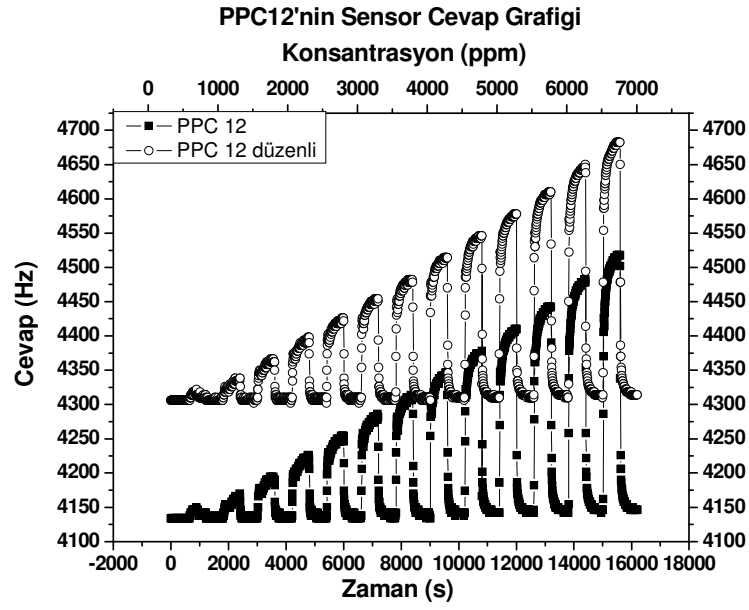
(c)



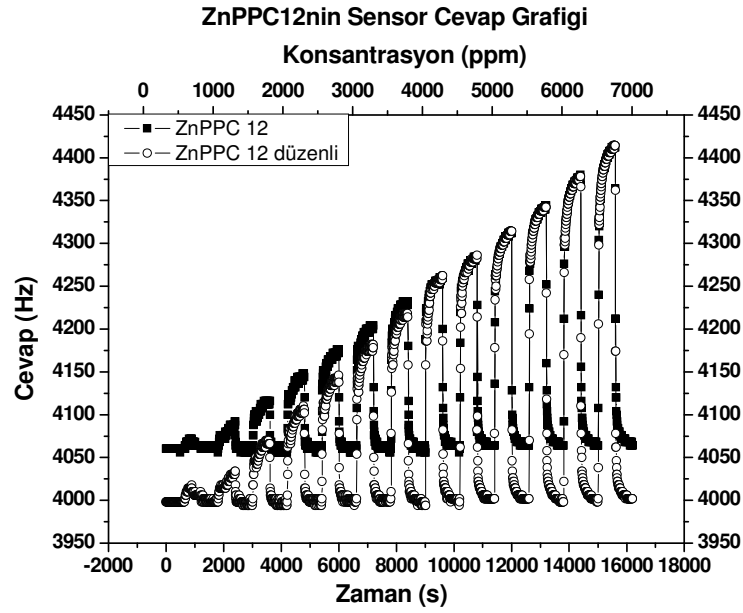
(d)

Şekil 4.14. Propanol gazı ile yapılmış ölçümler ve sonuçlar. (a), (b) ve (c) sırasıyla PPC12, ZnPPC12 ve PPC16 için ölçüm sonuçları ve (d) her sensör için duyarlılık değişim grafiğidir.

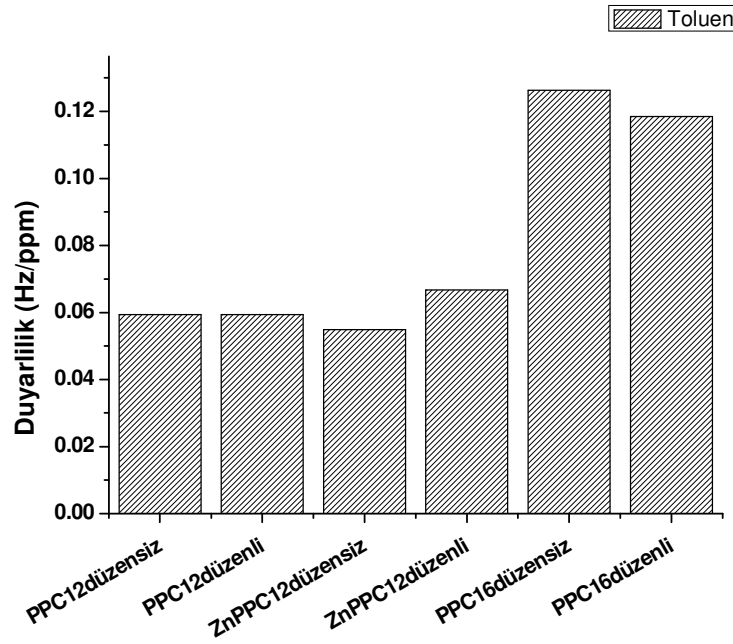
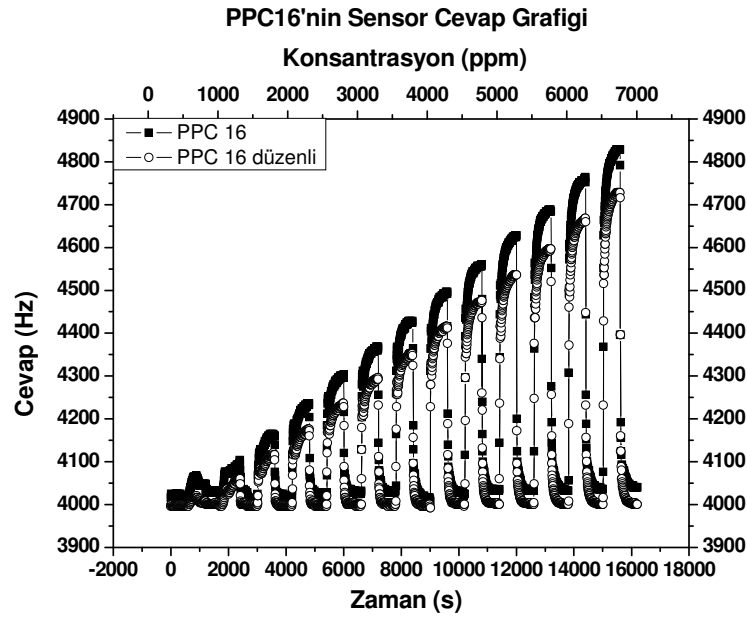
Toluen:



(a)

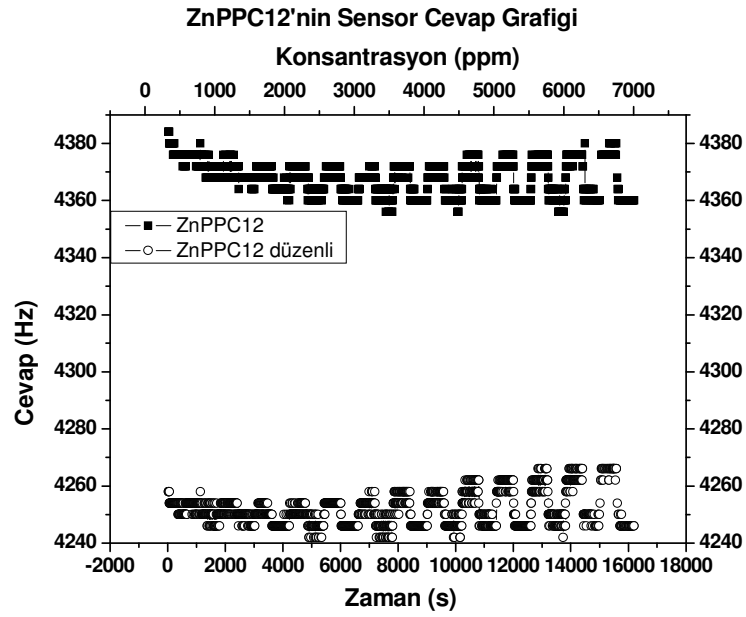
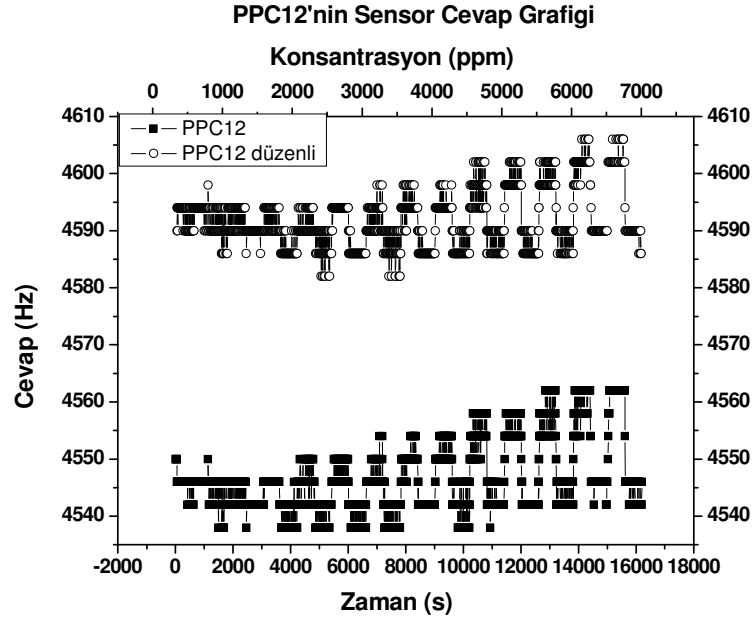


