Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi
Iğdır University Journal of the Institute of Science and Technology

Porfirin İnce Filmlerin Organik Buhar ile Etkileşim Mekanizmasının Belirlenmesi

Murat EVYAPAN[1]

ÖZET: Bu çalışmada Langmuir-Schaefer (LS) ince film üretim tekniği ile 5,10,15,20-tetrakis[3,4-bis(2-ethylhexyloxy)phenyl]-21H,23H-porphine (EHO) porfirin moleküllü ve poly(methyl methacrylate) (PMMA) molekülü kullanılarak çeşitli tabaka sayılarında ince filmler üretildi. Üretilen ince filmlerdeki duyarlı bölgeyi EHO molekülü oluştururken, PMMA tabakası bir çeşit bariyer olarak kullanıldı. PMMA molekülü polimer yapısından dolayı ince film olarak transfer edildiğinde birbirine çok yakın bir düzende film oluşturmaktadır. Dolayısıyla PMMA tabakasının gaz moleküllerinin EHO tabakalarına ulaşmasını engelleyen bir bariyer özelliği göstermesi beklenir. Beklenen bu bariyer etkisini incelemek amacıyla asetik asit buharı kullanılarak ince film buhar etkileşimleri UV-görünür spektroskopisiyle kaydedildi. EHO ince filmler çok tabakalı üretilerek PMMA tabakasının konumuna bağlı olarak sensör tepkileri ölçüldü. Bu sayede ince film ile gaz molekülleri arasında gerçekleştiği düşünülen farklı etkileşim aşamaları aydınlatılmaya çalışıldı. PMMA tabakasının farklı konumlarının tepki süresini, hızını ve şiddetini etkilediği görüldü. Teorik olarak varsayıldığı gibi gaz moleküllerinin öncelikle ince film yüzeyi ile etkileştikleri daha sonra filmin içerisine girerek difüzyon etkileşiminin gerçekleştiği deneysel sonuçlar ile kanıtlandı.

Anahtar kelimeler: Langmuir-Schaefer, organik sensör**,** porfirin, pmma

Determination of Interaction Mechanism between Porphyrin Thin Film and Organic Vapor

ABSTRACT: Langmuir-Schaefer (LS) films of a free base porphyrin 5,10,15,20-tetrakis[3,4-bis(2-ethylhexyloxy) phenyl]-21H,23H-porphine (EHO) are used in conjunction with a poly(methyl methacrylate) PMMA molecule deposited as a various layer configuration thin films. EHO is the active sensing layer and PMMA is a barrier layer for gas molecules. PMMA molecules stick each other when they transferred on a solid substrate so they can stop vapor molecules before they reach to EHO layers. In order to investigate the gas sensing behaviors acetic acid was chosen for analyte vapor and UV-visible spectrometer was used for sensing system. The layer order of multilayered LS films was varied in order to investigate the sensing characteristics and vapor dynamics. It was observed that the place of PMMA layer effects the response time, speed and intensity. As it is expected from the theoretical studies, the interaction between thin film and vapor molecules starts from the surface of thin film and then vapor molecules starts to penetrate into film structure. The experimental results obtained from this study prove this dynamic diffusion effect between thin film and vapor molecules. Thus the interaction kinetics between thin film molecules and vapor molecules were demonstrated using the barrier layer affect.

Keywords: Langmuir-Schaefer, organic sensor, porphyrin, pmma

Cilt/*Volume*: 7, Sayı/*Issue*: 1, Sayfa/*pp*: 135-143, 2017
ISSN: 2146-0574, e-ISSN: 2536-4618 DOI: 10.21597/jist.2017127426

[1] Balıkesir Üniversitesi, Fen Edebiyat, Fizik, Balıkesir, Türkiye
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Murat EVYAPAN, mevyapan@gmail.com

Geliş tarihi / *Received:* 01.06.2016
Kabul tarihi / *Accepted:* 05.08.2016

GİRİŞ

Hava kirliğinin gittikçe arttığı son yıllarda gaz sensörleri ile ilgili olarak yapılan çalışmalar yoğunluk kazandı (Özmen ve ark., 2014; Silva et al., 2015). Bu çalışmaların en önemli kısmını duyarlı (aktif) bölge araştırmaları oluşturmaktadır. Çünkü duyarlı bölge tespit edilmesi istenilen gazla etkileşerek sensör sistemini harekete geçiren bileşendir. Zararlı gaz ortama girdiğinde duyarlı bölge tarafından yakalanır ve bu bölgeyi oluşturan malzemenin çeşitli özelliklerinde (fiziksel, kimyasal, elektriksel vb.) değişimler meydana getirir (Kılınç et al., 2012; Banimuslem et al., 2015). Meydana gelen değişimlerin şiddeti, duyarlı bölgenin o gaza ne kadar tepki verdiğinin bir ölçüsüdür. Minimum gaz miktarında bile ölçülebilir değişimler kaydedilmesi duyarlı bölgenin kalitesinin bir göstergesidir.

Sensör sisteminin geri kalan bileşenleri ise duyarlı bölgedeki değişimleri ölçmek ve kaydetmekle görevli olan elektronik bileşenlerdir. Dolaysıya kullanılan duyarlı bölge sensörün kalitesini doğrudan etkilediği için en önemli eleman olarak düşünülmektedir.

