

**T.C.  
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
FİZİK ANABİLİM DALI**

**KALIKSEREN MADDELERİNİN İNCE FİLM VE ELEKTRİK  
ÖZELLİKLERİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Zikriye ÖZBEK**

**Balıkesir, Temmuz - 2007**

T.C.  
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
FİZİK ANABİLİM DALI

KALIKSEREN MADDELERİNİN İNCE FİLM VE ELEKTRİK  
ÖZELLİKLERİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Zikriye ÖZBEK

Tez Danışmanları: Doç. Dr. Rifat ÇAPAN

Yrd. Doç. Dr. Hüseyin SARI

Sınav Tarihi : 12.07.2007

Jüri Üyeleri : Doç. Dr. Rifat ÇAPAN (Danışman-BAÜ)

Doç. Dr. Matem ERDOĞAN (BAÜ)

Yrd. Doç. Dr. Hüseyin KÜÇÜKÖZER (BAÜ)

Balıkesir, Temmuz - 2007

## ÖZET

### KALIKSEREN MADDELERİNİN İNCE FİLM VE ELEKTRİK ÖZELLİKLERİ

**Zikriye ÖZBEK**

**Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,**

**Fizik Anabilim Dalı**

**(Yüksek Lisans Tezi / Tez Danışmanı: Doç. Dr. Rifat ÇAPAN)**

**(İkinci Danışman: Yrd. Doç. Dr. Hüseyin SARI)**

**Balıkesir, 2007**

Bu çalışmada, Kaliks[8]asit ve Kaliks[4]amin organik molekülleri Langmuir-Blodgett (LB) ince film maddesi olarak seçilmiş ve bu maddelerin Langmuir ve elektriksel özellikleri incelenmiştir. Katı yüzey olarak cam yüzey kullanılmış ve su yüzeyi üzerinde yüzen organik moleküllerin cam yüzeye transfer edilmesiyle LB ince filmleri simetrik ve simetrik olmayan yapıda üretilmiştir. LB ince filmleri, UV-görünür spektrofotometresi kullanılarak karakterize edilmiştir. Filmlerin elektriksel özellikleri, metal/LB film/metal şeklinde üretilen yapılarda oda sıcaklığında I-V ve C-f ölçümleri alınarak incelenmiştir. Elektriksel ölçümleri, bu LB ince filmlerin Schottky iletkenlik mekanizmasına uyum sağladığını göstermiştir.

**Anahtar Sözcükler:** Langmuir-Blodgett ince film, elektriksel özellikler, Kaliks[8]asit, Kaliks[4]amin, Schottky mekanizması

## **ABSTRACT**

### **THE THIN FILM AND ELECTRICAL PROPERTIES OF CALIXAREN MATERIALS**

**Zikriye ÖZBEK**

**Balıkesir University, Institute of Science,  
Department of Physics**

**(MSc. Thesis / Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Rifat ÇAPAN)  
(Second Supervisor: Assist. Prof. Dr. Hüseyin SARI)**

**Balıkesir, Turkey-2007**

In this work, Calix[8]acid and Calix[4]amine organic molecules are selected as Langmuir-Blodgett (LB) thin film material and Langmuir and electrical properties of these materials are investigated. Glass slide is used as solid substrate and LB thin films which are transferred onto a glass substrate of organic molecules on to the water surface are fabricated in a symmetric and antisymmetric form. LB thin films are characterized using UV-visible spectrofotometer. Electrical properties of the LB films formed Metal/LB film/Metal structure are examined by measuring I-V and C-f measurements at the room temperature. I-V measurements indicated that Schottky mechanism is responsible for conduction in these LB thin films.

**Key Words:** Langmuir-Blodgett (LB) thin film, electrical properties,  
Calix[8]acid, Calix[4]amine, Schottky mechanism.

## İÇİNDEKİLER

	<b><u>Sayfa</u></b>
<b>ÖZET, ANAHTAR SÖZCÜKLER</b>	ii
<b>ABSTRACT, KEY WORDS</b>	iii
<b>İÇİNDEKİLER</b>	iv
<b>ŞEKİL LİSTESİ</b>	vii
<b>TABLO LİSTESİ</b>	x
<b>ÖNSÖZ</b>	xi
<b>1. GİRİŞ</b>	1
<b>2. LANGMUIR-BLODGETT İNCE FİLM TEKNIĞİ</b>	3
2.1 Langmuir-Blodgett İnce Film Tekniğinin Tarihçesi	3
2.2 İki Vagonlu Langmuir Teknesi	4
2.3 Yüzey Basıncının Ölçülmesi	6
2.4 Yüzey Basıncı/Alan Değişimi	8
2.5 Langmuir-Blodgett Film Transfer İşlemi	11
2.6 Çok Katlı Langmuir-Blodgett İnce Filmleri	14
2.7 Langmuir-Blodgett İnce Filmlerin Elektriksel Özellikleri ve Uygulamaları	16
<b>3. KATILARIN ELEKTRİKSEL İLETKENLİK ÖZELLİKLERİ</b>	18
3.1 Giriş	18
3.2 Elektriksel İletkenlik	19
3.3 Schottky Bariyeri ve Omik Kontaklar	21
3.4 Poole-Frenkel ve Schottky Mekanizmaları	22
<b>4. MATERYAL VE METOD</b>	26
4.1 Giriş	26
4.2 Altaşların Hazırlanması	26
4.2.1 Termal Buharlaştırma Yöntemi	27
4.2.2 Alt Elektrotun Kaplanması	29

4.2.3 Üst Elektrotun Kaplanması	30
4.3 Elektrik Ölçümleri	32
4.4 Ultraviyole (Mor Ötesi)–Görünür Spektroskopisi	33
4.4.1 Giriş	33
<b>5. DENEYSEL BÖLÜM</b>	<b>36</b>
5.1 Giriş	36
5.2 Kalikseren Maddeleri	36
5.3 P-t-bütil-4-karboksil bütanoksi-kaliks-8-aren maddesi	38
5.4 M,M' dihidroksi, p-N,N dimetil aminometil, 1,5,9,13 tetra fenil kaliks[4]aren maddesi	44
5.5 M,M' dihidroksi, p-N,N dietil aminometil, 1,5,9,13 tetra undesil kaliks[4]aren maddesi	48
5.6 M,M' dihidroksi-4-N,N,N trietil amonyum tetra bromür metil, 1,5,9,13 tetra fenil kaliks[4]aren maddesi	52
5.7 UV–Görünür Spektroskopisi Sonuçları	56
5.8 Kaliks[8]asit Langmuir-Blodgett İnce Filmlerinin Elektrik Özellikleri	60
5.9 Kaliks[8]asit/Kaliks[4]amin-1 LB İnce Filmlerinin Elektrik Özellikleri	65
5.9.1 Akım-Gerilim Ölçümleri	65
5.10 Kaliks[8]asit/Kaliks[4]asit LB İnce Filmlerinin Elektrik Özellikleri	68
5.11 Kaliks[8]asit/Kaliks[4]amin-2 LB İnce Filmlerinin Elektrik Özellikleri	71
<b>6. SONUÇ VE TARTIŞMA</b>	<b>74</b>
<b>7. KAYNAKÇA</b>	<b>77</b>

**EKLER:**

**Ek A Kongre Faaliyeti**

**Sözlü Sunum**

("NanoTR-III", 11-14 Haziran 2007 Bilkent Üniversitesi Ankara, Türkiye)

"The Electrical Properties of Nano Organic Thin Films"

81

## ŞEKİL LİSTESİ

### Şekil

<u>Numarası</u>	<u>Adı</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.2.1	Çift vagonlu LB teknesi	5
Şekil 2.3.1	Wilhemly Plate Tekniği (a) önden görünüşü (b)yandan görünüşü	6
Şekil 2.4.1	Organik maddenin su yüzeyine serpilmesi ve bariyerlerin sıkıştırılması	8
Şekil 2.4.2	Su yüzeyindeki moleküllerin davranışları	9
Şekil 2.4.3	İzoterm grafiği	10
Şekil 2.5.1	LB ince filmin katı yüzeye transferi	11
Şekil 2.5.2	Katı yüzeyin hareketi	12
Şekil 2.5.3	Katı yüzeyin pozisyonunun yüzey alanı ile değişimi a) LB ince film teknesi b) katı yüzey pozisyonu/yüzey alanı	13
Şekil 2.6.1	Çok katlı LB ince film tipleri	15
Şekil 3.1.1	İletim ile valans bantları	19
Şekil 3.3.1	Schottky diyotun I-V karakteristik değişimi	22
Şekil 3.4.1	Poole-Frenkel etkisi	23
Şekil 4.2.1.1	Edwards Coating System E306 termal buharlaştırıcı sistemi	28
Şekil 4.2.2.1	Altaş maskesi (a) alttan görünüm (b) üstten görünüm	29
Şekil 4.2.3.1	Üst elektrot için maske	30
Şekil 4.2.3.2	(a) Evaporatör (b) Metal/LB film/Metal yapısı	31
Şekil 4.3.1	(a) Elektrik Ölçüm Sistemi (b) Elektrik ölçümlerinin alındığı düzenek	32
Şekil 4.4.1.1	UV-görünür spektrofotometresi	34
Şekil 5.3.1	Kaliks[8]asit maddesinin kimyasal formülü	38
Şekil 5.3.2	Kaliks[8]asit maddesine ait izoterm grafiği	39
Şekil 5.3.3	Transfer alan değişim grafiği	



	(a) aşağıdan yukarı (b) yukarıdan aşağı	41
Şekil 5.4.1	Kaliks[4]amin-1 maddesi	44
Şekil 5.4.2	Kaliks[4]amin-1 maddesine ait izoterm grafiği	45
Şekil 5.4.3	Transfer alan değişim grafiği	
	(a) aşağıdan yukarı (b) yukarıdan aşağı	47
Şekil 5.5.1	Kaliks[4]asit maddesi	48
Şekil 5.5.2	Kaliks[4]asit maddesine ait izoterm grafiği	49
Şekil 5.5.3	LB ince film transferi	
	a) aşağıdan yukarı b) yukarıdan aşağı	51
Şekil 5.6.1	Kaliks[4]amin-2 maddesine ait kimyasal formül	52
Şekil 5.6.2	Kaliks[4]amin-2 maddesine ait izoterm grafiği	53
Şekil 5.6.3	Transfer alan değişim grafiği	
	(a) aşağıdan yukarı (b) yukarıdan aşağı	55
Şekil 5.7.1	Kaliks[8]asit maddesi için UV-görünür spektrumu	56
Şekil 5.7.2	Kaliks[4]amin-1 maddesi için UV-görünür spektrumu	57
Şekil 5.7.3	Kaliks[8]asit/Kaliks[4]amin-1 LB ince filmlerin UV-görünür spektrumları	58
Şekil 5.7.4	Tabaka sayısına bağlı soğurma şiddeti değişimi	59
Şekil 5.8.1	Kaliks[8]asit maddesine ait I-V grafiği	60
Şekil 5.8.2	Akım yoğunluğunun, gerilime bağlı değişimi	62
Şekil 5.8.3	Kaliks[8]asit molekülüne ait kapasitans-frekans değişimi	63
Şekil 5.8.4	Tabaka sayısının bariyer yüksekliği ile değişimi	65
Şekil 5.9.1.1	Kaliks[8]asit/Kaliks[4]amin-1 filmine ait akım-gerilim grafiği	66
Şekil 5.9.1.2	$\ln J$ 'nin $V^{1/2}$ 'ye göre değişimi	67
Şekil 5.9.1.3	Kapasitansın frekansına göre değişimi	67
Şekil 5.10.1	Kaliks[8]asit/Kaliks[4]asit LB filmine ait akım-gerilim grafiği	69
Şekil 5.10.2	Kaliks[8]asit/Kaliks[4]asit LB filmine ait $\ln J$ 'nin $V^{1/2}$ 'ye göre değişimi	70
Şekil 5.10.3	Kapasitans-frekans değişim grafiği	70
Şekil 5.11.1	Kaliks[8]asit/Kaliks[4]amin-2 LB filmine ait akım-gerilim grafiği	71

Şekil 5.11.2	Kaliks[8]asit/Kaliks[4]amin-2 LB filmine ait $\ln J$ 'nin $V^{-1/2}$ 'ye göre değişimi	72
Şekil 5.11.3	Kapasitans-frekans değişim grafiği	73

## TABLO LİSTESİ

<b>Tablo Numarası</b>	<b>Adı</b>	<b>Sayfa</b>
Tablo 5.3.1	Kaliks[8]asit maddesine ait Langmuir özellikleri	39
Tablo 5.4.1	Kaliks[4]amin-1 maddesine ait Langmuir Özellikleri	45
Tablo 5.5.1	Kaliks[4]asit moleküllerine ait Langmuir özellikleri	49
Tablo 5.6.1	Kaliks[4]amin-2 molekülüne ait Langmuir özellikleri	53
Tablo 5.8.1	Kaliks[8]asit maddesine ait iletkenlik değerleri	61
Tablo 5.8.2	Kaliks[8]asit molekülüne ait $\beta$ değerleri	64
Tablo 5.8.3	Kaliks[8]asit molekülüne ait bariyer yükseklikleri	64
Tablo 5.9.1.1	Kaliks[8]asit/Kaliks[4]amin-1 LB filmine ait $\beta$ değerleri	68
Tablo 5.10.1	Kaliks[8]asit/Kaliks[4]asit LB filmine ait $\beta$ değerleri	71
Tablo 5.11.1	Kaliks[8]asit/Kaliks[4]amin-2 LB filmine ait $\beta$ değerleri	73

## ÖNSÖZ

Tezimi hazırlama aşamasında, beni deneyim ve bilgileriyle yönlendiren, değerli zamanını ayırıp ilgisini esirgemeyen, maddi ve manevi her yönden destek sağlayan danışmanlarım Doç. Dr. Rifat ÇAPAN ve Yrd. Doç. Dr. Hüseyin SARI'ya en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tez çerçevesinde kullandığım organik molekülleri temin eden Dr. Frank Davis'e (Cranfield Üniversitesi/İngiltere) sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Tezimin her aşamasında ve yaptığımız çalışmalarda yardımcı olan Ankara Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümü öğretim elemanları ve çalışanlarına, ayrıca Yarıiletken Fiziği Laboratuvarını kullanmam için yardımcı olan tüm herkese ve öğrenim hayatım boyunca emeği geçen tüm hocalarıma teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarım esnasında laboratuarda her konuda yardımcı olan grup arkadaşlarım Araş. Gör. Murat EVYAPAN, Araş. Gör. Tayfun UZUNOĞLU ve Yaser AÇIKBAŞ'a teşekkür ederim.

Yaşamımın her anında maddi ve manevi olarak beni destekleyen, beni bugünlere getiren sevgili aileme sonsuz teşekkür ederim.

## 1. GİRİŞ

21. yüzyıl teknolojisi olan nanoteknoloji sürekli gelişme aşamasındadır. Buharlı makinenin icadı, transistörün bulunması ve bilgisayar teknolojisinin hızla gelişmesi sonucunda, insanoğlu bilgi çağına ulaşmıştır. Günümüzde ise teknoloji nano boyutlara doğru hızla ilerlemektedir. Nanoteknoloji insanlığın yaşam kalitesini artırma ve yeni fırsatlar oluşturmada yeni ufuklar vaat etmektedir.

Nano sözcüğü, metrenin milyarda birini ifade etmek için kullanılan ölçü birimidir. Nanoteknoloji sayesinde maddelerin nano boyutlara indirgenip işlenebilmesi mümkün hale geliyor. Örneğin; doğal kil ya da seramiği nano boyutlarda toz zerrecikleri haline getirilebilir ve bunu nano polimerlerle işlediğinde doğal ortamda karşılaşamayacağımız sertlikte ve dayanıklılıkta malzemeler imal edilebilir. Ayrıca nanoteknoloji sağlık, endüstri ve sanayi, elektronik, tekstil, genetik malzeme mühendisliği ve ziraat gibi birçok alanda kullanılabilir.

Nano boyuttaki gelişmeler bu aşamadayken, Langmuir-Blodgett (LB) ince film tekniği de nanometre mertebesinde simetrik veya simetrik olmayan organik ince film üretimine olanak sağlamaktadır. LB ince film tekniği ile üretilen organik ince filmler fizik, kimya, biyoloji, optik ve moleküler elektronik gibi alanlarda kullanılmaktadır.

Bölüm 2’de LB ince film tekniği ile ilgili detaylar verilmiştir. Bölüm 3’de katı maddelerin elektriksel özellikleri ve madde içerisindeki iletim mekanizması hakkında bilgi verilmiştir. Bölüm 4’de tezde kullanılan materyallerin hazırlanma metodları sırasıyla anlatılarak, bu metodlar hakkında bilgi verilmiştir. Bölüm 5, tez kapsamında yapılan deneysel çalışmaları içermektedir. Kalikseren çeşitleri LB ince film maddesi olarak seçilmiş ve bu maddelerin Langmuir özellikleri incelenmiştir. LB film tekniği ile belli koşullarda LB ince film üretim aşaması verilmiştir. Üretilen LB ince filmlerinin transfer grafikleri, üretimden sonra UV-görünür spektroskopisi kullanılarak karakterize edilmiştir. Aynı zamanda üretilen metal/LB film/metal yapısındaki malzemelerin elektrik özellikleri incelenmiştir. Akım-gerilim ölçümleri

alınarak iletkenlikleri hesaplanmış ve kapasitans-frekans ölçümleri alınarak da malzemelerin dielektrik sabitleri hesaplanmıştır. Bu sonuçlar doğrultusunda malzemelerin iletim mekanizması hakkında bilgi verilmiştir.

Bölüm 6 ise, bu tezin sonuç bölümünü oluşturmaktadır. Bu bölümde deneysel sonuçlar değerlendirilerek daha önceki çalışmalarda kullanılan benzer film maddeleri ile karşılaştırmalar yapılmıştır.

## 2. LANGMUIR-BLODGETT (LB) İNCE FİLM TEKNİĞİ

### 2.1 Langmuir-Blodgett İnce Film Tekniğinin Tarihçesi

Su yüzeyi üzerinde yüzen tek tabaka organik moleküllerin, katı bir madde üzerine ince tabakalar halinde transfer edilmesiyle üretilen filmlere Langmuir-Blodgett (LB) filmleri, üretim tekniğine Langmuir-Blodgett İnce Film Tekniği [1] adı verilir. Bu teknik yardımıyla, düzenli simetrik veya simetrik olmayan ince LB film üretimi yapılır. LB film kalınlıkları nanometre mertebesinde olup, ince tabakaların düzenlenmesi kolayca kontrol edilebilir.

Yağ moleküllerinin su yüzeyi üzerindeki davranışları yüzyıllar öncesinden bilinmesine rağmen, detaylı araştırmalar 18. yüzyıla kadar yapılmamıştır. 18. yüzyılda Benjamin Franklin su yüzeyinde yüzen moleküllere ait bazı deneyler yapmış ve çalışmasını 1774 yılında yayınlamıştır [2].

1891’de ev hanımı olan Anger Pockels mutfağında yağ tabakasının su yüzeyindeki hareketini incelemiş ve su yüzeyindeki moleküllere ait yüzey basınç alan değişim grafikleri, ilk olarak onun tarafından elde edilmiştir [2]. Onun, Lord Ragleigh’e çalışmalarıyla ilgili gönderdiği mektubuna karşılık, Lord Ragleigh su yüzeyine yayılmış bu moleküllerin su yüzeyinde yüzen bir molekül kalınlığında tek tabaka olduğunu açıkladı [2-3].

Irving Langmuir [3] moleküllerin yüzey basıncı alan arasındaki değişimler üzerine geniş çapta araştırmalar yapmıştır. Su üzerindeki organize olmuş moleküllerin, cam, silikon, mika vb. gibi yüzeyler üzerine tek tabaka halinde transfer edilebileceği Langmuir tarafından ortaya atılmış ve çalışma arkadaşı Katherine Blodgett [4] tarafından başarıyla gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak, LB film üretimleri başlamıştır.

LB ince film tekniğiyle düzenli yapıya sahip, simetrik veya simetrik olmayan ince filmlerin üretilmesi mümkündür. LB ince filmlerin üretimleri su yüzeyinde, tek tabaka ya da çok tabaka şeklinde kalınlıkları nanometre mertebesinde

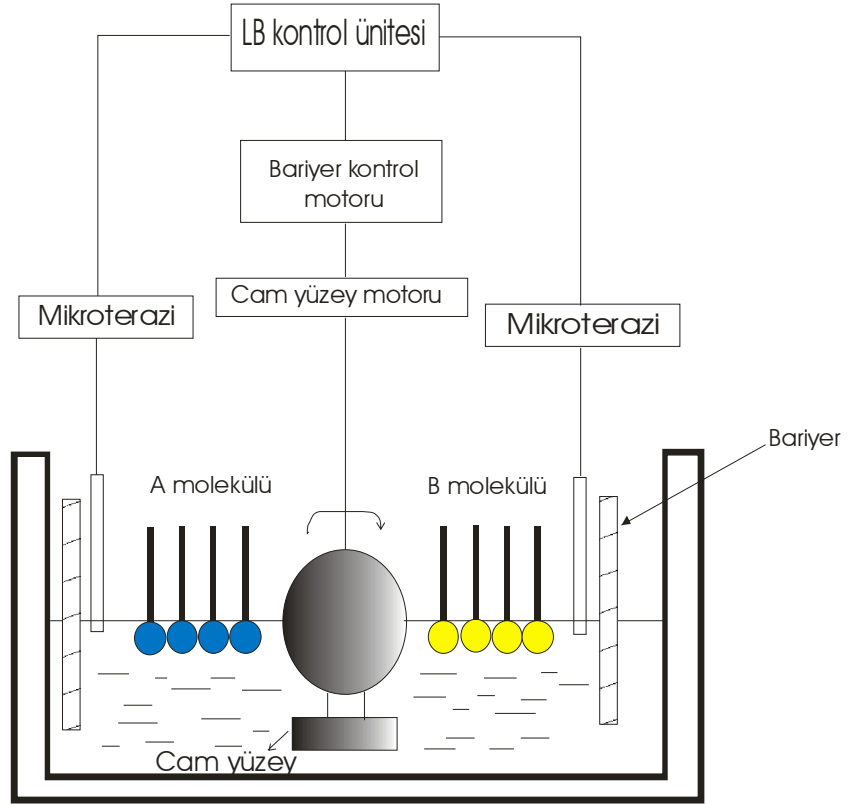
üretilebilmektedir. Üretim maliyetinin düşük ve basit olması bu tekniğin avantajları arasındadır. Aynı zamanda iki farklı molekül kullanılarak üst üste simetrik veya simetrik olmayan farklı tabakalar oluşturulabilir. LB ince filmleri kaplandığı yüzeye homojen bir şekilde yayılırlar. Kullanılan bu tekniğin diğer bir avantajı, üretilen LB ince filmlerin ömürleri kullanılan maddeye göre değişmekte ve madde seçimine göre ömür süreleri uzatılıp, kısaltılabilmektedir. Organik moleküllerin çeşitliliği açısından LB ince film teknolojisi, birçok bilim adamının ilgisini çekmektedir [5].

Nanometre kalınlığındaki ince organik filmler; sensörler, dedektörler, göstergeler ve elektronik devre bileşenleri gibi birçok ticari ve pratik uygulama alanı bulunabileceğinden dolayı büyük ilgi görmektedir. Neredeyse sınırsız şartlarda istenilen yapı ve fonksiyonelliğe sahip organik moleküllerin sentezlenebilme olasılığı oldukça gelişmiş film büyütme teknikleri ile birleştiğinde nanometre metrebesinde elektrik, optik ve biyolojik olarak aktif parçalar üretimi yapılabilmektedir. Katı bir yüzey üzerine organik ince film büyütmenin ısı buharlaştırma, püskürtme, moleküler demet epitaksi, LB tekniği ve kendiliğinden bir araya gelme gibi birçok değişik yöntemi vardır. LB ince film tekniği, tek tabaka kalınlığının tam kontrolüne, geniş alanlar üzerine homojen film büyütme ve değişen katman kompozisyonlarında ardı ardına farklı yapıları çok katlı filmler büyütme olanağı sağladığından teknoloji ve film kalitesi olarak öne çıkan bir tekniktir.

## **2.2 İki Vagonlu Langmuir Teknesi**

Langmuir teknesi, su yüzeyinde yüzen moleküllerin davranışlarını incelemek amacıyla Langmuir tarafından geliştirilmiştir. LB ince filmlerin bazı uygulamalarında, örneğin pyroelektrik, piezoelektrik veya non-lineer optik gibi, kullanılacak olan ince filmlerin simetrik olmayan bir yapıya sahip olması zorunludur. Simetrik olmayan LB ince film üretimi için iki vagonlu Langmuir teknesi geliştirilmiştir. Şekil 2.2.1'de su yüzeyindeki moleküllerin karakteristik davranışlarının incelenmesinde ve LB ince film üretiminde kullanılan, iki vagonlu Langmuir teknesini göstermektedir.



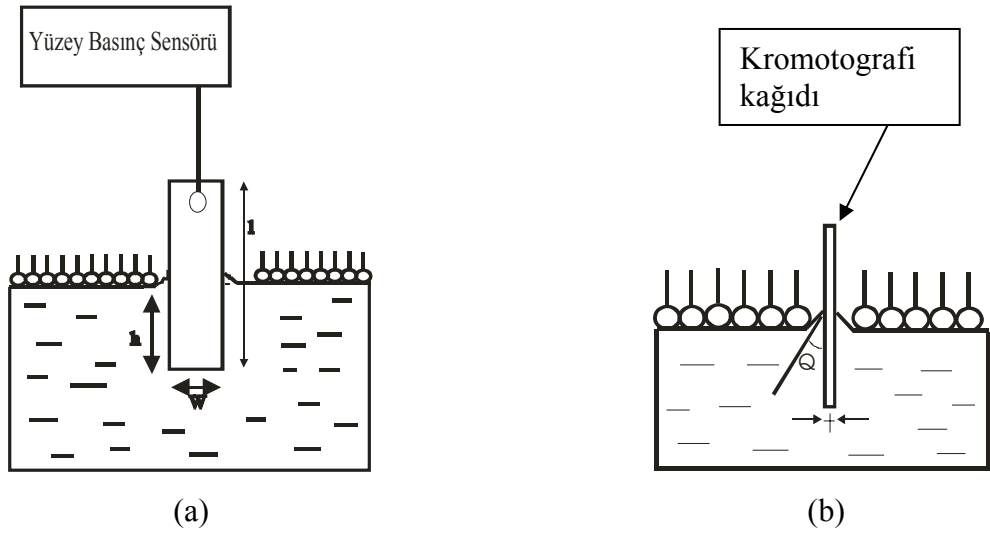


Şekil 2.2.1: Çift vagonlu LB film teknesi

İki vagonlu LB ince film teknesi, ortadan sabit bir bariyerle ayrılmış iki vagona sahiptir. Birinci vagona A molekülü, ikinci vagona B molekülü yayılır. Ortadaki sabit bariyere,  $360^{\circ}$  dönebilen katı yüzey tutucusu eklenmiştir. Katı yüzey bir motor tarafından istenen hızda dönebilmektedir. Katı yüzey dönmeye başladığında su-molekül A-hava-molekül B-su ortamları arasından geçmek suretiyle ABABABA... şeklinde simetrik olmayan LB ince filmleri elde edilir. Vagonların yüzey alanını değiştirmek ve yüzen molekülleri sıkıştırmak için, hareketli bariyer sistemi kullanılır. Bariyerler açık ve kapalı olduğunda maksimum ve minimum yüzey alanlarına sabittir. Moleküller tarafından kromotografi kağıdına uygulanan yüzey basıncı, Langmuir teknesinin tepesine yerleştirilmiş olan mikro terazi yardımı ile ölçülür ve yüzey basınç değeri LB kontrol ünitesine aktarılır. Hareketli bariyer sistemi ve tüm diğer üniteler LB kontrol ünitesi tarafından kontrol edilir.

## 2.3 Yüzev Basıncının Ölçülmesi

Langmuir denge tekniği [47] ve Wilhelmy Plate [2] tekniği yüzev basıncını ölçmek için kullanılan iki ortak metottur. Bu iki metotda da basınç değeri  $\sim 10^{-3}$  mN  $m^{-1}$  olarak ölçülür. Wilhelmy Plate tekniği yaygın olarak kullanılır. Bu yöntemde, kromatografi kağıdı mikroteraziye asılı ve yarısı hava-ince tabaka-su ara yüzevinde olmak üzere diğer yarısı suyun üzerinde, suyun altında kalacak bir şekilde yerleştirilir. Yüzev basıncına ait değeler bilgisayara aktarılır. Kromatografi kağıdının hava-ince tabaka-su ara kesitindeki pozisyonu Şekil 2.3.1'de gösterilmiştir.



Şekil 2.3.1: Wilhelmy Plate tekniği (a) önden görünüşü, (b) yandan görünüşü

Kromatografi kağıdına etki eden kuvvetler sırasıyla; yüzev gerilimi, yerçekimi kuvveti ve kaldırma kuvvetleridir. Şekil 2.3.1'de gösterildiği gibi boyutları  $l$ ,  $w$ ,  $t$  ve yoğunluğu  $\rho_w$  olan dikdörtgen şeklinde bir plaka, yoğunluğu  $\rho_L$  olan bir sıvı içine  $h$  kadar daldırıldığında, aşağıya doğru etki eden net kuvvet  $F$ ,

$$F = \rho_w g l w t + 2\gamma(t + w)\cos\theta - \rho_L g t w h \quad (2.3.1)$$

olarak yazılır.  $\gamma$  sıvının yüzev gerilimidir.  $\theta$  sıvının, kromatografi kağıdı ile yaptığı temas açısı ve  $g$  yerçekimi ivmesidir.

Kromatografi kağıdı, sıvı tarafından tamamen ıslatılabilecek maddeden seçilirse,  $\theta = 0$  şartı sağlanır. Bu durumda,

$\Delta F$ : Kromatografi kağıdına etki kuvvetindeki değişimi,

$\Delta\gamma$ : yüzey gerilmesindeki değişimi olmak üzere  $\Delta F$  ile  $\Delta\gamma$  arasındaki ilişki;

$$\Delta F = 2 \Delta\gamma(t + w) \quad (2.3.2)$$

şeklindedir.

