

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



BOR İÇERİKLİ LANGMUIR–BLODGETT İNCE FİLMLEİN
ELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN VE ORGANİK BUHARLARA
KARŞI DUYARLILIKLARININ İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

MURAT EVYAPAN

BALIKESİR, 2012

KABUL VE ONAY SAYFASI

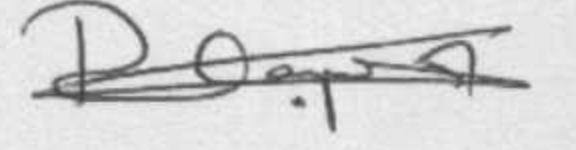
Murat EVYAPAN tarafından hazırlanan "BOR İÇERİKLİ LANGMUIR-BLODGETT İNCE FİLMLEİN ELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN VE ORGANİK BUHARLARA KARŞI DUYARLILIKLARININ İNCELENMESİ" adlı tez çalışmasının savunma sınavı 24/02/2012 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / ~~oy çokluğu~~ ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

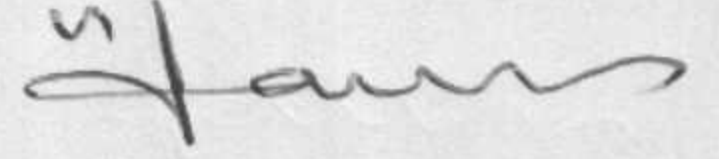
Danışman

Prof. Dr. Rifat ÇAPAN



Üye

Doç. Dr. Sibel GÖKDEN



Üye

Doç. Dr. Hüseyin SARI



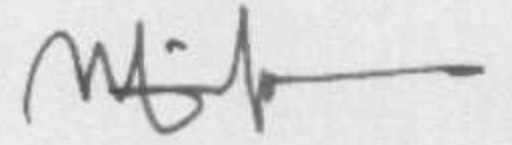
Üye

Doç. Dr. Selim KARA



Üye

Doç. Dr. Mustafa GÖKTEPE



Jüri üyeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tezi B.A.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu onamıştır.

Doç. Dr. Hilmi NAMLI

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

**Bu tez çalışması,
TÜBİTAK Yurt içi Doktora Burs Programı
ve
BAP 2007/50 nolu proje ile desteklenmiştir**

ÖZET

BOR İÇERİKLİ LANGMUIR–BLODGETT İNCE FİLMLERİN ELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN VE ORGANİK BUHARLARA KARŞI DUYARLILIKLARININ İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

MURAT EVYAPAN

BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. RİFAT ÇAPAN)
(EŞ DANIŞMAN: PROF. DR. MATEM ERDOĞAN)

BALIKESİR, 2012

Bu doktora tezinde, bor atomu içeren organik malzemeler kullanılarak Langmuir-Blodgett (LB) ince film tekniği ile farklı tabakalarda ince filmler üretilmiştir. İnce film karakterizasyon işlemleri ve transfer oranlarının incelenmesi, UV spektroskopisi, kuartz kristal mikrobals (QCM) ve yüzey plazmon rezonans (SPR) teknikleriyle gerçekleştirilmiştir. Elde edilen tüm sonuçlar birbirlerini destekler nitelikte olup, bor atomu içeren çok katlı organik ince filmlerin üretilmediğini göstermiştir. SPR tekniğiyle LB ince filmlerin farklı tabaka sayıları için kalınlıkları hesaplanmış ve teorik kalınlık değerleriyle uyumlu olduğu gözlenmiştir.

İki alüminyum elektrot arasına, sandviç yapıda üretilen LB filmler dielektrik ve iletkenlik özellikleri bakımından da incelenmiştir. Tabaka sayısına bağlı kapasitans değerleri tabakaların düzeni hakkında bilgi verirken diğer karakterizasyon sonuçlarından elde edilenleri de desteklemiştir. Belli bir voltaj aralığında iletkenlik özelliklerinin, Schottky iletim mekanizmasına uyduğu gözlenmiştir.

LB ince filmlerin, kloroform, benzen, toluen ve etil alkol organik buharlarına olan duyarlılıkları, QCM tekniğinde zamana bağlı frekans değişimi şeklinde incelenmiştir. Elde edilen frekans değişim eğrilerinden her film için en yüksek tepki kloroform buharında gözlenmiştir. Etil alkol buharı için, bor içeren LB filmlerin tekrar eski hallerine dönemediği için tek kullanımlık olacağı sonucuna varılmıştır.

ANAHTAR KELİMELER: Langmuir-Blodgett (LB) ince filmi, borik asit, elektrik özellikler, gaz etkileşimi

ABSTRACT

THE INVESTIGATION OF ELECTRIC PROPERTIES AND SENSITIVITY TO ORGANIC VAPORS OF BORON CONTAINING LANGMUIR–BLODGETT THIN FILMS

Ph.D THESIS

MURAT EVYAPAN

**BALIKESIR UNIVERSITY, INSTITUTE OF SCIENCE
DEPARTMENT OF PHYSICS**

**(SUPERVISOR: PROF. DR. RIFAT ÇAPAN)
(CO SUPERVISOR: PROF. DR. MATEM ERDOGAN)**

BALIKESIR, 2012

In this Ph.D thesis, the thin films have been produced in different number of layers using boron containing organic materials via Langmuir-Blodgett (LB) thin film technique. The thin film characterizations and the investigation of transfer ratios have been performed using, UV spectroscopy, Quartz Crystal Microbalance (QCM) and Surface Plasmon Resonance (SPR) techniques. All characterization results indicate that, it is possible to produce boron containing multilayer organic thin film. The thicknesses of LB films have been calculated via SPR and they are almost same with the theoretical thicknesses.

Dielectric and conductivity properties of LB films which produced between two aluminum electrodes have been investigated as well. The capacitance versus number of layers gives information about the quality of LB film layers and these results are same with the other characterization results. The conductive properties of LB films have been investigated and Schottky mechanism was found to be effective mechanism.

The sensing properties of LB films for chloroform, benzene, toluene and ethyl alcohol vapors were investigated by monitoring the frequency change versus time using QCM system. Chloroform vapor has been made the biggest response and biggest frequency change of QCM. For ethyl alcohol vapor, the boron containing LB films were irreversible and they can be used for only one measurement.

KEYWORDS: Langmuir-Blodgett (LB) thin film, boronic acid, electrical properties, gas sensing properties

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ	v
TABLO LİSTESİ	vii
ÖNSÖZ	viii
1. GİRİŞ	1
2. MATERYAL VE METOTLAR	7
2.1 Langmuir-Blodgett İnce Film Tekniği.....	7
2.2 Bor.....	10
2.2.1 Borun Genel Özellikleri.....	10
2.2.2 Kullanım Alanları.....	12
2.3 Uçucu Organik Bileşikler.....	14
2.3.1 Kloroform.....	14
2.3.2 Benzen.....	15
2.3.3 Toluen.....	16
2.3.4 Etil alkol.....	17
2.4 Gaz Sensörü.....	18
2.5 Kuartz Kristal Mikrobals Yöntemi.....	21
2.6 UV-Görünür Spektroskopisi.....	25
2.7 Yüze Plazmon Rezonans Yöntemi.....	27
2.8 Elektrik Ölçümleri.....	30
2.8.1 Poole-Frenkel Etkisi.....	31
2.8.2 Schottky Etkisi.....	32
2.8.3 Akım-Voltaj Ölçümü.....	33
2.8.4 Sığa-Frekans Ölçümü.....	34
3. DENEYSEL SONUÇLAR	36
3.1 Kullanılan Maddeler.....	36
3.2 Örnek Hazırlama ve İzoterm Grafikleri.....	38
3.2.1 B1 İzoterm Grafiği.....	39
3.2.2 B2 İzoterm Grafiği.....	41
3.2.3 B3 İzoterm Grafiği.....	43
3.2.4 B4 İzoterm Grafiği.....	44
3.2.5 B5 İzoterm Grafiği.....	46
3.3 Transfer Grafikleri.....	48
3.4 UV Spektroskopisi Sonuçları.....	53
3.5 SPR Sonuçları.....	60
3.6 Elektrik Ölçüm Sonuçları.....	73
3.6.1 Dielektrik Ölçümler.....	73
3.6.2 Akım-Voltaj Ölçümleri.....	76
3.7 QCM Sonuçları.....	83
3.7.1 QCM Film Karakterizasyonu.....	83