Organik malzemelerin düşük maliyetleri, kimyasal yapılarının kontrol edilebilir olması ve ince film üretimine uygunlukları sayesinde organik gaz sensörü araştırmalarına literatürde sıklıkla rastlanmaktadır. Bu amaçla kullanılan organik malzemeler arasında porfirinler (Wang et al., 2014), polimerler (Hyodo et al., 2012), calixarenler (Koshets et al., 2005) ve ftalosiyaninler (Kılınç et al., 2012) gibi birçok farklı tür molekül sayılabilir. Bu moleküllerin katı bir yüzeye transfer işlemlerinde, Langmuir-Blodgett (Giancane and Valli, 2012), Langmuir-Schaefer (Manera et al., 2012), döner kaplama (spin coating) (Spadavecchia et al., 2004) ve kendiliğinden birikme (self-assembly) (He et al., 2016) gibi birçok tekniğin kullanılabilir olması organik molekülleri bir adım öne çıkarmaktadır.

Bu çalışmada kullanılan organik molekül 5,10,15,20-tetrakis[3,4-bis(2-ethylhexyloxy) phenyl]-21H,23H-porphine (EHO) olarak isimlendirilen, porfirin sınıfına ait bir moleküldür. Porfirinler konjuge π-elektron sistemine sahiptir (Dunbar et al., 2006) ve bu sayede gelişmiş optik özellikleri bulunmaktadır (Richardson et al., 2002; Richardson et al., 2005). Ayrıca UV-görünür bölgesinde yüksek soğurma eğilimi göstermektedir (Sandrino et al., 2013).

Bu nedenle porfirin molekülü optik ölçüm tekniklerinin kullanıldığı gaz sensör çalışmalarında duyarlı bölge için uygun bir malzemedir. Bu çalışma kapsamında sensör ölçümleri için EHO porfirin maddesinin çeşitli tabaka sayılarında Langmuir-Schaefer (LS) filmleri hazırlandı. PMMA tabakası hazırlanan filmlerin farklı tabakalarına konumlandırılarak gaz molekülleri ile film tabakaları arasındaki etkileşim incelendi. Zararlı gaz olarak asetik asit buharı kullanıldı ve sensör tepkileri UV-görünür spektroskopisi yardımıyla kaydedildi.

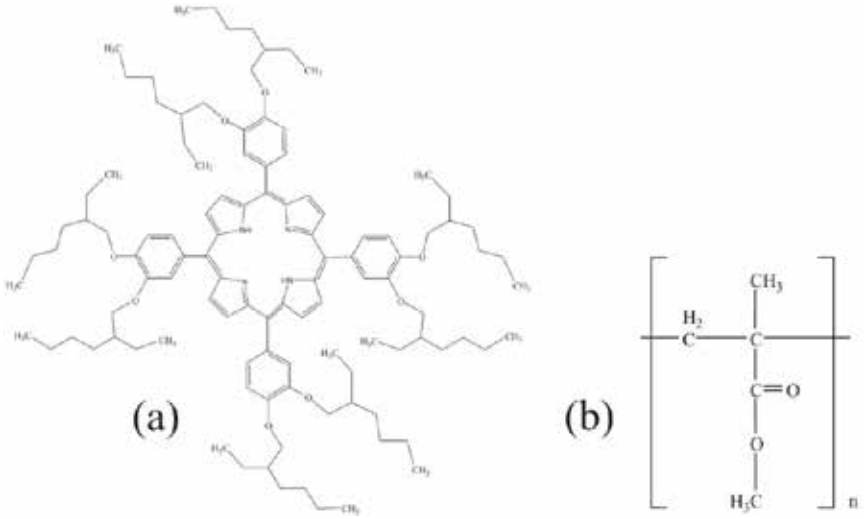
MATERYAL VE YÖNTEM

Langmuir-Schaefer İnce Film Üretimi

Kullanılan porfirin maddesinin (EHO) sentezi ve yapısı daha önceki çalışmalarda açıklanmıştır (Dooling et al., 2001). Ayrıca EHO filmlerinde farklı tabakaların arasına poly(methyl methacrylate) (PMMA) tabakası ekleyerek gaz moleküllerinin geçişinin sınırlandırıldığı çalışmalar mevcuttur (Evyapan and Dunbar, 2015; Evyapan and Dunbar, 2016). Kullanılan moleküllerin kimyasal formülleri Şekil 1'de görülebilir.

Bu çalışmadaki LS ince filmlerin üretimi ve maddelerin su yüzeyindeki davranışlarını incelemek amacıyla NIMA Model 611 Langmuir teknesi kullanıldı.

Üretim ve karakterizasyon aşamalarının her birinde saf su (Elga PURELab Option >15 MΩcm) kullanılarak olup bütün deneysel ölçümler oda sıcaklığında (~18^{o}C) temiz-odada (clean-room) gerçekleştirildi.



Şekil 1: İnce film üretiminde kullanılan moleküllerin kimyasal yapıları; (a) EHO, (b) PMMA

LS filmleri, birkaç saat izopropil alkol ile yıkanan cam slaytlar üzerine transfer edildi. Daha önce yapılan çalışmada EHO ve PMMA molekülleri için uygun transfer basınç değerlerinin sırasıyla 5 mNm^{-1} ve 10 mNm^{-1} olduğu görülmektedir (Evyapan and Dunbar, 2016). Bu çalışmada üretilen filmlerde de bu değerler sabit tutularak transfer işlemleri gerçekleştirildi.

