

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



**BENZOİK ASİT TÜREVİ LANGMUIR-BLODGETT İNCE
FİLMLEİN ELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GÖNÜL YILDIRIM

BALIKESİR, HAZİRAN - 2014

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



**BENZOİK ASİT TÜREVİ LANGMUIR-BLODGETT İNCE
FİLMLEİN ELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GÖNÜL YILDIRIM

BALIKESİR, HAZİRAN - 2014

KABUL VE ONAY SAYFASI

GÖNÜL YILDIRIM tarafından hazırlanan “**BENZOİK ASİT TÜREVİ LANGMUIR-BLODGETT İNCE FİLMLEİN ELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 04.06.2014 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

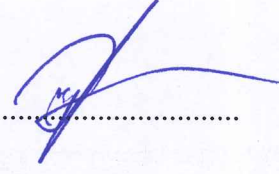
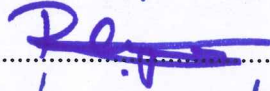
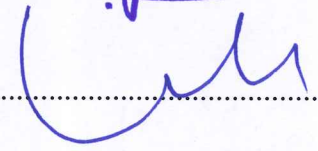
Jüri Üyeleri

İmza

Danışman
Yrd. Doç. Dr. Tayfun UZUNOĞLU

Üye
Prof. Dr. Rifat ÇAPAN

Üye
Doç. Dr. Hüseyin KÜÇÜKÖZER


.....

.....

.....

Jüri üyeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tez BAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Prof. Dr. Cihan ÖZGÜR

.....

Bu tez alışması BAP tarafından 2012/58 nolu proje ile desteklenmiştir.

ÖZET

**BENZOİK ASİT TÜREVİ LANGMUIR-BLODGETT İNCE FİMLERİN
ELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
GÖNÜL YILDIRIM
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI**

(TEZ DANIŞMANI: YRD. DOÇ. DR. TAYFUN UZUNOĞLU)

BALIKESİR, HAZİRAN - 2014

Bu çalışmada, p-hidrazinobenzoik asit ve p-aminobenzoik asit organik molekülleri Langmuir-Blodgett (LB) ince film üretim tekniği kullanılarak Ultraviyole-görünür bölge spektroskopisi ve elektrik özellikleri incelendi. Katı yüzey olarak cam altaşlar kullanıldı ve su yüzeyi üzerinde yüzen organik moleküllerin altaş üzerine transfer edilmesiyle LB ince filmleri Y-tipinde üretildi. UV-görünür bölge spektroskopisi kullanılarak değişik tabakalarda üretilen LB ince filmlerin üretilebilirlikleri kontrol edildi. Metal/LB film/metal şeklinde üretilen filmlerin elektrik özellikleri oda sıcaklığında I-V ve C-f ölçümleri alınarak incelendi ve filmlerin iletim mekanizması hakkında öneride bulunuldu.

ANAHTAR KELİMELER: Langmuir-Blodgett ince film, p-Hidrazinobenzoik asit, p-Aminobenzoik asit, Ultraviyole-görünür bölge spektroskopisi, elektrik özellikler

ABSTRACT

THE INVESTIGATION OF ELECTRIC PROPERTIES OF BENZOIC ACID DERIVATIVE LANGMUIR-BLODGETT THIN FILMS

MSC THESIS

GONUL YILDIRIM

BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

PHYSICS

(SUPERVISOR: ASSIST. PROF. DR. TAYFUN UZUNOĞLU)

BALIKESİR, JUNE 2014

In this work, p-hydrazinobenzoic acid and p-aminobenzoic acid organic molecules using Langmuir-Blodgett (LB) thin film production technique and Ultraviyolelet-visible region spectroscopy and electric properties were investigated. Glass substrate was used as solid substrate and Y-type LB thin films which are transferred onto substrate of organic molecules on to the water surface was fabricated. In different layers of produced LB thin films producibility were checked using UV-visible spectroscopy. As Metal/LB film/Metal of produced the LB films electrical properties by measuring I-V and C-f measurements at the room temperature and films suggestion was made about the transmission mechanism.

KEYWORDS: Langmuir-Blodgett (LB) thin film, p-Hydrazinobenzoic acid, p-Aminobenzoic acid, Ultraviyolelet-visible region spectroscopy, electric properties

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ	v
TABLO LİSTESİ	vii
SEMBOL LİSTESİ	viii
ÖNSÖZ	x
1. GİRİŞ	1
2. LANGMUIR-BLODGETT İNCE FİLM TEKNİĞİ	3
2.1 Langmuir-Blodgett İnce Film Tekniğinin Tarihçesi.....	3
2.2 Langmuir-Blodgett İnce Film Maddeleri.....	7
2.3 Langmuir-Blodgett İnce Film Teknesi.....	8
2.3.1 Tek vagonlu Langmuir-Blodgett Teknesi.....	9
2.3.2 Çift vagonlu Langmuir-Blodgett teknesi.....	10
2.4 Organik Maddelerin Su Yüzeyindeki Davranışları.....	11
2.4.1 Yüzey Basıncının Ölçülmesi.....	11
2.4.2 Yüzey Basınç-Alan (İzoterm) Grafiği.....	13
2.5 Langmuir-Blodgett İnce Film Üretimi.....	16
2.5.1 Tek Katlı Langmuir-Blodgett İnce Filmleri.....	17
2.5.2 Çok Katlı Langmuir-Blodgett İnce Filmleri.....	19
2.6 Çevre Koşullarının Langmuir-Blodgett Oluşumuna Etkileri.....	21
2.7 Altfaz, Altfaz Haznesi ve Alttaşın Taşınması Gereken Özellikler.....	21
2.7.1 Altfaz.....	21
2.7.2 Altfaz Haznesi.....	22
2.7.3 Alttaş.....	22
2.8 Langmuir-Blodgett İnce Film Tekniğinin Avantajları.....	23
2.9 UV-Görünür Spektroskopisi.....	24
2.10 LB İnce Filmlerin Elektrik Özellikleri ve Uygulamaları.....	25
2.11 Katı Maddelerin Elektrik İletkenlikleri.....	27

2.12 Poole-Frenkel Etkisi.....	31
2.13 Schottky Etkisi	32
2.14 Akım-Voltaj Ölçümü	34
2.15 Sığa-Frekans Ölçümü.....	35
2.16 Termal Buharlaştırma Sistemi.....	35
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	37
3.1 Organik LB İnce Film Maddesinin Üretimi.....	37
3.2 Çözelti Hazırlama	38
3.3 LB Teknesinin Temizlenmesi	39
3.4 Alttaşların Hazırlanması	40
3.5 Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi	41
3.6 Vakum Sisteminde Alt ve Üst Elektrot Büyütülmesi	41
3.6.1 Alt Elektrotun Büyütülmesi	42
3.6.2 Üst Elektrotun Büyütülmesi	43
3.7 Elektrik Ölçümleri	44
4. DENEYSEL BÖLÜM	45
4.1 p-hidrazinobenzoik Asit	45
4.2 p-aminobenzoik Asit.....	46
4.3 İzoterm Grafiklerinin Elde Edilmesi.....	47
4.3.1 PHBA Molekülünün İzoterm Grafiği	47
4.3.2 PABA Molekülünün İzoterm Grafiği	48
4.4 Film Transfer İşlemi	49
4.4.1 PHBA Molekülünün Cam Yüzey Üzerine Transferi	49
4.4.2 PABA Molekülünün Cam Yüzey Üzerine Transferi	51
4.5 UV-Görünür Spektroskopisi Sonuçları	51
4.5.1 PHBA Molekülünün UV- görünür Sonuçları	52
4.5.2 PABA Molekülünün UV-görünür Sonuçları	54
4.6 PHBA LB İnce Filmlerinin Elektrik Özellikleri	56
4.7 PABA LB İnce Filmlerinin Elektrik Özellikleri	57
5. SONUÇ VE TARTIŞMA.....	62
6. KAYNAKLAR	64

ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1: Benjamin Franklin	4
Şekil 2.2: a) Agnes Pockels, b) Braunschweig Teknik Üniversitesi Madalyası, c) Agnes Pockels tarafından tasarlanan tekne	5
Şekil 2.3: a) Kimya dalında Nobel ödülü almış olan Irwing Langmuir, b) Katherine Blodgett	6
Şekil 2.4: Sterik asite ait molekül yapısı	8
Şekil 2.5: Tek vagonlu LB ince film teknesi (a) genel görünümü, (b) yandan görünümü	9
Şekil 2.6: Çift vagonlu LB ince film teknesi (a) genel görünümü, (b) yandan görünümü	10
Şekil 2.7: Wilhelmy Plate tekniğinde kromatografi kağıdı	11
Şekil 2.8: Organik maddenin su yüzeyine serpilmesi ve hedef basınç değerine sıkıştırılması a) mikrolitrelik şırınga ile moleküllerin su yüzeyine serpilmesi, b) moleküllerin su yüzeyine yayılması, c) moleküllerin hedef basınç değerine kadar sıkıştırılması	14
Şekil 2.9: İdeal bir izoterm grafiği ve faz geçişleri	15
Şekil 2.10: İnce film transferi a) yukarıdan aşağıya b) aşağıdan yukarıya doğru	17
Şekil 2.11: Katı yüzeyin hareketi	18
Şekil 2.12: Çok katlı LB film tipleri	19
Şekil 2.13: İletim ve valans bantları	28
Şekil 2.14: Poole-Frenkel etkisi	31
Şekil 2.15: Schottky etkisi	33
Şekil 2.16: Termal buharlaştırma sistemi	36
Şekil 3.1: PHBA molekülünün açık şekli	37
Şekil 3.2: PABA molekülünün açık şekli	37
Şekil 3.3: NIMA 622 LB ince film teknesi (BAÜ)	40
Şekil 3.4: Edwards Coating System E306 Termal buharlaştırıcı sistemi	41
Şekil 3.5: Alt elektrot büyütme için kullanılan cam ve maske	42
Şekil 3.6: Alt elektrot kaplanan cam	42

Şekil 3.7: a) Yarısay Al kaplı cam üzerine transfer edilmiş LB film, b) Üst elektrot büyütülmesinde kullanılan maske, c) M/LB film/M sandviç yapısı	43
Şekil 3.8: Elektrik ölçüm sistemi	44
Şekil 4.1: PHBA molekülünün yapısı	45
Şekil 4.2: PABA molekülünün yapısı	46
Şekil 4.3: PHBA maddesine ait izoterm grafiğı	47
Şekil 4.4: PABA maddesine ait izoterm grafiğı	48
Şekil 4.5: PHBA molekülü için farklı tabakalarda LB ince film transferi	50
Şekil 4.6: PABA molekülü için farklı tabakalarda LB ince film transferi	51
Şekil 4.7: PHBA çözeltilisine ait UV-görünür spektrumu	52
Şekil 4.8: PHBA LB ince filmlerinin UV-görünür spektrumları	53
Şekil 4.9: Tabaka sayısına bağı soğurma değışimi	53
Şekil 4.10: PABA maddesine ait UV-görünür spektrumu	54
Şekil 4.11: PABA LB ince filmlerinin UV-görünür sonuçları	54
Şekil 4.12: Tabaka sayısına bağı soğurma değışimi	55
Şekil 4.13: PHBA LB filmine ait akım-gerilim grafiğı	56
Şekil 4.14: PHBA maddesine ait kapasitans-frekans değışimi	57
Şekil 4.15: PABA maddesine ait akım-voltaj grafiğı	58
Şekil 4.16: Akım yoğunluğunun gerilime bağı değışimi	59
Şekil 4.17: PABA molekülerine ait kapasitans-frekans grafiğı	60
Şekil 4.18: Tabaka sayısının bariyer yüksekliğı ile değışimi	61

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 3.1: PHBA ve PABA moleküllerine ait bilgiler	38
Tablo 3.2: PHBA ve PABA moleküllerinin çözeltilerinin hazırlanması	39
Tablo 4.1: PHBA maddesine ait iletkenlik değerleri	56
Tablo 4.2: PABA maddesine ait iletkenlik değerleri	58
Tablo 4.3: PABA molekülüne ait β değerleri	60
Tablo 4.4: PABA molekülüne ait bariyer yükseklikleri	61

SEMBOL LİSTESİ

PHBA	<i>p</i> -Hidrazinobenzoik asit
PABA	<i>p</i> -Aminobenzoik asit
τ	LB filminin alttaş üzerine transfer oranı
A_L	Su yüzeyi üzerindeki moleküllerin işgal ettiği alandaki azalma
A_S	Moleküllerin alttaş üzerinde kapladığı alan
A	Elektrot alanı
N	Tek tabaka sayısı
I_0	Gelen ışımının şiddeti
I	Çözültiden çıkan ışımının şiddeti
A	Soğurganlık
c	Çözültinin molar derişimi
ε	Molar soğuruculuk
T	Geçirgenlik
d	Tek tabaka LB filmin kalınlığı
$A(N)$	N'inci tabakadaki soğurma
A_0	Film yokken olan soğurma
b	Tabaka sayısı ile soğurma arasındaki doğrusal ilişkinin eğimi
α	Soğurma katsayısı
σ	İletkenlik
R	Direnç
V	Gerilim
e	Elektron yükü
m	Elektronun kütlesi
h	Planck sabiti
t	Yalıtkan tabakanın kalınlığı
ϕ	LB film ile metal elektrot arasındaki bariyer yüksekliği
J	Tünelleme akım yoğunluğu
T	Sıcaklık
k_B	Boltzman sabiti
ε_0	Boş uzayın elektriksel geçirgenliği

ϵ_r	Dielektrik sabiti
M^*	Richardson-Schottky sabiti
C_{LB}	LB filmin sığası
C_{Oksit}	Oksit tabakasının sığası
C_T	Toplam sığası
$E_{(l,n)}$	Elektron ve deşikler için kuantum enerji düzeyi
m_e^*	Elektron etkin kütlesi
m_h^*	Deşik etkin kütlesi

ÖNSÖZ

Yüksek lisans sürecim boyunca, beni deneyim ve bilgileriyle yönlendiren, değerli zamanını ayırıp benimle ilgilenen ve her konuda bana destek sağlayan değerli danışmanım Yrd. Doç. Dr. Tayfun UZUNOĞLU'na teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddelerin temininde bana her türlü desteği sağlayan Balıkesir Üniversitesi Kimya Bölümü'nden Prof. Dr. Hilmi NAMLI ve Yrd. Doç Dr. Sedat KARABULUT'a ve BAP Birimine teşekkür ederim. Yaptığımız çalışmalarda yardımını hiçbir zaman esirgemeyen Balıkesir Üniversitesi Fizik Bölümü'nden Prof. Dr. Rıfat ÇAPAN'a, ayrıca laboratuvar hocalarıma ve arkadaşlarıma teşekkür ederim. Ankara Üniversitesi Yarıiletken Fiziği Laboratuvarını kullanmam için yardımcı olan Ankara Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümü öğretim elemanları ve çalışanlarına, ayrıca öğrenim hayatım boyunca emeği geçen tüm hocalarıma teşekkür ederim.

Tecrübe ve bilgisini benimle paylaşmaktan çekinmeyen ve her türlü durumda yol gösteren Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi'nden Yrd. Doç. Dr. Zikriye ÖZBEK'e teşekkürlerimi sunarım. Şekil 2.5 ve Şekil 2.6'nın çiziminde emeği geçen Zonguldak Bülent Ecevit Üniversitesi'nden Arş. Gör. Serdar SPOR'a teşekkürlerimi sunarım.

Yaşamımın her anında maddi ve manevi desteğini esirgemeyen ve beni bugünlere getiren sevgili aileme teşekkür ederim.

1. GİRİŞ

Nanoteknoloji maddeyi atomik ve moleküler seviyede kontrol etme bilimidir. Nanoteknolojinin gelişmesini sağlayan buluş Tarama Tünelleme Mikroskobu' nun keşfedilmesidir. Bu mikroskop sayesinde iletken bir yüzeydeki atomların yerleri değiştirilebiliyordu. Bu gelişmeyi 1986' da karbon nanotüplerin keşfi izledi. 2000'de ABD'nin nanoteknolojiye yatırım yapması sonucu tüm Dünya' nın birçok ülkesinde nanoteknoloji araştırmaları başlamış oldu. Günümüzde ise nanoteknolojinin 3. devresindeyiz, 2020 yılı itibari ile de 4. nesil nanoteknolojik ürünlerin çıkması bekleniyor.

Nano sözcüğü, metrenin milyarda birini ifade etmek için kullanılan ölçü birimidir. Nanoteknoloji sayesinde birçok alanda maddelerin nano boyutlara indirgenip işlenebilmesi mümkün hale gelmiştir. Nanoteknoloji birçok alanı kapsayan bir bilim dalıdır. Ayrıca nanoteknolojinin fizik, kimya, biyoloji, sağlık, endüstri ve sanayi, elektronik, tekstil, genetik, malzeme mühendisliği ve ziraat gibi birçok alanda araştırmacılar tarafından çalışmaları yapılmaktadır.

Nano boyuttaki gelişmeler bu aşamadayken, Langmuir-Blodgett (LB) ince film tekniği nanometre mertebesinde simetrik veya simetrik olmayan organik ince film üretimine olanak sağlamaktadır. LB ince film tekniğinde su yüzeyinde yüzen organik moleküller, katı bir yüzeye transfer edilerek ince film üretimi gerçekleştirilir. Bu teknik ile üretilen organik ince filmler özelliklerine bağlı olarak fizik, kimya, biyoloji, elektronik ve sensör uygulamaları gibi alanlarda kullanılmaktadır. LB film tekniğinin tarihçesi, özellikleri ve LB film maddeleri Bölüm 2'de verilmiştir. LB film maddelerinin su yüzeyi üzerindeki davranışları ve katı yüzeye transfer ilkeleri de bu bölümde incelenmiştir. Ayrıca bu bölümde çevre koşullarının LB ince film oluşumuna etkileri, tekniğin avantajları ve LB ince filmlerin elektriksel özellikleri ile uygulama alanlarında yer verilmiştir. Dahası elektrik özelliklerin filmler üzerinde nasıl bir etkiye sahip olduğu açıklanmıştır. Bölüm 3'de LB tekniği kullanılarak ince filmlerin karakterizasyonu anlatıldı. Bölüm 4'de, p-hidrazinobenzoik asit ve p-aminobenzoik asit organik LB film maddeleri kullanılarak LB film tekniği ile ince

filmler üretilerek incelendi. Öncelikle moleküllere ait izoterm grafikleri elde edildi. Ardından üretilen LB ince filmlerinin transfer grafikleri verildi ve UV-görünür spektroskopisi yardımıyla filmlerin üretilebilirlikleri kontrol edildi. Metal/LB film/metal sandviç yapısında örnekler hazırlanarak elektrik özellikleri incelendi. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda malzemelerin iletim mekanizması hakkında bilgiye ulaşıldı. Bölüm 5’de, yapılan çalışmaların sonuçları verilerek tartışması yapıldı.

2. LANGMUIR-BLODGETT İNCE FİLM TEKNİĞİ

2.1 Langmuir-Blodgett İnce Film Tekniğinin Tarihçesi

Tek tabaka halinde su üzerine yayılmış olan organik moleküllerin katı alttaşlar üzerine transfer edilmesiyle üretilen filmlere LB ince filmleri, üretim tekniğine LB İnce Film Üretim Tekniği adı verilir. LB ince film tekniğinde kullanılan organik moleküller hidrofilik (suyu seven) ve hidrofobik (suyu sevmeyen) olmak üzere iki kısımdan oluşur. Bu iki kısmı içeren moleküllere amfifilik moleküller denir.

LB İnce Film Üretim Tekniği, su yüzeyi üzerindeki organik moleküllerin, sabit bir molekül yoğunluğu veya sabit bir basınç altında katı alttaşın yukarı veya aşağı hareket ettirilmesi ile ince film tabakasının oluşturulmasına dayanmaktadır [1]. Bu teknik, nanometre boyutlarında tek veya çok katlı ince filmler üretmeye imkan vermektedir [2].

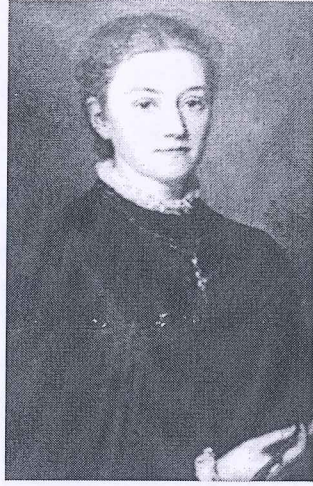
LB filmlerin tarihi Amerikan devlet adamı Benjamin Franklin'in 1774 yılında (18.yy) İngiliz Krallığı'nda aşağıdaki notu rapor etmesi ile başladı [3]. 'Clapman boyunca büyük bir gölet vardı, çok fırtınalı bir günde, yağ getirdim ve su üzerine birkaç damla damlattım. Şaşırtıcı şekilde hızla yüzeye yayıldığını gördüm. Yağ bir çay kaşığından fazla değildi, birkaç yard karelik alana yayıldı. Yayılması şaşırtıcıydı ve kuytu bir yere ulaşana kadar aşama aşama genişledi ve göletin çeyreği kaplandı. Belki de yarım dönüm kadar alan cam gibi görünüyordu' [3].

Franklin o dönemlerde, su yüzeyindeki yağın davranışını sayısal temeller üzerine oturtamayacak kadar siyasetle meşguldü. Eğer birkaç basit hesaplama yapsaydı bir çay kaşığı dolusu (2 ml) yağ yarım dönümlük alana (2000 m²) yayılırsa su yüzeyindeki film kalınlığının 2 nm'den az bir alan kaplayabildiğini hesaplayabilirdi. Franklin 'ince film', daha doğrusu hava-su ara yüzeyinde bir tek tabaka oluşturmuştu.



Şekil 2.1: Benjamin Franklin

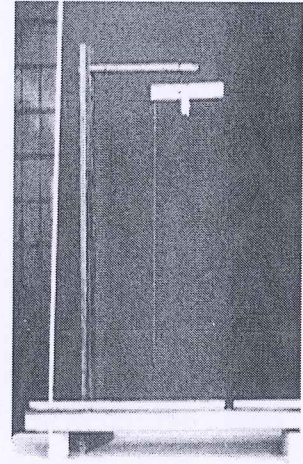
Yüzey molekülleriyle ilgili modern çalışmalar ilk olarak ev hanımı olan Agnes Wilhelmine Louise Pockels'in 1882 yıllarında mutfağında yaptığı deneylerle başlar. Daha sonra Giles ve Forrester onun evinin mutfağında yaptığı ilk deneyleri bir rapor ile desteklediler. Agnes Pockels yağ tabakasının su yüzeyindeki hareketini incelemiş ve su yüzeyindeki moleküllere ait yüzey basıncı/alan (izoterm) grafikleri, ilk kez onun tarafından elde edilmiştir [4]. 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 [4-5]. Agnes Pockels bu çalışmalarına ek olarak, su yüzeyine serpilecek maddelerin miktarını ve yayılması için gerekli çözücülerin kullanımını geliştirdi. Çalıştığı maddelerin çoğu net olarak belirlenememiş kimyasallar olmasına rağmen, 1982'deki notlarında stearik asit için elde ettiği moleküler bölgenin alanı 22 \AA^2 idi [6].