3.7.2 QCM Gaz Duyarlılığı.....	87
4. SONUÇ VE TARTIŞMA.....	95
5. KAYNAKLAR.....	99

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: a) Amfifilik molekül şekli, b) tez kapsamında kullanılan molekül.....	7
Şekil 2.2: Çok tabakalı LB film tipleri.....	8
Şekil 2.3: LB film üretim sistemi.....	10
Şekil 2.4: Kloroformun kimyasal formülü.....	15
Şekil 2.5: Benzenin kimyasal formülü.....	16
Şekil 2.6: Toluenin kimyasal formülü.....	16
Şekil 2.7: Etil alkolün kimyasal formülü.....	17
Şekil 2.8: Yüzey etkileşmesi.....	19
Şekil 2.9: Difüzyon etkileşmesi.....	19
Şekil 2.10: Kuartz kristal mikrobals ölçüm sistemi.....	21
Şekil 2.11: (a) Boş kuartz kristal (b) ince film kaplanmış kuartz.....	22
Şekil 2.12: QCM deney sistemi.....	24
Şekil 2.13: Örnek çözelti.....	25
Şekil 2.14: UV-görünür spektroskopisinde LB filmi.....	26
Şekil 2.15: UV spektrometresi.....	27
Şekil 2.16: Kretschmann modeli SPR sistemi ve çıkış sinyali.....	28
Şekil 2.17: SPR ölçüm sistemi.....	30
Şekil 2.18: Metal/LB film/Metal yapı.....	30
Şekil 2.19: Elektrik ölçüm sistemi.....	35
Şekil 3.1: B1 maddesine ait a) izoterm b) kararlılık grafiği.....	40
Şekil 3.2: B2 maddesine ait a) izoterm b) kararlılık grafiği.....	42
Şekil 3.3: B3 maddesine ait a) izoterm b) kararlılık grafiği.....	44
Şekil 3.4: B4 maddesine ait a) izoterm b) kararlılık grafiği.....	45
Şekil 3.5: B5 maddesine ait a) izoterm b) kararlılık grafiği.....	47
Şekil 3.6: Moleküllerin su yüzeyindeki yönelimi.....	49
Şekil 3.7: Moleküllerin iki tabakadaki yönelimi.....	51
Şekil 3.8: Transfer oranlarının tabaka sayısına bağlı değişimi.....	52
Şekil 3.9: B1 çözeltisine ait UV spektrumu.....	53
Şekil 3.10: B2 çözeltisine ait UV spektrumu.....	54
Şekil 3.11: B3 çözeltisine ait UV spektrumu.....	54
Şekil 3.12: B4 çözeltisine ait UV spektrumu.....	55
Şekil 3.13: B5 çözeltisine ait UV spektrumu.....	55
Şekil 3.14: B1 LB filmlerine ait UV spektrumu.....	57
Şekil 3.15: B2 LB filmlerine ait UV spektrumu.....	57
Şekil 3.16: B3 LB filmlerine ait UV spektrumu.....	58
Şekil 3.17: B4 LB filmlerine ait UV spektrumu.....	58
Şekil 3.18: B5 LB filmlerine ait UV spektrumu.....	59
Şekil 3.19: B1 molekülü.....	60
Şekil 3.20: B1 LB filmlerinin SPR eğrileri.....	61
Şekil 3.21: B1 tabaka sayısına bağlı kalınlık değişimi.....	62
Şekil 3.22: B2 molekülü.....	62
Şekil 3.23: B2 LB filmlerinin SPR eğrileri.....	63
Şekil 3.24: B2 tabaka sayısına bağlı kalınlık değişimi.....	64
Şekil 3.25: B3 molekülü.....	64

Şekil 3.26: B3 LB filmlerinin SPR eğrileri.....	65
Şekil 3.27: B3 tabaka sayısına bağlı kalınlık değişimi.....	66
Şekil 3.28: B4 molekülü.....	67
Şekil 3.29: B4 LB filmlerinin SPR eğrileri.....	67
Şekil 3.30: B4 tabaka sayısına bağlı kalınlık değişimi.....	68
Şekil 3.31: B5 molekülü.....	69
Şekil 3.32: B5 LB filmlerinin SPR eğrileri.....	70
Şekil 3.33: B5 tabaka sayısına bağlı kalınlık değişimi.....	70
Şekil 3.34: Altın üzerindeki filmin yapısı.....	71
Şekil 3.35: B1 LB filmlerine ait sığanın frekansa göre değişimi.....	74
Şekil 3.36: B2 LB filmlerine ait sığanın frekansa göre değişimi.....	74
Şekil 3.37: B3 LB filmlerine ait sığanın frekansa göre değişimi.....	75
Şekil 3.38: B4 LB filmlerine ait sığanın frekansa göre değişimi.....	75
Şekil 3.39: B5 LB filmlerine ait sığanın frekansa göre değişimi.....	76
Şekil 3.40: B1 LB filmlerinin IV grafiği.....	77
Şekil 3.41: B2 LB filmlerinin IV grafiği.....	78
Şekil 3.42: B3 LB filmlerinin IV grafiği.....	78
Şekil 3.43: B4 LB filmlerinin IV grafiği.....	79
Şekil 3.44: B5 LB filmlerinin IV grafiği.....	80
Şekil 3.45: B1 LB filminin tabaka sayısına bağlı frekans değişimi.....	84
Şekil 3.46: B2 LB filminin tabaka sayısına bağlı frekans değişimi.....	85
Şekil 3.47: B3 LB filminin tabaka sayısına bağlı frekans değişimi.....	85
Şekil 3.48: B4 LB filminin tabaka sayısına bağlı frekans değişimi.....	86
Şekil 3.49: B5 LB filminin tabaka sayısına bağlı frekans değişimi.....	86
Şekil 3.50: B1 LB filminin gaz duyarlılığı.....	88
Şekil 3.51: B2 LB filminin gaz duyarlılığı.....	88
Şekil 3.52: B3 LB filminin gaz duyarlılığı.....	89
Şekil 3.53: B4 LB filminin gaz duyarlılığı.....	89
Şekil 3.54: B5 LB filminin gaz duyarlılığı.....	90
Şekil 3.55: LB filmlerinin % (yüzde) tepkileri.....	91
Şekil 3.56: B1 LB filminin gaz % (yüzde) geri dönüşümü.....	92
Şekil 3.57: B2 LB filminin gaz % (yüzde) geri dönüşümü.....	92
Şekil 3.58: B3 LB filminin gaz % (yüzde) geri dönüşümü.....	93
Şekil 3.59: B4 LB filminin gaz % (yüzde) geri dönüşümü.....	93
Şekil 3.60: B5 LB filminin gaz % (yüzde) geri dönüşümü.....	94

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 2.1: Dünya bor stokları.....	12
Tablo 2.2: Türkiye’deki bor maden sahaları.....	12
Tablo 2.3: Borun kullanım alanları.....	13
Tablo 2.4: Kloroformun özellikleri.....	15
Tablo 2.5: Benzenin özellikleri.....	16
Tablo 2.6: Toluenin özellikleri.....	17
Tablo 2.7: Etil alkolün özellikleri.....	18
Tablo 3.1: Moleküllerin özellikleri.....	37
Tablo 3.2: Moleküllerin çözelti bilgileri.....	39
Tablo 3.3: Moleküllerin transfer oranları.....	49
Tablo 3.4: Teorik ve deneysel tabaka kalınlıkları, (Å cinsinden).....	72
Tablo 3.5: LB filmlerinin kırılma indisleri.....	72
Tablo 3.6: LB filmlerinin iletkenlik değerleri.....	81
Tablo 3.7: B1 LB filmlerinin β (eV m ^{1/2} V ^{-1/2}) değerleri.....	81
Tablo 3.8: B2 LB filmlerinin β (eV m ^{1/2} V ^{-1/2}) değerleri.....	81
Tablo 3.9: B3 LB filmlerinin β (eV m ^{1/2} V ^{-1/2}) değerleri.....	82
Tablo 3.10: B4 LB filmlerinin β (eV m ^{1/2} V ^{-1/2}) değerleri.....	82
Tablo 3.11: B5 LB filmlerinin β (eV m ^{1/2} V ^{-1/2}) değerleri.....	82

ÖNSÖZ

Doktora süreci boyunca bilgi, öneri ve yardımlarıyla beni destekleyen, bana zaman ayırıp tezimin oluşumunda büyük katkılar sağlayan ve çalışmalarımın her aşamasında bilgi ve tecrübeleriyle bana yol gösteren danışman hocalarım sayın Prof. Dr. Rifat ÇAPAN ve Prof. Dr. Matem ERDOĞAN'a teşekkür ederim.

Tez izleme komitemde bulunarak özveriyle raporlarımı okuyup değerlendiren, tez süresince yorum ve katkılarını eksik etmeyen Doç. Dr. Sibel GÖKDEN ve Doç. Dr. Hüseyin SARI'ya teşekkürü bir borç bilirim. Ankara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Fizik Mühendisliği Bölümü, Yarıiletken Fiziği Araştırma Laboratuvarı'nda (YFAL) çalışma imkanı sağlayarak elektrik ölçümlerin alınmasında katkıları olan Doç. Dr. Hüseyin SARI ve Yrd. Doç. Dr. Tayfun UZUNOĞLU'na en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddelerin temininde bana her türlü desteği sağlayan Balıkesir Üniversitesi Kimya Bölümü'nden Doç. Dr. Hilmi NAMLI'ya ve Balıkesir Üniversitesi BAP Birimine, Kuartz Kristal Mikrobalans sistemini geliştiren Mustafa KARAPINAR'a teşekkür ederim. Sağladığı burs imkanından dolayı Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK) teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmalarım boyunca ihtiyacım olduğunda yanımda olan arkadaşlarım Dr. Yaser AÇIKBAŞ, Dr. Zikriye ÖZBEK ve gruptaki diğer arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Tecrübe ve bilgisini benimle paylaşmaktan çekinmeyen ve bana yeni ufuklar açan Sheffield Halam Üniversitesi'nden (Senior Lecturer) Dr. Aseel K. HASSAN'a ve yaşamım boyunca benden maddi manevi desteklerini esirgemeyen aileme ve bana her aşamada yardımcı olan eşime teşekkürlerimi sunarım.

