TÜBİTAK

Palladyum İçeren Polimer Mikroküre Mikrorezonatörleri Kullanan Hidrojen Gaz Sensörlerinin Geliştirilmesi

Program Kodu: 1001

Proje No: 115F446

Proje Yürütücüsü:

Prof. Dr. Alper KİRAZ

Araştırmacı(lar):

Prof. Dr. Zafer Ziya Öztürk

Dr. Öğr. Üy. Kenan Çiçek

Y.Dışı Danışman:

Prof. Dr. Volkan Ötügen

Bursiyer(ler):

Nima Bavili

Mustafa Eryürek

HAZİRAN 2019

İSTANBUL

ÖNSÖZ

Bu raporda TÜBİTAK tarafından desteklenen 115F446 numaralı “ Palladyum İçeren Polimer Mikroküre Mikrorezonatörleri Kullanan Hidrojen Gaz Sensörlerinin Geliştirilmesi“ başlıklı araştırma projesinden elde edilen sonuçlar açıklanmaktadır.

Bu projede, optik halka mikrorezonatörlerinin ultrayüksek kalite faktörlü modları olan fısıldayan galeri modları kullanılarak yüksek hassasiyette algılama yapabilen optofluidik sensörleri geliştirilmiştir. Fısıldayan galeri modları mikrorezonatörün ve ortamın kırınım indisi ile mikrorezonatörün boyutuna çok hassas bir şekilde bağlıdır. Çalışmalarımızda bu bağlılık kullanılarak etanol ve etilen glikolün su çözeltilerinin kırınım indisi algılaması, ortamın bağıl nem miktarının algılaması, hidrojen gaz algılaması ve alkol buharı algılaması çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Hidrojen gazı ve alkol buharı algılarmalarında optik mikrorezonatörün cam yüzeyi ya palladyum+polimer kaplama ya da polimer fırça kaplaması ile kaplanmıştır. Bu kaplamalar algılaman sonucu morfolojik değişime uğrayan algılama katmanları olarak görev yapmıştır. Projemizden elde ettiğimiz sonuçlar iki doktora tezinin konusunu oluşturmakta ve değişik uluslararası dergi ve konferanslarda sunulmuş olup bir kısım sonuçlar da sunuma hazırlanmaktadır. Elde ettiğimiz sonuçlar, ultrahassas, minyatür ve hazırlanması kolay optofluidik sıvı ve gaz sensörlerinin geliştirilmesini sağlamıştır ve bu tür uygulamaları yaygınlaştıracak niteliktedir.

Projedeki çalışmalar Koç Üniversitesi, Gebze Teknik Üniversitesi ve Iğdır Üniversitesi’ndeki proje ekibi tarafından gerçekleştirilmiştir. Proje ekibi Koç Üniversitesi’nde Prof. Dr. Alper Kiraz, Dr. Mustafa Eryürek ve Nima Bavili, Gebze Tenik Üniversitesi’nde Prof. Dr. Zafer Ziya Öztürk ve İğdır Üniversitesi’nde Yrd. Doç. Dr. Kenan Çiçek ile Southern Methodist University’den yurt dışı danışman Prof. Dr. Volkan Ötügen’den oluşmuştur.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

1 GİRİŞ 1

2 LİTERATÜR ÖZETİ VE PROJENİN AMACI 3

2.1 Hidrojen Gaz Sensörleri 3

2.2 Mikrorezonatörler ve Fısıldayan Galeri Modları 4

2.3 FGM'lerin İnceltilmiş Optik Fiber veya Prizma Bağlaşması Yöntemleriyle Spektroskopik İncelenmesi 5

2.4 Elastik Mikrorezonatörler ile Sensör Çalışmaları 6

3 FİBERLER İLE ETANOL VE ETİLEN GLİKOL ALGILAMA 8

3.1 Giriş 8

3.2 Deneysel Yöntem 9

3.3 WGM'lerin spektral konumları 11

3.4 Deneysel Sonuçlar 13

3.5 Sonuç 16

4 POLİMER MİKRODİSK REZONATÖRLER İLE BAĞIL NEMİN ÖLÇÜLMESİ 17

4.1 Giriş 17

4.2 Deneysel Yöntem 18

4.3 Mikrodisklerin üretilmesi 18

4.4 Deney düzeneği 18

4.5 Spektral kayma mekanizmaları 20

4.6 Deneysel Sonuçlar 21

4.7 Sonuç 25

5 PALADYUM KAPLI OPTİK FİBER REZONATÖRLERİ İLE HİDROJEN ALGILAMA 26

5.1 Giriş 26

5.2 Pd ve Polimer Kaplı OFR Hidrojen Sensör Üretimi ve Düzeneği 28

5.3 Deneysel Sonuçlar 30

5.4 Sonuç 33

6 POLİMER FIRÇA İLE KAPLI OPTİK FİBERLER İLE ALKOL VE NEM ALGILAMA 34

6.1 Giriş 34

6.2 Polimer fırçaların hazırlanması: 35

6.2.1 Tepkime 36

6.2.2 Yöntem 36

6.3 Deneysel Sonuçlar 37

6.3.1 Ethanol algılama 37

6.3.2 Su buharı algılama 38

6.4 Sonuç 39

7 SONUÇ 40

7.1 Projede Elde Edilen Sonuçların İş paketleri İle İlişkilendirilmesi 40

8 KAYNAKÇA 44

ÇİZELGELER LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 3.1. OFR için hesaplanan bulk kırılma indisi ve konsantrasyon hassasiyetleri. 12

Çizelge 3.2. İnceltilmiş fiber ve fiber rezonatör kullanarak elde edilen minimum algılama limitleri. 16

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 3.1. İnceltilmiş fiber (kırmızı) ile uyarılan fiber rezonatörü (mavi). a) Üstten görünüş. b) Yandan görünüş. Fiberden gelen lazer ışığı inceltilmiş kısma geldiği zaman yakınındaki fiber rezonatöre bağlaşmaktadır. Böylelikle azimutal yöndeki modlar uyarılmış olup transmisyon spektrumundan rezonanslar incelenebilmektedir. Siyah oklar lazer ışığının ilerleme yönünü ifade etmektedir. 9

Şekil 3.2. (a) Deneysel çalışmalar sırasında kullanılan düzeneğin şematik gösterimi. (b) Hazne hava ile doldurulduğunda kaydedilen iletim spektrumu (Q-faktörü: 63000, FSR: 4.14 nm) ve (c) Hazne su ile doldurulduğunda kaydedilen iletim spektrumu (Q-faktörü: 13000, FSR: 4.18 nm). 10

Şekil 3.3. (a) Örnek haznesinin fotoğrafı. (b) İnceltilmiş fiberin SEM görüntüsü. Ölçek: 10 μm. En ince bölgenin çapı yaklaşık 3.2 μm olarak ölçülmüştür. (c) İnceltilmiş fiber ve OFR tutucusunun fotoğrafı. 10

Şekil 3.4. Etanol ya da EG çözeltilerinin derişimlerine bağlı olarak beklenen rezonans kaymaları (Δλ). Bu kaymalar, analitik çözümlerden elde edilen formüllere göre hesaplanmıştır. Grafiğin içinde verilen küçük grafikte ise etanol ya da EG derişimlerine göre ortamda meydana gelen kırınım indisi değişimi verilmiştir ($\Delta \boldsymbol{namb}$). 11

Şekil 3.5. Su ile hazırlanan (a) etanol ve (c) etilen glikol solüsyonlarının örnek iletim spektrumları. (b) Etanol ve (d) EG çözeltilerinin derişimlerine bağlı olarak elde edilen rezonans kaymaları. Kesik çizgilerle ifade edilen eğriler analitik hesaplamaları göstermektedir. 13

Şekil 3.6. Zamana bağlı olarak (a) etanol ve (c) EG çözeltilerinin konsantrasyonuna karşılık gelen spektral kaymalar. Spektral kaymaların (b) etanol ve (d) EG çözelti konsantrasyonuna bağlı değişimi. Burada ölçümler üç kez tekrarlanmıştır. Ölçümlerde içi dolu sembollerle gösterilen değerler TM modlarına, içi boş sembollerle gösterilen değerler TE modlarına aittir. 14

Şekil 3.7. (a) Etanol ve (c) EG için gerçekleştirilen histeresis ölçümleri. Benzer konsantrasyon değerlerindeki (b) etanol ve (d) EG çözeltilerin konsantrasyonuna bağlı spektral kayma değişimi. Burada ölçümler üç kez tekrarlanmıştır. Ölçümlerde içi dolu sembollerle

gösterilen değerler TM modlarına, içi boş sembollerle gösterilen değerler TE modlarına aittir. 15

Şekil 4.1. a) Bağıl nem ölçümü deneylerinden kullanılan deneysel düzenek. Kullanılan örnek bir mikrodisk rezonatörün elektron mikroskobu görüntüsü iç şekil olarak gösterilmektedir. b) Mikrodisk rezonatörden elde edilen örnek bir transmisyon spektrumu. Ticari olarak elde edilen nemölçer ile örnek odasında tanımlanan nem değerleri iç şekil olarak gösterilmektedir. 19

Şekil 4.2. (a) Serbest mikrodisk ve (b) katı destek üzerindeki mikrodisk durumları için elde edilen FEM simülasyon sonuçları. Yer değiştirme radyal mesafenin fonksiyonu olarak verilmiştir. 20

Şekil 4.3. 4 değişik sensör kullanılarak gerçekleştirilen bağıl neme göre spektral kayma deneylerinin sonuçları. 21

Şekil 4.4. 4 farklı mikrodisk sensör için elde edilen tepki süresi eğrileri. İnset Sensör 1 için alınan örnek veriyi göstermektedir. 22

Şekil 4.5. Dört farklı mikrodisk sensörü için hesaplanan tepki süreleri. Bağıl nem oranı arttıkça tepki süresi azalır ancak %5 nem oranında satürasyon olur ve 50 s'lik tepki süresi sabitlenir. 23

Şekil 4.6. a) Bağıl nemin tekrar edilen şekilde değiştirildiği deneylerde sensör tekrarlanabilirliğinin gösterimi. b) grafiği aynı sensör 45 gün bekletildikten sonra elde edilmiştir. 24

Şekil 4.7. Sensör 5'in yüksek bağıl nem oranlarındaki tepkisi. İnsette verilen fit eğrisi 3. derece polinom denklemiyle verilmektedir. 25

Şekil 5.1. Hidrojen sensörü için kullanılan OFRnin şeması. 27

Şekil 5.2. (a) Pd kaplaması için hazırlanan OFR'ler. İki yüzün de eşit miktarda kaplanması için ızgaraya benzer bir şekilde hazırlanmıştır. Bir kaplama yapıldıktan sonra bir kaplama da ters yüz edildikten sonra yapılmıştır. Sonuçta elde edilen kaplamanın elektron mikroskobu görüntüsü (b)'de verilmiştir. (b)'nin içindeki sağ üstteki küçük görüntüde ise OFR'nin uzaktan görüntüsü verilmiştir. 28

Şekil 5.3. Hazırlanmış olan bir OFR'nin kesit elektron mikroskobu görüntüsü. Beyaz çizgi 100nm'yi temsil etmektedir. 29

Şekil 5.4. Hidrojen gazı algılaması için kullanılan deney düzeneği. OFR örnek bir gaz odasına yerleştirilmiş ve gaz odasındaki hidrojen derişimi azot ve hidrojen gazları belli oranlarda karıştırılarak ayarlanmıştır. Bu sırada OFR'nin WGM'leri ayarlanabilir lazer yardımıyla takip edilmiştir. 30

Şekil 5.5. Adım şeklinde yapılmış örnek bir deney. Gömme grafik bu sensördeki H_2 derişimine karşılık gelen faz kaymalarını göstermektedir. Yüksek kayma yüksek hassasiyet demektir. 31

Şekil 5.6. Aynı polimer kalınlığında ama farklı Pd kaplama kalınlığına sahip sensörlerin hassasiyet grafikleri. Pd ve polimer kalınlığı elektron mikroskop ile kesit görüntü alınarak ölçülmüştür. 31

Şekil 5.7. Değişen H2 konsantrasyonu altında zaman bağlı spektral kaymaların değişimi. (a) Ölçümlerde herhangi bir lineer düzeltme yapılmadığı durumda ve (b) lineer düzeltme yapıldığı durumda elde edilen spektral kayma değişimleri. 32

Şekil 5.8. (a) Kaplamanın hemen ardından Pd yüzeyinin SEM görüntüsü. (b) 500°C ve (c) 650°C fırında 1 saat süreyle tavlanan Pd kaplı fiber yüzeylerinin SEM görüntüsü. (d) Tavlanmış ve tavlanmamış fiberler kullanılarak H_2 konsantrasyonuna bağlı olarak gözlenen spektral kaymalar. 33

Şekil 6.1. Polimer fırça şematiği 35

Şekil 6.2. Polimer fırça sentezi sırasında meydana gelen kimyasal tepkime 36

Şekil 6.3. Kullanılan deney düzeneği. 37

Şekil 6.4. Konsantrasyona bağlı rezonans kaymaları. Ethanol konsantrasyonu %0.05 aralıklarla %0.1 değerine çıkarılmış ve letim spektrumundaki rezonans kaymaları verilmiştir. 38

Şekil 6.5. Su buharıyla yapılmış olan örnek bir adım nem ölçme deneyi. Bağıl nem oranına bağlı olarak gözlenen spektral kaymalar. 39

ÖZET

Bu proje çerçevesinde, halka optik mikrorezonatörlerini kullanan ultrahassas, değişik optik sensörler geliştirilmiştir. Bu sensörler, sırasıyla sıvıdaki kırınım indisi, ortamdaki nem oranı, hidrojen gazı ve alkol buharının algılanmasına yönelik üretilmiş, karakterize edilmiş ve elde edilen sonuçlar iki doktora tezinin (biri tamamlanmış, biri devam etmekte) konusunu oluşturup uluslararası dergilerde yayınlanmış veya yayınlanmaya hazırlanmaktadır. Optik mikrorezonatörlerin çeperlerine yakın bölgelerde oluşan fısıldayan galeri modları (FGM'ler) bulundukları rezonatörün boyutları veya ortam kırınım indisine duyarlıdırlar ve bu parametrelerdeki değişimler, modlarda değişimlere sebep olur. Geliştirdiğimiz optik sensörlerin çalışma prensibi, bu modların, ortamdaki uyarıcıyla birlikte spektral olarak kaymasının incelenmesine dayalıdır.

Standart tek modlu ve herhangi bir kaplaması olmayan bir optik fiberin optik rezonatör olarak kullanımı ile sıvı kırınım indisi algılaması gösterdik. Bu gösterimde ortamdaki kırınım indisi değişimi, FGM'lerde kaymaya yol açtı ve bu sayede algılama gerçekleştirildi. Bu sensör suda bulunan etanol ve etilen glikol solüsyonlarıyla test edilip, teorik hesaplamalarla karşılaştırılmış ve elde edilen sonuçlar uluslararası bir dergide yayınlanmıştır.

Bir diğer sensör çalışmamızda, SU-8 polimerinden yapılan mikrodisk rezonatörleri, ortamdaki nem oranını yüksek hassasiyetle ölçmek için kullanılmıştır. Tek adımlı UV-fotolitografi ile yapılan bu sensörün hassasiyeti, literatürde bulunan en iyi nem sensörlerin hassasiyetine yakın elde edilmiştir. Bu çalışma sonlandırılmış olup uluslararası bir dergide yayınlanmıştır.

Gösterdiğimiz bir diğer sensör, proje önerisinde önerilen özgün yapıya sahip olup hidrojen gazı algılaması için kullanılmıştır. Bu sensör yapısında paladyum metali ve polimer kaplı optik fiber rezonatör kullanılmıştır. Burada paladyum metali aktif madde olarak hidrojen gazına maruz kaldığı zaman latis genişlemesi gösterir ve FGM'lerde spektral kaymaya sebep olur. Bu çalışmada elde edilen deneysel sonuçlar ile birkaç uluslararası makale hazırlanmaktadır.

Son olarak, hidrofobik polimer fırçaları, alkol buharlarını algılamak için fiber rezonatör üzerine aktif kaplama maddesi olarak önerilmiştir ve çalışmalar devam etmektedir. Polimer fırçalar, uyarıcı alkolün buharına maruz kaldığı zaman şişme gösterip ve benzer şekilde eşikte oluşan FGM'lerde spektral kaymaya sebep olurlar. Geliştirilmekte olan bu sensör ile yapılan ilk deneylerle umut vaat eden iyi sonuçlar elde edilmiştir. Bu çalışmanın ilk sonuçları uluslararası bir konferansta sunulmuştur ve çalışma yayınlanmak üzere hazırlanmaktadır.

Anahtar Kelimeler: Optik sensörler, optik mikrorezonatörler, nem sensörleri, hidrojen sensörleri, fısıldayan galeri modları, paladyum, alkol buharı sensörleri, polimer fırçalar.

ABSTRACT

In this project, we developed ultrasensitive, robust and easy-to-fabricate optical sensors based on optical ring microresonators. These sensors are fabricated and characterized for refractive index, humidity, hydrogen gas, and alcohol vapor sensing and the results obtaind during the course of the project are published or about to be published in international journals, and constitute the Ph.D. theses of two students (one completed, one ongoing). Whispering gallery modes (WGMs) circulating near the rim of ring-shaped microresonators are sensitive to resonator size and refractive index. Changes in these parameters are directly observed as changes in the WGM's. The optical sensors developed in this project employ shifts in the spectral positions of the whispering gallery modes as the highly sensitive sensing mechanism.

We demonstrated the use of a single mode optical fiber without any coating as an optical resonator for liquid refractive index sensing. The sensing mechanism relied on the spectral shifts of WGMs of optical fiber resonators which are excited using a tapered fiber. This sensor was fully characterized using water solutions of ethanol and ethylene glycol and showed good agreement with thoretical predictions. This work has been published in an international journal.

In another work, we showed integrated optical humidity sensors based on chips containing SU-8 polymer microdisks and waveguides fabricated by single-step UV photolithography. The performance of these sensors was tested under a wide range of relative humidity levels (0–50%). Obtained results were comparable to the highest values obtained using microresonators in the literature. This work also has been published in an international journal.

We developed novel optical hydrogen sensors as proposed in our original project proposal. These sensors are based on optical fiber resonators coated with pure amorphous palladium nanofilm. In this work, gas sensing is based on monitoring the spectral shift of WGMs due to diameter changes of the resonator while exposed to hydrogen gas. Apart from sensor fabrication, this method is also suggested for gas – metal interaction studies. This work is currently being prepared for several publications in international journals.

In the final part of this project, we used polymer brushes as an active material for sensing of alcohol vapours. These polymers can show swelling or shrinkage while they are exposed to alcohols in vapour or liquid forms. Initial experiments with these sensors exhibit the targeted operation. We are now gathering systematic data and preparing this work for publication in an international journal.

Keywords: Optical microresonators, optical sensors, whispering gallery modes, hydrogen sensors, palladium, alcohol vapour sensors, polymer brushes.

1 GİRİŞ

Bu projede yüksek kalite faktörlü fısıldayan galeri modlarını (FGM'leri) barındıran optofluidik rezonatör geometrileri kullanılarak gaz ve sıvı ortamların algılaması çalışmaları gösterilmiştir. Kullanılan rezonatör geometrileri optofluidik fiber rezonatörü (OFR) veya polimer mikrodisk olmuştur. Bu rezonatörlerin yüksek kaliteli optik modları olan FGM'lerin ölçülmesi için ya polimerik bir dalgakılavuzu ya da dik geometride bir inceltilmiş fiber kullanılmıştır. Gerçekleştirilen bazı sensör gösterimlerinde polimerik mikrodisk rezonatörü veya OFR yüzey kaplamasız kullanılmıştır. Bazı sensör gösterimlerinde ise OFR'lerin cam yüzeyinin kaplaması değiştirilmiştir. OFR cam yüzeyinin kaplanması için paladyum ve polimer tabakaları, veya sadeca polimer fırça tabakası kullanılmıştır. Bu değişik sensör geometrileri kullanılarak gaz ortamında bağıl nem, etanol ve hidrojen gazı algılamaları gösterilmiştir. Sıvı ortamında ise etanol/su veya ethylene glycol/su karışımlarındaki etanol veya etilen glikol konsantrasyonları belirlenmiştir.

Optofluidik rezonatörlerle sensör uygulamalarında algılama iki sebepten ötürü gerçekleşebilir: 1) Rezonatörün veya dış ortamın kırınımı indisinin dğeişimi, 2) Rezonatörün boyutsal olarak genleşmesi veya küçülmesi. Çalışmalarımızda rezonatörün kırınım indisinin değişimi etkisiyle SU-8 polimerinden yapılmış mikrodisk rezonatörlerde bağıl nem sensörü gösterilmiştir. Bu sensörün çalışması SU-8 polimerinin suyu seven (hygroscopic) özelliğinden kaynaklanmıştır. Ortamın kısınım indisinin değişmesi ile gerçekleştirdiğimiz sensör gösterimlerinde ise OFR'nin içinde bulunduğu ortamın kırınım indisi değiştirilmiş ve bu değişiklik FGM'ler ile algılanmıştır. Paladyum ve polimer kaplı OFR'lerde hidrojen algılaması çalışmalarımız paladyumun hidrojen gazı ile genleşmesine dayanmıştır. Polimer fırça ile etanol ve bağıl nem gaz sensörü çalışmalarımızda ise polimer fırça moleküllerinin yapısal değişiklikleri sensör mekanizması için kullanılmıştır.

Proje kapsamında gerçekleştirdiğimiz tüm deneylerimizde taranabilen bir lazer dalgakılavuzundan gönderilerek FGM'lere bağlaştırılmıştır. Taranabilen lazerin iletim fonksiyonu lazer dalgaboyuna göre çizildiğinde ise FGM'ler iletim çukurları olarak kendilerini göstermiştir. Bu iletim çukurlarının spektral pozisyonunun takibi ile sensör çalışmalarımız gerçekleştirilmiştir.

Bu proje süresince elde edilen sonuçlar mikrodisk ve OFR mikrorezonatör yapılarının gaz ve sıvı algılamada etkinliğini gösterilmiştir. Bu algılama çalışmalarında paladyum ve polimerik kaplamalar kullanılmış ve bağıl nem, etanol ile hidrojen gaz ortamında ve de etanol ile etilen

glikol konsanstrasyonu ise sıvı ortamda ölçülmüştür. Projede elde edilen yeni ve önemli sonuçların özetlendiği iki makale (mikrodisk ile bağıl nem seösörü, OFR ile ehtanol veya etilen glikol konsantrasyonu sensörü çalışmaları) yayınlanmıştır. Hidrojen sensörü çalışmalarının deneysel sonuçları bir makale halen hazırlanmaktadır ve yakın zamanda bir dergiye gönderilecektir. Ayrıca hidrojen sensörü çalışmalarından bir makale daha hazırlanması planlanmaktadır. Plimer fırça çalışmalarından da en az bir makale (bağıl nem veya etanol gaz sensörü konularını içeren) sunulması planlanmaktadır.