Burada;

$t$  : Kromatografi kağıdının kalınlığı ve  $w$  : genişliğidir.

$$\Delta\gamma = \gamma' - \gamma \quad (2.3.3)$$

ile gösterilir.

$\gamma'$  saf suyun 20 °C'deki yüzey gerilimidir. Değeri 73 mN/m olarak hesaplanmıştır [6].  $\Delta\gamma$ , yüzey basıncı olup,  $\Pi$  ile gösterilir.

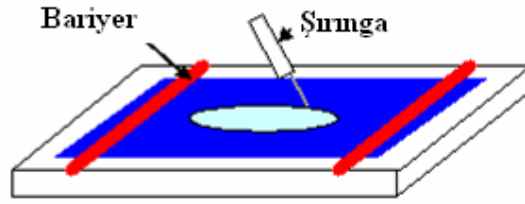
Eğer kromatografi kağıdında,  $t \ll w$  ise kuvvetteki değişim;

$$\Pi = \Delta F / 2w \quad (2.3.4)$$

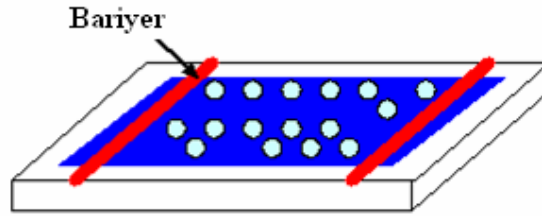
olarak elde edilir. Kromatografi kağıdının su ile yaptığı temas açısının bilinmesi ve deney esnasında değişmemesi gereklidir. Aynı zamanda su yüzeyine serptiğimiz molekülün, kromatografi kağıdı üzerine transfer olmaması gerekir.

## 2.4 Yüzey Basınç / Alan Değişimi

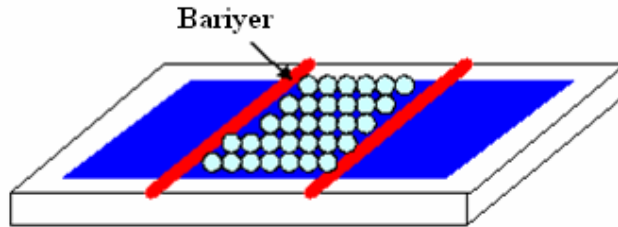
Su yüzeyinde yüzen organik moleküllerin davranışlarını anlamak LB film çalışmalarının ilk basamağını oluşturmaktadır. LB ince film maddelerinin su yüzeyindeki karakteristik davranışları incelenirken, yüzey basıncı ile yüzey alanı arasındaki değişim incelenir. Elde edilen yüzey basınç-alan grafiği 'izoterm grafiği' olarak isimlendirilir. İzoterm grafiğinin elde edilmesinde sırasıyla aşağıdaki işlemler izlenir. Organik LB ince film maddesi uygun bir çözücü içerisinde çözülür. Hazırlanan çözelti, mikrolitrelik şırınga ile su yüzeyine serpilir, yavaşça çözelti yayılır ve çözücünün uçması için belli bir süre beklenir. Daha sonra su yüzeyinde yüzen moleküller, Şekil 2.4.1'deki bir bariyer sistemi ile yavaş yavaş sıkıştırılır.



Mikrolitrelik şırınga ile moleküllerin serpilmesi



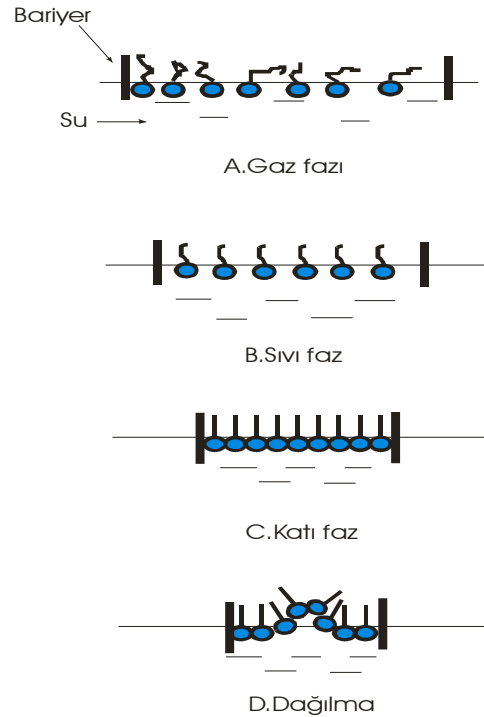
Moleküllerin su yüzeyine yayılması



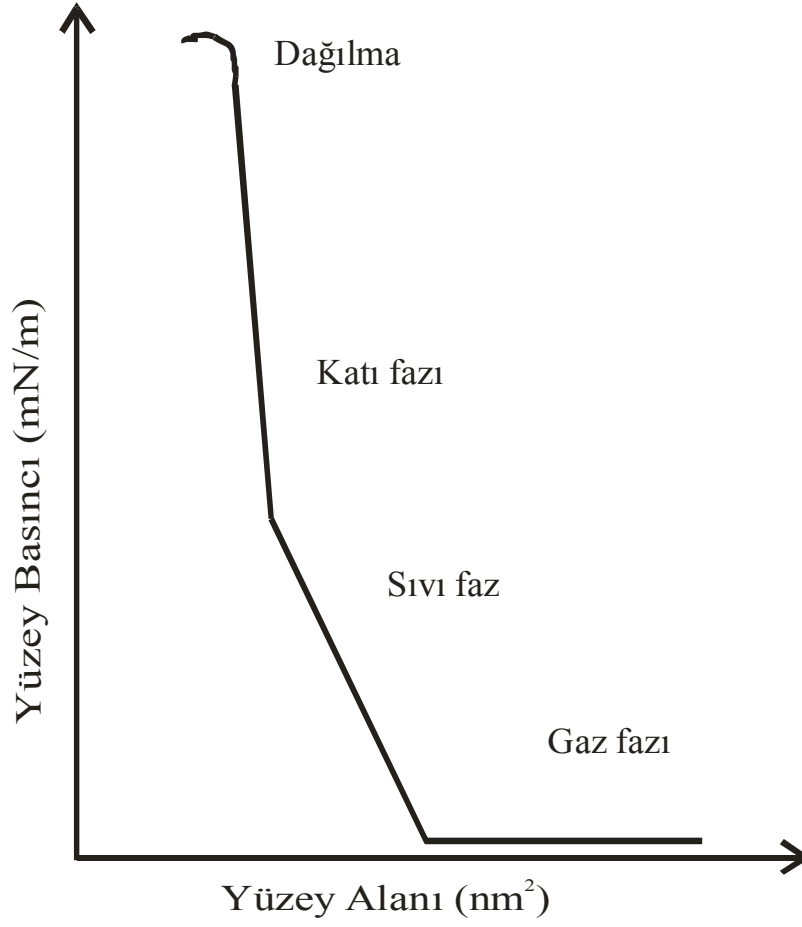
Bariyerlerin uygun basınç değerine kadar sıkıştırılması

Şekil 2.4.1: Organik maddenin su yüzeyine serpilmesi ve bariyerlerin sıkıştırılması

Bariyerlerin açık olduğu durumda, moleküller arasındaki etkileşimler çok az ve yüzey basınç değeri yaklaşık olarak, sıfırdır. Bu durum, Şekil 2.4.2 (A)'da gösterilmiş olup gaz fazı olarak isimlendirilir. Şekil 2.4.2 (B)'de su yüzeyindeki moleküllerin kaplamış olduğu alan, yavaş yavaş azaltıldığında moleküller arasındaki etkileşmeler ve yüzey basıncı artar. Gaz fazından, katı faz değerine kadar geçen bu faz durumu sıvı faz olarak isimlendirilir. Şekil 2.4.2 (C)'de verilen katı faz durumunda ise, yüzey basıncının artmasına rağmen, yüzey alanı sabittir. Bu fazda, moleküller su yüzeyinde düzenli bir şekilde dizilmişlerdir. Şekil 2.4.2 (D)'de bariyerlerin daha fazla sıkıştırılması ile katı fazdaki düzenli yapının bozulduğu bu durum, dağılma durumudur. Bu değişim izoterm grafiği olarak bilinir ve Şekil 2.4.3'de gösterilmektedir.



Şekil 2.4.2: Su yüzeyindeki moleküllerin davranışları



Şekil 2.4.3: İzoterm grafiği

Şekil 2.4.3'deki izoterm grafiğinden görüleceği gibi, kırtı fazda basınç değeri artmasına rağmen, yüzey alanı değeri yaklaşık aynıdır. Bu ise moleküllerin su yüzeyinde son derece düzenli yapıya sahip olduklarını gösterir ve LB ince film üretimi genellikle bu fazda gerçekleştirilir.

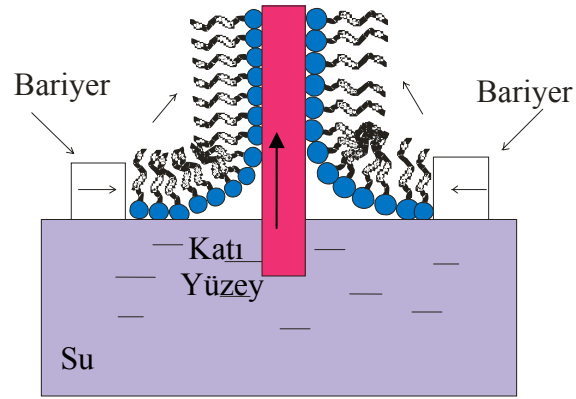
LB ince filmlerin düzenli olup olmadığı transfer oranının ölçülmesiyle takip edilir. Transfer oranı,  $\tau$ , ince film üretimi sırasında hareketli bariyerin sınırladığı alandaki azalmanın  $A_A$ , kırtı yüzeyin alanına  $A_K$  oranı olarak tanımlanır.

$$\tau = \frac{A_A}{A_K} \quad (2.4.1)$$

Transfer oranı  $0 \leq \tau \leq 1$  şeklindedir.  $\tau = 0$  durumu transfer işleminin olmadığı anlamını taşır.  $\tau = 1$  durumunda ise molekülün katı yüzeye %100 arasında transfer olduğunu gösterir. LB filmleri için iyi bir transfer işlemi  $0.9 \leq \tau \leq 1$  arasında kabul edilir.

## 2.5 Langmuir-Blodgett Film Transfer İşlemi

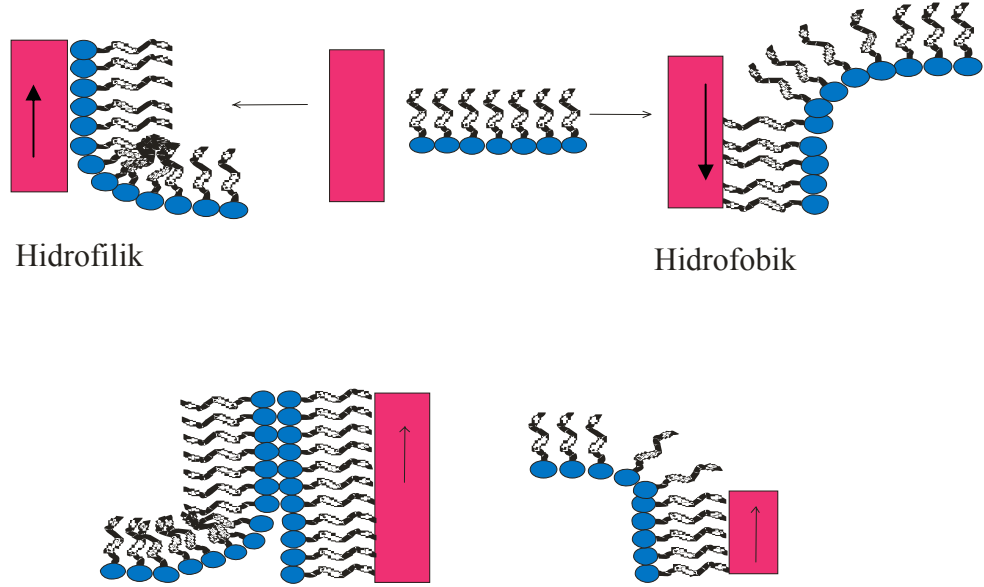
Su yüzeyi üzerindeki molekülleri katı bir yüzeye transfer edip ince film üretiminin gerçekleşebilmesi için çeşitli parametreler vardır. Örneğin, su yüzeyinin temiz olması, su yüzeyindeki moleküllerin düzenli bir tabaka oluşturmaları gibi birçok parametre vardır. LB ince film üretimi için moleküllerin bir düzen içinde oldukları katı faz durumunda olmasıdır. LB ince film malzemesi su yüzeyine mikrolitrelik şırınga yardımıyla serpilir ve çözücü buharlaştırılır. Bariyerler yavaş yavaş katı faz durumuna gelene kadar sıkıştırıldıktan sonra LB ince film üretimine geçilir. Katı yüzey bulunduğu platformun su-ince tabaka-hava-ince tabaka-su ortamlarında hareket ettirilmesiyle LB ince film üretimi, Şekil 2.5.1'deki gibi ince tabakalar halinde katı yüzeye transfer edilir.



Şekil 2.5.1: LB ince filmin katı yüzeye transferi

Katı yüzeyin, hidrofilik veya hidrofobik olmasına bağlı olarak hareketi ve katı yüzeylerin molekül transferi esnasındaki hareket yönü Şekil 2.5.2'de gösterilmektedir. Hidrofilik bir yüzeye transfer işlemi organik molekülün

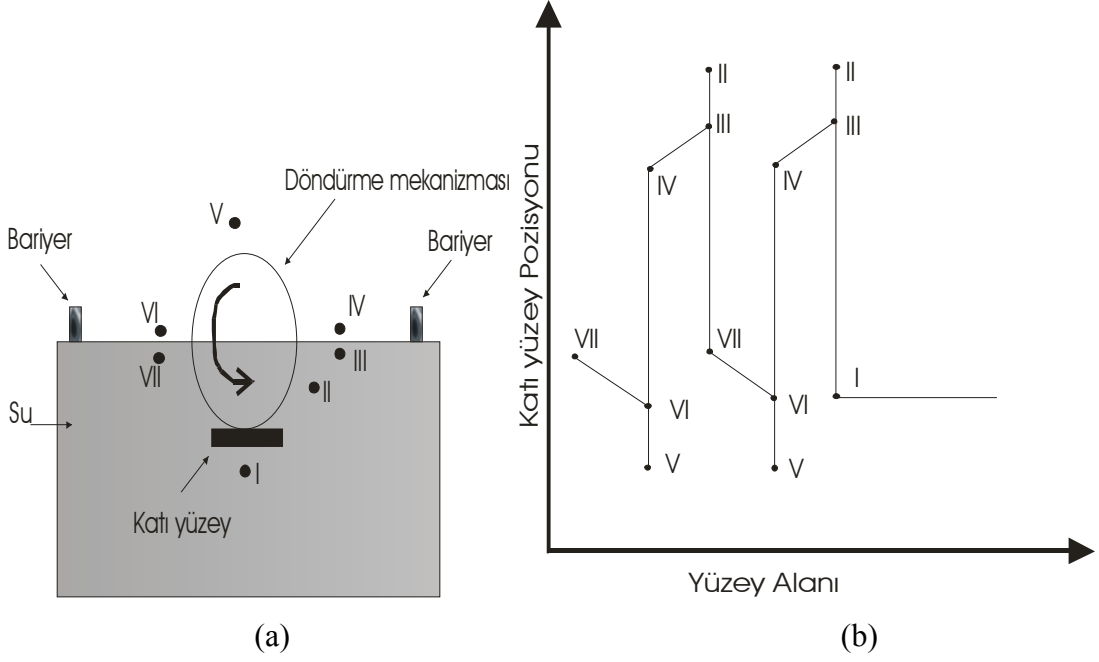
hidrofilik kafa kısmı ile katı yüzey etkileşir. Katı yüzey hidrofobik ise, bu durumda yüzey ile organik molekülün hidrofobik kuyruk kısmı etkileşir. Katı yüzeyin bu özelliklerine göre ince film transferi gerçekleştirilir.



Şekil 2.5.2: Katı yüzeyin hareketi

Katı yüzeyin bulunduğu platformun  $360^0$  dönmesi sırasındaki pozisyonuna ait yüzey alanındaki değişimi Şekil 2.5.3 (a)'da, bu değişime sebep olan katı yüzey hareketini Şekil 2.5.3 (b)'deki grafikte gösterilmektedir.





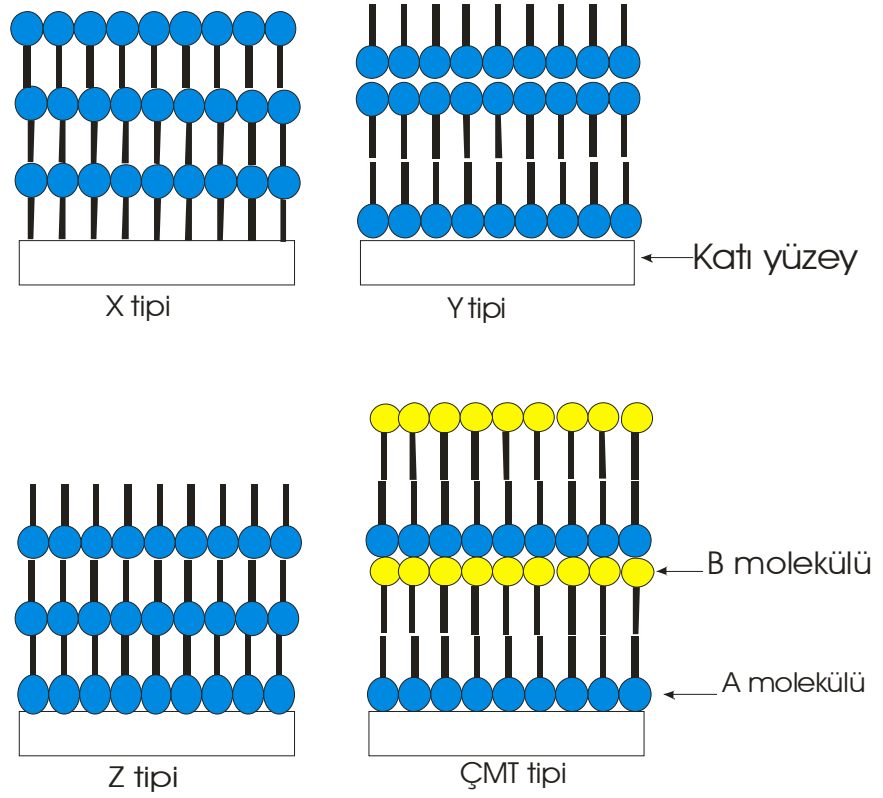
Şekil 2.5.3: Katı yüzeyin pozisyonunun yüzey alanı ile değişimi a) LB ince film teknesi b) katı yüzey pozisyonu/yüzey alanı

Şekil 2.5.3 (a)'daki I noktasına kadar yüzey alanında azalma, bariyerlerin katı faz durumuna kadar sıkıştığı duruma karşılık gelir. I noktasına kadar katı yüzeyin bulunduğu platform hareketsizdir ve bu noktadan sonra katı yüzey dönmeye başlar. I noktasından II noktasına kadar, katı yüzey hızı sabit bir şekilde ilerleyerek II noktasında ince tabakaya yaklaştığı için yavaşlar. II noktasından III noktasına kadar yavaş bir şekilde ilerler. II noktasında yavaşladığı için pozisyonu maksimum seviyesine ulaşır ve daha sonra aşağıya doğru III noktasına kadar azalmıştır. I noktası ile III noktası arasında herhangi bir molekül transferi olmadığından yüzey alanında bir değişim olmamaktadır. III noktasında katı yüzeyin tam olarak 1. ince tabakaya temas ettiği andır ve 1. tabaka katı yüzeye transfer olmaya başlar. Yüzey alanında düzenli bir şekilde azalma gözlemleniyorsa, bu azalma 1. ince tabakanın katı yüzeye transfer olduğunu ve LB ince film üretiminin gerçekleştiğini gösterir. III-IV arasındaki azalmanın lineer olması ince tabakanın düzenli olduğunu bir ifadesidir. IV noktası katı yüzeyin ince tabakadan ayrıldığı durum olup, ince tabaka transferinin sona erdiği andır. Burada yüzey alanındaki azalma duracaktır. Katı yüzeyin hızı arttırılacak ve V noktasına kadar sabit bir hızla gelecektir. V noktasına gelindiğinde 2. ince tabakaya yaklaştığı için katı yüzeyin hızı yavaşlar. Burada katı

yüzey pozisyonu minimum olup Şekil 2.5.3 (b)'de yukarıya doğru pozisyonu değişir. Katı yüzeyin 2. ince tabakaya temas ettiği nokta VI noktasıdır. Yüzey alanında azalma gözlemliyorsak molekül transferi gerçekleşir. VI-VII aralığı 2. ince tabakanın katı yüzey transferini verir. Katı yüzeyin 2. ince tabakayı terkettiği ana VII noktasına karşılık gelir. VII'den II noktasına kadar katı yüzey su içerisinde döner ve bu sırada molekül transferi gerçekleşmez ve yüzey alanında bir azalma gözlenmez. Katı yüzey II noktasına geldiğinde  $360^0$  dönmüş olup üzerine 2. ince film tabakası transfer edilmiştir. Böylece bu işlemin tekrarlanmasıyla istenildiği kadar ince tabaka katı yüzeye transfer edilir. Bu yöntemle üretilmiş olan Çok Maddeli Transfer (ÇMT) tipi filmler elektriksel ölçümler, pyroelektrik ölçümlerinde, elektriksel ölçümlerde kullanılmaktadır.

## **2.6 Çok Katlı Langmuir-Blodgett İnce Film Türleri**

Çok katlı simetrik veya simetrik olmayan organik LB ince filmleri, ince film tabakalarının üst üste transfer işleminin tekrarlanması ile üretilirler. Dört tip çok katlı LB ince film üretilirler. Bunlar X, Y, Z ve ÇMT tipi olarak adlandırılır. Bu transfer tipleri Şekil 2.6.1'de gösterilmiştir.



Şekil 2.6.1: Çok katlı LB ince film tipleri

Y-tipi LB ince film en kolay üretilen çok katlı tabakalar olmasına rağmen, katı yüzeyin sıvıya daldırılması ya da sıvıdan çekilerek yapılan transfer ile elde edilir. Diğer LB ince filmlerde de aynı işlemler yapılır. X ve Z-tiplerinde madde suya girerken ya da çıkarken ince tabaka kaplanır. Bunlardan Y tipi simetrik yapıya sahip olup, diğerleri asimetrik yapıya sahiptirler. X, Y ve Z tiplerinde aynı madde kullanılır fakat ÇMT-tipinde iki farklı madde kullanılmaktadır.

Çok katlı LB ince film üretimi için, katı yüzey üzerine transfer edilen ilk ince tabakanın düzenli olması gerekir. Aksi takdirde düzenli yapıya sahip çok katlı LB ince film üretilemez. Bu nedenle LB ince film üretiminde ilk tabaka genellikle çok düşük hızlarda transfer edilir. Bu çalışmada çeşitli kalikseren maddeleri kullanılarak Y-tipi ve ÇMT-tipi LB ince filmler hazırlanmıştır.

## 2.7 LB İnce Filmlerin Elektriksel Özellikleri ve Uygulamaları

LB ince filmlerin elektriksel özelliklerini incelemek için yapılan çalışmalar, genellikle iletkenlik, fotoelektriksel ölçüm ve yarıiletkenlik ölçümleridir. Bir kısım LB ince film maddeleri yalıtkan özellik gösterirler. Organik LB film maddeleri, seramik ve tek kristallere göre düşük dielektrik sabiti ve dielektrik kayıba sahiptir. Örneğin; seramik ve tek kristal maddelerin dielektrik sabitleri 200 veya 300 gibi büyük bir değere sahipken, LB film maddelerinde bu değer 2.5-5 aralığında değişmektedir. Bu özellikleri taşıyan LB ince filmleri birçok elektronik cihazda kapasitör veya iletken olarak kullanılabilirler [7].

Katherine Blodgett katı yüzeyler üzerindeki çok tabakalı yapıların üretim tekniğini bulduktan birkaç yıl sonra, LB ince filmlerinin elektriksel özelliklerinin araştırılmasına yönelik ilk girişimler 1930'ların sonlarında yapılmıştır. Daha önceki araştırmacılar, bu alanda sağlam elektriksel kontakların yapılmasının zorluğunu bildiklerinden, düşük kaliteli filmlerin olması, LB ince film tabakalarındaki polarizasyon ve ölçüm malzemelerin duyarsızlığı gibi birçok problemle karşılaşmıştır [8].

Tek tabakaya sahip olan LB ince filmlerinin elektriksel ölçümleri en zor olanıdır. 1950'lerin sonları düşünülürse LB ince filmlerinin yapısal ve optiksel özellikleri hakkında birçok araştırma olmasına rağmen, bu alanda hala birçok problem bulunmaktadır. Örneğin; elektrot yüzeylerindeki oksitli tabakaların, boşlukların etkileri, organik tabakadaki diğer kusurlar ve film yapısı ve iletkenliği arasındaki ilişkinin henüz tam olarak açıklanamamasıdır [9].

LB ince film tabakaların elektriksel özelliklerini araştıran bütün deneyler, filmlerin iki elektrotla doğrudan kontak kurulmasını gerektirmiştir. İlk çalışmaların elektriksel kontakların kurulması için elektrolit ve civanın kullanılmasına rağmen, katı metalik elektrotlar son yıllardaki araştırmacıların favorisi olmuştur [10]. LB ince filmlerin transfer edildiği katı yüzey genellikle bir elektrot gibi kullanılabilir (cam üzerine alüminyum kaplanması), ikinci bir kontak kurmak için farklı yaklaşımlarda açıklanmıştır.

LB ince filmlerin elektriksel iletkenliğinin, hava ortamına bağlı olduğu bulunmuştur [9]. Yüksek iletkenlikler, eğer ölçüm hava ortamında yapılırsa muhtemel nemin varlığından dolayı ölçümler etkilenebilir. Metal elektrot ve LB ince film maddesi arasındaki elektrokimyasal reaksiyonlarla üretilen voltajlar, elektriksel verinin yorumlanmasında problemlere neden olabilir [11]. Bununla beraber eğer ölçümler kuru bir ortamda alınırsa bu şekildeki etkiler en aza indirilebilir. Sonuçların tekrarlanabilirliğinin ve LB ince filmlerindeki elektriksel ölçümlerin elde edilmesi için yüksek vakum ( $\approx 10^{-5}$  mbar) içerisinde alınması gerektiğini savunmuşlardır [9]. Karbon-14 etiketli sterik asit maddesi kullanılarak yapılan çalışmada, vakum içerisindeki filmlerin dayanıklılığının, tek tabakalı bileşiklere, transfer koşullarına ve maddenin doğallığına bağlı olduğu gözlenmiştir [9].

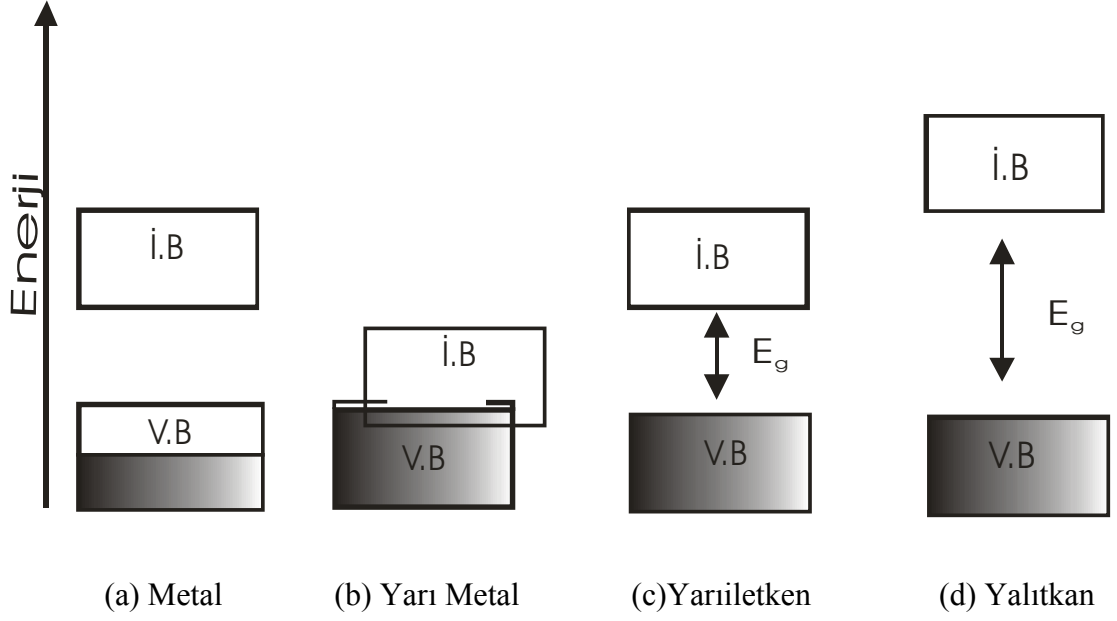
Organik ve polimerik maddelerin kolay sentezlenmesi, maliyetlerinin düşük olması ve yüksek non-lineer olmaları nedenleriyle optik ve elektronik uygulamalarında kullanılmak üzere birçok molekül sentezlenmiştir. LB ince filmleri fizik, kimya, biyoloji, optik ve elektronik alanları başta olmak üzere farklı dallarda uygulama alanlarına sahiptir. Bunlar; non-lineer fiziksel uygulamaları (pyroelektrik, piezoelektrik), elektriksel uygulamaları (kapasitörler, MIS ve FET gibi yarıiletken devreler, elektrolüminesans devreleri) verilebilir.

Son yıllarda ince filmlerle ilgili elektriksel iletkenlik çalışmalarında ince filmler, metal elektrotlar arasına sandviç edildi. Bethe'nin yaptığı çalışmada kuantum mekaniğindeki tünelleme olayını açıklamaya çalışmış ve düşük gerilim ve akım değerinde malzemenin omik bir davranış gösterdiğini, yüksek gerilimde süper lineer bir davranış gösterdiğini buldu [9]. Mann ve Kuhn, elektriksel ölçüm almak için tek tabakalı filmlerin üzerine metal kontakları buharlaştırarak üretmiştir [9]. Üst kontak olarak alüminyum kullanmışlardır. Alüminyumdan dolayı yalıtkan doğal oksit tabakanın oluşması da kaçınılmazdır. İlk olarak böyle yapıları Vincett ve Roberts araştırmış, Tredgold tarafından daha ayrıntılı olarak incelenmiştir [12].