1. GİRİŞ

Bor elementi son yıllarda kullanım alanları açısından adından sıklıkla söz ettiren bir elementtir. Endüstri, enerji, otomotiv, tarım ve sağlık gibi birçok temel sektöre avantaj ve getirileri olan bu element ülkemiz için ayrı bir önem taşımaktadır. Yeraltı kaynaklarımızdaki bor yataklarının zenginliği, ülkemizi dünya üzerindeki bor açısından en zengin ülke yapmaktadır. Ancak işlenmesi ve saflaştırılmasının zorluğundan dolayı ülkemizde kullanımı kısıtlı ve yeterli değildir. Bor yatakları açısından zengin olan ülkemiz için, bu bir avantaj haline getirilmeli ve borun kullanım alanları yaygınlaştırılmalıdır. Bunun için de borun kolay bir şekilde saflaştırılması ve işlenmesi gerekmektedir. Bu da borun kullanım alanları bakımından bilinçlenmek ve bu konu üzerinde araştırmaları arttırmakla mümkündür.

Bor elektriksel olarak çok aktif bir elementtir. Literatürde yapılan birçok çalışmada borun bu özelliğinden faydalanılmıştır. Ayrıca birçok inorganik ince film çalışmalarında da bor kullanılarak filmin elektrik özellikleri geliştirilmiştir. Ancak organik ince film çalışmalarında, bor içeren ince film çalışmaları literatürde çok az sayıdadır. Organik malzemelerin avantajlarıyla ve de bor atomunun bu önemli özelliği sayesinde, bor hazırlanacak olan ince filmler içerisinde kullanılarak, kullanım alanları arttırılabilir. LB ince film tekniği bu açıdan elverişli, kolay ve kullanışlı bir tekniktir. Bu teknik sayesinde istenilen uygulama alanı için, istenilen özelliklere sahip filmler üretilebilmektedir. LB film tekniği bu çalışmada kullanılarak bor atomunun avantajları belirlenmeye çalışılmıştır.

Laboratuarlarda, fabrikalarda ve endüstrinin geliştiği bölgelerde, ürünlerin veya kullanılan malzemelerin sebep olduğu zararlı organik gazlar atmosfere salınmaktadır. Bu tip organik buharların algılanması çevre ve canlı sağlığı bakımından son derece önemlidir. Bu gazların mümkün olduğunca hızlı ve duyarlı

bir şekilde algılanarak tehlikeli boyutlara ulaşmadan engellenmesi gerekmektedir. Borik asidin şeker sensörü olarak kullanıldığı bilinmektedir. Bu sebepten dolayı biosensör çalışmalarında tercih edilen bir gruptur. Borik asidin bu özelliği, onun organik buharlara (kloroform, benzen, toluen ve etil alkol vb.) karşı da duyarlı olmasına sebep olabilir. Daha önce LB ince film tekniği kullanılarak borik asit içeren moleküllerin organik buharlara olan tepkileri incelenmemiştir. Bu doktora çalışmasının temel amacı LB ince film tekniği kullanılarak seçilmiş borik asit türü maddelerin LB ince film özelliklerinin incelenmesi, elektrik özelliklerinin aydınlatılması ve çeşitli organik buharlar için gaz sensör özelliklerinin araştırılmasıdır. Borik asit içeren moleküllerin literatüre kazandırılması ve uygulama alanlarının tespit edilmesi hedeflenerek, bu alanda ileriki çalışmalara yol gösterici olmasını ümit ediyoruz.

Bor içeren ince filmlere literatürde iki şekilde rastlanmaktadır. Birincisi ince film üretildikten sonra dışarıdan bor katkılanmak, ikincisi ise bor içeren molekül ile ince film üretmektir. Bu filmlerin yapı [1], elektrik [2-4], optik [3], sensör [4,5] gibi özellikleri incelenmekte ve borun bu ince filmlerdeki etkisi araştırılmaktadır. Yapılan çalışmalar bor içeren ince filmlerin, organik yarıiletken transistör yapımında [6], şeker sensörü [6,7], biosensör [8], protein tespitinde [9], zararlı gazlara duyarlı ince filmlerde [4], nano boyutta elektronik aygıtlarda [8] ve yarıiletken özellik gösteren malzemeler [6] gibi uygulamalarda kullanılabileceğini ortaya çıkarmıştır.

Bor, film içerisine katkıldığında n-tipi katkı özelliği gösterir ve film içindeki serbest elektron yoğunluğunu artırır. Bor katkılanması sonucu filmin elektriksel direncinin azaldığı, daha iyi elektriksel kararlılığa sahip olduğu görülmüştür [2]. Diğer bir çalışmada, katkılanan bor konsantrasyonu artırıldığında film direncinin azaldığı görülmektedir. Ayrıca elektriksel iletkenlik ve optik bant genişlikleri ile fotovoltajik özellikleri de artmakta ve güneş paneli hücresi olarak kullanılabilir duruma gelmektedir [3]. Borik asit içeren yeni malzemeler sentezlenerek bu malzemelerin yarıiletken üretiminde de kullanılabilirliği incelenmiş, mobiliteleri 10^{-7} - 10^{-2} cm^2/V değerleri arasında değişen p-tipi, bor içeren organik yarıiletkenler üretilmiştir [6].

Diğer bir uygulamada ise, bor katkılanmadan önce ve sonra ince filmin zararlı gaza (SO₂) verdiği tepki incelenmiş ve bor katkılanmasından sonra gaz sensörünün performansını geliştirildiği, hassasiyetini arttırdığı ve tepki süresini kısalttığı sonuçları elde edilmiştir [4]. İlk kez sentezi yapılan borazine türevleri (borun azot ile yaptığı, halkalı yapıya sahip bir bileşik türü) içeren ince filmler, spin kaplama yöntemi ile üretilmiş ve elektriksel iletimlerinin sıcaklığa bağlılığı incelenmiştir. Elektriksel iletimlerin incelenmesinde bor içeren molekülün iletkenliğinin her sıcaklık değerinde, diğerlerinden daha yüksek olduğu sonucu elde edilmiştir. Bu ince filmin uçucu organik buharlarla etkileşmesi, elektrik özelliklerinde meydana getirdiği değişim yoluyla incelenmiştir. Filmin organik buharlara maruz bırakılması sonucu iletkenliklerinde keskin artış olduğu gözlenmiştir [5].

Borik asit bulunduran organik yarıiletken çalışmalarından birinde, poly(3-thiophene-boronic acid) maddesiyle, polimerizasyon yöntemi kullanılarak yarıiletken yapı üretilmiştir. Üretilen organik yarıiletkenin, oda sıcaklığında elektriksel iletkenliği ve aktivasyon enerjisi incelenmiş ve borik asit içeren bu malzemenin iletkenliği ve aktivasyon enerjisi sırasıyla, 2.10^{-9} S/cm ve 0.17 eV olarak elde edilmiştir. Optik bant genişliği 1.92 eV ve kırılma indisi ise 1.30-2.30 arasında bulunmuştur. Borik asit içeren bu malzemenin, metal-organik yarıiletken diyot, organik ince film transistor gibi yapılarda organik yarıiletken olarak kullanılabilceği sonucuna varılmıştır [10]. Polimerizasyon yöntemiyle bor içeren nano yapılar da (nano parçacıklar, nano filmler, nano fiberler) üretilmiş ve nano boyutta elektronik aygıtlar konusunda uygulama alanı olabileceği ortaya çıkmıştır [8].

Borik asidin şeker tutma özelliği [9], bu molekül grubunun ince film içinde kullanılarak şeker sensörü yapma çalışmalarının ana fikrini oluşturmuştur. Birçok çalışmada borik asit bulunan ince filmler üretilmekte ve bu filmlerin şekere karşı duyarlılığı ölçülmektedir. Borik asit kullanılarak kopolimerizasyon yöntemiyle ince filmler üretilmiş ve UV-görünür spektroskopisi kullanarak bu filmlerin sakkarit miktarına bağlı duyarlılığı ölçülmüştür. Sakkarit miktarı arttıkça UV-görünür spektrumunda bazı soğurma piklerinin kaybolup yerine yeni piklerin oluşması, borik asitli ince filmin sakkarit sensörü uygulaması olabileceğini göstermiştir [11,12]. Diğer bir çalışmada ise SPR ve dielektrik ölçümler kullanılarak borik asitli filmlerin monosakkarit ve disakkaritlere karşı duyarlı olduğu sonucu elde edilmiştir [13]. Şeker

sensörü amacıyla elektropolimerizasyon yöntemiyle üretilen, bor içeren ince filmler monosakkaritlerin tespitinde kullanılmaktadır [14]. Diğer taraftan, insan kanı plazmasında bulunan glikoz miktarının, fenilborikasit içeren sensör maddesiyle ilk kez ölçümü başarılmıştır [15]. Ayrıca borik asit ile düzenlenmiş (modifiye edilmiş) elektrotlar kullanarak, elektrokimyasal olarak glikoz ile hemoglobinin tespit edilmesi amaçlanmış ve bu yöntem çeşitli glikoproteinlerin tespitinde de kullanılmıştır [9,16].