(a)



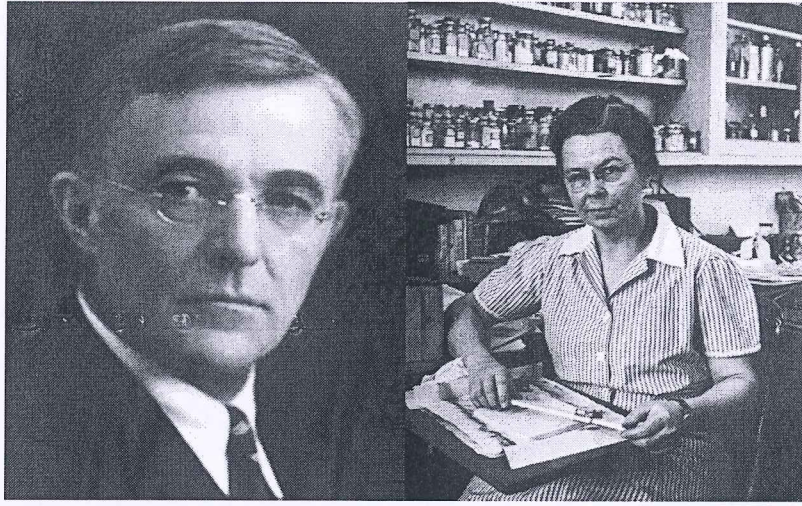
(b)



(c)

Şekil 2.2: a) Agnes Pockels, b) Braunschweig Teknik Üniversitesi Madalyası, c) Agnes Pockels tarafından tasarlanan tekne

Irving Langmuir [5] 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 atılmıştır. Daha ileri araştırmalar Langmuir'in deneylerinin bazı hatalara maruz kaldığını ve sistemi tam olarak tanımlamak için iyileştirmeye gerek olduğunu gösterdi. Langmuir, 1920'lerin başlarında verdiği bir konferansta su yüzeyinden yağ asit moleküllerini katı bir yüzeye transfer ettiğini rapor etmiştir. Konferanstaki son cümlesi ise 'yazar deneysel çalışmalarını gerçekleştirmek için bayan Katherine Blodgett'e çok borçludur' olmuştur [7]. Bu çalışmalar ona 1932 yılında Nobel ödülünü getirmiştir. Bununla birlikte, düzenli şekilde tek tabaka transferi birkaç yıl sonra Katherine Blodgett tarafından yapılmıştır [7].



(a)

(b)

Şekil 2.3: a) Irwing Langmuir b) asistanı Katherine Blodgett

Daha sonraki yıllarda, Langmuir, Blodgett ve onlarla birlikte Schenectady'de çalışanlar çok tabakalılarının oluşumu, steroller, klorofiller, proteinler ve bunlarla bileşik oluşturabilecek maddelerin listesine ilave ederek araştırmaya devam ettiler. Filmleri incelemek için mükemmel optiksel metotlar düşündüler. Fakat ikinci dünya savaşının başlaması, o zamana kadar yapılan LB ince filmleri ile ilgili çalışmaları durdurmuştur. 1960'lı yıllarda tekrar başlayan çalışmalarda Hans Kuhn, tek tabakaların spektroskopik özelliklerini incelemiştir [8]. 1980'li yılların sonlarına doğru ise LB film çalışmaları, tekniğin Nanoteknolojinin bir parçası olmasından dolayı hızla artmaya başlamıştır.

LB ince film tekniğiyle düzenli yapıya sahip, simetrik veya simetrik olmayan, su yüzeyinde tek tabaka veya da çok tabaka şeklinde filmlerin üretilmesi ve filmlerin kalınlıklarının nanometre mertebesinde olması, üretim maliyetinin düşük ve basit olması LB tekniğine olan ilginin başlamasına sebep olmuştur. Ayrıca 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. Günümüzde Blodgett'in moleküllerinin katı bir yüzeye transferinden 60 yıl sonra, bu alandaki

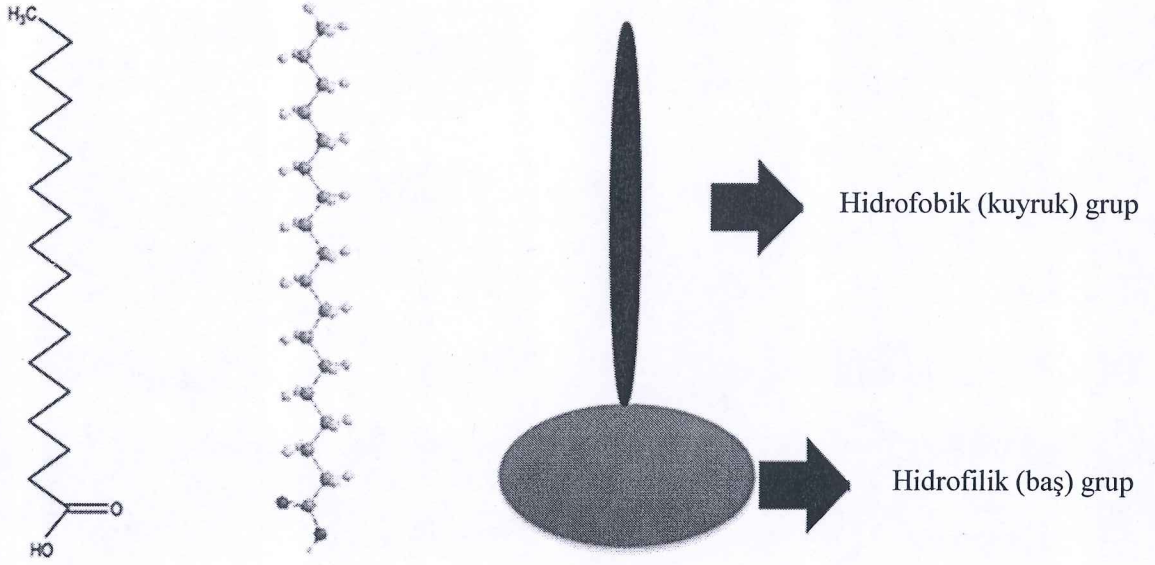
çalışmaların hız kesmeden devam ettiğini görüyoruz. Dünyada bazı ülkelerin nanoteknoloji adına ayırdığı bütçeler de LB ince filmlere olan ilginin çok yüksek olduğunu kanıtlamaktadır.

2.2 Langmuir-Blodgett İnce Film Maddeleri

LB ince film üretim tekniği su yüzeyi üzerindeki organik moleküllerin, aşağıya ve yukarıya hareket eden katı bir yüzey üzerine (cam, silikon, alüminyum, vb.) transfer edilmesi ile bir ince film tabakasının oluşturulmasına dayanmaktadır. Bu nedenle her kimyasal madde LB ince film üretimi için kullanılamaz. LB ince film maddelerinin üretimde kullanılabilmesi için suda çözünmemeleri ve su yüzeyi üzerinde yüzebilmeleri maddenin sahip olması gereken en önemli özelliklerdendir.

LB ince filmler, amfifilik olarak isimlendirilen bir hidrofilik (suyu seven) baş grubu ve bir hidrofobik (suyu sevmeyen) kuyruk grubu içeren moleküller ile üretilir. Hidrofobik moleküllere apolar molekül ve hidrofilik moleküllere ise polar molekül adı verilir. Hidrofilik polar grup su molekülleri ile çekici bir etkileşim içindedir. Hidrofobik apolar grup ise elektriksiz olarak kutuplanmadıkları için su molekülleriyle bağ kurmak yerine kendi aralarında bağ kurmaktadır. Bu sayede moleküller su yüzeyi üzerinde yüzebilmektedir [1].

Yağ asitleri bu moleküller için tipik bir örnektir. Bu moleküller, $(CH_3 - (CH_2)_n - COOH)$ şeklinde genel kimyasal formüle sahiptirler. Hidrofilik grup genellikle $-COOH$, $-OH$ veya $-NH_2$ gibi polar moleküllerden meydana gelir ve molekülün kafa kısmı olarak adlandırılır. Hidrofobik grup ise polar olmayan hidrokarbon $(-CH_2, -CH_3)$ moleküllerinden oluşmaktadır ve molekülün kuyruk kısmını oluşturur. Amfifilik bir moleküle verilebilecek en iyi örnek Şekil 2.4'de gösterilen sterik asit $(C_{17}H_{35}CO_2H)$ 'tir.



Şekil 2.4: Sterik asite ait molekül yapısı

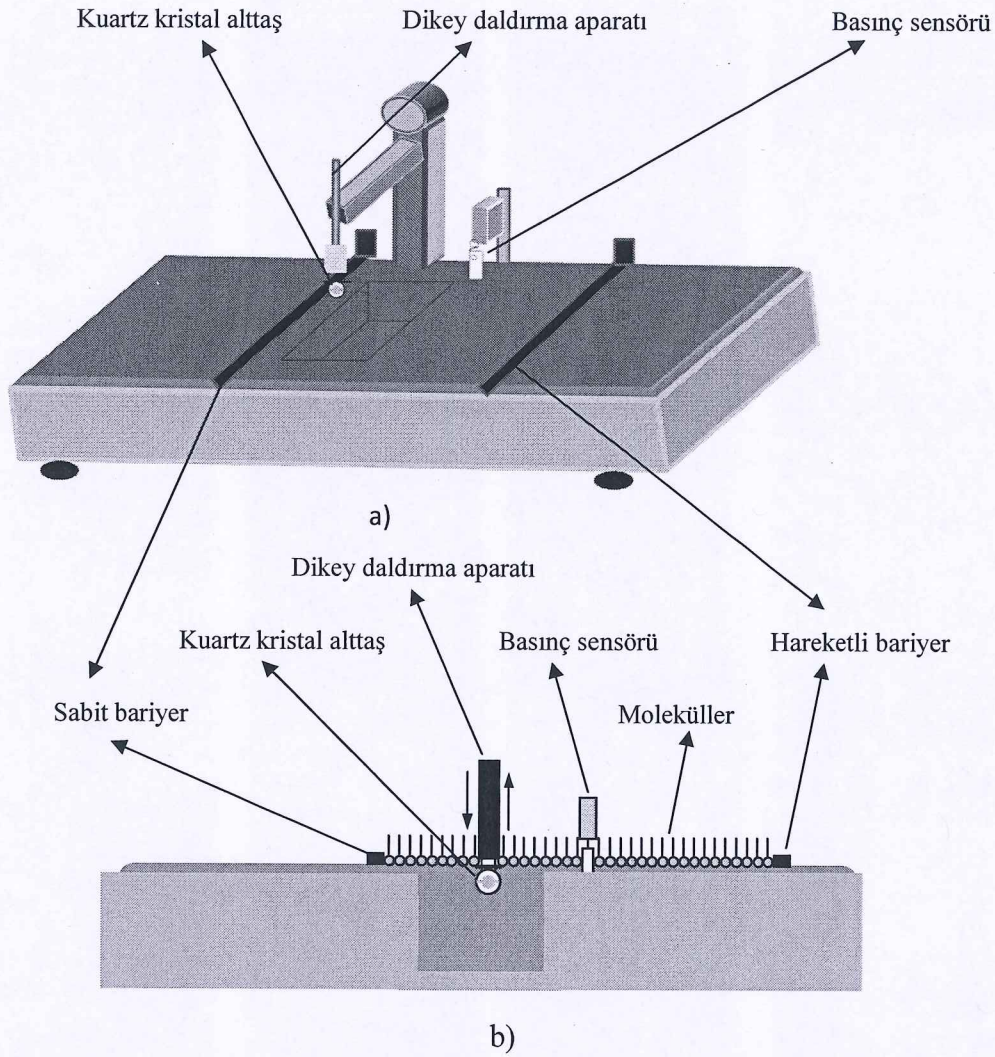
2.3 Langmuir-Blodgett İnce Film Teknesi

LB ince film teknelerinin temelleri Langmuir tarafından su yüzeyi üzerinde yüzen moleküllerin incelenmesi amacıyla atılmıştır. LB ince filmlerin üretimleri için başlangıçta Langmuir tarafından geliştirilen tekneler elle kontrol edilirken günümüzde gelişen teknoloji ile otomasyon sistemleri kullanılmaya başlanmış ve bilgisayarlar ile çalışmalarda daha doğru sonuçlar alınmaktadır.

Günümüzde tek ve çift vagonlu LB tekneleri mevcuttur. LB ince filmlerinin bazı uygulamalarında (pyroelektrik ve piezoelektrik gibi), filmlerin simetrik olmayan yapıya sahip olmaları gerekir [6]. Simetrik olmayan yapıya sahip filmlerin üretimi tek vagonlu LB ince film teknesi ile oldukça zor olduğu için bu ince filmlerin üretimi çift vagonlu LB ince film teknesi kullanılarak sağlanmaktadır.

2.3.1 Tek Vagonlu Langmuir-Blodgett İnce Film Teknesi

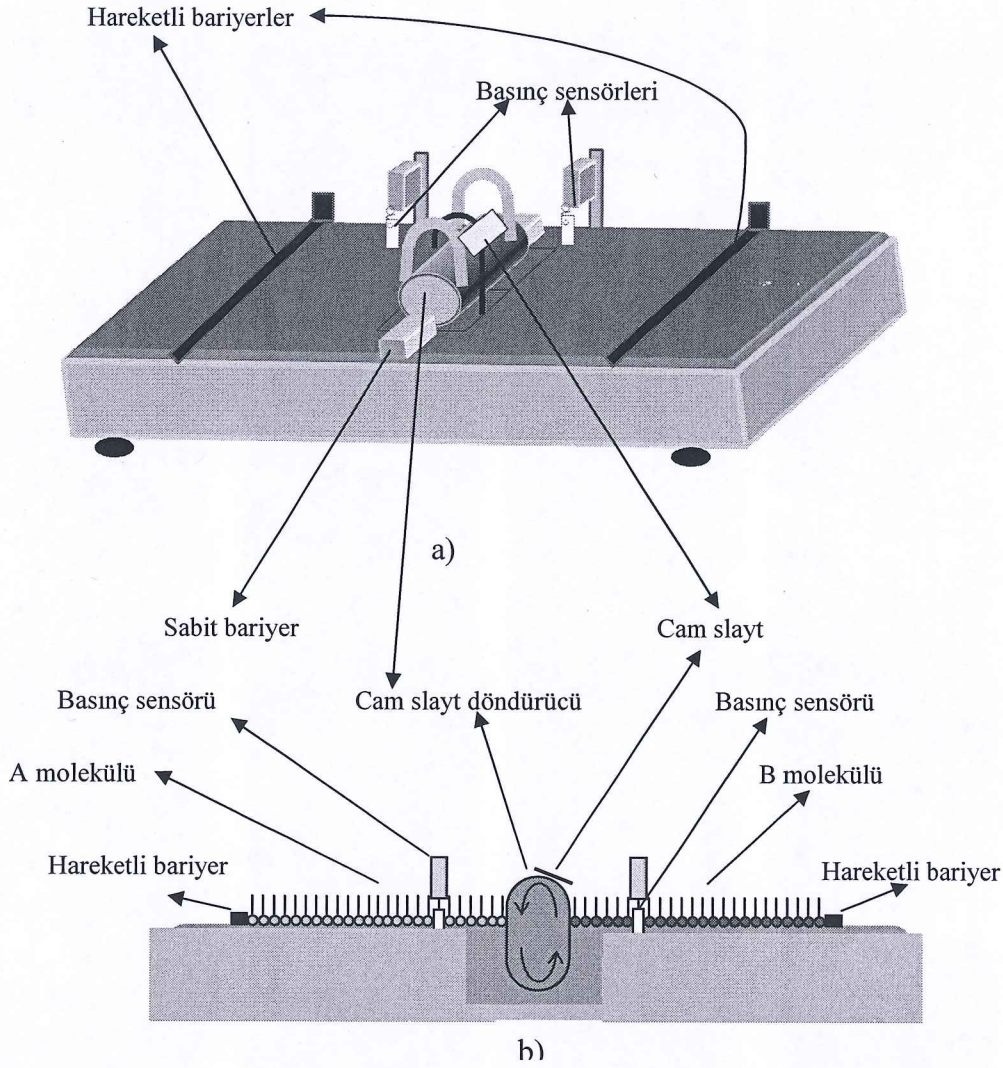
Su yüzeyindeki moleküllerin davranışlarını incelemek için ilk olarak tek vagonlu tekne geliştirilmiştir. Teknenin iç kısmı ve bariyerler hidrofobik bir maddeden genellikle teflondan (PTFE) (polytetrafluoroethylene) yapılmıştır. Hareketli bariyerler, su yüzey alanı ve basıncının kontrol edilmesini sağlar. Bariyerlerin kapalı veya açık olduğu durumlarda maksimum ve minimum alanlar sabittir. Sistemde bariyerin hareket etmesini step motorlar sağlar. Yüzey basıncı basınç sensörü ucuna asılı olan kromatografi kağıdı yardımı ile ölçülür. Basınç-alan grafiği, basınç ve yüzey alanındaki değişimlere ait bilgilerin kontrol ünitesine aktarılması ile elde edilir.



Şekil 2.5: Tek vagonlu LB ince film teknesi a) genel görünümü, b) yandan görünümü

2.3.2 Çift Vagonlu Langmuir-Blodgett İnce Film Teknesi

PTFE maddesi kullanılarak üretilen çift vagonlu LB ince film teknesi ile hem simetrik hem de asimetrik filmler üretilmektedir. Aynı zamanda farklı iki molekül ile farklı basınçlarda daha kolay ve kısa sürede film üretebilme olanağı çift vagonlu tekne kullanılarak sağlanabilmektedir. Sistemde tekneyi ortadan ikiye ayıran bir bariyer ve bariyerin üzerinde katı yüzey tutucu bulunmaktadır. Teknenin her iki vagonunda ayrı ayrı basınç sensörleri ve hareketli bariyerler mevcuttur. İki vagonda da birbirinden bağımsız olarak bariyer hızı ve yüzey basıncı kontrol edilebilmektedir [9]. Katı yüzey tutucusunun tekneye tanıtılabilen farklı hızları ve iki farklı hareket yönünde aşağı-yukarı hareketi ile ince film transferi gerçekleştirilebilmektedir.



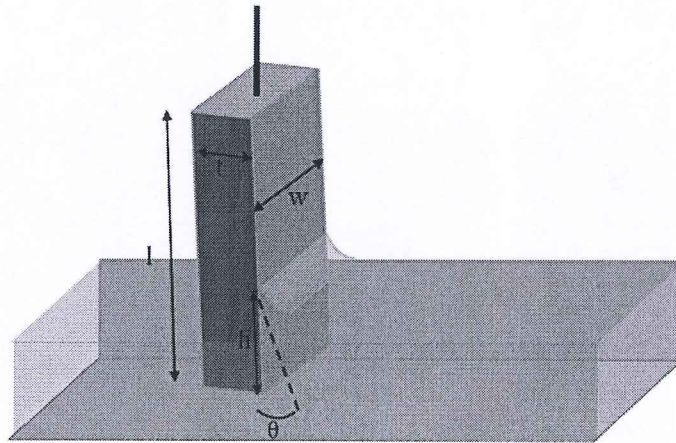
Şekil 2.6: Çift vagonlu LB ince film teknesi a) genel görünümü, b) yandan görünümü

2.4 Organik Maddelerin Su Yüzeyindeki Davranışları

LB ince film üretiminde moleküllerin su yüzeyi üzerindeki davranışlarının belirlenmesi önemli bir yer tutar. Moleküllerin su yüzeyi üzerindeki davranışlarına Langmuir özellikleri denir. Bu özellikler yüzey alanının yüzey basıncına göre değişiminden elde edilen izoterm grafiği yardımıyla incelenir. Bu grafikten su yüzeyindeki moleküllerin katı yüzeye transferi için en uygun yüzey basınç değeri belirlenir. Bu nedenle LB ince film tekniğinde yüzey basıncının ölçülmesi ince film üretiminin ilk aşamasında gerçekleştirilir.

2.4.1 Yüzey Basıncının Ölçülmesi

Langmuir denge tekniği [10] ve Wilhelmy Plate [10] tekniği yüzey basıncını ölçmek için kullanılan iki metottur. Bu iki metotda da basınç değeri $\sim 10^{-3} \text{ mNm}^{-1}$ olarak ölçülür. Wilhelmy Plate tekniği yaygın olarak kullanılır. Bu teknikte yüzey basıncı ölçümü, hassas mikroteraziye asılı olan kromatografi kağıdının LB teknesi tabanına değmeyecek şekilde hava-ince tabaka-su ara yüzeyine batırılması nedeniyle etkisi altında kaldığı kuvvetlerden yola çıkarak yapılmaktadır. Kromatografi kağıdının hava-ince tabaka-su ara kesitindeki pozisyonu Şekil 2.7'de verilmiştir.



