

Yansıma Tipli Optik Fiber Uçucu Organik Bileşen Sensör Tasarımı

F.E. Durak¹, A. Altuncu² and M.A. Ebeoğlu³

¹ Dumlupınar University, Kütahya/Turkey, firat@dpu.edu.tr

² Dumlupınar University, Kütahya/Turkey, altuncu@dpu.edu.tr

³ Dumlupınar University, Kütahya/Turkey, mebeoglu@dpu.edu.tr

Abstract – *Fiber optical sensors have become popular among the current sensor technologies due to their some advantages. In this study, the sensitivity and selectivity of reflection type fiber optical sensors are investigated using the sensing materials of CuPc, H₂Pc, CoPc and PVP synthesized by TÜBİTAK Marmara Research Centre Sensor Group. The developed fiber optical volatile organic compounds (VOC) sensors are used to detect some common industrial VOC such as O-Xylene, Acetone, Chloroform, Trichloroethylene, Acetonitrile and Propanol. The basic principle of the sensor structure is based on the optical reflections occurring from the sensing layer at the fiber end which depends on the amount of VOC absorbed. The relative changes in the reflected power depending on the refractive index change in the nano cavity interferometrical sensing layer was analyzed through the simulations and then experimentally measured for four types of optical fiber VOC sensors.*

Keywords– *Optical Fiber Sensors, VOC Sensor, Optical Thin Films.*

I. GİRİŞ

ÖNCELERİ sadece yüksek hızda veri iletişimi amaçlı kullanılan optik fiberler, teknolojinin gelişmesi ve ihtiyaçların artmasıyla birlikte sensör yapımı gibi farklı uygulama alanlarında da denenmiş ve pek çok başarı elde edilmiştir. Bu doğrultuda gelişen fiber optik sensör teknolojisi diğer geleneksel sensör teknolojilerine göre belirgin avantajları ile ön plana çıkmaktadır. Fiber optik sensörlerin avantajları hızlı tepki verme, elektromanyetik bağışıklık, daha yüksek hassasiyet ve doğrusallık, küçük boyut ve hafif oluşu ile uzak sensör gruplarının oluşturulabilmesi şeklinde sıralanabilir.

Optik yöntemlerle gazların algılanması ile ilgili olarak literatürde çok çeşitli yöntemler önerilmiştir [1]. Bu yöntemlerden en yaygın olanı ise spektral soğurma analiz yöntemidir [2]. Bu yöntemde algılanması istenen hedef gazının optik soğurma spektrumları kullanılmaktadır. Genellikle gazların parmak izi niteliğindeki optik soğurumları, elektronik geçişlerden dolayı morötesi ışık (UV) bölgesinde meydana gelmektedir. Bu bölgede ise standart silika fiberlerin optik kayıpları oldukça yüksektir.

Diğer optik gaz sensörleri ise sönmülenen alan [3], lüminesans [4] veya flüoresans [5] ölçümlerine dayanmaktadır. Bunların birçoğunda katkılı plastik fiber veya polimer kaplamalı fiber gibi özel optik fiberler kullanılmaktadır [6]. Yakın zamanda yapılan bir çalışmada ise, standart tek modlu fiberin (S-SMF) uç kısmı kendiliğinden birleşmiş ızgara (self-assembled gratings) yöntemiyle sensör

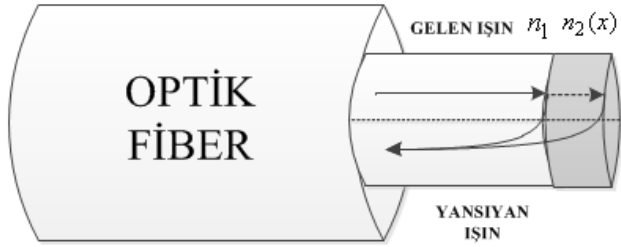
malzemesi ile kaplanmakta ve bu yapının başlıca Fresnel yansıması prensibiyle çalışan ve hedeflenen gazın spektral soğurma karakteristiğinden bağımsız bir sensör elemanı olarak kullanılabilmesi sağlanmaktadır [7].