Borik asit yapısında bulunan iki –OH grubu, kolaylıkla farklı yapılardaki iki –OH grubuyla bağ yapabilmektedir. Borik asidin bu özelliği, tabaka-tabaka (layer-by-layer) kaplama yöntemiyle ince film üretmek için kullanılmıştır. Bu yöntem ile üretilen filmlerin elektrik özellikleri (C-V eğrileri yardımıyla) ile pH bağımlılığı incelenmiştir. İnce film oluşumundan sonra, moleküller üzerinde boş kalan –COOH grubunun, –OH ile etkileşiminden dolayı değişen pH değerleri için C-V eğrisi değişmektedir. Deney sonuçları tabaka-tabaka yöntemi kullanılarak borik asit içeren, pH ile kontrol edilebilen bioelektrokataliz üretilebildiğini ortaya koymuştur [7]. Borik asidin –OH ile etkileşimi farklı bir çalışmada da kullanılmış ve aromatik borik asitlerin karbonhidratlar, vitaminler ve koenzimlere bağlanabildiği sonucu elde edilmiştir [8].

Borik asidin proteine bağlanma özelliği, biosensör uygulamalarında etiketleme veya etiketlenmiş antikor kullanımını gerektirmeyerek sinyal yükseltme ihtiyacını ortadan kaldırmaktadır. Çalışma sonunda borik asit ile düzenlenmiş (modifiye edilmiş) elektrotların protein sensörü olarak kullanılabilmesi sonucuna varılmıştır [16]. Genel olarak borik asit, biosensör [8] ve biosensör için elektrot geliştirilmesinde kullanılan bir malzemedir [17,18].

Bor atomu içeren malzemeler için, LB ince film çalışmaları literatürde çok az sayıda olup, bu konuda büyük bir eksiklik bulunmaktadır. Literatürde yer alan bor içerikli LB film çalışmaları kısaca aşağıda özetlenmiştir:

Amfifilik diphenylmethane-3,3'-diboronic asit bileşiklerinden, LB filmi üretilerek, monosakkaritlerin tanımlanmasında kullanılmıştır [19]. Diğer bir LB film çalışmasında, borik asit içeren bir çeşit amfifilik karotenoid molekülü seçilmiştir. Üretim aşamasında amfifilik molekül su yüzeyine serpilip 20 mN/m yüzey basıncına

kadar sıkıştırıldıktan sonra 10 dakika 254 nm dalgaboylu UV ışığına maruz bırakılarak polimer halinde tek tabaka, altın elektrot üzerine transfer edilmiştir. Bu LB film, iyot buharına maruz bırakılarak iyot ile katkılanmış ve devirli voltametri ile redoks tepkimeleri incelenmiştir [20]. Borik asit içeren malzemelerden, su yüzeyinde yüzen kararlı bir tek tabaka oluşturulacağı ve bunların ince tabakalar haline çeşitli katı yüzeylere aktarılacağı bu çalışma ile gösterilmiştir [21]. Borik asidin organik yapılara olan duyarlılığının yüksek olması nedeniyle literatürde karşılaşılan en büyük kullanım alanı biosensörlerdir.

Görüldüğü gibi bor, geniş kullanım alanları ve avantajlara sahip bir elementtir. Ülkemizdeki geniş bor yatakları bulunması ve dünya üzerinde bor açısından en zengin ülke olmamıza rağmen bu elementten yeterince faydalanamadığımız görülmektedir. Bunun en temel sebebi ise borun saflaştırılmasının ve işlenmesinin güç olmasıdır. Ülkemizin bu zenginliğinden faydalanmak ve bunu büyük bir avantaj haline getirmek için borun işlenmesi, saflaştırılması ve kullanım alanlarının yaygınlaştırılması gerekir. Bu tez çalışması ile bor elementinin kullanım alanlarına ve faydalarına dikkat çekmeye çalışılmakta ve yapılan deneysel ölçümler ile bazı özellikleri test edilmektedir.

Bu tez kapsamında, içeriğinde borik asit bulunan farklı moleküller kullanılmıştır. Bu moleküller temelde benzen halkası ve borik asit grubundan oluşmaktadır. Seçilen beş molekül arasında kuyruk grubu ve $-CH_3$ grubu farkları bulunmaktadır. Bu farklılıkların LB film üretimine etkileri araştırılmış ve beş molekül için karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Literatürde bor içeren inorganik ince filmlere sıklıkla rastlanmakta, organik ince film olarak ise sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Bu çalışma ile literatürde eksikliği görülen bor içerikli organik ince filmler üretilmesi amaçlanmaktadır. Bu amaç için organik ince film üretim tekniklerinden biri olan ve birçok avantajlı özelliğe sahip olan Langmuir-Blodgett (LB) ince film tekniği seçilmiştir. Borik asit içeren moleküller literatürde birçok sensör uygulamasında kullanılmaktadır. Özellikle biyosensör alanında bu tür malzemeler geniş kullanım alanına sahiptir. Bu tez çalışmasının diğer bir amacı borik asit içeren moleküllerin sensör uygulamalarındaki avantajlarının zararlı gazların tespitinde kullanılıp kullanılmayacağını incelenmesidir. Seçilen çeşitli organik buharlara karşı üretilen filmlerin tepkileri incelenmiş ve karşılaştırmalı olarak

verilmiştir. Bu inceleme ve elde edilen sonuçların yapılacak ileriki çalışmalara ışık tutması hedeflenmiştir.

LB ince film tekniğiyle, su yüzeyinde ince tabakalar halinde organize edilmiş bor içeren moleküller çeşitli katı yüzeylere tabakalar halinde transfer edilmiştir. Moleküllerin yapısal farklılıklarının filmlerin oluşumuna etkileri karakterizasyon sonuçlarında tartışılmıştır. UV-Görünür spektroskopisi, Kuartz Kristal Mikrobals (QCM) ve Yüzey Plazmon Rezonans (SPR) yöntemleri kullanılarak filmlerin yapısal karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca SPR sistemi filmlerin kalınlık hesaplarının yapılmasında da kullanılmıştır. Alüminyum elektrotlar kullanılarak filmlerin elektrik özellikleri incelenmiş ve QCM sisteminde organik uçucu buharlara olan tepkileri ölçülerek, sensör alanında kullanıma sahip olup olmayacağı araştırılmıştır. Tamamen LB ince film tekniği kullanılarak yapılan bu çalışmaya benzer bir çalışma literatürde henüz gerçekleştirilmemiş olması nedeniyle, bu tezin daha sonra yapılacak olan çalışmalara ışık tutması hedeflenmiştir. Yapılan literatür çalışmalarında, bor içerikli LB filmlerin, zararlı organik uçucu buharlarla ilgili araştırmaların kısıtlı olduğu bilinmektedir. Bu tez çalışması ile bor içeren LB ince filmlerin çeşitli organik buharlara tepkileri incelenmiş ve gaz sensör özellikleri araştırılarak, borun kullanım alanlarına dikkat çekilmiştir.

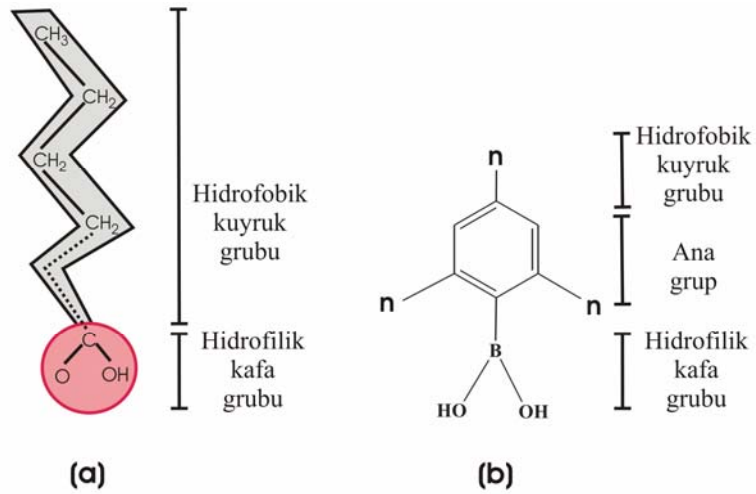
Bu doktora tezinin içeriğinde öncelikle Bölüm 2’de kullanılan deneysel tekniklerden ve yapılan literatür çalışmasından bahsedilecek ve deneysel sonuçlar için ön bilgi oluşturulacaktır. Bölüm 3’de ise tamamen deneysel sonuçlara yer verilmiştir. Bu bölümde öncelikle kullanılan maddeler tanıtılmış ve farklılıkları belirtilmiştir. Daha sonra üretilen ince filmlerin karakterizasyon sonuçları (transfer grafikleri, UV-Görünür ve SPR sonuçları) verilmiştir. İlerleyen kısımda filmlerin dielektrik ve iletkenlik ölçümlerinin tartışıldığı elektrik sonuçları bulunmaktadır. Bunun ardından gelen bölümde ise QCM karakterizasyonu ve organik buharlara karşı olan tepkilerin incelendiği ve karşılaştırıldığı bölüm verilmiştir. Son olarak bu tez çalışmasında elde edilen deneysel sonuçların tartışıldığı sonuç ve tartışma bölümü bulunmaktadır.