### 3. KATILARIN ELEKTRİKSEL İLETKENLİK ÖZELLİKLERİ

#### 3.1 Giriş

Katı maddelerin elektriksel iletkenlikleri, onların bant yapılarına ve içerdikleri serbest yüklü taşıyıcıların yoğunluklarına bağlıdır. Katıların elektriksel iletkenlikleri incelendiğinde, metaller (gümüş, altın, bakır, alüminyum v.b) ile, yalıtkanların (cam, porselen, polietilen v.b) iletkenlikleri arasında çok büyük bir farklar vardır. Bir metalin iletkenliğinin, yalıtkanın iletkenliğine oranı yaklaşık  $1 \times 10^{23}$  mertebesindedir [13]. Atomlardaki enerji düzeylerine karşılık katılarda enerji bantları oluşmaktadır. Katılarda hem elektronların bulunabileceği enerji bölgeleri ve hem de elektronların bulunamayacağı bölgeler mevcut olup iki farklı karakterde bant vardır. Bir tanesi elektronların bulunabileceği izinli enerji bantları, diğeri bunlar arasında kalan, elektronların bulunamayacağı izinsiz veya yasak enerji bantlarıdır. Katılarda, valans bandı ve iletim bandı olmak üzere iki tane bant bulunur. Valans bandı, atomlardaki dış kabuk elektronlarının bulunduğu banttır. Atomların valans elektronları, kimyasal olaylarda nasıl önemli rol oynuyorsa, katıların valans bandı da fiziksel olaylarda önemli rol oynar. Elektronlar geldiklerinde yerleşebilecekleri enerji düzeyleri olan boş banda iletim bandı denir. Bu bant elektriksel iletimde çok önemli rol oynamaktadır. Bant yapılarına göre katılar dört grupta toplanır. Bunlar; metaller, yarı metaller, yarıiletkenler ve yalıtkanlardır. Bunlara ait valans bandı ve iletim bandları Şekil 3.1.1’de gösterilmiştir.



Şekil 3.1.1: İletim ve valans bantları

Şekil 3.1.1 (a)'da bant dolu değildir ve elektronun gidebileceği bir enerji düzeyi bantta mevcuttur. Bu tür banda sahip olan katılar metallerdir. Metaller için  $E_g$  değeri  $\sim 0-1$  eV aralığındadır. Şekil 3.1.1 (b)'de iletim bandının alt kısmı ile valans bandının üst kısmı örtüşen yapılara da yarı metal denir. Şekil 3.1.1 (c) ve (d) arasındaki tek fark iletim bandı ile valans bandı arasındaki  $E_g$  ile gösterilen yasak enerji aralığının farklı olmasıdır.  $E_g$ 'nin  $\sim 3$  eV'tan küçük değerlerine sahip katılara yarıiletken, bu değerden büyüklerine sahip olan ( $\sim 10-15$  eV) katılara da yalıtkan adı verilmektedir [14].

### 3.2 Elektriksel İletkenlik

$R$  dirençli bir iletken cismin uçları arasına  $V$  voltajı uygulanmış ise, o dirençten geçen akım şu şekilde ifade edilir.

$$I = \frac{V}{R} \quad (3.2.1)$$

Buna *Ohm yasası* denir.  $R$  maddenin geometrisine bağlıdır. Bu nedenle, elimizdeki bir maddenin geometrisine bağlı olmayan ve onun bir özelliği olan özdirenç ifadesi kullanılır. Direnç ile özdirenç arasındaki ilişki şu şekildedir;

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (3.2.2)$$

$\rho$ : maddenin özdirenci,  $l$ :  $R$  direncinin voltaj uygulanan uçları arasındaki uzaklık,  $A$ : maddenin akıma dik yöndeki kesit alanıdır. Eşitlik (3.2.2), denklem (3.2.1)'de yerine konursa;

$$\frac{V}{l} = \frac{I}{A} \rho \quad (3.2.3)$$

ifadesi elde edilir. Eşitliğin sol tarafı elektrik alan, sağ taraftaki ilk kesirli terim de akım yoğunluğu demektir. Buna göre eşitlik düzenlenirse;

$$\varepsilon = J \rho \quad (3.2.4)$$

olarak elde edilir. Burada  $J$ : akım yoğunluğudur. Bu eşitlikte  $\rho$ 'nun tersi yani özdirencin tersi iletkenliktir ve  $\sigma$  ile gösterilir.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (3.2.5)$$

Denklem (3.2.4) ve (3.2.5) tekrar düzenlenirse,  $J$ 'nin değeri;

$$J = \sigma \varepsilon \quad (3.2.6)$$

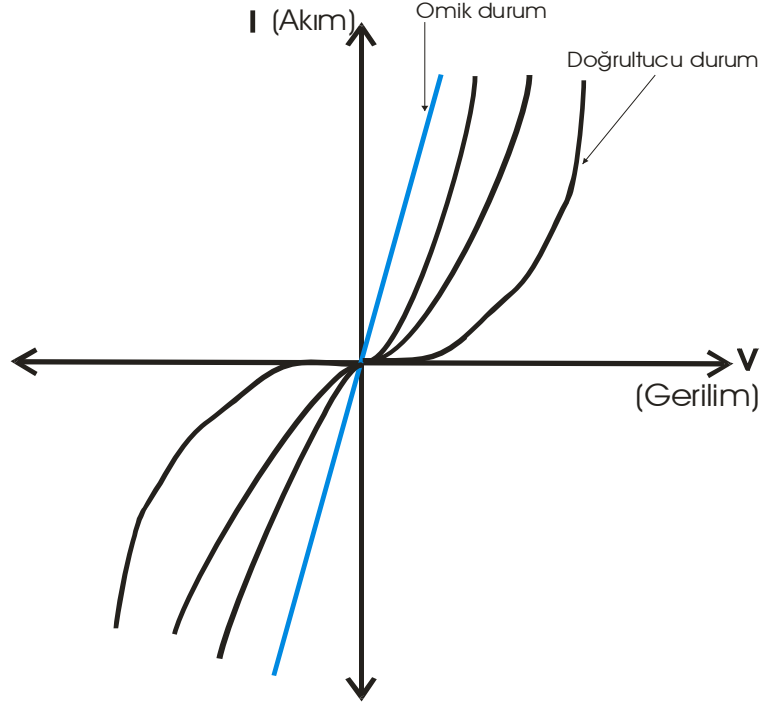
Bir bantta hareket etme imkanına sahip yüklü parçacıklar, katının sınırları içerisinde de hareket ederler ve bu hareketlerinde sahip oldukları hız (ısı hızı,  $1 \times 10^6$  m s<sup>-1</sup>) oldukça yüksektir [15]. Bir katının uçları arasına voltaj uygulanınca, katıda oluşan elektrik alandan dolayı, serbest elektronların tamamı elektrik alana zıt yönde



bir kuvvetin etkisiyle sürüklenmeye başlar. Bu sürüklenmeden dolayı elektronların sahip oldukları hıza sürüklenme hızı (yaklaşık  $1 \times 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$ ) denir ve oldukça düşük bir hızdır [15].

### 3.3 Schottky Bariyeri ve Omik Kontaklar

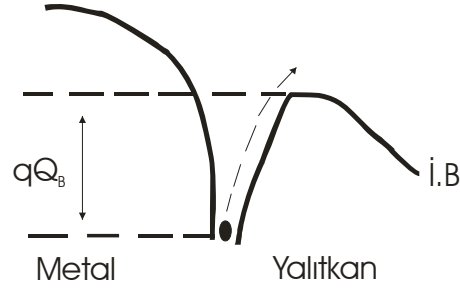
1874'ün başlarında belirlenen doğrultucu özellikleri, metal-yarıiletken kontaklarının en genel sınıfının özel durumlarıdır. Metal-yarıiletken kontakların özel bir yolla hazırlandığı ya da metal-yarıiletkenlerin iş fonksiyonlarının farklı olduğu anlaşılmıştır [16-18]. Metal-yarıiletken doğrultucu kontak veya Schottky diyot, yarıiletken yüzey üzerine metal filmlerin buharlaştırılmasıyla oluşturuldu. Akım akışının ve yük taşıyıcı katılımının mekanizmasında önemli farklılıklar olmasına rağmen, Schottky diyotları akım-voltaj karakteristikleri p-n bileşimlerine çok benzerlik gösterir. Akım, metal-yarıiletken birleşimlerinin iş fonksiyonlarının farklılıkları yüzünden oluşan potansiyel bariyeri üzerinden yük taşıyıcıların ısı emisyonu etkisiyle meydana gelir. Omik kontakta ise, metal-yarıiletken birleşimleri arasında bir potansiyel bariyeri oluşmaz. Bu nedenle devreye uygulanan gerilim ile akım doğru orantılıdır. Şekil 3.3.1'de Schottky diyottan, omik kontakta giden I-V (akım-voltaj) karakteristiklerinin değişimi gösterilmiştir.



Şekil 3.3.1: Schottky diyotun I-V karakteristik değişimi

### 3.4 Poole-Frenkel ve Schottky Mekanizmaları

Klasik Poole-Frenkel etkisi, bir elektrik alan uygulanmasıyla bir dielektrik ya da yarıiletkenin hacmindeki etkileşen yüklerin tuzaklardan yük taşıyıcılarının ısı emisyonudur. Bu etkileşimde verici (donor) ve alıcı (acceptor) yük taşıyıcıları bulunur. Poole-Frenkel etkisi, güçlü elektrik alan uygulanmasıyla yalıtkanların ve yarıiletkenlerin elektriksel iletkenliğinin artmasıdır. Yalıtkanlardaki elektriksel iletim mekanizması, madde içerisindeki kusur veya safsızlık içeren elektron tuzaklarının meydana gelmesi ve bu tuzağa düşürülen elektronların ısı emisyon yoluyla kaçması sonucu elektrik alanın varlığında, elektronların tuzaktan tuzağa atlaması ile akım akışının sağlanmasıdır [19]. Akım iletim mekanizması Şekil 3.4.1’de gösterilmiş ve buradaki durum materyal içerisindeki yük taşıyıcılarının kusurdan kusura sıçramasıdır [20-21]. Burada  $qQ_B$ , yük taşıyıcıların hareketi için gerekli olan enerjidir.



Şekil 3.4.1: Poole-Frenkel etkisi

Poole-Frenkel etkisinde akım yoğunluğu değeri,

$$J = J_0 \exp\left(\frac{\beta_{PF} V^{1/2}}{kTd^{1/2}}\right) \quad (3.4.1)$$

bu ifade ile verilir.  $V$ : uygulanan gerilim,  $\beta_{PF}$ : Poole-Frenkel alan-azaltma katsayısı,  $J_0$ : sıfır gerilimde düşük alan akım yoğunluğu,  $T$ : mutlak sıcaklık,  $k$ : Boltzman sabiti,  $d$ : kalınlık'tır. Burada  $\beta_{PF}$  ise şu şekilde tanımlanır;

$$\beta_{PF} = \left(\frac{e}{\pi\epsilon_r\epsilon_0}\right)^{1/2} \quad (3.4.2)$$

Burada  $e$ : elektron yükü,  $\epsilon_r$ : maddenin dielektrik sabiti,  $\epsilon_0$ : boş uzayın elektriksel geçirgenliği'dir.

Schottky emisyon etkisi ilk olarak 1874'te F. Braun tarafından metal-yarıiletken birleşimlerde gözlemlenmiştir [22]. Yarıiletken malzemeden metale elektronların emisyonu, ya da tam tersi, yüksek elektrik alan ile metal-yarıiletken birleşmesinde potansiyel bariyerin düşmesiyle Schottky etkisi görülür. Schottky emisyonu, malzeme içerisinde bulunan yük taşıyıcılarının bir potansiyel bariyerinden ısı hareketiyle ilgilidir ve yük taşıyıcılarının potansiyel bariyerinden serbest bırakılmasıdır. Potansiyel bariyer fiziksel olarak iki yolla yorumlanır. Bunlar sırasıyla;

- Dielektrik (Schottky emission) ve katod arasındaki bariyer üzerinden elektronların transferi
- Poole-Frenkel etkisi, dielektrik içindeki tuzaklardan yük taşıyıcılarının serbest hale geçmesi

şeklindedir. Schottky etkisini gösteren malzemelerdeki akım yoğunluğu değeri;

$$J = AT^2 \exp\left(-\frac{\phi_s}{kT}\right) \exp\left(\frac{\beta_s V^{1/2}}{kTd^{1/2}}\right) \quad (3.4.3)$$

ile verilir. Burada,  $V$ : uygulanan gerilim,  $\beta_s$  : Schottky katsayısı,  $A$ : Richardson sabiti,  $T$ : mutlak sıcaklık,  $\phi_s$ : Schottky bariyer yüksekliği,  $d$ : kalınlık'tır.  $\beta_s$  değeri aşağıdaki şekilde tanımlanır:

$$\beta_s = \frac{1}{2} \left( \frac{e}{\pi \epsilon_r \epsilon_o} \right)^{1/2} \quad (3.4.4)$$

Schottky bariyer yüksekliği ise:

$$\phi_s = \frac{\left[ kT \ln \left( \frac{AT^2}{I_o S} \right) \right]}{e} \quad (3.4.5)$$

denklemini yardımıyla bulunur. Burada  $S$ : metal elektrot alanı'dır. Richardson sabiti şu şekilde ifade edilir:

$$A = \frac{4\pi m_e e k^2}{h^3} \quad (3.4.6)$$

$m_e$ : elektronun kütlesi,  $e$ : elektronun yükü,  $k$ : Boltzman sabiti,  $h$ : Planck sabiti'dir. Bu denklem yardımıyla Richardson sabiti  $1.2 \times 10^6 \text{ Am}^{-2}\text{K}^{-2}$  olarak hesaplanmıştır.

Poole-Frenkel iletimini ve Schottky emisyonunu deneysel olarak birbirinden ayırt etmek biraz zordur. Bir sistemin Poole-Frenkel veya Schottky tipi olduğunu belirlemek için onlara ait  $\beta$  teorik değeri ile ve  $\beta$  deneysel değeri karşılaştırılır. Aralarındaki ilişki şu şekilde tanımlanır:

$$\beta_S = \frac{1}{2} \beta_{PF} \quad (3.4.7)$$

Teorik ile deneysel katsayıların uyuşması hangi mekanizmanın geçerli olduğunu gösterir.

## 4. MATERYAL VE METOD

### 4.1 Giriş

Bu bölümde, çok katlı Langmuir-Blodgett (LB) ince filmlerin üretileceği alttaşların hazırlanma aşaması, elektrik ölçümlerin alınması için vakum sistemi içerisinde alt ve üst elektrotların kaplanma aşamaları verilecektir. Ayrıca cam yüzey üzerine LB ince filmlerin transferi hakkında bilgi alınan UV-görünür spektroskopisi anlatılmaktadır.

### 4.2 Alttaşların Hazırlanması

LB filmlerin elektriksel karakterizasyonu için gereken (Metal/LB film/metal) sandviç yapısının hazırlanması için alt ve üst elektrot kaplama işlemleri gerçekleştirilmiştir. LB ince filmlerin büyütülmesinden önce yapılan ön işlemler sırası ile, alttaş temizliği ve alt elektrot kaplamasını içermektedir. Alttaş temizliği, alt ve üst elektrot kaplama işlemleri Ankara Üniversitesi, Fizik Mühendisliği Bölümü, Yarıiletkenler Fiziği Araştırma Laboratuvarı (YFAL)'nda, LB ince film büyütme işlemleri ise Balıkesir Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nde gerçekleştirilmiştir.

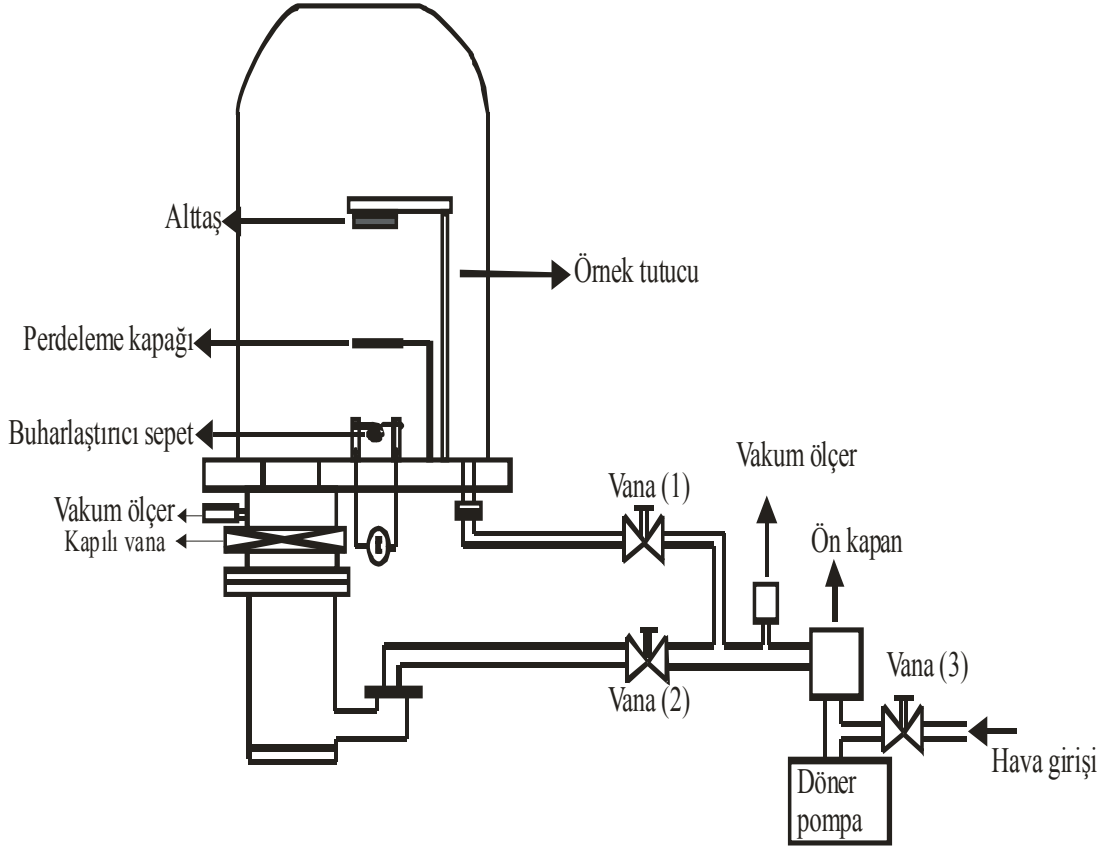
Cam yüzey saf su ile yıkanır ve beher içerisine yerleştirilerek saf su eklenir. Ultrasonik karıştırıcıda 5 dakika karıştırılır. Daha sonra, kurutma işlemi basınçlı azot gazı ile gerçekleştirilir ve cam yüzeyler 5 dakika etil alkol içerisinde bekletilir. Kurutma işlemi tekrarlanır. Bu işlem en az beş defa tekrarlanarak cam yüzeylerin hazırlanma aşaması tamamlanır.

#### 4.2.1 Termal Buharlaştırma Yöntemi

Termal buharlaştırma, yüksek vakum ( $10^{-7}$  mbar) altında, çoğunlukla metal tabanlı malzemelerin elektrik akımı ile ısıtılarak buharlaştırılması işleminin yapıldığı ince film kaplama yöntemidir [23]. Bu yöntem ile yapılan metal kaplama işleminin birçok uygulaması vardır. Yarıiletken malzemelerin metal kontaklarının yapılması, yüzey metal kaplama işlemleri bu yöntemle yapılan işlemlere örnek olarak verilebilir [24-25].

Termal buharlaştırıcılarda buharlaştırılacak malzemeler genellikle erime sıcaklığı oldukça yüksek olan metalden yapılmış bir sepet içine yerleştirilir. Isıtma işlemi bu sepetin bağlı olduğu iki elektrot arasına elektrik gerilimi uygulanması ile sağlanır. Sepet, üzerinden geçen büyük akım nedeniyle, içerisine yerleştirilen malzeme buharlaştırılır.

Şekil 4.2.1.1’de Metal/LB Film/Metal yapısının hazırlanmasında kullanılan buharlaştırıcı sistemi görülmektedir. Sepet ile örnek arasında bulunan perdeleme kapağı yardımıyla metal film kalınlığı kontrol edilir. Kalınlık ölçmek için genellikle piezoelektrik etki ile çalışan kuartz kristal kullanılır.



Şekil 4.2.1.1: Edwards Coating System E306 Termal buharlaştırıcı sistemi

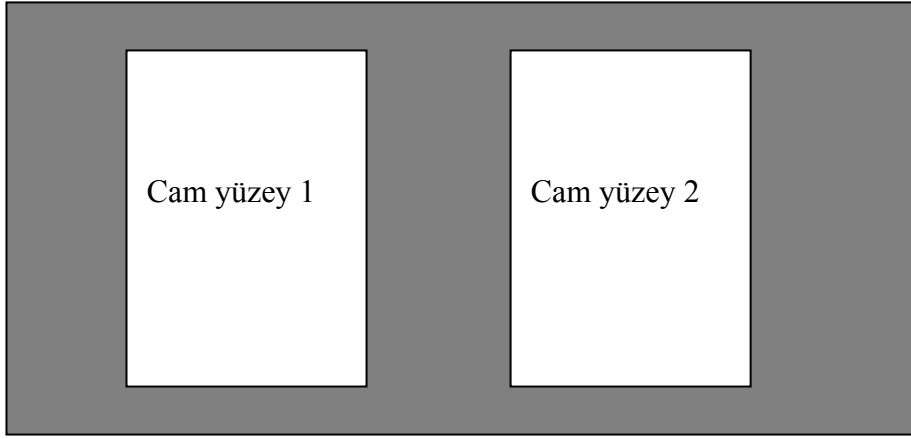
Vakum oluşturma yöntemi bu türden düzeneklerde neredeyse standarttır. Genellikle bir mekanik pompa, düzeneği atmosfer basıncından  $10^{-2}$ – $10^{-3}$  mbar seviyesine indirmede kullanılır. Bu basınç değerinden yüksek vakuma inmek için ise yüksek vakum pompaları olan difüzyon, derin soğukluk veya turbo molekül pompalarından biri kullanılır. Pratikliği ve ucuzluğu açısından genellikle difüzyon pompası tercih edilmektedir.

Buharlaştırılacak olan kaynaklar, altın (Au), nikel (Ni), alüminyum (Al), demir (Fe), bakır (Cu), platin (Pt) gibi elementler ile AuGe, SiO<sub>2</sub> gibi alaşımlar olabilir. Bu çalışmada buharlaştırma için Al kullanılmıştır.

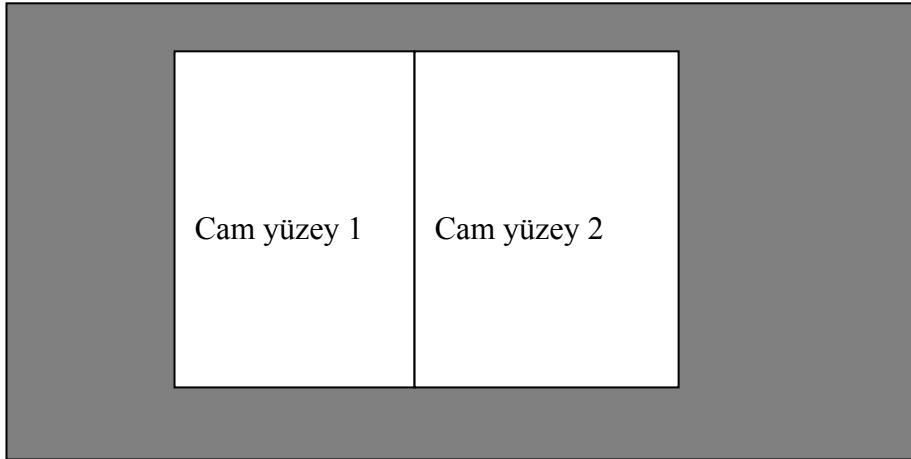


#### 4.2.2 Alt Elektrotun Kaplanması

Temizleme işlemi tamamlanmış olan cam yüzeyler, son bir kez saf su durulanır ve basınçlı azot gazı ile kurutulur. Alt alüminyum kontağın hazırlanması için cam yüzey özel hazırlanmış maske içerisine yerleştirilir. Bu maskeye ait alttan ve üstten görünüm Şekil 4.2.2.1’de verilmiştir.



(a)



(b)

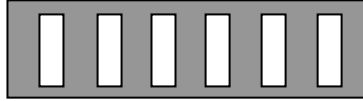
Şekil 4.2.2.1: Alttaş maskesi (a) alttan görünüm (b) üstten görünüm

Cam yüzeyler Edwards Coating System E306 evaporatör sistemi içerisine yerleştirilerek vakuma alınır. Uygun vakum değeri sağlandıktan sonra alüminyum bularlaştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Basınç değeri ise sıvı azot yardımı ile  $10^{-6}$  Torr değerinde tutulmuştur.

### 4.2.3 Üst Elektrotun Kaplaması

Buharlaştırma işleminden sonra alüminyum kaplanan cam yüzey üzerine LB ince filmi tabakalar halinde kaplandı. Film kaplanmasının ardından üst elektrot kaplaması yapılarak, metal+LB film+metal (M-LB film-M) yapısı elde edildi. Üst kontak kaplamasına ait maske, Şekil 4.2.3.1’de verilmiştir.

Maskeye yerleştirilmiş LB ince filmi aynı vakum düzeneğine uygun şekilde yerleştirildi. Uygun vakum şartları sağlandıktan sonra, alüminyum buharlaştırma işlemine geçildi. Buharlaştırma işlemi 50 Å'a kadar  $0.1-0.3 \text{ Å s}^{-1}$  oranında yavaş bir şekilde yapıldı ve buharlaştırma değeri  $1-3 \text{ Å s}^{-1}$  arasında tutularak 500 Å'a kadar ulaşıldı.

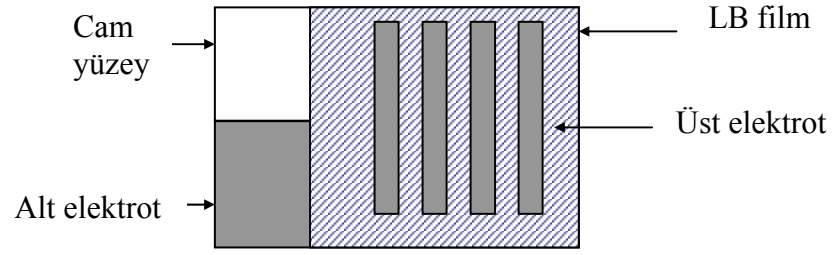


Şekil 4.2.3.1: Üst elektrot için maske

Üst elektrot kaplama işlemi bu şekilde tamamlanmış olup, LB film elektrik ölçümleri için hazır hale getirilmiştir. Şekil 4.2.3.2 metal kaplama işleminde kullanılan evaporatör ve Metal/LB film/Metal yapısını göstermektedir.



(a)

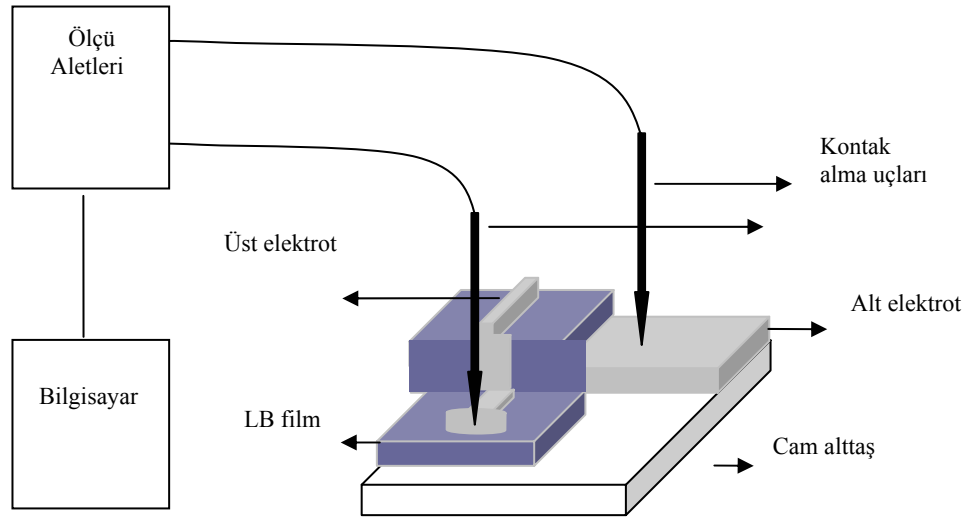


(b)

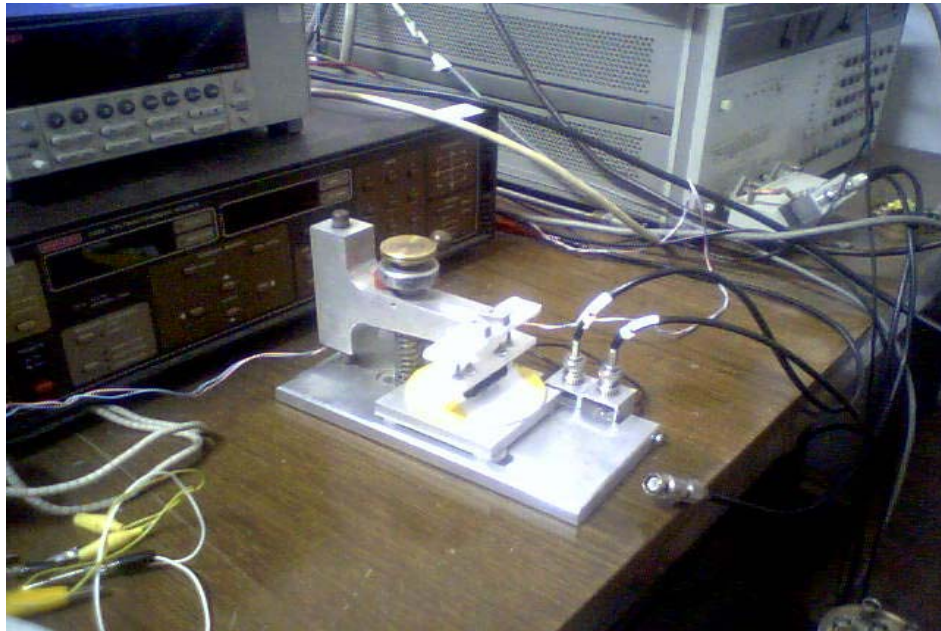
Şekil 4.2.3.2: (a) Evaporatör (b) Metal/LB film/Metal yapısı

### 4.3 Elektrik Ölçümleri

Elektrik ölçümleri, Ankara Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümü Yarıiletkenler Fiziği Araştırma Laboratuvarında bir vakum sistemi içerisinde gerçekleştirilmiştir. Cam yüzeye Y-tipi ve ÇMT tipinde kaliksere molekülleri transfer edildikten sonra, elektrik ölçümlerine geçildi. Bilgisayar kontrollü olan elektrik ölçüm sistemi ve elektrik ölçümlerin alındığı düzenek Şekil 4.3.1’de verilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 4.3.1: (a) Elektrik ölçüm sistemi (b) Elektrik ölçümlerin alındığı düzenek

Sistem bilgisayar kontrollü olduğundan alınması gerekli olan veriler bilgisayardan takip edildi. Elde edilen sonuçlar deneysel bölümde detaylı bir şekilde verilecektir.