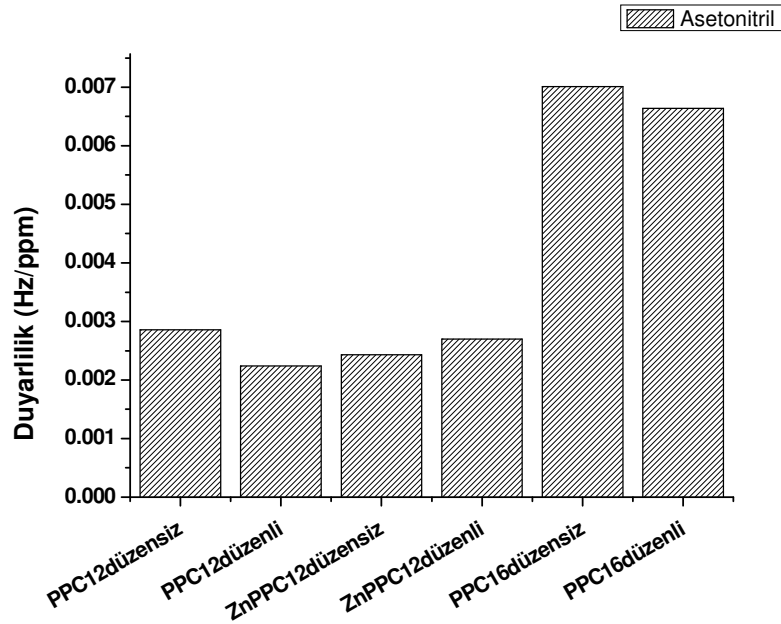
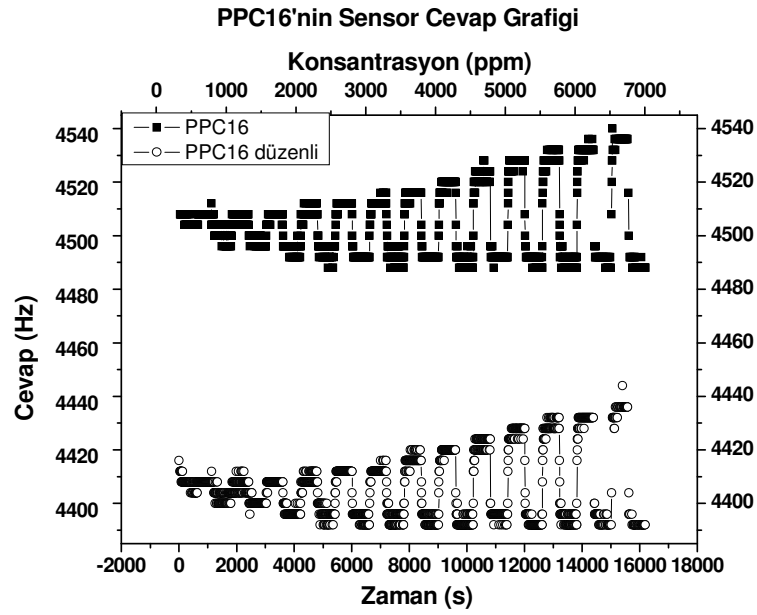
(b)



Şekil 4.15. Toluen gazı ile yapılmış ölçümler ve sonuçlar. (a), (b) ve (c) sırasıyla PPC12, ZnPPC12 ve PPC16 için ölçüm sonuçları ve (d) her sensör için duyarlılık değişim grafiğidir.

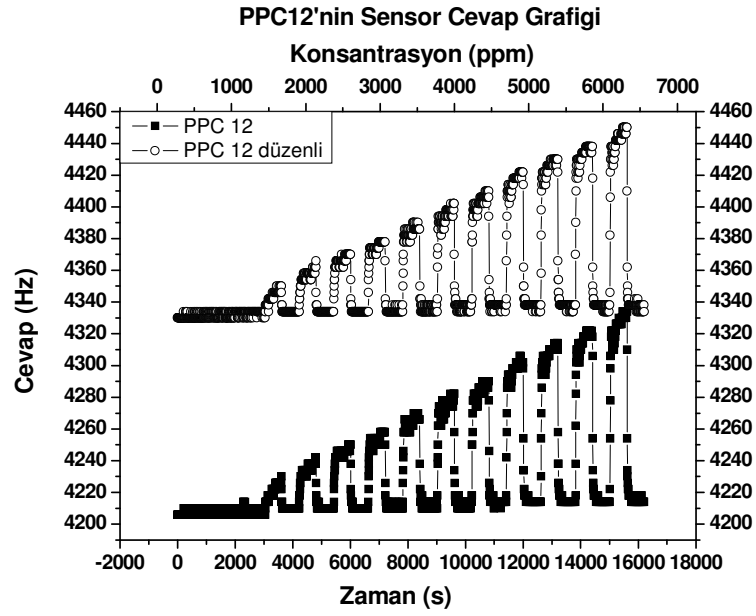
Asetonitril:



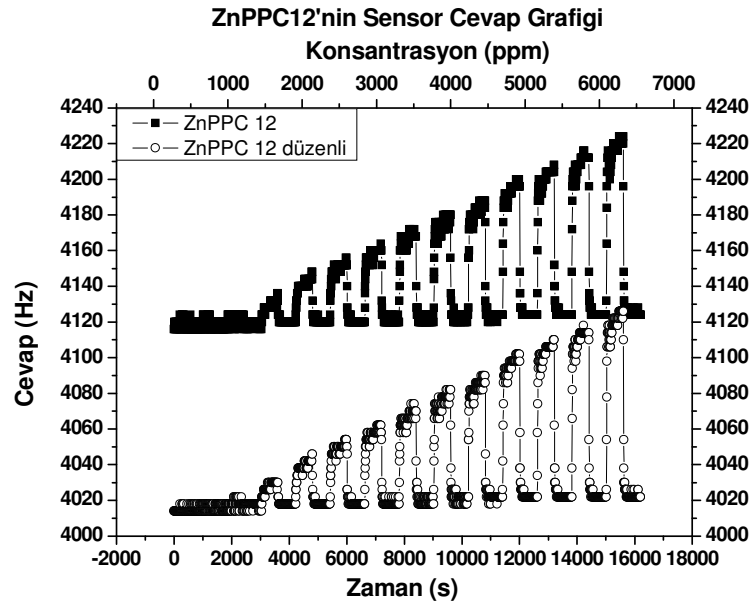


Şekil 4.16. Asetonitril gazı ile yapılmış ölçümler ve sonuçlar. (a), (b) ve (c) sırasıyla PPC12, ZnPPC12 ve PPC16 için ölçüm sonuçları ve (d) her sensör için duyarlılık değişim grafiğidir.