2. MATERYAL VE METOTLAR

Bu bölümde, tez çalışmasında kullanılan deneysel teknikler ve bor ile ilgili bilgiler yer alacaktır.

2.1 Langmuir-Blodgett İnce Film Tekniği

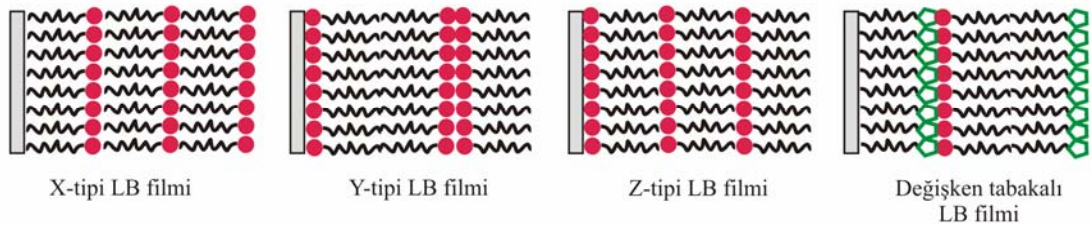
Langmuir-Blodgett (LB) ince filmleri, su yüzeyinde organize olan amfifilik molekülardan üretilmektedir. Bu moleküller, hidrofilik (suyu seven) kafa ve hidrofobik (suyu sevmeyen) kuyruk grubundan oluşmaktadır. Yağ asitleri bu tür molekülere tipik örnek olup [22] Şekil 2.1 (a)'da gösterilmiştir. İdeal LB film maddeleri $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ genel kimyasal formülüne sahip olup, $-\text{COOH}$ polar (hidrofilik kafa grubu), $-\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n$ hidrokarbon zinciri de apolardır (hidrofobik kuyruk grubu). Tez kapsamında kullanılan maddeler ise, Şekil 2.1 (b)'de gösterildiği gibi hidrofilik kafa grubu borik asit ($-\text{B}(\text{OH})_2$), molekülün ana kısmını oluşturan benzen halkası ise kuyruk grubunu oluşturmaktadır.



Şekil 2.1: a) Amfifilik molekül şekli, b) tez kapsamında kullanılan molekül.

LB film maddeleri suyla temas ettiklerinde, polar kafa grubunun dipol momentini ile su molekülleri dipol momentini arasında çekici etkileşme oluşmaktadır. Aynı zamanda hidrofobik kuyruk grubunun apolar yapısı, suyla itici etkileşme içinde ve sudan uzaklaşma eğilimindedir. Bu iki temel etkileşme sonucu bu tür moleküller su yüzeyinde yüzen bir tabaka oluşturabilmektedir.

LB ince film tekniği, su yüzeyinde yüzen bu tek tabakanın katı bir yüzeye transfer edilmesi prensibine dayanır [22]. Su yüzeyinde düzenlenmiş moleküller, alttaşın su yüzeyine dik aşağı ve yukarı hareketi sonucu bu yüzeye transfer olurlar. Bu film tekniğinin en büyük avantajlarından biri, ince film üretimi esnasında filmin moleküler düzenin kontrol edilebilmesidir [23]. Alttaşın istenilen yönde hareket edebilme kabiliyetinden dolayı LB ince filmi farklı molekül düzenlenmelerine olanak sağlamaktadır. Şekil 2.2’de gösterilen dört temel tipte LB ince filmi üretilebilmektedir. Araştırma ve uygulama alanı açısından farklı tipte LB filmleri, farklı özellikler göstermektedirler.



Şekil 2.2: Çok tabakalı LB film tipleri.

LB ince film transfer işlemi, LB filmi üretimi esnasında alttaşın konumuna bağlı olarak su yüzeyindeki tek tabakanın azalma miktarı takip edebilmektedir. Bu işlem yardımıyla transferin gerçekleşip gerçekleşmediği veya hangi oranda maddenin katı yüzeye transfer olduğu bilgisine transfer oranı (τ) hesaplanarak ulaşılabilir. Bu oran, film üretimi esnasında hareketli bariyerin sınırladığı su yüzeyi alanındaki azalmanın (A_L), transfer edilen katı yüzeyin alanına (A_S) oranı şeklinde tanımlanır [24]:

$$\tau = \frac{A_L}{A_S} \quad (2.1)$$

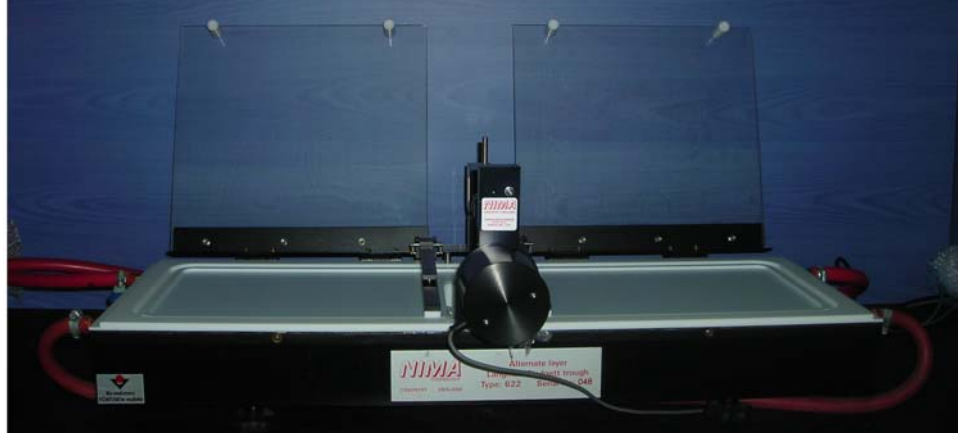
Transfer oranı üretilen LB filmin her bir tabakası için bulunabilir ve o tabakanın homojenliği hakkında bilgi verir. Bu oranın 1 olması, transfer işleminin alttaşın her bölgesine eşit olarak gerçekleştiğini işaret ederken, 0 olması transfer işleminin gerçekleşmediğini gösterir. 1 ile 0.90 arasındaki transfer oranları LB filmin başarıyla üretildiğinin göstermektedir. Ancak bu sonuç film hakkında yorum yapabilmek için tamamen yeterli değildir. Bu nedenle farklı tekniklerle de filmin üretilebilirliği ve homojenliği kontrol edilmelidir.

Tüm LB film tipleri test edildikten sonra, kullanılan moleküllerin altaşa en uygun transfer şeklinin z-tipi olduğu gözlenmiştir. Bu nedenle bu çalışmada üretilen LB ince filmleri z-tipindedir. Klasik LB film maddelerine oranla, kısa kuyruk gruplu veya karbon zinciri olmayan moleküller için z-tipi LB filmi tercih edilmiştir [25,26]. Z-tipi LB filmi simetrik olmayan yapıya sahip olmakta ve bu tip filmler non-linear optik uygulamalarında kullanılmaktadır [27,28]. Altaş üzerinde kararlı LB filmi elde edebilmek için alkali zincirine ihtiyaç olduğu düşünülmektedir [29]. Uzun kuyruk zincirinin bulunmaması LB ince filmi üretebilmek için bir engel değildir. Bunu bertaraf etmek için z-tipi LB film üretilebilmektedir. Kuyruk grubu etkileşmelerinin zayıf olduğu durumlarda aşağı yönde transfer işlemi gerçekleşmeyebilir. Bu durum transfer oranlarından gözlenebilmektedir. Bu sebeple transfer, hidrofilik kafa grubu etkileşmelerinin olduğu yönde, aşağıdan yukarıya doğru yapılarak z-tipi filmler üretilebilir [30]. Ancak bazı çalışmalarda da gösterildiği gibi z-tipi filmlerde, tabaka sayısı arttıkça filmin kalitesi ve moleküllerin düzeni bozulabilmektedir [31].

Z-tipi üretilen LB filmleri zararlı gazların tespitinde de kullanılabilir ve NO_2 ve NH_3 gibi zararlı gazlara duyarlı olduğu tespit edilmiştir [26].

Z-tipi LB filmin asimetric yapısı, elektriksel özelliklerini de değiştirmektedir. Simetrik yapılarda alt ve üst elektrotlarda temas halinde olan gruplar özdeşdir. Dolayısıyla akımın alttan üste veya üstten alta akması arasında yapısal olarak hiçbir fark yoktur. Ancak z-tipi gibi simetrik olmayan yapılarda elektrotlar ile temasta olan gruplar farklı olduğu için akımın akış yönü fiziksel olarak farklılık gösterir. Bunun sonucunda akım yönüne bağlı olarak akım ve iletkenlik değerleri değişebilir. Filmin asimetric yapısı I-V grafiklerinin de asimetric olmasına yol açabilir ve bunun gibi bir sonuç literatürde görülmektedir [32].