Bu çalışmada, standart çok modlu (S-MMF) fiber optik ST konektörün uç kısmı, çeşitli uçucu organik bileşenleri (VOC) algılayıcı sensör malzemeleri ile kaplanarak yüksek duyarlılıkta tepki veren endüstriyel amaçlı fiber optik gaz sensörleri üretilmiştir. Dört farklı karakteristikte üretilen MM fiber optik gaz sensörlerinin çeşitli endüstriyel gazlara karşı duyarlılıkları ve seçicilikleri bir deneysel optik düzenekte ölçüm yoluyla test edilmiştir. Çalışmada 1550 nm’de çalışan bir FP lazer kaynağa sahip bir deneysel düzenek kullanılmıştır.

II. OPTİK FIBER VOC SENSÖRÜNÜN ÇALIŞMA PRENSİBİ

Fiber optik iletişim sistemlerinde konnektörlü bağlantılarda istenmeyen yansımalar güç kaybına ve kararsızlıklara yol açmaktadır. Kırılma indisleri farklı iki ortam arasında sınıra gelen ışığın bir bölümü geldiği ortama geri yansır, bu olaya Fresnel Yansıması denir. Standart fiber optik konnektörlerde Fresnel yansımasıyla geri yansıyan güç miktarı, fiber özünün (n_1) ve dış ortamın kırılma indislerine (n_2) bağlıdır. Bu çalışmada standart ST konnektörün uç kısmı uçucu organik bileşenleri (VOC) malzeme ile kaplanarak gaz duyarlı değişken kırılma indisli sensör haline dönüştürülmüştür. 1550 nm’de çalışan bir Fabry-Perot lazer kaynağından üretilen ışığın bir kısmı, soğuran algılayıcı malzeme kaplı ST konnektör yüzeyinden Fresnel ve interferometrik yansımalar nedeniyle kısmen geri yansıtılmaktadır. Algılayıcı malzeme ile kaplanmış ST konnektörde oluşan optik yansımalar şematik olarak şekil 1’de gösterilmiştir. Konnektör yüzeyine kaplanan algılayıcı malzeme, bağıntılı uçucu organik bileşenleri soğurma yeteneğine sahiptir. Algılanması istenen gazın soğurulmasıyla sensör malzemesinin kırılma indisi değişmekte, bu da başlıca Fresnel yansıması ile geri yansıyan ışık miktarının değişmesine yol açmaktadır. Algılanan gazın sensör kaplamasında meydana getirdiği kırılma indis değişimine bağlı olarak konektörün yansıma katsayısının değişimi denklem (1)’de verilmiştir.

$$R(x) = \left(\frac{n_1 - n_2(x)}{n_1 + n_2(x)} \right)^2 \quad (1)$$



Şekil-1. Yüzeysel Algilayıcı Malzeme ile Kaplı ST konnektördeki Optik Yansımalar

İletilen ve yansıyan güç miktarları ise denklem (2) 'de verildiği gibi birbirine ilişkilidir.

$$P_{yansıyan} = P_{iletilen} \cdot R \quad (2)$$

Algılanan gazın cinsine ve miktarına bağlı olarak kaplamada oluşan kırılma indisi değişimi $n_2(x)$, geriye yansıyan ışığın miktarını da değiştirmektedir. Geliştirilen fiber optik VOC sensörünün yapısı şekil 2'de görülmektedir.