Şekil 2.7: Wilhelmy Plate tekniğinde kromatografi kağıdı

Kromatografi kağıdına aşağı yönde yer çekimi ve yüzey gerilimi, yukarı yönde ise suyun kaldırma kuvveti etki etmektedir [7]. Kromatografi kağıdının boyutları l , w , t , yoğunluğu ρ_w olan bir dikdörtgen şeklindedir. Battığı sıvının yoğunluğu ρ_L ve derinliği h , aşağı yöndeki net kuvvet F ,

$$F = \rho_w g l w t + 2\gamma(t + w) \cos \theta - \rho_L g t w h \quad (2.1)$$

şeklinde verilir. Burada γ sıvının yüzey gerilimi, θ sıvının kromatografi kağıdına değme açısı ve g yerçekimi ivmesidir. Yüzey gerilimi değiştirildiğinde Wilhelmy Plate mikroterazinin kullanımı için kromatografi kağıdının tamamen sıvı ile ıslanmış olması ve durağan bir kromatografi kağıdı için F 'deki değişimden veya sabit bir kuvvet için h 'deki değişimden birinin ölçülmesi gerekmektedir. Bu durumlar içerisinde genelde kuvvetteki değişim, ΔF , yüzey gerilimindeki değişim $\Delta\gamma$ arasında ilişki kurdurulur [7].

$$\Delta\gamma = \Delta F / 2(t + w) \quad (2.2)$$

Eğer kromatografi kağıdının kalınlığı genişliği ile karşılaştırıldığında yeteri kadar ince ise ($t \ll w$) kalınlık ihmal edilebilir ve yüzey gerilimi değişimi;

$$\Delta\gamma = \Delta F / 2w \quad (2.3)$$

şeklinde bulunur.

$$\Delta\gamma = \gamma' - \gamma \quad (2.4)$$

2.4 eşitliğinde görüldüğü gibi saf su (γ') ile ince filmin (γ) yüzey gerilimlerini karşılaştırarak yüzey gerilimindeki değişim hesaplanmaktadır. Saf suyun 20°C 'deki

yüzey gerilimi $\gamma'=73$ olarak bulunmuştur. Yüzey basıncı, $\Pi (\Delta\gamma)$, yüzey gerilimi değişimine eşit olduğu düşünülebilir ve yüzey basıncı;

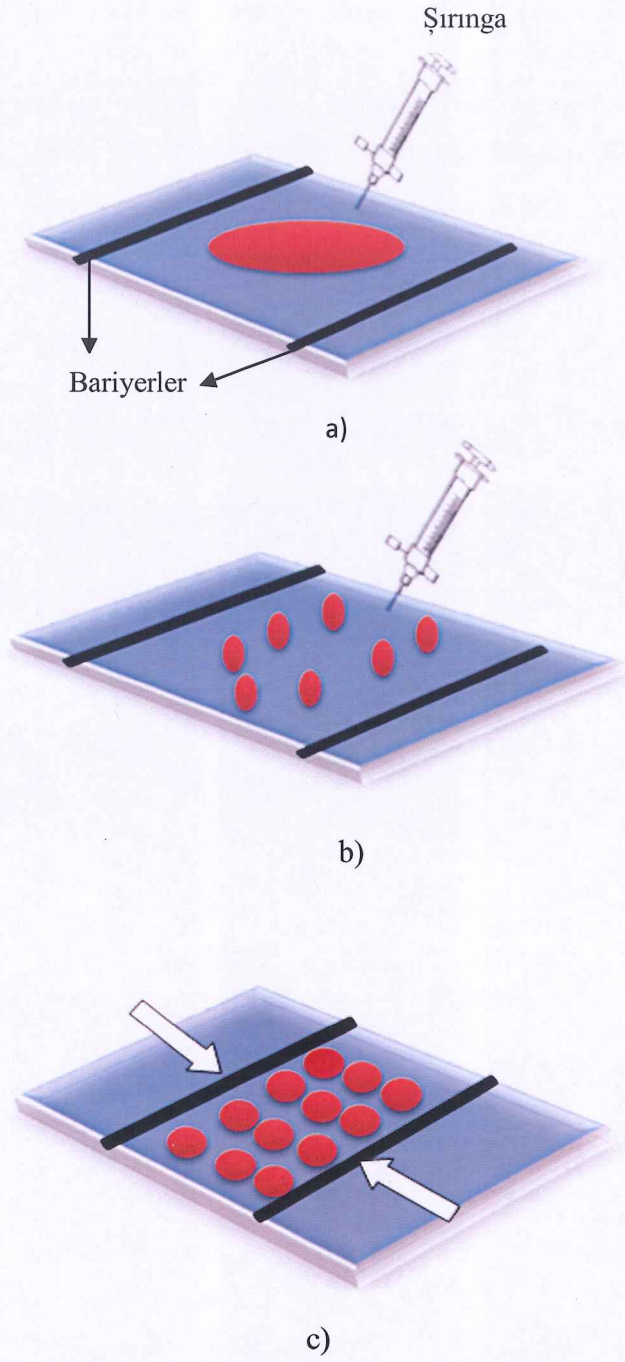
$$\Pi = \frac{\Delta F}{2w} \quad (2.5)$$

olarak elde edilmiştir.

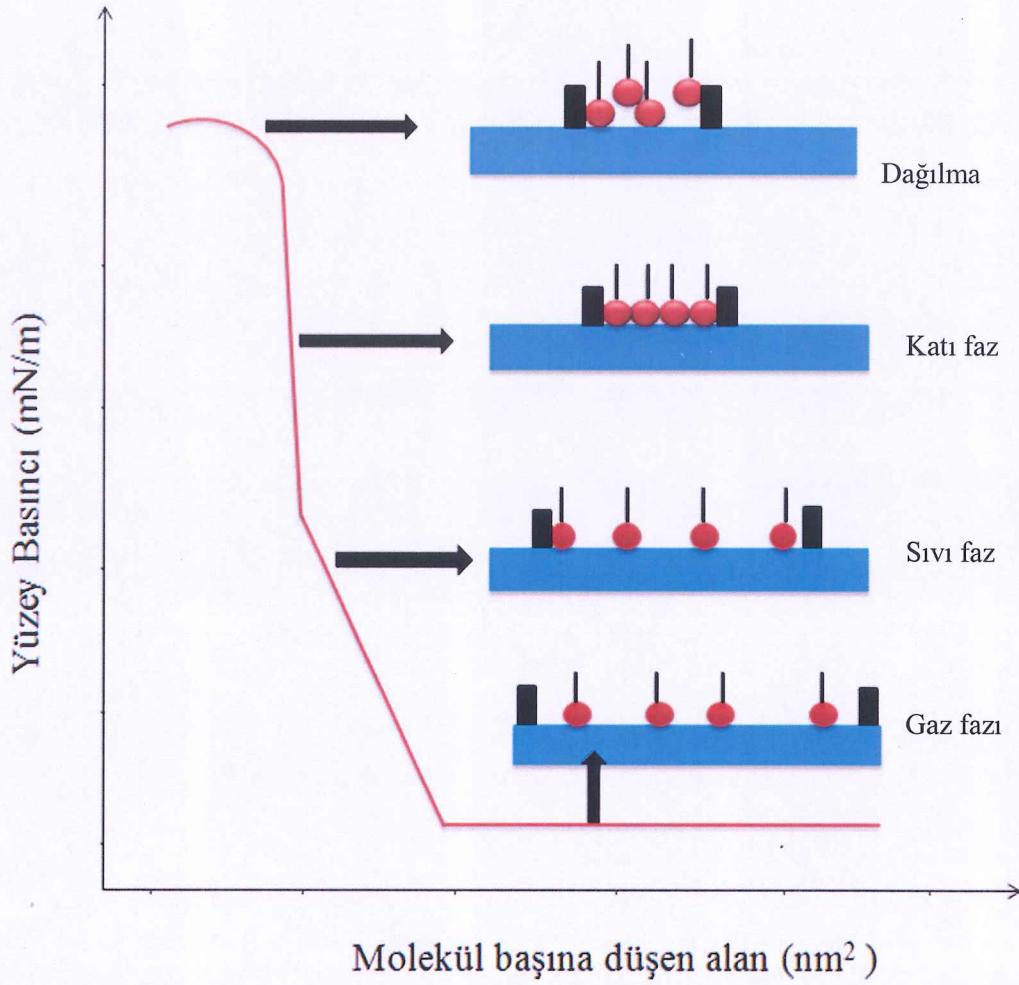
Wilhelmy Plate tekniğindeki ana problem sıvının kromatografi kağıdı ile yapmış olduğu değme açısı kromatografi kağıdının su ile yaptığı değme açısının bilinmesi ve deney boyunca değişmemesi gerekmektedir [7]. Ayrıca su yüzeyine serpilen molekülün Wilhemly Plate üzerine transfer olmaması da önemlidir. En yaygın olarak kullanılan madde temiz filtre kağıdıdır [8].

2.4.2 Yüzey Basınc/Alan (İzoterm) Grafiği

LB ince film üretimi için ilk adım moleküllerin su-hava ara yüzeyindeki davranışlarını incelemektir. Moleküllerin su-hava ara yüzeyindeki davranışları izoterm grafiği yardımıyla incelenir. Bu grafik yüzey basıncı ile yüzey alanı arasındaki değişimi verir. LB film üretiminde kullanılacak olan organik molekül için öncelikle izoterm grafiğinin elde edilir. LB film maddesi uygun bir organik çözücü içerisinde çözülür, çözelti mikrolitrelik şırınga yardımıyla saf su yüzeyi üzerine yavaş bir şekilde serpilir. Çözücünün buharlaşması için 15 dakika beklenir. Daha sonra su yüzeyindeki moleküller Şekil 2.8'deki gibi bir bariyer sistemiyle yavaşça sıkıştırılır.



Şekil 2.8: Organik maddenin su yüzeyine serpilmesi ve hedef basınç değerine sıkıştırılması a) mikrolitrelik şırınga ile moleküllerin su yüzeyine serpilmesi, b)moleküllerin su yüzeyine yayılması, c)moleküllerin hedef basınç değerine sıkıştırılması



Şekil 2.9: İdeal bir izoterm grafiği ve faz geçişleri

Su yüzeyindeki moleküller arasındaki uzaklık büyük olduğunda etkileşmeleri zayıf olacaktır. Moleküller arasındaki etkileşmeleri arttırmak ve su yüzeyi üzerinde daha düzenli bir yapı oluşturmak için hareketli bir bariyer sistemi kullanılır.

Moleküller su yüzeyinde sıkıştırıldıkça faz geçişlerine uğrar. Bu fazlar katı, sıvı, gaz fazı ve dağılma'dır. Moleküllerin su yüzeyi üzerinde birbirlerinden uzak ve etkileşmelerinin çok zayıf olduğu duruma gaz fazı denir. Bariyerler sıkıştırıldıkça moleküller arasındaki etkileşmeler artacak ve su yüzeyi üzerinde yarı düzenli bir yapı oluşmaya başlayacaktır. Bu faz sıvı faz olarak isimlendirilmektedir. Su yüzeyindeki moleküller sıkıştırılmaya devam edilirse moleküller arası etkileşmeler hızlı bir şekilde artar. Yüzey basıncının hızlı bir şekilde artmasına rağmen, yüzey alanının sabit kalması su yüzeyi üzerinde düzenli bir ince tabakanın oluştuğunu gösterir. Katı

faza ulaşıldıktan sonra bariyerler kapatılmaya devam ederse düzenli yapının bozulması gerçekleşecektir. Bu duruma dağılma ismi verilmektedir. LB ince film üretiminin gerçekleştirilebileceği en uygun faz katı faz olarak bilinir. Yüzey alanı ve yüzey basıncı arasındaki ilişkiyi veren ideal izoterm grafiğinin ve faz geçişlerinin Şekil 2.9' da verilen şekilde olması beklenir.

İzoterm grafiği yardımıyla molekül başına düşen alan hesaplanabilmektedir. Bunun için kullanılan Denklem (2.6) ile verilmiştir.

$$a = \frac{AM_w}{cN_A V} \quad (2.6)$$

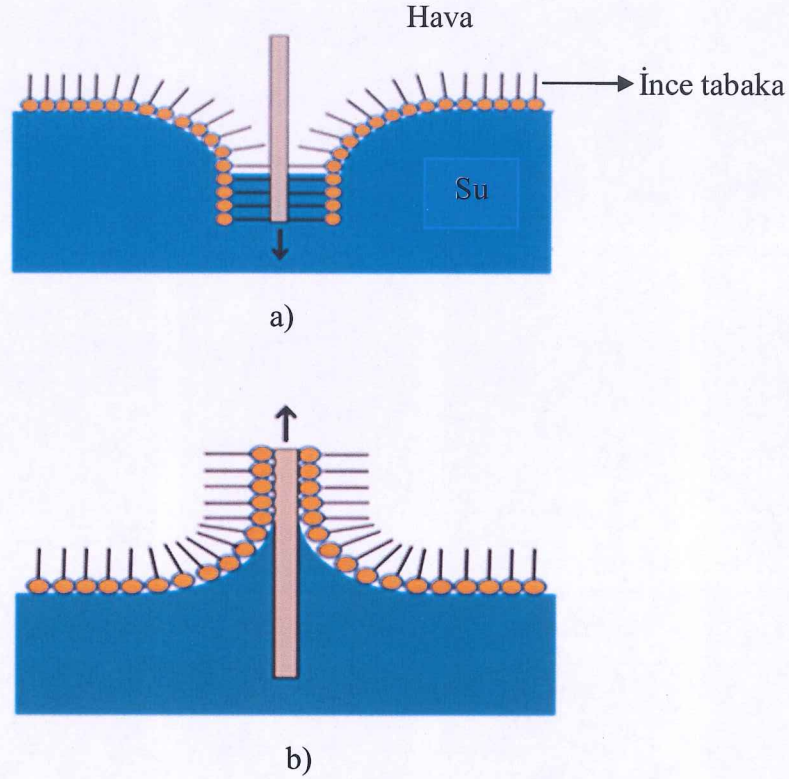
Eşitlikte, a : molekül başına düşen alan, A : su yüzey alanı, M_w : kullanılan maddenin molekül ağırlığı, c : çözelti konsantrasyonu, N_A : avagadro sayısı ve V : su yüzeyi üzerine serpilen çözeltinin hacmi'dir.

2.5 Langmuir-Blodgett İnce Film Üretimi

Su yüzeyi üzerinde yüzen moleküllerin düzenli bir yapıda katı yüzeye transfer edilmesi ilkesine dayanan LB ince film üretimi ilk kez Katherine Blodgett tarafından gerçekleştirilmiştir [11].

Üretimin gerçekleşmesi için bazı şartların uygun olması gerekmektedir. Örneğin su yüzeyinin temiz olması, transfer olacak moleküllerin düzenli tabaka oluşturmaları gibi farklı parametreler vardır. Düzenli ince film oluşturabilmek için su yüzeyi üzerinde belli bir düzene sahip olan tek katlı molekül tabakasının katı yüzey üzerine aktarılırken düzeninin sabit kalması gerekmektedir [12]. Bu nedenle yüzey basıncı sabit tutularak su yüzeyi üzerindeki düzenin sabit tutulması sağlanmaktadır. Yüzey basıncının sabit kalması için basınç değeri genellikle izoterm grafiğinde elde edilen katı faz basınç aralığında seçilmelidir. Uygun çözücü içerisinde çözülmüş

organik molekül şırınga yardımıyla su yüzeyine serpilir ve çözücü buharlaştırılır. Bariyerler katı faz durumuna gelene kadar sıkıştırıldıktan sonra LB ince film üretimine başlanabilir. Katı yüzey 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.

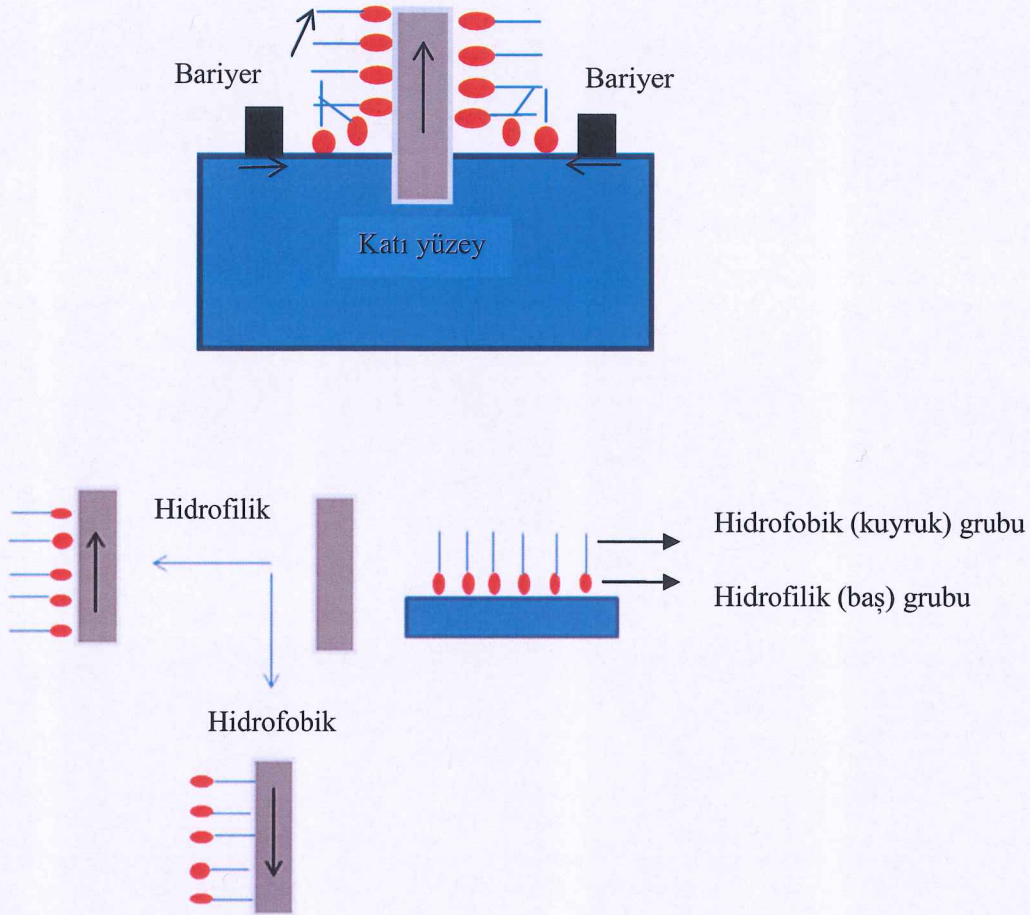


Şekil 2.10: İnce film transferi a) yukarıdan aşağıya b) aşağıdan yukarıya doğru

2.5.1 Tek Katlı Langmuir-Blodgett (LB) İnce Filmleri

Suyun yüzeyindeki tek katlı ince tabaka katı yüzeyler üzerine değişik şekillerde transfer edilir. Bu transfer işlemlerinden biri olan dikey metot ile Şekil 2.11'deki gibi katı yüzey yukardan aşağıya veya aşağıdan yukarıya hareket ettirilerek transfer gerçekleşir.

Hidrofilik ve hidrofobik yüzeyler suyla yaptıkları değme açısına göre adlandırılırlar. Değme açısı bir katının bir sıvı tarafından ıslatılma miktarının nicel ölçümüdür. Değme açısı, 90 dereceden küçükse sıvı yüzeyi ıslatıyor; yani hidrofilik, 90 dereceden büyükse ıslatmıyor yani hidrofobik yüzey denir. Katı yüzeyin hidrofilik veya hidrofobik olmasına bağlı olarak hareketi su-ince tabaka-hava veya hava-ince tabaka-su şeklinde değişir. Şekil 2.11’de hidrofilik ve hidrofobik katı yüzeylerin transfer esnasındaki hareket yönü gösterilmektedir. Hidrofilik bir yüzeye transfer işleminde organik molekülün hidrofilik kafa grubu ile katı yüzey etkileşir. Eğer katı yüzey hidrofobik ise bu durumda yüzey organik molekülün hidrofobik kuyruk grubu ile etkileşecektir. Katı yüzeyin bu özelliği bilindiğinde daha düzenli ince film tabakaları elde edilebilir [13].

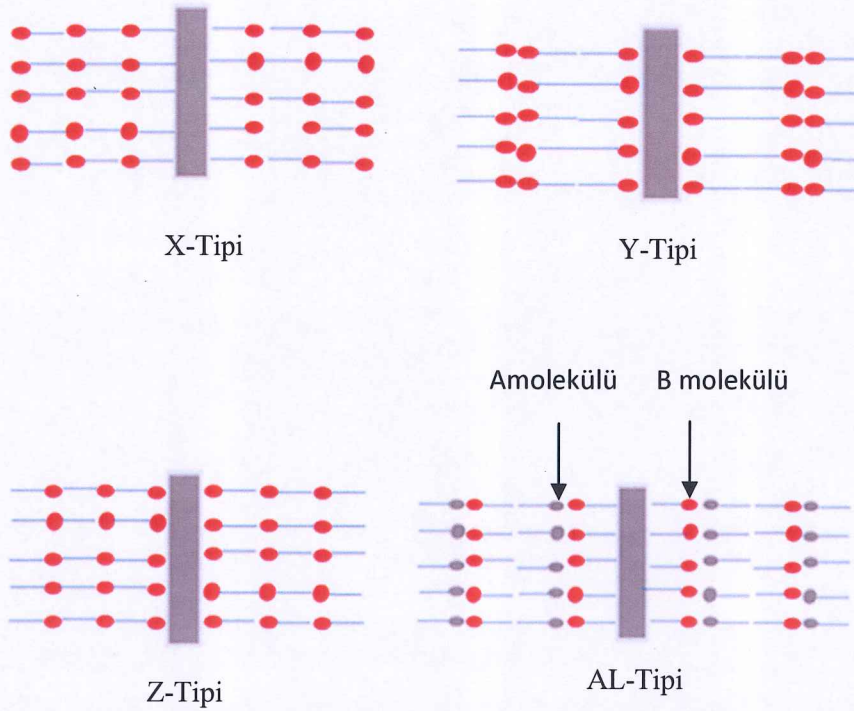


Şekil 2.11: Katı yüzeyin hareketi

2.5.2 Çok Katlı Langmuir-Blodgett (LB) İnce Filmleri

Çok katlı ince filmler, tek katlı ince filmlerin transfer işlemlerinin tekrar edilmesi ile elde edilir. En önemli nokta ise ilk tabakanın düzenli olmasıdır. Eğer ilk tabaka düzenli bir yapıda olmazsa bu durum üzerine transfer edilecek tabakaların düzenini etkileyecektir. Bu sebeple ilk tabakaların transferi düşük hızlarda gerçekleştirilmelidir.

Çok katlı LB filmler dört farklı şekilde üretilmektedir. Bunlar X, Y, Z ve AL (alternate layer) tipidir. X, Y, Z tipleri aynı maddenin transferi ile üretilir. AL tipinde farklı türden maddeler kullanılmaktadır. Y tipi LB ince film üretimi en kolay olmasına rağmen, katı yüzeyin sıvıya daldırılması ya da sıvıdan çekilerek yapılan transfer ile elde edilir. X, Z ve AL tiplerinde madde suya girerken ya da çıkarken ince tabaka kaplanır.



Şekil 2.12: Çok katlı LB film tipleri

X-tipi üretimde katı yüzey hidrofobik olmalıdır. Katı yüzey yukarı (hava–ince tabaka-su) yönde hareket ettirilerek X-tipi üretim gerçekleştirilmektedir. Y-tipi üretimde katı yüzey hidrofilik olmalıdır. Katı yüzey ilk önce yukarı (su-ince tabaka-hava) yönde daha sonra aşağı (hava-ince tabaka-su) yönde hareket ettirilerek Y-tipi ince film üretilmektedir. Z-tipi üretimde katı yüzey hidrofilik olmalıdır. Katı yüzey yukarı (su–ince tabak-hava) yönde hareket ettirilerek Z-tipi üretim yapılmaktadır. AL-tipi LB filmleri ise çift vagonlu LB film tekneleri kullanılarak gerçekleştirilir. AL-tipi üretimde teknenin birinci vagonuna bir madde serpilirken ikinci vagonuna farklı bir madde serpilir. Katı yüzey, su-ince tabaka-hava-ince tabaka-su doğrultusunda hareket ederek transfer işlemi gerçekleşir.