Bu tez kapsamında üretilen ince filmler, Şekil 2.3’de gösterilen NIMA 622 model çift vagonlu Langmuir-Blodgett ince film teknesi kullanılarak Balıkesir Üniversitesi’nde üretilmiştir.



Şekil 2.3: LB film üretim sistemi.

2.2 Bor

Langmuir-Blodgett (LB) ince film çalışmaları ülkemizde az sayıda araştırmacı tarafından yürütülmektedir. Üretim basit, maliyetinin düşük ve uygulama alanının geniş olması geleceğin teknolojisindeki uygulama potansiyelini arttırmakta ve bu tekniğin birçok ülkede yaygın olarak kullanılmasını sağlamaktadır. Literatürde yapılan çalışmalarda, farklı LB maddeleri kullanılmakta ve uygulama alanları araştırılarak bu maddelerin avantaj/dezavantajları belirlenmektedir. Ancak bor içeren moleküller ile üretilen LB filmlerine literatürde sınırlı sayıda çalışmalara rastlanmakta ve borun LB film teknolojisine katkısı henüz tam olarak bilinmemektedir. Bu tez kapsamında borik asit içeren moleküller seçilmiş ve bunların LB ince filmleri üretilerek borun katkısı ve uygulama alanlarının belirlenip irdelenerek, mevcut literatüre katkı yapılması hedeflenmiştir.

2.2.1 Borun Genel Özellikleri

Bor, ametal sınıfında, periyodik cetvelin 3A grubunun ilk ve en hafif üyesidir. Elmasan sonra en sert madendir. Atom numarası 5 olup, elektron dağılımı $1s^2 2s^2 2p^1$

şeklinde. Son yörüngesinde boş bir p orbitaline sahip olduğu için elektronca fakirdir. Bu nedenle elektron zengini bileşiklerle kolayca bağ yapar. Bu element 8B, 10B, 11B, 12B, 13B izotoplarına sahiptir. En kararlı izotopları 10B ve 11B olup, doğada bulunma oranları sırasıyla % 20 ve % 80'dir. 10B izotopunun çok yüksek termal nötron tutma özelliğinden dolayı nükleer malzemeler ve nükleer enerji santrallerinde kullanılabilir. Türkiye'deki bor maden yataklarının büyük çoğunluğunda 10B izotopu bulunmaktadır [33]. Bunların yanında, metal olmayan elementler arasında en düşük elektronegatifliğe sahip olduğundan, reaksiyonlarda elektronlarını vererek yükseltgenir. Yarıiletken özelliklere sahip olan borun iletkenliği sıcaklık arttıkça artar. Boru saf olarak elde etmek zordur. Bor, bileşiklerinde metal dışı bileşikler gibi davranır ancak saf bor yarıiletken özellik gösteren bir elementtir [34]. Endüstride yüksek saflıkta bor elde edilmesi zorlu işlemler gerektirir. Genellikle doğada tek başına bulunmayan bor, oksijenle bileşik halinde (bor oksit B_2O_3 olarak) bulunur. Bor oksit'in, Na, Ca, Mg gibi metal elementlerle yaptığı bileşiklere borat adı verilir. Boratlar dünyada en çok bulunan bor mineralleridir. Yüksek sıcaklıkta borun oksijen ile reaksiyonu sonucu borik asit (B_2O_3), nitrojen ile reaksiyonu sonucu bornitrit (BN), metaller ile magnezyumborit (MgB) ve titanyumdiboronit (TiB) diğer endüstride kullanılabilir ürünleri oluşmaktadır [35]. Kristal bor önemli ölçüde hafif, sert, çizilmeye ve ısıya karşı dayanıklıdır.

Bor elementi, toprak, kayalar ve suda yaygın olarak bulunmaktadır. Topraktaki bor miktarı ortalama 10-20 ppm, deniz suyunda 0.5-9.6 ppm, tatlı sularda ise 0.01-1.5 ppm aralığındadır. Yüksek oranda ve ekonomik boyutlardaki bor madenleri, daha çok Türkiye ve ABD'nin kurak, volkanik ve hidrotermal aktivitesinin yüksek olduğu bölgelerde, borun oksijen ile bağlanmış bileşikleri halinde bulunmaktadır [36]. Tablo 2.1, dünyadaki B_2O_3 dağılım stoklarının dağılımını göstermektedir.

Tablo 2.1: Dünya bor stokları [33].

Ülke	Toplam Stok (Bin ton)	Toplam Stok Yüzdesi
<i>Türkiye</i>	885.000	71.3
<i>A.B.D.</i>	80.000	6.5
<i>Rusya</i>	35.000	2.8
<i>Çin</i>	47.000	3.8
<i>Arjantin</i>	9.000	0.7
<i>Bolivya</i>	19.000	1.5
<i>Şili</i>	41.000	3.3
<i>Peru</i>	22.000	1.8
<i>Kazakistan</i>	102.000	8.2
<i>İran</i>	1.000	0.1
<i>Toplam</i>	1.241.000	100.0

Türkiye’de bilinen başlıca borat yatakları Batı Anadolu’dadır ve Tablo 2.2’de bu dağılım görülmektedir.

Tablo 2.2: Türkiye’deki bor maden sahaları [33].

Maden Sahası	Tabii Borat	Toplam Stok (Bin Ton)	Toplam Stok Yüzdesi
<i>Bigadiç, Balıkesir</i>	Kolemanit, Üleksit	623.459	29-31
<i>Emet, Kütahya</i>	Kolemanit	1.682.562	28-30
<i>Kestelek, Bursa</i>	Kolemanit	6.995	29
<i>Kırka, Eskişehir</i>	Tinkal	750.620	26

2.2.2 Kullanım Alanları

Bor elementi eklendiği ürünlerin, kimyasal ve fiziksel özelliklerinin değişime neden olmaktadır. Bu nedenle bor mineralleri ve ürünleri birçok alanda yaygın olarak kullanılmakta olup, belli başlı alanlar Tablo 2.3’de özetlenmiştir.

Tablo 2.3: Borun kullanım alanları.

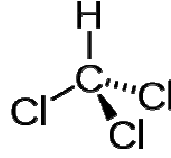
Kullanım alanı	Kullanım amacı	Referans
Cam sanayi	Camın ısıya, çizilmeye ve darbelere karşı dayanıklılığını arttırmak-optik cam elyafı üretimi	[34,37,38]
Plastik sanayi	Gerilmeye, kimyasal etkilere dayanıklı sertleştirilmiş plastikler	[34,39]
Seramik sanayi	Dayanıklı emaye kaplamalar	[37,39]
Temizlik ve deterjan sanayi	Sabun ve deterjanlarda mikrop öldürücü ve beyazlatıcı olarak	[34,37]
Tarım	Bitki örtüsünün gelişimin arttırmak, bitkilerin bor ihtiyacını gidermek	[34,39]
Metalurji	Koruyucu kaplamalar, elektrolit üretimi, çeliğin setleştirilmesi, Sürtünmenin azaltılması	[39,40]
Nükleer uygulamalar	Nükleer reaktör kontrol çubuğu yapımı, radyoaktivitesiz enerji üretimi	[34,37,39]
Enerji depolama	Termal depolama pillerinde güneş enerjisi depolama	[41,42]
Otomotiv	Hava yastıklarında, antifriz ve hidrolik sistemlerinde	[34]
Atık temizleme	Atık sularındaki civa, kurşun, gümüş gibi ağır metallerin temizlenmesi	[39]
Sağlık	Hasta hücrelerin seçilerek yok edilmesinde	[37]
Yakıt	Yakıt hücrelerinde, yüksek performanslı uçak yakıtı olarak	[42,43]
Tekstil	Yanmayı önleyici madde olarak	[34,38]