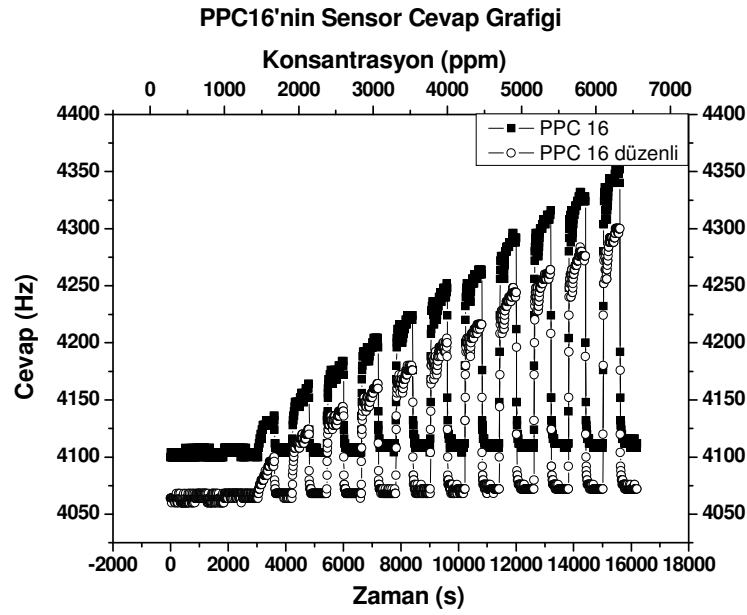
Benzen:



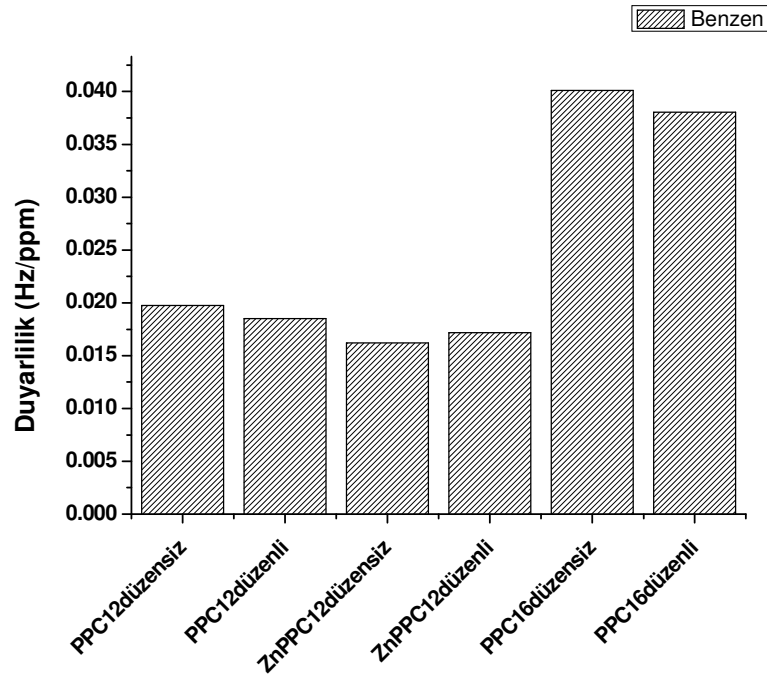
(a)



(b)



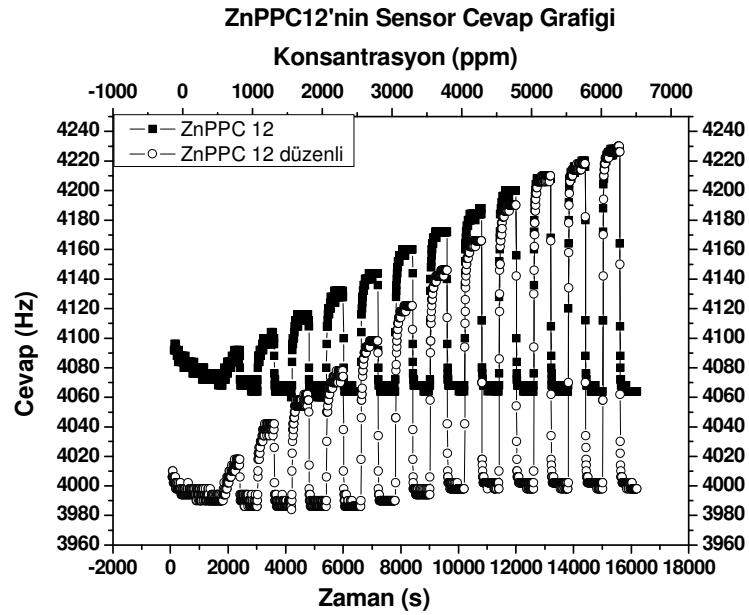
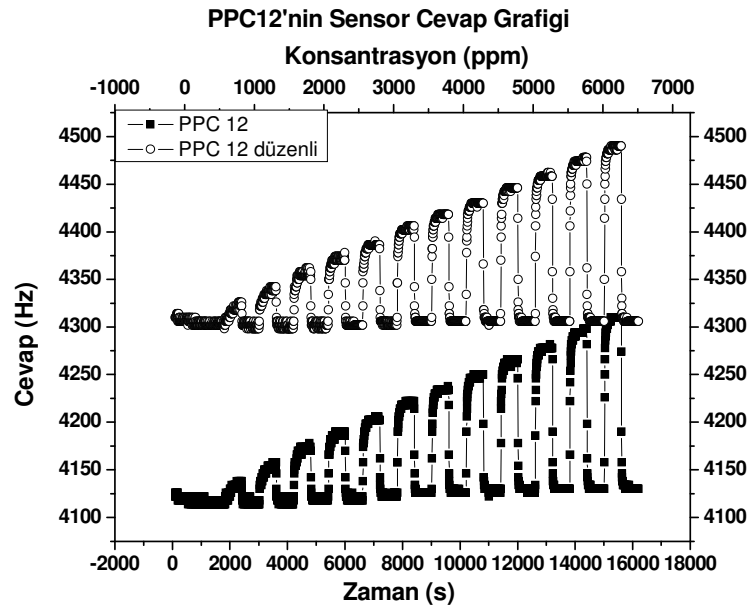
(c)

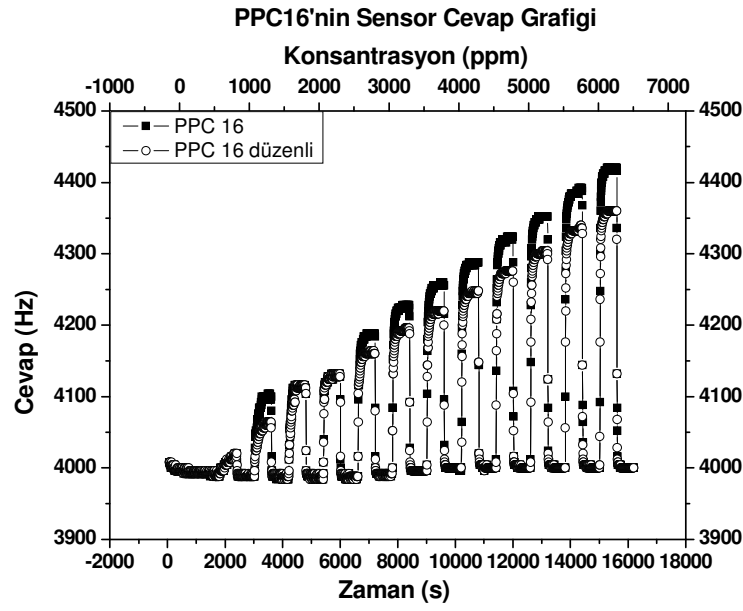


(d)