Optik Gaz Ölçüm Sistemi

UV-görünür sistemi Ocean Optics USB2000 spektrometre ve Mikropack MiniD2 UV–vis–IR ışık kaynağından oluşmaktadır. Hazırlanan örnek filmlerin soğurma spektrumları 350–800 nm dalga boyu aralığında asetik aside (CH_3COOH) maruz kalmadan önce ve sonra kaydedildi.

Tüm sensör ölçümleri Şekil 2'de gösterilen yalıtılmış gaz hücresi içinde bilgisayar kontrolünde gerçekleştirildi.

Gaz sensör ölçümlerinin gerçekleştirildiği deneysel sistemin yapısı ve özellikleri daha önceki bir çalışmada detaylı olarak ele alınmaktadır (Dunbar et al., 2006).

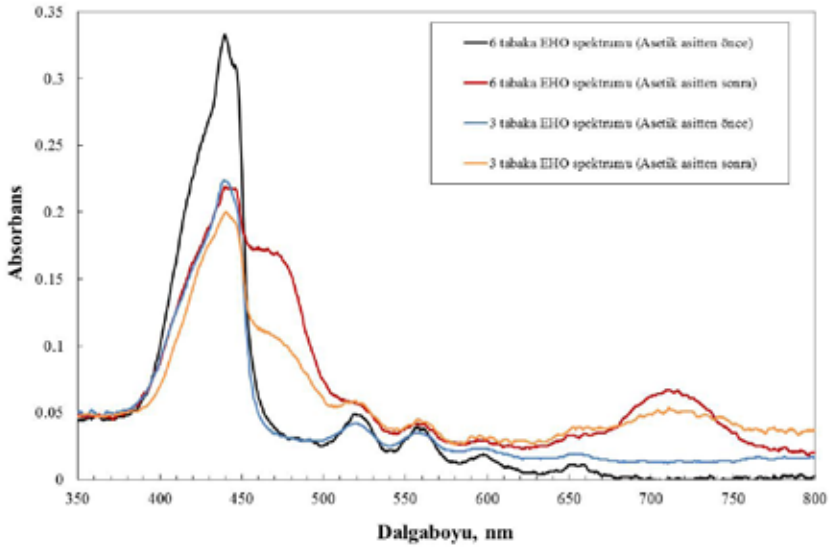


Şekil 2: Optik gaz ölçümlerinin gerçekleştirildiği yalıtılmış gaz hücresi

Sensörün kinetik çalışması, soğurmanın zamana karşı olan değişimini ifade etmektedir. Gaz hücresine 10'ar dakikalık sürelerde asetik asit buharı ve azot gazı gönderilerek filmin tepkisi kaydedildi. Deneyde azot gazı kullanımı, asetik asit buharını uzaklaştırıp sensörün eski haline geri dönüşünü kontrol etmek amacıyla kullanılmaktadır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