LB filmlerinde ince tabakanın yüzeye transfer olup olmadığı ve ne kadar transfer olduğunun belirlenmesi için transfer oranı olarak bilinen bir parametre kullanılır. Transfer oranı (τ), film üretimi esnasında hareketli bariyerin sınırladığı alandaki azalmanın (A_l), transfer edilen katı yüzeyin alanına (A_s) oranı ile tanımlanır.

$$\tau = \frac{A_l}{A_s} \quad (2.7)$$

τ değerinin 1 olması transfer edilen ince tabakanın mükemmel olduğunun, 0 olması ise transferin gerçekleşmediğinin göstergesidir. 0,90 ile 1,0 arasındaki transfer oranları dışındaki oranlar filmlerin homojenliğinin iyi olmadığını ifade eder [14].

2.6 Çevre Koşullarının Langmuir-Blodgett Oluşumuna Etkileri

LB film üretimi esnasında üretim teknesi çevresinde alınacak önlemler filmin kalitesini artırır. Sıcaklık, titreşim, havadaki kirlilik ve çevredeki ışık su üzerinde yüzen düzgün bir şekilde sıralanmış tek tabaka moleküllerinin yönelimini ve yapısını etkiler.

LB ince film üretim teknesine herhangi bir temas sonucunda oluşabilecek titreşim, su yüzeyinde düzenli bir molekül yapısının oluşmasını olumsuz yönde etkiler. Bunu önlemek amacı ile tekneler genellikle sabit durmaları için yeterince ağır ve sağlam destekler üzerine veya titreşim önleyici düzenekler üzerine yerleştirilirler. LB ince film üretimini olumsuz yönde etkileyebilecek etkenlerden bir tanesi de kirliliktir.

Bazı tek tabaka çalışmalarında oluşturulan filmler şiddetli ışığa ya da morötesi ışığa karşı duyarlı olabileceklerinden çevredeki ışıklandırmanın da kontrol edilmesi gerekebilir. Bunun için tekne üzerine düşen ışığın süzülmesi için süzgeçler kullanılabilir [7].

2.7 Altfaz, Altfaz Haznesi ve Alttaşın Taşınması Gereken Özellikler

2.7.1 Altfaz

LB film malzemesinin üzerine yayılarak film oluşturulduğu sıvı malzemeye altfaz denir. LB film çalışmalarında su, civa, gliserol gibi sıvılar altfaz olarak kullanılabilir. En çok kullanılan altfaz saf sudur.

LB film çalışmalarındaki tek tabaka film malzemesinin kütlesi μg mertebesinde iken kullanılan su birkaç litredir. Bu nedenle LB film çalışmalarında

kullanılan suyun kalitesi çok önemlidir. Suyun içerisindeki çok az miktardaki safsızlıklar bile büyük problem yaratabilir. Çözünmüş iyonlar su üzerine yayılan tek tabakanın yapısını bozabilir ve kristalleşmesine neden olabilir [15]. Bu nedenle LB film çalışmalarında saf su tercih edilir. İçeriğinde bulunan tüm organik ve inorganik bileşenlerden arındırılan saf su, çeşitli destilasyon (damıtma) yöntemleri kullanılarak elde edilir. Saf su iletkenlik değeri 0,055 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (25°C) veya elektrik direnci 18,2 M Ω olarak hesaplanan sudur. İletkenlik ve direnç değerleri sıcaklığa bağlı olarak değişir.

2.7.2 Altfaz Haznesi

Su üzerindeki tek tabakaların davranışlarının incelenmesinde veya film kaplama çalışmalarında kullanılacak olan tekne malzemeleri seçilirken; malzemenin kimyasal olarak pasif, safsızlıkları altfaza bırakmayacak, kolay temizlenebilmesi için hidrofobik, organik çözücülere karşı dirençli ve üretiminin kolay olması için kolay şekil alabilecek bir malzeme olması gerekir [7].

Altfaz haznesi olarak plastik malzemeler de kullanılmaktadır. Bunlar arasında en yaygın olanı politetrafloroetilen (PTFE) yani teflondur. PTFE hemen hemen tüm kimyasallara karşı dirençlidir. Fakat malzeme gözeneklidir. Bu nedenle PTFE yüzeyinin dikkatli bir şekilde temizlenmesi gereklidir. Teflonu bir başka malzemeye yapıştırmak veya malzemeyi teflon ile kaplamak zor olduğundan günümüzde kullanılan LB film tekneleri bütün olarak teflondan işlenilerek yapılmaktadır [16].

2.7.3 Alttaş

Alttaş su üzerinde oluşturulan tek tabakaların kaplandığı katı yüzeydir. LB tekniği sayesinde tek tabakalar birçok farklı alttaş üzerine kaplanabilir. Bu noktada alttaşın yapısı ve üzerine kaplanacak filmi nasıl etkileyeceği önemlidir. Oluşturulan tek tabaka sadece birkaç nanometre kalınlığındadır ve bu mertebede çok küçük düzensizlikler, üretilen LB film üzerinde büyük problemler doğurabilir. Örneğin

alttaş üzerine vakumda buharlaştırılarak kaplanan metal tabakalar optik mikroskop ile bile görülemeyen minik (fakat tek tabaka boyutları göze alındığında büyük) taneciklerin oluşmasına neden olurlar. Birçok metal havada veya suda oksitlendiklerinden üzerlerinde tanecikli bir oksit tabakası oluşur. Buda ölçümlerde değerlendirilmesi gereken bir durumdur.

LB film kaplama çalışmalarında genellikle hidrofilik alttaşlar kullanılır, ancak amaca göre hidrofobik alttaşlar da kullanılmaktadır.

Cam ve kuvarz hidrofilik alttaşlardır ve genellikle spektroskopik çalışmalar da kullanılır. Cam yüzeyi kimyasal temizleme işleminde asit ile temizlenebilir, ultrasonik işleme maruz bırakılabilir veya sadece saf su ile yıkanabilir [7]. Diğer hidrofilik alttaşlar alüminyum, krom, kalay ve bunların oksit formlarıdır.

Altın gibi oksitlenmeyen metaller çoğunlukla hidrofobik kabul edilir. Altın oksitlenmediğinden yansıma spektrometresi çalışmalarında kullanılmak için iyi bir alttaştır. Ancak altının yüzey enerjisi yüksek olduğundan temiz altın yüzeyi çabuk kirlenir ve bu da düşük kalitede LB filmlerin oluşmasına neden olabilir [11].

2.8 Langmuir-Blodgett İnce Film Tekniğinin Avantajları

- Organik malzemeler için, LB ince film tekniği moleküler düzeydeki kontrolün birçok yönden en etkili ve verimli olduğu bir tekniktir.
- LB ince filmler diğer filmlere göre çok daha ince tabakalar şeklinde üretilir.
- Kalınlıkları nanometre mertebesinde olduğundan tabakalar rahatça kontrol edilir ve üretilebilir.
- Üretimleri basit ve maliyetleri düşüktür.

- Simetrik ve simetrik olmayan yapılar üretilebilmekte ve farklı uygulamalar için kullanılmaktadır.
- Kimyasal uygunluğu açısından doğru malzeme kullanılırsa LB ince filmleri kaplandığı yüzeye son derece düzenli ve homojen olarak yayılır.
- Fizik, kimya, biyoloji gibi temel alanların yanında moleküler elektronik ve sensör yapımı gibi yaygın teknolojik uygulama alanları bulunmaktadır.
- LB filmleri kullanım amaçlarına bağlı olarak tek tabakadan yüzlerce tabakaya kadar üst üste üretilebilirler.

2.9 UV-Görünür Spektroskopisi

Spektroskopi; madde ile ışın arasındaki etkileşimi inceleyen bilim dalıdır. Bu yöntemde bir örnekteki atom, molekül veya iyonların, bir enerji düzeyinden diğerine geçişleri sırasında absorplanan veya yayılan elektromanyetik ışıma ölçülür ve yorumlanır.

Bir maddenin temel haliyle uyarılmış halleri arasındaki enerji farkları diğer maddelerden farklı olduğundan her maddenin kendine özgü bir absorpsiyon spektrumu vardır. Spektrum, dalga boyuna karşılık absorpsiyonun ölçülmesidir. Elektromanyetik spektrumda X-ışınları ile görünür bölge arasında yer alan mor ötesi ışımalarının dalga boyu 10-400 nm olan ışımadır. Ayrıca bu dalga boyu aralığı uzak ve yakın morötesi olarak iki bölgeye ayrılır. Uzak mor ötesi 10-200 nm arasındaki bölgedir ve bu bölgede havadaki su, oksijen, azot ve karbon dioksit de soğurma yaptığından uzak mor ötesi ışımalarının kullanıldığı spektroskopik analizleri vakumda yapmak gerekir. Bu nedenle bu bölgeye vakum bölgesi de denilir. 200-400 nm bölgesi ise yakın morötesi bölgesidir. Görünür bölge ise 400-700 nm bölgesi olarak bilinir. UV-görünür spektrofotometreleri 200-1000 nm arasında çalışır. Camın soğurucu özelliği olduğundan dolayı 300 nm'nin altında kuvarz küvetler veya kuvarz cam kullanılır.

UV-görünür spektroskopisi yapı bulunması, kalitatif ve kantitatif analiz, moleküllerin stereokimyasının araştırılması, konformasyonlarının, denge sabitlerinin, reaksiyon kinetiği veya reaksiyon ara ürünlerinin bulunması için kullanılır. Deneysel verilerden elde edilen absorbans değerleri ve Beer-Lambert yasası kullanılarak ilaç, gıda ve tekstil endüstrisinde kalite ve saflık kontrolü yapılmaktadır. LB ince filmlerde de aynı yöntem kullanılır. UV-görünür spektroskopisi yardımıyla LB ince filmlerin karakterizasyonu, üretilebilirliği ve homojenliği hakkında bilgi sahibi olunabilir. UV-görünür bölge spektrumları, LB ince filmler için dalga boyuna karşılık absorbans şiddeti olarak ölçülür.

2.10 LB İnce Filmlerin Elektrik Özellikleri ve Uygulamaları

LB filmlerinin elektrik özelliklerinin incelenmesine yönelik ilk girişimler 1930'ların sonlarına doğru gerçekleşti. Birkaç yıl sonra Katherine Blodgett katı yüzey üzerine çoklu tabaka oluşturma tekniğini buldu. İlk araştırmacılar düşük kaliteli filmlerin üretimi, sağlam elektriksel kontakların yapılmasının güçlüğü, LB ince film tabakalarındaki polarizasyon ve ölçme araçlarının yeterli duyarlılığa sahip olmaması gibi birçok problemle karşılaştılar [7].

1950'lerin sonları düşünülürse LB ince filmlerinin yapısal ve optiksel özellikleri hakkında birçok araştırma olmasına rağmen, bu alanda hala birçok problem bulunmaktadır. Bunlar elektrot yüzeylerindeki oksitli tabakaların ve organik tabakalar içindeki boşlukların etkileri, organik tabakadaki diğer kusurlar ve film yapısı ile iletkenliğin arasındaki ilişkinin henüz tam olarak açıklanamamasıdır [17].

LB ince filmlerinin elektrik özelliklerini incelemek için yapılan çalışmalar üç kategoride incelenebilir; iletkenlik, fotoelektriksel ölçüm ve yarıiletken ölçüm çalışmalarıdır. Birçok LB ince film maddesi yalıtkan özellik göstermektedir. Bu sayede LB filmleri elektronik cihazlarda kapasitör gibi kullanılabilir. Dahası iyi dizayn edilmiş LB ince filmler ile iletken ince filmler üretilebilir. Üretilen bu iletken LB ince filmleri elektronikte birçok uygulamaya sahip olmaktadır [18-19].

LB ince film tabakaların elektrik özelliklerini araştıran bütün deneyler, filmlerin iki elektrotla doğrudan kontak kurulmasını gerektirmiştir. İlk çalışmalarda elektrik kontaktarın kurulması için elektrolit ve civa kullanılırken, katı metalik elektrotlar son yıllardaki araştırmacıların tercihi olmuştur [20].

LB ince filmlerin transfer edildiği katı yüzey genellikle bir elektrot gibi kullanılabilir (cam üzerine alüminyum kaplanması), üst elektrot olarak kullanılabilir metalin (Al, Ag, Bi, Mg gibi) diğer özelliklerinin yanında düşük buharlaşma sıcaklığına sahip olanları tercih edilmelidir [21].

LB ince filmlerin elektrik iletkenliğinin, hava ortamına bağlı olduğu ortaya çıkarılmıştır [7]. 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 [21]. Bununla beraber eğer ölçümler kuru bir ortamda alınırsa bu şekildeki etkiler en aza indirilebilir. Sonuçların tekrarlanabilirliğinin ve LB ince filmlerdeki elektrik ölçümlerin elde edilmesi için yüksek vakum ($\approx 10^{-5}$ mbar) içerisinde alınması gerektiğini savunmuşlardır [7].

LB filmlerin elektrik özelliklerinin aydınlatılması için Metal/LB film/Metal yapısı şeklinde, sandviç yapı kullanılır. Bethe yaptığı çalışmada kuantum mekaniğindeki tünelleme olayını açıklamaya çalışmış düşük gerilim ve akım değerinde malzemenin omik bir davranış gösterdiğini, yüksek gerilimde süper lineer bir davranış gösterdiğini bulmuştur [7]. Mann ve Kuhn, elektriksel ölçüm almak için tek tabakalı filmlerin üzerine metal kontaktarı buharlaştırarak üretmiştir [7]. Üst kontak olarak alüminyum kullanmışlardır. Alüminyumdan dolayı yalıtkan doğall oksit tabakanın oluşması da kaçınılmazdır. İlk olarak böyle yapıları Vincett ve Roberts araştırmış, Tredgold tarafından daha ayrıntılı olarak incelenmiştir [22].

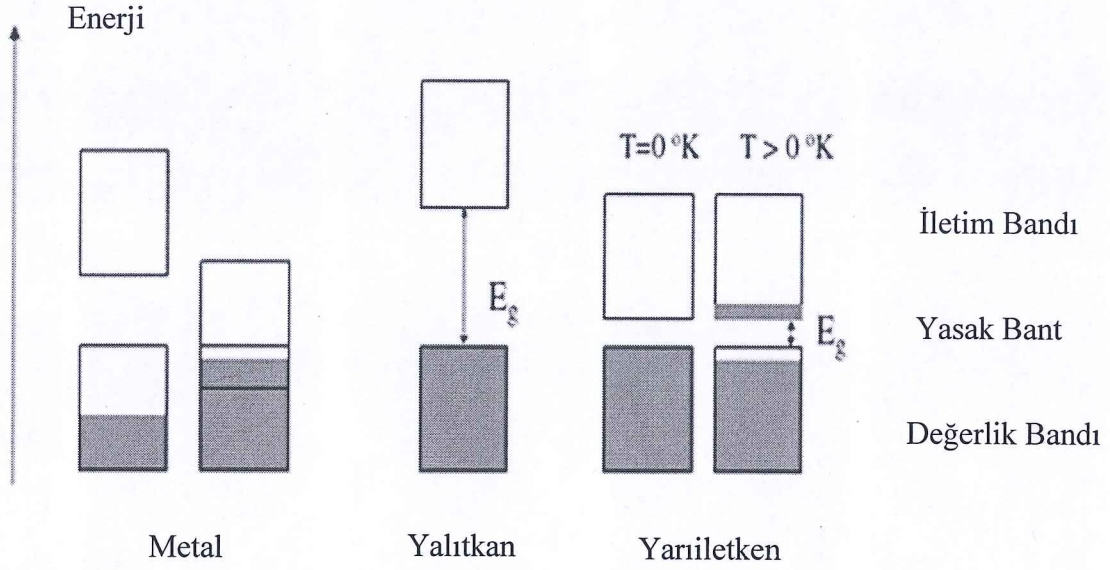
2.11 Katı Maddelerin Elektrik İletkenlikleri

Serbest elektron modeli metaller için geliştirilmiş ancak metallerle, yarıiletkenler ve yalıtkanlar arasındaki farklılıklar metallerdeki iletim elektronları ile atomların değerlik elektronları arasındaki ilişkiyi, Hall katsayısının pozitif değerler alabilmesi gibi bazı olayları açıklamada yetersiz kalmıştır. Bunun için daha ayrıntılı bir modelin geliştirilmesine gerek duyulmuş ve bant teorisi ile açıklanmaya çalışılmıştır. Katılarda enerji bantları arasındaki fiziksel işlemler kuantum teorisiyle açıklanabilmektedir. Elektronların dalga fonksiyonu, katının yapısına bağlı olup, atomların yan yana gelmesiyle, üst üste binme ilkesine göre oluşur. Elektronlar için Schrödinger dalga denkleminin periyodik olarak değişen potansiyel altındaki çözümü, elektronların sadece izin verilen bölgelerde bulunabileceğini gösterir. Pauli Dışarlama İlkesi'nin bir uygulaması olarak birbirine yeterince yakın olan atomların enerji seviyeleri birbirlerinden yasak enerji aralığı oluşturacak şekilde bölünürler ve elektronların izinli seviyeleri birbirlerinden yasak enerji aralığı oluşacak şekilde ayrılırlar. Birbirinden E_g enerji aralığıyla ayrılan elektronların bulunduğu en düşük ve en yüksek enerji seviyeleri, katının elektrik ve optik özelliklerini belirler.

Katı maddelerin elektrik iletkenlikleri, onların bant yapılarına ve içerdikleri serbest yüklü taşıyıcıların yoğunluklarına bağlıdır. Katıların elektrik iletkenlikleri incelendiğinde, metaller (gümüş, altın, bakır, alüminyum v.b) ile yalıtkanların (cam, porselen, polietilen v.b) iletkenlikleri arasındaki oran 10^{23} mertebesinde ve bu çok büyük bir farktır [23].

Katılarda elektronların bulunabileceği enerji bölgeleri yani izinli enerji bantları ve elektronların bulunamayacağı bölgeler yani izinsiz (yasak) enerji bantları bulunmaktadır. Katılarda valans (değerlik) bandı ve iletim bandı olmak üzere iki çeşit bant vardır. Valans bandı, atomlardaki dış kabuk elektronlarının bulunduğu banttır. Valans bandındaki elektronlar iletme katılmazlar. İletim bandı, valans bandından kopan ve akım taşıyabilecek durumda olan elektronların bulunduğu banttır. Maddeler, elektronlarının bu banda geçmesi ile iletken hale gelirler. Katılar bant yapılarına göre gruplandırılır. Bunlar; metaller, yarımetaller, yarıiletkenler ve yalıtkanlardır.

Katılarda yüklü parçacıkların hareket edebilmeleri için onların gidebilecekleri bir enerji düzeyinin boş olması gerekir. Yani elektronlar boş bir enerji düzeyi varsa hareket edebilirler, aksi halde hareket edemezler. Demekki dolu bir banttaki elektronlar akıma katkıda bulunmayacaklardır. Boş bantta da elektron olmadığı için akım gözlenemeyecektir.



Şekil 2.13: İletim ve valans bantları

Metallerin valans bandı dolu değildir ve elektronun gidebileceği bir enerji düzeyi bantta mevcuttur. Bu durumda elektronun hareket etmesine bir engel yoktur ve en küçük potansiyel farkında bile, sıcaklık ne olursa olsun elektrik akımı ölçülebilir. Bu tür banda sahip olan katılar metallerdir ve metaller elektriği çok iyi iletirler. Metaller için E_g değeri $\sim 0-1$ eV ve iletim elektron yoğunlukları $10^{22}-10^{23}$ cm^{-3} aralığındadır. Yalıtkanlar elektrik akımını iletmeyen maddelerdir ve E_g değeri $\sim 10-15$ eV aralığındadır. Yarıiletkenler iletkenlik bakımından iletkenler ile yalıtkanlar arasında yer alırlar ve E_g değeri ~ 3 eV'tan küçük değerlere sahip katılardır. İletkenlerin iletim elektron yoğunluğu $10^{13}-10^{22}$ cm^{-3} aralığındadır.

Valans bandındaki boşlukların ve iletim bandındaki elektronların hareketiyle elektrik iletimi ortaya çıkar.

Kapalı bir elektrik devresinde iletken telden geçen akım (I) dirençle (R) ters gerilimle (V) doğru orantılı olabilir ve buna Ohm kanunu denir. Ohm kanunu şu şekilde ifade edilir.

$$I = \frac{V}{R} \quad (2.8)$$

Özdirenç birim uzunluk ve kesit alana sahip bir iletkenin elektrik akımına karşı gösterdiği direnç ölçüsüdür. R iletkenin geometrisine bağlıdır. Özdirenç iletkenin geometrik ölçülerinden bağımsız bir büyüklük olup, sadece iletkenin yapıldığı maddenin özellikleriyle ilgilidir. Direnç ile özdirenç arasındaki ilişki şu şekilde ifade edilir.

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (2.9)$$

ρ : maddenin özdirenci, l : R direncinin voltaj uygulanan uçları arasındaki uzaklık, A : maddenin akıma dik yöndeki kesit alanıdır. Eşitlik (2.9), denklem (2.8)'de yerine koyulursa;

$$\frac{V}{l} = \rho \frac{I}{A} \quad (2.10)$$

ifadesi elde edilir. Eşitliğin sol tarafındaki ifade elektrik alanı verirken eşitliğin sağ tarafındaki kesirli ifade akım yoğunluğunu verir. Eşitlik düzenlenirse;

$$\varepsilon = J\rho \quad (2.11)$$

olarak elde edilir. Burada J : akım yoğunluğudur. Bu eşitlikte ρ ' nun tersi iletkenliktir ve σ ile gösterilir.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (2.12)$$

Eşitlik (2.11) ve (2.12) tekrar düzenlenirse, J nin değeri;

$$J = \sigma \varepsilon \quad (2.13)$$

olarak elde edilir.

LB ince filmlerin elektriksel iletkenliği, uygulanan gerilim (V) ve akımı (I) kullanılarak Eşitlik 2.14'deki gibi yazılır.

$$\sigma = \frac{Id}{VA} = \frac{d}{AR} \quad (2.14)$$

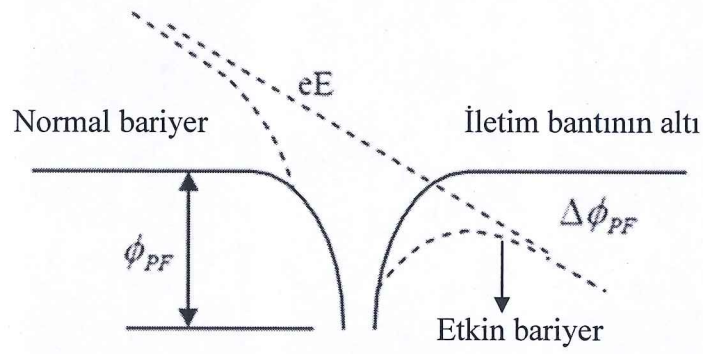
d : film kalınlığı, A : elektrot alanı ve R : direnç'tir. LB film çok ince olduğu için gerilim değerindeki çok az değişim ile elektrik alanda çok hızlı bir değişim gerçekleşir.