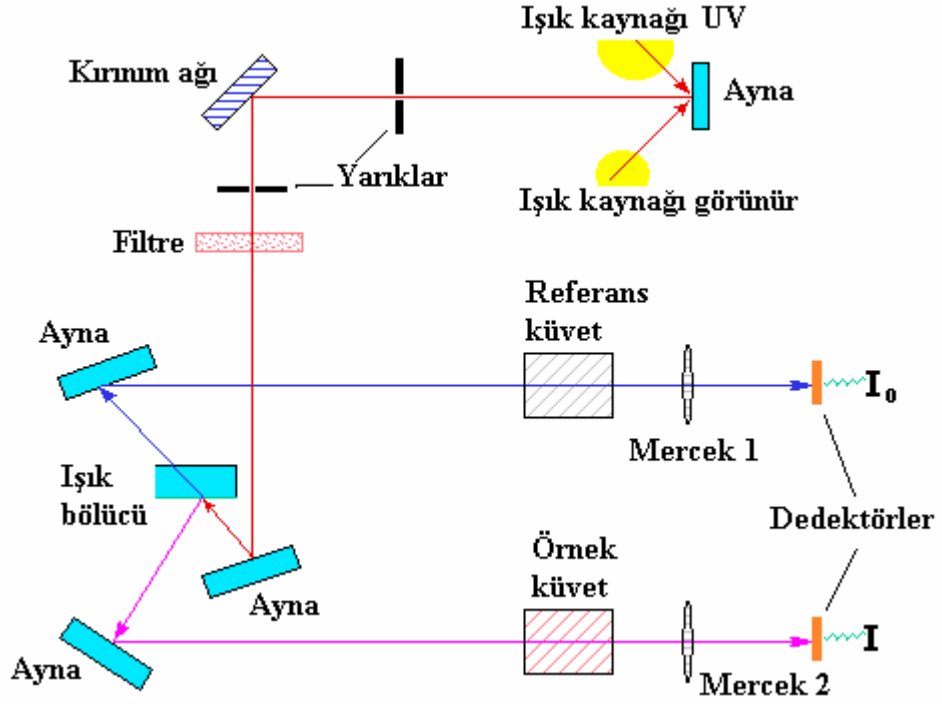
#### **4.4 Ultraviyole (Mor Ötesi) -Görünür Spektroskopisi**

##### **4.4.1 Giriş**

Elektromanyetik radyasyonun atom veya molekül ile etkileşmesi, onların enerji düzeylerinde değişmelere neden olur. Moleküldeki elektronların bir enerji düzeyinden daha üst bir düzeye geçmesi ile oluşan spektrumlara elektronik spektrumlar denir. Elektronik spektrumların elde edilmesi de Ultraviyole (UV)-görünür spektroskopisi olarak isimlendirilir.

Elektromanyetik spektrum içerisinde görünür bölge ve X-ışınları arasında bulunan mor ötesi ışınması, dalga boyu 10-400 nm olan ışımadır. Ayrıca bu dalga boyları iki bölgeye ayrılır; 10-200 nm bölgesi uzak mor ötesi ve 200-400 nm bölgesi de yakın mor ötesi olarak adlandırılır. Görünür bölge dalga boyu 400-700 nm olan bölgedir. UV-görünür spektrofotometreleri 200-1000 nm arasında çalışır. 300 nm'nin altında camın soğurucu özelliğinden dolayı kuvarz hücre veya kuvarz cam kullanılır.

UV-görünür ölçümlerinin alınmasında kullanılan spektrofotometrelerinin şematik olarak gösterimi Şekil 4.4.1.1'de verilmiştir.



Şekil 4.4.1.1: UV-görünür spektrofotometresi

İlk ışın kaynağı olarak tungsten fitilli lambalar kullanıldı. Bu lambaların yerini zamanla tungsten-halojen lambalar aldı. Bu gibi ışın kaynakları 320 nm'ye kadar olan dalga boylarında ışınım yapabiliyordu. 400 nm'nin altında ise sürekli spektrum verebilen Döteryum lambası gibi lambalara ihtiyaç vardır. Monokromatör ("tek renk"), bir soğurum ölçümünün yapılabilmesi için dalgaboyunun seçilmesinde kullanılır. Işın enerjisini elektriksel sinyale dönüştüren cihazlara dedektör adı verilir. En çok kullanılan dedektör tipi *fotoçoğaltıcı tüp* 'tür. Bunun nedeni ise bu dedektörün çok duyarlı olması ve geniş dalga boyu aralığında kullanıma imkan vermesidir. En büyük dezavantajı ise şiddetli ışınım maruz kaldığında hemen bozulmasıdır.

UV-görünür spektroskopisi, özellikle yapı analizlerinde kullanılan yöntemlerden biridir [26]. Bir maddenin varlığını veya yokluğunu anlamak için başka yöntemlere yardımcıdır. Bir spektrum alındığında eğer beklenen dalga boyunda bir soğurma bandı yoksa bu durum maddenin bulunmadığını gösterir.

Maddelerin kantitatif analizinin yapılması için de UV-görünür spektroskopisinden yararlanılmaktadır. Deneysel verilerden elde edilen absorbans değerleri ve Beer-Lambert yasası kullanılarak ilaç ve gıda endüstrisinde kalite ve saflık kontrolü yapılmaktadır [27]. LB ince film araştırmalarında da bu yöntem sıkça kullanılmaktadır. LB ince filmlerin karakterizasyonu ve sensör ölçümleri için kullanılan UV-görünür spektroskopisi, LB ince filmleriyle üretilmiş gaz sensörlerinin optik özelliklerinin incelenmesinde önemli bir tekniktir [28]. Ayrıca UV-görünür spektroskopisi yardımıyla LB ince filmlerin üretilebilirliği ve homojenliği hakkında bilgi sahibi olunabilir [29-30]. LB çalışmalarında UV-görünür bölge spektrumları, dalga boyuna karşın absorbans şiddeti olarak alınır. LB ince film çalışmalarında ilk olarak çözeltinin UV-görünür spektrumu alınır, daha sonra katı yüzeye farklı tabaka sayılarında kaplanmış LB ince filmlerinin UV-görünür spektrumları alınır. Çözeltiden elde edilen spektrum ile katı yüzeye kaplanmış olan farklı tabakalardaki LB ince film UV-görünür spektrumu karşılaştırılır. Çözelti spektrumunda belli dalga boylarında ışığın absorplandığı gözlenir. Eğer LB ince film üretimi gerçekleşmişse spektrumlar benzerlik gösterir. LB ince film homojen ise LB ince filminin absorbansının tabaka sayısı ile doğru orantılı olarak artması beklenir [31]. UV-görünür spektroskopisiyle LB ince filmlerin homojenliği hakkında da bilgi edinilebilir.

## 5. DENEYSEL BÖLÜM

### 5.1 Giriş

Bu bölümde, kullanılan organik ince film maddelerine ait Langmuir-Blodgett (LB) film üretimi ve bunlara ait elektrik özellikleri incelenmiştir. Maddelerin su yüzeyi üzerindeki davranışları tespit edilmiş ve cam yüzey üzerine transfer işlemi gerçekleştirilmiştir. UV-görünür spektroskopisi kullanılarak transfer işlemi takip edilmiş ve LB ince filmlerin elektriksel ölçümleri alınmıştır.

### 5.2 Kalikseren Maddeleri

Kalikserenler supramoleküler kimyanın çatısı altındadır. Kimyanın bu dalı, moleküllerin hidrojen bağları, iyon-dipol, dipol-dipol etkileşimleri ve Van der Waals kuvvetleri gibi zayıf kuvvetlerle etkileşerek konuk-konakçı (host-guest) türü bileşikler oluşturabilen bir dal olarak tanımlanmaktadır [32]. Fenol ve formaldehitin bazik ortamdaki kondensasyonu ile oluşturulan halkalı esnek yapıdaki oligomer bileşikler *Kalikserenler* olarak tanımlanmaktadır [33-34]. Bu çok halkalı bileşikler, taç eterler, doğal siklodekstrinler, kriptantlar, seferantlar, ve siklofanlarda olduğu gibi halkalı bir yapıya sahiptir. Bu özelliğinden dolayı da organik moleküller ve metal katyonları ile kompleks yapma özelliğine sahiptirler.

Kaliks[n]arenler, formaldehit ile *p*-süstitüe fenoller arasındaki bazik ortamdaki kondensasyon reaksiyonu ile meydana getirilen, hidroksil gruplarına göre orto pozisyonundan metilen köprüleri ile birbirine bağlanmış, halkalı esnek yapıdaki oligomer bileşiklerdir [34]. Kalikseren ismi özellikle tetramer yapı ile anlaşıldı. Bu yapının konformasyonu "*tas*" veya geniş "*ağızlı*" bardağa benzemektedir.

Kaliks[n]aren ismi, metilen köprüleriyle halkalaşmış fenolik metasiklofanların bir grubu için kullanılır [35]. Kalikserenlerin kararsız üçlü ve nispeten kararlı tetramerik kaliks[4]arenden daha büyük hacimli, esnek beşli, altılı, yedili ve sekizli bilinen üyeleri de mevcuttur [35]. Kalikserenlerin en yaygın olanı



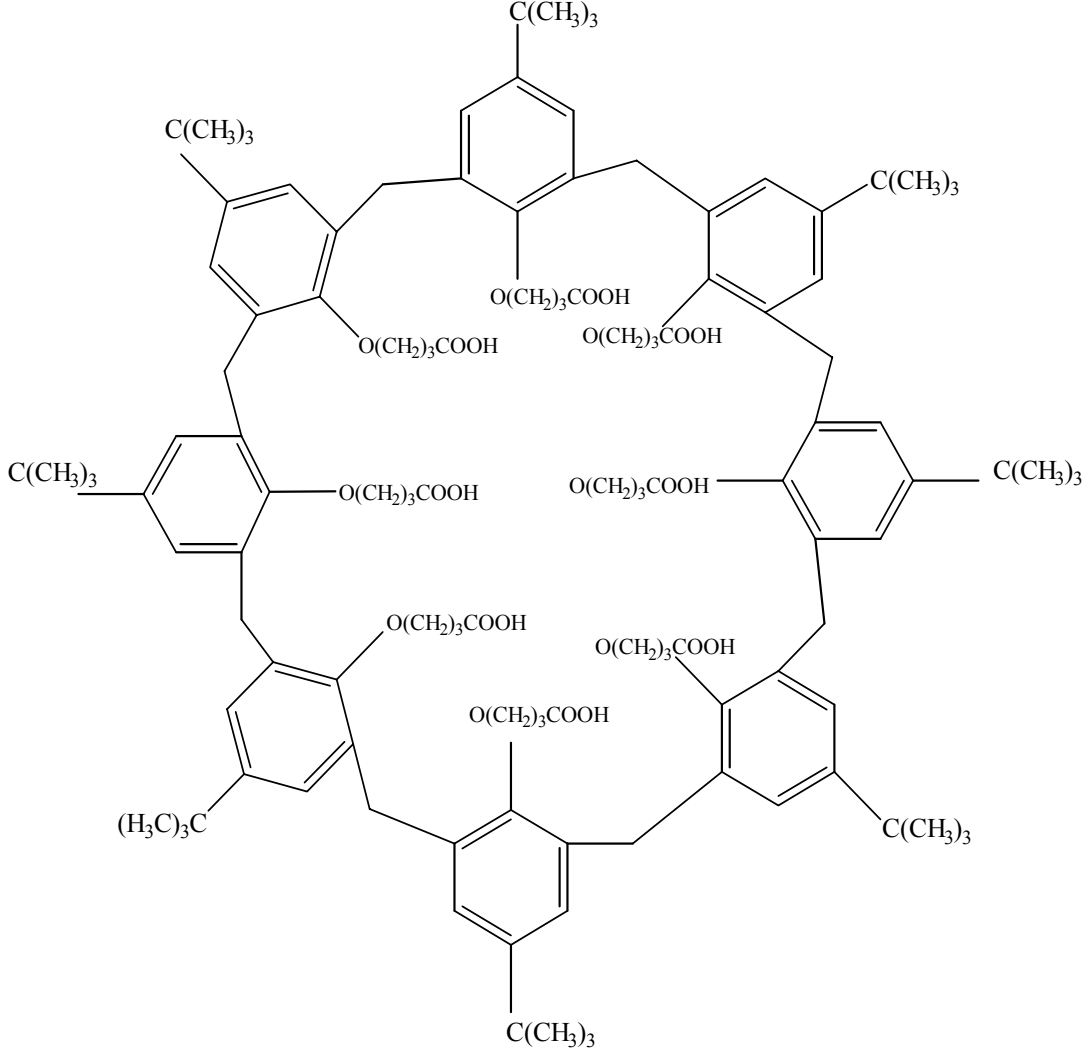
tetramer, hegzamer ve otromer olanlardır. Aynı zamanda 9-20 aralık halkası içeren çok daha büyük hacimli kalikserenler izole edilmiş ve yapıları aydınlatılmıştır [36].

Kalikseren molekülleri üzerine çalışma yapan her grup önceleri kalikserenleri farklı şekilde isimlendirmiş daha sonraki yıllarda ortak bir isimlendirmeyi benimsemişlerdir. Buna göre Kaliks[n]aren terimi Yunanca da "*chalice*" taç, vazo yada büyük ağızlı bardak anlamına gelen "*kaliks*" ve organik kimyadaki aromatik halkayı ifade eden "*aren*" ve fenolik birimlerin miktarını ifade eden "*n*" sayılarının birleşmesinden oluşmuştur. Bu sebeple son yıllarda bu bileşiklerin isimlendirilmesinden fenolün süstitüe kısmı ile fenolik birimin miktarını ifade eden daha kısa adlandırma kullanılır. Buna göre *p-tert*-butilfenol ve formaldehit'den oluşmuş dört üyeli bir siklik tetramer *p-tert*-butil kaliks[4]aren olarak adlandırılır.

Bu çalışmada kullanılan kalikseren maddelerine benzer diğer kalikseren maddeleriyle yapılan LB film çalışmalarında elektrik özellikleri incelenmiş ve bu tür maddelerin kutuplanmaya ve elektrik alana karşı hassas oldukları tespit edilmiştir [37]. Kaliks[8]asit maddesine benzeyen bazı kimyasal maddelerin sentezlenme yöntemleri, fiziksel, kimyasal ve elektrik özellikleri literatürde ayrıntılı bir biçimde incelenmiştir [38-41].

### 5.3 P-t-bütil-4-karboksil bütanoksi-kaliks-8-aren maddesi

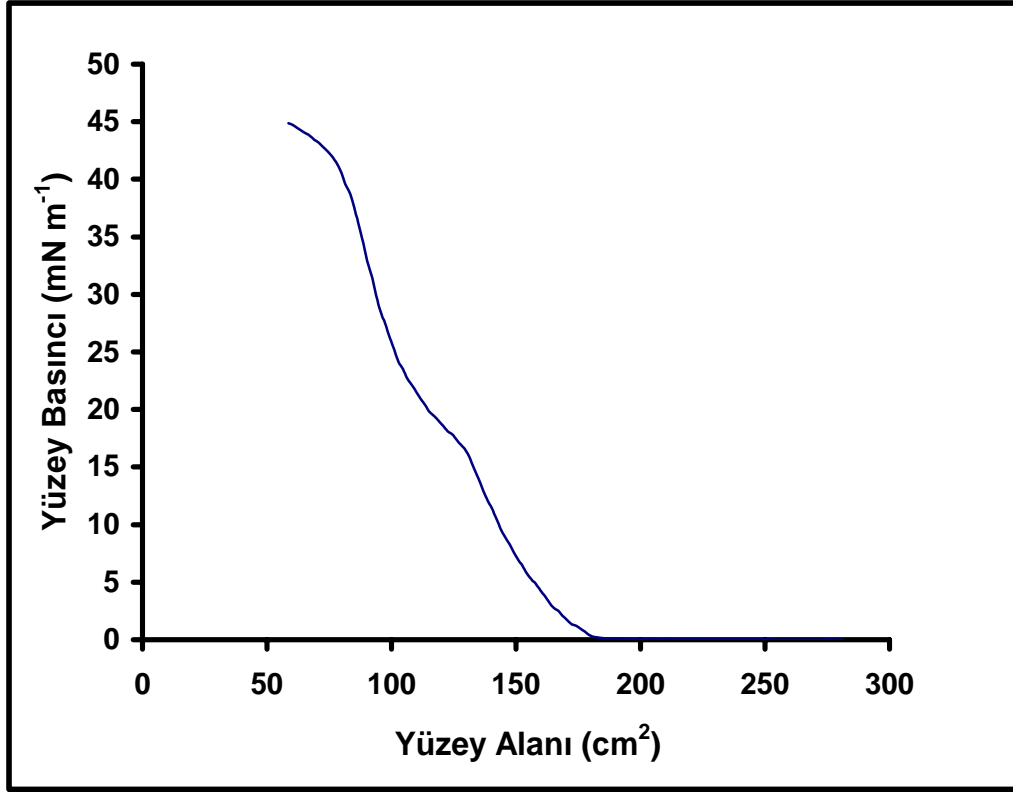
Molekül ağırlığı  $1280 \text{ g mol}^{-1}$  olan p-t-bütil-4-karboksil bütanoksi-kaliks-8-aren maddesine verilen kod Kaliks[8]asit'tir. Bu maddeye ait kimyasal formül Şekil 5.3.1'de gösterilmiştir.



Şekil 5.3.1: Kaliks[8]asit maddesinin kimyasal formülü

Kaliks[8]asit maddesi, kloroform çözeltisinde  $0.25 \text{ mg ml}^{-1}$  konsantrasyon oranında hazırlanmış ve 5-10 dakika süre ile ultrasonik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Çözelti su yüzeyine  $500 \mu\text{l}$ 'lik mikrolitre şırınga yardımıyla, su yüzeyine yavaşça serpilmiştir. Kloroform çözücüsünün uçması için 15-20 dakika beklendikten sonra, Kaliks[8]asit molekülü hareketli bariyerlerin yavaş yavaş kapatılması suretiyle

sıkıştırılmış ve moleküle ait izoterm grafiği elde edilmiştir. Bu işlemler sırasında su sıcaklığı soğutma sistemi yardımıyla oda sıcaklığında tutulmuştur. Kaliks[8]asit maddesine ait izoterm grafiği Şekil 5.3.2’de verilmiştir.



Şekil 5.3.2: Kaliks[8]asit maddesine ait izoterm grafiği

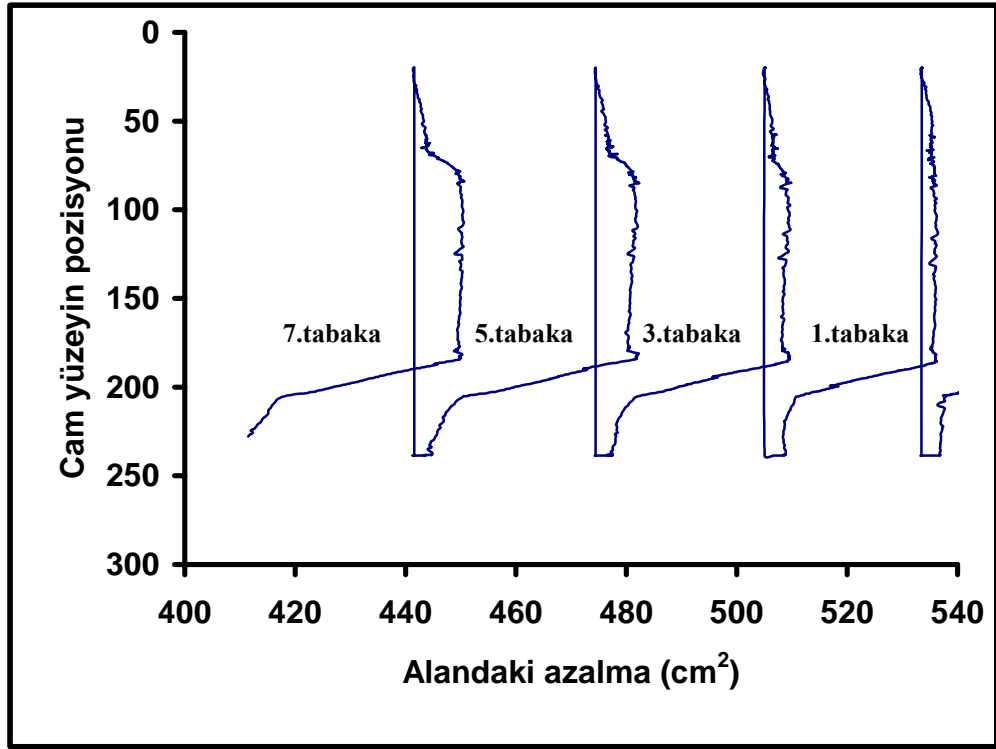
Şekil 5.3.2 incelendiğinde maddeye ait gaz, sıvı ve katı faz geçişlerinden sonra yaklaşık  $40 \text{ mN m}^{-1}$  civarında dağılma gözlenmiştir. Tablo 5.3.1’de Kaliks[8]asit maddesine ait Langmuir özellikleri kısaca özetlenmiştir.

Tablo 5.3.1: Kaliks[8]asit maddesine ait Langmuir özellikleri

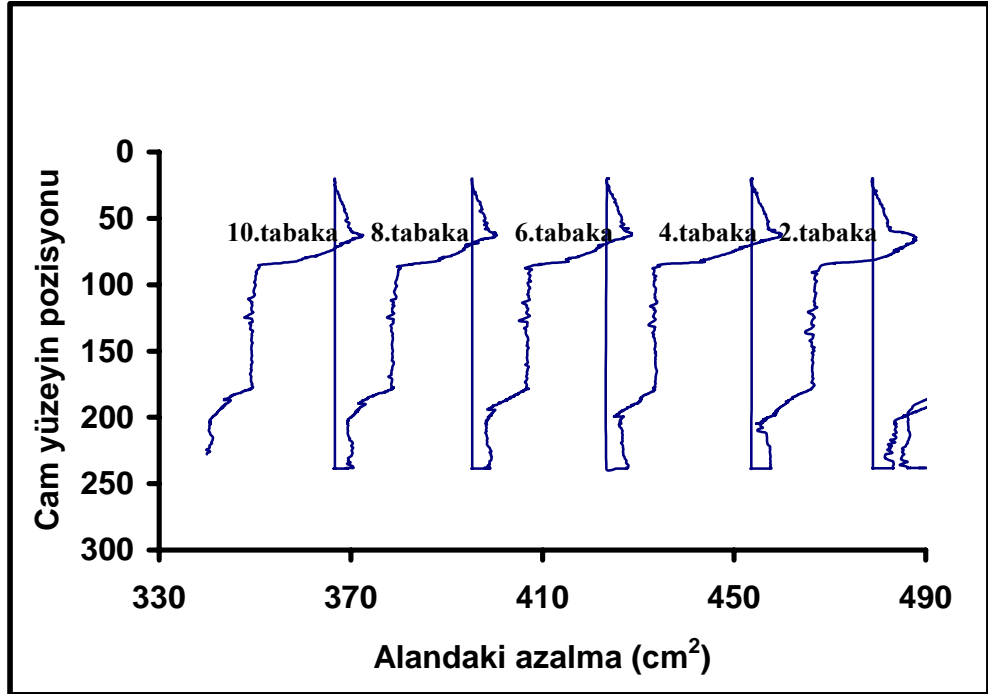
Kaliks[8]asit	Gaz fazı	Sıvı faz	Katı faz	Dağılma
Yüze Basıncı ( $\text{mN m}^{-1}$ )	~ 0 - 1	~ 1 - 20	~ 20 - 40	> 40
Yüze Alanı ( $\text{cm}^2$ )	~ 300 - 170	~ 170 - 100	~ 100 - 80	< 80

İzoterm grafiği yardımıyla LB film üretimi için en uygun basınç değerinin belirlendiği daha önce ifade edilmişti. LB ince film üretimi Kaliks[8]asit maddesi için  $\sim 20 - 40 \text{ mN m}^{-1}$  yüzey basınç değerleri arasındaki katı faz aralığında gerçekleştirilebilir. LB ince filmleri üretiminde,  $22.5 \text{ mN m}^{-1}$  yüzey basınç değeri seçilmiştir. Bu değer, benzer kimyasal maddeler için elde edilen sonuçlar ile uyumludur [42].

Cam yüzey üzerine üretilen LB ince filmleri, Bölüm 2.6'da detayları verilen Y-tipi şeklinde dir. Kaliks[8]asit çözeltisi şekil 2.2.1'de detayları gösterilen çift vagonlu LB film teknesinde ayrı ayrı vagonlara 200  $\mu\text{l}$  miktarında yayılmıştır. Çözeltilinin buharlaşmasından sonra, bariyerler yardımıyla su yüzeyindeki moleküller sıkıştırılmış ve LB ince film tabakaları kaplanmaya başlamıştır. şekil 5.3.3'de cam yüzeyin aşağı ve yukarı doğru hareketi ile elde edilen Kaliks[8]asit maddesine ait on tabaka LB film transfer grafiği gösterilmektedir. şekil 5.3.3 (a)'da su-Kaliks[8]asit-hava (aşağıdan  $\rightarrow$  yukarı) ortamları, şekil 5.3.3 (b)'de ise hava-Kaliks[8]asit-su (yukarıdan  $\rightarrow$  aşağı) ortamları takip edilmiştir.