2.3 Uçucu Organik Bileşikler

Çağımızda birçok nedenden dolayı soluduğumuz havadaki zararlı gazlar gün geçtikçe artmaktadır. Endüstri alanlarının genişlemesi, artan motorlu taşıt sayısı ve nüfus artışına bağlı insan tüketimlerinden kaynaklanan hava kirliliği, insan sağlığını tehdit eder boyutlara gelmiştir. Hidrokarbonlar, karbonoksitler, azotoksitler ve kükürtdioksit bu zararlı atıkların başında gelmektedir. Bu tez kapsamında incelenen zararlı gazlar hidrokarbon bileşikleridir. Uçucu organik bileşikler (VOC) olarak isimlendirilen bu bileşikler, kentsel havada bulunan ve maruz kalındığında kronik sağlık sorunlarına yol açan gazlardır [44]. Petrol ürünleri (benzin, mazot vb.) ve doğalgazda bulunan bu zararlı gaz buharları, biyolojik ve kimyasal reaksiyonlar sonucunda atmosfere karışmaktadır [45]. Bu kimyasalların canlılar üzerinde yol açabileceği sağlık sorunlarını araştırmak amacıyla kobay hayvanlar üzerinde deneyler yapılmaktadır [46]. Solunduğunda uçucu organik buharlar öncelikle akciğerleri etkilemektedir. Gazın miktarına bağlı olarak birkaç saat içinde insanı öldürebilecek tehlikeye sahiptirler. Düşük miktarlarda uzun süre solunduklarında ise başta kanserojen etkisi olmak üzere, karaciğer ve böbrek rahatsızlıklarına neden olmaktadır [47,48]. İki durumda bu tür organik buharlar insan vücudu üzerinde zararlı etkilerini gösterebilirler. İlki yüksek konsantrasyonlarda kısa süreli temaslarda ve ikinci etkili olduğu durum ise uzun süreli, düşük konsantrasyonlardaki temaslardır. Çok yüksek konsantrasyonlara maruz kalma ani zehirlenmelere yol açmaktadır. Düşük konsantrasyonlarda uzun süreli solunduklarında insan vücudunda organ hasarlarına ve kronik rahatsızlıklara neden olabilmektedir. Bu çalışmada kloroform, benzen, toluen ve izopropil alkol uçucu organik buharları kullanılmıştır. Bu zararlı buharların özellikleri ve etkileri aşağıda kısaca verilmiştir.

2.3.1 Kloroform

Kimyasal adı Triklorometan olan ve kloroform olarak bilinen maddenin kimyasal formülü Şekil 2.4'de görülmektedir. Geçmiş çağlarda anestezik olarak kullanılan kloroform renksiz, kokulu bir sıvıdır. Yanıcı değildir; ancak alevle karşılaştığında fosgen (COCl_2) olarak bilinen zehirli gaza dönüşür. Tablo 2.4'de kloroformun bazı özellikleri verilmiştir.



Şekil 2.4: Kloroformun kimyasal formülü.

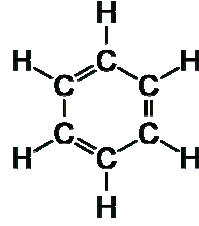
Tablo 2.4: Kloroformun özellikleri.

Kimyasal adı	Triklorometan
Kimyasal formülü	CHCl_3
Molekül ağırlığı	119.38 g/mol
Yoğunluğu	1.48 g/cm ³
Donma noktası	-63.5 °C
Kaynama noktası	61 °C

Kloroform solunum yoluyla vücuda alındıktan sonra çok kolay bir şekilde akciğerlerden kana, oradan da dokulara ulaşabilir [49]. Öncelikle merkezi sinir sistemi, karaciğer ve böbrekler üzerinde zararlı etkileri vardır [50]. 1000 ppm kloroforma kısa sürede maruz kalınması bile insan sağlığı üzerinde olumsuz etkilere yol açabilmektedir.

2.3.2 Benzen

Benzen aromatik bileşikler sınıfında, berrak, renksiz ve hoş kokulu bir sıvıdır. Aromatik adı hoş kokulu olmalarından dolayı verilmiştir. Şekil 2.5’de benzen molekülü şekli ve Tablo 2.5’de özellikleri görülmektedir.



Şekil 2.5: Benzenin kimyasal formülü.

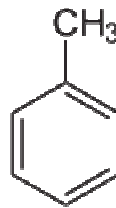
Tablo 2.5: Benzenin özellikleri.

Kimyasal adı	Benzen
Kimyasal formülü	C_6H_6
Molekül ağırlığı	78,11 g/mol
Yoğunluğu	0,88 g/cm ³
Donma noktası	5,5 °C
Kaynama noktası	80,1 °C

Benzen son derece yanıcı bir maddedir. Buharı havadan ağır olup yerde toplanmasına neden olur. Sigara dumanında, boyalarda, yapıştırıcılarda, böcek ilaçlarında ve benzinde bulunmaktadır [51]. Kan hücrelerini öldürme etkisi olduğundan kanserojen etkiye sahiptir [52]. Kardiyovasküler ve sinir sistemi üzerinde tahribata yol açıp bağışıklık sistemini de etkilemektedir [50].

2.3.3 Toluen

Metilbenzen olarak da adlandırılan toluen, berrak renksiz bir sıvıdır. Benzen zincirine bir $-CH_3$ grubu bağlanmasıyla toluen elde edilir. Şekil 2.6'da toluen molekülü kimyasal formülü ve Tablo 2.6'de bazı özellikleri verilmiştir.



Şekil 2.6: Toluenin kimyasal formülü.

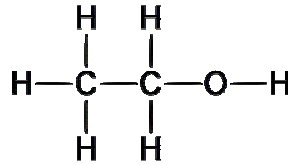
Tablo 2.6: Toluenin özellikleri.

Kimyasal adı	Metilbenzen
Kimyasal formülü	C ₆ H ₅ -CH ₃
Molekül ağırlığı	92,14 g/mol
Yoğunluğu	0.87 g/cm ³
Donma noktası	-95 °C
Kaynama noktası	111,6 °C

Birçok organik madde için çok iyi bir çözücü olmasından dolayı boya yapımında, tiner, cila, yapıştırıcı imalatında kullanılmaktadır [52]. Benzenin aksine kanserojen olmaması sebebiyle sanayide daha çok tercih edilir. Ancak yüksek dozlarda solunması, beyni ve sinir sistemini etkilemektedir [53]. Karaciğer ve bağırsaklar üzerinde de olumsuz etkileri vardır [50].

2.3.4 Etil alkol

Etil alkol, etanol yada bitkisel alkol olarak da bilinir. Renksiz yanıcı bir kimyasaldır ve Şekil 2.7’de kimyasal yapısı görülmektedir. Alkollü içkilerin büyük bir kısmında bulunur. İyi bir çözücü olduğu için esans ve parfüm yapımında kullanılmaktadır. Kimyada çözücü olarak ve başka maddelerin üretiminde hammadde olarak sıkça kullanılır. Tablo 2.7’de etil alkolün bazı özellikleri verilmiştir.



Şekil 2.7: Etil alkolün kimyasal formülü.

Tablo 2.7: Etil alkolün özellikleri.

Kimyasal adı	Ethanol
Kimyasal formülü	C ₂ H ₅ -OH
Molekül ağırlığı	46.069 g/mol
Yoğunluğu	0.789 g/cm ³
Donma noktası	-114.5 °C
Kaynama noktası	78.4 °C

Medikal steril malzeme, mendil üretiminde ve yakıt olarak da kullanılmaktadır. Yüksek konsantrasyonlarda etanol buharı solunması gözlerde ve üst solunum yollarında tahrişlere neden olur [49]. İnsan vücuduna uzun süreli alınması ise karaciğer bozukluğuna ve çeşitli kanser türlerine yakalanma riskinin artmasına neden olmaktadır.

Bölüm 3.7.2' de bu zararlı uçucu organik buharların borik asit ile üretilen LB filmleriyle ilişkileri ve etkileşimleri incelenecek ve buharlara karşı tepkileri gözlenecektir. QCM sistemi kullanılarak yapılan bu incelemede filmlerin bu uçucu organik buharları tespit edip edememeleri, tepki hızları ve duyarlılıkları ilgili bölümde tartışılacaktır.

2.4 Gaz Sensörü

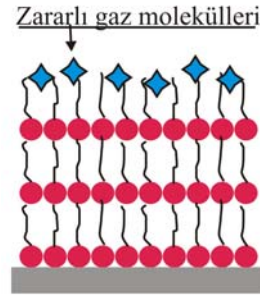
İnsan sağlığı açısından Bölüm 2.3' de zararlı organik uçucu buharların insan sağlığına ve çevreye verdiği etkilerinden bahsedilmiştir. Birçok yerde bu organik buharlarla karşılaştığımızın farkında bile olmayabiliriz. Çevremizdeki zararlı gazların tespiti, çevrenin korunması ve insan sağlığı açısından büyük önem taşımaktadır [54]. Bu nedenle gaz sensörleri üzerine yapılan çalışmalar geniş bir alanı kapsamaktadır. Bunlar çevre ve insan sağlığını tehdit eden gazların tespit edilip, doğaya tekrar kazandırılması veya bazı işlemler sonucu üretilen ya da tüketilen gazların kontrol edilmesidir. Bu işlemi gerçekleştirirken kullanılan en önemli parça

(kısım) algılayıcı cihazın gaz sensörü kısmıdır. Burada sensör maddesi, gaz ile bire bir temas halindedir. Tespit edilmesi istenilen gazın sensör maddesi ile etkileşmesi onun yapı, elektrik, optik, manyetik veya kimyasal özelliklerinde değişikliklere sebep olur [55,56]. Eğer bir değişim varsa değerlendirme ünitesine aktarılır.

Aşağıda ince filmlerin gaz sensörlerinde kullanılma amaçlarından, avantajlarından ve bu tür yapılan çalışma örneklerinden bahsedilmiştir.