Ancak LB ince filminde her zaman akım ile gerilim arasında lineer bir ilişki olmayabilir [24-25]. Akım-gerilim (I-V) grafiği incelenerek ince filmdeki iletim mekanizması hakkında bilgi edinilmeye çalışılır. I-V grafiğinin bir bölümü lineer olup yukarıdaki eşitlik ile açıklanırken, lineer olmayan bölgelere de sahip olabilir [24-25]. İletim mekanizmasını I-V eğrisinden tanımlayabilmek için teorik modellerin göz önüne alınması gerekir [9]. Teorik model ile deneysel sonuçların uyumu ince film

için geçerli olan iletim mekanizmasını vermektedir. Bir sonraki bölümde, bu teorik modellerden olan Poole-Frenkel ve Schottky mekanizmaları detaylandırılacaktır.

2.12 Poole-Frenkel Etkisi

1938'de Frenkel tarafından önerilen teoride, dış bir elektrik alan uygulanmasıyla metal yarıiletkenin hacim kısmındaki etkileşen yükler rastgele yerleşmiş elektron tuzaklarından yarıiletkenin iletim bandına ısıl olarak geçerler ve elektrik iletkenliğini artırırlar. Şekil 2.14'de elektrik alan uygulanmadan önce Coulomb potansiyel engeli düz bir çizgi ile gösterilmiştir. Elektrik alan uygulanınca Coulomb potansiyel engeli kadar azalmıştır ve kesikli çizgi ile gösterilmiştir.



Şekil 2.14: Poole-Frenkel etkisi

Bu modelde akım şu şekilde tanımlanır:

$$I = I_0 \exp\left(\frac{\beta_{pf} V^{1/2}}{kT d^{1/2}}\right) \quad (2.15)$$

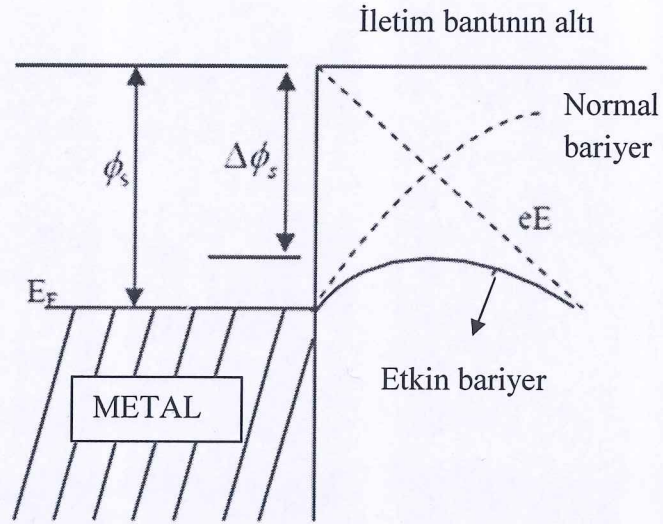
V : uygulanan gerilim, β_{pf} : Poole-Frenkel katsayısı, I_0 : sıfır gerilimdeki akım, T : mutlak sıcaklık, k : Boltzman sabiti ($1,38 \times 10^{-23}$ J/K) ve d : ince film kalınlığı' dır. Poole-Frenkel katsayısının açılımı ise şu şekilde verilir:

$$\beta_{pf} = \left(\frac{e^3}{\pi \epsilon_r \epsilon_0}\right)^{1/2} \quad (2.16)$$

Burada, e : elektron yükü ($1,6 \times 10^{-19}$ C), ϵ_r : ince filmin dielektrik sabiti, ϵ_0 : boşluğun elektriksel geçirgenliği' dir ($8,85 \times 10^{-12}$ C²/Nm²).

2.13 Schottky Etkisi

Schottky etkisi, yalıtkan metal ara yüzeyinde oluşan potansiyel bariyerini elektrotlardaki taşıyıcıların aşarak iletme katılmasından doğar. Yüksek elektrik alan ile metal-yarıiletken ara yüzünde potansiyel bariyerin düşmesiyle elektronların transferi gerçekleşir ve Schottky etkisi görülür. Schottky etkisi, malzeme içerisinde bulunan yük taşıyıcılarının bir potansiyel bariyerinden ısıl hareketiyle ilgilidir ve yük taşıyıcılarının potansiyel bariyerinden serbest bırakılmasıdır. Metaldeki elektronlar E_F Fermi enerji seviyesine kadar doludur. Elektronlar, yalıtkanın iletim bantına geçebilmek için bariyeri aşabilecek yeterli enerjiyi kazanmak zorundadırlar. Bu işlem Schottky emisyonu olarak adlandırılır.



Şekil 2.15: Schottky etkisi

Schottky etkisinde akım şu şekilde verilir:

$$I = A^* S T^2 \exp\left(-\frac{\phi_s}{kT}\right) \exp\left(\frac{\beta_s V^{1/2}}{kT d^{1/2}}\right) \quad (2.17)$$

Poole-Frenkel katsayısı β_{PF} ve Schottky katsayısı β_S arasında $\beta_{PF} = 2 \beta_S$ bağıntısı bulunmaktadır. Bu durumda Schottky katsayısı şu şekilde ifade edilir:

$$\beta_S = \frac{1}{2} \left(\frac{e^3}{\pi \epsilon_r \epsilon_0} \right)^{1/2} \quad (2.18)$$

$$A^* = \frac{4\pi m_e e k^2}{h^3} \quad (2.19)$$

$$A^* = 1,2 \times 10^6 Am^{-2}K^2$$

V : uygulanan gerilim, T : mutlak sıcaklık, k : Boltzman sabiti ($1,38 \times 10^{-23}$ J/K),
 d : ince film kalınlığı, β_S : Schottky katsayısı, A^* : Richardson sabiti, ϕ_S : Schottky bariyer yüksekliği ve S : metal elektrot alanı'dır.

Schottky bariyer yüksekliği ise Eşitlik 2.20'deki gibi ifade edilir.

$$\phi_S = \left[\frac{kT \ln \left(\frac{A^* T^2}{I_0 S} \right)}{e} \right] \quad (2.20)$$

2.14 Akım-Voltaj Ölçümü

I-V grafiğinden ince filmin iletim mekanizması hakkında bilgi edinilmeye çalışılır. Grafiğin bir kısmı lineer (omik) olarak değişim gösterirken, diğer kısmı üstel olarak değişebilir. Bu durum malzemenin özelliklerinden kaynaklanır. Filmin iletim mekanizmasını açıklayabilmek için bu kısımlar birbirinden bağımsız olarak incelenir [26].

Akım ve voltaj arasındaki ilişki lineer ise iletkenlik Eşitlik 2.14 ile açıklanır. Gerilim arttığında akım üstel olarak artıyorsa bu bölge farklı bir iletim mekanizmasına sahiptir. Bu bölgedeki iletim mekanizması ile ilgili bilgi edinebilmek için $\ln J$ 'nin, $V^{1/2}$ 'ye bağlı grafiği çizdirilir. Bu grafik doğrusal bir değişim gösteriyorsa iletim mekanizması Poole-Frenkel veya Schottky mekanizmaları ile açıklanır. Grafiğin eğiminden yararlanılarak $\beta_{deneysel}$ değeri aşağıdaki denklemlerle hesaplanır.

$$\beta_{deneysel} = \text{eğim}(kTd^{1/2}) \quad (2.21)$$

Buradan hesaplanacak olan $\beta_{deneysel}$ değeri ile daha önceden hesaplanan β_{teorik} değerleri kıyaslanarak malzemenin iletim mekanizması belirlenir.

2.15 Sığa-Frekans Ölçümü

Sığa-frekans (C-f) ölçümleri, ince filmin dielektrik özellikleri hakkında bilgi verir ve filmin üretilebilirliğinin kontrolünde kullanılmaktadır. Filmin sığasının tabaka sayısına göre değişimi incelenerek LB filmin farklı tabaka sayılarında katı yüzey üzerindeki düzeni hakkında bilgiye erişilir. Dielektrik maddenin sığası kalınlığı ile ters orantılı olarak değişmektedir [27]. Dolayısıyla 1/C tabaka sayısına bağlı olarak incelendiğinde lineer bir değişim olması her tabakanın eşit kalınlıkta olduğunu gösterir. C-f grafiğinin lineer kısmından Eşitlik 3.6.1 yardımıyla ϵ_r değeri hesaplanabilmektedir [28].

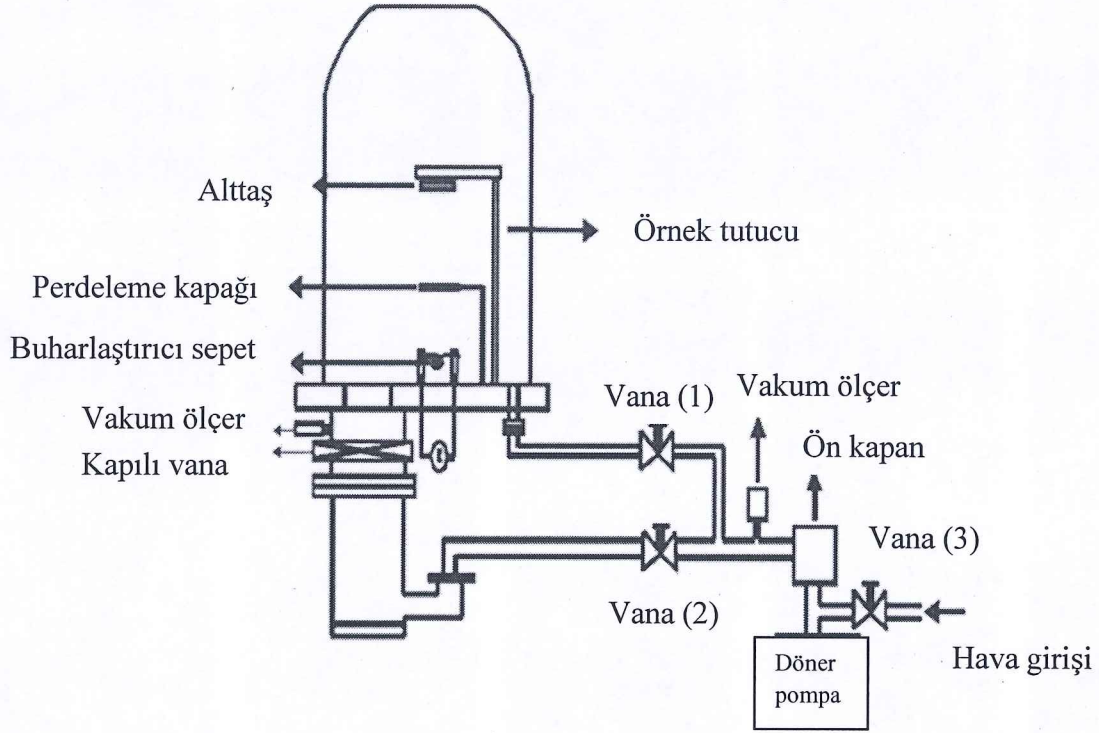
$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d} \quad (2.22)$$

C: LB filmin sığası, A: metal elektrot alanı, d: LB filmin kalınlığı, ϵ_0 : boşluğun elektriksel geçirgenliği, ϵ_r : LB filmin dielektrik sabiti' dir.

2.16 Termal Buharlaştırma Sistemi

Termal buharlaştırma işlemi, $1,10^{-6}$ torr'un altındaki vakumlu ortamda, alttaşlar üzerine elektrot üretiminde kullanılacak alüminyumun buharlaştırılması işlemidir. Termal buharlaştırma işlemi, "vakum katmanlama" olarakta adlandırılabilir. Rezistansla ısıtma işlemi, ince film kaplamalarında sıkça kullanılır. Genel olarak ince filmlerde bu işlem yarıiletken malzemelerin metal kontaklarının yapılmasında ve yüzey metal kaplama işlemlerinde kullanılır.

Bu sistem kullanılarak buharlaştırılacak malzemeler erime sıcaklığı oldukça yüksek olan metalden yapılmış bir sepet içine yerleştirilir. Bu sepetin ısıtılması sepetin bağlı olduğu iki elektrot arasına elektrik gerilimi uygulanması ile sağlanır. Sepetin üzerinden büyük bir akım geçer ve bu sayede sepete yerleştirilen malzeme buharlaştırılır.

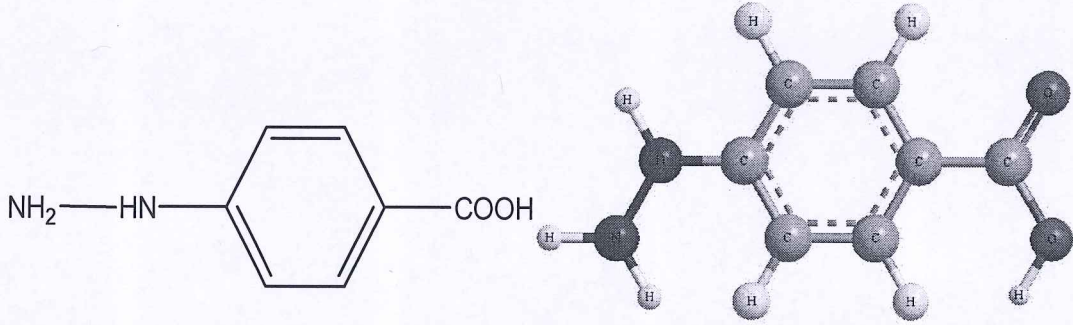


Şekil 2.16: Termal buharlaştırma sistemi

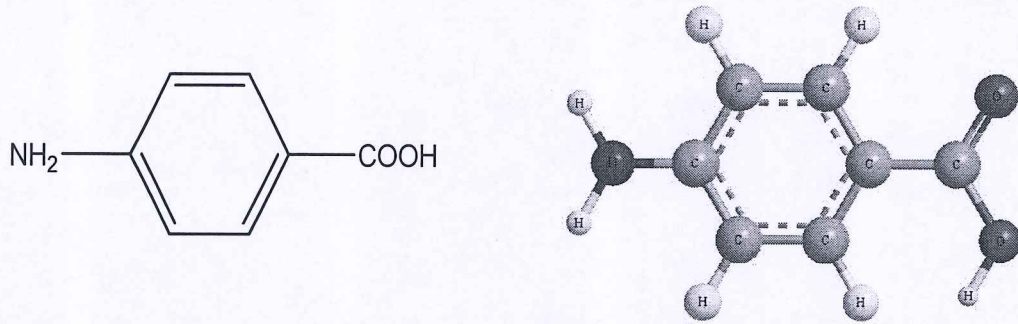
3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1 Organik LB İnce Film Maddesinin Üretimi

Bu çalışmada p-hidrazinobenzoik asit (PHBA) ve p-aminobenzoik asit (PABA) maddesi kullanıldı. Bu moleküller Balıkesir Üniversitesi Kimya Bölümü'nde sentezlenmiş moleküllerdir. Aşağıda PHBA ve PABA moleküllerine ait kimyasal şekiller ve moleküllere ait özellikler verilmiştir.



Şekil 3.1: PHBA molekülünün açık şekli



Şekil 3.2: PABA molekülünün açık şekli

Tablo 3.1: PHBA ve PABA moleküllerine ait bilgiler

Maddenin adı	Kimyasal formülü	Molekül ağırlığı (g/mol)	Moleküler boyu (Å)
<i>p</i> -hidrazinobenzoik Asit (PHBA)	C ₇ H ₈ N ₂ O ₂	152,15	8,116
<i>p</i> -aminobenzoik Asit (PABA)	C ₇ H ₇ NO ₂	137,14	6,813

3.2 Çözelti Hazırlama

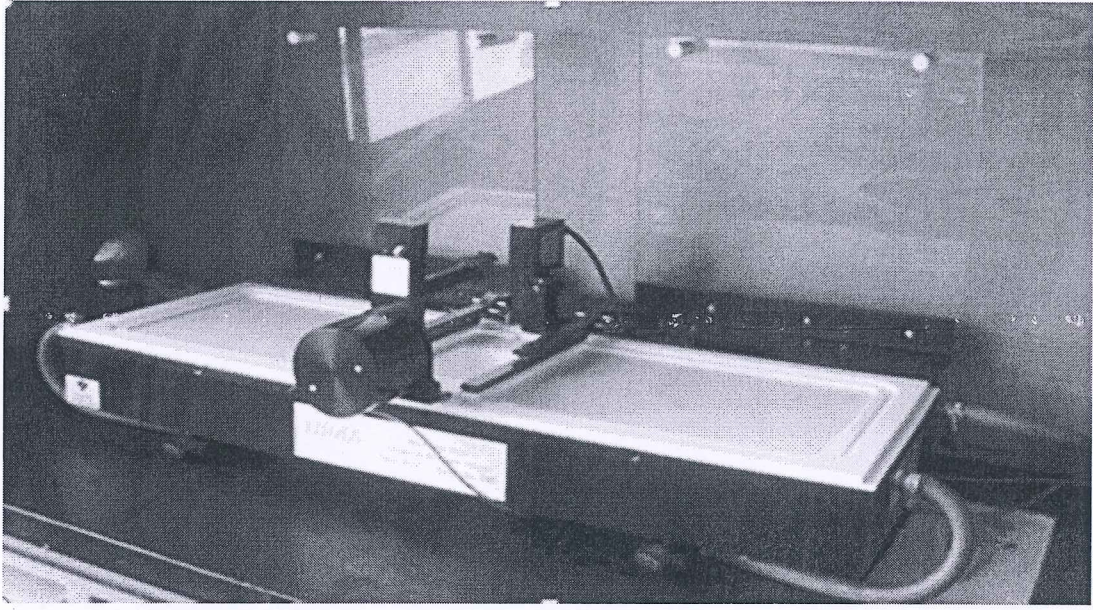
İlk olarak balon jojeler saf su ile ultrasonik karıştırıcıda yıkandı ve kurutuldu. İkinci aşamada balon jojeler ultrasonik karıştırıcıda kloroformla yıkandı ve kurutuldu. Temizlik aşamasından sonra hazırlanacak çözelti için belirli miktarda çözünen ve çözücüler birbirine karıştırıldı. Organik molekülün çözünmesi için çözeltinin homojen olması için balon jojedeki karışım ultrasonik karıştırıcıda karışmaya bırakıldı (~10dakika).

Tablo 3.2: PHBA ve PABA moleküllerinin çözeltilerinin hazırlanması

Maddenin adı	Kullanılan çözücüler	Madde miktarı (mg)	Çözelti miktarı (ml)	Konsantrasyon oranı (mg/ml)
<i>p</i> -hidrazinobenzoik Asit (PHBA)	Kloroform %80 + DMSO	3	10	0,3
<i>p</i> -aminobenzoik Asit (PABA)	%20			

3.3 LB Teknesinin Temizlenmesi

Film üretimine başlamadan önce tekne saf su ile yıkanır saf su boşaltılır. Sonra kloroform ile tekne yüzeyi tamamen temizlenir ve kloroform buharlaşınca tekne tekrar saf su ile doldurulur. Bu durumda bariyerler açık konuma getirilir. Kalibrasyon için yüzey gerilimi sıfırlanır ve bariyerler kapalı konuma getirilir. Bariyerlerin tam kapanması durumunda yüzey gerilimi kontrol edilir. Eğer yüzey gerilimi sıfır ise yüzey temizdir. Yüzey gerilimi sıfırdan büyük ise bariyerlerin kapalı olduğu durumda yüzey temizliği yapılır. Bariyerler tekrar açılır ve basınç sıfırlandıktan sonra bariyerler tekrar kapatılır. Yüzey temizleninceye kadar bu işlem birkaç defa tekrarlanabilir. Temizlik işlemi tamamlandıktan sonra bariyerler açılarak film üretiminde kullanılacak çözelti mikrolitrelik şırınga ile yüzeye serpilir. Film üretim işlemi tamamlandıktan sonra teknedeki su boşaltılır ve tekne kloroformla temizlenir. Tekne saf su ile doldurulup tekrar boşaltılarak yapılacak yeni üretimler için hazır hale getirilir.



Şekil 3.3: NIMA 622 LB ince film teknesi (BAÜ)

3.4 Alttaşların Hazırlanması

LB filmlerin elektrik özelliklerinin incelenmesi için gereken sandviç yapının (Metal/LB film/Metal) hazırlanması için alt ve üst elektrot kaplama işlemleri gerçekleştirildi. 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, İnce Film ve Sensör Laboratuvarı'nda gerçekleştirildi.

Bu çalışmada, LB ince filmlerinin transfer işleminde alttaş olarak mikroskop camları kullanıldı. Bu camların hazırlanma aşamasında ilk olarak cam yüzeyi saf su ile yıkandı ve yıkanan camlar beher içerisine yerleştirilerek bir miktar saf su behere ilave edildi. Ardından ultrasonik karıştırıcıda 5 dakika karıştırıldı. Daha sonra, kurutma işlemi yapıldı ve cam yüzeyler 5 dakika etil alkol içerisinde ultrasonik karıştırıcıda temizlendi. Kurutma işlemi tekrarlandı. Bu işlem birkaç defa tekrarlanarak cam yüzeyler kullanıma hazır hale getirildi.

3.5 Ultraviyole –Görünür Bölge Spektroskopisi

Deneysel çalışmanın başlangıcında maddenin uygun çözeltide çözünmesi sağlanır ardından çözeltilinin UV-görünür spektrumu alınır, daha sonra uygun basınçta katı yüzeye transfer edilmiş farklı tabaka sayıları için LB ince filmlerinin UV-görünür spektrumları alınır. Çözeltiden elde edilen spektrum ile farklı tabakalardaki LB ince filmlerin UV-görünür spektrumu karşılaştırılır. Eğer LB ince film üretimi gerçekleşmişse spektrumlar benzerlik gösterir ve absorbans tabaka sayısı ile doğru orantılı olarak artıyorsa ince film homojen olarak elde edilir.

Şekil 3.6'da gösterildiği gibi yarısı Al ile kaplanmış camlar üzerine farklı tabakalarda LB ince film transferi yapıldı ve Al kaplamanın olmadığı kısımdan UV-görünür spektrumları alınarak filmin üretilebilirliği kontrol edildi. Bütün deneysel veriler oda sıcaklığında alındı. Optik ölçümler Perkin Elmer Lambda-2 UV-görünür spektrometresi ile alındı.