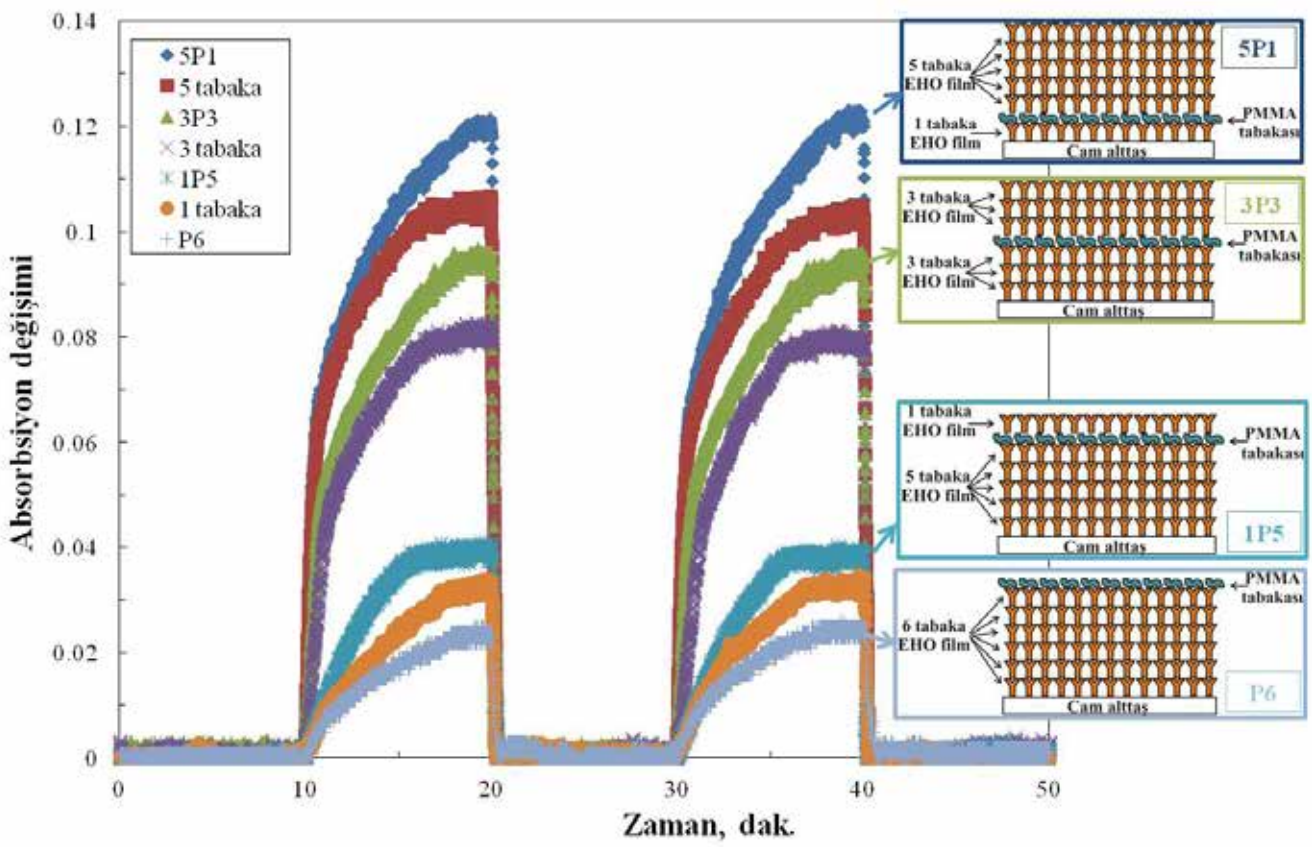
Şekil 3'de 3 ve 6 tabaka EHO filmlerine ait soğurma spektrumları ve bu spektrumlardaki asetik asit buharına maruz kaldıktan sonraki değişim görülmektedir. EHO filminin 440 nm civarında kendine özgü olan Soret bandı ve daha uzun dalga boylarında zayıf Q-bandları bulunmaktadır (Dunbar et al., 2006). Asetik asit buharına maruz kalan EHO filmlerinde bazı spektral değişiklikler gözlenmektedir. Bu değişikliklerden en belirgin olanı 440 nm'deki Soret pikin kaybolup onun yerine 470 nm'de yeni bir pikin oluşumudur. Bir diğer değişiklik ise Q-bandlarının zayıflayıp 720 nm civarında yeni bir soğurma gözlenmesidir. Asetik asit moleküllerinin EHO filmine bağlanması sonucu EHO enerji seviyelerinde kaymalar meydana gelir, dolayısıyla bu da soğurma spektrumunda değişim olarak gözlenir (Dooling et al., 2001). Asetik aside maruz bırakılan iki filmde de görüldüğü gibi Soret bandı tamamen kaybolmamıştır. Bu da porfirin moleküllerinin hala tamamının gaz molekülleriyle etkileşime girmediğinin göstergesidir.



Şekil 3: 3 ve 6 tabaka EHO filmlerinin asetik asit buharına maruz kalmadan önce ve sonraki UV-görünür spektrumları

Çok tabakalı organik filmler ile gaz molekülleri arasındaki etkileşimler birkaç farklı aşamada gerçekleşmektedir. Gaz molekülleri filmin üzerine gönderildikten sonraki ilk etkileşim film yüzeyi ile başlar. Gaz moleküllerinin yüzeydeki film moleküllerine erişimi daha kolay ve hızlı olduğundan yüzey etkileşimi ilk gerçekleşen ve hızı yüksek olan bir etkileşimdir. Bu etkileşim sensör sisteminde ani değişim olarak gözlenir. Yüzey etkileşiminin ardından gaz molekülleri film tabakalarının içlerine doğru hareket etmeye başlarlar. İç tabakalara ilerleyen gaz molekülleri oradaki film molekülleriyle etkileşime başlar ancak bu etkileşim yüzey etkileşimine oranla nispeten daha yavaştır. Çünkü gaz molekülerinin kat etmeleri gereken bir yol vardır ve bu yol üzerinde engeller mevcuttur. Dolayısıyla bu etkileşim süreci kinetik bir süreç olup gaz moleküllerinin bazıları film tarafından tutulurken (adsorption), bazıları serbest kalabilir (desorption). Tutulan ve bırakılan gaz moleküllerinin sayısı eşit olduğunda ise sensör doyuma ulaşmış olur ve ölçülen sensör tepkisi sabitlenir.

Şekil 4'de PMMA moleküllerinden oluşan bariyer tabakasının EHO filmleri arasındaki konumları ve filmlere verilen kısa isimler gösterilmektedir. Ayrıca bu grafiklerde EHO filmlerinin asetik asit buharına karşı kinetik çalışması da görülebilir. Sensörün kinetik tepkisi 470 nm sabit dalga boyunda zamana göre soğurmadaki değişim kaydedilerek elde edilir. Kinetik ölçümün ilk 10 dakikası gaz hücresinin içine 20 ^{o}C'ta azot gazı gönderilir. Bunu takip eden 10 dakikalık periyotta film 855 ppm asetik aside maruz bırakılır. Sonraki 10 dakikalık adım sensörün geri dönüşümünün ölçüldüğü adımdır ve tekrar gaz hücresine azot gazı gönderilirken film yavaşça ısıtılarak zararlı gazın ortamdan uzaklaşması gözlenir. Sensörün tekrar kullanılabilirliğini ölçmek amacıyla bu adımlar birkaç kez tekrarlanabilir.