Bu proje sonuç raporu projedeki tüm etkinlikleri ve elde edilen sonuçları içermektedir. Raporun aşağıda sıralanan altbaşlıkları ilerleyen bölümlerde detaylandırılmıştır:

a) Literatür özeti ve projenin amacının açıklanması (Bölüm 2),

b) OFR'ler ile sıvı ortamda etanol ve etilen glikol algılama deneylerinin sonuçlarının açıklanması (Bölüm 3),

c) SU-8 polimerinden yapılan mikrodisk mikrorezonatörler ile bağıl nem algılama sonuçlarının açıklanması (Bölüm 4),

d) Paladyum ve polimer tabakalarla kaplı OFR'ler ile hidrojen gazı algılaması sonuçlarının açıklanması (Bölüm 5)

e) Polimer fırça kaplı OFR'ler ile gaz ortamda etanol ve bağıl nem algılama sonuçlarının açıklanması (Bölüm 6)

f) Sonuç (Bölüm 7)

g) Kaynakça (Bölüm 8)

2 LİTERATÜR ÖZETİ VE PROJENİN AMACI

Bu proje önerisinin hedefi elastik polimer malzemelerden üretilen optik mikrorezonatörler ile yeni optik hidrojen sensörlerinin geliştirilmesidir. Bu amaçla mikroküre lerin içine hidrojen algılama aktif malzemesi olan paladyum (Pd) yerleştirilmiştir. Hidrojenin küçük moleküler kütlesi nedeniyle dış ortamdan polimer mikroküre çekirdeğini geçip çekirdekteki Pd'a ulaşması sonucu Pd-PdHx dönüşümü sonucu bir genleşme elde edilmektedir. Bu genleşme polimer mikrorezonatörün elastik yapısı nedeniyle mikrorezonatör morfolojisinin değişmesine yol açmaktadır. Polimer mikrorezonatör morfolojisinin fısıldayan galeri modları (FGM'ler) olarak adlandırılan optik rezonanslar ile çok hassas bir şekilde ölçülmesiyle de hidrojen gazı algılaması gerçekleştirilmektedir. Aşağıdaki bölümlerde mevcut hidrojen gaz sensörü teknolojileri, mikrorezonatörler, ve elastik polimer mikrorezonatörler ile geliştirilen değişik sensör uygulamaları özetlenmektedir. Proje kapsamında ayrıca bağıl nem ve etanol gaz sensörü ile sıvı ortamda etanol ile etilen glikol sensörleri de optik mikrorezonatör platformlarıyla gösterilmiştir.

2.1 Hidrojen Gaz Sensörleri

Yüksek enerji çevrim oranı, toksik olmayan yan ürünleri ve yenilenebilir özelliği nedeniyle hidrojen gazı geleceğin ideal bir enerji kaynağı olarak düşünülmektedir (Christofides and Mandelis, 1990; Hübert et al., 2011). Günümüzde, hidrojen gazı, petrokimya sektöründe, içten yanmalı motorlarda, jet motorlarında, otomobillerde, otobüslerde ve roketlerde yakıt olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, yakıt pili aracılığıyla yüksek verimle elektrik enerjisine dönüşebilen Hidrojen gazı renksiz, kokusuz, boğucu, aşırı derecede yanıcı ve herhangi bir ortamda hacimce % 4 oranında bulunduğunda parlayıcı, bu oranın üzerinde ise patlayıcı özelliğe sahiptir. 570 °C sıcaklıkta kendiliğinden tutuşur (Christofides and Mandelis, 1990; Chtanov and Gal, 2001; Hübert et al., 2011; Hung et al., 2007; Kanungo et al., 2009; Xu et al., 2005). Hidrojen gazı ile çalışmanın temel zorlukları hidrojenin düşük parlayıcı limiti (%4) ve çok küçük moleküler kütlesinden kaynaklanmaktadır. Bunlardan dolayı hidrojenin sızıntısız bir şekilde depolanabilmesi ve hidrojen sızıntılarının çok düşük miktarlarda algılanabilmesi kritik öneme sahiptir.

Bugüne kadar katalitik/termal (Lee et al., 2011), elektrik (Favier et al., 2001), mekanik (Chou et al., 2008), akustik (Dong et al., 2003), elektrokimyasal (Korotcenkov et al., 2009), ve optik (Silva et al., 2012) gibi değişik teknolojiler kullanılarak hidrojen sensör uygulamaları geliştirilmiştir. T. Hübert et al. tarafından 2011 yılında yayınlanan (Hübert et al., 2011) numaralı

referans makalesinde günümüzde kullanılan hidrojen algılama teknolojileri geniş bir şekilde irdelenmiştir. Bu teknolojilerin arasında optik teknolojiler yüksek hassasiyetli, taşınabilir ve ucuz sensörlerin geliştirilmesine sebep oldukları için önemli bir yer tutar. İlk optik hidrojen sensörü Pd kaplamalı bir optik fiberin uzunluğunun interferometrik ölçümüne dayalı olarak 1984 yılında geliştirilmiştir (Butler, 1984). Bu çalışmayı daha sonra yansıma spektroskopisi (Maciak and Opilski, 2007), yansıma miktarı (Bévenot et al., 2000), yüzey plazmon rezonansları (Bévenot et al., 2002), veya Pd kaplamalı inceltilmiş fiberler (Sirbuly et al., 2008; Villatoro and Monzón-Hernández, 2005) gibi değişik yaklaşımlar kullanan hidrojen sensör gösterimleri takip etmiştir. 2015 yılının Pd kaplamalı polimer mikrodisk rezonatörleri kullanan hidrojen sensör gösterimini literatürde ilk defa araştırma grubumuz tarafından gösterilmiştir (Eryürek et al., 2015a). Yalıtkan üzerinde silikon (silicon-on-insulator (SOI)) halka rezonatörleri (Yebo et al., 2009) de daha önce hidrojen algılamada kullanılmıştır. Bu deneylerde hidrojen gazı algılaması katalitik yanma sonucu oluşan sıcaklık artışının neden olduğu halka rezonatörlerin FGM'lerindeki spektral kayma yardımıyla ölçülmüştür. Pd kaplamalı silika fiber düğümleri (Xi et al., 2015) de hidrojen algılanmasında kullanılmıştır. Bu sensörde ortamdaki hidrojen gazı silika fiber düğümlerin rezonans dalgaboylarının spektral konumunu ve bu konumdaki absorptiyon miktarının değişimiyle algılanmaktadır. SOI halka rezonatörleri ve silika fiber düğümleri kullanan çalışmalarda %0.7 değerinden düşük hidrojen konsantrasyonlarının algılanması gerçekleştirilememiştir. Dik kovuk lazerleri (vertical cavity lasers) de mikrorezonatör temelli hidrojen algılama gösterimlerinde kullanılmıştır (Griffin et al., 2012). Bu çalışmalarda hidrojen algılaması bir Pd tabakanın kompleks kırınım indisinin değişiminin sonucu lazer ışımasında gözlenen spektral kaymayla gerçekleştirilmiştir.

2.2 Mikrorezonatörler ve Fısıldayan Galeri Modları

Halka mikrorezonatörleri ışığı, FGM'ler olarak bilinen optik rezonanslarında hapsederler (Foreman et al., 2015). Mikrokürelerin pürüzsüz yüzeyleri ve sahip oldukları küresel simetri sayesinde tümüyle içten yansıma (total internal reflection) prensibiyle hapsolan FGM'ler mikrokürenin dışına sızıntısı çok az olan, spektral olarak çok keskin rezonanslardır. FGM'lerde ışık küçük hacimlerde göreceli olarak uzun süreler saklanabildiği için mikroküreler içerisinde yüksek ışık şiddetlerine kolayca erişilebilir. Bu sayede mikroküreler ile değişik doğrusal olmayan optik uygulamaları (lazerler, Raman saçılması ve optik parametrik osilasyon gibi) geliştirilebilir. Öte yandan spektral olarak çok keskin FGM'ler sayesinde mikroküreler ortamın/mikrorezonatörün kırınım indisi ve mikrorezonatörün fiziksel yapısı (boyutlar, yarıçap vb.) gibi morfolojik parametrelerin çok hassas göstergeleri olarak davranırlar. Bu

özelliklerinden dolayı mikroküre mikrorezonatörler biyolojik/kimyasal sensör (kırınım endeksi temelli etiketsiz (label-free) sensörler gibi) (Vollmer et al., 2002) ve fotonik basınç sensörü (Manzo et al., 2012) gibi uygulamalarda kullanılmaktadır.

FGM'lerin kalite faktörü $\lambda/\Delta\lambda$ ifadesiyle verilir. Bu ifadede λ rezonansın dalgaboyunu $\Delta\lambda$ ise spektral genişliğini ifade eder. Yarıçapı 100 μm mertebesinde veya daha büyük olan, iç kırınım indisinin dış kırınım indisine oranı yeterince büyük olan ($n_{küre}/n_{ortam}>1.1$), malzeme soğurumunun ihmal edilebildiği uygun dalgaboyunda uyarılan, ve yüzey pürüzlülüğü olmayan mikroküreler ile 106'nın üzerinde kalite faktörlerinin gözlenmesi mümkündür (Righini et al., 2011; Serpengüzel et al., 1992; Vollmer et al., 2002). Kalite faktörü ile morfolojik yapı arasındaki $\Delta\lambda/\lambda=\Delta R/R$ bağıntısı kullanıldığında bu yüksek kalite faktörü 0.1 nm mertebesindeki yarıçap değişimlerinin (ΔR) FGM'lerin spektral konumu ile gözlenebileceği anlamına gelir. Atomik seviyedeki bu yüksek hassasiyet proje önerimizin temel çıkış noktasını oluşturmaktadır. Bu projedeki çalışmalarda polimer mikrokürelerin morfolojik yapısındaki değişiklikler ile hidrojen algılaması yapılacağı için, çok düşük hidrojen gaz yoğunluklarının (<100 ppm) mikroküreler ile ölçülmesi beklenmektedir.

2.3 FGM'lerin İnceltilmiş Optik Fiber veya Prizma Bağlaşması Yöntemleriyle Spektroskopik İncelenmesi

İnceltilmiş optik fiber (Armani et al., 2003; Birks and Li, 1992; Jonáš et al., 2012) yöntemi FGM'lerin spektroskopik incelenmesinde sıkça kullanılmaktadır. İnceltilmiş optik fiber yöntemi ile azimutal dejenerasyona sahip FGM'lerden yalnızca iki tanesinin (saat yönünde ve saat yönünü tersi yönde ilerleyen) seçili bir şekilde uyarılması mümkün olmaktadır (Knight et al., 1997; Yorulmaz et al., 2009). Bu yöntemde mikroküreye bağlaştırılan lazerin transmisyonu dalgaboyuna bağlı olarak ölçüldüğünde FGM'ler transmisyon çukurları olarak ortaya çıkar.

İnceltilmiş optik fiber spektroskopisi yönteminde sıradan bir optik fiberin 125 μm olan dış çapı ısıt-çek prensibiyle 1-2 μm veya daha düşük seviyelere inceltilir. Bu sayede fiber içinde taşınan optik modun inceltilen bölgede dışarıya taşması sağlanır, ve bu bölge optik bağlaşma için çok uygun bir hale gelir. Mikroküre mikrorezonatörün kontrollü bir şekilde inceltilmiş fiber bölgesine yaklaştırılmasıyla kritik bağlaşma mesafesinde inceltilmiş fiber ile mikroküre arasında optimum bağlaşma sağlanır (Armani et al., 2003). Bu tür çalışmalarda kritik bağlaşma mesafesinde çalışılabileceği gibi inceltilmiş optik fiberin mikroküre mikrorezonatöre temas ettiği şekilde de çalışmak mümkündür (Jonáš et al., 2012; Manzo et al., 2012). Daha önce inceltilmiş optik fiberler mikroküre (Manzo et al., 2012), mikrotoroid (Armani et al., 2003), ve fotonik kristal

kusur kavitesi (Srinivasan et al., 2004) gibi çeşitli mikrorezonatörlerin spektroskopik incelemelerinde kullanılmıştır.

2.4 Elastik Mikrorezonatörler ile Sensör Çalışmaları

Polimer mikrohalka ve mikrodisk mikrorezonatörler elastik yapıları nedeniyle dış etkenler sonucu morfolojik yapılarını kolayca değiştirebilirler. Bu değişim FGM'lerin mikrorezonatör morfolojisine olan yüksek hassasiyetiyle birleştirildiğinde sensör uygulamaları için ideal bir platform elde edilmiş olur. Elastik mikrorezonatörler daha önce gerinim (strain) algılaması (Bhola et al., 2005), fotoakustik mikroskopi için ultrasonik algılama (Li et al., 2014), optomekanik olarak taranabilen lazer ışımasının elde edilmesi (Flatae et al., 2015) ve fotonik basınç sensörü (Manzo et al., 2012) gibi uygulamalarda kullanılmıştır. Benzer şekilde, araştırma grubumuzda son yılda gerçekleştirdiğimiz bir çalışmada paladyum kaplamalı elastik mikrodisk mikrorezonatörü kullanılarak hidrojen algılaması gösterilmiştir (Eryürek et al., 2015a). 109T734 numaralı TÜBİTAK projesinin kapsamında gerçekleştirilen bu gösterimde ortamdaki hidrojen, Pd tabakanın genişlemesine neden olur. Bu genişleme de alttaki polimer mikrodiskin genişlemesine ve dolayısıyla mikrodisk FGM'lerinin spektral kaymasına sebep olur. Gerçekleştirdiğimiz bu gösterimde %0.3'lük hidrojen yoğunluklarının ölçülmesine karşın bazı temel problemlerin önüne geçilememiştir. Bu temel problemlerden birincisi sensörün tekrar edilebilirliğidir. Pd tabaka ile polimer mikrorezonatör arasında kovalen bir bağ kurulmadığından hidrojen algılama döngüleri sonucu paladyum tabakanın mikrorezonatörden koptuğu gözlenmiştir. Dolayısıyla sensör performansı ardaşık döngülerde kötüleşmiştir. Ayrıca polimer mikrodisk rezonatörlerde FGM'lerin kalite faktörlerinin 103 mertebesinde olduğu gözlenmiştir. Fotolitografi yönteminin mikrodisk yüzey pürüzlülüğüne getirdiği sınırlamalardan dolayı bu kalite faktörü daha yüksek seviyelere taşınamamış bu da algılanabilen en düşük hidrojen konsantrasyonunun %0.3'den daha düşük olamamasına neden olmuştur. Bu proje önerisinde kullanılan polimer kaplı mikrorezonatörler ve inceltilmiş fiber ya da prizma bağlaşması ile daha önce polimer mikrodisk mikrorezonatörler ile yapılan çalışmalarda karşılaştığımız zorlukların önüne geçilmesi planlanmaktadır. Halka rezonatörlerinin kolay üretimi ve pürüzsüz yüzeyleri yüksek kalite faktörlerinin ($>10^6$) kolayca gözlenmesine neden olacaktır. Ayrıca Pd tabaka, mikrokürenin içinde saklanacağı için mikrorezonatörden paladyum tabakanın kopma tehlikesi olmayacaktır. Bunun sonucu olarak daha yüksek tekrar edilebilirlik miktarları elde edilebilecektir.

Bu projede gösterilecek hidrojen sensörlerinin başarılı çalışması hidrojen gazının PDMS mikroküre yapısının içine kolayca yayınımını gerektirecektir. Düşük moleküler kütlesi nedeniyle

hidrojen gazının PDMS polimerinin içine kolayca geçebildiği bilinmektedir. Hidrojen gazının PDMS içindeki diffüzivitesi benzer gazlar ile karşılaştırıldığında en yüksek değer olan $140x10^{-6}$ cm^2/s olarak ölçülmüştür (Merkel et al., 2000). Bu değer suda iyi çözünen boya moleküllerinin diffuzyon sabitleri olan $2\text{-}5x10^{-6}$ cm^2/s (Gendron et al., 2008) değerinden yaklaşık 50 kat daha yüksek olup çok yüksek bir diffüziviteyi ifade eder.

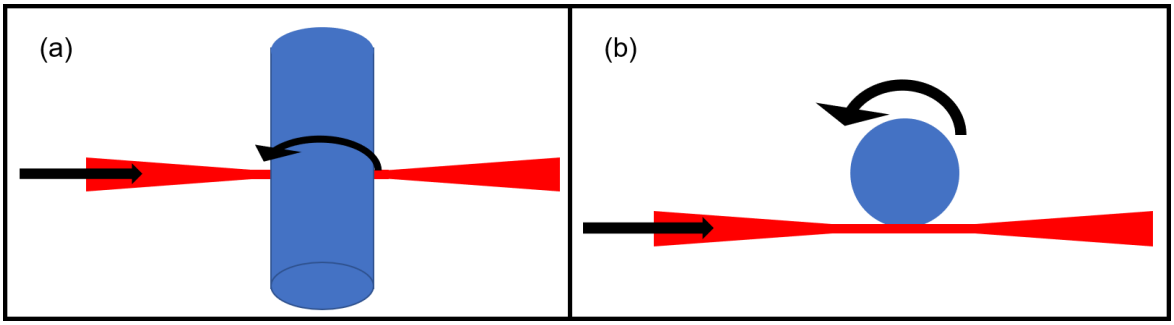
3 FİBERLER İLE ETANOL VE ETİLEN GLİKOL ALGILAMA

3.1 Giriş

Projemiz kapsamında mikrorezonatör kullanılarak hidrojen algılama deneylerine geçmeden önce ilk adım olarak optik fiberin azimutal optik modları kullanılarak su/etanol ve su/etilen glikol (EG) çözeltilerinin kırınım indisi ölçümü yapılmıştır. Optik fiberin azimutal modlarının inceltilmiş fiber ile uyarılması mikroküre rezonatöre nazaran daha kolaydır, çünkü optik fiberin ekseni boyunca ötelenme simetrisi bulunmaktadır. Ancak optik fiber silindir yapısı ile mikroküre ile benzer kalite faktörlerine sahip olabilmektedir (Sumetsky et al., 2011; Vahala, 2003). Ref. (Sumetsky et al., 2011)'de optik fiber halka rezonatörlerinden 10^6'nın üzerinde kalite faktörü gözlendiği gösterilmiştir. Optofluidik halka rezonatörü gibi diğer tip halka rezonatörlerinin de 10^6'nın üzerinde kalite faktörü gösterdiği ve biyolojik ve kimyasal algılama için tercih edildiği bilinmektedir (Sun and Fan, 2011). Genel olarak halka rezonatörlerin kalite faktörlerini belirleyen en önemli unsur yüzey pürüzlülüğüdür (dalgaboyunun malzeme soğurumunun çok az olduğu bölgede seçildiği düşünüldüğünde). Bu pürüzlülük giderildiği taktirde mikrotoroid yapılarda görülen 10^8'lik kalite faktörlerinin ulaşılması düşünülebilir (Sun and Fan, 2011). İkinci olarak dış ortamın kırınım indisi ölçümü, herhangi bir kaplamaya ihtiyaç duymadan yapılabilmektedir. Bu iki sebeple optik fiber ile kırınım indisi ölçümü deneyleri, bu projede öngörülen hidrojen algılama deneyleri için bir ilk adım olarak görülmüştür. Kırınım indisi deneyleri sonucunda elde edilen ölçümler Sensors and Actuators A: Physical dergisinde yayınlanmıştır (Eryürek et al., 2017).

Projemizde ileriki dönemki çalışmalarda, çalışma kolaylığı ve yüksek kalite faktörleri nedeniyle, öncelikle fiber rezonatörlerin kullanılması kararlaştırılmıştır. Ancak ileriki dönemlerde mikroküre rezonatörlerle de çalışmalar yürütülecektir. Fiber rezonatörler için geliştirilecek Pd ve polimer kaplama yöntemleri mikroküre rezonatörler için de kullanılabilecektir. Mikrokürelerin polimer kaplaması üzerine literatürdeki güncel bir çalışma (Gardner et al., 2017)'de bulunmaktadır.

Optik fiberlerin azimutal yöndeki optik modları (bakınız Şekil 3.1) kullanılarak ortamın kırınım indisi ölçülebilmektedir (Boleininger et al., 2010). Ortamın kırınım indisini değiştirmek için kırınım indisleri farklı ve birbirine karışabilen iki sıvı (su/etanol ile su/EG) seçilmiştir. Optik fiberin azimutal çeperinde ilerleyen optik modlar dış çevreye taşmaktadır (evanescent tail). Bu taşma sebebiyle optik modların rezonans şartları dış çevrenin kırınım indisine bağlı hale gelmektedir.



Şekil 3.1. İnceltilmiş fiber (kırmızı) ile uyarılan fiber rezonatörü (mavi). a) Üstten görünüş. b) Yandan görünüş. Fiberden gelen lazer ışığı inceltilmiş kısma geldiği zaman yakınındaki fiber rezonatöre bağlaşmaktadır. Böylelikle azimutal yöndeki modlar uyarılmış olup transmisyon spektrumundan rezonanslar incelenebilmektedir. Siyah oklar lazer ışığının ilerleme yönünü ifade etmektedir.

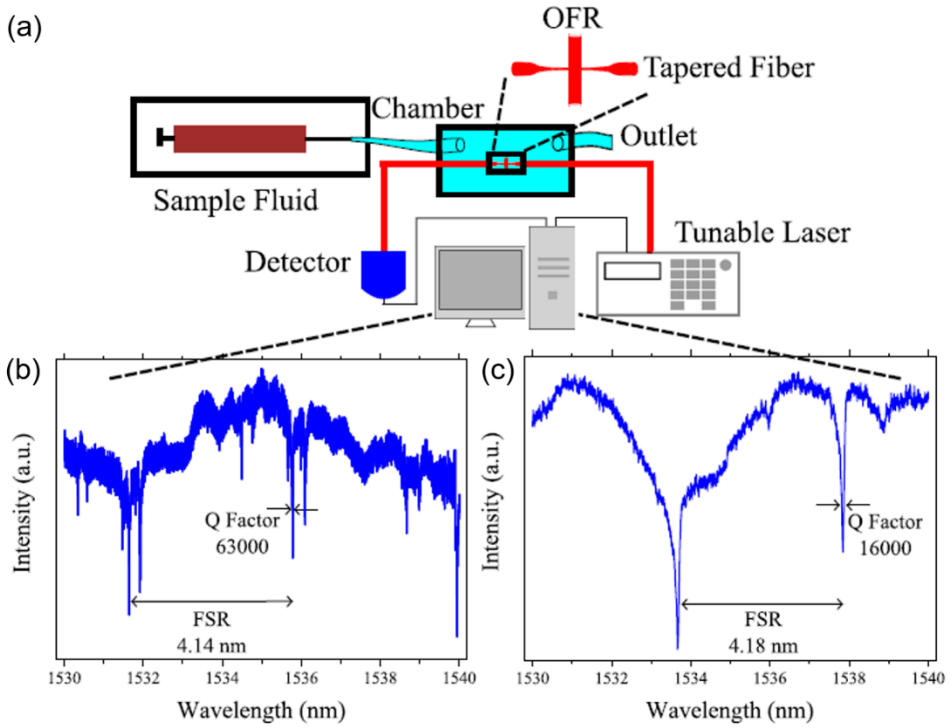
3.2 Deneysel Yöntem

Deneysel çalışmalara ilk olarak standart bir tek modlu fiber inceltilerek başlanmıştır. Fiber inceltilmeden önce üzerindeki koruma amacıyla bulunan polimerik kaplama sıyrılmış ve izopropil alkol (IPA) ile temizlenmiştir. Fiber iki ucundan motorize bir konumlayıcıya yerleştirilmiş ve fiber hidrojen alevi ile ısıtılmıştır. Burada hidrojen gazının akış oranı 95 ml/sa'tir. Isıtılan fiber iki ucundan motorize konumlayıcı yardımı ile yavaşça çekilmiştir. İnceltilen bölgenin çapı 3.2 µm'dir. İnceltilen fiberin düz durduğundan emin olmak için hidrojen alevi olmadan 0.02 mm ile 0.10 mm aralığında bir mesafe daha çekilmektedir.