3.6 Vakum Sisteminde Alt ve Üst Elektrot Büyütülmesi

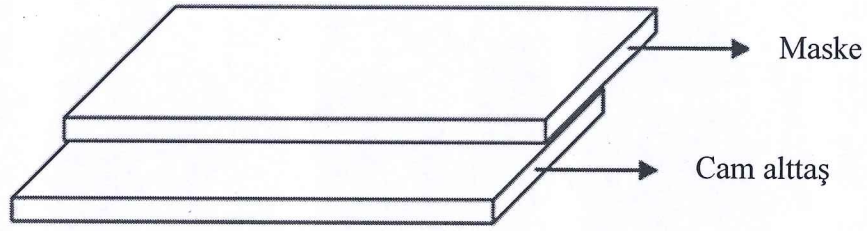


Şekil 3.4: Edwards Coating System E306 Termal buharlaştırıcı sistemi

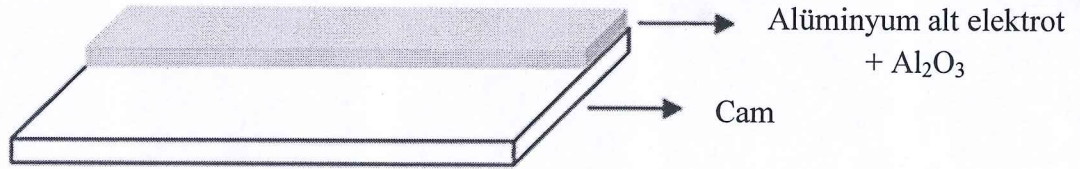
Şekil 3.4'de Metal/LB Film/Metal yapısının hazırlanmasında kullanılan buharlaştırıcı sistemi görülmektedir. M/LB/M tipi sandviç yapı şeklinde üretilecek olan LB filmlerin elektrik özelliklerinin incelenmesi için gerekli olan alt ve üst elektrot kaplanması bu vakum sistemi kullanılarak yapıldı.

3.6.1 Alt Elektrotun Büyütülmesi

Alt elektrotun altaş üzerine büyütülmesi için Bölüm 3.4'de anlatıldığı gibi camlar temizlendi. Cam altaşların üstüne aynı boyuttaki camlar maske olarak kullanılarak altaşın sadece yarısının alüminyum ile kaplanması için vakum düzeneğine yerleştirildi. Alt elektrot kaplanması için buharlaştırılacak alüminyum parçaları sepet içerisine yerleştirildi. Vakum değeri yaklaşık 8×10^{-7} torr değerine ulaştığı zaman sepet üzerinden akım geçirilerek alüminyumun buharlaşması sağlandı.



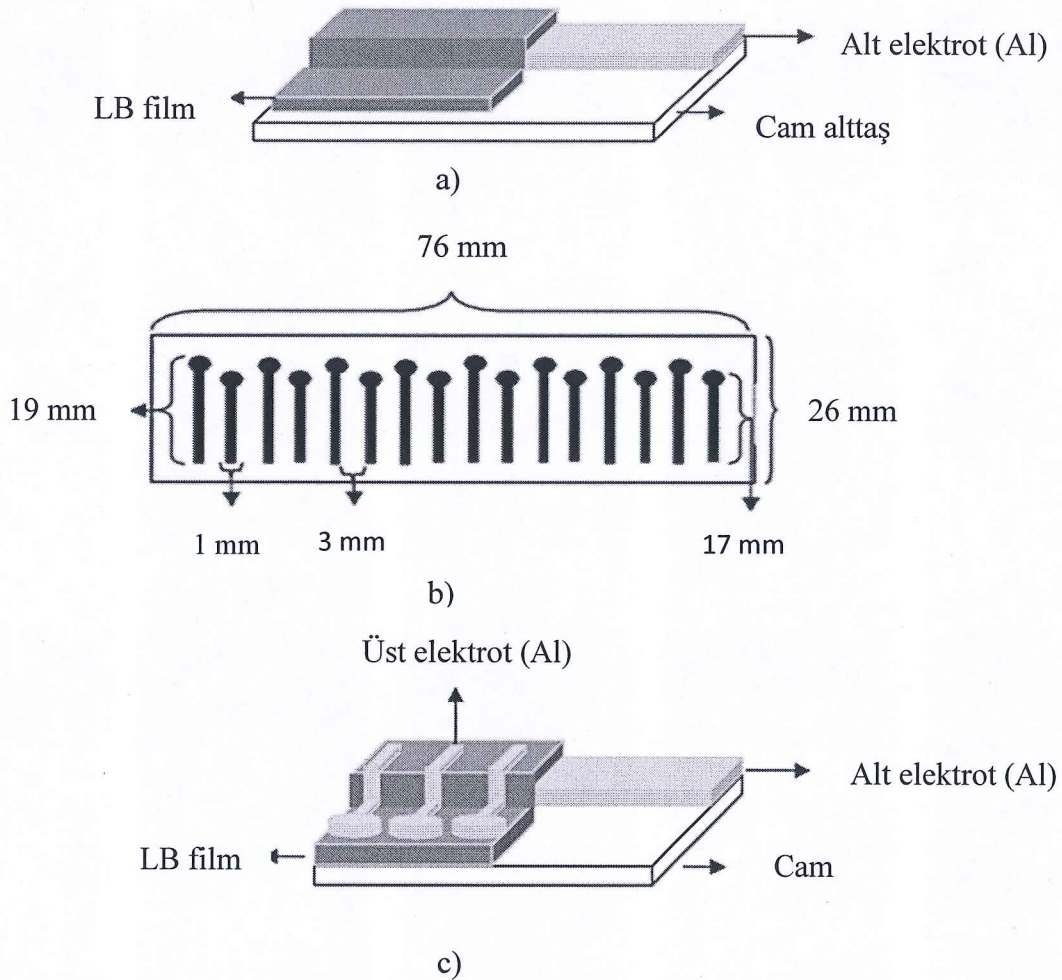
Şekil 3.5: Alt elektrot büyötmek için kullanılan cam ve maske



Şekil 3.6: Alt elektrot kaplanan cam

3.6.2 Üst Elektrotun Büyütülmesi

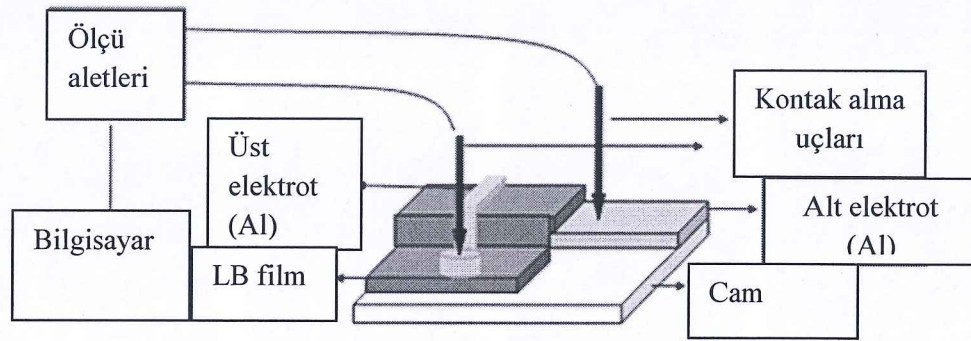
Alt metal elektrot olarak Al kaplanan cam yüzey üzerine farklı tabakalarda LB ince film üretildi. LB ince filmler organik malzemelerden üretildikleri için üst elektrot büyütülmesi esnasında filmlerin ısıl etkiden zarar görmesini engellemek gerekir. Bu sebeple LB film, yüksek vakum altında ve örnek ısıtılan kaynaktan mümkün olan optimum uzaklığa yerleştirildi. Buharlaştırma işleminin düşük hızda gerçekleştirilmesi ile ince film üzerine tutunan metal atomlarının filme zarar vermesi engellenmeye çalışıldı. Özel kesilmiş maske ile yapılan üst elektrot buharlaştırma işleminde yaklaşık 50 nm'lik kalınlık değeri optimum değer olarak kabul edildi. Al kaplanan cam yüzey üzerine farklı tabakalarda LB ince film üretildi.



Şekil 3.7: a) Yarı Al kaplı cam üzerine transfer edilmiş LB film, b) Üst elektrot büyütülmesinde kullanılan maske, c) M/LB film/M sandviç yapısı

3.7 Elektrik Ölçümleri

Elektrik ölçümleri Ankara Üniversitesi, Fizik Mühendisliği Bölümü, YFAL'nda alındı. Elektriksel ölçümlerde HP 4192A empedans analizörü, 2420 Keithley 3A Sourcemeter ölçü aracı kullanılarak yapıldı. Bütün veriler GPIB interface kartı ve labview yazılımı kullanılarak otomatik olarak alındı. Al kaplı cam yüzeye değişik tabakalarda PHBA ve PABA molekülleri transfer edildi, daha sonra üst elektrot büyütülerek Şekil 3.7.1'de verilen sistem oluşturuldu ve elektrik ölçümleri alındı.



Şekil 3.8: Elektrik ölçüm sistemi

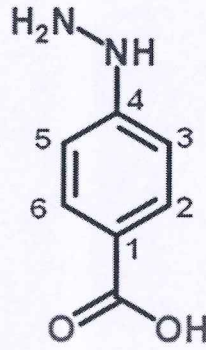
Sistem bilgisayar kontrollü olarak çalışmaktadır böylece alınması gerekli olan veriler bilgisayardan takip edildi. Elde edilen sonuçlar deneysel bölümde verildi.

4. DENEYSEL BÖLÜM

PHBA ve PABA molekülleri ilk defa sentezlenmiş moleküller olduklarından dolayı bu moleküller hakkındaki veriler sınırlıdır. Tez kapsamında kullanılan organik ince film maddelerine ait farklı tabakalarda LB ince film üretimi gerçekleştirildi. Böylece maddelerin su yüzeyi üzerindeki davranışları tespit edilmiş ve cam yüzey üzerine transfer işlemi sağlandı. Üretilen LB filmlerin değişik tabakaları için elektrik özellikleri incelendi. Ayrıca UV-görünür spektroskopisi kullanılarak transfer işlemi takip edildi.

4.1 *p*-hidrazinobenzoik Asit

p-hidrazinobenzoik asit, bir karboksil grubu ve bir hidrazino grubunun benzen halkasına bağlanması ile oluşan molekül formülü $C_7H_8N_2O_2$ olarak verilen bir organik bileşiktir. *p*-hidrazinobenzoik asit kısaca PHBA olarak ifade edilir. *p*-hidrazinobenzoik asit aynı zamanda 4-hidrazinobenzoik asit olarak da bilinir. Çünkü benzen halkasının 4 numaralı karbon atomuna bağlı hidrazino grubu para pozisyonundadır.

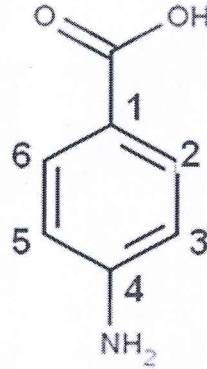


Şekil 4.1: PHBA molekülünün yapısı

Kahverengi toz kristal şeklinde bulunurlar. *p*-hidrazinobenzoik asit ve bu moleküllerin türevleri başta fizik, kimya, biyoloji gibi temel bilimlerin yanı sıra son zamanlarda özellikle tıp ve ilaç sanayisinde kullanılmaktadır [29].

4.2 *p*-aminobenzoik Asit

p-aminobenzoik asit, bir karboksil grubu ve bir amino grubunun benzen halkasına bağlanması ile oluşan molekül formülü $C_7H_7NO_2$ olan organik bileşiklerdir. *p*-aminobenzoik asit kısaca PABA olarak bilinir. *p*-aminobenzoik asit aynı zamanda 4-aminobenzoik asit olarak da bilinen bir organik bileşiktir. Çünkü benzen halkasının 4 numaralı karbon atomuna bağlı amino grubu para pozisyonundadır.



Şekil 4.2: PABA molekülünün yapısı

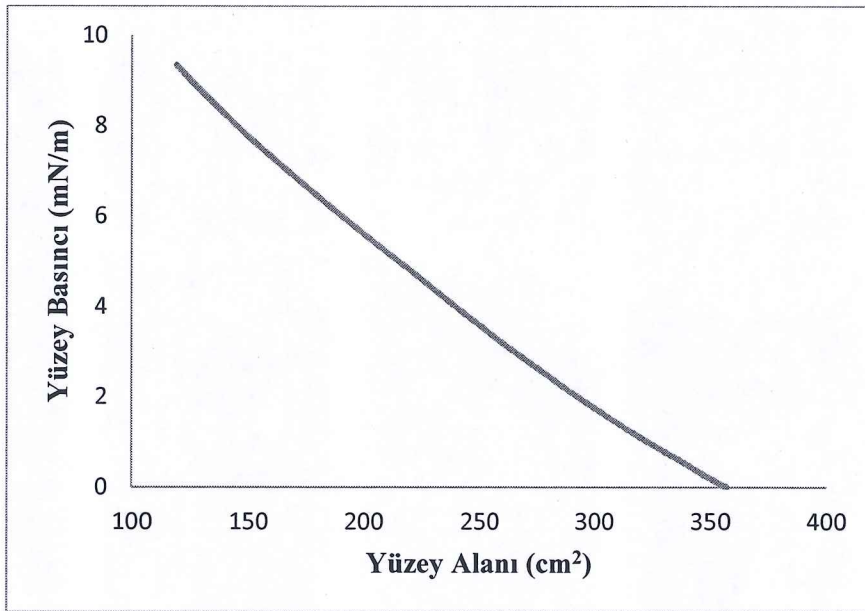
Beyaz toz kristal şeklinde bulunurlar. *p*-aminobenzoik asit ve bu moleküllerin türevleri temel bilimlerin yanı sıra özellikle ilaç ve parfüm endüstrisinde kullanılmaktadır [29].

4.3 İzoterm Grafiklerinin Elde Edilmesi

Su yüzeyine serpilerek moleküllerin, katı yüzey üzerine transferine geçilmeden önce PHBA ve PABA moleküllerinin sırasıyla transfer basınçlarını öğrenmek için izoterm grafikleri oluşturuldu ve kaplama için en uygun basınç değeri belirlendi.

4.3.1 PHBA Molekülünün İzoterm Grafiği

İlk olarak PHBA molekülüne ait çözelti Bölüm 3.2'deki oranlarda hazırlandı ve yaklaşık 15 dakika ultrasonik karıştırıcıda karıştırıldı. Ardından LB teknesinin temizlik işlemi Bölüm 3.3'de anlatıldığı şekilde gerçekleştirildi. Daha sonra çözelti su yüzeyine 500 µl'lik şırınga yardımıyla serpildi. Çözücülerin buharlaşması için yaklaşık 15 dakika beklendikten sonra, PHBA molekülü hareketli bariyerin yavaş yavaş kapatılması ile sıkıştırılarak moleküle ait izoterm grafiği elde edildi.

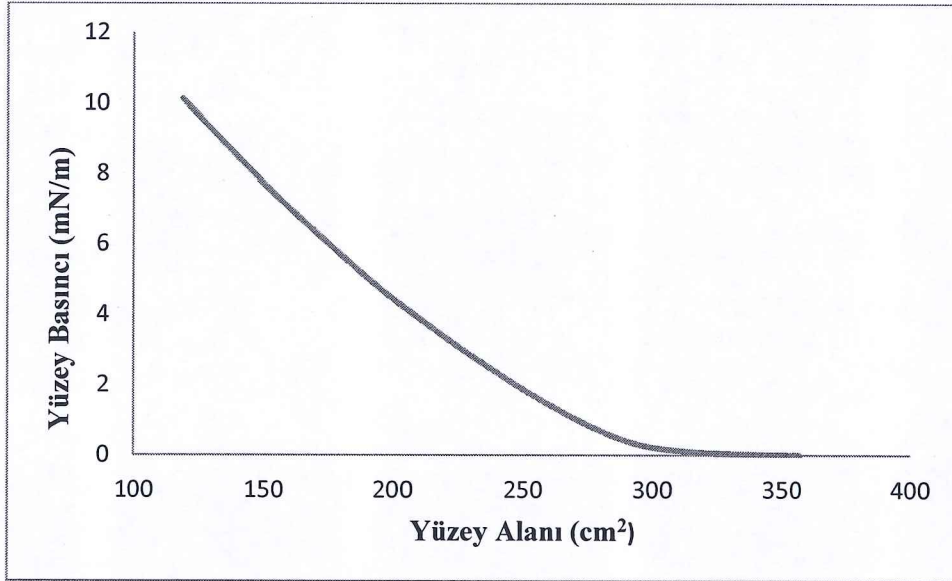


Şekil 4.3: PHBA maddesine ait izoterm grafiği

PHBA maddesi için alttaş üzerine transferin yapılacağı basınç değeri 8 mN/m olarak belirlendi.

4.3.2 PABA Molekülünün İzoterm Grafiği

Başlangıçta PABA molekülüne ait çözelti Bölüm 3.2'deki oranlarda hazırlandı ve yaklaşık 15 dakika ultrasonik karıştırıcıda karıştırıldı. Ardından LB teknesinin temizlik işlemi Bölüm 3.3'de anlatıldığı şekilde gerçekleştirildi. Daha sonra çözelti su yüzeyine 1000 µl'lik şırınga yardımıyla yavaşça serpildi. Çözücülerin buharlaşması için yaklaşık 15 dakika beklendikten sonra, PABA molekülü hareketli bariyerin yavaş yavaş kapatılması ile sıkıştırılmış ve moleküle ait izoterm grafiği elde edildi. PABA maddesi için en uygun transfer değeri 8 mN/m olarak tespit edildi.



Şekil 4.4: PABA maddesine ait izoterm grafiği

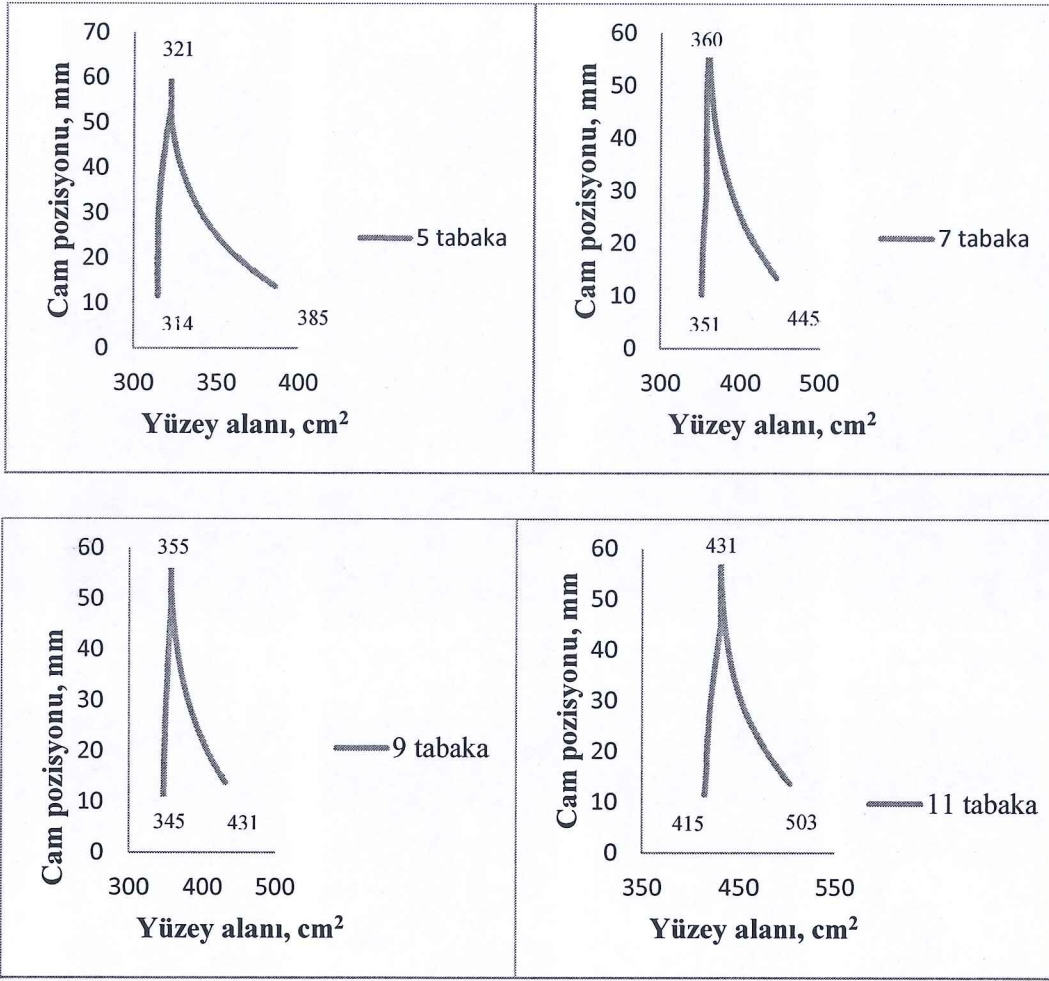
Su yüzeyi üzerinde tek tabaka oluşumunu benzen halkasının sayısı ve kuyruk grubunun uzunluğu etkiler. LB film maddesinin tek tabaka özelliğine bağlı olarak, uzun kuyruk grupları oluşturmak tek tabaka kararlılığını artırır.

4.4 Film Transfer İşlemi

Kimyasal yapıları ve Langmuir özellikleri verilmiş olan organik moleküller kullanılarak farklı tabaka sayılarında LB ince filmleri yarısı Al kaplı cam yüzey üzerine transfer edildi. Üretilen ince filmler Y-tipi LB ince filmler olup simetrik yapıya sahiptir. Kullanılan cam yüzey $76 \times 26 \times 1 \text{ mm}^3$ ebatlarındadır. Bu cam yüzeyler Bölüm 3.4'de anlatıldığı şekilde temizlendi ve film üretimi için hazır hale getirildi. Temizlik işlemi yapılan cam, LB film teknesi içerisindeki platforma yerleştirildi. LB film yapımı için Nima 622 tek vagonlu LB ince film teknesi kullanıldı. LB teknesi Bölüm 3.3'de bahsedildiği şekilde temizlendi. Çözelti mikrolitrelik şırınga yardımıyla su yüzeyine serpildi ve çözücülerin buharlaşması için yaklaşık 15 dakika beklendi. Yüzey basınç değeri hedef basınca ulaştığında moleküllerin cam yüzey üzerine transferi gerçekleştirildi. Bu basınç değeri sabit tutularak, cam yüzey su-organik ince tabaka-hava-organik ince tabaka-su yönünde Y-tipinde LB ince film üretimi gerçekleştirildi. Bu işlemin tekrarı ile ince tabaka sayıları artırılabilir. Yüzey alanındaki azalmanın benzer şekilde olması, ince tabakanın cam yüzey üzerine düzenli şekilde transfer edildiğini gösterir. Bu çalışma kapsamında PHBA ve PABA molekülleri kullanılarak 3, 5, 7, 9, 11, 13 tabakalarda ince filmler üretildi.