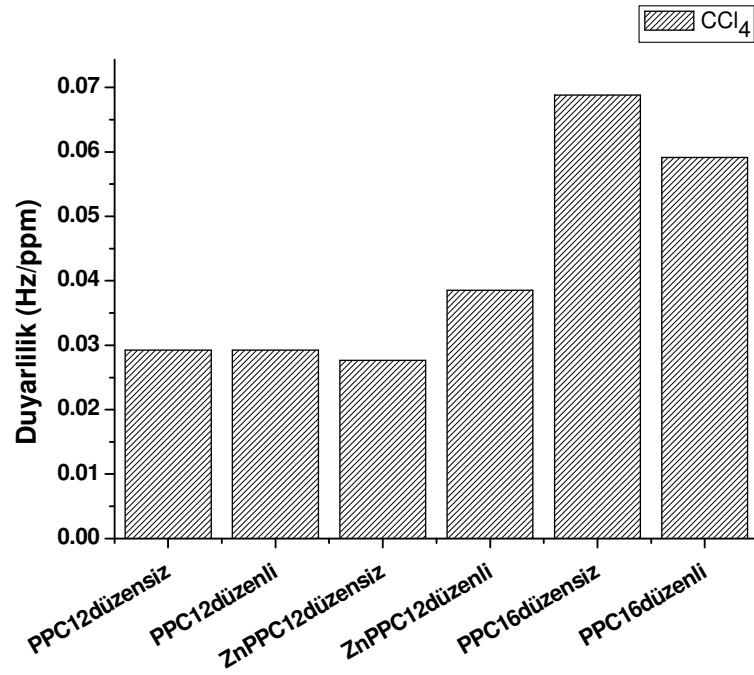
Şekil 4.17. Benzen gazı ile yapılmış ölçümler ve sonuçlar. (a), (b) ve (c) sırasıyla PPC12, ZnPPC12 ve PPC16 için ölçüm sonuçları ve (d) her sensör için duyarlılık değişim grafiğidir.

Karbontetraklorür:





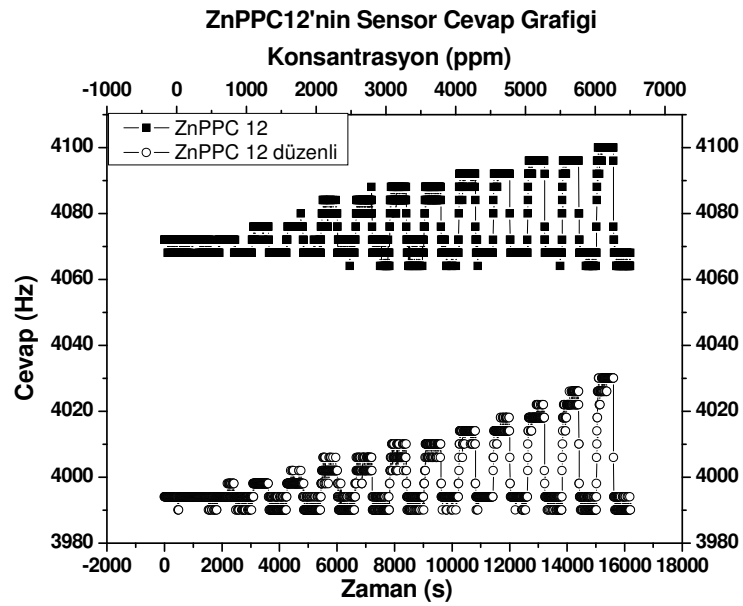
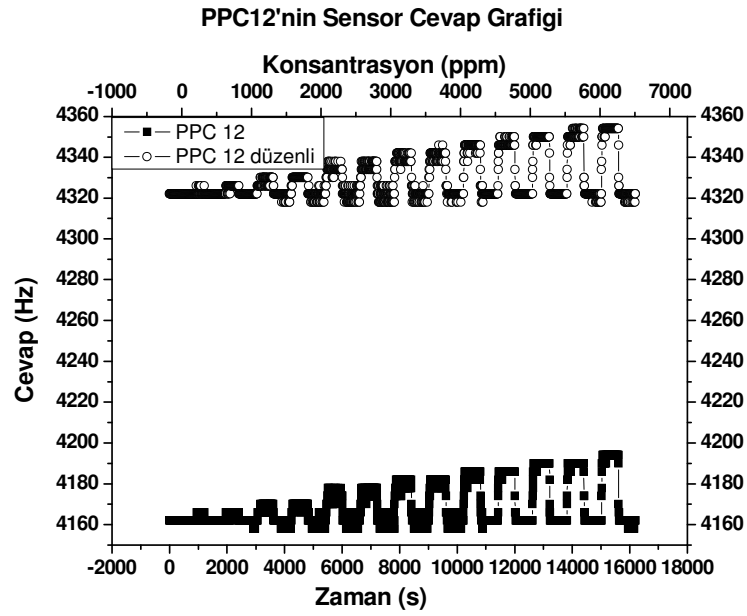
(c)

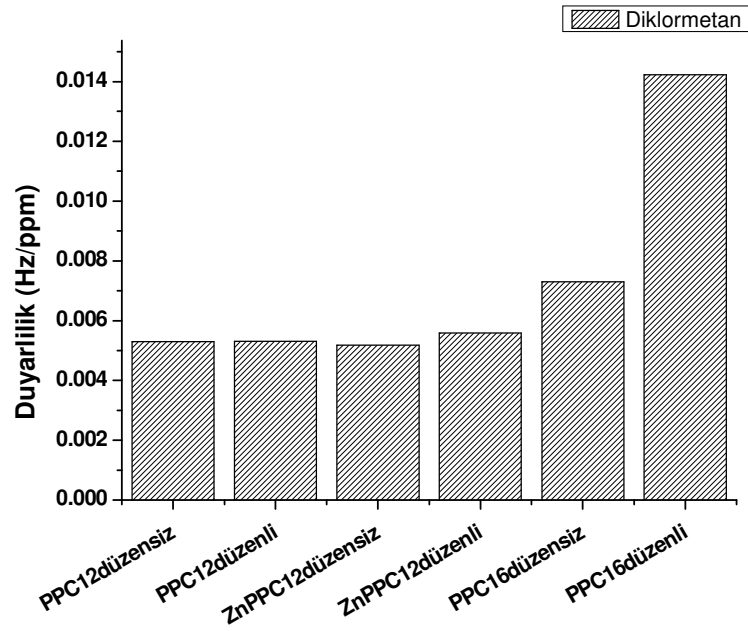
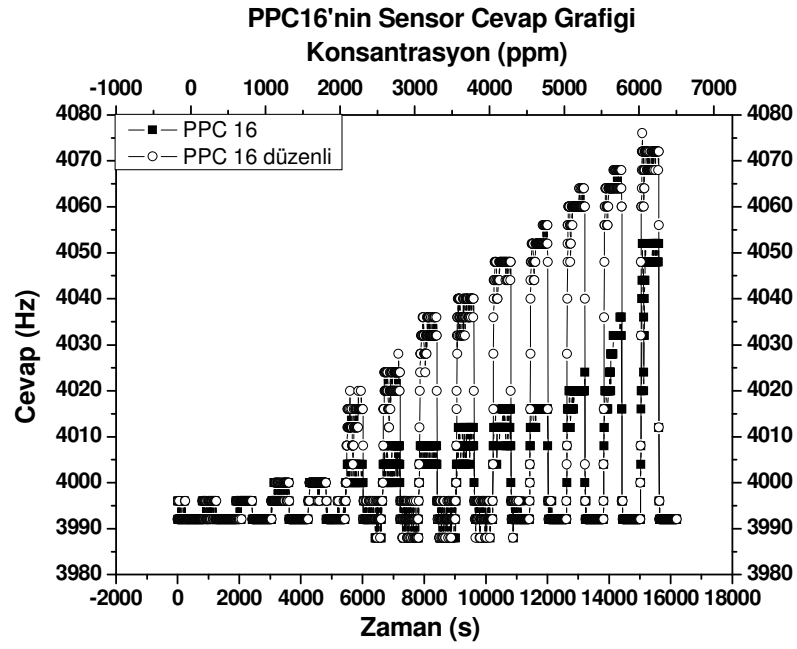


(d)

Şekil 4.18. Karbondotetraklorür gazı ile yapılmış ölçümler ve sonuçlar. (a), (b) ve (c) sırasıyla PPC12, ZnPPC12 ve PPC16 için ölçüm sonuçları ve (d) her sensör için duyarlılık değişim grafiğidir.