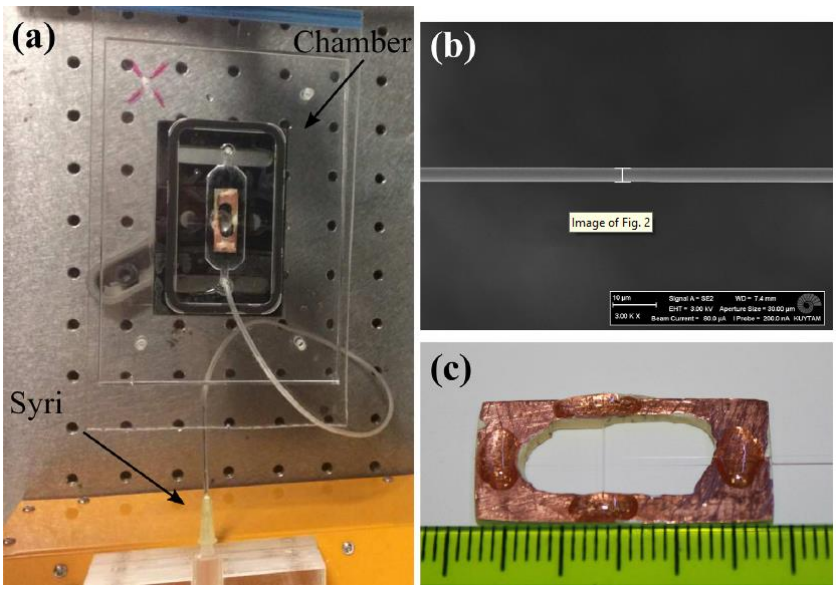
Fiberin inceltilmesinin ardından optik fiber rezonatörünü (OFR) oluşturacak diğer bir standart tek modlu fiber, polimeri soyulduktan ve IPA ile temizlendikten sonra inceltilmiş bölgenin tam üzerine dik olacak şekilde yerleştirilir. Bu düzeneğin şematik çizimi Şekil 3.2a'da verildiği gibidir. İnceltilmiş fiber ve OFR epoksi yapıştırıcı ile hazırlanan bir devre kartı üzerine yapıştırılmıştır. İnceltilmiş fiberin iletim spektrumu dalgaboyu ayarlanabilir bir lazer kaynağı (Santec, TSL-510-C, ayarlama aralığı :1500–1630 nm, dalgaboyu çözünürlüğü: 1 pm) kullanılarak ölçülmüştür. Ortamda hava bulunduğu durumda elde edilen iletim spektrumu Şekil 3.2b'de verilmiştir. Bu sistem için serbest spektrum aralığı (free spectral range - FSR) 4.14 nm, kalite faktörü 63000'dir. Sonrasında fiber rezonatör sıvı akışının sağlanabileceği bir hazneye yerleştirilmiş ve ortamda su varken iletim spektrumu yeniden ölçülmüştür (Şekil 3.2c). Bu sistem için serbest spektrum aralığı (free spectral range - FSR) 4.18 nm, kalite faktörü 16000'dir.

Örnek haznesinin fotoğrafı Şekil 3.3'te verilmiştir. Her deneyin başında hazne deiyonize su ile yıkanarak solüsyon konsantrasyonunun %0 olduğundan emin olunmuştur. Sonrasında bir şırınga pompası yardımı ile istenilen konsantrasyondaki etanol ve etilen glikol solüsyonları

ortama enjekte edilmiş ve iletim spektrumları kaydedilmiştir. İletim spektrumlarındaki her bir whispering galeri modundaki (WGM) spektral kaymalar Gauss eğrisi fitting algoritması kullanılarak analiz edilmiştir (Eryürek et al., 2015b).



Şekil 3.2. (a) Deneysel çalışmalar sırasında kullanılan düzeneğin şematik gösterimi. (b) Hazne hava ile doldurulduğunda kaydedilen iletim spektrumu (Q-faktörü: 63000, FSR: 4.14 nm) ve (c) Hazne su ile doldurulduğunda kaydedilen iletim spektrumu (Q-faktörü: 13000, FSR: 4.18 nm).



Şekil 3.3. (a) Örnek haznesinin fotoğrafı. (b) İnceltilmiş fiberin SEM görüntüsü. Ölçek: 10 μm. En ince bölgenin çapı yaklaşık 3.2 μm olarak ölçülmüştür. (c) İnceltilmiş fiber ve OFR tutucusunun fotoğrafı.

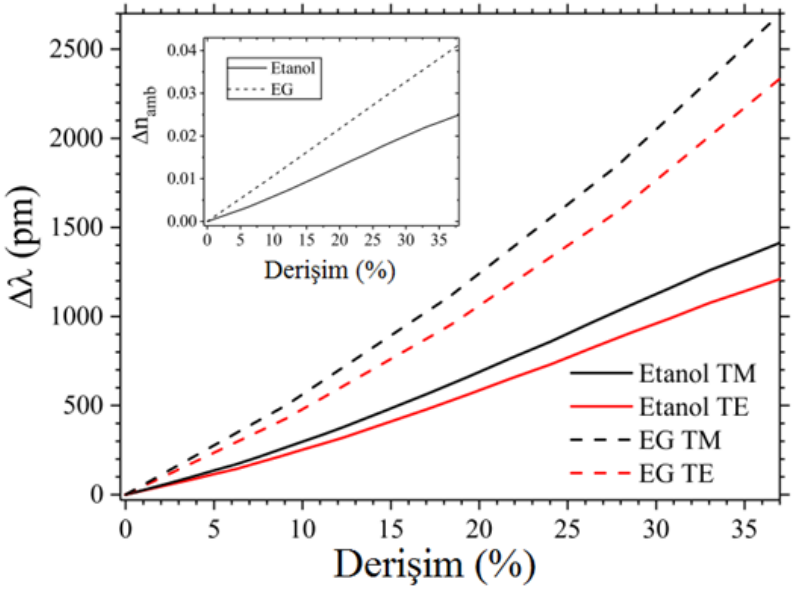
3.3 WGM'lerin spektral konumları

WGM'lerin spektral konumları deneysel çalışmalarımızda kullanılan OFR geometrisi için analitik olarak hesaplanmıştır. Hesaplarda Helmholtz denklemleri, sonsuz uzunluktaki silindir sınır koşulları altında çözülmüştür. TM ve TE uyarım modları için alan genlik katsayıları sırasıyla aşağıdaki şekilde verilmektedir (Hulst and van de Hulst, 1957).

$$a_l = \frac{J_l'(y)J_l(x) - mJ_l(y)J_l'(x)}{J_l'(y)H_l(x) - mJ_l(y)H_l'(x)}$$

$$b_l = \frac{mJ_l'(y)J_l(x) - J_l(y)J_l'(x)}{mJ_l'(y)H_l(x) - J_l(y)H_l'(x)}$$

Burada J_l , l. derece tip 1 Bessel fonksiyonu, H_l , l. derece tip 1 Henkel fonksiyonu, m rezonatörün içindeki ve dışındaki kırılma indisi oranıdır, $m = n_{in}/n_{out}$. Bessel ve Henkel fonksiyonlarının değişkenleri $x = 2\pi R n_{out}/\lambda$, boyut parametresi olarak ifade edilir, ve $y = mx$ şeklindedir. R, λ ve l sırasıyla rezonatör çapı, dalgaboyu ve azimutal mod sayısıdır. Eğer uyarım elektrik alanı (manyetik alanı) OFR'nin silindirik simetri eksenine paralel ise WGM polarizasyonu TE (TM) olur. Şekil 3.4'te etanol ya da EG çözeltilerinin derişimlerine bağlı olarak hesaplanan rezonans kaymaları (Δλ) gösterilmektedir. Grafiğin içinde verilen küçük grafikte ise etanol ya da EG derişimlerine göre ortamda meydana gelen kırınım indisi değişimi verilmiştir (Δn_{amb}).



Şekil 3.4. Etanol ya da EG çözeltilerinin derişimlerine bağlı olarak beklenen rezonans kaymaları (Δλ). Bu kaymalar, analitik çözümlerden elde edilen formüllere göre hesaplanmıştır. Grafiğin içinde verilen

küçük grafikte ise etanol ya da EG derişimlerine göre ortamda meydana gelen kırınım indisi değişimi verilmiştir ($\Delta \boldsymbol{n_{amb}}$).

Hesaplamalarımızda OFR'nin kırılma indisi $n_{OFR} = 1.46$ olarak alınmıştır. Görüldüğü üzere, farklı polarizasyona sahip optik modlar (TE ya da TM), aynı miktardaki değişimlere farklı hassasiyetler göstermektedir. Bunun sebebi optik modların dışarı taşmalarında yatmaktadır. TM polarizasyonuna sahip modlar TE modlara göre rezonatör dışına daha çok taşmaktadır. Bu sebeple TM modların kalite faktörleri TE modlara göre daha düşüktür [8]. Böylelikle dış ortamda meydana gelen değişimler TM modların daha fazla kaymasına sebep olmaktadır. Kullanılan sıvıların kırınım indisleri sıralaması $n_{su} < n_{etanol} < n_{EG}$ olduğundan aynı derişime sahip EG çözeltisinin, etanol çözeltisine göre daha fazla kaymaya sebep olması gerektiği öngörülmüş, analitik hesaplar da beklendiği gibi olmuştur.

TE ve TM modlarinin farklı konsantrasyondaki etilen glikol ve etanol çözeltileri kullanılarak elde edilen hassasiyet değerleri Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. OFR için hesaplanan bulk kırılma indisi ve konsantrasyon hassasiyetleri.

Çözelti	Konsantrasyon	Bulk Kırılma Indisi Has. [nm/RIU]		Konsantrasyon Has.[pm/%]	
		TM	TE	TM	TE
Etanol	%0	62.9	55.3	25.7	22.6
Etilen Glikol	%0	62.6	56.8	50.8	46.1
Etanol	%35	90.9	78.1	39.9	34.3
Etilen Glikol	%35	114.1	100.6	88.8	77.6

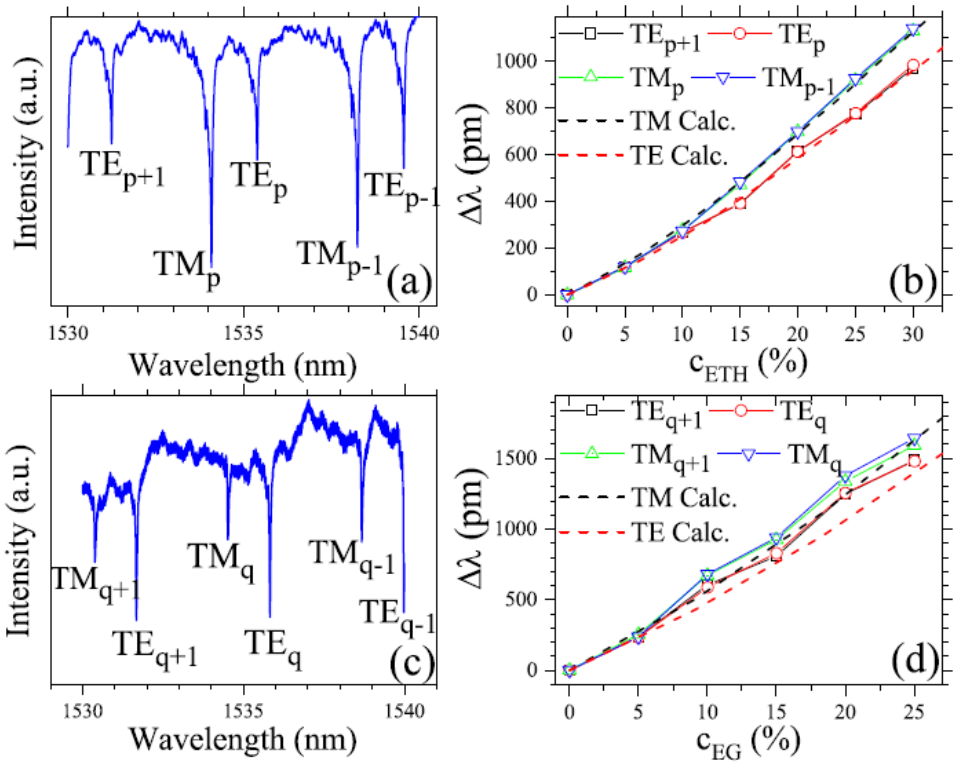
%0 civarındaki küçük konsantrasyon değişikliklerinde bulk kırılma indisi hassasiyeti TM ve TE polarizasyonları için ~63 nm/RIU ve ~55-56 nm/RIU olarak hesaplanmıştır.

3.4 Deneysel Sonuçlar

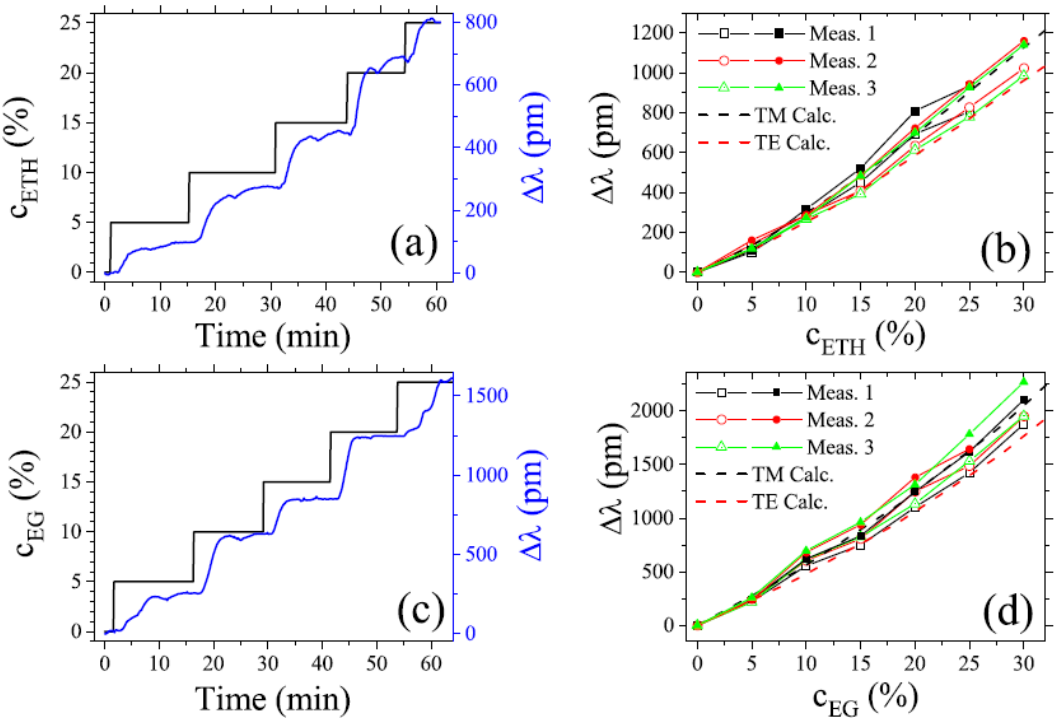
Yapılan hesapları deneysel olarak doğrulamak için birbirine göre 90 derecelik açıda konumlandırılan inceltilmiş fiber ile fiber rezonatör düzeneği hazırlanmıştır (bakınız Şekil 3.3c). Ayarlanabilir lazer ışığı ile dalgaboyu taranmış ve transmisyon spektrumundan optik modlar analiz edilmiştir. Daha sonra ortamın kırınım indisi değiştirilerek bu modların kaymaları ölçülmüş ve Şekil 3.5'te çizdirilmiştir. Etanol için "p", EG için "q" olarak gösterilen alt indis, azimutal mod sayısını ifade etmektedir.

Beklendiği gibi TM polarizasyonu TE polarizasyondan daha hassas olmakta ve EG etanolden daha yüksek bir eğime sahip olmaktadır. Ayrıca analitik hesap ile deneysel sonuçlar birbiri üzerine tam olarak oturmaktadır.

Zamana bağlı olarak etanol ve EG çözeltilerinin konsantrasyonuna karşılık gelen spektral kaymaları Şekil 3.6'da verilmiştir.

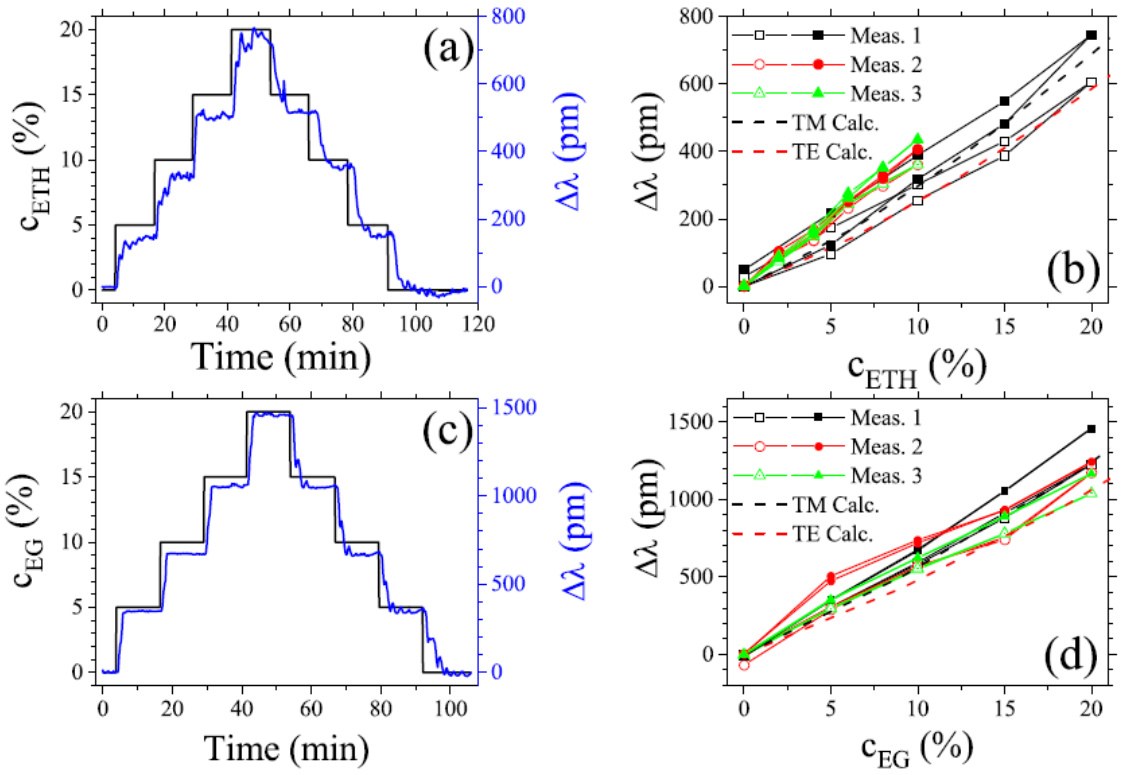


Şekil 3.5. Su ile hazırlanan (a) etanol ve (c) etilen glikol solüsyonlarının örnek iletim spektrumları. (b) Etanol ve (d) EG çözeltilerinin derişimlerine bağlı olarak elde edilen rezonans kaymaları. Kesik çizgilerle ifade edilen eğriler analitik hesaplamaları göstermektedir.



Şekil 3.6. Zamana bağlı olarak (a) etanol ve (c) EG çözeltilerinin konsantrasyonuna karşılık gelen spektral kaymalar. Spektral kaymaların (b) etanol ve (d) EG çözelti konsantrasyonuna bağlı değişimi. Burada ölçümler üç kez tekrarlanmıştır. Ölçümlerde içi dolu sembollerle gösterilen değerler TM modlarına, içi boş sembollerle gösterilen değerler TE modlarına aittir.

Geliştirilen algılayıcının tersinebilirliğinin ölçülebilmesi için etanol ve EG için histerezis deneyleri gerçekleştirilmiştir. Her iki çözelti için de konsantrasyon değerleri %0 - %20 aralığında %5'lik adımlarla değiştirilmiş ve aynı şekilde %0 değerine düşürülmüştür. Bu deneyler sonucunda elde edilen spektral kayma sonuçları Şekil 3.7'de verilmiştir.



Şekil 3.7. (a) Etanol ve (c) EG için gerçekleştirilen histeresis ölçümleri. Benzer konsantrasyon değerlerindeki (b) etanol ve (d) EG çözeltilerin konsantrasyonuna bağlı spektral kayma değişimi. Burada ölçümler üç kez tekrarlanmıştır. Ölçümlerde içi dolu sembollerle gösterilen değerler TM modlarına, içi boş sembollerle gösterilen değerler TE modlarına aittir.

Etanol ve EG için ayrı ayrı minimum algılama limiti hesabı yapılmıştır. Bunun için öncelikle etanol ve EG için dalgaboyu kayması ölçümündeki standart sapmalar ölçülmüştür (2.6 pm ve 1.7 pm). Daha sonra standart sapma miktarı kadarlık dalgaboyu değişimine sebep olacak kırınım indisi değişimi analitik olarak hesaplanmıştır. Bu hesaplara göre elde edilen minimum algılama limiti 10^{-5} RIU civarındadır. TE, TM, etanol ve EG durumları için tüm RIU algılama limitleri Çizelge 2.2'de verilmiştir. Verilen bu değerler, sıcaklık kontrolü yapılmadan elde edilebilen en düşük düzeylerdir [9]. Kırınım indisi algılama çalışması, Sensors and Actuators A: Physical dergisinde yayınlanmıştır.

Çizelge 3.2. İnceltilmiş fiber ve fiber rezonatör kullanarak elde edilen minimum algılama limitleri.

Çözelti	Polarizasyon	Minimum Algılama Limiti (10^{-5} RIU)
Etanol	TM	4.1
	TE	4.7
EG	TM	2.7
	TE	3.0

3.5 Sonuç

Proje kapsamında gerçekleştirilen bu çalışmada standart tek modlu fiberler kullanılarak sıvı ortamların kırılma indisi değişikliklerine hassas optik sensör geliştirilmiş ve teorik incelemesi yapılmıştır. Algılama mekanizması WGM'lerin spektral kaymalarındaki değişimlerin ölçülmesine dayanmaktadır. Bu sistemin stabilitesinin gösterilmesi amacıyla etanol/su ve EG/su çözeltileri ile algılama deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu çözeltilerin konsantrasyonları kontrollü şekilde değiştirilerek farklı polarizasyonlardaki WGM'lerin spektral kaymaları kaydedilmiş ve farklı polarizasyonların farklı hassasiyetlerde sonuç verdiği gözlenmiştir. Etanol ve EG çözeltilerinin konsantrasyonuna bağlı ortalama hassasiyet değerleri TE (TM) modu için %0-30 aralığında sırasıyla 34 (39) pm/% ve 63 (71) pm/% olarak bulunmuştur. Elde edilen bu değerler teorik hesaplamalarla da uyumludur. Geliştirilen sensörün ölçüm limiti $2.7 - 4.7 \times 10^{-5}$ RIU olarak bulunmuştur.