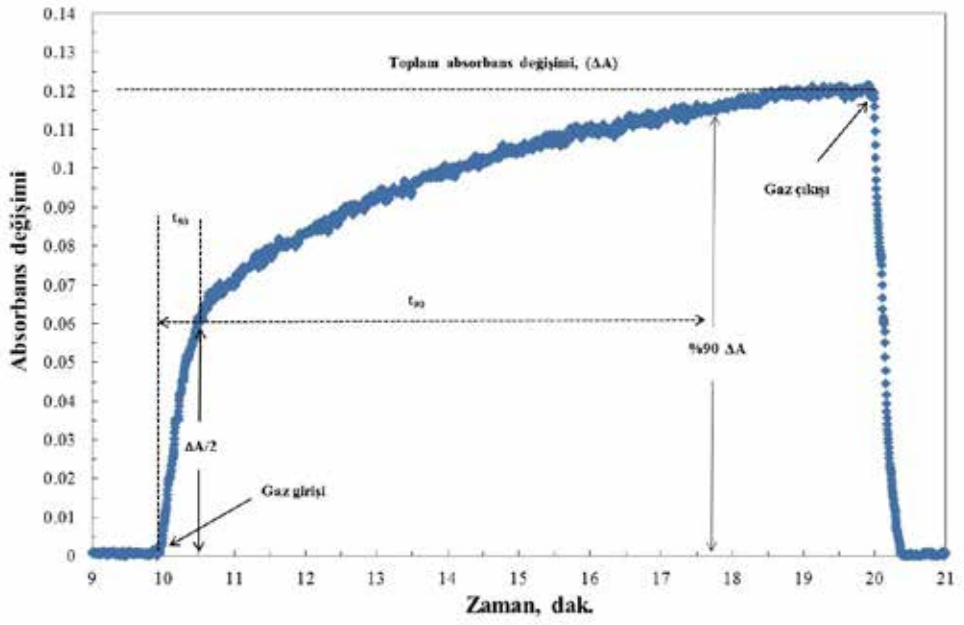
Şekil 4: Farklı tabaka sayılarına sahip EHO filmlerinin asetik asit buharına karşı sensör tepkisi

Şekil 4'de görüldüğü gibi PMMA tabakası filmin yüzeyi de dahil olmak üzere film içerisine dört farklı şekilde yerleştirildi. Bu işlem sonucunda EHO tabakalarının bir kısmı PMMA bariyer tabakası üzerinde kalırken, altında kalan kısmının bu tabaka tarafından bloke edilmesi planlandı. Kinetik ölçümün başlatılmasından 10 dakika sonra gaz hücresine gönderilen asetik asit buharının tüm filmlerin soğurma bandında değişiklik meydana getirdiği Şekil 4'den görülebilir. 5P1 filminde 5 EHO tabakasını üstte, 1 tabakayı altta bırakacak şekilde PMMA tabakası bulunmaktadır ve en yüksek tepki bu filmden ölçülmektedir. Bu filmde minimum sayıda EHO molekülü PMMA tarafından bloke edilir. Diğer filmlerin tepkileri incelendiğinde, PMMA tabakasının EHO filminin üst bölgelerine doğru kaydırılması sensör tepkisinin azalmasına neden olmaktadır.

Gaz sensörünün çalışma performansıyla ilgili nicel bilgi elde edebilmek amacıyla tepki süresi (t_{50}) ve duyarlılık parametreleri incelenebilir. t_{50} ile gösterilen tepki süresi, maksimum sensör tepkisinin yarısına ulaşıncaya kadar geçen süreyi ifade eder ve tespit edilmek istenilen numuneye karşı sensörün ne kadar hızlı olduğunun bir ölçüsüdür. Bu değerin küçük olması sensörün o numuneye karşı hızlı tepki verdiğini gösterir. Ayrıca toplam tepkinin %90'ına ulaşıncaya kadar geçen süre olan t_{90} ise duyarlılıkları karşılaştırma açısından kullanılan bir diğer parametredir.

Şekil 5'de sensör tepkisinin zamana bağlı aşamaları ve $t_{50,}$ t_{90} parametreleri gösterilmektedir. Görüldüğü gibi başlangıçta hızla artan tepkiyi daha sonra yavaşlayan ve sonunda doyum noktasına ulaşan aşamalar takip etmektedir.

Sensör tepkisindeki bu yavaşlama eğiliminin sebebi, yüzey etkileşimi ve gaz difüzyonunun farklı mekanizmalara sahip olmasıdır. Çizelge 1'de her bir sensör sistemi için hesaplanan t_{50} ve t_{90} değerleri verilmiştir.



Şekil 5: Zamana bağlı kinetik gaz grafiğinin aşamaları

Çizelge 1: İnce film tabaka düzeninin sensör hızına etkisi

Sensör tepki süreleri (s)	Çok tabakalı ince film tabaka düzenleri						
	5P1	**5 tabaka**	**3P3**	**3 tabaka**	**1P5**	**1 tabaka**	**P6**
t_{50}	30	26	45	54	116	165	133
t_{90}	325	273	338	276	289	371	380

Gaz difüzyonunu ve bu kinetik etkileşimi açıklamak üzere geliştirilen modellerden biri Elovichian modelidir (Richardson et al., 2005). Bu modele göre, gaz soğurma oranı (dΘ/dt) yüzeyde tutulan gaz moleküllerinin sayısı arttıkça eksponansiyel olarak azalmaktadır.