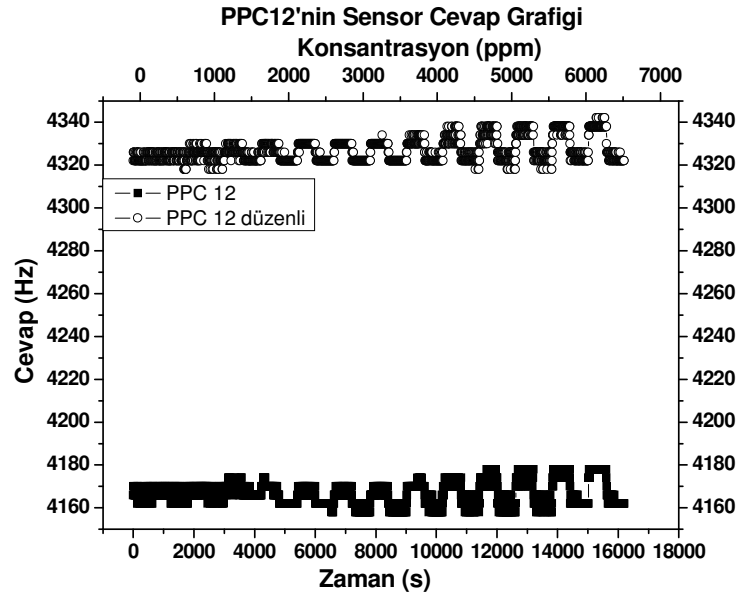
Diklormetan:



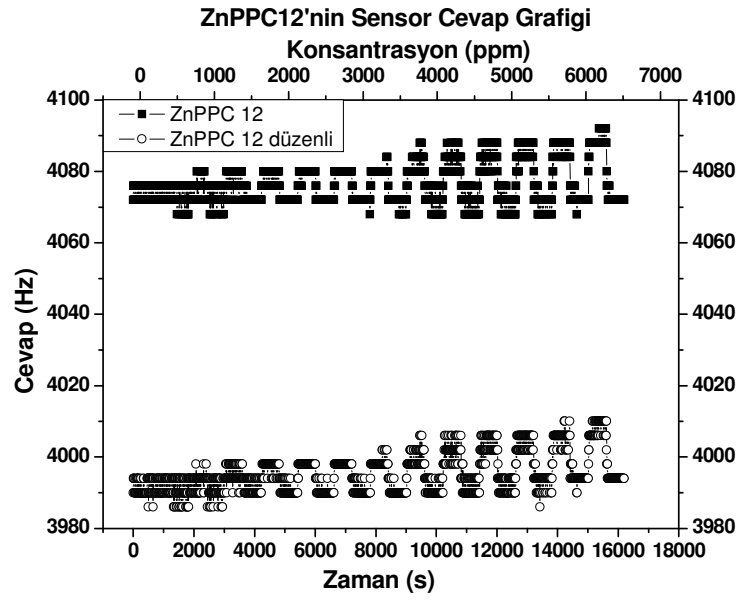


Şekil 4.19. Diklormetan gazı ile yapılmış ölçümler ve sonuçlar. (a), (b) ve (c) sırasıyla PPC12, ZnPPC12 ve PPC16 için ölçüm sonuçları ve (d) her sensör için duyarlılık değişim grafiğidir.

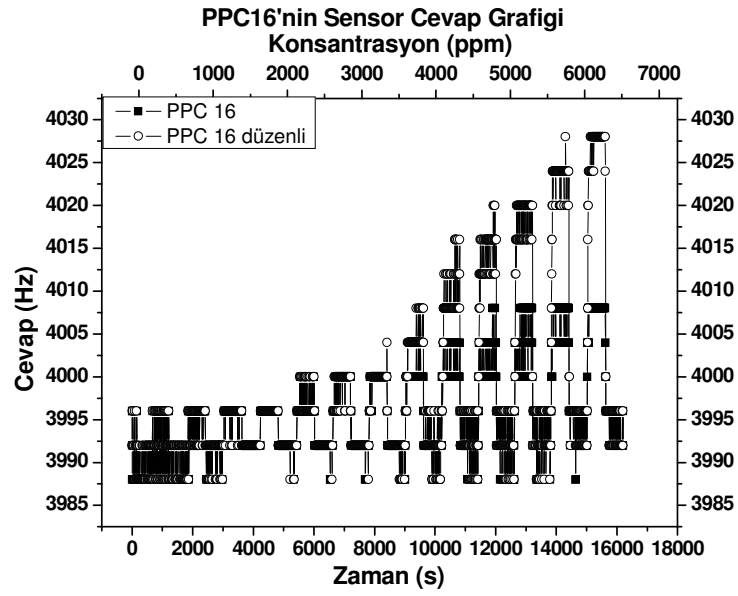
Etanol:



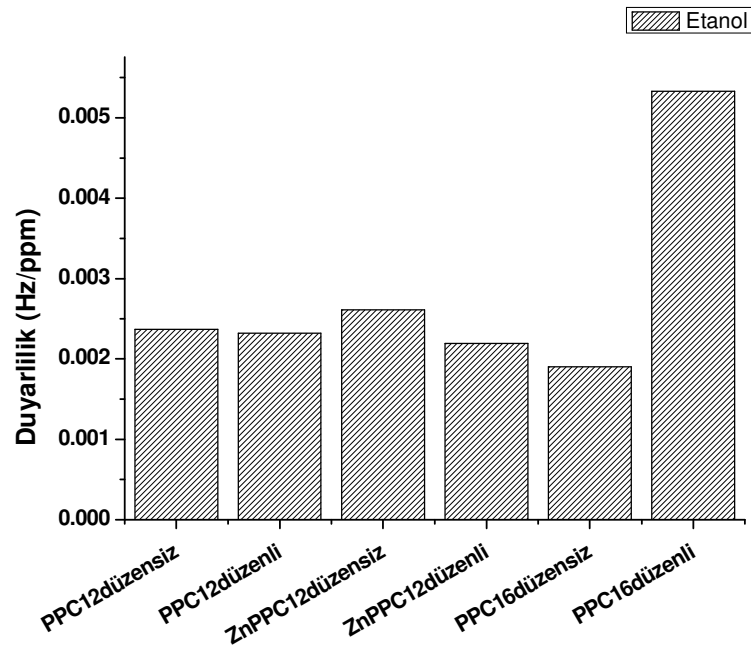
(a)



(b)



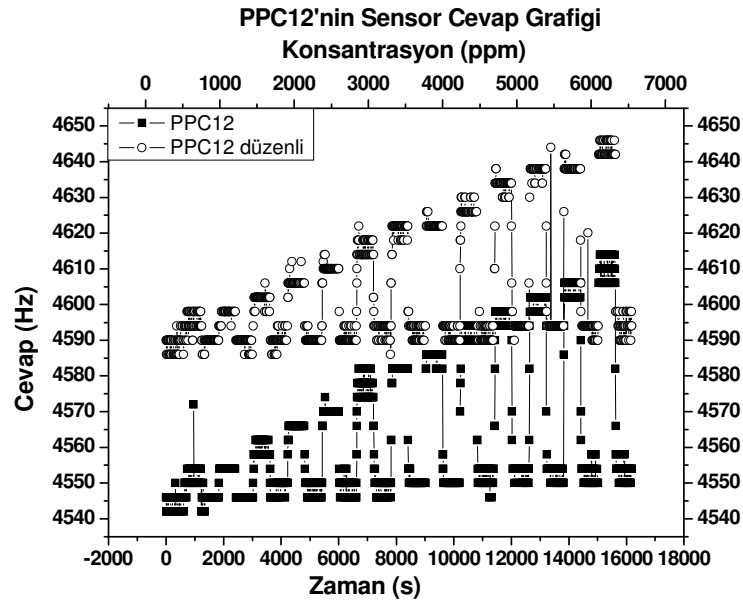
(c)