4 POLİMER MİKRODİSK REZONATÖRLER İLE BAĞIL NEMİN ÖLÇÜLMESİ

4.1 Giriş

Ortamdaki bağıl nem oranındaki ufak değişimlerin ölçülebilmesi otomotiv endüstrisi, ziraat, gıda hazırlama, tarihi eserlerin korunması, fotorezist üretimi, Si alttaş işleme ve elektronik parça üretimi gibi birçok uygulamada önem arz etmektedir (Kolpakov, 2014; Tripathy, 2014). Ayrıca endüstriyel üretim, çevresel kontrol, ilaç üretimi gibi uygulama alanlarında da hassas nem ölçümü daha kaliteli ürün geliştirmek için gereklidir (Chen, 2005). Bu doğrultuda kapasitif (Rivadeneyra et al., 2016), dirençli (Lim et al., 2013), higrometrik (Sager et al., 1996), gravimetrik (Fanget et al., 2011) ve optik (Sikarwar and Yadav, 2015) algılama mekanizmalarını kullanan sensörler geliştirilmiştir. Kapasitif ve dirençli mekanizmalar düşük maliyetli, seri üretime uygun, geniş dinamik aralığa sahiptir ancak %5'in altındaki nem oranlarında güvenilir sonuç vermemektedir (Tripathy, 2014). Higrometrik ve gravimetrik yöntemler düşük histerezise sahiptir ancak ölçümlerde yüksek belirsizlik söz konusudur. Ayrıca gravimetrik yöntemler görece olarak karmaşık sinyal işleme sistemlerine ihtiyaç duyar (Tripathy, 2014). Bu yöntemlerle karşılaştırıldığında optik yöntemler daha küçük, hassas, esnektir ve zorlu ortamlarda dahi çalışabilir (Tripathy, 2014). Optik sensörler genellikle optik şiddet değişimlerinin analizine dayanan sistemlerdir (Lee BY, 1987; Rittersma, 2002). Bu sistemler ışık kaynağının kendi şiddet değişimlerinden etkilenebilir. Bu tip ölçüm hatalarından mikrorezonatörlerin optik rezonanslarının spektroskopik olarak ölçülmesi ile kaçınılabilir. Yüksek kalite faktörüne sahip optik rezonatörler birçok hassas kimyasal ve biyolojik algılama sistemlerinde kullanılmıştır (Ilchenko and Matsko, 2006; Vahala, 2003). Ancak bugüne kadar mikrorezonatör temelli nem sensörü oldukça az sayıda geliştirilmiştir (Bhola et al., 2009; Ma et al., 2010; Mehrabani et al., 2013; Zhang et al., 2014). Geliştirilen mikrorezonatör temelli nem sensörlerinde sadece kırılma indisi değişikliğine (Bhola et al., 2009; Ma et al., 2010; Wu et al., 2011) ya da yarıçap değişikliğine (Zhang et al., 2014) dayanmaktadır. Her iki değişimi de dikkate alan yalnızca bir çalışma bulunmaktadır ancak bu çalışmada iki etkinin de sensör sinyaline olan katkısı ayrıntılı olarak irdelenmemiştir (Mehrabani et al., 2013).

Proje kapsamında gerçekleştirdiğimiz çalışmada kırılma indisi değişiminin ve yarıçap değişiminin sensör sinyaline olan katkısı ayrıntılı olarak sonlu elemanlar modeli (Finite Elements Model - FEM) analizi ile ortaya konmuştur. Yaptığımız çalışmalar kırılma indisi değişikliğinin baskın olarak algılama mekanizmasında rol oynadığını göstermiştir. Bu

kapsamda yapmış olduğumuz çalışmalar 2017 yılında Sensors and Actuators B: Chemical dergisinde yayınlanmıştır.

4.2 Deneysel Yöntem

Bu çalışmada SU-8 polimeri kullanılarak mikrodisk mikrorezonatörü üretilmiştir. SU-8 polimerinin 1550 nm'de kırılma indisinin yüksek olması ($n = 1.57$) ve aborpsiyonun düşük olması ($> \%95$ iletim) nedeni ile bu sistem ile yüksek hassasiyette nem algılaması yapmak mümkün olmaktadır (Dai et al., 2009; Zhang et al., 2001).

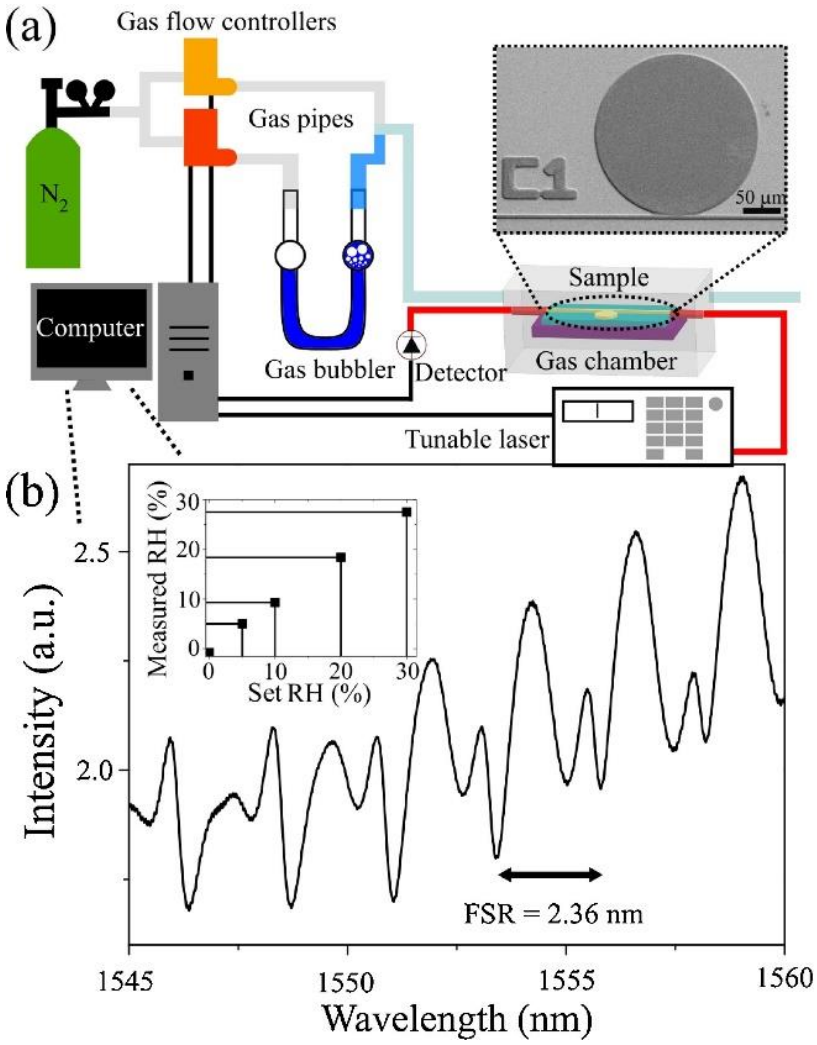
4.3 Mikrodisklerin üretilmesi

Mikroküre ve mikrotoroidlerle karşılaştırıldığında mikrodiskler daha düşük kalite faktörlü WGM'lere sahiptir (Vahala, 2003). Bu durum mikrodisklerin optik sensör olarak kullanılmalarını güçleştirmektedir. Çalışmamızda üretim kolaylığı nedeniyle geliştirilen SU-8 mikrodiskler mikrorezanatör tercih edilmiştir. Standart tek aşamalı fotolitografi yöntemi ile üretilen sensör mikrodisk ve optik dalga kılavuzu yapılarını bir arada içermektedir. Bu cihazlar inceltilmiş fiber benzeri kırılgan parçalar içermediğinden oldukça dayanıklı ve yerinde ölçüme uygun sistemlerdir (Felipe et al., 2012). Mikrodisk nem sensörü 4 inç Si alttaş üzerinde SU-8 mikrodisk ve dalgakılavuzu içermektedir. Si alttaş kalınlığı 500-550 µm, direnci <0.05 Ωcm'dir. Öncelikle SU-8 2002 alttaş üzerine iki aşamalı dönel kaplama yöntemi ile kaplanmıştır. Dönel kaplama ayarları ilk olarak 500 rpm'de 10 s sonrasında 3000 rpm'de 60 s olarak belirlenmiştir. Sensörün dalgakılavuzu 2-3 µm genişliğinde, mikrodiskin yarıçapı 100 µm ve her iki yapının da kalınlığı 1.5 – 2 µm'dir. Deney düzeneği ve üretilen sensörün SEM görüntüsü Şekil 4.1 a'da verilmiştir.

4.4 Deney düzeneği

Sensör olarak kullanılacak çipler üretildikten sonra boyutları 10 x 23 x 38 mm^3 olan bir cam hazne içerisine yerleştirilmiştir (Şekil 4.1a). Hazne içerisindeki nem oranının kontrolü için hazneye iki koldan azot gazı bağlanmış ve ikinci koldaki azotun hazneye girmeden önce DI su içeren bir bölümden geçmesi sağlanmıştır. Her iki koldaki azot gazının akış oranı gaz akış kontrolörleri (Bronkhorst, F-201CV, hassasiyet: ±(0.5% Rd + 0.1%FS)) ile kontrol edilmektedir. Akış oranına bağlı olarak hazne içerisindeki nem oranı ayarlanmaktadır. Deneysel çalışmalarımız sırasında hazne içerisindeki nem oranı ticari bir nem ölçer (Honeywell, HIH-4010-003, hassasiyet: % ±3.5, tekrarlanabilirlik: ±0.5%) ile ölçülmüştür. Şekil 4.1b'de verilen küçük grafikte ticari sensör ile ölçülen nem değerleri akış oranına bağlı olarak verilmiştir. Ticari

sensörün hassasiyetinin % ±3.5 olduğu düşünüldüğünde ayarlanan ve ölçülen değerler arasında iyi bir uyum elde edilmiştir.



Şekil 4.1. a) Bağıl nem ölçümü deneylerinden kullanılan deneysel düzenek. Kullanılan örnek bir mikrodisk rezonatörün elektron mikroskobu görüntüsü iç şekil olarak gösterilmektedir. b) Mikrodisk rezonatörden elde edilen örnek bir transmisyon spektrumu. Ticari olarak elde edilen nemölçer ile örnek odasında tanımlanan nem değerleri iç şekil olarak gösterilmektedir.

Deney başlangıcında gaz haznesi %99.995 oranında saf azot gazına 1-2 saat süreyle maruz bırakılmıştır. Böylece haznenin içerisindeki nem oranının %0 olduğundan emin olunmuştur. Dalgaboyu ayarlanabilir lazer (dalgaboyu aralığı: 1500 – 1620 nm) tek modlu optik fiber ile SU-8 dalgakılavuzuna eşlenmiştir. İletilen lazer sinyali SU-8 dalgakılavuzunun diğer ucuna eşlenmiş bir tek modlu optik fiber ile fotodiyoda gönderilerek ölçülmüştür (Lv et al., 2015). Mikrodisk WGM'leri iletim spektrumunda dipler şeklinde ölçülmektedir. Ortamın bağıl nem oranı arttıkça WGM'lerde kırmızıya kayma gözlenmektedir. Bu spektral kayma ($\Delta\lambda$) doğrudan algılama sinyali olarak kullanılmıştır. Örnek iletim spektrumu Şekil 4.1b'de verilmiştir. Bu

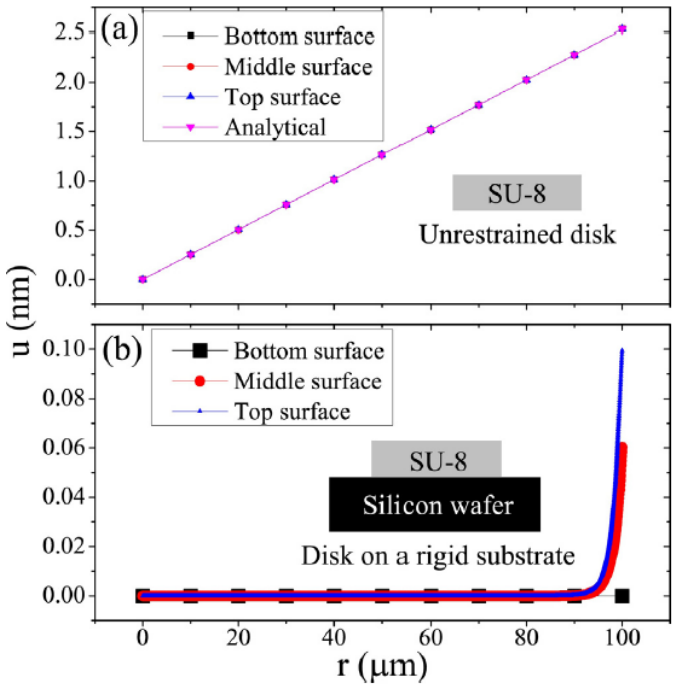
spektrumdan serbest spektral bölgesi (free spectral range - FSR) 2.36 nm olarak ölçülmüştür. Bu değer daha önce yapılan çalışmalarla ve hesaplamalarla uyumludur (Cho and Jokerst, 2006; Eryürek et al., 2015b).

4.5 Spektral kayma mekanizmaları

Kırılma indisindeki (Δn) ve yarıçaptaki (ΔR) değişimler dalgaboyunda kaymaya ($\Delta\lambda$) neden olan iki faktördür. Bu parametreler arasındaki ilişki aşağıdaki şekilde verilir (Bhola et al., 2009; Mehrabani et al., 2013; Zhang et al., 2014):

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{\Delta n}{n} + \frac{\Delta R}{R}$$

Burada λ, R ve n sırasıyla başlangıç dalgaboyu, yarıçapı ve kırılma indisidir. $\Delta R/R$ oranının hesaplanması için FEM yazılım programı kullanılarak simülasyon yapılmıştır. SU-8 mikrodisklerin yarıçapı 100 µm ve kalınlığı 1.5 µm alınarak iki farklı durum için simülasyon gerçekleştirilmiştir. Bu durumlardan ilki, radyal olarak serbest şekilde hareket edebilen serbest mikrodisk durumudur. İkincisi ise katı ve serbest olmayan bir yüzey üzerindeki mikrodisk durumudur. Her iki durumda da radyal yer değiştirme, u, radyal mesafenin fonksiyonu olarak elde edilmiştir (Şekil 4.2).



Şekil 4.2. (a) Serbest mikrodisk ve (b) katı destek üzerindeki mikrodisk durumları için elde edilen FEM simülasyon sonuçları. Yer değiştirme radyal mesafenin fonksiyonu olarak verilmiştir.

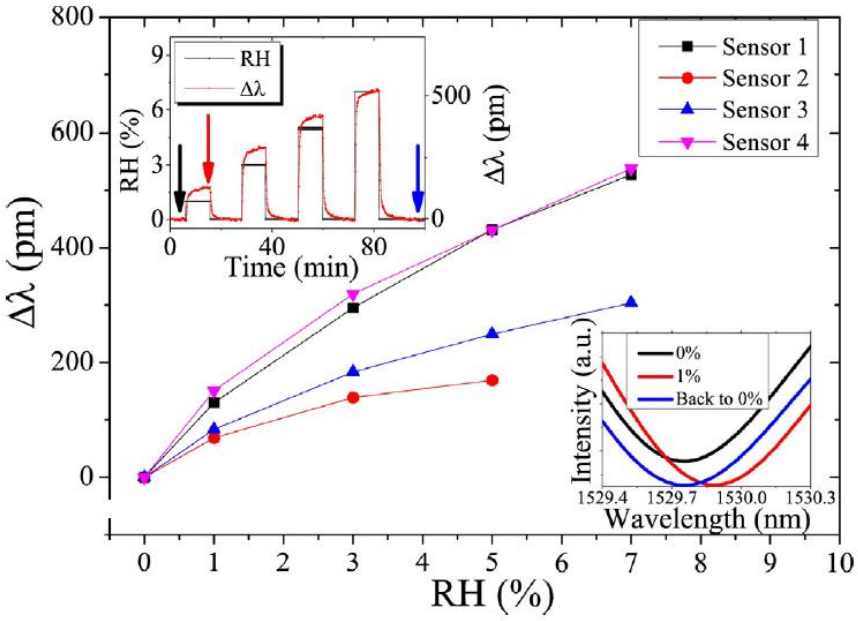
Mikrodisk deformasyonları, oda sıcaklığında SU-8'in nem genleşme katsayısının (humidity expansion coefficient - HEC) 25.3 ppm/%RH olacak şekilde modellenmiştir (Schmid et al., 2009). Tüm simülasyonlarda bağıl nemin %1 olduğu durum için gerçekleştirilmiştir. Simülasyonlarda mesh eleman sayısı sırasıyla en az 12×10^4 ve 22×10^3 olacak şekilde dört yüzlü ve üçgen mesh tipi kullanılmıştır. Serbestlik derecesi sayısı yaklaşık 10^6 dır. Şekil 4.2a'da mekanik olarak serbest mikrodiskin yer değiştirmesini göstermektedir. Bu geometri için yer değiştirme değerleri FEM simülasyonlarından elde edilen analitik formül ile uyumludur:

$$u = (r)(HEC)$$

Model analitik sonuçlarla doğrulandıktan sonra, serbest olmayan disk durumu çalışılmış ve deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Mikrodiskin genleşmesi mekanik olarak sınırlandırıldığından maksimum radyal genleşme dış çember için sadece 0.08 nm'dir. Bu değer orta katman düşünüldüğünde 0.06 nm olmaktadır. Orta katman değeri kullanıldığında $\Delta R/R$ oranı 6×10^{-7}/%RH olmaktadır. Bu da gözlenen $\Delta\lambda/\lambda \sim 7 \times 10^{-5}$ /%RH değerinden iki basamak daha küçüktür. Bu nedenle $\Delta R/R$ oranının, $\Delta\lambda/\lambda$ oranına katkısı ihmal edilmiştir.

4.6 Deneysel Sonuçlar

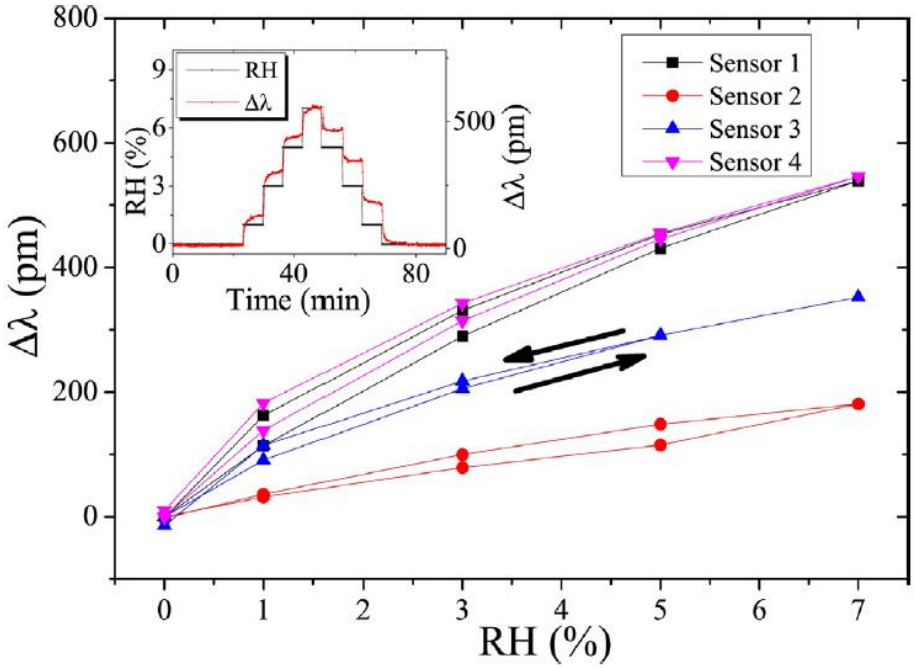
Hassasiyet karakterizasyonu için 4 farklı SU-8 mikrodisk mikrorezonatör sensörü üretilmiş ve %0 - %7 bağıl nem oranları aralığında test edilmiştir (Şekil 4.3).



Şekil 4.3. 4 değişik sensör kullanılarak gerçekleştirilen bağıl neme göre spektral kayma deneylerinin sonuçları.

Ardışık WGM spektrumları kaydedilmiş ve WGM spektral kaymaları analiz edilmiştir. Sonuçlara Lorentzian fitting kodu uygulanmıştır. Bu sensörler aynı geometriye sahiptir fakat Si alttaş üzerinde farklı konumlarda olacak şekilde üretilmişlerdir. Sensör 1 için bağıl nem ölçümünde kullanılan WGM ortama nem verilmeden önce 1529.74 nm civarında 10^3 kalite faktörüne sahiptir. %1'lik bağıl nem oranına sahip azot gazı ortama gönderildiğinde rezonans dalgaboyu kırmızıya kaymış ve yaklaşık 6.5 dakika sonra 130 pm'lik kayma ölçülmüştür. Diğer bağıl nem oranlarına karşılık gelen kayma miktarları ölçülmüştür. Şekil 4.3'te insette verilen grafikten de görülebileceği gibi sensör tekrar azot gazına maruz bırakıldığında başlangıç seviyesine geri dönmektedir. Sensör 1, 2, 3 ve 4 için bağıl nemin %0'dan %1'e arttırıldığı durumda rezonans kaymaları sırasıyla 130, 69, 83 ve 151 pm olarak ölçülmüştür. Farklı kayma değerlerinin görülmesi SU-8 polimerinin yerel kalınlık farklılıklarından kaynaklanır (Ghadiry et al., 2016; Ong et al., 2006).