4.4.1 PHBA Molekülünün Cam Yüzey Üzerine Transferi

PHBA molekülünden üretilen LB ince filmler 8 mN/m hedef basınçta farklı tabaka sayılarında Y-tipi LB ince filmler simetrik olarak üretildi. PHBA çözeltisi Şekil 2.5'de detayları gösterilen tek vagonlu LB film teknesinde çözelti yayılarak gerçekleştirildi. Çözeltinin buharlaşmasından sonra, bariyerler yardımıyla su yüzeyindeki moleküller sıkıştırıldı ve LB ince film tabakaları kaplanmaya başlandı. Şekil 4.5'de cam yüzeyin aşağı ve yukarı doğru hareketi ile elde edilen PHBA maddesine ait onbir tabaka LB film transfer grafiği gösterilmektedir. Şekil 4.5'de ilk şekilde su-PHBA-hava (aşağıdan \rightarrow yukarı) ortamları, ikinci şekilde ise hava-PHBA-su (yukarıdan \rightarrow aşağı) ortamları takip edilmiştir.

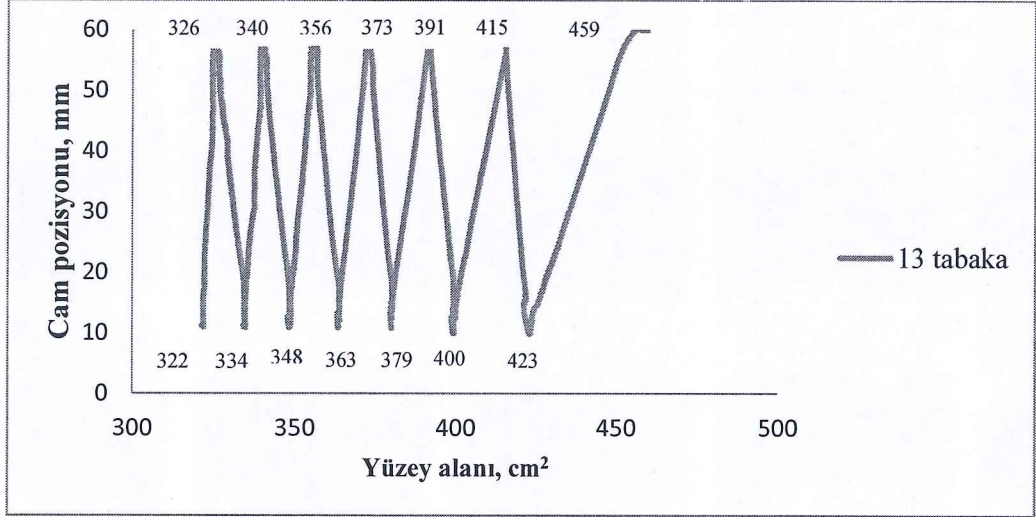


Şekil 4.5: PHBA molekülü için farklı tabakalarda LB ince film transferi

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. Katı yüzeyin hareketi durumunda molekül transferi yoksa yüzey alanı sabit kalacaktır. PHBA molekülü için tabaka sayısı arttıkça transfer oranı düşmüştür. Tabaka sayısı arttıkça transfer oranı her madde için düşmekte ve benzer sonuçlara literatürde de rastlanmaktadır.

4.4.2 PABA Molekülünün Cam Yüzey Üzerine Transferi

PABA molekülünden üretilen LB ince filmler 8 mN/m hedef basınçta farklı tabaka sayılarında Y-tipinde tek vagonlu LB film teknesinde simetrik olarak üretildi.



Şekil 4.6: PABA molekülü için farklı tabakalarda LB ince film transferi

PABA molekülü de PHBA molekülüne benzer özellik sergilemiş ve tabaka sayısı arttıkça transfer oranı düşmüştür.

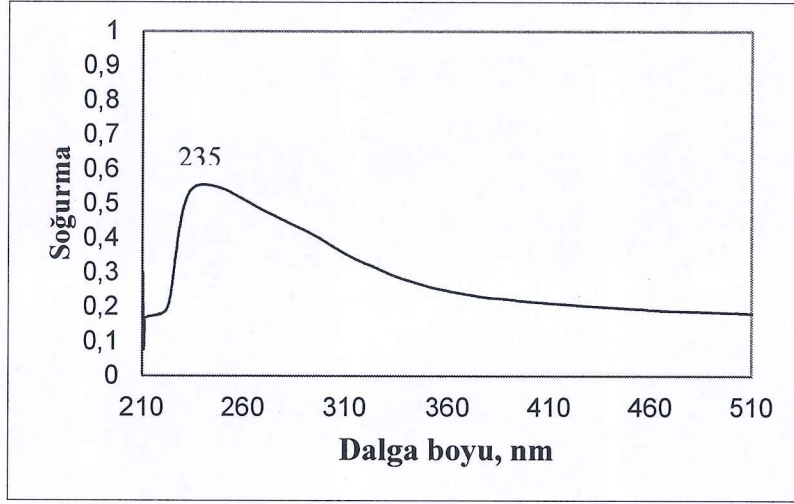
4.5 UV-Görünür Spektroskopisi Sonuçları

Bölüm 2.9'da bahsedildiği gibi cam yüzey üzerine kaplanan LB ince filmlerin karakterizasyonu hakkında bilgi edinmek için kullanılan tekniklerden biri UV-görünür spektroskopisi'dir.

Ayrıca üretilen LB ince filmlerin tabakalarının yapısı hakkında bilgi edinebilmek için tabaka sayısına bağlı soğurma şiddetinin incelenmelidir.

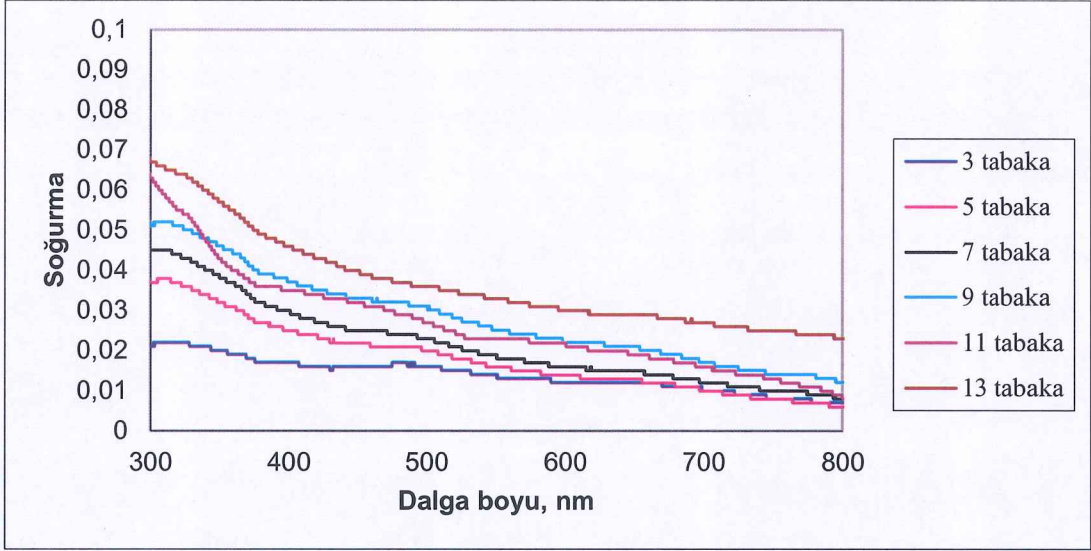
4.5.1 PHBA Molekülünün UV- görünür Sonuçları

Şekil 4.7' de PHBA çözeltisine ait UV-görünür spektrumu grafiğine yer verildi.



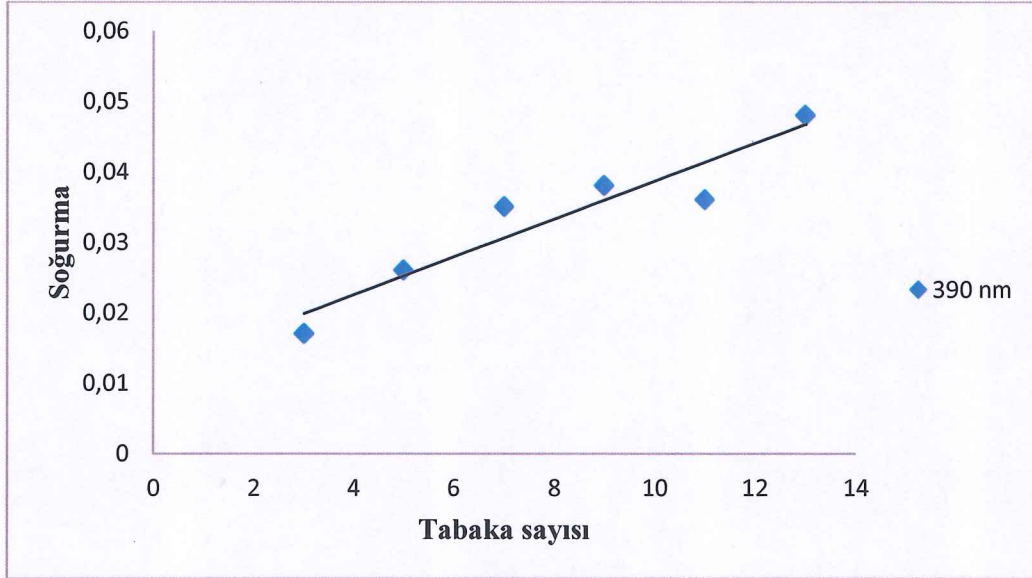
Şekil 4.7: PHBA çözeltisine ait UV-görünür spektrumu

PHBA molekülü için farklı tabakalarda UV ölçümü alındı ve sonuçlarına Şekil 4.8' de yer verildi.



Şekil 4.8: PHBA LB ince filmlerinin UV-görünür sonuçları

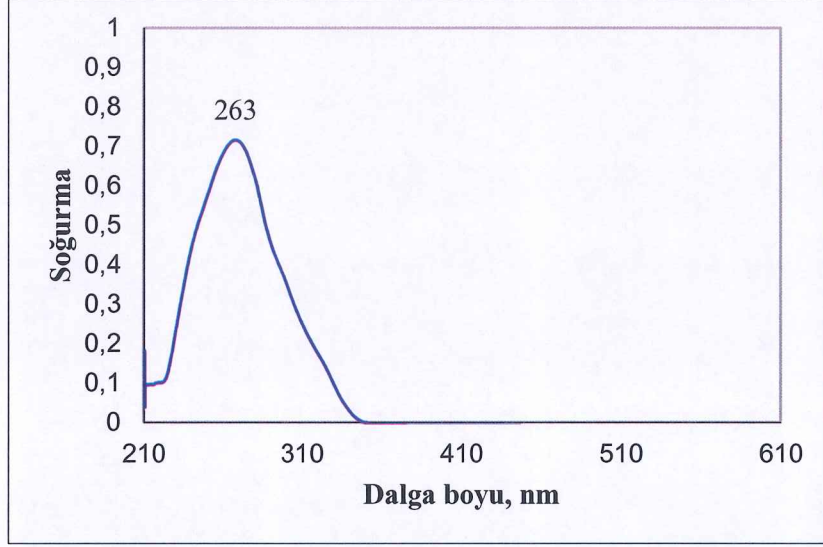
PHBA molekülü için 390 nm'de absorpsiyon şiddeti ile tabaka sayısı arasındaki ilişki incelendi. Tabaka sayısı arttıkça absorpsiyon şiddetinin arttığı gözlemlendi. Sonuç olarak PHBA molekülünün düzgün bir şekilde transfer edildiği tespit edildi.



Şekil 4.9: Tabaka sayısına bağlı soğurma değişimi

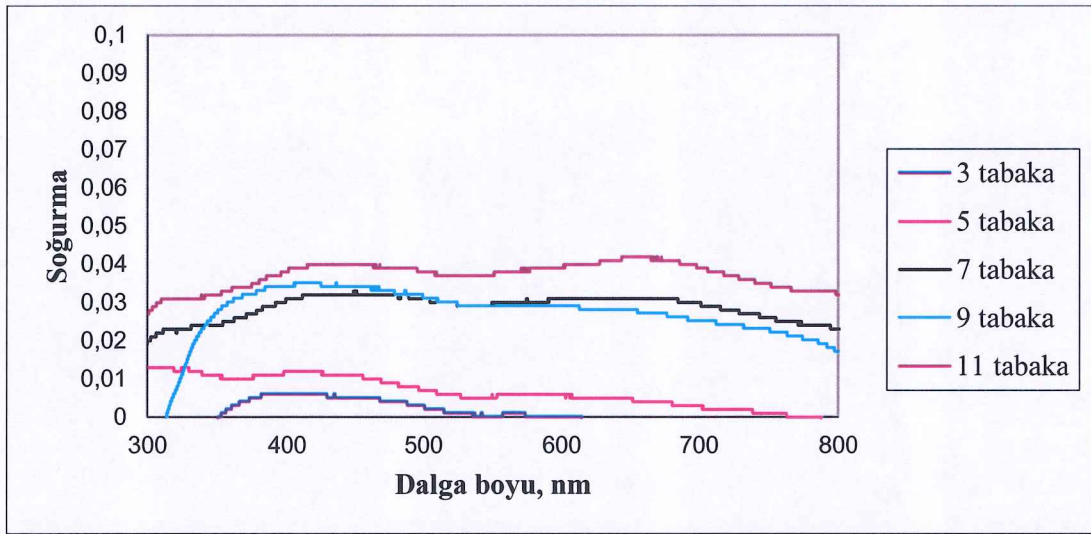
4.5.2 PABA Molekülünün UV-görünür Sonuçları

Şekil 4.10'da PABA maddesine ait UV-görünür spektrumu grafiğine yer verildi.

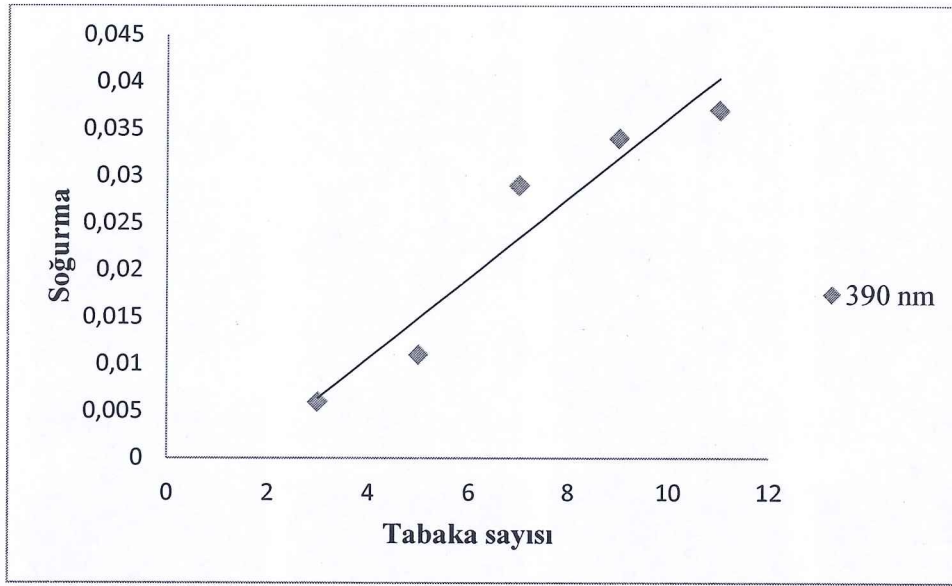


Şekil 4.10: PABA maddesine ait UV-görünür spektrumu

PABA maddesi için farklı tabakalarda alttaş üzerine yapılan transferlerin UV-görünür spektrumları alındı.



Şekil 4.11: PABA LB ince filmlerin UV-görünür spektrumları



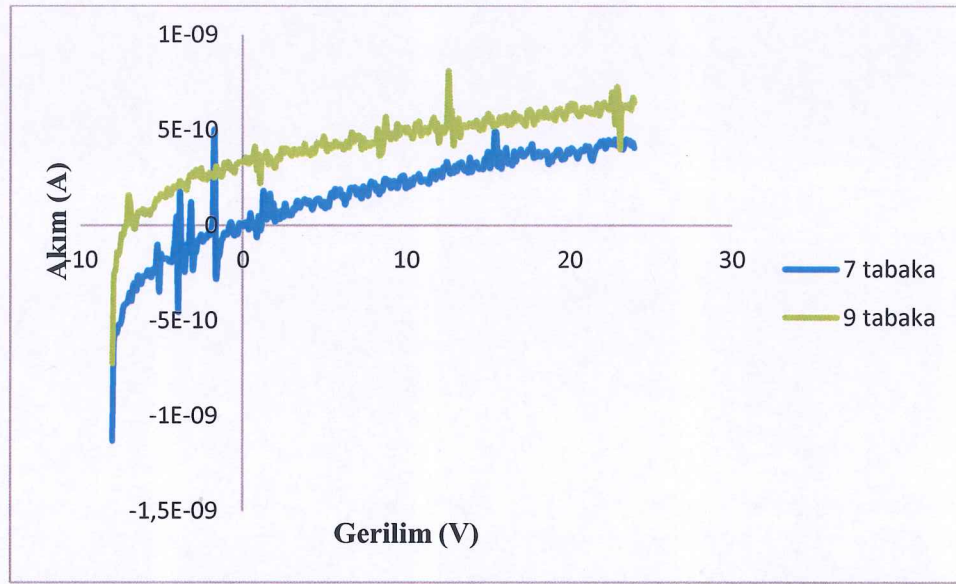
Şekil 4.12: Tabaka sayısına bağlı soğurma değişimi

Çözeltiden elde edilen UV spektrumu ile LB filmde elde edilen UV spektrumları karşılaştırılarak LB filmin üretilebilirliği hakkında bilgi edinilmektedir. Çözelti içerisinde moleküller birbirlerinden bağımsızdırlar ve minimum etkileşim içerisindedirler. Bu moleküllerden LB film oluşturulması moleküllerin çözelti içindeki düzensiz yapıdan kurtulup film içinde düzenli hale geldiklerinde aralarındaki etkileşmeler artmaktadır. Bu etkileşmeler sonucu pikte kaymalar gözlenmektedir. Pikteki bu kaymanın film oluşumu sırasında moleküller arası etkileşmeden kaynaklandığı bilinmektedir [30].

UV-görünür spektrumu sonuçları, PHBA ve PABA maddeleri ile Y-tipi LB ince film üretilebileceğini göstermiştir. Tabaka sayısı ve soğurma şiddetinin doğru orantılı artması beklenir. 5, 7 ve 9 tabakada ince filmler için bu ilişki Şekil 4.9'da ve Şekil 4.12'de gösterilmektedir. Grafiklerdeki lineer artış LB ince filmlerinin üretimi sırasında her tabakanın birbiriyle düzenli transfer edildiğini göstermektedir.

4.6 PHBA LB İnce Filmlerinin Elektrik Özellikleri

Cam yüzey üzerine Y-tipi PHBA molekülü transfer edildikten sonra, üst elektrot kaplandı ve elektrik ölçümlerine geçildi. Hazırlanan M/LB film/M sandviç yapısında olan cam yüzey elektrik ölçüm alınması için ölçüm sistemine yerleştirildi. Elde edilen sonuçlarla 7 ve 9 tabaka için PHBA molekülünün I-V grafikleri Şekil 4.13’de verildi.



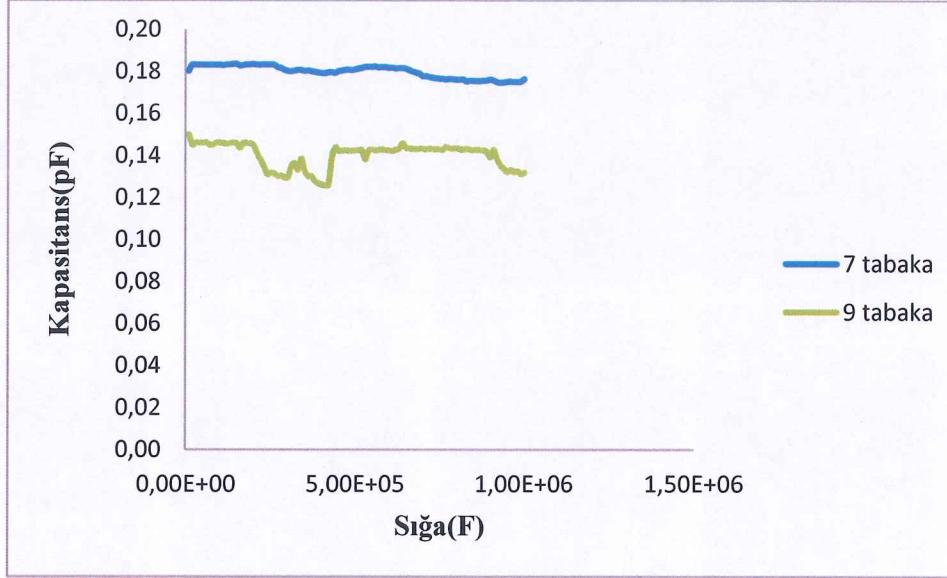
Şekil 4.13: PHBA LB filmine ait akım-gerilim grafiği

I-V grafiğinde küçük voltaj değerlerinde doğrusal bir artış gözlenmiştir, grafiğin eğimi ve Denklem (2.14) yardımıyla, üretilen LB ince film maddesine ait iletkenlik değerleri Tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1: PHBA maddesine ait iletkenlik değerleri

Deneyde kullanılan madde	PHBA	
İletkenlik (Sm^{-1})	7 tabaka	9 tabaka
	$1,159 \times 10^{-14}$	$2,244 \times 10^{-14}$

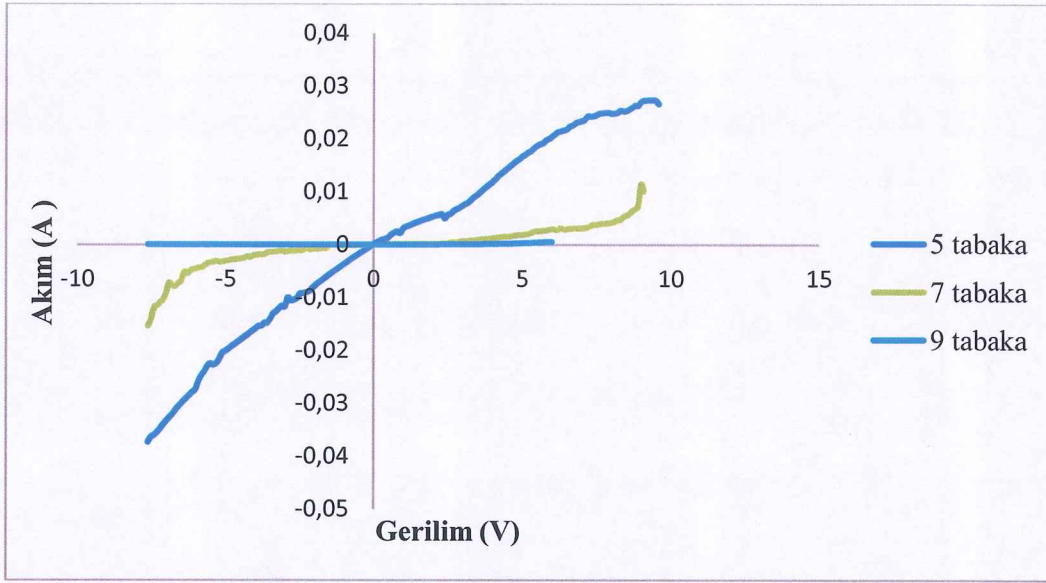
Gerilim değerinin artması ile akımda doğrusal bir artış gözlenmiştir. Akım, birim zamandaki yük miktarı ile değişir. Metal/LB film/Metal sandviç yapısında elektronlar, alt elektrottan üst elektrota PHBA molekülünü geçerek hareket etmektedirler.