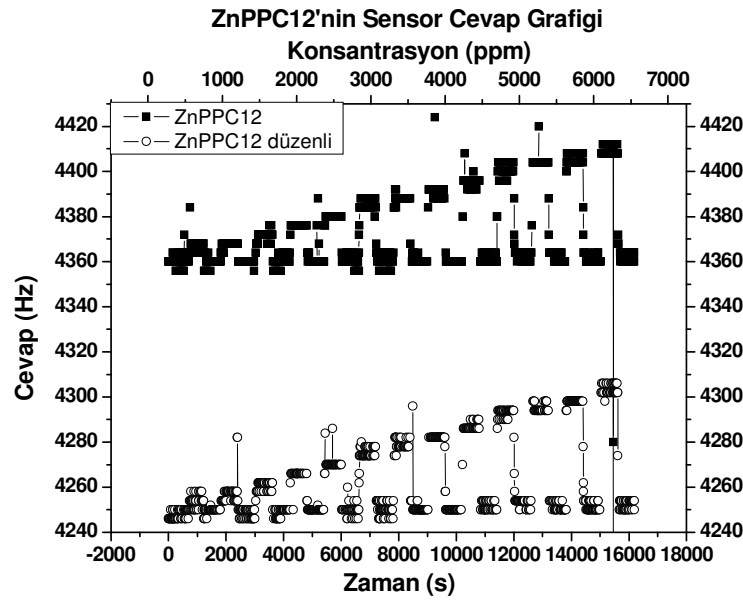
(d)

Şekil 4.20. Etanol gazı ile yapılmış ölçümler ve sonuçlar. (a), (b) ve (c) sırasıyla PPC12, ZnPPC12 ve PPC16 için ölçüm sonuçları ve (d) her sensör için duyarlılık değişim grafiğidir.

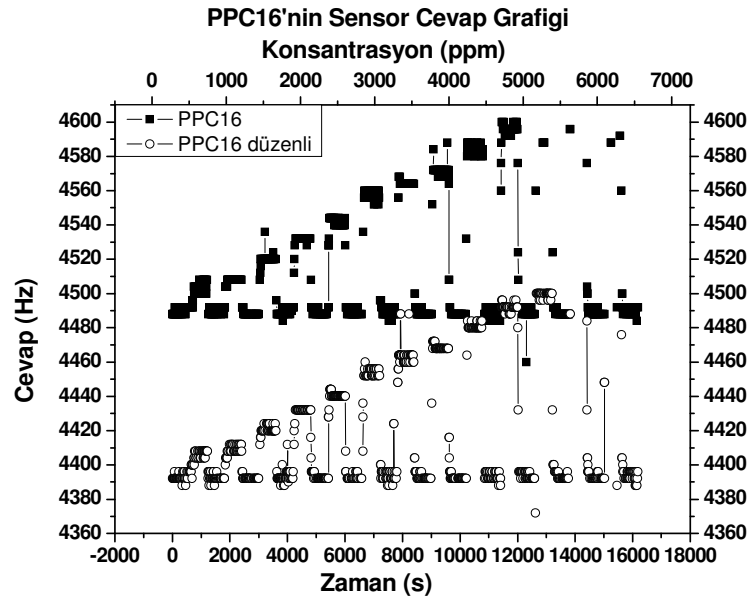
Etilasetat:



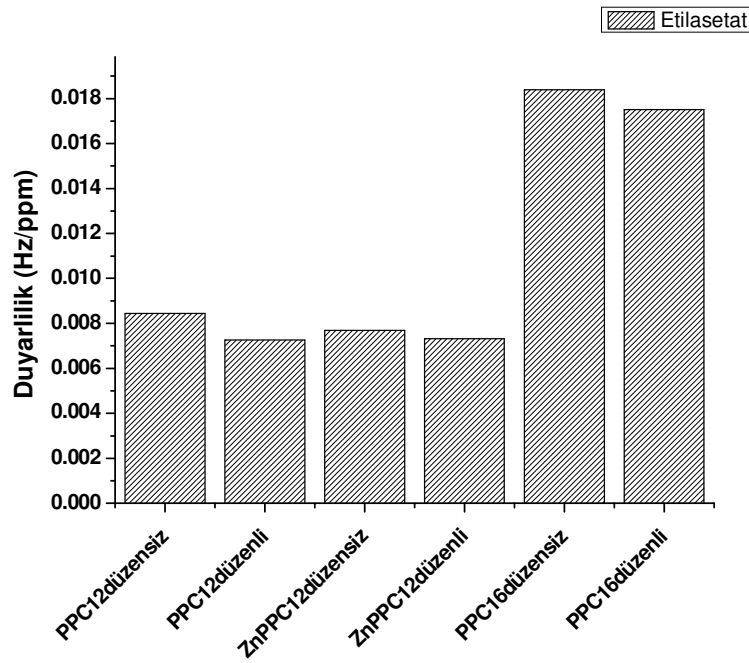
(a)



(b)

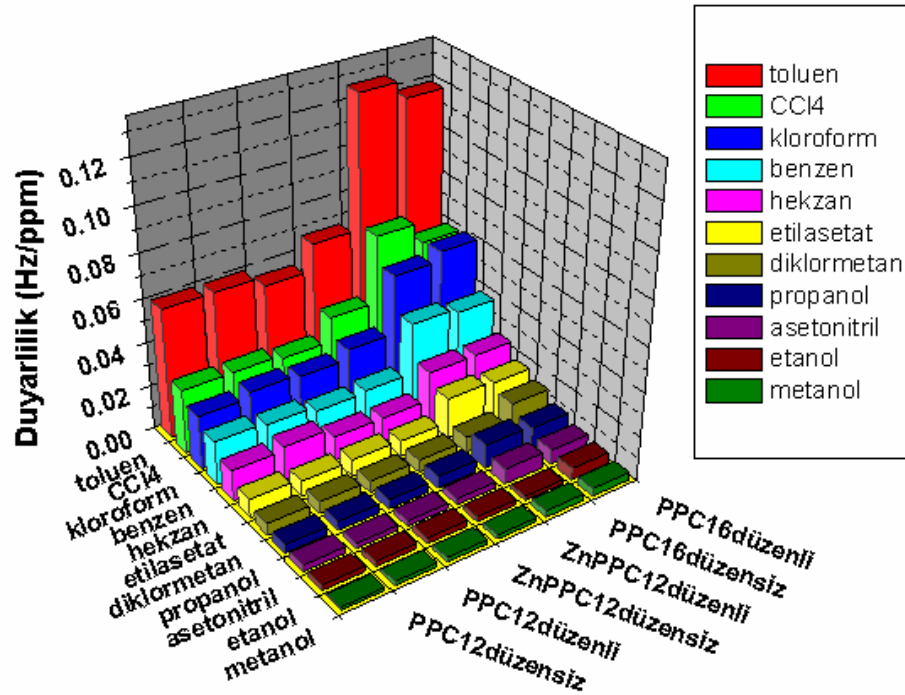


(c)



(d)

Şekil 4.21. Etilasetat gazı ile yapılmış ölçümler ve sonuçlar. (a), (b) ve (c) sırasıyla PPC12, ZnPPC12 ve PPC16 için ölçüm sonuçları ve (d) her sensör için duyarlılık değişim grafiğidir.