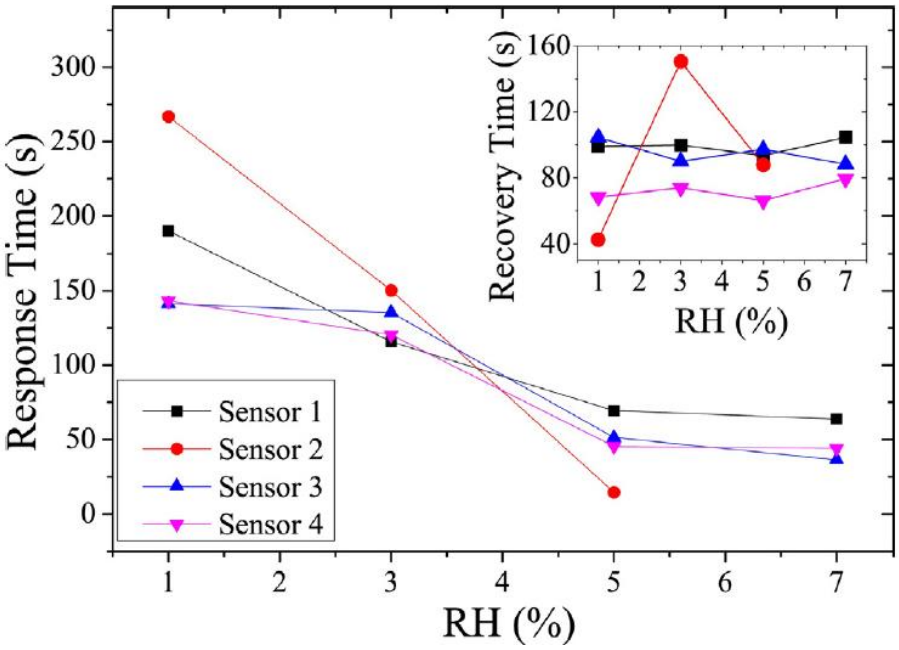
Şekil 4.4'te verilen sonuçlar nem oranının %0'dan %7'ye ve hemen ardından %7'den %0'a değiştirilmesi durumunda sensörlerin tepki sürelerini göstermektedir. Sensör 1 için alınan örnek data insette verilmiştir.



Şekil 4.4. 4 farklı mikrodisk sensör için elde edilen tepki süresi eğrileri. İnset Sensör 1 için alınan örnek veriyi göstermektedir.

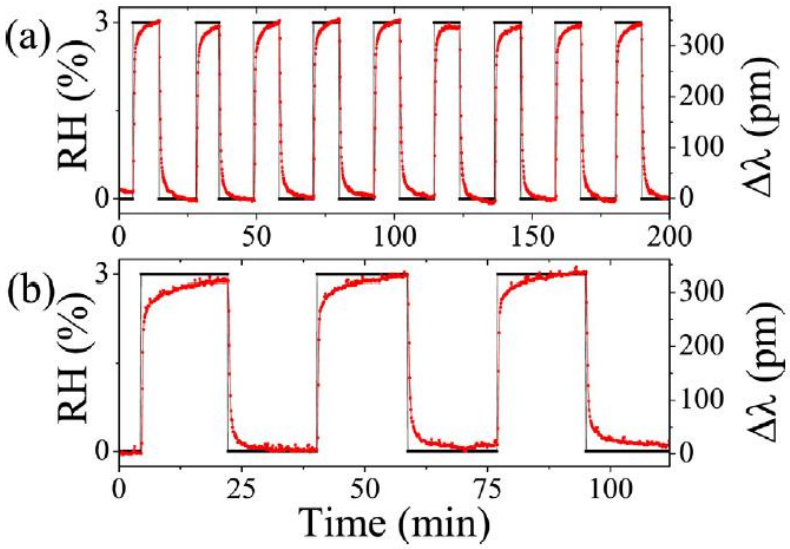
Elde edilen bu verilerden tüm sensörler için tepki ve toparlama sürelerinin nem oranına bağlı değişimleri hesaplanmış ve Şekil 4.5'te verilmiştir. Tepki süresi artan bağıl nem oranına bağlı

olarak düşmektedir ve %5 oranından sonra 50 s'de doyuma ulaşmaktadır. Diğer yandan toparlama süresi nem oranından bağımsızdır.



Şekil 4.5. Dört farklı mikrodisk sensörü için hesaplanan tepki süreleri. Bağıl nem oranı arttıkça tepki süresi azalır ancak %5 nem oranında satürasyon olur ve 50 s'lik tepki süresi sabitlenir.

Şekil 4.6 sensör 1'in tekrarlanabilirliğini ve uzun süreli kararlılığını göstermektedir. Sensör periyodik olarak %0 ve %3'lük nem oranlarına maruz bırakılarak test edilmiştir. Sensör, 9 tekrara kadar çok iyi performans göstermiştir. Tüm bu tekrarlarda rezonans kayması 334 pm ile 340 pm arasında değişmiştir. Uzun süreli dayanıklılığının ölçümü için ilk ölçümden 45 gün sonra bir ölçüm yapılmıştır. Bu 45 gün sonunda gerçekleştirilen deneylerde rezonans kaymaları 317 pm ile 322 pm arasında değişmiştir.

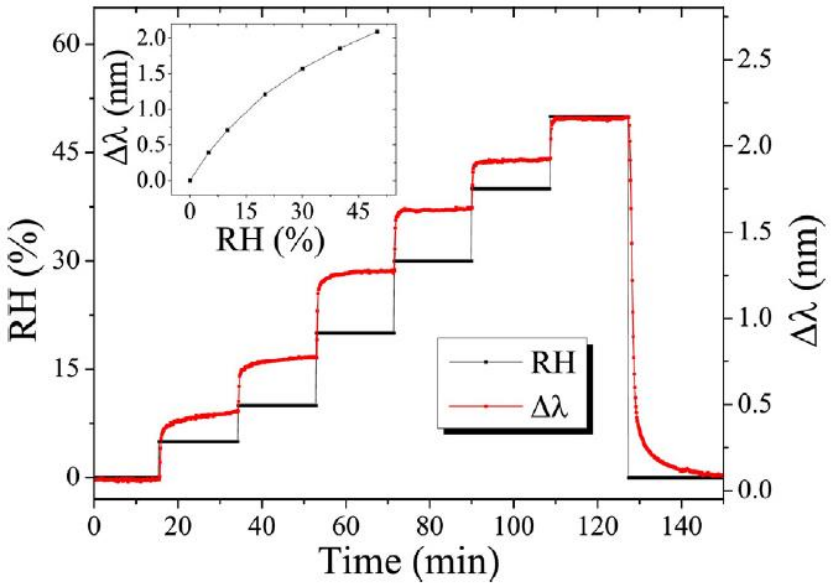


Şekil 4.6. a) Bağıl nemin tekrar edilen şekilde değiştirildiği deneylerde sensör tekrarlanabilirliğinin gösterimi. b) grafiği aynı sensör 45 gün bekletildikten sonra elde edilmiştir.

SU-8 mikrodisk mikrorezonatörleri yoğun nem oranları altında da test edilmiştir. Bu deneyler Şekil 4.7'de özetlenmiştir. Sensör 5 için, bağıl nem oranı %50 seviyesine ulaştığı durumda dahi sıfır seviyesi 2 saat boyunca korunmuştur. Şekil 4.7 insette verilen değerler WGM rezonans kaymasının nem oranına bağlı değişimini göstermektedir. İnsette verilen fit eğrisi 3. derece polinom denklemiyle verilmektedir:

$$\Delta\lambda(pm) = 0.0093\,RH^3 - 1.2695\,RH^2 + 82.08\,RH + 4.8462$$

Burada korelasyon katsayısı $R^2 = 1$. Bu ölçümler %0 - %5 aralığında gözlenen 78.4 pm/%RH lık hassasiyetin %45 - %50 aralığında 23.5 pm/%RH değerine düşmesine rağmen sensörün yüksek nem oranlarında da iyi performans sergilediğini göstermektedir.



Şekil 4.7. Sensör 5'in yüksek bağıl nem oranlarındaki tepkisi. İnsette verilen fit eğrisi 3. derece polinom denklemiyle verilmektedir.

4.7 Sonuç

Proje kapsamında yapılan bu çalışmada bağıl nem oranının hassas şekilde ölçülmesi amacıyla SU-8 tabanlı mikrodisk mikrorezonatörü üretilmiş ve performans testleri gerçekleştirilmiştir. WGM rezonans kaymalarının analizi için FEM simülasyonları yapılmıştır. Bu noktada kırılma indisi değişikliğinin spektral kaymaların üzerindeki etkisinin yarıçaptaki değişimlere oranla 100 kat baskın olduğu görülmüştür. Geliştirdiğimiz sensörün hassasiyeti %0-%1 bağıl nem oranı aralığında 108 pm/%RH kadardır ve dalgaboyu ölçümündeki belirsizlik <3 pm'dir. Proje kapsamında geliştirilen bu sensör SU-8 mikrodisk ve dalgakılavuzu geometrisi kullanılarak geliştirilen ilk nem sensörüdür. Bu çalışma karmaşık mikro-üretim tekniklerine ihtiyaç duymadan hassas nem ölçümü yapılabileceğinin öncü çalışmalarındandır.

5 PALADYUM KAPLI OPTİK FİBER REZONATÖRLERİ İLE HİDROJEN ALGILAMA

5.1 Giriş

Günümüzde konvansiyonel enerji kaynakların giderek azalması ve çevre kirliliğine neden olmaları nedeniyle, alternatif enerji kaynakları arayışı gittikçe artmaktadır. Hidrojen gazı (H_2), petrol, kimya ve gıda sektörlerinde yoğunlukla kullanılıyor olmasına rağmen, günümüzde enerji alanında da umut vaat eden yeşil enerji kaynağı olarak önerilmektedir (Dresselhaus and Thomas, 2001; Ramachandran and Menon, 1998; Schlapbach and Züttel, 2001). Bu sebeple birçok ülkede de hidrojen üretimi, stoklama, taşıma ve algılama alanlarında uzun vadeli yatırımlar yapılmaktadır (Behling et al., 2015; Hosseini and Wahid, 2016). H_2 yüksek patlayıcı doğaya sahiptir ve havada %4 - %75 derişimi aralığında tutuşabilir (Seader, 1997). Bu nedenle, H_2 algılaması, bu gaz ile ilintili sanayi alanında yüksek önem arz etmektedir. Bu amaç doğrultusunda, birçok algılama mekanizması önerilip, piyasaya sunulmuştur. Hızlı tepki, büyük derişim aralığında çalışabilme ve tehlikesiz algılama, bu gaz sensörü için önemli parametrelerdendir. Optik H_2 sensörler, özellikle kıvılcımsız ve güvenli algılama mekanizmasından dolayı başarılı bir performans sergilemiştir.

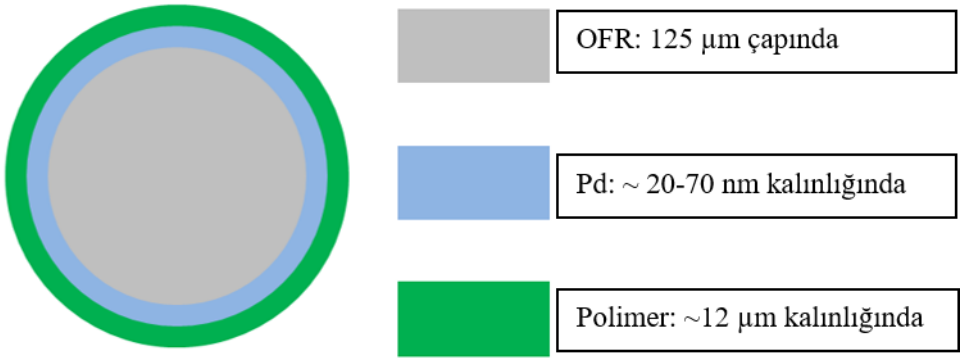
Paladyum (Pd) ve platin (Pt) metalleri, hidrojen molekül ve atomlarıyla yüksek etkileşim kabiliyetlerinden dolayı, algılama tekniklerinde büyük öneme sahiptirler (Hübert et al., 2011). Örneğin Pd metali ister ince film ister kütle halinde olsun H_2 maruz kaldığı zaman çok yüksek latis genişlemesi göstermektedir. Bu genişlemenin sebebi H ve Pd katı solüsyonu veya Paladyum hidrid (PdH_2) oluşumundan kaynaklanır. Bunlar sırasıyla α ve β kristal fazlarına karşılık gelmektedir. Bu fazlara ilaveten bir ara geçiş fazı da bu iki fazın aynı anda bulunduğu durum için mevcuttur (Alefeld, 1978; Kalli et al., 2002).

Yukarıda adı geçen fazlar arasında geçişler, kütle şeklinde saf Pd'da kırıklar ve deformasyonlara sebep olabilir, ve bu da bu tip Pd'lara dayalı sensörlerde histeresis denilen bir etkiye, bozulmalara ve hassasiyet kaybına sebep olabilir. Bu etkinin önüne geçilmesi için birçok alternatif yöntem önerilmektedir. Örneğin, saf Pd yerine, Pd alaşımları kullanılması veya Pd kütlesi yerine ince filmlerin kullanılması gösterilmiştir (Lee et al., 2010; Noh et al., 2011).

Daha önce grubumuzca sonuçlandırdığımız 110T803 numaralı TÜBİTAK projemizde Pd kaplı SU-8 mikrodiskler ile hidrojen gazı algılaması gösterilmişti (Eryürek et al., 2015b). Burada SU-8 mikrodiskler UV fotolitografi ile üretilmekteydi. Üzerine yapılan Pd kaplaması da ek bir fotolitografi adımı içermekteydi. Projenin önceki bölümlerde açıklanan başka bir çalışmasında

ise optik fiber rezonatörlerin (OFR'lerin) herhangi bir kaplama olmadan hassas olarak dış ortamdaki su/etanol karışımında etanol konsantrasyonunu algıladığı gösterilmişti (Eryürek et al., 2017).

Bu çalışmada ise özgün optik hidrojen sensörü tasarımı ve karakterizasyonu gösterilmektedir. Bu sensör, Pd ince filmle kaplı optik fiber rezonatörü (OFR) kullanarak, fısıldayan galeri kiplerinin (Whisperring gallery modes - WGM) kaymasına dayalıdır. Pd kaplaması herhangi bir fotolitografi adımına ihtiyaç duymadan, saçtırma yöntemiyle yapılmıştır. Fısıldayan galeri kiplerinin (WGM) yüksek kalite faktörleri ile uyarılabilmesi için Pd kaplamasının üzerine ek olarak bir kaplama daha gerekmektedir. Bu amaç için uygun olan PDMS (Polydimethylsiloxane) polimeri kullanılmıştır. Bu polimerin uygun olmasının sebebi, ışığın soğurmamasına ilaveten, hidrojen gazına karşı inert bir yapıya sahiptir ve gaz moleküllerin Pd katmanına geçişini sağlar. Bahsedilen OFR yapısının şeması Şekil 5.1'de verilmiştir. Detaylı sensör üretim aşamaları bir sonraki bölümde verilmektedir.



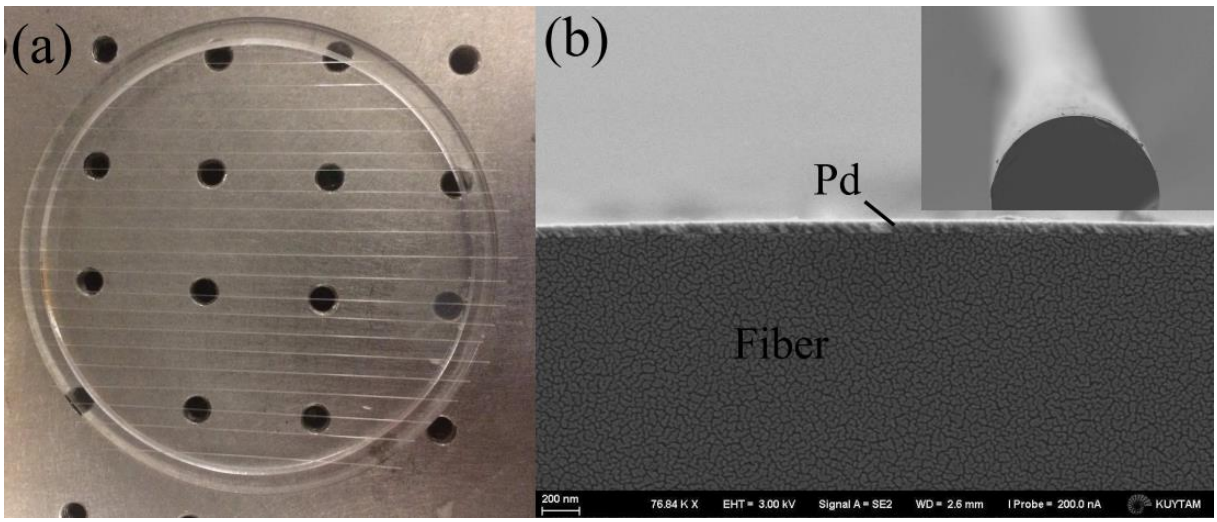
Şekil 5.1. Hidrojen sensörü için kullanılan OFRnin şeması.

Hidrojen gazının Pd ince filmine absorb ve adsorb edilmesi, bu metalin morfolojisine kuvvetli şekilde bağlıdır. Örneğin, yüzeydeki kırıkların, deformasyonlar ve boşlukların, gazın difüzyonunu arttırdığı daha önce gösterilmiştir. Bu çalışmamızda amorf Pd kullanılmıştır. Pd'un kalınlık ve kristal yapısındaki değişiklikler, sensörün performansına yansıdığı da gösterilip tartışılmıştır. Bu nedenle, bu çalışma sensör yapımı ve karakterizasyonuna ilaveten yüzey araştırmalarında da alternatif bir metot olarak önerilebilmektedir.

Kullandığımız Pd yapısının, hidrojen difüzyon sırasında faz geçişlerini daha iyi anlamak ve morfolojinin sensör hassasiyetine etkisini inceleyebilmek için, Pd kaplamasında modifikasyonlar yapılmıştır. Amorf yapıya ilaveten, 500°C and 650°C de oksijenli ortamda tavlama yapılmış ve kristalize edilmiş Pd kaplamalarının algılama hassasiyetleri çalışılmıştır.

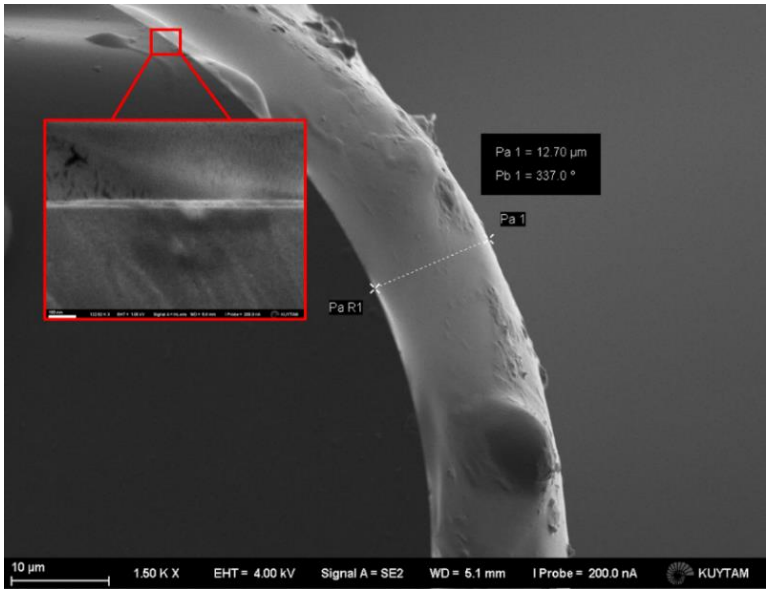
5.2 Pd ve Polimer Kaplı OFR Hidrojen Sensör Üretimi ve Düzeneği

Hidrojen ölçümleri için kullanılacak olan Pd ve polimer kaplı OFR üretimi için öncelikle standart bir optik fiber alınarak üzerindeki koruyucu tabakası çıkartılmıştır. Geriye kalan kısım 125 μm çapında bir silindir rezonatör işlevi görmektedir. Başlı başına OFR hidrojen algılaması için yeterli olmadığından OFR üzerine Pd kaplanmıştır. Pd kaplaması için saçtırma yöntemi kullanılmıştır. Saçtırma işlemi OFR'lerin sadece bir yöndeki yüzüne etki ettiğinden bir kaplamadan sonra tüm OFR'ler ızgara gibi ters yüz edilerek bir kaplama daha yapılmış ve Pd kaplamasının mümkün olduğunca türdeş olması sağlanmıştır (bakınız Şekil 5.2). Pd kalınlığını saçtırma süresine göre karakterize edilebilir. Örneğin 3 ve 4.5 dakika saçtırma süresi denenmiştir.



Şekil 5.2. (a) Pd kaplaması için hazırlanan OFR'ler. İki yüzün de eşit miktarda kaplanması için ızgaraya benzer bir şekilde hazırlanmıştır. Bir kaplama yapıldıktan sonra bir kaplama da ters yüz edildikten sonra yapılmıştır. Sonuçta elde edilen kaplamanın elektron mikroskobu görüntüsü (b)'de verilmiştir. (b)'nin içindeki sağ üstteki küçük görüntüde ise OFR'nin uzaktan görüntüsü verilmiştir.

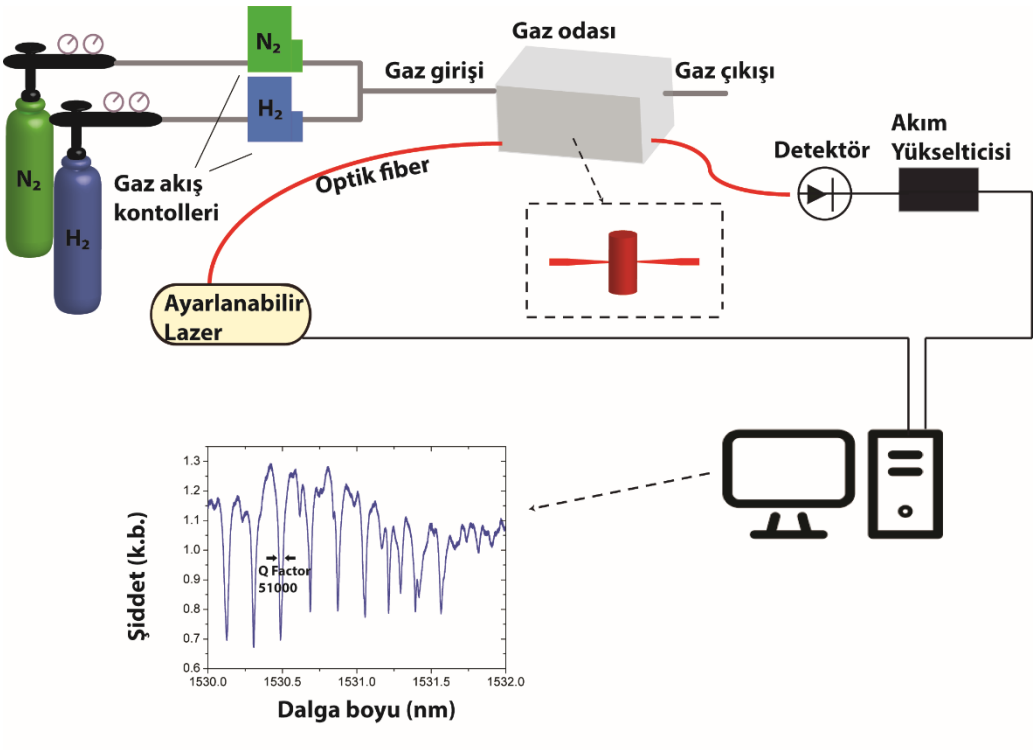
Pd kaplamasından sonra polimer kaplaması yapılmıştır. Polimer kaplaması için daldırma kaplama yöntemi kullanılmıştır. PDMS solüsyonu, %65 baz, %10 kür malzemesi ve %27 toluene karışımından elde edilmiştir. Toluenin eklenmesinin sebebi, akışkanlığın arttırılması ve daldırma sırasında daha ince katman elde edilebilmesidir. Daha önce de belirtildiği gibi bu polimer ışığın rezonatör yüzeyinde ilerleyebilmesi için gereklidir. Hazırlanmış olan örnek bir OFR'nin kesit elektron mikroskop görüntüsü Şekil 5.3'te verilmiştir. Burada PDMS kaplamanın kalınlığı yaklaşık 12 μm'dir.