Şekil-2. Fiber Optik VOC Sensörün Yapısı

III. ALGILAYICI KAPLAMALAR VE OPTİK ÖZELLİKLERİ

Fiber optik VOC sensörü yapmak için, *PVP* (polyvinylpyrrolidone), *CuPc* (Copper Phthalocyanine), *H₂Pc* (metal-free phthalocyanine), *CoPc* (Cobalt Phthalocyanine) şeklinde dört farklı algılayıcı kaplama malzemesi kullanılarak dört farklı tipte fiber optik VOC sensörü üretilmiştir. Kullanılan kimyasal kaplama malzemeleri tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Kullanılan Kimyasal Kaplama Türleri

Sensor	Kaplama Türü
Sensor 1	<i>PVP</i>
Sensor 2	<i>CuPc</i>
Sensor 3	<i>H₂Pc</i>
Sensor 4	<i>CoPc</i>

Bu çalışmada kullanılan VOC algılayıcı kaplama malzemeleri, TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi Sensör Grubu laboratuvarlarında özel sentezleme ile elde edilmişlerdir. Bu kaplama malzemelerinin literatürde bilinen optik özellikleri genel olarak şöyle özetlenebilir;

1- *PVP* (Polyvinylpyrrolidone) : *PVP*, mükemmel geçirgenliği, kolay işlenebilirliği ve iyi çevresel kararlılığından dolayı birleşik polimerler arasında özel ilgi gören bir malzemedir. *PVP*, iyi bir yük depolama kapasitesine ve optik özelliklere sahip potansiyel bir malzemedir [8]. Literatürde bu kaplamanın optik özellikleri, $Cu^{2+} : PVP$, $Co^{2+} : PVP$ veya $Ag : PVP$ polimer filmlerinin analiz sonuçlarıyla verilmiştir. Genel olarak bu kaplama malzemesinin optik soğurumunun morötesi (UV) ışık bölgesinde yüksek olduğu gözlemlenmiştir. 1000 nm'den sonra ise belirgin bir şekilde düştüğü, 1550 nm dalga boyunda ise saf *PVP* veya $Co^{2+} : PVP$ soğurumunun %25 civarında olduğu tespit edilmiştir. [8]

2- *CuPc* (Copper Phthalocyanine) : *CuPc*, düşük maliyeti ve faydalı optik özelliklerinden dolayı yüksek performansta opto-elektronik aygıtların yapımında geniş uygulama alanına sahip bir organik malzemedir. Bu malzemenin, alan etkili transistörler, verimli organik güneş gözeleri, moleküler gaz sensörleri ve organik bellek uygulamalarında kullanılabileceği önerilmektedir [9]. 16.602 nm kalınlığındaki filmin optik özellikleri incelendiğinde, 1000 nm dalga boyundan sonra şeffaf hale geldiği ve çok düşük düzeyde ışık soğurduğu görülmüştür. 1550 nm dalga boyunda ise geçirgenliği %80 civarında olmaktadır [10]. Aynı *CuPc* filmin dalga boyuna bağımlı kırılma indisi değişimi incelendiğinde, 1000 nm'den sonra kırılma indisinin sabit kaldığı, 1550 nm'de ise yaklaşık olarak $n = 1,9$ civarında olduğu gözlemlenmiştir [10].

3- *H₂Pc* (Metal-Free Phthalocyanine) : *H₂Pc* özellikle optik ve elektriksel özelliklerinden dolayı çok ilgi görmekte ve bu nedenle *H₂Pc* filmler, gaz sensörleri, optik bellekler gibi çeşitli alanlarda kullanılmaktadırlar [11]. Bir çalışmada, 730 nm kalınlığındaki *H₂Pc* filminin dalga boyuna bağımlı optik geçirgenlik karakteristiği incelendiğinde, 800 nm'den yüksek dalga boylarında optik geçirgenliğinin %80'dan fazla olduğu görülmüştür [12]. Aynı filmin kırılma indisi grafiği incelendiğinde, 820 nm'ye kadar olan dalga boylarında yüksek kararsızlık ve kırılma indisi değerinde aşırı dalgalanmalar görülürken, 820 nm ile 3000 nm dalga boyu arasında nisbeten düzgün ve yavaş bir kırılma indisi değişimi görülmektedir. 1550 nm dalgaboyundaki kırılma indisi ise yaklaşık $n = 2.2$ değerini aldığı gözlemlenmiştir [12].