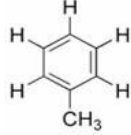
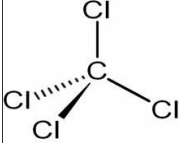
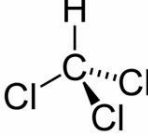
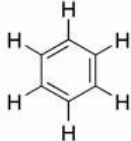
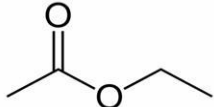
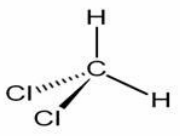
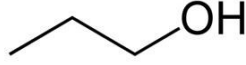
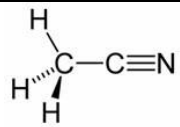
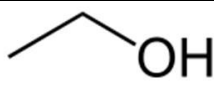
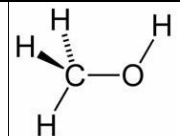


Şekil 4.22. Tüm sensörlerin gazlara karşı duyarlılık grafiği.

Ölçülen gazların duyarlılık değişimi şekil 4.22’de gösterilmiştir. Sensörlerin gazlara karşı verdiği cevaplar ve duyarlılıkları incelendiğinde özellikle tolue, karbontetraklorür ve kloroform gazları için iyi birer algılayıcı madde olarak görev yaptıkları gözükmetedir. Diğer yandan metanol, etanol ve asetonitril gazları için sensör cevapları şekil 4.19, 4.20 ve 4.21’de gözüktüğü gibi çok net oluşmamıştır. Bunun durum kendini duyarlılık değerlerinin de düşük olarak ortaya çıkmasıyla göstermiştir.

Eğer kaplanan maddeler kendi aralarında incelenecek olurlarsa pek çok durumda maddelerin düzensiz ve düzenli halleri arasında algılamda pek fark göze çarpmamaktadır. Bu gözleme ek olarak oluşan duyarlılıklar incelendiğinde genel olarak PPC16’nın daha iyi cevaplar verdiği ortaya çıkmıştır. PPC12 ve ZnPPC12 maddelerinin gazlara karşı algılama hassasiyetleri arasında fazla fark bulunmamaktadır.

Tablo 4.3. Ölçülen gazların molekül yapıları.

GAZLAR	ŞEKİLLER
TOLUEN	
KARBONTETRAKLORÜR	
KLOROFORM	
BENZEN	
HEKZAN	
ETİLASETAT	
DİKLORMETAN	
PROPANOL	
ASETONİTRİL	
ETANOL	
METANOL	

Duyarlılıktaki değişimi daha iyi anlamak amacıyla tablo 4.3'te gazların molekül yapıları verilmiştir. Ayrıca aynı tür olan gazlar aynı renkle ifade edilmiştir. Gazların molekül yapıları ve türleri incelendiğinde aromatik olan toluen ve benzenin daha iyi algılandığı görülmektedir. Bu gazların daha iyi algılanmasının önemli bir sebebi molekül yapılarında bulundurdıkları π bağlarıdır. Bu bağlar PPC12, ZnPPC12 veya PPC16 molekülündeki π bağları ile etkileşmektedirler. Daha sonraki sırada uçucu klorlu bileşikler gelmektedir. Bu sınıftaki gazlarda da moleküldeki klor sayısının azalmasıyla birlikte algılama zayıflamıştır. Alkol sınıfında olan propanol, etanol ve metanol ise en az algılanan gazlardan olmuşlardır. Genel olarak bakıldığında ise klorlu bileşikler haricinde bütün moleküllerde hidrojen sayısı azaldıkça algılanmada da bir azalma olmuştur. Ayrıca PPC16 molekülü diğer iki molekülden daha iyi bir algılama göstermiştir. Bunun sebebi alkil zincirlerinin uzun olmasından kaynaklanan moleküllerin oluşturduğu sütunların arasındaki mesafenin diğer iki moleküle göre daha fazla olması ile açıklanabilir.

Elde edilen bu veriler ışığında gazların bölüşüm fonksiyonları da hesaplanabilir. Eğer gaz moleküllerinin kimyasal potansiyellerinin havada ve absorblandıktan sonra malzemenin içinde değişmediğini kabul edersek aşağıdaki eşitlikleri yazabiliriz.[Scierbaum et al, 1993]

$$\mu_g = \mu_p$$

$$\mu_g^0 + RT \ln \left(\frac{c_g}{c_g^0} \right) = \mu_p^0 + RT \ln \left(\frac{c_b}{c_b^0} \right)$$

Burada;

μ = kimyasal potansiyel,

c_p = algılayıcı malzemedeki gaz molekülü konsantrasyonu,

c_g = ortamdaki gaz molekülü konsantrasyonu,

μ^0 = sabit konsantrasyondaki standart kimyasal potansiyel

Yukarıdaki eşitlik yardımıyla gaz moleküllerinin atmosferde ve malzemenin içindeki sayılarının oranı aşağıdaki şekilde bulunur.

$$K = \frac{c_p}{c_g}$$

$$\Delta G_s^0 = -RT \ln K$$

$$\ln K = -\frac{\Delta H_m^0}{RT} + \frac{\Delta S_m^0}{R} - \frac{\Delta S_e^0}{R} + \frac{\Delta S_e^0 T_b}{RT}$$

$$\log K = 4.4 \frac{T_b}{T} - 4.4 + 0.43 \frac{\Delta S_m^0}{R}$$

Burada;

K = bölüşüm katsayısı,

ΔS_m^0 = entropi,

R= gaz sabiti,

T_b = gazın kaynama sıcaklığı,

T= ölçüm sıcaklığı

Gaz moleküllerinin sayısal oranını veren K parametresinin logaritması ölçülen T_b/T ile doğru orantılı değişmektedir. Bölüşüm parametresi deneysel veriler yardımıyla da hesaplanabilir. Bunun için ölçümlerden elde edilen duyarlılık, kaplanan algılayıcı malzemenin yoğunluğu ve gazların molekül ağırlığı gereklidir. Bu veriler yardımıyla aşağıdaki eşitliği elde etmiş oluruz. [Fietzek et al, 1999]

$$K = 2.24 \cdot 10^{10} \left(1 + \frac{t}{273} \right) \frac{s \cdot r_c}{M_g}$$