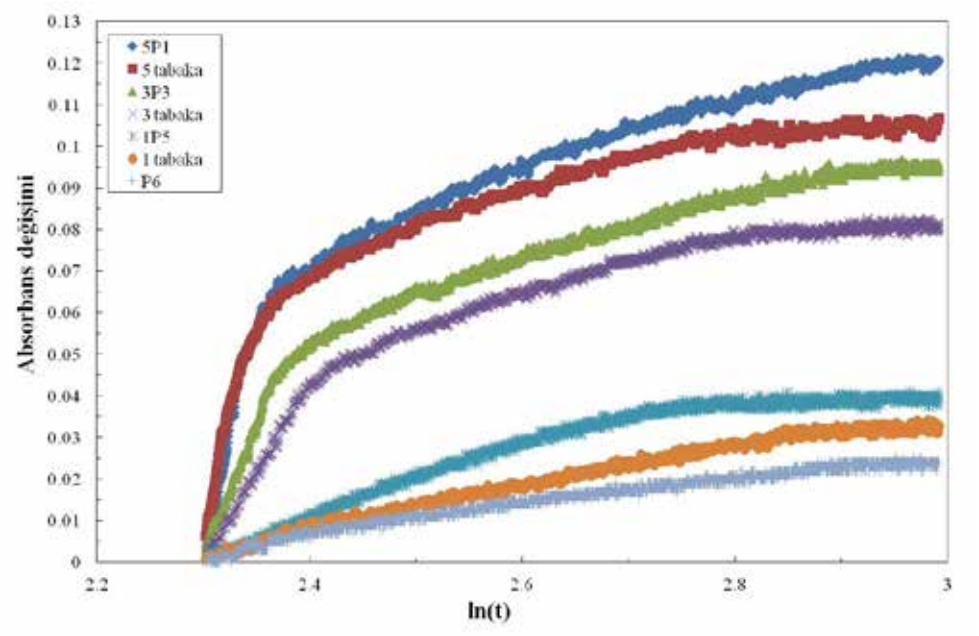
$$\frac{d\Theta}{\mathrm{dt}} = A\ exp\{-\beta\Theta\} \qquad (1)$$

Burada A ve B sabitlerdir. Bu denklem integre edilirse:

$$\Theta = \left({}^{1}/_{\beta}\right)\ln(t) + K \qquad (2)$$

Eşitliği elde edilir ve burada K sabittir. Eşitlik 2'de görüldüğü gibi zamanla tutulan gaz moleküllerinin sayısı artmakta ancak bu artış etkileşim hızını eksponansiyel olarak azaltmaktadır. Bu nedenle soğurmanın ln(t)'ye bağlı değişimi incelendiğinde etkileşim hakkında bilgi edinilebilir.

Şekil 6'da üretilen tüm filmlerin Elovichian modeline göre grafikleri verilmiştir.



Şekil 6: Bariyer tabakası kaplanmış EHO filmlerinin Elovich kinetik grafikleri

Grafiklerden görüldüğü gibi yüzey etkileşimi nedeniyle hızla artan sensör tepkisi daha sonra yavaşlamakta ve doyuma ulaşmaktadır. Bu nedenle grafiklerin iki farklı bölge olarak ele alınması daha doğru olacaktır. Tüm incelenen filmler arasında sadece PMMA bariyer tabakasının en üst katmanda bulunduğu film (P6) yaklaşık tek bir eğime sahiptir. Buda bariyer tabakasının yüzey etkileşimini engellediğinin bir kanıtıdır. Ayrıca PMMA bariyer tabakasının en üstte olduğu film en düşük sensör tepkisini göstermektedir. Çünkü sadece boşluklardan sızan nispeten daha az miktardaki gaz molekülü EHO ile etkileşime girebilir. Buda gaz moleküllerinin difüzyonunu ve dolayısıyla etkileşim hızını sabit bir değerde tutmaktadır.

Şekil 4 ve Şekil 6'da görüldüğü üzere en yüksek tepki 5P1 filmine aittir. Bunu takip eden 5 tabaka EHO filmi bulunmaktadır. Bu iki filmden kaydedilen tepkiler karşılaştırıldığında ilk bölgelerinin yaklaşık aynı olduğu dikkat çekmektedir. Yüzeylerini yaklaşık özdeş olarak düşünebileceğimizden dolayı yüzey etkileşimlerinin de birbirine yakın olması beklenen bir sonuçtur. Ancak etkileşim devam ettikçe 5P1 filminin 5 tabaka

EHO filminden daha yüksek tepkiye ulaştığı görülmektedir. Bunun sebebi, 5P1 filminde her ne kadar arada PMMA tabakası olsa da 1 tabaka EHO film fazlalığıdır. 5 tabaka EHO filmi doyum noktasına yaklaşırken 5P1 filminde bulunan fazladan 1 tabakanın etkisi sensör tepkisinde artışın devam etmesini sağlamaktadır. Fazladan 1 tabakanın etkisi Çizelge 1'deki t_{90} değerlerinden de görülmektedir. 5P1 filmi doyum noktasına daha geç ulaştığı için t_{90} değeri 5 tabaka filme göre daha fazladır. Benzer bir etki 3P3 filmi ile 3 tabaka EHO filmi arasında da gözlenmektedir.