Şekil 5.3. Hazırlanmış olan bir OFR'nin kesit elektron mikroskobu görüntüsü. Beyaz çizgi 100nm'yi temsil etmektedir.

Bir sonraki aşamada hazırlanmış olan Pd ve polimer kaplı OFR örneklerin WGM'lerinin uyarılması için inceltilmiş fiber yerleştirilmesi gerekmektedir. İnceltilmiş fiberin çapı 2-3 µm civarındadır. OFR ile inceltilmiş fiber "T" şeklinde birbirine dik pozisyonda yerleştirilerek WGM'lerin uyarılması sağlanmıştır. Bu şekilde hazırlanan rezonatör algılama çalışmaları için hazır hale gelmiştir.

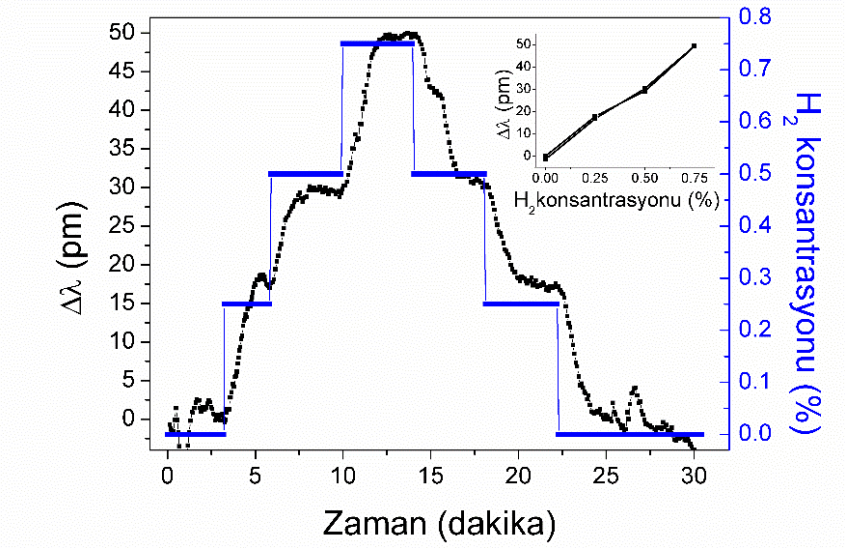
Kullanılan deney düzeneği Şekil 5.4'te verilmiştir. Dalgaboyu ayarlanabilir bir lazer (Santec, TSL-510-Type C, dalgaboyu aralığı: 1500–1630 nm, çözünürlük: 0.1 pm) yardımı ile inceltilmiş fibere lazer eşlenerek belirli bir bölgede taranmıştır. İnceltilmiş fiberden sızan dalgalar Pd ve polimer kaplı fibere eşlenerek rezonatör içerisinde ilerlemeye başlar. Rezonatör çıkışına yerleştirilen fotodiyot yardımı ile OFR modları gözlenir. Örnek iletim spektrumu Şekil 5.4'te görülmektedir. Daha sonra OFR ve inceltilmiş fiber sabitlenerek bir gaz odasına alınmıştır. Bu gaz odasındaki hidrojen gazı derişimi, bilgisayar kontrollü gaz akış kontrol cihazları sayesinde istenilen değere getirilebilmektedir. Hidrojen gazı oda sıcaklığında %4 oranında bulunduğu zaman kendiliğinden yanabildiğinden, bu derişimden daha az derişimlerde çalışılmıştır. Yapılan sensörde algılanmış olan en düşük derişim %0.125 tır. Nitrojen gazı (N_2), seyreltici ve taşıyıcı olarak kullanılmıştır. Bu gaz oda sıcaklığında, Pd ile etkileşime girmez (Miyazaki et al., 1985). Tüm deneylerden önce ise gaz odasındaki nemi gidermek için yaklaşık 30 dakika boyunca N_2 akışı sağlanmıştır.



Şekil 5.4. Hidrojen gazı algılaması için kullanılan deney düzeneği. OFR örnek bir gaz odasına yerleştirilmiş ve gaz odasındaki hidrojen derişimi azot ve hidrojen gazları belli oranlarda karıştırılarak ayarlanmıştır. Bu sırada OFR'nin WGM'leri ayarlanabilir lazer yardımıyla takip edilmiştir.

5.3 Deneysel Sonuçlar

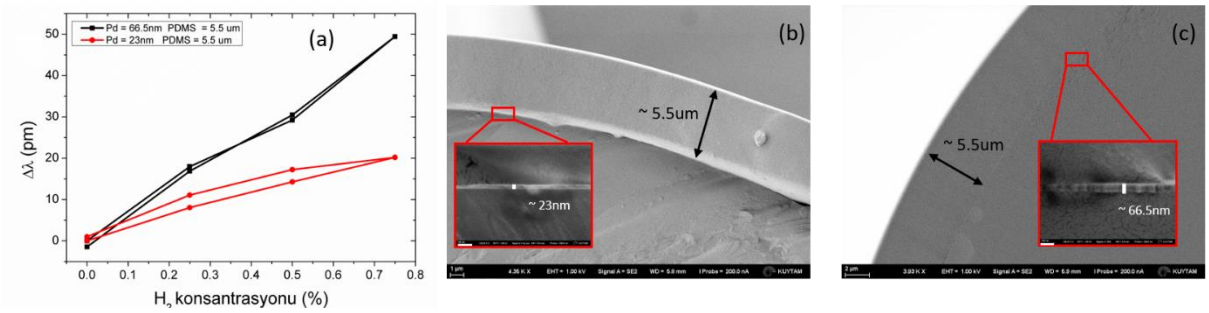
Üretilen sensörlerle farklı deneyler yapılmıştır. Örneğin Şekil 5.5'teki gibi H_2 derişimi zamanla arttırılıp ve ona karşılık gelen WGM'lerdeki faz kaymaları kaydedilmiştir. İnette verilen grafik ise sensörün hassasiyetini göstermektedir.



Şekil 5.5. Adım şeklinde yapılmış örnek bir deney. Gömme grafik bu sensördeki H_2 derişimine karşılık gelen faz kaymalarını göstermektedir. Yüksek kayma yüksek hassasiyet demektir.

Pd kalınlığının arttırılması gerçi hassasiyetin artmasını sebep olur ama bu da ayrıca ince film kaplama rejiminden uzaklaşmak ve faz diyagramının kütle Pd'a yaklaşmasına yol açar. Kütle Pd rejiminde fazlar arası geçişlerde deformasyonların artması, histeresis etkisinin artması, sensörün yanıt zamanın artması ve giderek sensörün bozulması anlamına gelir.

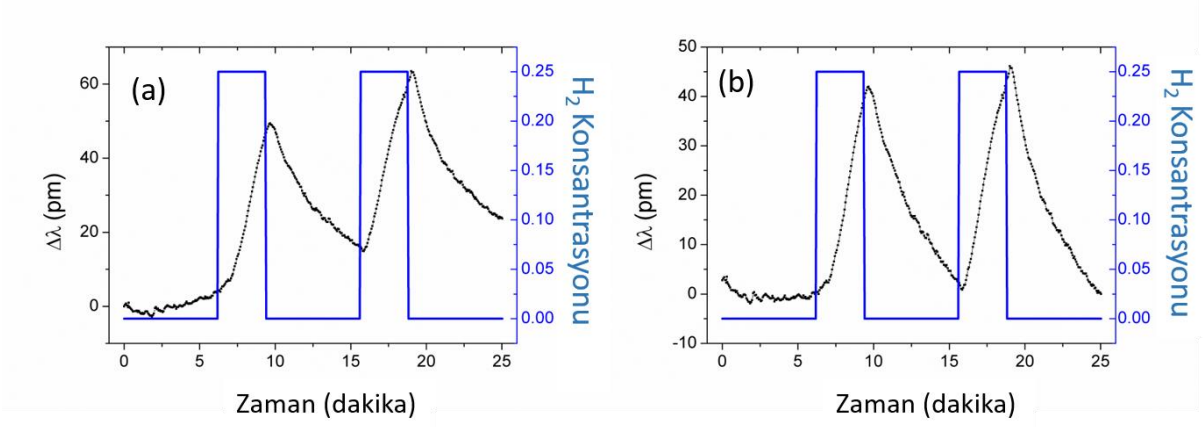
Aşağıdaki şekilde iki farklı sensörün hassasiyet grafikleri ve kesit elektron mikroskopu görüntüleri verilmiştir. Her iki sensörün polimer kalınlığı eşit olarak ölçülmüştür. Kaplanan polimer kalınlığı yaklaşık 5.5 µm'dir. Pd kalınlığı ise iki farklı örnekte sırasıyla 23 nm ve 66 nm olarak ölçülmüştür. Bu kaplamalar ile gerçekleştirdiğimiz algılama çalışmalarında Pd kalınlığının algılama hassasiyeti üzerindeki etkisi gözlenmiştir. Şekil 5.6a'da her iki fiberin karşılaştırması verilmiştir.



Şekil 5.6. Aynı polimer kalınlığında ama farklı Pd kaplama kalınlığına sahip sensörlerin hassasiyet grafikleri. Pd ve polimer kalınlığı elektron mikroskop ile kesit görüntü alınarak ölçülmüştür.

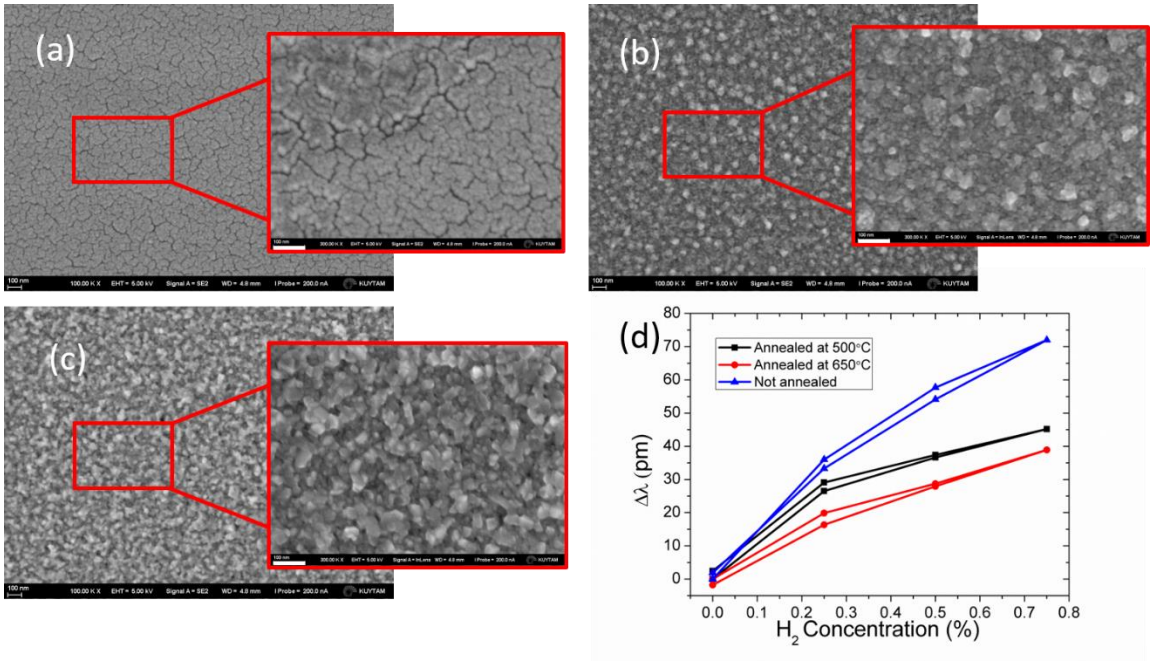
Üretilen birçok sensörde, H_2 derişiminden bağımsız olarak, arka plan kayması gözlenmiştir. Bunun nedeni, emilen ışığın rezonatör sıcaklığını arttırarak, termal genişlemesine sebep

olmasıdır. Arka plan kaymasının önüne geçilmesi veya düşürülmesi için ayarlanabilir lazer şiddeti mümkün olduğu kadar düşürülebilir. Bunun yanı sıra, ölçümlere lineer bir düzeltme yapılabilir (Şekil 5.7).



Şekil 5.7. Değişen H2 konsantrasyonu altında zaman bağlı spektral kaymaların değişimi. (a) Ölçümlerde herhangi bir lineer düzeltme yapılmadığı durumda ve (b) lineer düzeltme yapıldığı durumda elde edilen spektral kayma değişimleri.

Pd yüzeyin morfolojisi, sensörün hassasiyetine etkisi başka önemli olan parametredir. Kullandığımız sıçratma yöntemi ile yapılan kaplama, oda sıcaklığında yapıldığı için amorf bir yapıya sahiptir. Ayrıca bu kaplama yöntemi hızlı bir doğaya sahip olduğu için kırıklar ve boşluklara sebep olmaktadır. Bu amorf yapı, kırıklar ve deformasyonların yanı sıra, gazın difüzyonunu arttırıp ve kristal Pd'dan farklı bir etkileşme gösterir. Buda α fazından α + β ara fazına geçişi küçük derişimlerde sağlar. Kristal ve amorf yapının sensör hassasiyetine etkisini incelemek için, 500 ve 650 derecede tavlanmış ve kristalize olmuş Pd'lar ile yapılan deney sonuçları Şekil 5.8'de verilmiştir. Elektron mikroskopu ile alınan görüntüler Pd kristallerin oluştuğunu göstermektedir. Kristalize edilmiş yüzeylerle yapılan sensörler, amorf sensörlere göre daha düşük hassasiyet gösterdiği açıkça gözlemlenmiştir.



Şekil 5.8. (a) Kaplamanın hemen ardından Pd yüzeyinin SEM görüntüsü. (b) 500°C ve (c) 650°C fırında 1 saat süreyle tavlanan Pd kaplı fiber yüzeylerinin SEM görüntüsü. (d) Tavlanmış ve tavlanmamış fiberler kullanılarak H_2 konsantrasyonuna bağlı olarak gözlenen spektral kaymalar.

5.4 Sonuç

Proje kapsamında gerçekleştirilen bu çalışma ile özgün bir optik hidrojen sensörü tasarlanmış, üretilmiş ve karakterize edilmiştir. Bu sensörün çalışma prensibi OFR'lerde oluşan WGM'lerin (Q faktörü 51000) faz kaymasına dayalıdır. OFR üzerine kaplanan pür amorf Pd, H_2 gazının algılaması için aktif madde olarak önerilip kullanılmıştır. Bu sensör ile denenmiş ve algılanan en düşük ve en yüksek derişimler sırasıyla %0.125 ve %1 dir. Bu çalışmada amorf ve kristalize edilmiş Pd metalinde H_2 gazının difüzyonu dolayısıyla fazlara arası geçiş farklı olduğu ayrıca gösterilmiştir. Sensör yapımının yanı sıra, kullanılan teknik, H_2 ve metalin etkileşmesini incelemek için alternatif bir yöntem olarak ayrıca önerilmektedir.

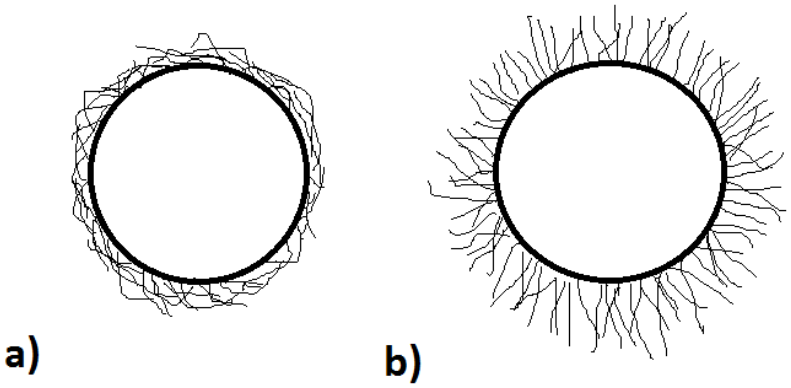
6 POLİMER FIRÇA İLE KAPLI OPTİK FİBERLER İLE ALKOL VE NEM ALGILAMA

6.1 Giriş

Polimer fırçalar tipik olarak makromoleküllerin yoğun şekilde katı bir yüzeye kovalent olarak bağlanmasıyla üretilen yapılardır ve özellikle son yıllarda çok fazla çalışmaya konu olmuşlardır (Azzaroni, 2012; Barbey et al., 2009). Polimer fırçalar ile gerçekleştirilen çalışmaların büyük bir çoğunluğu bu sistemlerin sıvı ortamlardaki davranışını incelemektedir. Ancak, polimer fırçalar gaz/buhar ortamlarında da oldukça ilginç özellikler sergilemektedir. Solvent buharı ile etkileşime giren polimer fırçalar genleşerek bağlandıkları yüzeyi etkin hale getirebilmektedir. Polimer fırçaların bu özelliği birçok çalışma alanında kullanılmıştır. Örneğin polimer fırçalar buhar fazı membran teknolojilerinde aktif yüzey olarak kullanılmış ve nanocantilever buhar algılama sisteminin hassasiyetinin arttırılması amacıyla kullanılmıştır (McCaig et al., 2014; Sun et al., 2005). Polimer fırçaların fiberler üzerine kaplanarak optik sensör geliştirilmesi ise ilk defa projemiz kapsamında önerilmiş ve çalışılmaya başlanmıştır.

Fiber rezonatör üzerine herhangi bir kaplama yapılmadan elde edilen kırınım indisi ölçümleri, kaplama yapılırsa daha da hassas ölçüm yapılabileceğini işaret etmektedir. Çalışmamızda su/alkole hassas polimer fırça (PF) kaplaması aktif madde olarak önerilip denenmektedir. Bu çalışma PGMA Poly (glycidyl methacrylate) fırçaları, değişik buharları (alkol ve yahut nem) algılamak için önerilmektedir (Galvin and Genzer, 2016). Bu referansta, polimer fırçaların, hidrofobik bir yapıya sahip oldukları ve su/alkol buhar/sıvısına maruz kalındığı zaman, şişme gösterdikleri gözlemlenmiştir. Şişmenin PF'ların yüzeye bağlandığı şekle göre değişiklik gösterebilir. Örneğin bir ucundan yüzeye bağlanmış olan PF daha yüksek şişme gösterdikleri gözlenmiştir.

Bu çalışmada PF'ların kimyasal bağ olmadan yüzeye tutunmaları sağlanmıştır ve böylece buhar etkisinde şişme ve kırılma indisi değişikliği göstererek, WGM'de faz kaymasına sebep olması önerilip, denenmektedir. Şekil 6.1 polimer fırçaların solvent buharına maruz kalmadan önce ve kaldıktan sonraki yapısını şematik olarak göstermektedir.



Şekil 6.1. Polimer fırça şematiği

6.2 Polimer fırçaların hazırlanması:

Polimer fırçaların üretimi için farklı yöntemler kullanılabilir. Bunlardan ilki polimer fırçanın oluşturulacağı yüzey üzerinde kontrollü olarak polimerin büyütülmesidir. Bu yöntem Atomic Transfer Radical Polymerization (ATRP) olarak adlandırılır. ATRP yönteminde, Polimer fırçalar fiber yüzeyine bir taraftan Kovalent bağlarla bağlılar, o yüzden sıvı ortamında yapılacak olan ölçümler için bu yöntemin fiber rezonatörlerini kaplamak için kullanılması gerekmektedir. Buna ilaveten ATRP yöntemi ile yapılan kaplamalar spin-coating veyahut dip-coating yöntemine göre hazırlanmış polimer fırçalara göre uyarıcı sıvıya maruz kaldığında daha fazla genişleme göstermektedirler.

Diğer bir yöntem ise polimerin ayrı olarak büyütülerek yüzeyin sonradan bu polimer ile kaplanmasıdır (Galvin and Genzer, 2016). Deneysel çalışmalarımızda daha kolay bir yöntem olan kaplama yöntemi tercih edilmiştir.

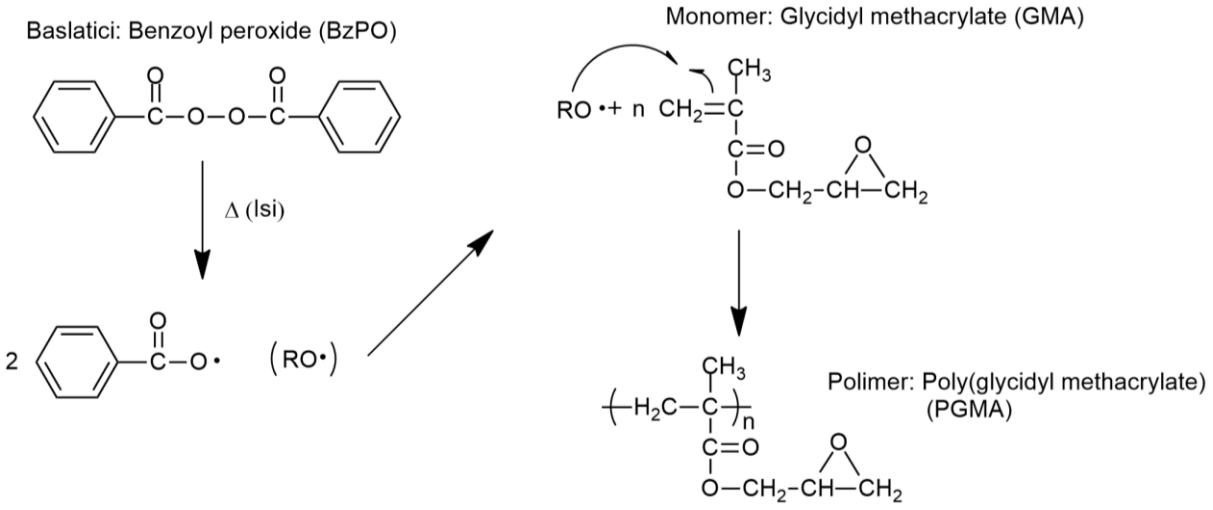
Cam fiber yüzeyine kaplanacak olan polimer fırçanın sentezi için serbest radikal polimerizasyon yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde kullanılan kimyasallar şu şekildedir,

1. Monomer: Glycidyl Methacrylate (GMA)
2. Çözücü: Toluene
3. Başlatıcı: Benzoyl Peroxide (BzPO)

Burada kullanılan monomerin molekül ağırlığı 142.15 g/mol, BzPO‘nun molekül ağırlığı 242.23 g/mol’dür.

6.2.1 Tepkime

Şekil 6.2'de verildiği üzere reaksiyon sırasında ilk olarak başlatıcı aracılığı ile radikal oluşturulur. Bu radikal GMA ile tepkimeye girerek polimer oluşumunu başlatır.