Şekil 4.14: PHBA maddesine ait kapasitans- frekans değişimi

4.7 PABA LB İnce Filmlerinin Elektrik Özellikleri

Tek vagonlu LB ince film teknesinde cam yüzey üzerine Y-tipi PABA molekülü transfer edildikten sonra, üst elektrot kaplandı. Hazırlanan M/LB film/M sandviç yapısında olan cam yüzey elektrik ölçüm alınması için ölçüm sistemine yerleştirildi. Elde edilen sonuçlarla 5, 7 ve 9 tabaka için PABA molekülünün I-V grafikleri oluşturuldu ve Şekil 4.15’de verildi.



Şekil 4.15: PABA maddesine ait akım-voltaj grafiği

Grafiğin eğimi ve Denklem (2.14) yardımıyla, üretilen LB ince film maddesine ait iletkenlik değerleri Tablo 4.2'de verilmiştir.

Tablo 4.2: PABA maddesine ait iletkenlik değerleri

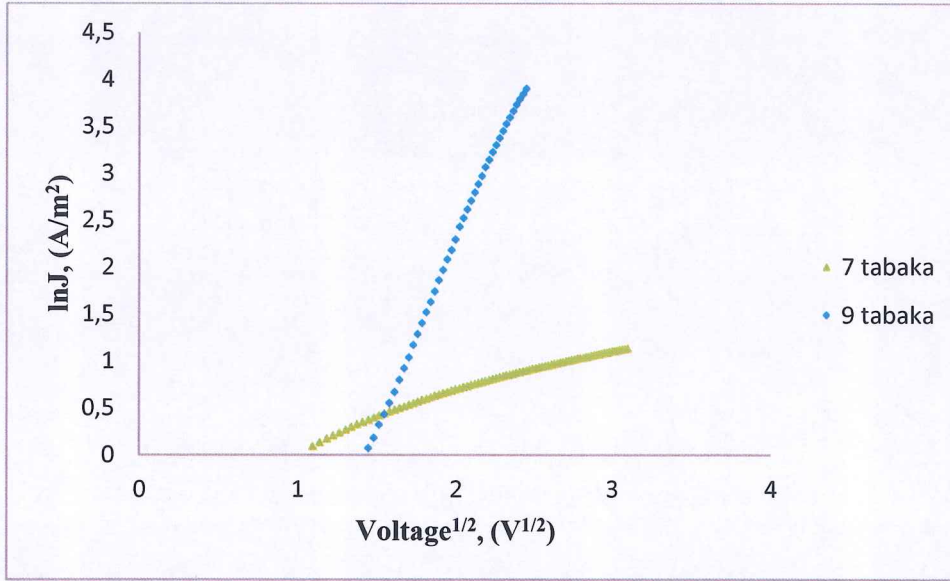
Deneyde kullanılan madde	PABA		
	5 tabaka	7 tabaka	9 tabaka
İletkenlik (Sm^{-1})	$8,128 \times 10^{-7}$	$8,781 \times 10^{-8}$	$3,446 \times 10^{-11}$

Akım, birim zamandaki yük miktarı ile değişmekte ve akımda üstel olarak bir artış gözlenmiştir. Ayrıca yükler hareket halindedir. Denklem (2.17) yardımıyla Denklem (4.1) elde edilir.

$$J = A^* T^2 \exp\left(-\frac{\phi_s}{kT}\right) \exp\left(\frac{\beta_s V^{1/2}}{kT d^{1/2}}\right) \quad (4.1)$$

Burada, J : malzemenin akım yoğunluğu, V : uygulanan gerilim, β_s : Schottky katsayısı, A^* : Richardson sabiti, T : mutlak sıcaklık, ϕ_s : Schottky bariyer yüksekliği, d : kalınlık'tır.

M/LB film/M sandviç yapısının ara bölgesindeki yüklerin hareketine bağlı olarak, akım yoğunluğunun $\ln J$ değerine karşılık gerilimin karekökü ($V^{1/2}$) arasındaki ilişki Şekil 4.16'da görülmektedir.



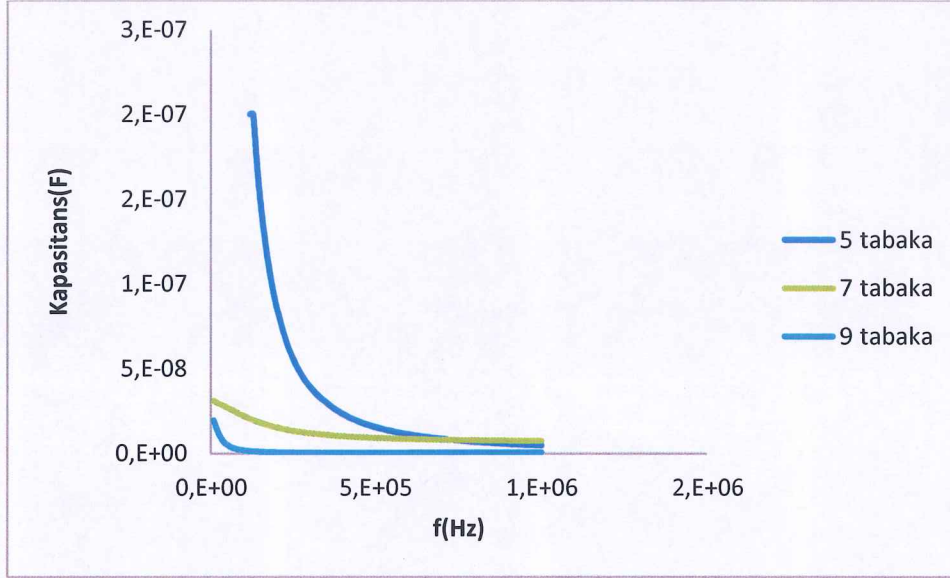
Şekil 4.16: Akım yoğunluğunun gerilime bağlı değişimi

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

Şekil 4.16'daki grafiğin eğiminden yararlanarak $\beta_{deneysel}$ değeri Denklem (2.21) kullanılarak hesaplandı.

$\beta_{deneysel}$ ile Denklem (2.16) kullanılarak hesaplanan β_{teorik} değeri karşılaştırıldığında iletim mekanizması hakkında bilgi elde edilir. Ayrıca burada $\beta_{deneysel}$ ve β_{teorik} değerini hesaplamak için, sistemin ϵ_r filmin dielektrik sabitinin de bilinmesi

gerekmektedir. Bunun için de PABA molekülüne ait kapasitans-frekans(C-f) ölçümü alınmıştır. PABA molekülüne ait C-f grafiği Şekil 4.17’de görülmektedir.



Şekil 4.17: PABA molekülüne ait kapasitans-frekans grafiği

Şekil 4.17’deki grafikten alınan veriler kullanılarak ve Denklem (2.22) yardımıyla, ϵ_r filmin dielektrik sabiti 0.28 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen β değerleri Tablo 4.3’de verilmiştir.

Tablo 4.3: PABA molekülüne ait β değerleri

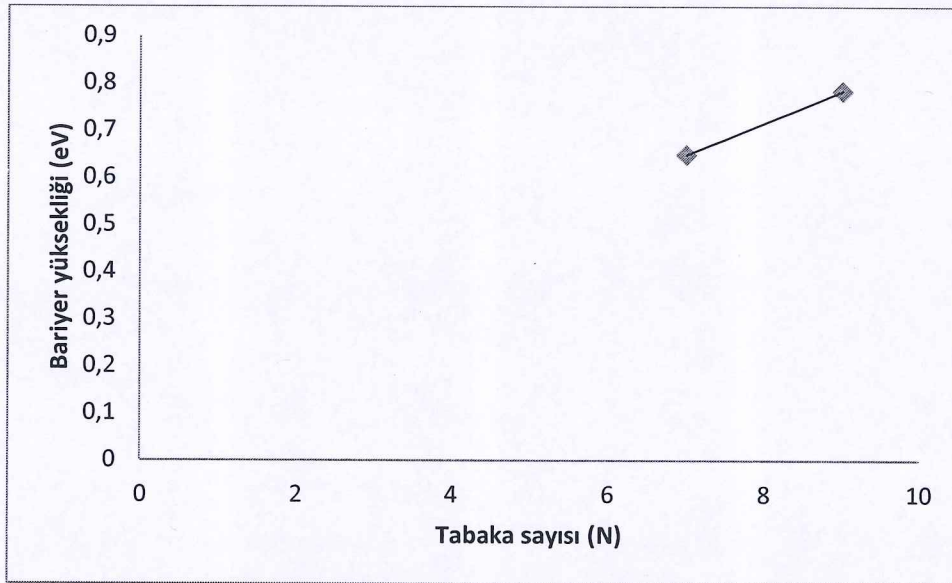
Kullanılan madde	Tabaka sayısı	β_{teorik} ($eVm^{1/2}V^{-1/2}$)	$\beta_{deneysel}$ ($eVm^{1/2}V^{-1/2}$)
PABA	7	$\beta_{pF}=1,414 \times 10^{-4}$ $\beta_{sc}=0,7073 \times 10^{-4}$	$0,8 \times 10^{-4}$
PABA	9	$\beta_{pF}=1,414 \times 10^{-4}$ $\beta_{sc}=0,7073 \times 10^{-4}$	$0,77 \times 10^{-4}$

Tablo 4.3’den de görüldüğü gibi hesaplanan $\beta_{deneysel}$ değeri ile β_{teorik} değeri kıyaslandığında, iletim mekanizmasının Schottky iletim mekanizmasına uyum

sağladığı tespit edilmiştir. Schottky iletim mekanizmasına ait bariyer yükseklikleri Denklem (2.20) kullanılarak hesaplanmış ve Tablo 4.4’de verilmiştir. ϕ_s ’nin tabaka sayısına göre değişimi Şekil 4.18’de verilmiştir.

Tablo 4.4: PABA molekülüne ait bariyer yükseklikleri

Kullanılan madde	Tabaka sayısı	Bariyer yüksekliği (ϕ) (eV)
PABA	7	0,648
	9	0,783



Şekil 4.18: Tabaka sayısının bariyer yüksekliği ile değişimi

5. SONUÇ VE TARTIŞMA

PHBA ve PABA organik maddeleri bu tez çalışmasında ilk kez LB ince film maddeleri olarak seçildi. Bu moleküllerden ince filmler üretildi ve elektrik özellikleri incelendi.

İlk olarak LB ince film üretimi için kullanılan maddeler kloroform ve dmsö çözücüleri yardımıyla çözüldü. Ayrı ayrı bu maddelerden hazırlanan çözeltiler su yüzeyine serpilerek tek vagonlu LB film teknesi yardımıyla izoterm grafiği elde edildi. Moleküllerin su yüzeyindeki davranışlarının incelendiği izoterm grafiğinden PHBA ve PABA maddeleri için katı faz aralığı $\sim 3 - 9,5$ mN/m yüzey basınç değerleri arasında olduğu bulundu. Bu maddelerden üretilen LB filmler 8 mN/m yüzey basınç değerinde gerçekleştirildi. Ayrıca bu iki maddede dağılma gözlenmedi. Ardından cam yüzey üzerine transfer edilen ince filmler, UV-görünür spektroskopisiyle karakterize edildi. PHBA ve PABA maddeleri ile cam yüzey üzerine kaplanan LB ince filmlerin karakterizasyonu için kullanılan UV-görünür spektroskopisi üretilen LB filmlerin düzenli bir şekilde transfer edilebileceğini gösterildi. Tabaka sayısına bağlı soğurma şiddetinin incelenmesi sonucunda, PHBA ve PABA maddesi için 390 nm'de doğrusal bir ilişki olduğunu göstermiştir. Bu durum LB ince filmleri üretiminde 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. Çünkü çözelti içerisinde moleküller minimum etkileşim içindedirler. İşte bu minimum etkileşim içerisindeki moleküllerden LB film oluşturulması moleküller arası etkileşimi artırır. Bu etkileşimler sonucu maksimum dalga boyunda kaymalar gözlenmektedir. Pikteki bu kaymanın film oluşumu sırasında moleküller arası etkileşmeden kaynaklandığı bilinmektedir [30].

Alt elektrot olarak yarısı alüminyum kaplanmış cam yüzey üzerine PHBA ve PABA maddelerinden Y-tipinde farklı tabakalarda LB ince filmler üretildi. İnce film üretiminden sonra üst elektrot kaplandı ve M/LB film/M yapısı hazırlandı ve bu filmlerin elektrik ölçümleri alındı.

Organik ince filmler için iletkenlik değerleri örneğin sterik asit ve aykosilamin LB ince filmleri için ortalama $3.87 \times 10^{-13} \text{ Sm}^{-1}$ ve $7.75 \times 10^{-12} \text{ Sm}^{-1}$ verilmiştir. Boronik asit içeren bir polimer ince filmi ile yapılan çalışmada ise iletkenlik değeri 10^{-4} - 10^{-7} aralığında elde edilmiştir [31].

PHBA maddesinden Y-tipinde 3, 5, 7, 9, 11, 13 tabakalı olarak üretildi ve 7. ve 9. tabakalar için elektrik ölçümleri yapıldı. Kullanılan PHBA maddesinin iletkenlik değerleri sırasıyla yaklaşık $1,15 \times 10^{-14} \text{ Sm}^{-1}$ ile $2,24 \times 10^{-14} \text{ Sm}^{-1}$ olarak hesaplandı. PHBA tabaka sayısı arttığında akımda artma gözlemlendi. İletkenlik değerlerinin organik ince filmlerin iletkenlik değerleriyle uygun olduğu görüldü.

PABA LB film maddesinden 3, 5, 7, 9, 11 tabakalı olarak üretildi ve 5, 7 ve 9. tabakalar için iletkenlik değerleri hesaplandı. PABA maddesinin iletkenlik değerleri sırasıyla yaklaşık $8,12 \times 10^{-7} \text{ Sm}^{-1}$, $8,78 \times 10^{-8} \text{ Sm}^{-1}$ ve $3,44 \times 10^{-11} \text{ Sm}^{-1}$ olarak hesaplandı. PABA maddesi için tabaka sayısı arttıkça akımda azalma gözlemlendi. Ayrıca PABA maddesi için elde edilen iletkenlik değerlerinin organik ince filmlerin iletkenlik değerlerine yakın değerler olmadığı görüldü. Bu değerlerin boronik asit içeren bir polimer ince filminden elde edilen sonuçlarla benzer olduğu görüldü. PHBA ve PABA moleküllerinde tek farklı grubun HN grubu olduğuna dikkat edilecek olursa bu grubun moleküle eklenmesi iletkenliği azaltırken çıkartılmasında iletkenliği artırmıştır. Ardından PABA LB filmine ait dielektrik sabiti 0,28 olarak bulundu. Malzemenin iletim mekanizmasının Schottky iletim mekanizmasına uyum sağladığı gözlemlenmiştir. 7 ve 9. tabakalar için hesaplanan bariyer yükseklikleri ise 0,648 eV ve 0,783 eV olarak elde edildi. Tabaka sayısı arttıkça bariyer yüksekliklerinin arttığı görüldü.

PABA maddesi için 5, 7 ve 9. Tabakalar için C-f grafiğinde tabaka sayısı arttıkça kapasitansta azalma olduğu görüldü. UV-görünür spektrometre ölçümlerinde de bu tabakalarda tabaka sayısındaki artmaya bağlı olarak soğurma miktarının arttığı ve filmin düzenli şekilde transfer edildiği görüldü.

Bu tez kapsamında yapılan çalışmalar sonucunda PHBA ve PABA maddelerinin LB ince film çalışmaları için uygun olduğu sonucuna varıldı. PHBA ve

PABA maddeleri için elektrik karakterizasyonu yapıldı ve iletim mekanizması açıklanmaya çalışıldı.

6. KAYNAKLAR

[1] Nabok, A., *Organic and inorganic nanostructures*, London: Artech house, 33, (2005).

[2] Petty, M. C., *Molecular Electronics From Principles to Practice*, England, 258, (2007).

[3]

http://www.lotoriel.com/files/downloads/ksv/en/langmuirblodgett_en01.pdf, (10 Şubat 2014).

[4] Çapan, İ., "Organik ince filmlerin Langmuir-Blodgett (LB) ince film tekniği ile üretilmesi", Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Fizik Bölümü, Balıkesir, (2003).

[5] Çapan, R., Langmuir-Blodgett İnce Film Teknolojisi, *Fizik Dergisi (Türk Fizik Vakfı Yayınları)*, 16, 2001.

[6] Karapınar, M., "Tek Vagonlu Langmuir Teknesinin Bilgisayar Destekli Olarak Geliştirilmesi", Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Fizik Bölümü, Balıkesir, (2004).

[7] Roberts, G. G., *Langmuir-Blodgett Films*, Plenum Press, New York, 9, 105, (1990).

[8] Pedrosa, J.M., Dooling, C.M., Richardson, T.H., Hyde, R.K., Hunter, C.A., Martin, M.T. and Camacho L., *Mater. Sci. Eng.: C* 22, 433 (2002).

[9] Uzunoğlu, T. "II-VI Yarıiletken Nanoparçacık İçeren Organik Langmuir-Blodgett İnce Filmlerin Özelliklerinin İncelenmesi", Doktora Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, (2008).

[10] Özbek, Z., “Kaliksaren maddelerinin ince film ve elektrik özellikleri”, Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Fizik Bölümü, Balıkesir, (2007).

[11] Ulman A., *Langmuir-Blodgett Films, An Introduction to Ultrathin Organic Films From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*, Academic Press Inc, San Diego, 101, (1991).

[12] Çaycı, D., “Porfirin Langmuir Blodgett (LB) İnce Filmlerin Gaz Etkileşme ve Yüzey Özellikleri Arasındaki İlişkinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Fizik Bölümü, Balıkesir, (2010).

[13] Evyapan, M., “Organik gaz sensör maddelerinin Langmuir-Blodgett ince film tekniği ile incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Fizik Bölümü, Balıkesir, (2005).

[14] Rella, R., Serra, A., Siciliano, P., Epore, A.T., Alli, L.V., and Zocco, A., *Thin Solid Films*, 286, 256, (1996).

[15] Pazaoglu, E., “Organik İnce Filmlerin Su Yüzeyindeki Davranışının İncelenmesi ve Langmuir – Blodgett İnce Filmlerin Üretilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Fizik Mühendisliği, Ankara, (2004).

[16] Tredgold, R.H., *Order In Thin Organic Films*, Cambridge University Press, 1994.

[17] Nabok, A. V., Hassan, A. K., Ray, A. K., "Condensation of organic vapours within nanoporous calixarene thin films", *J. Mter. Chem.*, (2000), 189-194.

[18] Baker S., Petty M. C., Roberts G. G., Twingg M., *Thin Solid Films*, 99, 53, (1982).

[19] Erokhin, V., Raviele, G., Glatz-Reichenbach, J., Narizzano, R., Stagni, S., Nicolini, C., " High-value organic capacitor", *Materials Science and Engineering C*, 900, (2002).

[20] 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*, 105, 7280-7290, (2001).

[21] Taylor, D. M., Mahboubian-Jones, M. G. B., "The electrical properties of synthetic phospholipid Langmuir-Blodgett films", *Thin Solid Films*, 87, 167-179, (1982).

[22] Tredgold, R. H., Winter, C. S., "Tunnelling currents in Langmuir-Blodgett monolayers of stearic acid", *J. Phys. D*, 14, L185-L188, (1981).

[23] www.aof.edu.tr/kitap/ioltp/2279/unite06.pdf.

[24] Çapan, R., Ray, A. K. and Hassan, A. K., "Electrical characterisation of stearic acid/eicosylamine alternate layer Langmuir-Blodgett films incorporating CdSnanoparticles", *Thin Solid Films*, 515, 3956-3961, (2007).

[25] Çapan, İ., Uzunoğlu, T., Tarımcı, Ç. and Tanrıseven, T., "Electrical characterisation of poly(methyl methacrylate)/arachidic acid Langmuir-Blodgett films", *Thin Solid Films*, 516, 8975-8978, (2008).

[26] Çapan, R. and Davis, F., "Electrical properties of a calix[4]acid/amine Langmuir-Blodgett thin film", *Materials Chemistry and Physics*, 125, 883-886, (2011).

[27] Souza, I. A., Simoes, A. Z., Cava, S., Cavalcante, L., S., Cilense, M., Longo, E., et al. "Ferroelectric and dielectric properties of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}(Ti_{0.80}Sn_{0.20})O_3$ thin films grown by the soft chemical method", *Journal of Solid State Chemistry*, 179, 2972-2976, (2006).

[28] Çapan, R., “Pyroelectric and dielectric characterisation of alternate layer Langmuir–Blodgett films incorporating ions”, *Materials Letters*, 61, 1231–1234, (2007).

[29] Farmasötik kimya pratikleri 3-4, Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi, 44, (2004).

[30] Evyapan, M., “Bor İçerikli Langmuir–Blodgett İnce Filmlerin Elektrik Özelliklerinin Ve Organik Buharlara Karşı Duyarlılıklarının İncelenmesi”, Doktora Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Fizik Bölümü, (2012).

[31] Evyapan, M., Çapan, R., Erdoğan, M., Sarı, H., Uzunoğlu, T., Namlı, H., “Electrical conductivity properties of boron containing Langmuir–Blodgett thin films”, *Journal of Materials Science:Materials in Electronics*, *Springer science*, (2013).