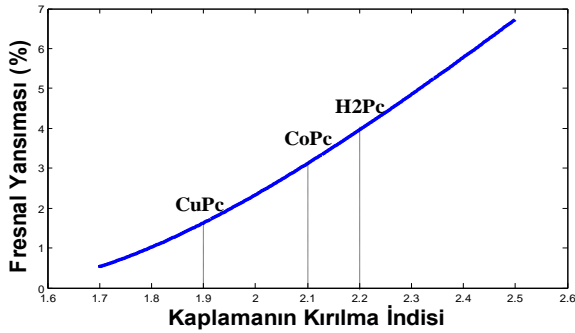
4- *CoPc* (Cobalt Phthalocyanine) : *CoPc* ışığa, sıcaklığa, neme ve oksijene karşı mükemmel dayanıklılığı olan bir organik yarı iletkenidir [13]. Son on yılda yapılan araştırmalarda bu materyalin gaz sensörü, optik algılayıcı, optik bellek ve LED yapımı gibi gelişmiş teknolojilerde kullanılabilecekleri gösterilmiştir [14]. Bir *CoPc* malzemenin kırılma indisi 500 nm dalga boyunda küçük değerlerde ($n =$

1.4 civarı) iken, 900 nm'de tepe değere yani $n = 3.0$ civarına çıktığı gözlemlenmiştir. Bu aralıkta oluşan indis dalgalanmalarının 900 nm'den sonra daha kararlı hale dönüştüğü görülmüştür. 1550 nm dalga boyundaki kırılma indisi ise $n = 2.1$ civarındadır [14].

IV. SİMÜLASYON

Kuru havalı ve uçucu organik bileşen bulunan ortamların arasındaki bağıl güçteki değişim, algılayıcı kaplamanın uçucu organik bileşen ortamlarla tepkimeye girmesiyle kırılma indisinde meydana gelen değişimden kaynaklanmaktadır. Algılayıcı kaplamanın kırılma indisindeki değişmeye bağlı % Fresnel yansımaları simüle edilmiştir. Burada n_1 fiber özünün kırılma indisi, $n_2(x)$ ise kaplamanın kırılma indisi. 1550 nm dalga boyunda kaplamaların kırılma indis değerleri CuPc için $n = 1.9$, H₂Pc için $n = 2.2$, CoPc için $n = 2.1$ olmaktadır. Bu kırılma indis değerlerinde soğurum sonucunda %10 artma ve azalma olabileceği varsayılarak % Fresnel yansımaları değişimi elde edilmiştir.

Şekil 3'te görülen grafikte, kırılma indisi değişimine bağlı Fresnel yansımalarıyla geriye yansıyan gücün yüzde değişimini etkilediği görülmektedir. Kullanılan kaplamaların kırılma indislerindeki artışın yansımada oranında artışa neden olduğu görülmektedir. Bu değişimlerden anlaşıldığı gibi kullanılan kaplama malzemelerinin gazlı ortamdaki reaksiyonu sonucu oluşacak kırılma indisindeki değişimlerin ölçümler için yeterli olabileceği tespit edilmiştir.



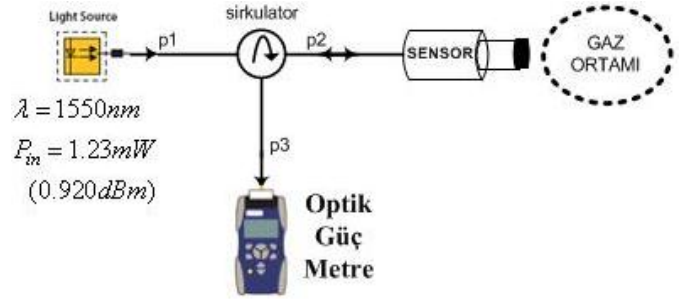
Şekil-3. Kaplama Kırılma İndisine Bağlı % Fresnel Yansımalarının Değişimi

V. DENEY DÜZENİĞİ

Şekil 4'te fiber optik gaz algılama sisteminin deneysel düzeniği görülmektedir. Deney düzeniğinde yukarıda genel optik özellikleri verilen özel sentezlenmiş algılayıcı kaplama malzemeleri kaplanmış çok modlu fiber ST konnektörler VOC sensörü olarak kullanılmaktadırlar. Fiber optik ST konnektör yüzeyleri belirli bir gazla tepkimeye girecek aktif VOC algılayıcı malzemeleri ile daldırma yöntemi ile kaplanmıştır.