(a) aşağıdan yukarı



(b) yukarıdan aşağı

Şekil 5.3.3: Transfer alan değişim grafiği

Grafik sağdan başlayıp, bariyerler kapandıkça sol tarafa doğru gitmektedir. Daha önceki bölümde verildiği gibi, herhangi bir şekilde su yüzeyinde bulunan moleküller cam yüzeye transfer olduğunda yüzey alanında azalma meydana gelecektir. Şekil 5.3.3 (a)'da  $\sim 550 - 540 \text{ cm}^2$  aralığındaki alan azalması bariyerlerin yavaş yavaş katı faz durumuna kadar sıkıştığını göstermektedir.  $\sim 540 \text{ cm}^2$  değerinde cam yüzey yukarıya doğru hareket etmeye başlamıştır. Katı yüzeyin hareketi durumunda molekül transferi yoksa yüzey alanı sabit kalacaktır. Şekil 5.3.3 (a)'da görüldüğü gibi  $\sim 540 - 536 \text{ cm}^2$  aralığında cam yüzeyin tamamen su içinde bulunması halinde de yüzey alanında bir miktar azalma olmuştur. Azalmanın nedeni deneysel şartlardan kaynaklanmış olup, cam yüzeyi döndüren mekanizmanın bir kısmının su yüzey üzerindeki moleküllere temas etmesi olarak açıklanabilir. Molekül transferi bu aşamada gerçekleşmez.  $\sim 536 \text{ cm}^2$ 'den yukarıya doğru artış, katı yüzeyin yönünün değiştiğini ve Kaliks[8]asit maddesine yaklaştığını gösterir. Cam yüzeyin yukarı doğru Kaliks[8]asit ince tabakasına değmesi  $\sim 533 \text{ cm}^2$  değerinde olup, cam yüzeye transfer başlamıştır.  $\sim 533 - 511 \text{ cm}^2$  aralığında hızla yüzey alanı azalması, cam yüzeye moleküllerin transfer işleminin gerçekleştiğini ve su yüzeyindeki molekül sayısının azaldığını ve bariyerlerin kapandığını gösterir. Doğrusal bir azalma olması birim yüzeye, düşen molekül sayısının sabit olduğunu gösterir.  $\sim 511 \text{ cm}^2$ 'de katı yüzey su yüzeyini terk etmiş ve molekül cam yüzeye transfer olmadığı için bariyerlerin de sıkıştırma işlemi durmuştur.  $\sim 511 - 503 \text{ cm}^2$  aralığındaki azalmanın nedeni yukarıda belirtilen deneysel şartlardan kaynaklanmaktadır. Cam yüzey birinci vagonu terk edip, ikinci vagondaki Kaliks[8]asit tabakasına yukarıdan yaklaşmıştır. Bu durumda hava-LB film-su ortamı takip edilerek 2.tabaka transfer olmuş ve transfer grafiği Şekil 5.3.3 (b)'de verilmiştir.  $\sim 480 \text{ cm}^2$ 'de yukarıya doğru artış cam yüzeyin pozisyonunun değiştiğini ve cam yüzeye transfer olacak Kaliks[8]asit moleküllerine yaklaştığını göstermektedir. Bu esnada molekül transfer olmaz.  $\sim 478 - 455 \text{ cm}^2$  aralığında alan azalması su yüzeyindeki Kaliks[8]asit moleküllerinin miktarının azaldığını ve bariyerlerin kapandığını göstermektedir.  $\sim 455 \text{ cm}^2$ 'de su yüzeyinden cam yüzey ayrılmıştır. Cam yüzey tekrardan  $\sim 452 \text{ cm}^2$  yakınında su yüzeyindeki moleküle yaklaşmak üzere dönmüştür.  $\sim 450 \text{ cm}^2$ 'de cam yüzey tekrardan su yüzeyindeki Kaliks[8]asit moleküllerine temas etmiştir. Bu değerde başlayan katı yüzeydeki alan azalması  $\sim 427 \text{ cm}^2$ 'ye kadar devam etmiş ve 4. Kaliks[8]asit ince tabaka transferinin

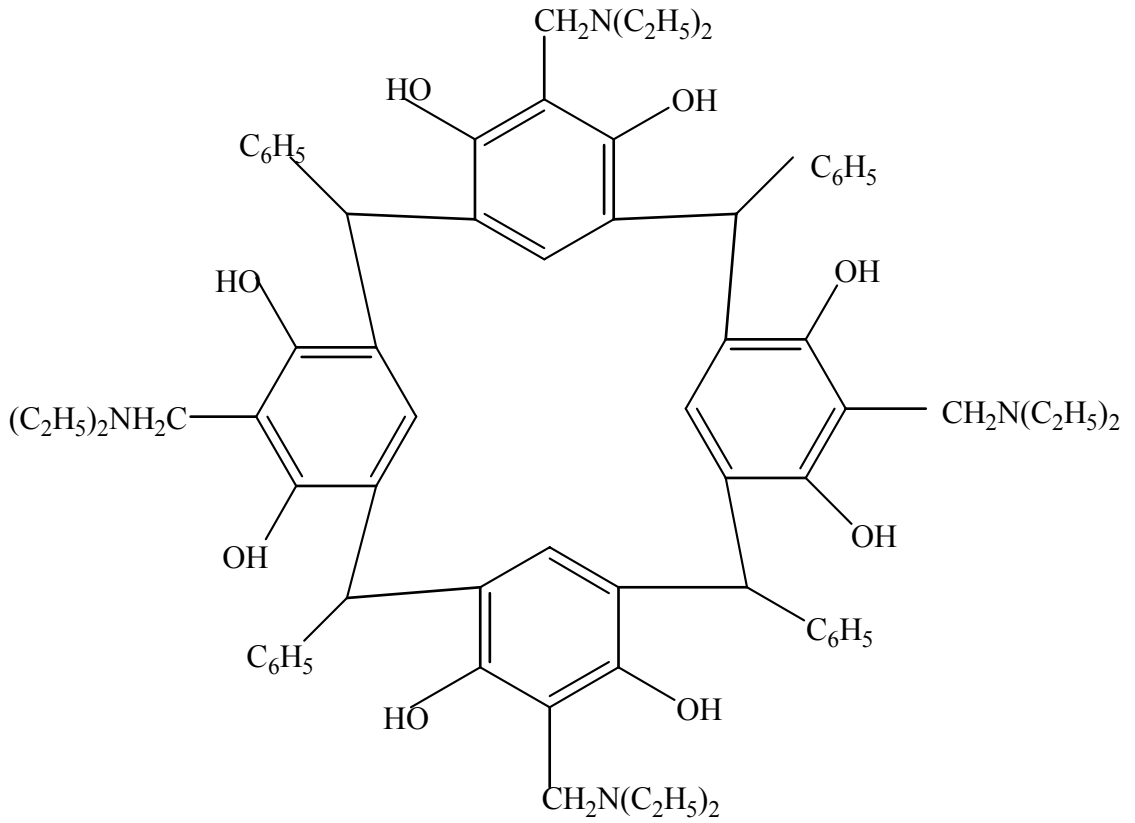
gerçekleştirdiğini göstermektedir.  $\sim 503 - 480 \text{ cm}^2$  aralığında 3. Kaliks[8]asitin, cam yüzeyin su moleküllerine teması sonucu transfer işlemi gerçekleşmiştir. Şekil 5.3.3 (a)'da görüldüğü üzere 5. Kaliks[8]asit transferi  $\sim 472 - 448 \text{ cm}^2$  aralığında gerçekleşmiştir.

Şekil 5.3.3 (b)'de Kaliks[8]asit moleküllerinin yüzey alanına karşı transfer grafiği görülmektedir. Bu deneyde Y-tipi bir ince film kapladığımız için LB teknesinin her iki bölümüne de Kaliks[8]asit molekülü serpilmiştir.

Şekil 5.3.3'de görüldüğü gibi 6. ve 8. Kaliks[8]asit transferleri başarılı bir şekilde gerçekleşmiştir. Sonuç olarak çok katlı Y-tipi Kaliks[8]asitin cam yüzeye transfer işlemi başarıyla gerçekleştirilmiştir.

#### 5.4 M,M' dihidroksi, p-N,N dietil aminometil, 1,5,9,13 tetra fenil kaliks[4]aren maddesi

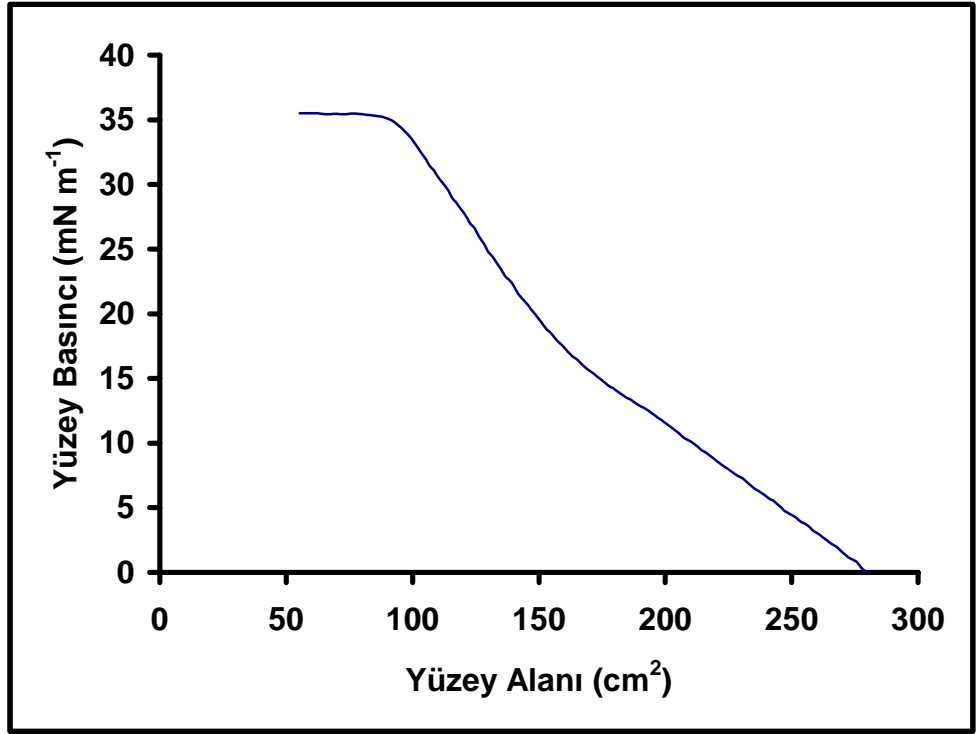
Çalışma kapsamında incelenen ve LB ince film üretimi gerçekleştirilecek diğer bir madde, molekül ağırlığı  $720 \text{ g mol}^{-1}$  olan M,M' dihidroksi, p-N,N dimetil aminometil, 1,5,9,13 tetra fenil kaliks[4]aren maddesine verilen kod Kaliks[4]amin-1'dir. Bu maddeye ait kimyasal formül Şekil 5.4.1'de gösterilmiştir.



Şekil 5.4.1: Kaliks[4]amin-1 maddesi

Kaliks[4]amin-1 çözeltisi, kloroform kullanılarak  $0.4 \text{ mg ml}^{-1}$  olarak hazırlanmıştır. Kaliks[4]amin-1 çözeltisi  $500 \mu\text{l}$ 'lik mikrolitre şırınga ile su yüzeyine  $300 \mu\text{l}$  serpilmiştir. Kloroformun uçmasından sonra bariyerler yavaş yavaş kapatılarak izoterm grafiği elde edilmiş ve Şekil 5.4.2'de verilmiştir.





Şekil 5.4.2: Kaliks[4]amin-1 maddesine ait izoterm grafiği

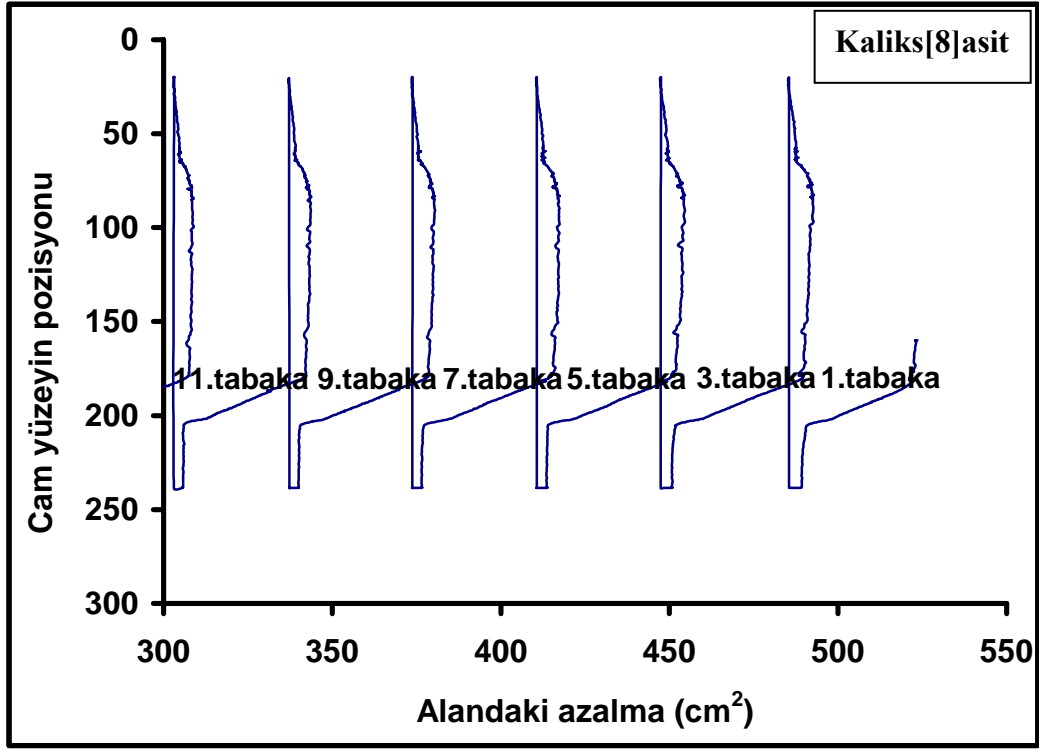
Şekil 5.4.2’de Kaliks[4]amin-1 maddesine ait Langmuir özellikleri Tablo 5.4.1’de verilmiştir. Bu çalışmada LB ince film üretimi katı faz aralığında gerçekleştirilmiştir.

Tablo 5.4.1: Kaliks[4]amin-1 maddesine ait Langmuir özellikleri

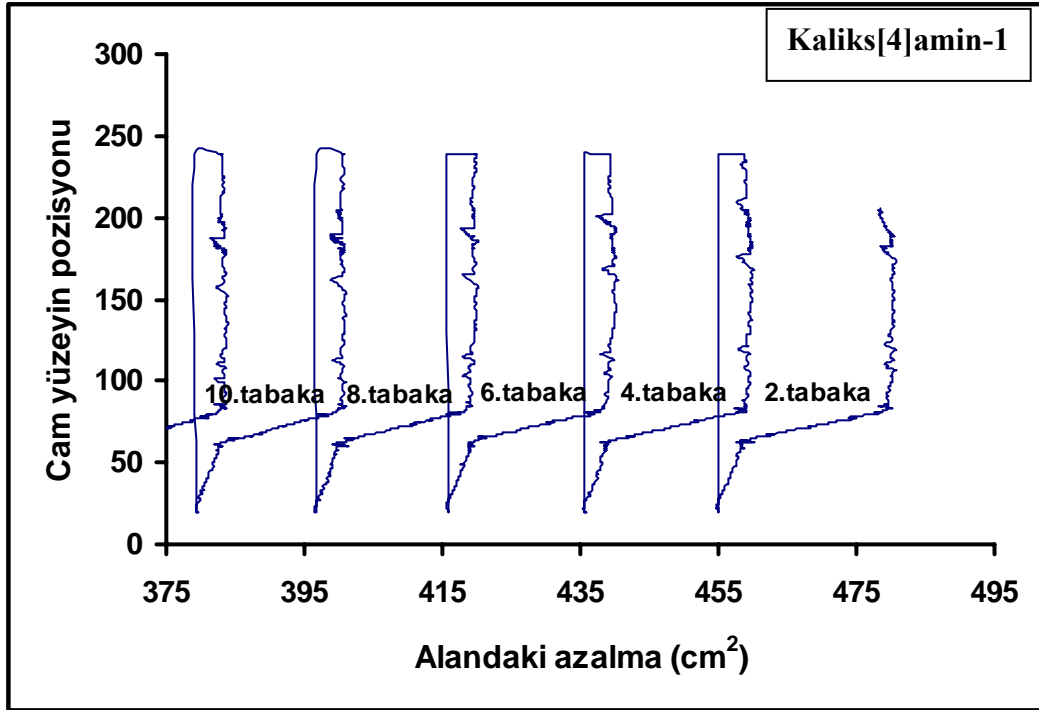
Kaliks[4]amin-1	Gaz fazı	Sıvı faz	Katı faz	Dağılma
Yüzey Basıncı (mN m <sup>-1</sup> )	~ 0 - 1	~ 1 - 20	~ 20 - 35	> 35
Yüzey Alanı (cm <sup>2</sup> )	~ 280 - 270	~ 270 - 147	~ 147 - 90	< 90

Kaliks[4]amin-1 molekülü için LB ince film üretimi ~ 20 - 35 mN m<sup>-1</sup> yüzey basıncı değerleri arasındaki katı faz durumunda gerçekleştirilir. Yüzey basınç değeri 22.5 mN m<sup>-1</sup> değerinde LB ince film üretilmiştir.

Kaliks[8]asit ve Kaliks[4]amin-1 moleküllerinin cam yüzeye transfer grafiği Şekil 5.4.3’de verilmiştir. Bu grafik Kaliks[8]asit ve Kaliks[4]amin-1 kullanılarak üretilen LB ince filmin 21 tabakasına karşılık gelmektedir. Bu grafikte sağdan başlayıp, bariyerler kapandıkça sola doğru gitmektedir. Şekil 5.4.3 (a)’daki Kaliks[8]asit moleküllerine ait olan grafikte transfer işlemi  $\sim 520 \text{ cm}^2$  değerinde başlamış ve yüzey alanı  $\sim 490 \text{ cm}^2$  olana kadar transfer işlemi tamamlanmıştır. Diğer tabakalardaki azalmanın düzenli olması, homojen bir ince tabaka elde edildiğini gösterir. Şekil 5.4.3 (b)’de Kaliks[4]amin-1 molekülünün yüzey alana karşılık transfer oranı görülmektedir. Molekülleri katı faz durumuna getirmek için bariyer sıkıştırılmış ve ilk tabaka  $\sim 490 - 460 \text{ cm}^2$ ’ler arasında gerçekleşmiştir. Diğer tabakalarda benzer şekiller içermekte olup, düzenli bir transfer gerçekleşmiştir. Sonuç olarak çok katlı ÇMT tipi Kaliks[8]asit/Kaliks[4]amin-1’in cam yüzeyine transfer işlemi gerçekleşmiştir.



(a) aşağıdan yukarı

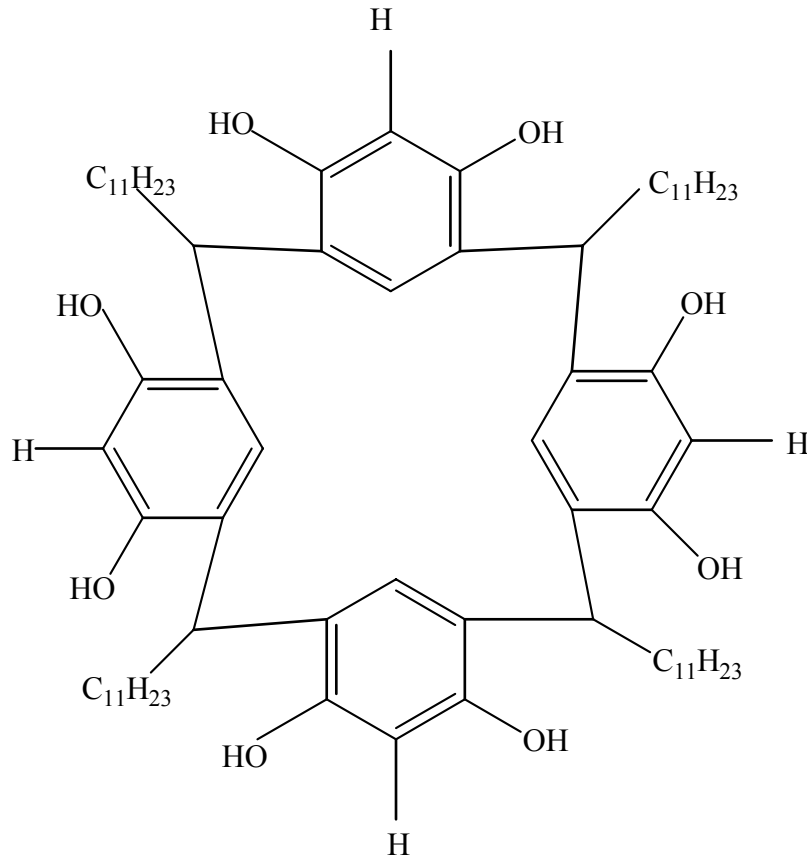


(b) yukarıdan aşağı

Şekil 5.4.3: Transfer alan değişim grafiği

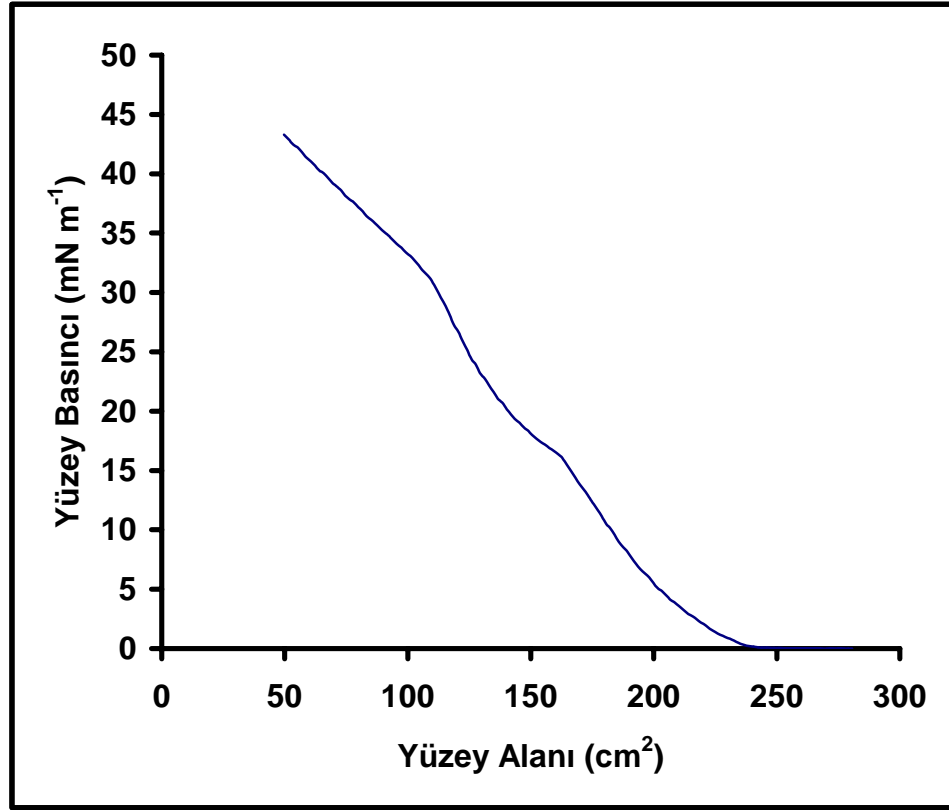
### 5.5 M,M' dihidroksi, p-N,N dietil aminometil, 1,5,9,13 tetra undesil kaliks[4]aren maddesi

Molekül ağırlığı  $1060 \text{ g mol}^{-1}$  olan M,M' dihidroksi, p-N,N dietil aminometil, 1,5,9,13 tetra undesil kaliks[4]aren maddesine verilen kod Kaliks[4]asit olup bu maddeye ait kimyasal formül Şekil 5.5.1'de gösterilmiştir. Molekül kupa şeklinde olup dört adet aromatik halka içermektedir.



Şekil 5.5.1: Kaliks[4]asit maddesi

Bu maddeden kloroform içerisinde çözerek  $0.2 \text{ mg ml}^{-1}$  oranında bir çözelti elde edilmiştir. Bölüm 5.3'de anlatılan şekilde bu madde için de aynı prosedür uygulanmış ve  $100 \text{ } \mu\text{l}$ 'lik oran kullanılarak izoterm grafiği elde edilmiştir. Şekil 5.5.2 Kaliks[4]asit maddesine ait izoterm grafiğini göstermektedir.



Şekil 5.5.2: Kaliks[4]asit maddesine ait izoterm grafiği

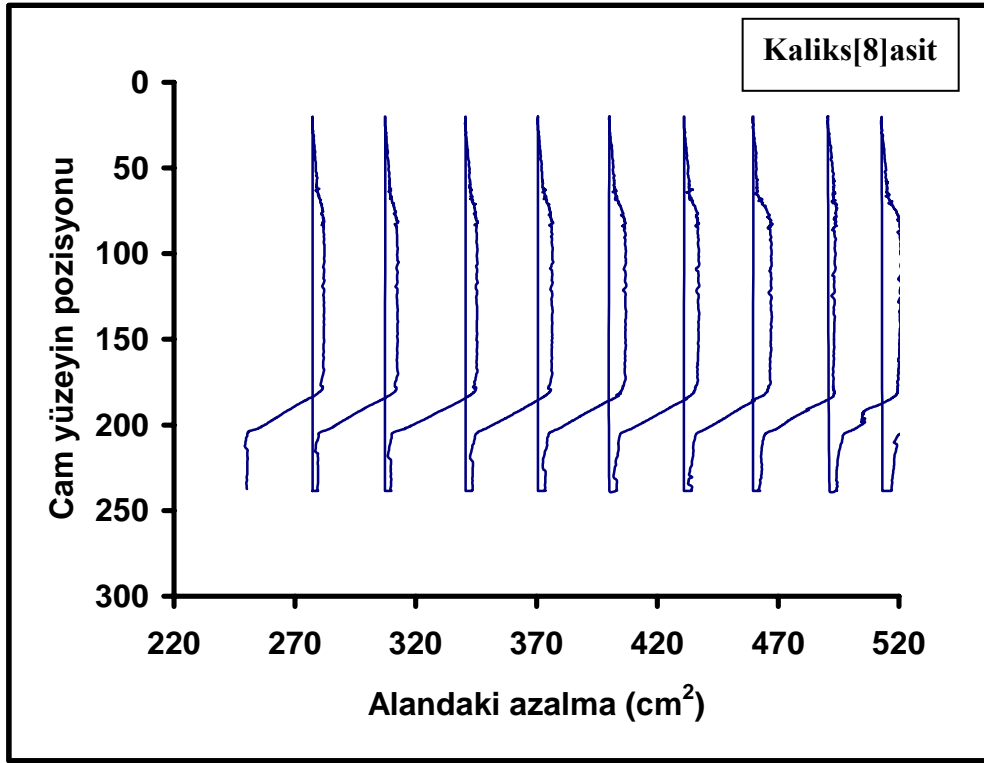
Bu grafikten elde edilen değerler ile Kaliks[4]asit molekülüne ait Langmuir özellikleri Tablo 5.5.1’de özetlenmiştir.

Tablo 5.5.1: Kaliks[4]asit molekülüne ait Langmuir özellikleri

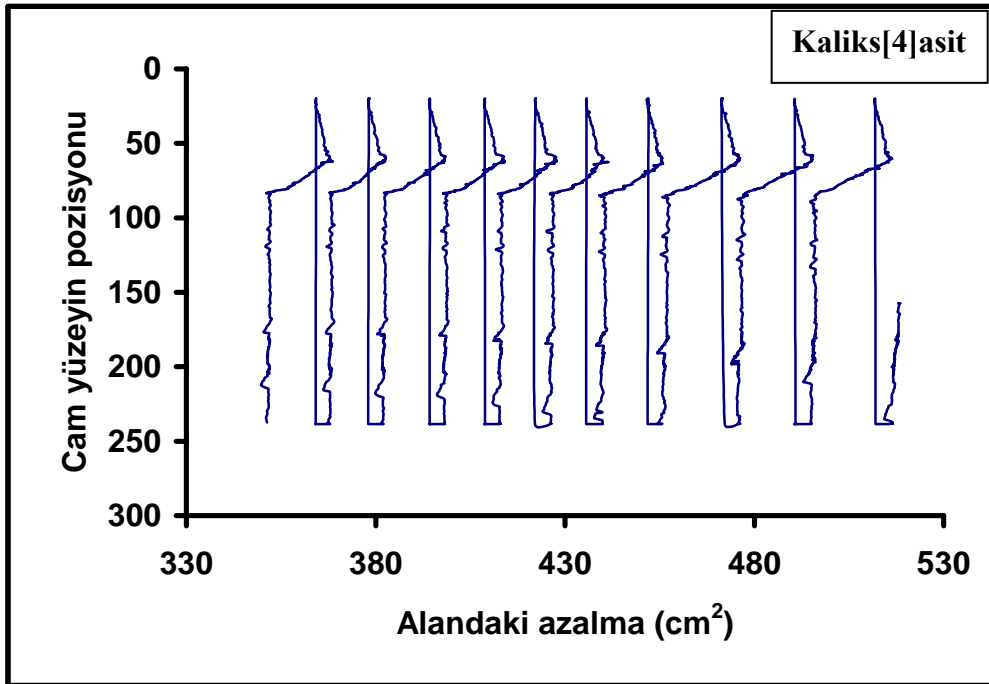
Kaliks[4]asit	1.gaz fazı	1.sıvı fazı	1.katı fazı	2.gaz fazı	2.sıvı fazı	2.katı fazı
Yüzey Basıncı (mN m <sup>-1</sup> )	~ 0-1	~ 1-7	~ 7-15	~ 15-16	~ 16-20	~ 20-34
Yüzey Alanı(cm <sup>2</sup> )	~ 280-228	~ 228-190	~ 190-162	~ 162-155	~ 155-136	~ 136-91

Bu maddelerin diğer maddelere gore farkı ise iki faz geçişine sahip olmasıdır. Bunlardan her iki katı faz durumunda da LB ince film üretmek mümkündür. Ancak bu çalışmada ikinci katı faz durumunda LB ince film üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu sonuçlara gore Kaliks[4]asit maddesi için LB film transferi aşamasında yüzey basıncının 20-34  $mN m^{-1}$  arasındaki katı faz durumunda gerçekleştiği anlaşılmıştır. Bu alışmada, LB ince film üretmek için uygun basınc değer 22.5  $mN m^{-1}$  kullanılmıştır. Şekil 5.5.2’de dikkat edilmesi gereken başka bir nokta ise, Kaliks[4]asit maddesine ait faz geçişlerinde dağılmanın gerçekleşmemesidir.

Şekil 5.5.3 (a)’da Kaliks[8]asit ve Şekil 5.5.3 (b)’de Kaliks[4]asit moleküllerinin yüzey alana karşılık transfer grafiğini gostermektedir. Bölüm 5.3’deki transfer prosedürü aynen takip edilmiş olup, Kaliks[8]asit/Kaliks[4]asit alternate layer LB filmi hazırlanmıştır. Moleküllere ait tabakalar Şekil üzerinde verilmiştir. Sonuç olarak bu iki molekül kullanılarak düzenli, simetrik olmayan yapıda LB filmi üretmek mümkündür.