Şekil 6.2. Polimer fırça sentezi sırasında meydana gelen kimyasal tepkime

6.2.2 Yöntem

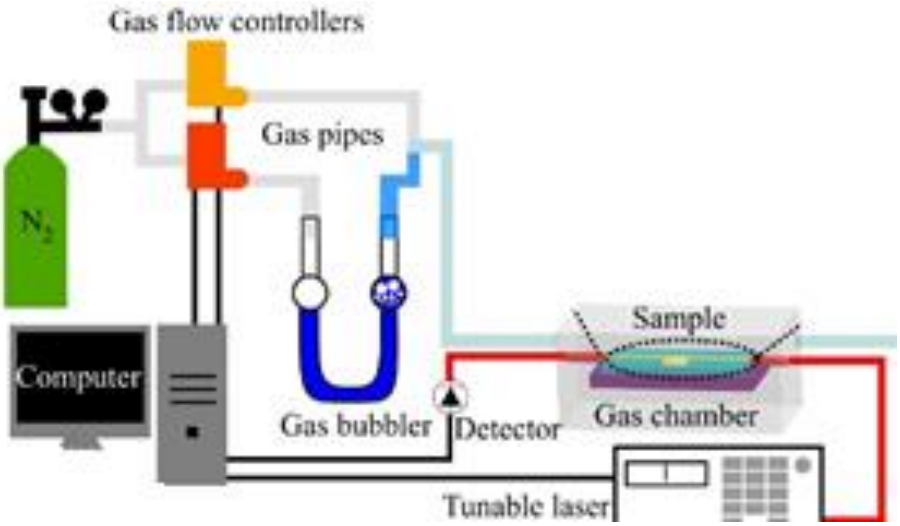
Polimer sentezi için ilk olarak 0.025 g BzPO, 5.172 g GMA ve 5.131 g Toluene balon joje içerisinde karıştırılmıştır. Manyetik karıştırıcıya yerleştirilen bu solüsyon 80°C'de 6 saat süreyle pişirilmiştir. 6 saat sonunda, manyetik karıştırıcı üzerine bir beher içerisinde bir miktar metanol koyulmuş ve polimer solisyonu metanol içerisine yavaşça damlatılarak eklenmiştir. Burada metanol üretmiş olduğumuz polimer ya da toluene için çözücü değildir. Polimeri fazla monomerden ve tolueneden ayrıştırmak amacıyla kullanılır. Bir süre sonra metanol içerisinde oluşan polimer gözlenebilir. Solüsyon, üretilen polimerin çökmesi için 3 gün boyunca herhangi bir karıştırma işlemi olmadan oda sıcaklığında bekletilmiştir. Bu sürenin ardından metanolden tamamen ayrılan polimer filtrelenmiş ve 60°C'de yaklaşık 8 saat boyunca bekletilmiştir. Bu sayede polimerin içerisinde kalıntı olarak bulunan çözücülerin buharlaşması sağlanmıştır.

PGMA'nin fiber yüzeyine kaplanabilmesi için bir çözücü gerekmektedir. Bunun için Toluene ve THF kimyasalları sırasıyla denenmiş ancak polimerin çözülmediği gözlenmiştir. Bu nedenle çözücü olarak dimetil sülfoksit (DMSO) kullanılmıştır. 5 g DMSO, polimerin üzerine eklenmiş ve üstü kapalı olarak 60°C'de birkaç saat bekletilmiştir. Bu şekilde DMSO'da çözülen polimerimiz kaplama için hazır hale gelmiştir.

Polimerlerin hazırlanması için, Benzoyl peroxide (BPO), Glycidyl methacrylate (GMA) ve Toluene kimyasalları belirli miktarlarda ölçü balonunda manyetik karıştırıcıyla, 5-6 saat saat

boyunca 80 derecede karıştırılıp pişirlmiştir. Bu aşamadan sonra, hazırlanmış olan solüsyonu, karıştırılmakta olan methanole eklenir. Methanol bu polimerler için çözücü madde olmadığı için polimeri monomerden ve tolüenden ayırır. Bir süre sonra polimer, beyaz parçacıklar şeklinde oluşur. Oluşan polimerin çökmesi için karışım, üç gün boyunca karıştırılmadan bekletilir. Bu aşamadan sonra polimer, methanolden filtreleyip ayrılarak, 6-8 saat 60 derecede bekletilir. Kalan methanolun buharlaşmasından sonra kalan yapışkan ve renksiz kısım, PGMA fırçalarıdır.

Kullanılan düzenekte (Şekil 6.3), benzer bir şekilde ayarlanabilir lazer, gaz odası ve akım kontrollerinden oluşmaktadır. Farklı olan kısım, N_2, gaz odasına gelmeden balon jojeden geçirilir. Balon jojede istenilen buharın sıvısı bulunur.

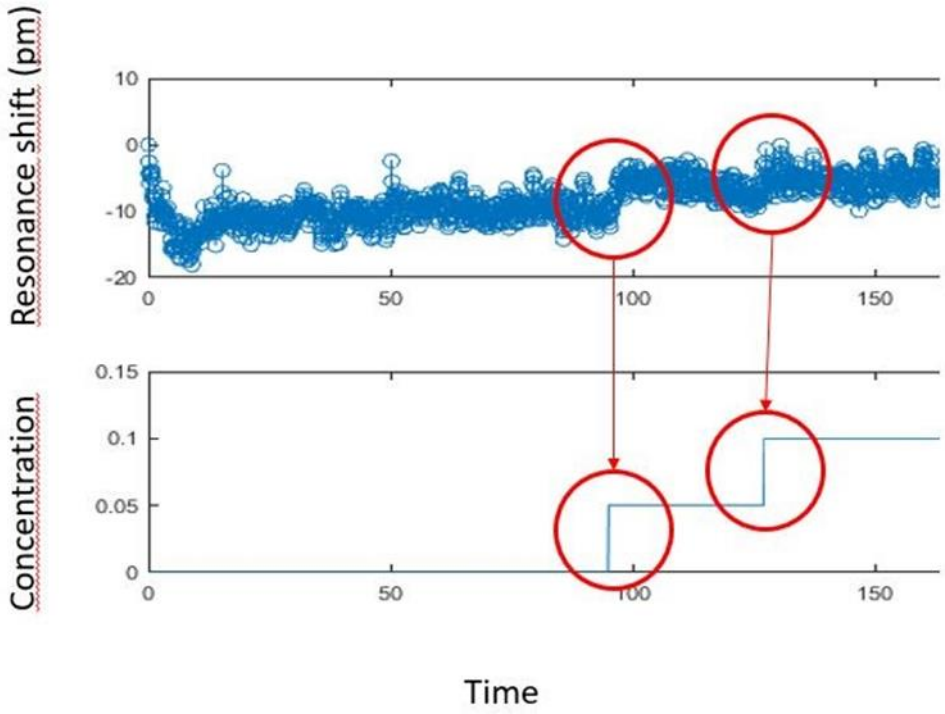


Şekil 6.3. Kullanılan deney düzeneği.

6.3 Deneysel Sonuçlar

6.3.1 Ethanol algılama

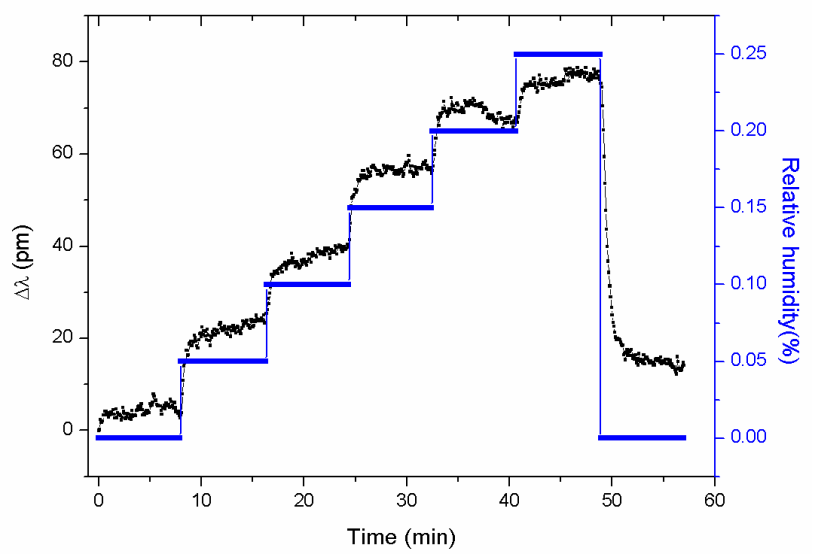
Diğer bir deney grubunda etanol buharı algılanması hedeflendi. Bu ölçümler için %5 PGMA karışımları hazırlandı. Fiberler bu karışıma daldırarak kaplama cihazıyla 30 kere daldırıldı ve sırasıyla %5, %10 ve %15 etanol buharında ölçümler yapıldı. İlk sonuçta, rezonans modlarının, farklı Ethanol karışımlarına göre kayma gösterdiğini gözlemledik. Bu kapsamda ilk sonucumuzun grafiği aşağıda Şekil 6.4'te verilmektedir. Konsansantrasyon değişikliğine karşılık gelen rezonans kaymaları kırmızı yuvarlaklar içinde gösterilmektedir. Bu çerçevede yapılan ilk deneyin, etanol buharı ölçümleri için önemli olduğu ve umut vadettiği açıkça görülmüştür.



Şekil 6.4. Konsantrasyona bağlı rezonans kaymaları. Ethanol konsantrasyonu %0.05 aralıklarla %0.1 değerine çıkarılmış ve letim spektrumundaki rezonans kaymaları verilmiştir.

6.3.2 Su buharı algılama

Bu çalışmada aynı düzenek su buharı algılama amacıyla kullanılmıştır. Fiber üzerine kaplanan polimer fırça optik rezonatör olarak kullanılmıştır. Ortamın bağıl nemi %0.05'lik adımlarla %0.25 değerine kadar çıkarılmış ve WGM'lerin rezonans kaymaları tespit edilmiştir. Zamana bağlı olarak elde edilen bu spektral kaymalar Şekil 6.5'te verilmiştir.



Şekil 6.5. Su buharıyla yapılmış olan örnek bir adım nem ölçme deneyi. Bağıl nem oranına bağlı olarak gözlenen spektral kaymalar.

PF dayalı sensör deneyleri devam etmekte olup, farklı alkol buharlara uygulanması planlanmaktadır.

6.4 Sonuç

Proje kapsamında gerçekleştirdiğimiz çalışmalarda polimer fırçaların solvent buharına maruz kaldığı durumda sergilemiş olduğu şişme özelliğini kullanarak optik sensör sistemi geliştirilmiştir. Bunun için ilk olarak serbest radikal polimerizasyonu yöntemi ile PGMA sentezlenmiş ve OFR üzerine kaplanmıştır. OFR alkol ya da su buharı ile etkileşime girdiğinde polimer fırçalar şişerek rezonans modlarında kaymalara neden olmaktadır. Gerçekleştirdiğimiz çalışmalarda sistematik olarak buhar oranları değiştirilmiş ve WGM'lerin spektral kaymaları ölçülmüştür. Polimer fırçaların belirli adımlarla arttırılan buhara hassas şekilde yanıt verdiği görülmüştür. Bu sonuçlar polimer fırça sistemlerinin optik sensörlerde etkin olarak kullanılabileceğini göstermektedir. Bu konudaki ayrıntılı çalışmalarımız devam etmektedir.

7 SONUÇ

Bu projede optofluidik mikrorezonatörler kullanılarak değişik ultrahassas akışkan sensörleri gösterilmiştir. Gösterilen optik sensörler halka geometrisine sahip mikrorezonatörlerin barındırdığı fısıldayan galeri modlarının (FGM'lerin) mikrorezonatör ve ortam kırınım indisine ve mikrorezonatör boyutuna olan hassas bağlılığını kullanmıştır. FGM'lerin spektral pozisyonu taranabilen bir lazerin transmisyon spectrumunun ölçülmesi ile belirlenmiş ve bu spektral pozisyonlardaki kaymalar gözlenmiştir.

Proje kapsamında gösterilen optik sensörler başlıca dört kategoride toplanabilir: 1) Optik fiber rezonatör kullanan sıvı ortamın kırınım indisini ölçen refrektömetrik sensör gösterimi, 2) mikrodsk mikrorezonatör kullanan bağıl nem sensörü gösterimi, 3) paladyum ve polimer tabakaları ile kaplı optik fiber rezonatör kullanan hidrojen sensörü gösteirmi, 4) polimer fırça ile kaplı optik fiber rezonaröt kullanan alkol buharı sensörü gösterimi. Bu gösterimler kapsamında polimerik malzemelerin özellikleri, paladyumun hidrojen gazı ile etkileşimi ve polimer fırçaların alkol buharıyla etkileşimi temel malzeme özellikleri olarak kullanılmıştır. Malzemelerin yüzey kaplaması için metal evaorasyonu ve daldırma ile kaplama yöntemleri kullanılmıştır. Ayrıca çalışmalarımızda geliştirilen sensörlerin temel sensör fonksiyonlarının yanında malzeme özelliklerinin anlaşılmasında da kullanılabileceği görülmüştür. Paladyumun alfa fazından beta fazına dair belirtiler ve polimer fırçaların alkol bharıyla yapısal değişimlerine dair belirtiler çalışmalarımızda görülmüştür.

Projeden elde ettimiz sonuçlar birçok uluslararası konferansta sunulmuş ve şu ana kadar iki uluslararası dergi makalesine (Sensor. Actuat. B, Sensor. Actuat. A) dönüştürülmüştür. Hidrojen sensörü sonuçları üzerine bir başka makale sunulma aşamasındadır. Ayrıca paladyum-hidrojen lişkisi ve polimer fırça ile alkol buharı sensörü üzerine diğer iki makale için temel ön veri toplanmıştır. Bu çalışmaların da yakın zamanda yayınlara dönüştürülmesi planlanmaktadır. Ayrıca projeden elde edilen sonuçlar bir tamamlanan (Mustafa Eryürek) ve bir devam eden (Nima Bavili) doktora tezinin konusunu oluşturmaktadır.

7.1 Projede Elde Edilen Sonuçların İş paketleri İle İlişkilendirilmesi

Proje önerisinde 4 farklı iş paketi tanımlanmış olup, projenin başarı ile tamamlanması için bu iş paketlerine ait başarı ölçütleri açıklanmıştır. Her bir iş paketinin tamamlanması için kullanılan yöntemler ayrıntılı olarak sonuç raporunda verilmiştir. Proje çalışmaları sırasında, mikrohalka rezonatör olarak PDMS mikroküre geometrisinden, üretimi çok daha kolay, tekrarlanabilir ve

güvenilir olması nedeni ile mikrosilindir geometrisine geçilmiştir. Mikrosilindir de bir mikrohalka rezonatörüdür ve istenen yüksek kalite faktörlü FGM'lere ev sahipliği yapabilmektedir. Bu geometri değişikliği proje yürütülürken ara raporlarda da detaylı olarak açıklanmıştır. Bu nedenle iş paketlerinde belirtilen mikroküre çalışmaları mikrosilindirler ile gerçekleştirilmiştir. Projede sadece ilk aşamalardaki bağıl nem ölçümü çalışmalarında SU-8 mikrodisk rezonatörler kullanılmıştır. Daha sonraki çalışmalarda PDMS mikrosilindir geometrisi kullanılmış ve etanol, etilen glikol ve hidrojen algılaması gösterilmiştir. Proje önerisindeki iş paketleri ve bu iş paketlerinin hedefleri/başarı ölçütleri ile karşılaştırmaları aşağıdaki şekildedir;

İş Paketi 1: Proje kapsamında gerçekleştirilecek ilk iş paketi olan "PDMS mikroküreleri üretimi, karakterizasyonu ve optimizasyonu" çalışmalarında 100 μm'den yüksek çapa sahip PDMS mikroküreleri FGM'lerinin karakterize edilmesi ve 10^6'dan yüksek kalite faktörlerinin ölçülmesi hedeflenmişti.

İlk olarak neme duyarlı olan SU-8 polimeri kullanılarak mikrodiskler üretilmiş ve bunların karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Ürettiğimiz mikrodisklerin yarıçapı 100 μm olarak belirlenmiş ve hedeflenen değere soft-litografi yöntemi kullanılarak ulaşılmıştır. SEM görüntüleri ve transmisyon spektrum ölçümleri ile mikrodisk rezonatörleri karakterize edilmiş ve kalite faktörü yaklaşık 10^3 olarak ölçülmüştür (Bakınız Şekil 4.1).

PDMS mikrosilindirlerin üretimi sırasında çapı 125 μm olan standart optik fiberler kullanılarak 100 μm çapından büyük rezonatörlerin elde edilmesi hedefine ulaşılmıştır. Kullanılan PDMS çözeltisinin konsantrasyonu ayarlanarak her rezonatör üretiminde yaklaşık aynı çap elde edilmiştir. Üretmiş olduğumuz bu rezonatörlerin karakterizasyonu gerçekleştirilmiş ve kalite faktörü 10^5 mertebesinde ölçülmüştür (Bakınız Şekil 3.2 ve 5.4).

Hedeflenen kalite faktör değerinin 10^6 yerine 10^5 mertebesinde ulaşılması ile iş paketi hedeflerinden ufak bir sapma oluşmuştur. Ancak bu sapma diğer iş paketlerinde istediğimiz hidrojen algılama hassasiyetini elde etmemizi engellmemiştir. Bu nedenle ulaşılan 10^5 mertebesindeki kalite faktörleri yeterli bulunmuştur.

İş Peketi 2: Proje kapsamında gerçekleştirilen ikinci iş paketi olan "Katmanlı PDMS mikroküre lerin üretimi, karakterizasyonu ve optimizasyonu" çalışmalarında, içinde başka bir PDMS katmanı veya silika cam mikroküre bulundurulan dışında da 5-50 μm civarı kalınlıkta polimer kabuk bulunan katmanlı mikroküre lerin üretilmesi ve bu mikroküreler ile 10^6'dan yüksek kalite faktörlerinin ölçülmesi hedeflenmişti.

Algılama çalışmaları sırasında kullandığımız mikrosilindir rezonatörlerinin üretimi için öncelikle standart tek-modlu fiberler üzerinde yer alan koruyucu plastik tabaka soyulmuştur. Fiber 5:1 oranında PDMS karışımına daldırılarak tekrar kaplanmıştır. PDMS karışımı Toluene benzeri çözücüler ile seyreltilerek rezonatör kalınlığı ayarlanabilmektedir. Sonuç raporunda verilen SEM görüntülerinde 5 μm'den büyük kalınlığa sahip PDMS katmanının üretilebildiği görülmektedir. Burada standart tek modlu fiberin kullanılması katmanlı rezonatörlerin tekrarlanabilir bir şekilde oldukça hassas olarak üretilebilmesini sağlamaktadır. Yaptığımız çalışmalarda bu tip rezonatörlerin kalite faktörü 10^5 mertebesinde olarak ölçülmüştür. Dolayısıyla kalite faktör değerinde 10^6 yerine 10^5 ölçülmesi ile oluşan ufak sapma dışında bu iş paketinde hedeflenen kaplamalara ulaşılıp sensör yapısı üretilebilmiştir. Hedeflerde ortaya çakan bu saçma projenin temel hedefi olan yüksek hassasiyette hidrojen gazı algılamayıcı sensörlerin geliştirilmesini negatif yönde etkilememiştir.

İş Paketi 3: Proje kapsamında gerçekleştirilen üçüncü iş paketi olan "Algılayıcı malzemenin katmanlı ve katmansız PDMS mikroküre içerisine yerleştirilmesi" çalışmalarında mikroenjeksiyon, daldırma, sputter ve termal buharlaştırma yöntemleri ile katmanlı ve katmansız PDMS mikrokürelerin içine Pd veya Pd alaşımı hidrojen gaz algılayıcı malzemenin yerleştirilmesi. En az 50 μm kalınlıkta algılayıcı malzemenin mikroküre içine yerleştirilmesi ve içinde Pd içeren mikroküreler ile 10^6'dan yüksek kalite faktörlerinin ölçülmesi hedeflenmiştir.

Algılayıcı malzemenin rezonatör içine yerleştirilmesi için, mikrosilindir rezonatör PDMS ile kaplanmadan önce Pd katmanı ile kaplanmıştır. Bu kaplamanın ardından, 5 μm'den kalın PDMS tabakası daldırma yöntemi kullanılarak Pd algılayıcı katman üzerine kaplanmıştır. Pd kaplaması için sputter yöntemi kullanılmış ve 20-100 nm aralığındaki kalınlıklarda Pd katmanı elde edilmiştir. 100 nm civarıdaki Pd kalınlığının algılama çalışmalarında daha iyi sonuç vermesi nedeni ile 50 μm algılayıcı tabaka kalınlıklarına çıkılmamıştır. Bu kaplamalara ait SEM görüntüleri sonuç raporunda verilmiştir. Bu tip rezonatörlerde yaptığımız kalite faktörü ölçümlerinde 10^5 değerine ulaşılmıştır. Dolayısıyla kalite faktörü değerindeki ufak sapma dışında üçüncü iş paketinde hedeflenen sonuçlara ulaşıldığı görülmektedir. Kalite faktörlerindeki sapma projenin ana hedeflerine ulaşılmasını engellememiştir.

İş Paketi 4: Proje kapsamında gerçekleştirilen dördüncü iş paketi olan "Üretilen mikrokürelerin sensör testlerinin yapılması ve sensör hassasiyetinin optimizasyonu" çalışmalarında katmanlı ve katmansız polimer mikrokürelerin bir gaz odasına yerleştirilerek hidrojen gaz sensör ölçümleri gerçekleştirilmesi ve 100 ppm'den daha düşük hidrojen gaz konsantrasyonlarının algılanması hedeflenmişti.

Geliştirdiğimiz bu mikrorezonatör tabanlı sensör ile hidrojen gazı algılamasının yanısıra, farklı malzemeler kullanılarak bağıl nem, etanol, etilen glikol algılamaları da gösterilmiştir. Hidrojen algılaması kapsamında yapılan çalışmalar değerlendirildiğinde, geliştirdiğimiz mikrosilindir rezonatörü bir gaz odasına yerleştirilmiş ve ölçüm limitleri belirlenmiştir. Kullanılan algılayıcı malzemenin belirlenen sıcaklıklarda tavlanması durumunda algılamanın nasıl değiştiği ve bu değişimin hangi mekanizmalar nedeni ile gerçekleştiği tartışılmıştır. Tüm bu sonuçlar sonuç raporunda sunulmuştur.

Sonuç raporunda, Şekil 5.5 ile verilen ölçümde %1'lik H_2 konsantrasyonuna bağlı 66 pm'lik bir spektral kayma gözlenmektedir. Bu veriler ile standart sapma değeri hesaplandığında 59 ppm elde edilmektedir. Bu değer gösterdiğimiz sensörün algılama sınırını oluşturmaktadır. Elde edilen bu standart sapma değeri minimum algılama limitini belirlemektedir ve hedeflenen <100 ppm değerine ulaşmaktadır. Bu kapsamda, yapılan çalışmalarla dördüncü iş paketinin başarı ile tamamlandığını söylemek mümkündür.

8 KAYNAKÇA

Alefeld, G., Völkl, J. (1978). Hydrogen in Metals I, Vol 28 (Springer-Verlag Berlin Heidelberg).