Sensörlerin duyarlılık ve seçiciliğini ölçmek için oluşturulan deney düzeniğinde 1550 nm dalga boyunda çalışan 1.23 mW gücünde bir kararlı FP lazer kaynak kullanılmıştır. Kaynaktan çıkan ışık, optik sirkülatörün 2. portu üzerinden gaz ortamıyla temas halinde olan sensöre ulaşır. Lazer ışığının bir miktarı

optik geri yansımalar nedeniyle geri yansıtılmaktadır. Sensördeki geri yansımaya miktarı, kaplamanın ve fiber özünün kırılma indislerine bağlıdır. Gaz ortamındaki kimyasalın buharı ile kaplamanın etkileşimi sonucu, kaplamanın kırılma indisi değişeceğinden geri yansıyan güçte de değişim olacaktır. Fresnel yansımalarından dolayı sensörden geriye yansıyan ışık, sirkülatörün 3. portundan alınarak bir optik güçmetre yardımıyla ölçülmektedir.



Şekil-4. Deney Düzeniği

VI. DENEYSEL SONUÇLAR

İlk olarak oda sıcaklığında ve temiz hava ortamında tüm VOC sensörlerin tepkisi elde edilmiştir. Bu aşamada ölçülen yansıyan güç değerleri sensörler için referans yansıyan güç değerleri oluşturmaktadır. Daha sonra algılanmak istenen ve Tablo 2'de listelenen VOC buharlarına üretilen sensörlerin verdiği tepkileri elde etmek için, sensör başlığı uçucu organik bileşenlerin buharının bulunduğu cam şişeye ortalama 3 cm mesafeden dik olarak tutulmuş, yansıyan güç ölçümleri tekrar edilmiştir.



Şekil-5. VOC Sensörle Uçucu Organik Bileşen Buharlarının Etkileşimi

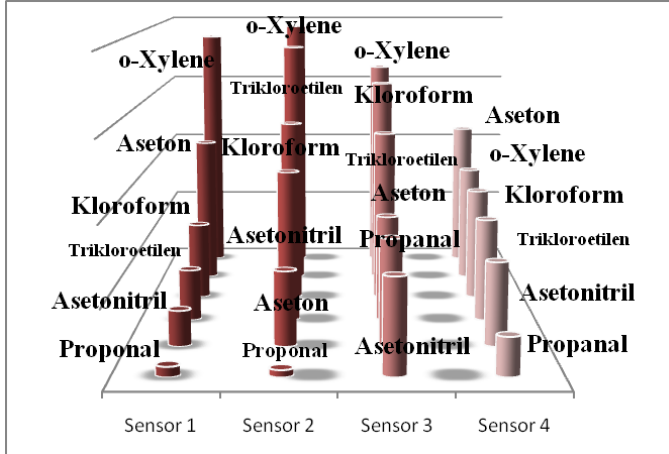
Uçucu organik bileşen buharı bulunan ortamlarla temiz ortam arasındaki yansıyan güç değerlerinin farkı alınarak dB cinsinde hesaplanmıştır. Bu işlem, farklı algılayıcı kaplamalarına sahip 4 ayrı fiber optik VOC sensörü (PVP, CuPc, H₂Pc, CoPc) ile 6 farklı uçucu organik bileşen buharı (Aseton, Asetonitril, Kloroform, o-Xylene, Propanal, Trikloroetilen) için tekrarlanmıştır. Ölçümlerin tekrarlanabilirliğini yüksek tutmak için, her bir sensörle temiz ortamda ve uçucu organik bileşen

buhar ortamında en az dört ayrı ölçüm yapılmış ve bu şekilde sonuçların tekrarlanabilirliği gözlemlenmiştir.