(a) aşağıdan yukarı

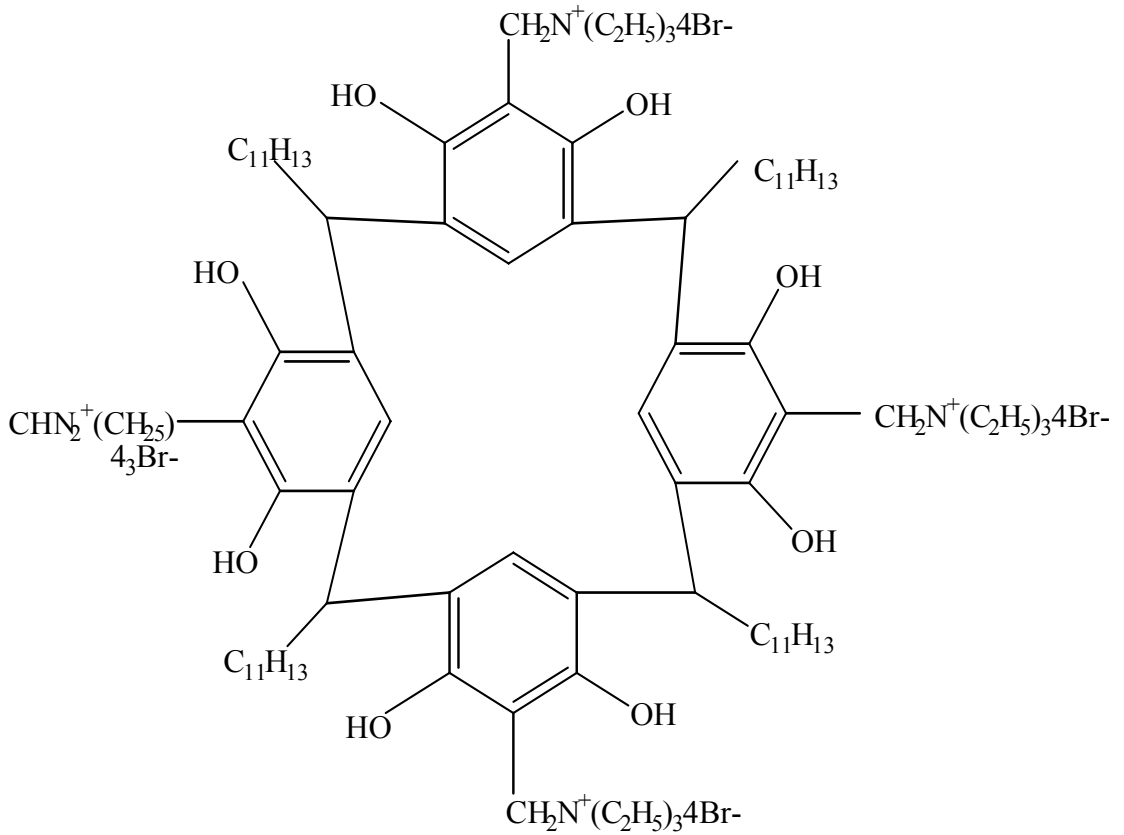


(b) yukarıdan aşağı

Şekil 5.5.3: LB ince film transferi

## 5.6 M,M' dihidroksi-4-N,N,N trietil amonyum tetra bromür metil, 1,5,9,13 tetra fenil kaliks[4]aren maddesi

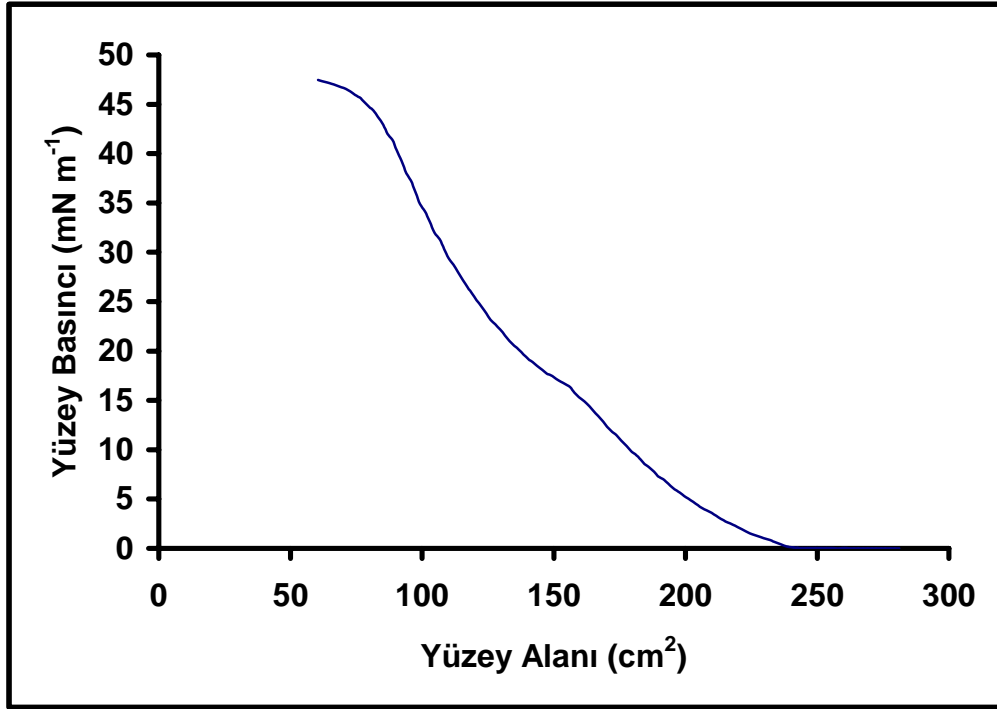
M,M' dihidroksi-4-N,N,N trietil amonyum tetra bromür metil, 1,5,9,13 tetra fenil kaliks[4]aren maddesinin molekül ağırlığı  $1492 \text{ g mol}^{-1}$  ve bu maddeye verilen kod Kaliks[4]amin-2'dir. Bu maddeye ait kimyasal formül Şekil 5.6.1'de gösterilmiştir.



Şekil 5.6.1: Kaliks[4]amin-2 maddesi

Kaliks[4]amin-2 çözeltisi, aynı şekilde kloroform çözücüsü kullanılarak  $0.2 \text{ mg ml}^{-1}$  oranında hazırlanmıştır. Bölüm 2.4'de detayları verilen izoterm grafiğini elde etme prosedürü takip edilerek bu maddeye ait su yüzeyi üzerindeki davranışları elde edildi ve Şekil 5.6.2'de verilmiştir.





Şekil 5.6.2: Kaliks[4]amin-2 maddesine ait izoterm grafiği

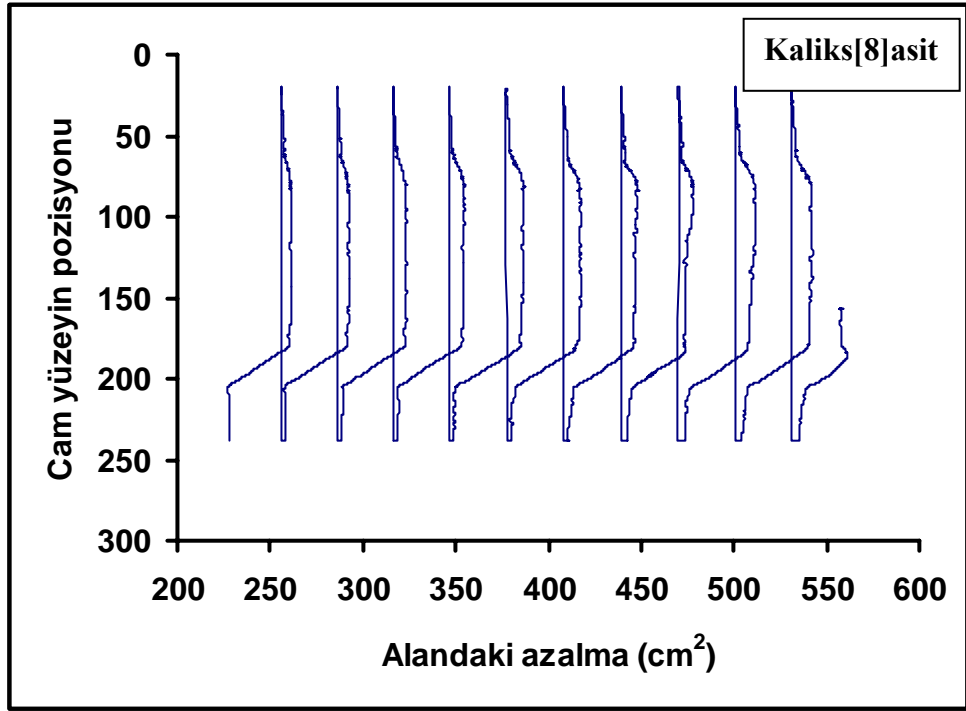
Kaliks[4]amin-2 maddesine ait izoterm grafiği incelendiğinde Bölüm 2’de verilen izoterm grafiğine benzediği görülmektedir. Kaliks[4]amin-2 maddesine ait gaz, sıvı ve katı faz durumlarından sonra dağılma gözlenmiştir. Bu maddenin su yüzeyi üzerindeki davranışlarını özetleyen Langmuir özellikleri Tablo 5.6.1’de verilmiştir.

Tablo 5.6.1: Kaliks[4]amin-2 molekülüne ait Langmuir özellikleri

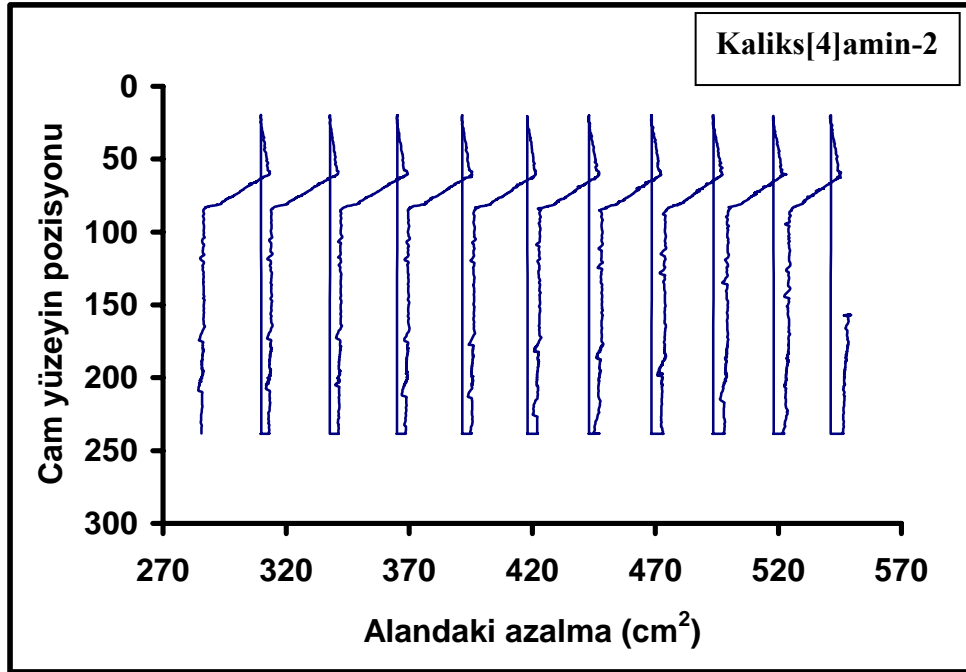
Kaliks[4]amin-2	Gaz Fazı	Sıvı Faz	Katı Faz	Dağılma
Yüzey Basıncı (mN m <sup>-1</sup> )	~ 0 - 1	~ 1 - 20	~ 20 - 42	> 42
Yüzey Alanı (cm <sup>2</sup> )	~ 280 - 225	~ 225 - 127	~ 127 - 85	< 85

LB ince film üretimi Kaliks[4]amin-2 maddesi için  $\sim 20-42 \text{ mN m}^{-1}$  yüzey basınç değerleri arasındaki katı faz aralığında gerçekleştirilmiş ve LB film üretimi için  $22.5 \text{ mN m}^{-1}$  yüzey basınç değeri belirlenmiştir.

Şekil 5.6.3'de Kaliks[8]asit ve Kaliks[4]amin-2 moleküllerinin cam yüzey üzerine kaplanan 21 tabaka LB film transfer grafiği verilmiştir. Düzenli bir yüzey alanı azalmasından cam yüzeye moleküllerin transfer olduğu gözlenmiştir. Sonuç olarak, Kalik[8]asit ve Kaliks[4]amin-2 molekülleri kullanılarak çok katlı ÇMT tipi LB ince film üretimi başarılı bir şekilde gerçekleşmiştir.



(a) aşağıdan yukarı

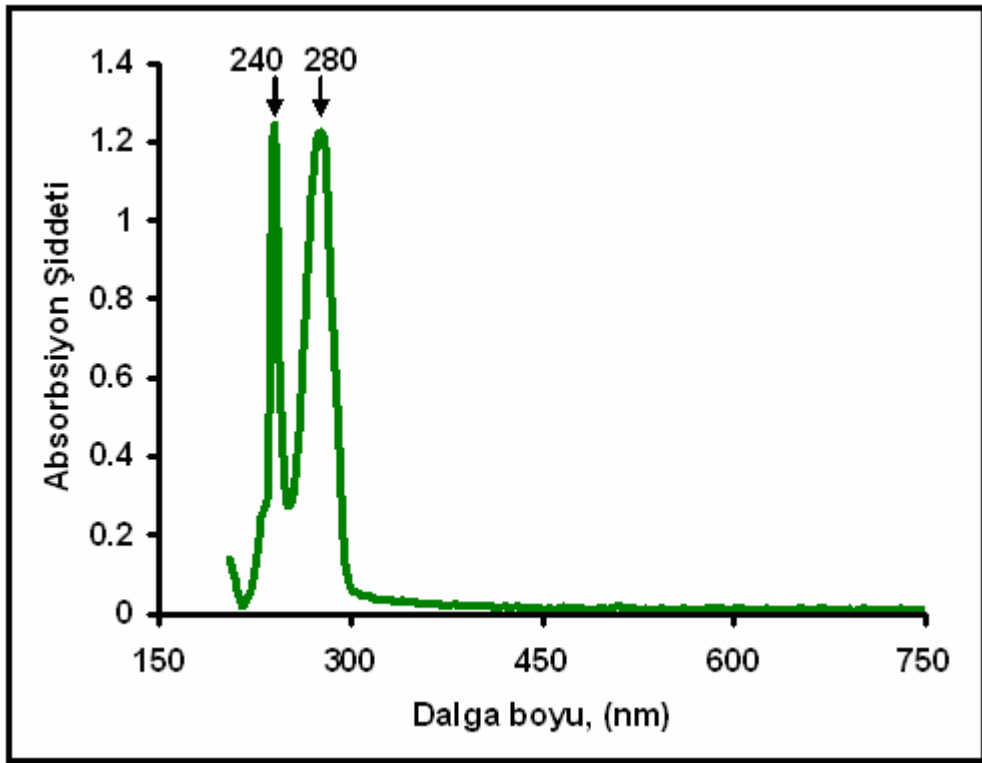


(b) yukarıdan aşağı

Şekil 5.6.3: Transfer alan değişim grafiği

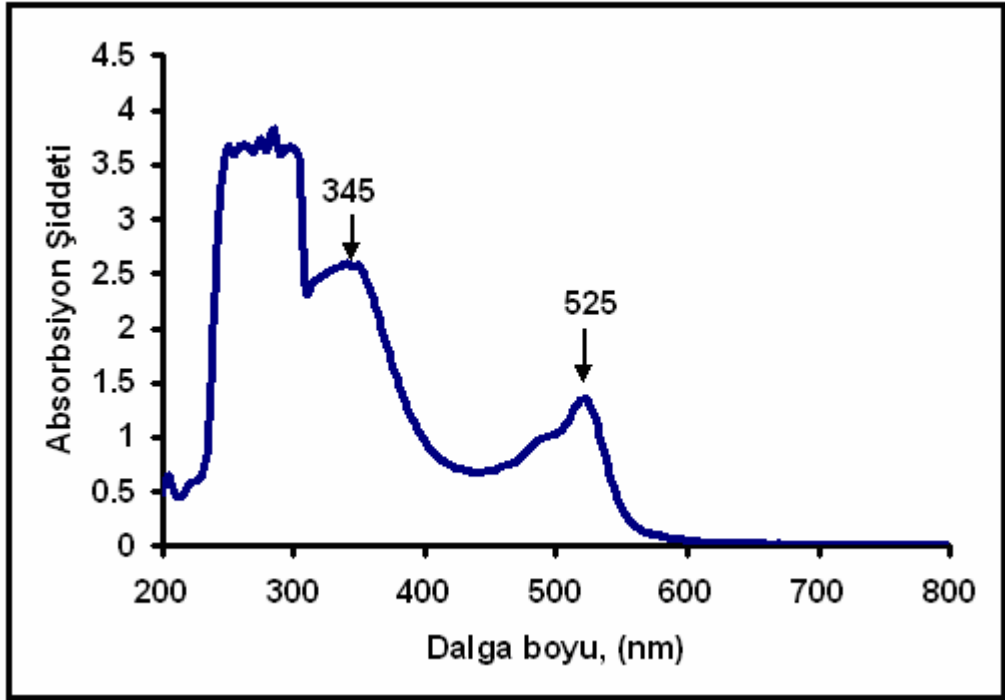
## 5.7 UV-Görünür Spektroskopisi Sonuçları

Cam yüzey üzerine Kaliks[8]asit/Kaliks[4]amin-1 molekülleri ile kaplanan LB ince filmlerin karakterizasyonu hakkında bilgi edinmek için kullanılan tekniklerden biri de UV-görünür spektroskopisi'dir. Çok maddeli transfer (ÇMT) tipi bir LB ince film hazırlandığı için ayrı ayrı çözeltilerin UV- görünür spektrumu alındı. İlk olarak kloroform ile hazırlanan Kaliks[8]asit çözeltisinin UV-görünür spektrumu elde edilmiş ve Şekil 5.7.1'de verilmiştir.



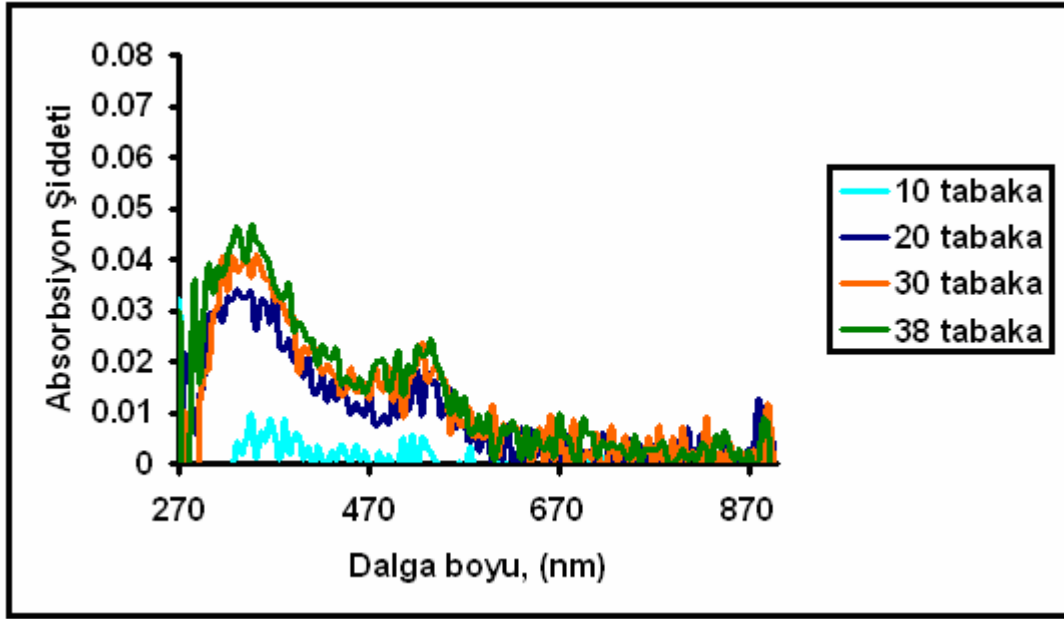
Şekil 5.7.1: Kaliks[8]asit maddesi için UV-görünür spektrumu

Benzer şekilde kloroform ile hazırlanmış ve Kaliks[4]amin-1 çözeltisine ait UV-görünür spektrumu ise ve Şekil 5.7.2'de verilmiştir.



Şekil 5.7.2: Kaliks[4]amin-1 maddesi için UV-görünür spektrumu

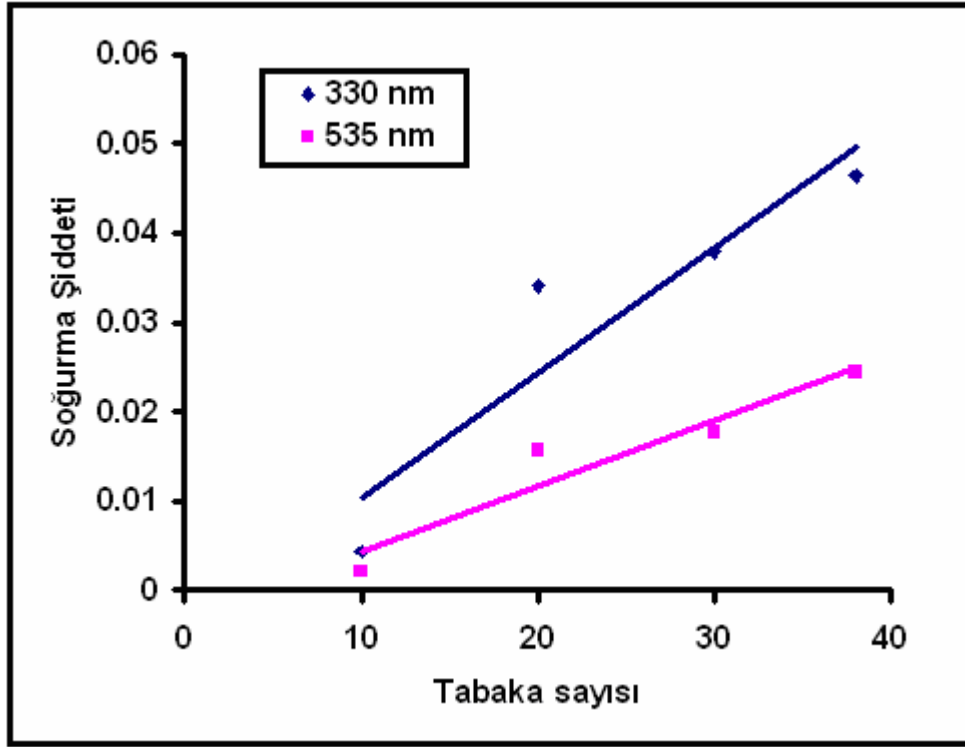
Çözeltilere ait UV-görünür spektrumu alındıktan sonra, Kaliks[8]asit/Kaliks[4]amin-1 maddeleri ile cam üzerine hazırlanan 10, 20, 30 ve 38 tabaka LB ince filmlerine ait UV-görünür spektrumları alınmış ve Şekil 5.7.3'de verilmiştir. LB ince filmi üretimi gerçekleşmişse çözeltilere ait spektrumlar LB ince filmlerin UV-görünür spektrumlarında da gözlenir.



Şekil 5.7.3: Kaliks[8]asit / Kaliks[4]amin-1 LB ince filmlerin UV-görünür spektrumları

UV-görünür spektrumları karşılaştırıldığında, LB ince filmdeki madde miktarlarının az olmasından kaynaklanan, aynı dalga boylarına ait piklerin şiddetleri daha düşüktür. Burada 535 nm ve 330 nm değerlerinde iki adet pik gözlenmiştir. Çözelti spektrumlarında ise Kaliks[8]asit ve Kaliks[4]amin-1 maddelerine ait 525 nm ve 345 nm değerlerinde gözlenmiştir. Pikler arasındaki kaymalar, çözelti etkisinden kaynaklanmaktadır [43-44].

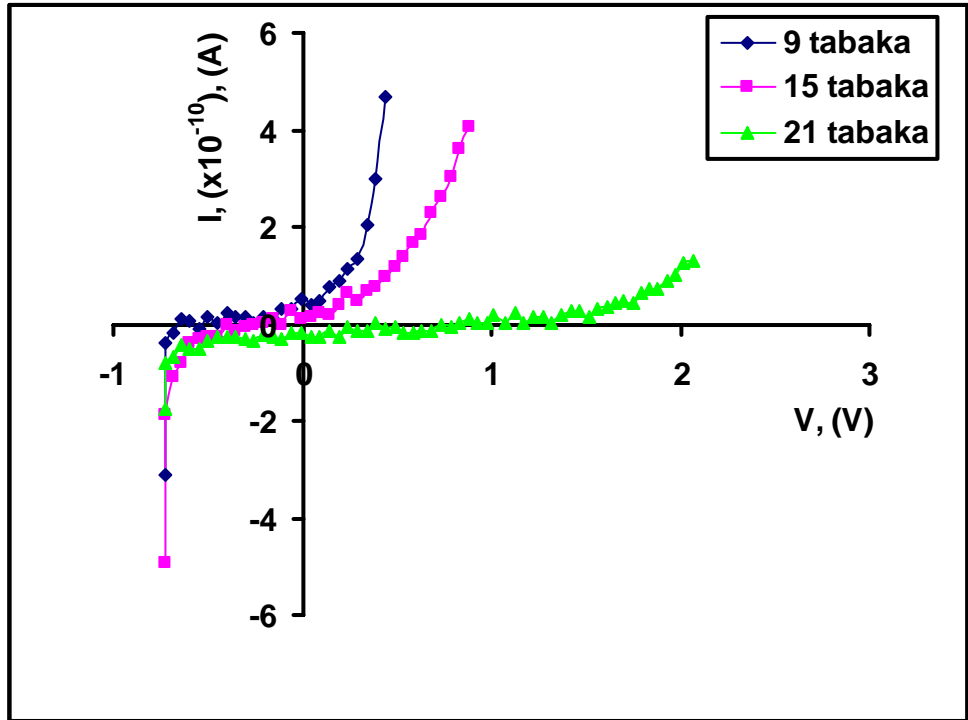
Üretilen LB ince filmlerinin transfer edilen tabakaların yapısı hakkında bilgi edinebilmek için tabaka sayısına bağlı soğurma şiddetinin incelenmesi gerekir. Tabaka sayısı ve soğurma şiddetinin doğru orantılı artması beklenir. 10, 20, 30 ve 38 tabaka ince filmler için 330 ve 535 nm’de bu ilişki Şekil 5.7.4’de gösterilmektedir. Grafiklerdeki lineer artış LB ince filmleri üretimi sırasında her tabakanın birbiriyle düzenli transfer edildiğini göstermektedir. UV sonuçları, Kaliks[8]asit ve Kaliks[4]amin-1 maddeleri ile ÇMT tipi LB ince film üretilebileceğini göstermiştir.



Şekil 5.7.4: Tabaka sayısına bağlı soğurma şiddeti değişimi

## 5.8 Kaliks[8]asit Langmuir-Blodgett İnce Filmlerinin Elektrik Özellikleri

Cam yüzey üzerine Y-tipi Kaliks[8]asit molekülü transfer edildikten sonra, elektrik ölçümlerine geçildi. Hazırlanan M-LB film-M yapısında olan cam yüzey elektrik ölçüm alınması için Şekil 4.3.1'deki görülen sisteme yerleştirildi. 9, 15 ve 21 tabaka Kaliks[8]asit molekülünün Şekil 5.8.1'de I-V grafikleri görülmektedir. Akım değerindeki azalma, CdS nanoparçacıkları içeren sterik asit ve Kaliks[8]aren'den oluşan LB filminde de gözlenmiştir [45]. Akımdaki bu azalma metal elektrotlar arasındaki  $Al_2O_3$  oluşumu sebebi ile film periyodikliğinin azalmasından olabilir [46].



Şekil 5.8.1: Kaliks[8]asit maddesine ait I-V grafiği

I-V grafiğindeki düşük gerilim değerindeki iletkenlik, Denklem (3.2.1), (3.2.2) ve (3.2.5) kullanılarak şu şekilde verilir.

$$\sigma = \frac{Id}{VA} \quad (5.8.1)$$

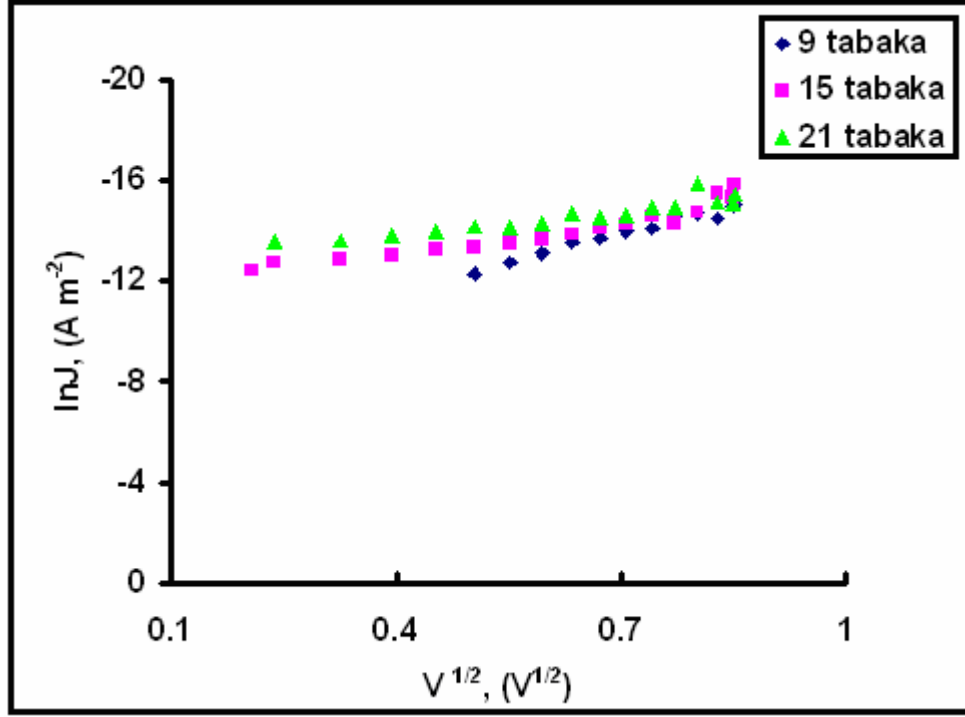


$d$ : ince tabakanın kalınlığı,  $A$ : elektrotun alanını göstermektedir. I-V grafiğinde küçük voltaj değerleri için doğrusal bir artış göstermiş olup, grafiğin eğimi ve Denklem (5.8.1) yardımıyla, üretilen LB ince film maddesine ait iletkenlik değerleri Tablo 5.8.1’de verilmiştir.

Tablo 5.8.1: Kaliks[8]asit maddesine ait iletkenlik değerleri

Kullanılan Madde	Tabaka Sayısı	İletkenlik ( $S m^{-1}$ )
Kaliks[8]asit	9	$3.37 \times 10^{-14}$
Kaliks[8]asit	15	$5.72 \times 10^{-14}$
Kaliks[8]asit	21	$7.87 \times 10^{-14}$

Gerilim değerinin artması ile akımda exponansiyel olarak bir artış görülmektedir. Akım, birim zamandaki yük miktarı ile değişmekte ve yüklerin hareketi söz konusudur. Burada elektronlar, alt elektrottan üst elektrota Kaliks[8]asit molekülünü geçerek hareket etmektedirler. Bir metal ve yarıiletken (veya yalıtkan) arasında bir kontak kurulduğu zaman yüklerin toplandığı bir ara bölge oluşmaktadır. Denklem (3.4.3) dikkate alındığında ara bölgedeki yüklerin hareketine bağlı olarak, akım yoğunluğunun  $\ln J$  değerine karşın gerilimin karekökü ( $V^{1/2}$ ) arasındaki ilişki Şekil 5.8.2’de görülmektedir.