Sensör tepkileri karşılaştırıldığında 3P3 filminin 3 tabaka EHO filminden daha yüksek bir tepki verdiği görülmüştür. Bu tepkiler arasındaki farkın 5P1 ve 5 tabaka filmler arasındaki farktan daha fazla olduğu görülebilir. Bunun sebebi 3P3 filminde fazladan 3 tabaka EHO bulunmasıdır.

Gaz molekülleri PMMA tabakasının altında kalan tabakalara sınırlı bir oranda difüz etmeye devam eder. PMMA bariyer tabakasının sınırlama etkisinin ölçüsü P6 ve 1 tabaka EHO filmlerinin tepkileri karşılaştırıldığında görülebilir.

P6 filminde bariyer tabakası altında 6 tabaka EHO filmi olmasına rağmen 1 tabaka EHO filmi sensör tepkisi bu filmden daha yüksektir. Bu da PMMA bariyer tabakasının 6 kattan daha fazla miktarda EHO molekülünü bloke edebildiğini göstermektedir.

Çizelge 2: İnce film gaz etkileşim aşamalarına bağlı eğimler

Eğimler	Çok tabakalı ince film tabaka düzenleri						
	5P1	**5tabaka**	**3P3**	**3tabaka**	**1P5**	**1tabaka**	**P6**
k_1	1.29	1.21	0.63	0.44	0.10	0.08	0.05
k_2	0.12	0.11	0.10	0.09	0.08	0.07	0.04

Elovichian modeline göre çizdirilen Şekil 6'daki grafiklerin eğimleri iki ayrı bölge için ayrı ayrı hesaplanmış ve Çizelge 2'de verilmiştir. Grafiklerin eğimi bize ince film ile gaz molekülleri arasındaki etkileşimin hızı hakkında bilgi vermektedir. Bu eğimlerden k_1 etkileşimin başladığı andan grafiğin dönüm noktasına kadar, k_2 ise dönüm noktasından doyum noktasına kadar olan bölgeleri kapsamaktadır. Dolayısıyla k_1 yüzey etkileşimi, k_2 ise gaz moleküllerinin difüzyonuna bağlı etkileşim hızlarını ifade eder. 5P1 filmi ile 5 tabaka EHO filmi karşılaştırıldığında k_1 değerlerinin birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. Benzer şekilde 3P3 ve 3 tabaka EHO filmlerinin de yakın k_1 değerlerine sahip olduğu bulunmuştur. Daha önceki sonuçlarda da görüldüğü gibi yüzey özellikleri birbirine yakın filmler ilk gaz etkileşimi dikkate alındığında benzer sonuçlar verirken, difüzyon özelliklerini bariyer tabakasının konumu etkilemektedir. Elde edilen sonuçlar ince film ile gaz etkileşimlerinde yüzey ve difüzyon olmak üzere iki farklı etkileşim mekanizmasının gerçekleştiğini göstermektedir.

SONUÇ

Elde edilen sonuçlar öncelikle ince filmler ile gaz moleküllerinin iki temel etkileşim içine girdiğini göstermiştir. Tespit edilmek istenen gaz ile ince filmin ilk karşılaşması filmin yüzeyinde olmakta ve bu da sensör tepkisinde hızlı bir değişimle gözlenmektedir. Bu çalışma kapsamında alınan ölçümlerde yüzey etkileşimin ilk ve hızlı olarak gerçekleştiği sensör tepkilerinde kaydedilmiştir.

5P1 ile 5 tabaka EHO filmi yüzey etkileşimi olarak birbirine özdeş sonuçlar vermiştir. Benzer bir sonuç 3P3 ile 3 tabaka EHO filmlerinde de görülmüştür. Ancak etkileşimin ilerleyen aşamalarında 5P1 ve 3P3 filmlerinin tepkileri bariyer tabakasız filmlerden ayrışmaktadır. Bu ayrışma 3P3 filminde 5P1 filminden daha çabuk gerçekleşmiştir. Çünkü bariyer tabakası yüzeye daha yakındır ve gaz moleküllerinin bu tabakaya ulaşması daha az zamanda gerçekleşir. Elde edilen tüm sonuçlar teoride varsayılan yüzey ve difüzyon etkileşimlerinin bir kanıtıdır. Bu çalışma ile ince film ile gaz molekülleri arasındaki etkileşim aşamaları bariyer tabakası kullanılarak gösterilmiştir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde büyük katkıları bulunan Sheffield Üniversitesi'nden Alan Dunbar'a ve porfirin molekülünü sentezleyen Profesör Chris Hunter ve Jordan Hutchinson'a teşekkür ederim. Ayrıca YÖK'e doktora sonrası burs programı ile İngiltere Sheffield Üniversitesi'nde bu çalışmanın yapılmasına olanak sağladığı için teşekkür ederim.