Tablo 2. Sensörlerin Ölçülen Uçucu Organik Bileşenlere Karşı Verdiği Tepki Sonuçları

Kimyasal Buharları	Sensör 1 (dB)	Sensör 2 (dB)	Sensör 3 (dB)	Sensör 4 (dB)
Aseton	10.703	5.06	-7.362	-10.946
Asetonitril	2.42	10.5	-6.3	-5.66
Kloroform	5.46	13.022	-16.10	-8.01
o-Xylene	18.585	19.443	-15.365	-8.546
Propanal	0.67	0.463	-7.205	-2.55
Trikloroetilen	3.57	18.17	-12.29	-7.14

VOC sensörlerin uçucu organik bileşenlere vermiş olduğu tepkiler Tablo 2’de görülmektedir. Kaplamaların birbirinden farklı tepkiler verdiği anlaşılmaktadır. Tablo 2’deki sonuçlardan ayrıca PVP ve CuPc kaplamaları için bağıl güç değişimleri pozitif iken, H_2Pc ve $CoPc$ kaplamaları için bağıl güç değişimleri negatif olmaktadır.



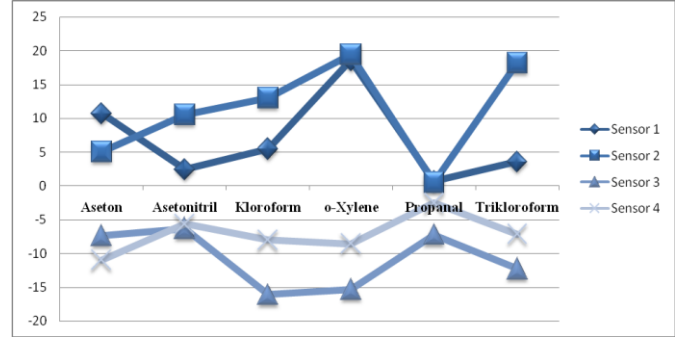
Şekil-6. Sensörlerin kimyasal buharlara verdiği tepkilerin grafiksel gösterimi

Negatif sonuçların mutlak değeri alınarak çizilen Şekil 6’daki grafikte gözüktüğü gibi herhangi bir sensörün farklı VOC verdiği duyarlılık farklıdır. Özellikle 1. ve 2. sensörlerin tepkileri açık bir şekilde birbirinden farklıdır. 3. ve 4. sensörlerde ise birbirine daha yakın tepkiler alınmıştır. Ancak genel olarak Şekil 7’deki sensör duyarlılık grafiği incelendiğinde ayırt edilebilirlik için yeterli sonuçlar elde edildiği görülmektedir. Sonuçta sensörler için kullanılan kimyasal kaplamaların uçucu organik bileşenlere seçici davrandığı ve bu nedenle geliştirilen ince film yapılarının VOC belirlemede sensör olarak kullanılabilirlikleri anlaşılmaktadır.

VI. SONUÇLAR

Özel olarak sentezlenmiş $CuPc$, H_2Pc , $CoPc$ ve PVP kimyasalları ile çok modlu optik fiber konektörün uç kısmında daldırma yöntemiyle ince film kaplama yapılarak fiber optik VOC sensorüne dönüştürülmüştür. 1550 nm dalga boyunda

çalışan bir FP lazer kaynak ve bir fiber optik düzeneği sayesinde, gaz ortamıyla tepkimeye sokulan sensörden optik yansıma sonucu yansıyan güçte meydana gelen bağıl değişimler VOC cinsine bağıl olarak elde edilmiştir.