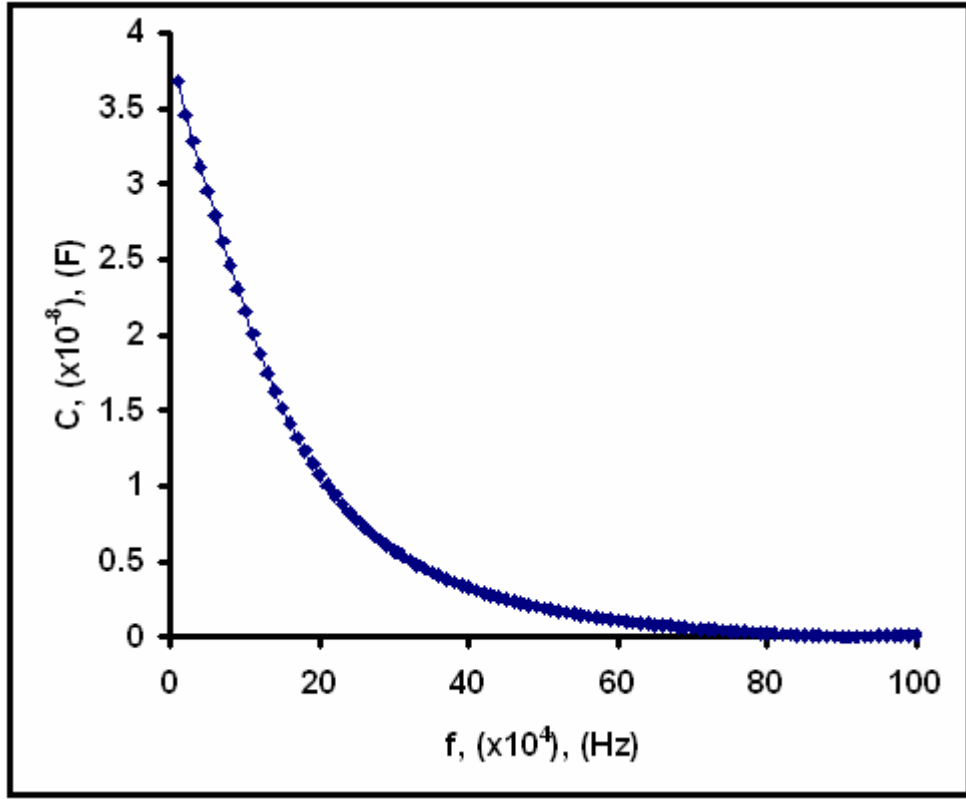
Şekil 5.8.2: Akım yoğunluğunun, gerilime bağlı değişimi

$\ln J$  ile  $V^{1/2}$  arasındaki ilişkinin doğrusal olduğu gözlenmektedir. İletim mekanizmasının doğrusal bağımlılık göstermesi nedeniyle, Poole-Frenkel veya Schottky mekanizmaları kullanılarak açıklanabilir.

Şekil 5.8.2'deki grafiğin eğiminden yararlanılarak,  $\beta_{deneyse}$  değeri şu şekilde hesaplanır:

$$\beta_{deneyse} = e \text{ eğim } (k T d^{1/2}) \quad (5.8.2)$$

$\beta_{deneyse}$  ile Denklem (3.4.2) kullanılarak hesaplanan  $\beta_{teorik}$  değeri karşılaştırıldığında iletim mekanizması hakkında bilgi elde edilir. Ayrıca burada  $\beta_{deneyse}$  ve  $\beta_{teorik}$  değerini hesaplamak için, sistemin  $\epsilon_r$  filmin dielektrik sabitinin de bilinmesi gerekmektedir. Bunun için de Kaliks[8]asit molekülüne ait kapasitans-frekans (C-f) ölçümü alınmıştır. Kaliks[8]asit molekülüne ait C-f grafiği Şekil 5.8.3'de görülmektedir.



Şekil 5.8.3: Kaliks[8]asit molekülüne ait kapasitans-frekans değişimi

Şekil 5.8.3'deki grafikten alınan veriler kullanılarak ve

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d} \quad (5.8.3)$$

denklemini yardımıyla,  $\epsilon_r$  filmin dielektrik sabiti 3.53 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen  $\beta$  değerleri Tablo 5.8.2'de verilmiştir.

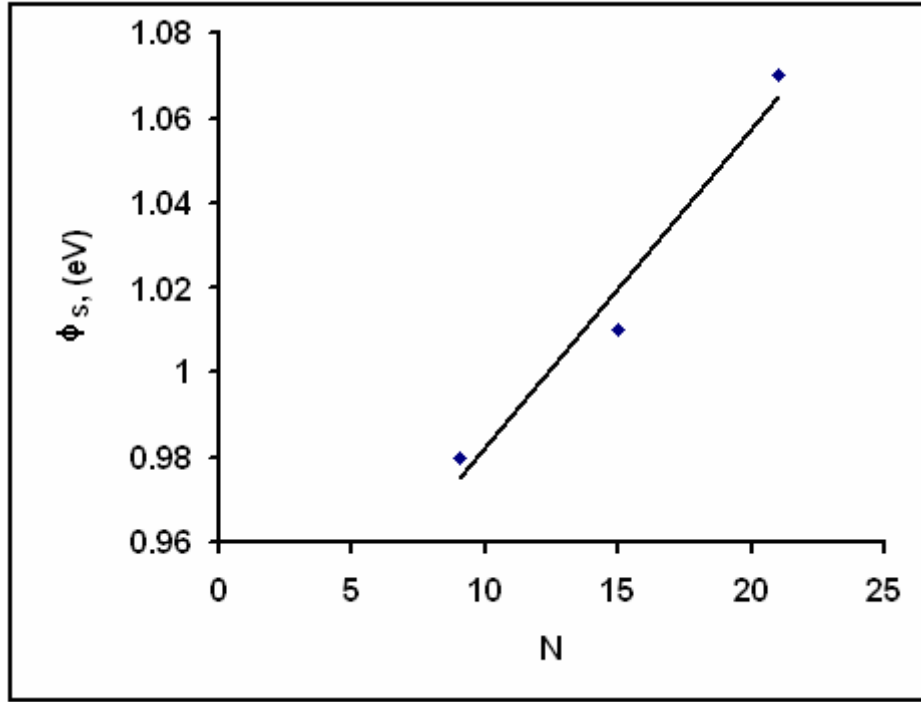
Tablo 5.8.2: Kaliks[8]asit molekülüne ait  $\beta$  değerleri

Kullanılan Madde	Tabaka Sayısı	$\beta_{teorik}$ ( $eVm^{1/2}V^{-1/2}$ )	$\beta_{deneysel}$ ( $eVm^{1/2}V^{-1/2}$ )
Kaliks[8]asit	9	$\beta_{PF}= 4.03 \times 10^{-5}$ $\beta_{SC}= 2.01 \times 10^{-5}$	$2.05 \times 10^{-5}$
Kaliks[8]asit	15	$\beta_{PF}= 4.03 \times 10^{-5}$ $\beta_{SC}= 2.01 \times 10^{-5}$	$2.03 \times 10^{-5}$
Kaliks[8]asit	21	$\beta_{PF}= 4.03 \times 10^{-5}$ $\beta_{SC}= 2.01 \times 10^{-5}$	$1.87 \times 10^{-5}$

Tablo 5.8.2'den de görüldüğü gibi hesaplanan  $\beta_{deneysel}$  değeri ile  $\beta_{teorik}$  değeri kıyaslandığında, iletim mekanizmasının Schottky iletim mekanizmasına uyum gösterdiği tespit edilmiştir. Schottky iletim mekanizmasına ait bariyer yükseklikleri ( $\phi_s$ ) Denklem (3.4.5) kullanılarak hesaplanmış ve Tablo 5.8.3'te verilmiştir.  $\phi_s$ 'nin tabaka sayısına göre değişimi Şekil 5.8.4'de verilmiştir.

Tablo 5.8.3: Kaliks[8]asit molekülüne ait bariyer yükseklikleri

Kullanılan Madde	Tabaka Sayısı	Bariyer yüksekliği $\phi_s$ (eV)
Kaliks[8]asit	9	0.98
Kaliks[8]asit	15	1.01
Kaliks[8]asit	21	1.07



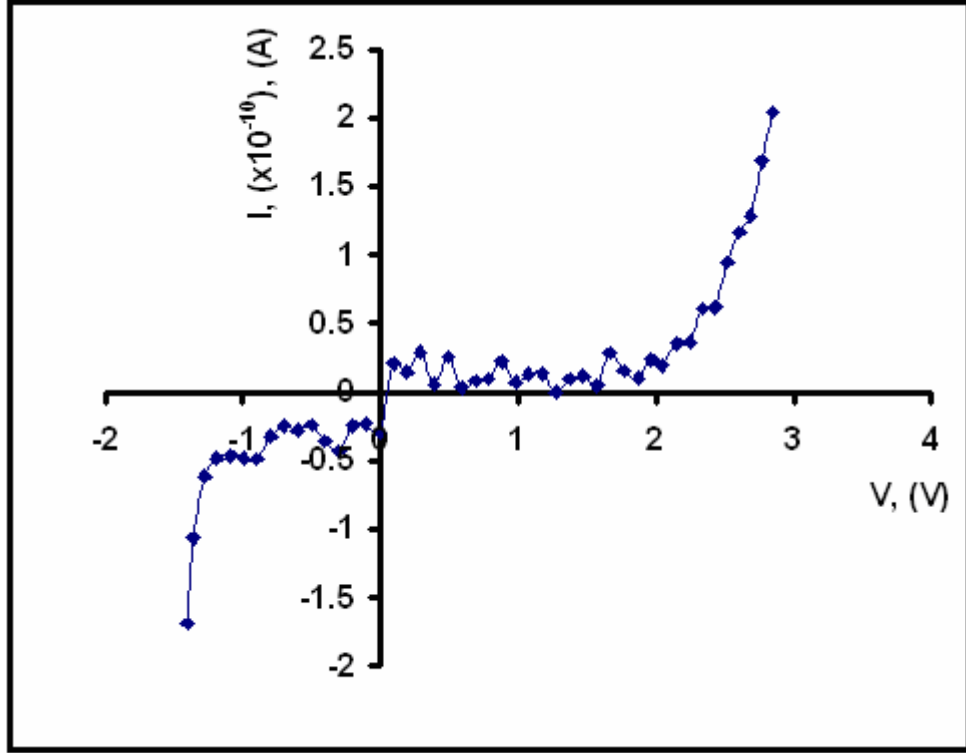
Şekil 5.8.4: Tabaka sayısının bariyer yüksekliği ile değişimi

## 5.9 Kaliks[8]asit/Kaliks[4]amin-1 LB İnce Filmlerinin Elektrik Özellikleri

Bölüm 4'deki belirtilen koşullarda her bir maddeye ait çözelti ayrı ayrı hazırlandı. Alt elektrot cam yüzey üzerine  $8 \times 10^{-7}$  torr değerinde alüminyum (Al) kullanılarak büyütüldü. Çift vagonlu LB teknesinin bir vagonuna Kaliks[8]asit çözeltisi, bir diğer vagonuna da Kaliks[4]amin-1 çözeltisi kullanılarak  $22.5 \text{ mN m}^{-1}$  basınç değerinde LB film tabakaları kaplandı. ÇMT tipi kaplanan cam yüzeye üst elektrot kaplandıktan sonra elektrik ölçümlerine geçildi.

### 5.9.1 Akım-Gerilim Ölçümleri

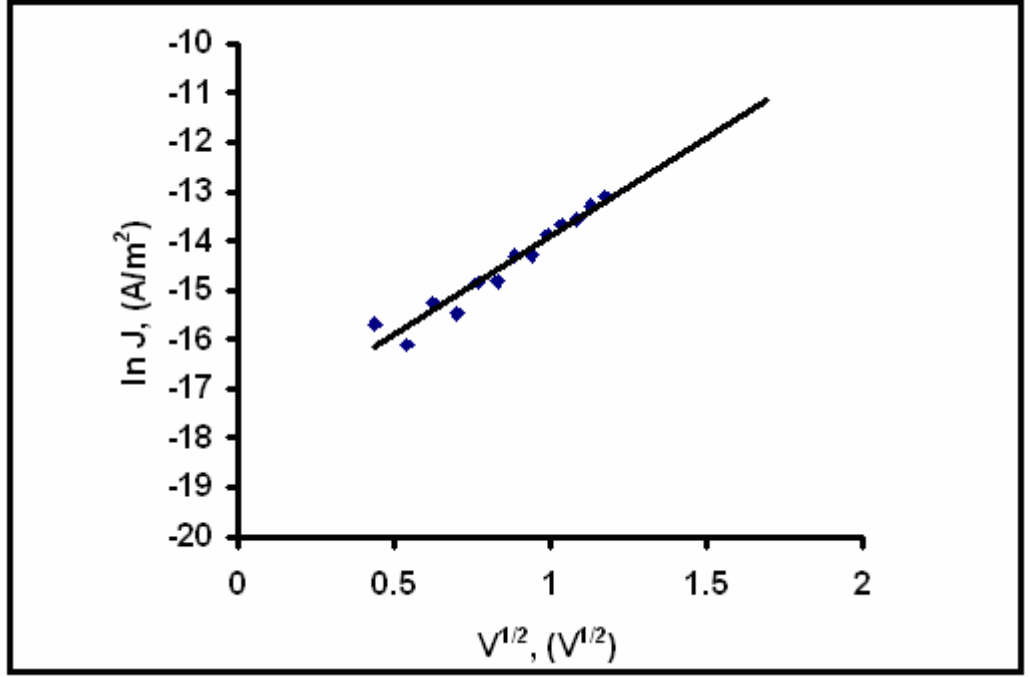
Cam yüzey üzerine Kalik[8]asit/Kaliks[4]amin-1 molekülü ÇMT-tipinde 21 tabaka kaplandıktan sonra elektrik ölçüm sistemine yerleştirilerek ölçüm alındı ve I-V grafiği Şekil 5.9.1.1'de gösterilmiştir.



Şekil 5.9.1.1: Kalik[8]asit/Kaliks[4]amin-1 LB filmine ait akım-gerilim grafiği

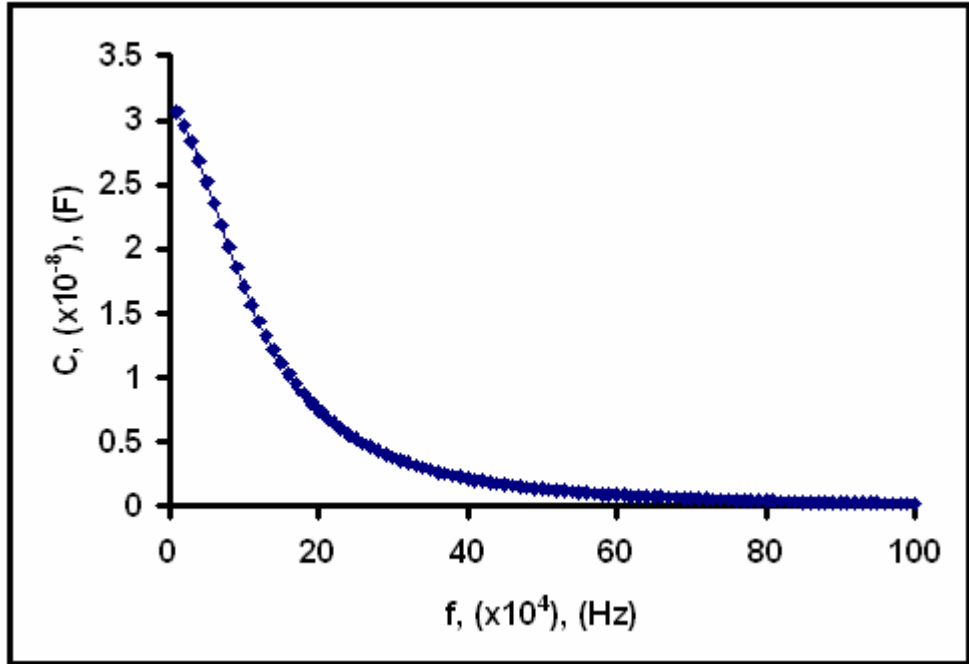
Şekil 5.9.1.1 incelendiğinde akım ve gerilim grafiği 0–1.8 V değerine kadar doğrusal olarak artmıştır. Gerilimin düşük olduğu bu bölgede iletkenlik değeri  $2.87 \times 10^{-14} \text{ S m}^{-1}$  bulunmuştur.

Gerilim değeri arttıkça, akım değeri ise exponansiyel değişim göstermiştir. Buradaki iletimi incelemek için gerilimin karekökünün, akım yoğunluğu ile değişimi incelenmiş ve Şekil 5.9.1.2’de verilmiştir.



Şekil 5.9.1.2:  $\ln J$ 'nin  $V^{1/2}$ 'ye göre değişimi

Denklem (3.4.2) ve (3.4.4)'teki  $\beta_{teorik}$  değerinin hesaplanması için dielektrik sabiti gereklidir. Bu nedenle C-f ölçümleri alınmış ve Şekil 5.9.1.3'de verilmiştir.



Şekil 5.9.1.3: Kapasitansın frekansa göre değişimi

Grafikten elde edilen veriler yardımıyla ve Denklem (5.8.3) kullanılarak, bu LB filmine ait  $\epsilon_r$  değeri 5.5 olarak hesaplanmış ve  $\beta_{teorik}$  değerleri Tablo 5.9.1.1’de verilmiştir.

Tablo 5.9.1.1: Kaliks[8]asit/Kaliks[4]amin-1 LB filmine ait  $\beta$  değerleri

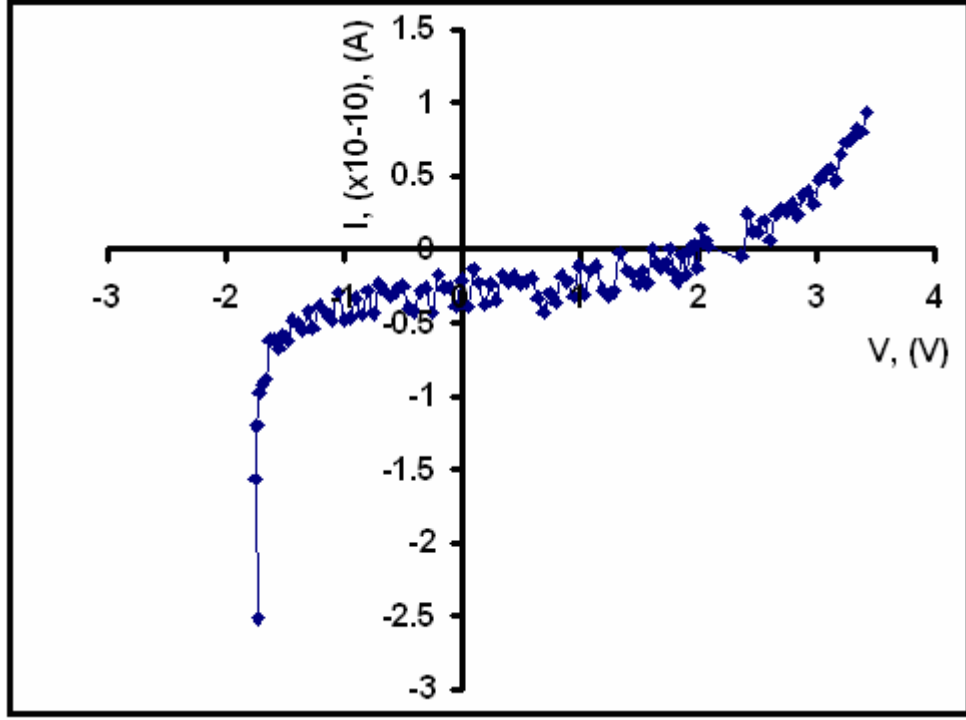
Kullanılan Film	Tabaka Sayısı	$\beta_{teorik}$ ( $eVm^{1/2}V^{-1/2}$ )	$\beta_{deneysel}$ ( $eVm^{1/2}V^{-1/2}$ )
Kaliks[8]asit / Kaliks[4]amin-1 ALD tipi LB film	21	$\beta_{PF}= 3.23 \times 10^{-5}$ $\beta_{SC}= 1.61 \times 10^{-5}$	$1.72 \times 10^{-5}$

$\beta_{deneysel}$  değerinin,  $\beta_{SC}$  değerine yakın bir değer aldığı elde edilmiş ve iletim mekanizmasının Schottky iletim mekanizması şeklinde olduğu gözlenmiştir. Schottky bariyer yükseklik ise Denklem (3.4.5) yardımıyla 0.97 eV bulunmuştur.

### 5.10 Kaliks[8]asit/Kaliks[4]asit LB İnce Filmlerinin Elektrik Özellikleri

Kaliks[8]asit ve Kaliks[4]asit çözeltileri önceki prosedüre benzer şekilde hazırlanarak çift vagonlu tekne yardımıyla 21 tabaka olarak ÇMT tipi Kaliks[8]asit/Kaliks[4]asit LB filmi hazırlandı. Şekil 5.10.1’de Kaliks[8]asit/Kaliks[4]asit LB filmine ait I-V grafiği verilmiştir.

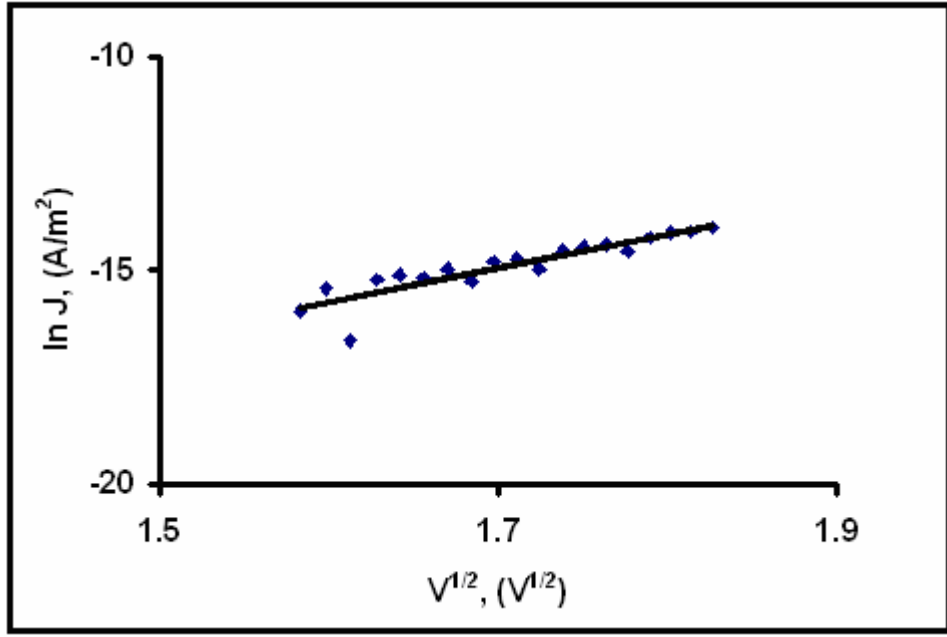




Şekil 5.10.1: Kaliks[8]asit/Kaliks[4]asit LB filmine ait akım-gerilim grafiği

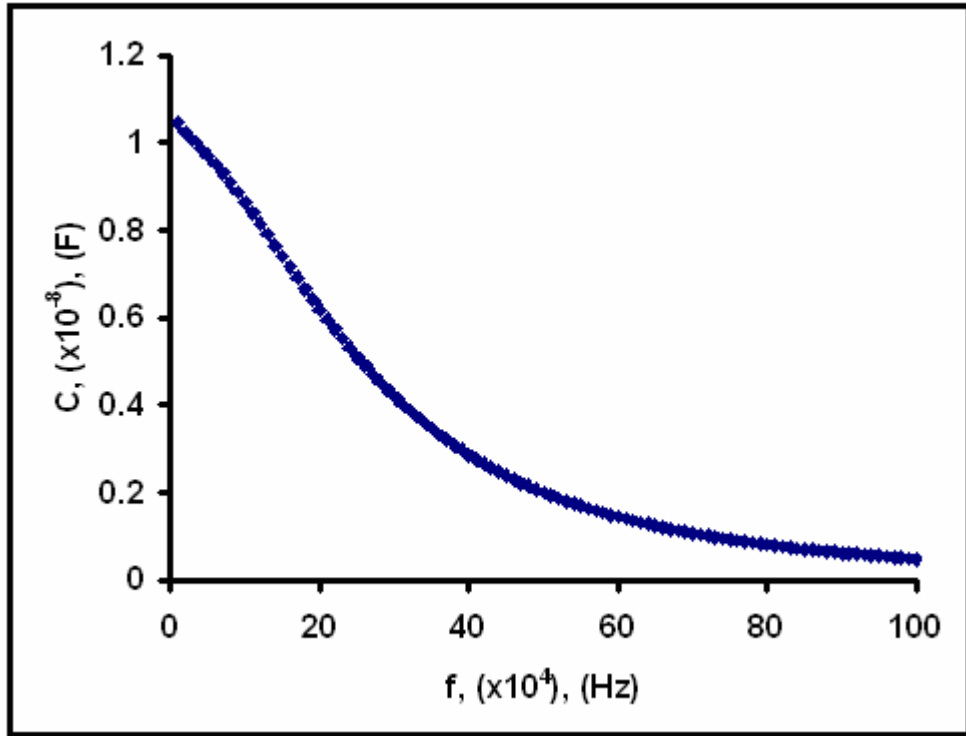
~ 0–2 V arasında akım ve gerilim arasındaki ilişki doğrusaldır. Bu nedenle, iletkenlik değeri Denklem (5.8.1)’den  $2.87 \times 10^{-14} \text{ S m}^{-1}$  olarak elde edilmiştir.

Akımın exponansiyel olarak arttığı bölgedeki  $\ln J$ 'nin  $V^{1/2}$  arasındaki ilişki Şekil 5.10.2’de verilmiştir. Bu grafik yardımıyla ve Denklem (5.8.2) kullanılarak  $\beta_{deneyisel}$  değeri hesaplanmış ve Tablo 5.10.1’de verilmiştir.



Şekil 5.10.2: Kaliks[8]asit/Kaliks[4]asit LB filmine ait  $\ln J$ 'nin  $V^{1/2}$ 'ye göre değişimi

$\beta_{teorik}$  değerinin hesaplanması için, Şekil 5.10.3'de verilen kapasitans-frekans grafiği yardımıyla  $\epsilon_r$  değeri 2.8 bulunmuştur. Denklem (3.4.2) ve (3.4.4) kullanılarak  $\beta_{teorik}$  değerleri hesaplanmış ve Tablo 5.10.1'de verilmiştir.



Şekil 5.10.3: Kapasitans-frekans değişim grafiği

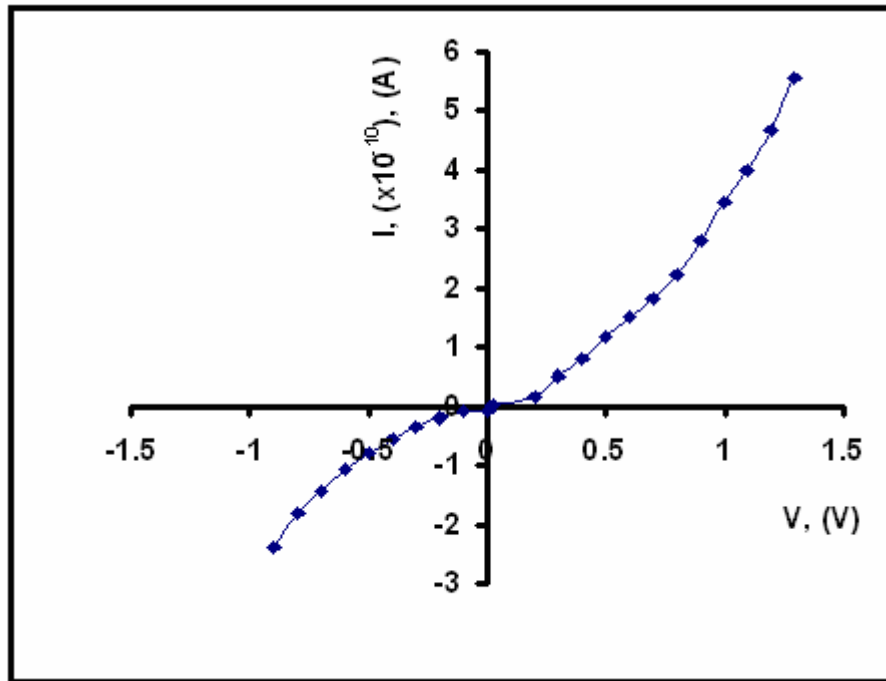
Bulunan bu değerler Tablo 5.10.1’de özetlenmiş ve Kaliks[8]asit/Kaliks[4]asit LB filmi de Schottky mekanizması göstermiştir. Bu filme ait bariyer yüksekliği de 0.97 eV olarak bulunmuştur.

Tablo 5.10.1: Kaliks[8]asit/Kaliks[4]asit LB filmine ait  $\beta$  değerleri

Kullanılan Film	Tabaka Sayısı	$\beta_{teorik}$ ( $eVm^{1/2}V^{-1/2}$ )	$\beta_{deneysel}$ ( $eVm^{1/2}V^{-1/2}$ )
Kaliks[8]asit / Kaliks[4]asit ÇMT tipi LB film	21	$\beta_{PF}= 4.52 \times 10^{-5}$ $\beta_{SC}= 2.26 \times 10^{-5}$	$2.49 \times 10^{-5}$

### 5.11 Kaliks[8]asit/Kaliks[4]amin-2 LB İnce Filmlerinin Elektrik Özellikleri

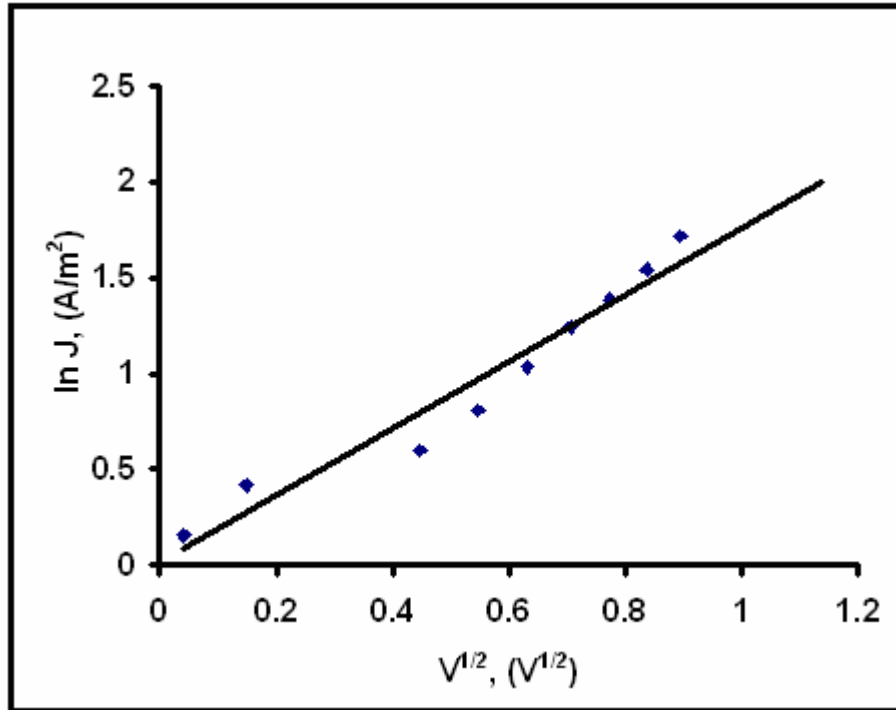
Kaliks[8]asit ve Kaliks[4]amin-2 maddeleri kullanılarak ÇMT tipi LB filmi hazırlandı ve elektrik ölçümleri alındı. I-V grafiği Şekil 5.11.1’de verilmiştir.