KAYNAKLAR

Silva LF, Mastelaro VR, Catto AC, Escanhoela CA, Bernardini S, Zilio SC, Longo E, Aguir K, 2015. Ozone and nitrogen dioxide gas sensor based on a nanostructured SrTi0.85Fe0.15O3 thin film. J. Alloys and Compounds 638: 374-379.

Özmen M, Özbek Z, Buyukcelebi S, Bayrakci M, Ertul S, Ersoz M, Capan R, 2014. Fabrication of Langmuir–Blodgett thin films of calix[4]arenes and their gas sensing properties: Investigation of upper rim para substituent effect. Sens. Actuators B: Chem. 190: 502-511.

Kılınc N, Ozturk S, Atilla D, Gurek A, Ahsen V, Ozturk ZZ, 2012. Electrical and NO2 sensing properties of liquid crystalline phthalocyanine thin films. Sens. Actuators B 173: 203-210.

Banimuslem H, Hassan A, Basova T, Esenpınar AA, Tuncel S, Durmus M, Gürek AG, Ahsen V, 2015. Dye-modified carbon nanotubes for the optical detection of amines vapors. Sens. Actuators B 207: 224-234.

Wang B, Zhang L, Li B, Li Y, Shi Y, Shi T, 2014. Synthesis, characterization, and oxygen sensing properties of functionalized mesoporous silica SBA-15 and MCM-41 with a Pt(II)–porphyrin complex. Sens. Actuators B: Chem. 190: 93-100.

Hyodo T, Ishibashi C, Matsuo K, Kaneyasu K, Yanagi H, Shimizu Y, 2012. CO and CO_2 sensing properties of electrochemical gas sensors using an anion-conducting polymer as an electrolyte. Electrochimica Acta 82: 19-25.

Koshets IA, Kazantseva ZI, Shirshov YM, Cherenok SA, Kalchenko VI, 2005. Calixarene films as sensitive coatings for QCM-based gas sensors. Sens. Actuators B 106: 177–181.

Giancane G, Valli L, 2012. State of art in porphyrin Langmuir–Blodgett films as chemical sensors. Adv. Colloid Interface 171-172: 17-35.

Manera MG, Vila EF, Cebollada A, Martín JMG, Martín AG, Giancane G, Valli, Rella R, 2012. Ethane-Bridged Zn Porphyrins Dimers in Langmuir-Schafer Thin Films: Spectroscopic, Morphologic, and Magneto-Optical Surface Plasmon Resonance Characterization. J. Phys. Chem. C 116: 10734-10742.

Spadavecchia J, Ciccarella G, Siciliano P, Capone S, Rella R, 2004. Spin-coated thin films of metal porphyrin–phthalocyanine blend for an optochemical sensor of alcohol vapors. Sens. Actuators B: Chem. 100: 88-93.

He M, Peng H, Wang G, Chang X, Miao R, Wang W, Fang Y, 2016. Fabrication of a new fluorescent film and its superior sensing performance to N-methamphetamine in vapor phase. Sens. Actuators B 227: 255–262.

Dunbar ADF, Richardson TH, McNaughton AJ, Cadby A, Hutchinson J, Hunter CA, 2006. Optical changes induced in Zn porphyrin solutions and LB films by exposure to amines. J. Porphyrins Phthalocyanines 10: 978-985.

Richardson TH, Dooling CM, Jones LT, Brook RA, 2005. Development and optimization of porphyrin gas sensing LB films. Adv. Colloid Interface 116: 81-96.

Richardson TH, Dooling CM, Worsfold O, Jones LT, Kato K, Shinbo K, Kaneko F, Tregonning R, Vysotsky MO, Hunter CA, 2002. Gas sensing properties of porphyrin assemblies prepared using ultra-fast LB deposition. Colloid Surf. A 198-200: 843-857.

Sandrino B, Clemente C, Oliveira T, Ribeiro F, Pavinatto F, Mazzetto S, Neto P, Correia A, Pessoa C, Wohnrath K, 2013. Amphiphilic porphyrin-cardanol derivatives in Langmuir and Langmuir–Blodgett films applied for sensing. Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp. 425: 68-75.

Dooling CM, Worsfold O, Richardson TH, Tregonning R, Vysotsky MO, Hunter CA, Kato K, Shinbo K, Kaneko F, 2001. Fast, reversible optical sensing of NO2 using 5,10,15,20-tetrakis[3,4-bis(2-ethylhexyloxy)phenyl]-21H,23H-porphine assemblies. J. Mater. Chem. 11: 392-398.

Evyapan M, Dunbar ADF, 2015. Improving the selectivity of a free base tetraphenylporphyrin based gas sensor for NO2 and carboxylic acid vapors. Sens. Actuators B: Chem. 206: 74-83.

Evyapan M, Dunbar ADF, 2016. Controlling surface adsorption to enhance the selectivity of porphyrin based gas sensors. Applied Surface Science 362: 191–201.

Dunbar ADF, Richardson TH, McNaughton AJ, Hutchinson J, Hunter CA, 2006. Investigation of Free Base, Mg, Sn, and Zn Substituted Porphyrin LB Films as Gas Sensors for Organic Analytes. J. Phys. Chem. B110: 16646-16651.

Dunbar A, Richardson TH, McNaughton AJ, Barford W, Hutchinson J, Hunter CA, 2006. Understanding the interactions of porphryin LB films with NO_2. Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp. 284-285: 339-344.