Armani, D.K., Kippenberg, T.J., Spillane, S.M., and Vahala, K.J. (2003). Ultra-high-Q toroid microcavity on a chip. Nature *421*, 925-928.

Azzaroni, O. (2012). Polymer brushes here, there, and everywhere: Recent advances in their practical applications and emerging opportunities in multiple research fields. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry *50*, 3225-3258.

Barbey, R., Lavanant, L., Paripovic, D., Schüwer, N., Sugnaux, C., Tugulu, S., and Klok, H.-A. (2009). Polymer Brushes via Surface-Initiated Controlled Radical Polymerization: Synthesis, Characterization, Properties, and Applications. Chemical Reviews *109*, 5437-5527.

Behling, N., Williams, M.C., and Managi, S. (2015). Fuel cells and the hydrogen revolution: Analysis of a strategic plan in Japan. Economic Analysis and Policy *48*, 204-221.

Bévenot, X., Trouillet, A., Veillas, C., Gagnaire, H., and Clément, M. (2000). Hydrogen leak detection using an optical fibre sensor for aerospace applications. Sensors and Actuators B: Chemical *67*, 57-67.

Bévenot, X., Trouillet, A., Veillas, C., Gagnaire, H., and Clément, M. (2002). Surface plasmon resonance hydrogen sensor using an optical fibre. Measurement Science and Technology *13*, 118.

Bhola, B., Hyun-Chae, S., Tazawa, H., and Steier, W.H. (2005). Polymer microresonator strain sensors. Photonics Technology Letters, IEEE *17*, 867-869.

Bhola, B., Nosovitskiy, P., Mahalingam, H., and Steier, W.H. (2009). Sol-Gel-Based Integrated Optical Microring Resonator Humidity Sensor. IEEE Sensors Journal *9*, 740-747.

Birks, T.A., and Li, Y.W. (1992). The shape of fiber tapers. Lightwave Technology, Journal of *10*, 432-438.

Boleininger, A., Lake, T., Hami, S., and Vallance, C. (2010). Whispering Gallery Modes in Standard Optical Fibres for Fibre Profiling Measurements and Sensing of Unlabelled Chemical Species. Sensors *10*, 1765.

Butler, M.A. (1984). Optical fiber hydrogen sensor. Applied Physics Letters *45*, 1007-1009.

Chen, Z.L., Chi (2005). Humidity Sensors: A Review of Materials and Mechanisms. Sensor Letters *3*, 274-295.

Cho, S., and Jokerst, N.M. (2006). A Polymer Microdisk Photonic Sensor Integrated Onto Silicon. IEEE Photonics Technology Letters *18*, 2096-2098.

Chou, Y.-I., Chiang, H.-C., and Wang, C.-C. (2008). Study on Pd functionalization of microcantilever for hydrogen detection promotion. Sensors and Actuators B: Chemical *129*, 72-78.

Christofides, C., and Mandelis, A. (1990). Solid-state sensors for trace hydrogen gas detection. Journal of Applied Physics *68*, R1-R30.

Chtanov, A., and Gal, M. (2001). Differential optical detection of hydrogen gas in the atmosphere. Sensors and Actuators B: Chemical *79*, 196-199.

Dai, D., Yang, L., Sheng, Z., Yang, B., and He, S. (2009). Compact Microring Resonator With 2x2 Tapered Multimode Interference Couplers. Journal of Lightwave Technology *27*, 4878-4883.

Dong, S., Bai, F., Li, J., and Viehland, D. (2003). Sound-resonance hydrogen sensor. Applied Physics Letters *82*, 4590-4592.

Dresselhaus, M.S., and Thomas, I.L. (2001). Alternative energy technologies. Nature *414*, 332-337.

Eryürek, M., Karadag, Y., Ghafoor, M., Bavili, N., Cicek, K., and Kiraz, A. (2017). Liquid refractometric sensors based on optical fiber resonators. Sensors and Actuators A: Physical *265*, 161-167.

Eryürek, M., Karadag, Y., Taşaltın, N., Kılınç, N., and Kiraz, A. (2015a). Optical sensor for hydrogen gas based on a palladium-coated polymer microresonator. Sensors and Actuators B: Chemical *212*, 78-83.

Eryürek, M., Karadag, Y., Taşaltın, N., Kılınç, N., and Kiraz, A. (2015b). Optical sensor for hydrogen gas based on a palladium-coated polymer microresonator. Sensors and Actuators B: Chemical *212*, 78-83.

Fanget, S., Hentz, S., Puget, P., Arcamone, J., Matheron, M., Colinet, E., Andreucci, P., Duraffourg, L., Myers, E., and Roukes, M.L. (2011). Gas sensors based on gravimetric detection—A review. Sensors and Actuators B: Chemical *160*, 804-821.

Favier, F., Walter, E.C., Zach, M.P., Benter, T., and Penner, R.M. (2001). Hydrogen Sensors and Switches from Electrodeposited Palladium Mesowire Arrays. Science *293*, 2227-2231.

Felipe, A., Espíndola, G., Kalinowski, H.J., Lima, J.A.S., and Paterno, A.S. (2012). Stepwise fabrication of arbitrary fiber optic tapers. Optics Express *20*, 19893-19904.

Flatae, A.M., Burresi, M., Zeng, H., Nocentini, S., Wiegele, S., Parmeggiani, C., Kalt, H., and Wiersma, D. (2015). Optically controlled elastic microcavities. Light Sci Appl *4*, e282.

Foreman, M.R., Swaim, J.D., and Vollmer, F. (2015). Whispering gallery mode sensors. Adv Opt Photon *7*, 168-240.

Galvin, C.J., and Genzer, J. (2016). Swelling of Hydrophilic Polymer Brushes by Water and Alcohol Vapors. Macromolecules *49*, 4316-4329.

Gardner, K., Zhi, Y., Tan, L., Lane, S., Xiao, Y.F., and Meldrum, A. (2017). Whispering gallery mode structure in polymer-coated lasing microspheres. Journal of the Optical Society of America B *34*, 2140-2146.

Gendron, P.O., Avaltroni, F., and Wilkinson, K.J. (2008). Diffusion Coefficients of Several Rhodamine Derivatives as Determined by Pulsed Field Gradient–Nuclear Magnetic Resonance and Fluorescence Correlation Spectroscopy. J Fluoresc *18*, 1093-1101.

Ghadiry, M., Gholami, M., Lai, C.K., Ahmad, H., and Chong, W.Y. (2016). Ultra-Sensitive Humidity Sensor Based on Optical Properties of Graphene Oxide and Nano-Anatase TiO2. PLOS ONE *11*, e0153949.

Griffin, B.G., Arbabi, A., Kasten, A.M., Choquette, K.D., and Goddard, L.L. (2012). Hydrogen Detection Using a Functionalized Photonic Crystal Vertical Cavity Laser. Quantum Electronics, IEEE Journal of *48*, 160-168.

Hosseini, S.E., and Wahid, M.A. (2016). Hydrogen production from renewable and sustainable energy resources: Promising green energy carrier for clean development. Renewable and Sustainable Energy Reviews *57*, 850-866.

Hübert, T., Boon-Brett, L., Black, G., and Banach, U. (2011). Hydrogen sensors – A review. Sensors and Actuators B: Chemical *157*, 329-352.

Hulst, H.C., and van de Hulst, H.C. (1957). Light Scattering by Small Particles (Dover Publications).

Hung, C.-W., Lin, K.-W., Liu, R.-C., Tsai, Y.-Y., Lai, P.-H., Fu, S.-I., Chen, T.-P., Chen, H.-I., and Liu, W.-C. (2007). On the hydrogen sensing properties of a Pd/GaAs transistor-type gas sensor in a nitrogen ambiance. Sensors and Actuators B: Chemical *125*, 22-29.

Ilchenko, V.S., and Matsko, A.B. (2006). Optical resonators with whispering-gallery modes-part II: applications. IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics *12*, 15-32.

Jonáš, A., Karadag, Y., Mestre, M., and Kiraz, A. (2012). Probing of ultrahigh optical Q-factors of individual liquid microdroplets on superhydrophobic surfaces using tapered optical fiber waveguides. J Opt Soc Am B *29*, 3240-3247.

Kalli, K., Othonos, A., and Christofides, C. (2002). Characterization of reflectivity inversion, α- and β-phase transitions and nanostructure formation in hydrogen activated thin Pd films on silicon based substrates. Journal of Applied Physics *91*, 3829-3840.

Kanungo, J., Saha, H., and Basu, S. (2009). Room temperature metal–insulator–semiconductor (MIS) hydrogen sensors based on chemically surface modified porous silicon. Sensors and Actuators B: Chemical *140*, 65-72.

Knight, J.C., Cheung, G., Jacques, F., and Birks, T.A. (1997). Phase-matched excitation of whispering-gallery-mode resonances by a fiber taper. Optics Letters *22*, 1129-1131.

Kolpakov, S.A.G., N.T.; Mou, C.; Zhou, K. (2014). Toward a New Generation of Photonic Humidity Sensors. Sensors *14*, 3986-4013.

Korotcenkov, G., Han, S.D., and Stetter, J.R. (2009). Review of Electrochemical Hydrogen Sensors. Chemical Reviews *109*, 1402-1433.

Lee BY, O.L., Thoden WR, Madden JL (1987). Effect of lumbar sympathectomy on muscle blood flow: distribution of perfusion measured by hydrogen clearance in skeletal muscle. J Rehabil Res Dev *24*, 1-8.

Lee, E.-B., Hwang, I.-S., Cha, J.-H., Lee, H.-J., Lee, W.-B., Pak, J.J., Lee, J.-H., and Ju, B.-K. (2011). Micromachined catalytic combustible hydrogen gas sensor. Sensors and Actuators B: Chemical *153*, 392-397.

Lee, E., Lee, J.M., Koo, J.H., Lee, W., and Lee, T. (2010). Hysteresis behavior of electrical resistance in Pd thin films during the process of absorption and desorption of hydrogen gas. International Journal of Hydrogen Energy *35*, 6984-6991.

Li, H., Dong, B., Zhang, Z., Zhang, H.F., and Sun, C. (2014). A transparent broadband ultrasonic detector based on an optical micro-ring resonator for photoacoustic microscopy. Scientific Reports *4*, 4496.

Lim, D.-I., Cha, J.-R., and Gong, M.-S. (2013). Preparation of flexible resistive micro-humidity sensors and their humidity-sensing properties. Sensors and Actuators B: Chemical *183*, 574-582.

Lv, J., Cheng, Y., Yuan, W., Hao, X., and Chen, F. (2015). Three-dimensional femtosecond laser fabrication of waveguide beam splitters in LiNbO3 crystal. Optical Materials Express *5*, 1274-1280.

Ma, Q., Huang, L., Guo, Z., and Rossmann, T. (2010). Spectral shift response of optical whispering-gallery modes due to water vapor adsorption and desorption. Measurement Science and Technology *21*, 115206.

Maciak, E., and Opilski, Z. (2007). Transition metal oxides covered Pd film for optical H2 gas detection. Thin Solid Films *515*, 8351-8355.

Manzo, M., Ioppolo, T., Ayaz, U.K., LaPenna, V., and Ötügen, M.V. (2012). A photonic wall pressure sensor for fluid mechanics applications. Review of Scientific Instruments *83*, 105003.

McCaig, H.C., Myers, E., Lewis, N.S., and Roukes, M.L. (2014). Vapor Sensing Characteristics of Nanoelectromechanical Chemical Sensors Functionalized Using Surface-Initiated Polymerization. Nano Letters *14*, 3728-3732.

Mehrabani, S., Kwong, P., Gupta, M., and Armani, A.M. (2013). Hybrid microcavity humidity sensor. Applied Physics Letters *102*, 241101.

Merkel, T.C., Bondar, V.I., Nagai, K., Freeman, B.D., and Pinnau, I. (2000). Gas sorption, diffusion, and permeation in poly(dimethylsiloxane). Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics *38*, 415-434.

Miyazaki, E., Kojima, I., and Kojima, S. (1985). Chemisorption of molecular nitrogen on palladium surfaces at and above room temperature. Langmuir *1*, 264-266.

Noh, J.-S., Lee, J.M., and Lee, W. (2011). Low-dimensional palladium nanostructures for fast and reliable hydrogen gas detection. Sensors (Basel) *11*, 825-851.

Ong, B.H., Yuan, X., Tao, S., and Tjin, S.C. (2006). Photothermally enabled lithography for refractive-index modulation in SU-8 photoresist. Optics Letters *31*, 1367-1369.

Ramachandran, R., and Menon, R.K. (1998). An overview of industrial uses of hydrogen. International Journal of Hydrogen Energy *23*, 593-598.

Righini, G.C., Dumeige, Y., Féron, P., Ferrari, M., Nunzi Conti, G., Ristic, D., and Soria, S. (2011). Whispering gallery mode microresonators: fundamentals and applications. Rivista del Nuovo Cimento *34*, 435.

Rittersma, Z.M. (2002). Recent achievements in miniaturised humidity sensors—a review of transduction techniques. Sensors and Actuators A: Physical *96*, 196-210.

Rivadeneyra, A., Fernández-Salmerón, J., Agudo-Acemel, M., López-Villanueva, J.A., Capitan-Vallvey, L.F., and Palma, A.J. (2016). Printed electrodes structures as capacitive humidity sensors: A comparison. Sensors and Actuators A: Physical *244*, 56-65.

Sager, K., Schroth, A., Nakladal, A., and Gerlach, G. (1996). Humidity-dependent mechanical properties of polyimide films and their use for IC-compatible humidity sensors. Sensors and Actuators A: Physical *53*, 330-334.

Schlapbach, L., and Züttel, A. (2001). Hydrogen-storage materials for mobile applications. Nature *414*, 353-358.

Schmid, S., Kühne, S., and Hierold, C. (2009). Influence of air humidity on polymeric microresonators. Journal of Micromechanics and Microengineering *19*, 065018.

Seader, J., J.J. Siirola, and S.D. Barnicki (1997). Perry's Chemical Engineers' Handbook, 9th Edition edn (McGraw-Hill Education).

Serpengüzel, A., Swindal, J.C., Chang, R.K., and Acker, W.P. (1992). Two-dimensional imaging of sprays with fluorescence, lasing, and stimulated Raman scattering. Appl Opt *31*, 3543-3551.

Sikarwar, S., and Yadav, B.C. (2015). Opto-electronic humidity sensor: A review. Sensors and Actuators A: Physical *233*, 54-70.

Silva, S.F., Coelho, L., Frazao, O., Santos, J.L., and Malcata, F.X. (2012). A Review of Palladium-Based Fiber-Optic Sensors for Molecular Hydrogen Detection. Sensors Journal, IEEE *12*, 93-102.

Sirbuly, D.J., Létant, S.E., and Ratto, T.V. (2008). Hydrogen Sensing with Subwavelength Optical Waveguides via Porous Silsesquioxane-Palladium Nanocomposites. Advanced Materials *20*, 4724-4727.

Srinivasan, K., Barclay, P.E., Borselli, M., and Painter, O. (2004). Optical-fiber-based measurement of an ultrasmall volume high-Q photonic crystal microcavity. Physical Review B *70*, 081306.

Sumetsky, M., DiGiovanni, D.J., Dulashko, Y., Fini, J.M., Liu, X., Monberg, E.M., and Taunay, T.F. (2011). Surface nanoscale axial photonics: robust fabrication of high-quality-factor microresonators. Optics Letters *36*, 4824-4826.

Sun, L., Baker, G.L., and Bruening, M.L. (2005). Polymer Brush Membranes for Pervaporation of Organic Solvents from Water. Macromolecules *38*, 2307-2314.

Sun, Y., and Fan, X. (2011). Optical ring resonators for biochemical and chemical sensing. Analytical and Bioanalytical Chemistry *399*, 205-211.

Tripathy, A.P., S.; Cho, J.; Santhosh, J.; Abu Osman, N.A. (2014). Role of Morphological Structure, Doping, and Coating of Different Materials in the Sensing Characteristics of Humidity Sensors. Sensors *14*, 16343-16422.

Vahala, K.J. (2003). Optical microcavities. Nature *424*, 839-846.

Villatoro, J., and Monzón-Hernández, D. (2005). Fast detection of hydrogen with nano fiber tapers coated with ultra thin palladium layers. Optics Express *13*, 5087-5092.

Vollmer, F., Braun, D., Libchaber, A., Khoshsima, M., Teraoka, I., and Arnold, S. (2002). Protein detection by optical shift of a resonant microcavity. Applied Physics Letters *80*, 4057-4059.

Wu, Y., Zhang, T., Rao, Y., and Gong, Y. (2011). Miniature interferometric humidity sensors based on silica/polymer microfiber knot resonators. Sensors and Actuators B: Chemical *155*, 258-263.

Xi, W., Fuxing, G., and Heping, Z. (2015). Palladium-Coated Silica Microfiber Knots for Enhanced Hydrogen Sensing. Photonics Technology Letters, IEEE *27*, 1228-1231.

Xu, T., Zach, M.P., Xiao, Z.L., Rosenmann, D., Welp, U., Kwok, W.K., and Crabtree, G.W. (2005). Self-assembled monolayer-enhanced hydrogen sensing with ultrathin palladium films. Applied Physics Letters *86*, 203104.

Yebo, N.A., Taillaert, D., Roels, J., Lahem, D., Debliquy, M., Van Thourhout, D., and Baets, R. (2009). Silicon-on-Insulator (SOI) Ring Resonator-Based Integrated Optical Hydrogen Sensor. Photonics Technology Letters, IEEE *21*, 960-962.

Yorulmaz, S.C., Mestre, M., Muradoglu, M., Alaca, B.E., and Kiraz, A. (2009). Controlled observation of nondegenerate cavity modes in a microdroplet on a superhydrophobic surface. Optics Communications *282*, 3024-3027.

Zhang, J., Tan, K.L., and Gong, H.Q. (2001). Characterization of the polymerization of SU-8 photoresist and its applications in micro-electro-mechanical systems (MEMS). Polymer Testing *20*, 693-701.

Zhang, J., Zhong, J., Fang, Y.F., Wang, J., Huang, G.S., Cui, X.G., and Mei, Y.F. (2014). Roll up polymer/oxide/polymer nanomembranes as a hybrid optical microcavity for humidity sensing. Nanoscale *6*, 13646-13650.

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Yürütücüsü:	Prof. Dr. ALPER KİRAZ
Proje No:	115F446
Proje Başlığı:	Palladyum İçeren Polimer Mikroküre Mikrorezonatörleri Kullanan Hidrojen Gaz Sensörlerinin Geliştirilmesi
Proje Türü:	1001 - Araştırma
Proje Süresi:	30
Araştırmacılar:	ZAFER ZİYA ÖZTÜRK, KENAN ÇİÇEK
Danışmanlar:	VOLKAN ÖTÜGEN (Yurt Dışı)
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	KOÇ Ü. FEN F. FİZİK B.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	01/04/2016 - 01/04/2019
Onaylanan Bütçe:	452328.0
Harcanan Bütçe:	401426.77
Öz:	Bu proje çerçevesinde, halka optik mikrorezonatörlerini kullanan ultrahassas, değişik optik sensörler geliştirilmiştir. Bu sensörler, sırasıyla sıvıdaki kırınım indisi, ortamdaki nem oranı, hidrojen gazı ve alkol buharının algılanmasına yönelik üretilmiş, karakterize edilmiş ve elde edilen sonuçlar iki doktora tezinin (biri tamamlanmış, biri devam etmekte) konusunu oluşturup uluslararası dergilerde yayınlanmış veya yayınlanmaya hazırlanmaktadır. Optik mikrorezonatörlerin çeperlerine yakın bölgelerde oluşan fısıldayan galeri modları (FGM?ler) bulundukları rezonatörün boyutları veya ortam kırınım indisine duyarlıdırlar ve bu parametrelerdeki değişimler, modlarda değişimlere sebep olur. Geliştirdiğimiz optik sensörlerin çalışma prensibi, bu modların, ortamdaki uyarıcıyla birlikte spektral olarak kaymasının incelenmesine dayalıdır. Standart tek modlu ve herhangi bir kaplaması olmayan bir optik fiberin optik rezonatör olarak kullanımı ile sıvı kırınım indisi algılaması gösterdik. Bu gösterimde ortamdaki kırınım indisi değişimi, FGM?lerde kaymaya yol açtı ve bu sayede algılama gerçekleştirildi. Bu sensör suda bulunan etanol ve etilen glikol solüsyonlarıyla test edilip, teorik hesaplamalarla karşılaştırılmış ve elde edilen sonuçlar uluslararası bir dergide yayınlanmıştır. Bir diğer sensör çalışmamızda, SU-8 polimerinden yapılan mikrodisk rezonatörleri, ortamdaki nem oranını yüksek hassasiyetle ölçmek için kullanılmıştır. Tek adımlı UV-fotolitografi ile yapılan bu sensörün hassasiyeti, literatürde bulunan en iyi nem sensörlerin hassasiyetine yakın elde edilmiştir. Bu çalışma sonlandırılmış olup uluslararası bir dergide yayınlanmıştır. Gösterdiğimiz bir diğer sensör, proje önerisinde önerilen özgün yapıya sahip olup hidrojen gazı algılaması için kullanılmıştır. Bu sensör yapısında paladyum metali ve polimer kaplı optik fiber rezonatör kullanılmıştır. Burada paladyum metali aktif madde olarak hidrojen gazına maruz kaldığı zaman latis genişlemesi gösterir ve FGM?lerde spektral kaymaya sebep olur. Bu çalışmada elde edilen deneysel sonuçlar ile birkaç uluslararası makale hazırlanmaktadır. Son olarak, hidrofobik polimer fırçaları, alkol buharlarını algılamak için fiber rezonatör üzerine aktif kaplama maddesi olarak önerilmiştir ve çalışmalar devam etmektedir. Polimer fırçalar, uyarıcı alkolün buharına maruz kaldığı zaman şişme gösterip ve benzer şekilde eşikte oluşan FGM?lerde spektral kaymaya sebep olurlar. Geliştirilmekte olan bu sensör ile yapılan ilk deneylerle umut vaat eden iyi sonuçlar elde edilmiştir. Bu çalışmanın ilk sonuçları uluslararası bir konferansta sunulmuştur ve çalışma yayınlanmak üzere hazırlanmaktadır.
Anahtar Kelimeler:	Nem sensörü, hidrojen sensörü, fısıldayan galeri modu, paladyum, alkol buharı sensörü, polimer fırça
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır

TÜBİTAK

Projeden Yapılan Yayınlar:	1- Integrated humidity sensor based on SU-8 polymer microdisk microresonator (Makale - İndeksli Makale), 2- Liquid Refractometric Sensors Based on Optical Fiber Resonators (Makale - İndeksli Makale), 3- Optical Sensors of Bulk Refractive Index Using Optical Fiber Resonator (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum), 4- Optical sensors based on palladium and polymer-coated optical fiber resonators (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum), 5- Increasing the Sensitivity of the Optical Fiber Resonator by Using PGMA Polymer Brush Coated Fibers (Bildiri - Ulusal Bildiri - Poster Sunum), 6- Optofluidic Sensing with Optical Microresonators (Tez (Araştırmacı Yetiştirilmesi) - Doktora Tezi),

TÜBİTAK