Şekil 5.11.1: Kaliks[8]asit / Kaliks[4]amin-2 LB filmine ait akım-gerilim grafiği

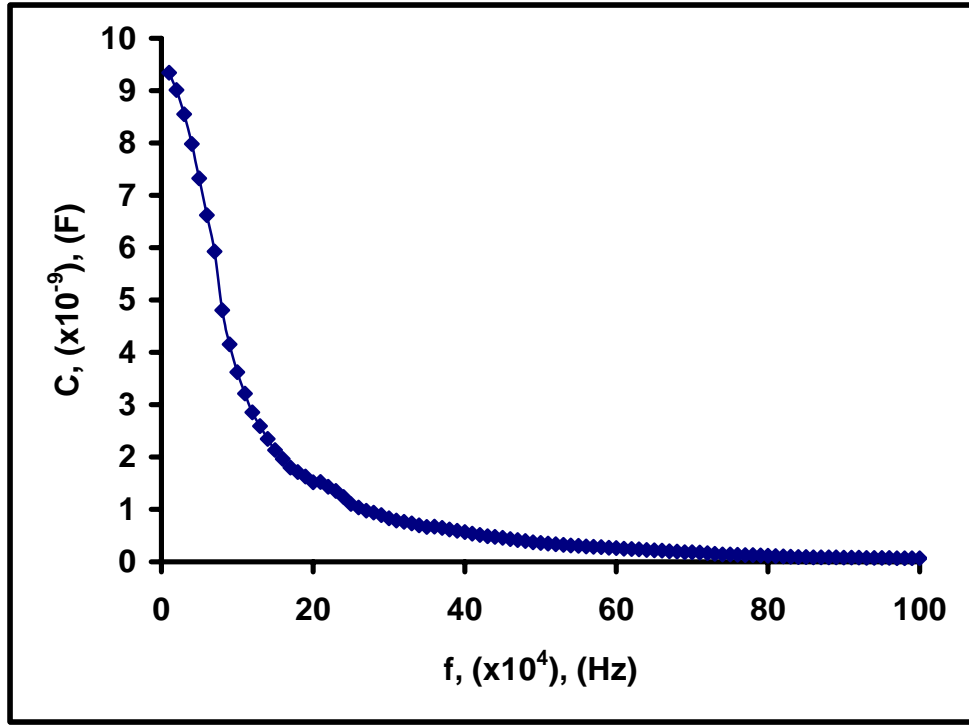
Grafik incelendiğinde diğer akım gerilim ölçümlerine benzememektedir. Gerilim artarken akım da birden exponansiyel olarak artmaktadır. Grafiğin exponansiyel kısmının iletkenlik değeri  $11.5 \times 10^{-7} \text{ S m}^{-1}$  olarak hesaplandı.

Bunun nedeninin Kaliks[4]amin-2 maddesinin içerisindeki  $\text{Br}^-$  iyonunun bulunması gösterilebilir. Şekil 5.11.2'deki  $\ln J - V^{1/2}$  değişim grafiği gösterilmiş ve  $\beta_{deneyse}$  değeri hesaplanarak Tablo 5.11.1'de verilmiştir.



Şekil 5.11.2: Kaliks[8]asit / Kaliks[4]amin-2 LB filmine ait  $\ln J$ 'nin  $V^{1/2}$ 'ye göre değişimi

C-f ölçümü alınarak Şekil 5.11.3'de verilmiştir.  $\epsilon_r$  değeri Denklem (5.8.3) yardımıyla 3.03 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 5.11.3: Kapasitans-frekans değişim grafiği

Denklem (3.4.2) ve (3.4.4) kullanılarak elde edilen  $\beta$  değerleri Tablo 5.11.1'de verilmiştir. Tablo 5.10.1'deki veriler incelendiğinde Kaliks[8]asit/Kaliks[4]amin-2 LB filminin iletim mekanizmasının da Schottky mekanizmasına uyum sağladığı görülmektedir. Bu LB filme ait bariyer yükseklik değeri de 0.65 eV olarak hesaplanmıştır.

Tablo 5.11.1: Kaliks[8]asit / Kaliks[4]amin-2 LB filmine ait  $\beta$  değerleri

Kullanılan Film	Tabaka Sayısı	$\beta_{teorik}$ ( $eVm^{1/2}V^{-1/2}$ )	$\beta_{deneysel}$ ( $eVm^{1/2}V^{-1/2}$ )
Kaliks[8]asit / Kaliks[4]amin-2 ÇMT tipi LB film	21	$\beta_{PF}= 4.36 \times 10^{-5}$ $\beta_{SC}= 2.18 \times 10^{-5}$	$1.55 \times 10^{-5}$

## 6. SONUÇ VE TARTIŞMA

Kalikseren organik maddeleri bu çalışmada LB ince film maddeleri olarak seçilmiştir. İlk olarak LB ince film üretimi için kullanılan maddeleri kloroform çözücüsü yardımıyla belli konsantrasyon oranlarında çözeltiler hazırlanmıştır. Kalikseren maddelerinden hazırlanan çözeltiler, çift vagonlu LB teknesine, izoterm grafiği elde etmek için su yüzeyine serpidi. Moleküllerin su yüzeyindeki davranışlarının incelendiği izoterm grafiğinden kalikseren maddeleri için katı faz aralığı  $\sim 20 - 25 \text{ mN m}^{-1}$  yüzey basınç değerleri arasında olduğu bulunmuştur. Kalikseren maddelerine ait film üretimi  $22.5 \text{ mN m}^{-1}$  yüzey basınç değerinde gerçekleştirilmiştir. Kaliks[8]asit maddesi tek fazlı geçiş göstermesine rağmen, Kaliks[4]asit maddesi iki faz geçişi göstermiştir. Ayrıca Kaliks[8]asit, Kaliks[4]amin-1 ve Kaliks[4]amin-2 maddelerinde dağılma gözlenmiş, fakat Kaliks[4]asit maddesinde dağılma gözlenmemiştir.

Cam yüzey üzerine transfer edilen ince filmler, UV-görünür spektroskopisiyle karakterize edilmişlerdir. Kaliks[8]asit ve Kaliks[4]amin-1 maddeleri ile cam yüzey üzerine kaplanan LB ince filmlerin karakterizasyonu için kullanılan UV-görünür spektroskopisi üretilen LB filmlerin düzenli bir şekilde transfer edilebileceğini göstermiştir. Tabaka sayısına bağlı soğurma şiddetinin incelenmesi sonucunda, Kaliks[8]asit ve Kaliks[4]amin-1 maddesi için 330 nm ve 550 nm'de doğrusal bir ilişki olduğunu göstermiştir. Bu durum Kaliks[8]asit ve Kaliks[4]amin-1 maddesi ile üretilen LB ince filmleri üretimi esnasında her tabakanın düzenli ve birbirleriyle özdeş olarak transfer edildiği ve çok katlı LB filmlerin üretilebileceğini göstermektedir. LB filmlerine ait UV-görünür spektrumları, çözelti spektrumlarından biraz farklılık göstermiştir. Bu kaymaların çözelti etkisinden olabileceği düşünülmektedir.

Cam yüzey üzerine alt elektrot olarak yarısı kaplanmış olan alüminyum katı yüzeyine Y-tipinde ve Çok Maddeli Transfer (ÇMT) şeklinde ince tabakalar halinde simetrik ve simetrik olmayan LB ince filmleri üretilmiştir. Üretimden sonra üst elektrot eklenmesiyle Metal/LB film/metal yapısı hazırlanmış ve bu filmlerin elektrik ölçümleri alınmıştır.

Kaliks[8]asit LB ince film maddesi 9, 15, 21 tabakalı olarak Y-tipinde üretilmiş ve iletkenlik, bariyer yüksekliği ve dielektrik sabiti bulunmuştur. Bu tez kapsamında kullanılan Kaliks[8]asit maddesinin iletkenlik değerleri,  $3.37 \times 10^{-14} \text{ S m}^{-1}$  ile  $7.87 \times 10^{-13} \text{ S m}^{-1}$  arasında değişmektedir. Malzemenin iletim mekanizmasının Schottky iletim mekanizmasına uyum sağladığı gözlenmiştir. Hesaplanan bariyer yükseklikleri ise 0.98 eV ve 1.07 eV aralığındadır. Tabaka sayısı arttıkça bariyer yüksekliklerinin arttığı görülmüştür. Malzemenin dielektrik sabiti ise 3.53 olarak bulunmuştur.

Kaliks[8]asit/Kaliks[4]amin-1 LB filmi 21 tabaka ÇMT tipinde üretilmiş ve düşük voltaj değerlerinde iletkenlik değeri  $2.8 \times 10^{-14} \text{ S m}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. Malzemenin dielektrik sabiti ise 5.5 olarak hesaplanmış olup, Kaliks[8]asit'e göre daha fazladır. İletim mekanizmasının Schottky mekanizması şeklinde olduğu gözlemlenmiş ve bariyer yüksekliği 0.97 eV bulunmuştur.

Kaliks[8]asit/Kaliks[4]asit LB filmi 21 tabaka ÇMT tipinde üretilmiştir. Bu filme ait iletkenlik değeri  $0 \text{ V} < \sigma < 2 \text{ V}$  voltaj değerleri arasında  $2.87 \times 10^{-14} \text{ S m}^{-1}$  olarak bulunmuştur. ÇMT tipi LB filmine ait dielektrik sabiti 2.8 olarak hesaplanmıştır. Bu tip LB filminde diğerlerinde olduğu gibi Schottky mekanizmasına uyum gösterdiği ve bariyer yüksekliğinin 0.97 eV olduğu anlaşılmıştır.

Benzer şekilde Kaliks[8]asit/Kaliks[4]amin-2 LB filmi 21 tabaka ÇMT tipinde üretilmiştir. Bu LB filmine ait iletkenlik değeri  $11.5 \times 10^{-7} \text{ S m}^{-1}$  olarak hesaplanmış ve diğer LB filmleriyle kıyaslandığında, iletkenliğinin daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Üretilen malzemeye ait dielektrik sabiti, 3.03 olarak bulunmuş olup, Schottky iletim mekanizması daha baskındır. Bariyer yüksekliği 0.65 eV olarak hesaplanmış ve diğer malzemelerden küçük bir değere sahip olduğu gözlemlenmiştir.

Bu tez kapsamında yapılan çalışma sonucunda sentezlenmiş olan kaliksereen maddeleri su yüzeyi üzerinde düzenli bir tabaka oluşturmakta ve katı yüzeye ince tabakalar şeklinde transfer olabilmektedir. Bu maddeler kullanılarak simetrik ve

simetrik olmayan yapıda LB ince film üretimleri mümkündür. Elektrik özelliklerinde ise bu maddelerin iletim mekanizmasının Schottky mekanizmasına uyduğu bulunmuş ve elektrik özelliklerine ait parametreler hesaplanmıştır. Bariyer yüksekliklerinin  $0.97 \text{ eV} < \phi_s < 1.07 \text{ eV}$  değerleri arasında değiştiği gözlemlenmiştir.

Gelecek çalışma olarak, bu LB film maddeleri kullanılarak organik tabakalar arasına CdS, ZnS vb. gibi yarıiletken özellik gösteren nanoparçacıkların eklenmesi hedeflenmiş ve elektrik özellikleri incelenecektir.



## 7. KAYNAKÇA

- [1] Çapan, R., "Langmuir-Blodgett (LB) İnce Film Tekniği ve Uygulama Alanları", TFD 17. Fizik Kongresi, TFD 17 Özetler kitapçığı, Alanya, (1998), 83.
- [2] Çapan, İ., "Organik ince filmlerin Langmuir-Blodgett (LB) ince film tekniği ile üretilmesi", Yüksek Lisans Tezi, Fizik Bölümü, Balıkesir Üniversitesi, (2003).
- [3] Çapan, R., Langmuir-Blodgett İnce Film Teknolojisi, *Fizik Dergisi (Türk Fizik Vakfı Yayınları)*, 16, 2001.
- [4] Blodgett, K. B. J., *AM.Chem. Soc.*, 57, (1935), 1007.
- [5] Alp İ., "Langmuir-Blodgett (LB) ince filmlerin pyroelektrik özelliklerinin incelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Fizik Bölümü, Balıkesir Üniversitesi, (2004).
- [6] Evyapan, M., "Organik gaz sensör maddelerinin Langmuir-Blodgett ince film tekniği ile incelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Fizik Bölümü, Balıkesir Üniversitesi, (2005).
- [7] Erokhin, V., Raviele, G., Glatz-Reichenbach, J., Narizzano, R., Stagni, S., Nicolini, C., " High-value organic capacitor", *Materials Science and Engineering C*, 900, (2002).
- [8] Nabok, A. V., Hassan, A. K., Ray, A. K., "Condensation of organic vapours within nanoporous calixarene thin films", *J. Mter. Chem.*, (2000), 189-194.
- [9] Roberts, G. G., Langmuir-Blodgett Films, Plenum Press, New York, (1990).
- [10] Metzger, R. M., Xu, T., Peterson, I. R., "Electrical Rectification by a Monolayer of Hexadecylqu-inolinium Tricyanoquinodimethanide Measured between Macroscopic Gold Electrodes", *J. Phys. Chem. B*, (2001), 105, 7280-7290.
- [11] Taylor, D. M., Mahboubian-Jones, M. G. B., "The electrical properties of synthetic phospholipid Langmuir-Blodgett films", *Thin Solid Films*, 87, 167-179, (1982).
- [12] Tredgold, R. H., Winter, C. S., "Tunnelling currents in Langmuir-Blodgett monolayers of stearic acid", *J. Phys. D*, 14, L185-L188, (1981).
- [13] [www.aof.edu.tr/kitap/ioltp/2279/unite06.pdf](http://www.aof.edu.tr/kitap/ioltp/2279/unite06.pdf).
- [14] Durlu, T. N. Katıhal fiziğine giriş, Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, (1996).

- [15] Çolakoğlu, K., Serway Fen ve Mühendislik için Fizik, Ankara, Palme Yayıncılık, (1996).
- [16] Pauab, B., Semiconductor Optoelectronic Devices, University of Michigan, Ann Arbor, (1995).
- [17] Jasprit, S., Semiconductor Optoelectronics Physics and Technology, University of Michigan, (1995).
- [18] <http://www.geocities.com/bioelectrochemistry/schottky.htm>, (Spring 2002).
- [19] Harrel, W. R., Frey, J., "Observation of Poole-Frenkel effect saturation in SiO<sub>2</sub> and other insulating films", *Thin Solid Films*, 352, (1999), 195-204.
- [20] Raju, G., G., Dielectrics in Electrical Fields, Marcel Dekker, Inc., America, (2003).
- [21] Petty, M.C., Electrical Phenomena, Langmuir-Blodgett films, Cambridge University Press, Cambridge, (1996).
- [22] Nagaraj, N., Reddy Subba, Ch. V., Sharma, A. K., Rao Narasimha, V. V. R., "DC conduction mechanism in polyvinyl alcohol films doped with potassium thiocyanate", *Journal of Power Sources*, 112, (2002), 326-330.
- [23] Gutsche, C. D., Calixarenes, The Royal Soc. Of Chem., Cambridge, (1989).
- [24] [http://members.lycos.co.uk/serkandelibas//makrosiklik\\_bilesenler.html](http://members.lycos.co.uk/serkandelibas//makrosiklik_bilesenler.html).
- [25] <http://www2.itu.edu.tr/~akkurtb/dersler/makro/ders7.htm>.
- [26] Başaran, İ., "Calixarenes Sentezi", Lisans Tezi, Kimya Bölümü, Balıkesir Üniversitesi, (1998).
- [27] [http://papyrus.ankara.edu.tr/tez/FenBilimleri/Doktora\\_Tezleri/2004/FD2004\\_63](http://papyrus.ankara.edu.tr/tez/FenBilimleri/Doktora_Tezleri/2004/FD2004_63).
- [28] Lukasiewicz, J., Hara, M., Nakamura, C., Miyake, J., Wrobel, D., Frackowiak, D., *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 138, 235, (2001).
- [29] Gutsche, C. D., "Calixarenes", Monographs in Supromolecular Chemistry Royal Society of Chemistry, London, (1989).
- [30] Aouni, F., Rouis, A., Ben Ouda, H., Mlika, R., Dridi, C., Lamatine, R., "Electrical characterisation of calixarene-sensitive spin-coated layers", *Materials Science and Engineering C*, 24, (2004), 491-495.

- [31] Richardson, T. H., Brook, R. A., Davis, F., Hunter, C. A., "The NO<sub>2</sub> gas sensing properties of calixarene/porphyrin mixed LB films", *Colloids and Surfaces A: Physicochem.Eng. Aspects*, 284-285, (2006), 320-325.
- [32] Cao, Z., Zheng, Y., Gong, F., Long, S., Chen, P., He, X., "Recognition of alkyl ketone molecules based on thickness shear-mode acoustic sensors with calixarene derivatives", *Microchemical Journal*, 86, (2007), 71-79.
- [33] Tarımcı, Ç., Sarı, H., Vakum Tekniği, Ankara, (2006).
- [34] Chaabane Ben, R., Gamoudi, M., Remaki, B., Guillaud, G., El Beqqali, O., "Investigation of electrical properties of the metal-calixarene-semiconductor structures", *Thin Solid Films*, 296, (1997), 148-151.
- [35] Ram, M. K., Annapoorni, S., Malhotra, B. D., "Electrical Properties of Metal/Langmuir-Blodgett Layer/Semiconductive Devices", *Journal of Applied Polymer Science*, 60, 407-411, (1996).
- [36] Feng, Y., Li, D., Wang, Y., Evans, D-G, Duan, X., " Synthesis and characterization of a UV absorbent-intercalated Zn-Al layered double hydroxide", *Polymer Degradation and Stability* 91, (2006), 789-794.
- [37] Açıkbaş, Y., "1,3-bis-(4-imino-3-hidroksi-benzoikasit)ından Maddesinin Langmuir-Blodgett İnce Film Özelliklerinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Fizik Bölümü, Balıkesir Üniversitesi, (2006).
- [38] Çapan, R., Evyapan, M., Namlı, H., Turhan, O., and Stanciu, G. A., "Characterization of Novel 1,3-Bis(p-iminobenzoic acid)indane Langmuir-Blodgett Film for organic Vapor Sensing", *J. Nanosci. Nanotech.*, X., 1-5, (2005).
- [39] Ferreira, M., Constantino, C. J. L., Olivati, C. A., et al., "Langmuir and Langmuir-Blodgett (LB) films of poly[(2-methoxy,5-n-octadecyl)-p-phenylenevinylene] (OC<sub>1</sub>OC<sub>18</sub>-PPV) ", *Polymer*, 46, (2005), 5140-5148.
- [40] Schwartz, H., Mazor, R., Khodorkovsky, V., Shapiro, L., Klug, J. T., Kovalev, E., Meshulam, G., Berkovic, G., Kotler, Z., and Efrima, S., "Langmuir and Langmuir-Blodgett Films of NLO Active 2-(p-N-Alkyl-N-methylamino)benzylidione- $\pi$ /A Curves, UV-Vis spectra, and SHG Behavior", *J. Phys. Chem. B*, (2001), 105, 5914-5921.
- [41] Haliza Abd. Majid, W., Pyroelectric Activity in Cyclic and Linear Polysilozane Langmuir-Blodgett Films, PhD. Thesis, Department of Physics, University of Sheffield, (1994).
- [42] Çapan, R., Ray, A. K., Hassan, A. K., and Davis, F., "Room temperature conduction characteristics of Calix[4]acid/amine alternate layer Langmuir-Blodgett films", *CCECE/CCGEI*, Saskatoon, (2005).

- [43] Katz, A. (Berkeley, CA), Iglesia, E. (Moraga, CA), Notestein, Justin M. (Berkeley, CA), "Immobilized calixarenes and related compounds and process for their production", 10/394,904, (2003).
- [44] Rudkevich, Dmitry M., "Methods, systems, and uses for calixarenes", *United States Patent And Trademark Office Pre-Grant Publication*, (2005).
- [45] Nabok, A. V., Iwantono, B., Hassan, A. K., Ray, A. K., Wilkop, T., *Materials Science and Engineering C*, 22, 355-358, (2002).
- [46] Geddes, N. J., Sambles, J. R., Parker, W. G., Couch, N. R., and Jarvis, D. J., "Electrical characterisation of M/I/M structures incorporating thin layers of 22-tricosenoic acid deposited on noble metal base electrodes", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 23, (1990), 95.
- [47] Karapınar, M., "Tek Vagonlu Langmuir Teknesinin Bilgisayar Destekli Olarak Geliştirilmesi", Yüksek Lisans Tezi, Fizik Bölümü, Balıkesir Üniversitesi, (2004).

**EK A**

NanoTR-III Konferansı  
11-14 Haziran 2007, Bilkent Üniversitesi  
Ankara, Türkiye

**The Electrical Properties of Nano Organic Thin Films**

Z.Özbek<sup>1</sup>, R. Çapan<sup>1</sup>, H. Sarı<sup>2</sup>, T.Uzunoğlu<sup>2</sup> and F.Davis<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Balikesir University, Science Faculty, Physics Department, 10100 Balikesir TURKEY

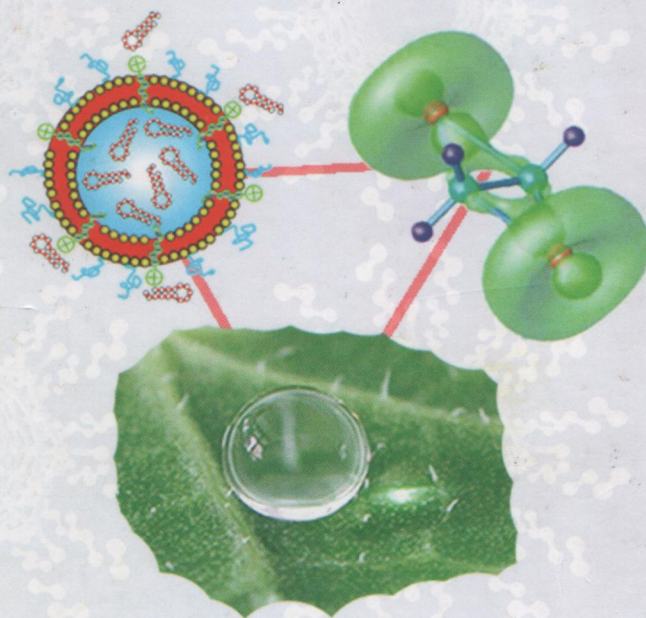
<sup>2</sup>Ankara University, Faculty of Engineering, Department of Engineering Physics, 06100 Ankara TURKEY

<sup>3</sup>Institute of Bioscience and Technology, Cranfield University at Silsoe, Cranfield Centre for Analytical Science  
Silsoe, Cranfield MK45 4DT, UK

**Abstract**— We studied the electrical properties of organic Langmuir-Blodgett thin films using calixarene molecule in the nanoscale. Our results showed that this material can be used as an organic thin film material and the I-V measurements indicated that Schottky conduction mechanism is observed for this LB films.

# NanoTR-III

## PROCEEDINGS



**NANOSCIENCE  
NANOTECHNOLOGY  
NANOBIOTECHNOLOGY  
NANOMEDICINE  
CONFERENCE**

**11-14 June 2007  
Bilkent University  
Ankara, Turkey**

[www.nanotr.org.tr](http://www.nanotr.org.tr)

## The Electrical Properties of Nano Organic Thin Films

Z.Özbek<sup>1</sup>, R. Çapan<sup>1</sup>, H. Sari<sup>2</sup>, T. Uzunoglu<sup>2</sup> and F. Davis<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Balikesir University, Science Faculty, Physics Department, 10100 Balikesir TURKEY

<sup>2</sup>Ankara University, Engineer Faculty, Physics Engineer Department, 06100 Ankara TURKEY

<sup>3</sup>Institute of Bioscience and Technology, Cranfield University at Silsoe, Cranfield Centre for Analytical Science Silsoe, Cranfield MK45 4DT, UK

**Abstract**— We studied the electrical properties of organic Langmuir-Blodgett thin films using calixarene molecule in the nanoscale. Our results showed that this material can be used as an organic thin film material and the I-V measurements indicated that Schottky conduction mechanism is observed for this LB films.

In recent years, calix[n]arene derivatives are extensively studied for their possible applications as a sensor because these materials are highly selective molecular receptors for various metal ions and organic compounds for separation and analyses applications [1].

The Langmuir-Blodgett (LB) thin film deposition technique allows us to produce ultra-thin films using organic materials. In this technique, a floating monolayer at the air/water interface can be transferred onto a substrate, which is raised and dipped through the monolayer. This technique is a suitable method for the fabrication of symmetric or asymmetric organic thin film devices [2]. These films have several applications in physics, chemistry, biology and molecular electronic [3-4-5].

It has also attracted considerable interest in the fabrication of electrical and electronic devices, e.g. metal-insulator-metal (MIM) structure because of the precise controlled thickness and molecular architecture of the device [6]. A polar aluminum surface was used for the investigation of the electrical transport mechanism through LB films [7].

The chemical structure of the material used in this work is shown in Fig. 1(a) and Y-type LB film structure is given in Figure 1(b). Calix[8]acid material was dissolved in chloroform using 0.25 mg ml<sup>-1</sup> concentration ratio. This solution was spread onto the pure water surface with a 50 µl syringe to take

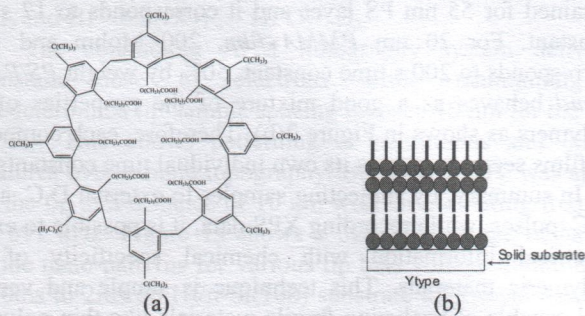


Figure 1: (a) Chemical structure of Calix[8]acid, (b) Y-type LB film

an isotherm graph which gives the surface pressure value as a function of surface area. Y-type LB film was prepared using a computer-controlled NIMA 622 type alternate layer Langmuir-Blodgett through. An Edward E306A evaporation system was employed to prepare a 50 nm thick aluminized glass microscope slide. After the preparation of the bottom contact, 21 layers of calix[8]acid molecules were transferred to create a Y-type LB film structure. 50 nm top electrode was evaporated to fabricate MIM structure.

The electrical properties of this sample were investigated by measuring the room temperature I-V characteristics shown in Figure 2. Using these graphs, the Ohmic part of the

conductivity at the low voltage values was calculated to be  $2.36 \times 10^{-13} \text{ S m}^{-1}$ .

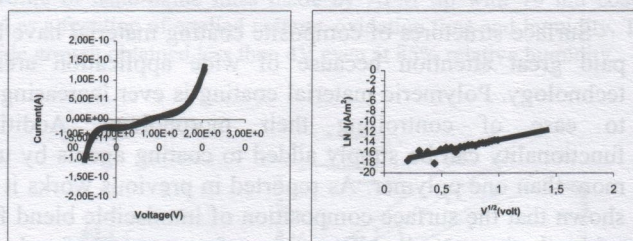


Figure 2: a) I-V b)  $\ln J-V^{1/2}$  characteristic of Al/LB films/Al Structure

The Schottky mechanism arises from the injection of carriers from the electrodes over the potential barrier formed at the insulator-metal interface. The relationship between current and applied voltage can be described by [8]:

$$I = AST^2 \exp\left(-\frac{\phi_s}{kT}\right) \exp\left(\frac{\beta_s V^{1/2}}{kTd^{1/2}}\right) \quad (1)$$

where A is the Richardson constant, S is the electrode area,  $\phi_s$  is the Schottky barrier height at the injecting electrode interface, and  $\beta_s$  is Schottky coefficient given by:

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

where  $\epsilon_r$  is the dielectric constant of the film,  $\epsilon_0$  is permittivity of free space, d is the film thickness. In order to determine the barrier height, ( $\phi_s$ ), of alternate layer LB film, the value of  $I_0$  must be known. The potential barrier can be described as [9]:

$$\phi_s = \frac{kT \ln\left(\frac{AT^2}{I_0 S}\right)}{e} \quad (3)$$

By analyzing I-V curve and assuming Schottky conduction mechanism the barrier height was found to be as 1.07 eV for metal/LB film/metal system.

\*Corresponding author: zikriyeozbek@hotmail.com

[1] Aouni, A. Rouis, H. Ben Ouada, R. Mlika, C. Dridi and R. Lamartine, Materials Science and Engineering: C, 24 (2004) 491-495

[2] Petty, M. C., Langmuir-Blodgett Films: An Introduction. ISBN 0 521 41396 6 (1996).

[3] A.K.Hassan, A.K.Ray, A.V.Nabok, T.Wilkop, Applied Surface Science 182 (2001) 49

[4] J.D.Faull, V.K.Gupta, Thin Solid Films 440 (2003) 129

[5] K.Nakano, S.Tanaka, M.takagi, Bunseki Kagaku 51 (2002) 409

[6] R.Capan, T.H.Richardson, D.Lacey Thin Solid Films 468(2004) 262-267

[7] A.V.Nabok, B.Iwantono, A.K.Hassan, A.K.Ray, T.Wilkop Materials Science and Engineering C 22(2002) 355-358

[8] M.D.Stamate, Appl.Surf.Sci. 205 (2005) 353.

[9] D.Q.Yang, Y.Sun, R.F.Wang, Y.Guo, Thin Solid Films 385 (2001) 239