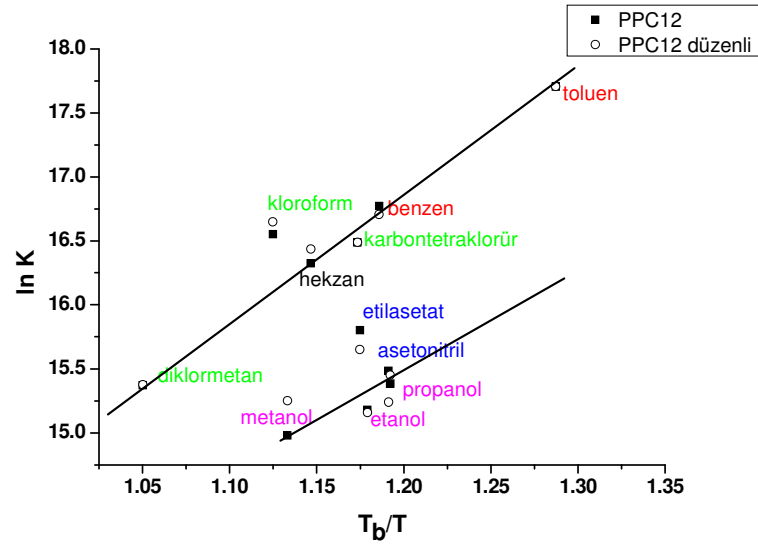
s = duyarlılık

r_c = katman yoğunluğu

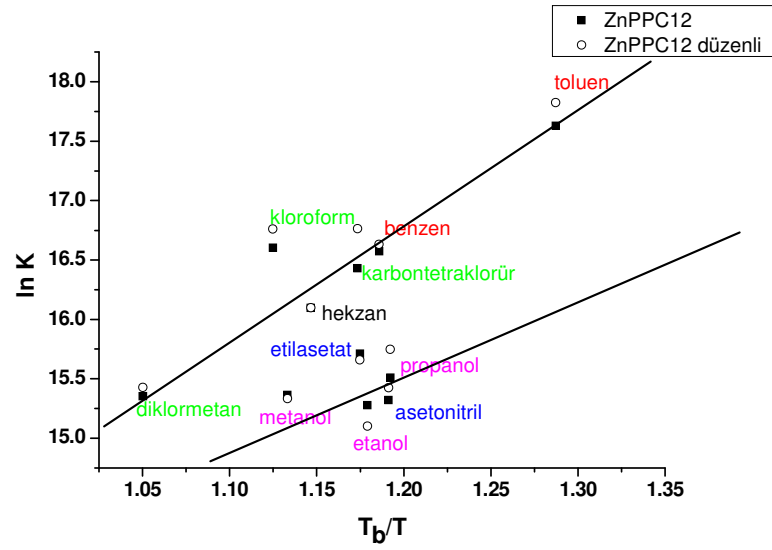
M_g = gazın molekül ağırlığı

t = ölçüm sıcaklığı

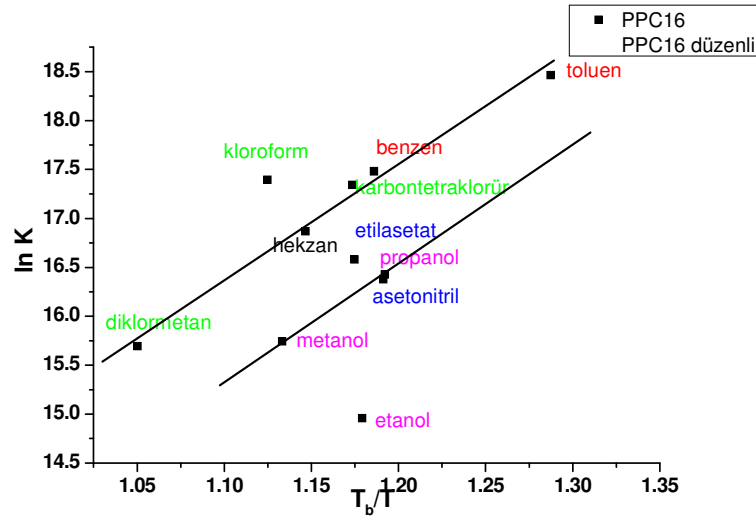
Yukarıdaki eşitlik yardımıyla elde edilen grafikler aşağıda verilmiştir. Bu grafiklerde de görüldüğü gibi gazların eş bölüşüm katsayılarının değişimi doğrusal davranmaktadır.



(a)



(b)



(c)

Şekil 4.23. Bölüşüm katsayısının gazlara göre değişimi. (a), (b) ve (c) sırasıyla PPC12, ZnPPC12 ve PPC16 için sonuçlar.

Grafiklerde de görüldüğü gibi $\ln K$ parametresinin değişimi doğrusal olmuştur. Grafiklerde gazlar iki grup olarak davranmışlardır. Daha iyi algılanan gazlardan aromatikler ve uçucu klorlu bileşikler bir grup oluştururken daha az duyulanlar ikinci bir grup oluşturmuştur. Bunun sebebi teorik hesaplamada da görüldüğü gibi diğer parametrelerin sabit kalmamasındandır. Diğer yandan az algılanan bazı gazlar beklenen değerlerden sapmalar göstermiştir. Gazların az algılanması beraberinde daha büyük hata payı getirmektedir.

KAYNAKLAR

1. Lionel R. Milgrom, The colours of life: an introduction to the chemistry of porphyrins and related compounds, Oxford: Oxford University Press, 1997
2. A. Segade, M. Castella, F. Lo'pez-Calahorra, D. Velasco, Chemical Materials, 17 (2005) 5366-5374
3. G. Gautschi, Piezoelectric sensorics : force, strain, pressure, acceleration and acoustic emission sensors, materials and amplifiers, Berlin ; New York : Springer, 2002
4. P.T. Moseley, J.O.W. Norris, D.E. Williams, Techniques and Mechanisms in Gas sensing, Adam Hilger, Bristol, 1991.
5. R. D. Gould, Coordination Chemistry Reviews, 156 (1996) 237–274
6. K. D. Schierbaum and W. Göpel, Synthetic Metals, 61(1993) 37-45
7. C. Fietzek, K. Bodenhofer, P. Haisch, M. Hees, M. Hanack, S. Steinbrecher, F. Zhou, E. Plies, W. Gopel, Sensors and Actuators B, 57 (1999) 88-98
8. R. Paolesse, C. D. Natale, A. Macagnano, F. Davide, T. Boschi, A. D'Amico, Sensors and Actuators B, 47 (1998) 70-76
9. A. A. Umar, M. M. Salleh, M. Yahaya, Sensors and Actuators B, 101 (2004) 231-235
10. H. Ding, V. Erokin, M. K. Ram, S. Paddeu, L. Valkova, C. Nicolini, Thin Solid Films, 379 (2000) 279-286
11. A. Dunbar, T.H. Richardson, A.J. McNaughton, W. Barford, J. Hutchinson, C.A. Hunter, Colloids And Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects 284: 339-344 Sp. Iss. SI, 2006

12. G. Heppke, F. Schneider, Zeitschrift Für Naturforschung Section A-A Journal of Physical Sciences, 1640-1647 1975
13. M. Bock, EJ. Richter, F. Schneider, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 221-229 1978
14. SL. Srivastava, B. Sarkar, National Academy Science Letters-India, 189-191 1988
15. CHM. Maree, SJ. Roosendaal, TJ. Savenije, REI. Schropp, TJ. Schaafsma, FHPM. Habraken, Journal of Applied Physics, 80 (6): 3381-3389 1996
16. CY. Liu, V. Lynch, AJ. Bard, Chemistry of Materials, 9 (4): 943-949 1997
17. CY. Liu, AJ. Bard, Nature, 418 (6894): 162-164 2002
18. L. Sun, C. Gu, W. Ke, X. Ckao, T. Li, G. HU, J. Sun, Thin Solid Films 210 (1-2): 486-488 1992
19. R. Bonnett, S. Ioannou, A. James, C. Pitt, M. Soe, Journal of Materials Chemistry, 3 (8): 793-799 1993
20. W. Lee, K.Wong , X. Li, Y. Leung, C. Chan, K. Chan, Journal of Materials Chemistry 3 (10): 1031-1035 1993
21. N. Tsuru, M. Kikuchi, H. Kawaguchi, S. Shiratori, Thin Solid Films, 499 (1-2): 380-385 2006
22. www.ksvltd.com/content/index/brochures
23. www.piezomaterials.com
24. www.resonancepub.com/piezoele.htm

25. W. Snow and W. R. Barger, "Phthalocyanine Films in Chemical Sensors", Vol. 5, Ed. C. C. Leznoff and A. B. P. Lever, VCH, New York 1989
26. R. Newnham, "Properties of Materials", Oxford University Press, New York 2005
27. N. Kılınç, "Ftalosiyanınların Empedans Spektroskopisi Yöntemiyle Karakterize Edilmesi", Gebze, 2006
28. N. Esen, "Uçucu Organik Bileşiklerin QCM Sensör Dizisi ile Algılanarak Diskriminant Analiziyle Tanımlanması ve Sınıflandırılması", Ankara, 2004

ÖZGEÇMİŞ

Ali Şems Ahsen 08.03.1981 tarihinde İstanbul’da dünyaya geldi. İlköğrenimini Şair Nedim İlköğretim Okulu’nda tamamladıktan sonra Orta okul ve liseyi İstanbul Lisesi’nde okudu. 1999–2000 eğitim öğretim yılında liseden mezun olduktan sonra aynı yıl Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü’nde eğitimine devam etti. 2003–2004 eğitim öğretim yılında mezun olduktan sonra 2004–2005 eğitim yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fizik Bölümünde yüksek lisansa başladı. Halen bu kurumda araştırma görevlisi olarak çalışmaya devam etmektedir.