Şekil-7. Sensörün Duyarlılık Grafiği

Geliştirilen fiber optik VOC sensörleri çeşitli uçucu organik bileşenlere karşı duyarlılıklarının farklı olması ayrımsal bir tepki verdiği sonucunu doğurmaktadır. Sensör yapılarının gazlara karşı seçici ve duyarlı olması endüstriyel uygulamalarda da bir alternatif sensör tipi olarak fiber optik sensörlerin kullanılabilirliğini göstermektedir.

Teşekkür – Fiber optik sensörlerde kullanılan algılayıcı kimyasalları sentezleyen, algılayıcı sistemin kurgulanmasında destek veren TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi Sensör Grubuna teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

- [1] Dakin J. And Culshaw B., “Optical Fiber Sensor.” Norwood, MA: Artech House, 1997, vol. 4, pp 32-46.
- [2] Zavvsnik M., Stewart G., “ Coherence addressing of quasidistributed absorption sensors by the FMFCW method.” J. Lightwave Technol., vol. 18, pp. 57-65, Jan. 2000.
- [3] Sekimoto S., Nakagawa H., Okazaki S., Fukuda K., Asukara S., Shigewori T. And Takahashi S., “A Fiber-Optic evanescent-wave hydrogen gas sensor using palladium-supported tungsten oxide.” Sens. Actuators B, Chem., vol B66, pp. 142-145, 2000.
- [4] Ghosh R. N., Baker G. L., Ruud C., Nocera D. G., “Fiber optic oxygen sensor using metal-halide cluster luminescence.” Proc. SPIE, vol. 3860, pp. 164-170, 1999.
- [5] Toba E., Kazama J., Tanaka H., Nishimatsu T., Aizawa H., Ishizawa H., “Fiber optice flurosensor for oxygen measurement.” IEICE. Trans. Electron., vol. E83C, pp. 366-370, 2000.
- [6] Yamakawa S., “Optical odor sensors using potential sensitive dye coatings.” Trans. IEICE, vol. J76C-II, pp. 571-575, 1993.
- [7] Arregui F. J., Claus R. O., Cooper K. L., Valdivielso C. , Matias I. R. “Optical Fiber Gas Sensor Based on Self-Assembled Gratings.” J. Lghtwavw Technol., vol19., No.12, December 2001.
- [8] Sivaiah K., Rudramadevi B. H., Kumev G. B., Varadarajulu A., “ Stuctural, thermal and optical properties of and polymer films.” Indian Journal of Pure & Applied Physics, vol.48, pp.658-662, September 2010.
- [9] Wojdyla M., Derkowska B., Bala W., Bratkowski A., Korcala A., “Investigation of optical transition energy in copper phthalocyanine by transmission, reflection and photorelectance spectroscopy.” Optical Materials 28, 1000-1005, 2006.
- [10] El-Nahass M. M., Bahabri F. S., Al-Harbi R., “Optical Properties of Copper Phthalocyanine Thin Films.” Egypt. J. Sol.,

Vol. 24, No. 1, 2001.

[11] Yakuphanoglu F., Durmuş M., Köysal O., Ahsen V., "The Refractive index dispersion and the optical constants of liquid crystal metal-free and nickel (II) phthalocyanines.", *Physica B*. 373, pp. 262-266, 2006.

[12] Alamri S. N., Joraid A. A., Al-Raqa S. Y., "Structural and optical properties of thermally evaporated 1,4,8,11,15,18,22,25-octaethylphthalocyanine thin films.", *Thin Solid Films* 510, pp. 265-270, 2006.

[13] Joseph B., Menon C. S., "Studies on the optical properties and surface morphology of Cobalt Phthalocyanine Thin Films." *E-Journal of Chemistry*, vol. 5, No. 1, pp. 86-92, January 2008.

[14] El-Nahass M. M., Farag A. A. M., Atta A. A., "Influence of heat treatment and gamma-rays irradiation on the structural and optical characterizations of nano-crystalline Cobalt Phthalocyanine thin films.", *Synthetic Metals* 159, pp. 589-594, 2009.