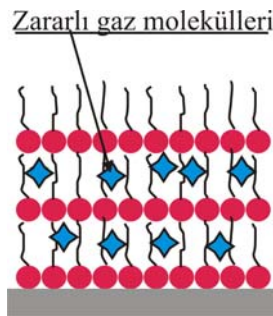
Bir gaz sensörü için en önemli eleman sensör malzemesidir. Bir elektronik burun gibi, zararlı gazı hisseder ve tanımlar. Bu tanıma ince film ile gaz molekülleri arasındaki etkileşme sonucunda gerçekleşir. Bu etkileşme iki türlü olabilir:

1-Yüzey etkileşmesi: Gaz moleküllerinin ince filmin yüzeyiyle olan etkileşmedir (Şekil 2.8).



Şekil 2.8: Yüzey etkileşmesi.

2-Difüzyon etkileşmesi: Gaz moleküllerinin ince film tabakaları arasındaki boşluklara girerek ince film molekülleri arasında kendilerine yer bulmalarıdır (Şekil 2.9).



Şekil 2.9: Difüzyon etkileşmesi.

Bu etkileşmelerden biri veya ikisi birden gerçekleştiğinde film özelliklerinde değişiklikler meydana getirmektedir. Bu değişimlerin takip edilmesi, ince film gaz sensörü çalışmalarının temelini oluşturmaktadır.

Son yıllarda yapılan gaz sensörü çalışmalarının büyük çoğunluğu daha hassas, ekonomik ve kolay üretilebilir sensör maddelerinin geliştirilmesi üzerinedir [57]. Mevcut gaz sensörlerinin çoğunda, sensör maddesi olarak yarıiletkenler kullanılmaktadır [57,58]. Yarıiletken araştırma ve üretim maliyetlerinin yüksek olması, sensör materyali olarak organik malzemelere yönelmesini sağlamıştır [58]. Bazı çalışmalarda ise organik ve inorganik malzemeler birlikte kullanılarak sensör maddesi geliştirilmiştir [59]. Özellikle organik malzemelerin optik ve elektrik özelliklerinden dolayı sensör maddesi olarak kullanımı gün geçtikçe artmaktadır [55,56]. Son yıllarda polimer [60], porfirin [61], kalikseren [45], fatalosinen [62] ve indandione türevleri [63,64] gibi organik malzemeler sensör malzemesi olarak seçilmekte ve birçok avantajından faydalanılmaktadır. Organik sensör malzemeleri araştırmalarında, sensör maddesinin hazırlanması için çeşitli ince film üretim teknikleri kullanılmaktadır [56]. Bunlar; kendiliğinden-yığılma (Self-assembly) [65,66], dönerek-kaplama (spin-coating) [67-69] ve Langmuir-Blodgett [56,70] film teknikleri olarak sıralanabilir.

Bu çalışmada, beş farklı borik asit maddesi sensör (organik buhar algılayıcı) maddesi olarak seçilmiş ve bunların organik buhar ile etkileşmesindeki kütle değişimi takip edilmiştir. Sensör maddesi üretimi için Langmuir-Blodgett (LB) ince film tekniği kullanılmıştır. Çünkü LB ince film tekniği sensör uygulamaları için birçok avantaja sahiptir. LB tekniğinde, moleküler yapının kolay kontrol edilebilmesi bu çalışmalardaki en büyük avantajı sağlamaktadır [55,71]. Tespit edilmesi istenen gazla uygun grupların LB filmi içerisinde bulunması sağlanarak daha duyarlı sensörler üretilebilmektedir. Organik gaz sensörlerinde sensör maddesinin yönelimi de önemlidir. LB film tekniği bu yönden de avantaj sağlamaktadır. Moleküllerin yönelimi ve sıralanması tamamen kontrol edilebilmektedir. Bu sayede istenilen gazla en iyi uyum sağlayacağı düşünülen sensör şekli üretilebilir [56].

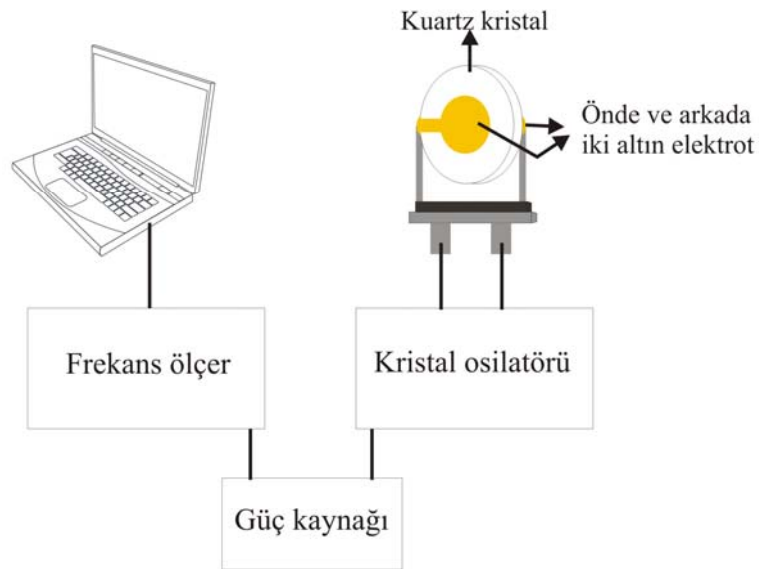
İnce film gaz sensör çalışmalarında en çok kullanılan yöntemlerden biri de kuartz kristal mikrobals (QCM) yöntemidir [72]. Bu tez çalışmasında ince film,

organik buhar etkileşimlerinin incelenmesinde de bu teknik kullanılmıştır. QCM tekniği nanogram mertebesindeki kütle değişimlerine hassas bir sistem olduğundan gaz sensör uygulamaları için oldukça elverişli bir tekniktir. QCM tekniği Bölüm 2.5’de ayrıntılı bir şekilde tartışılacaktır.

2.5 Kuartz Kristal Mikrobalans Yöntemi

Kuartz kristal mikrobalans (QCM) yönteminde, kuartz kristalin piezoelektrik özelliğinden faydalanılır. Kristal üzerinde mekanik stres veya basınç oluşturulduğunda, atom gruplarının yer değiştirmesi sonucu net dipol moment oluşur ve kristalin iki ucu arasında bir potansiyel farkı meydana gelir. Bu olayın tersi de mümkün olup, kristalin iki ucu arasında bir potansiyel farkı uygulandığında, kristal belli bir frekansta titreşmeye başlar. Titreşim frekansına rezonans frekansı adı verilir ve kuartz üzerindeki kütleyle bağlı olarak değişir. Kuartzın rezonans frekansı oda sıcaklığı civarında neredeyse tamamen sabittir. Bu özelliğinden dolayı oda sıcaklığında çalışan uygulamalarda sıkça tercih edilmektedir.

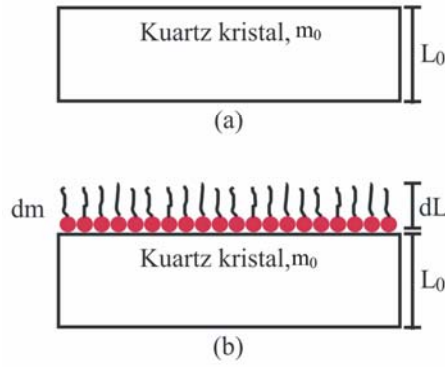
QCM sistemi, Şekil 2.10’deki gibi iki metal elektrot arasına yerleştirilmiş kuartz kristalin uygun bir elektronik devreye bağlanmasından oluşur.



Şekil 2.10: Kuartz kristal mikrobalans ölçüm sistemi.

Sabit bir rezonans frekansında titreşmesinden dolayı kuartz kristal, radyo, TV, bilgisayar vb. elektronik devrelerde, frekans kontrol elemanı olarak, rezonans frekansının kuartz üzerindeki kütleye bağlı olarak değişmesi nedeniyle de sensör çalışmalarında geniş uygulama alanlarına sahiptir. İlk kez Sauerbrey kütle değişiminin kuartz üzerindeki etkisinden faydalanarak bu yöntemi ince film araştırmalarında kullanmış ve rezonans frekansındaki değişimi, kütleye bağlayan denklemi geliştirmiştir [73].

Şekil 2.11 (a)'da şematik gösterimi verilen m_0 kütleli, L_0 kalınlığına sahip kuartz kristalin rezonans frekansı Eşitlik 2.2 ile tanımlanır [74];



Şekil 2.11: (a) Boş kuartz kristal (b) ince film kaplanmış kuartz.

$$f_0 = \frac{V_q}{\lambda_0} \quad (2.2)$$

$\lambda_0 = 2L_0$ ise;

$$f_0 = \frac{V_q}{2L_0} \quad (2.3)$$

Burada f_0 : kuartzın rezonans frekansı, V_q : kuartz içinde oluşan akustik dalgaların yayılma hızı, λ_0 : dalgaboyu ve L_0 : kuartz kristalin kalınlığıdır. Kristal üzerinde küçük bir kalınlık değişimi frekansta kaymaya neden olur.

$$\frac{df}{f_0} = -\frac{dL}{L_0} \quad (2.4)$$

Kristal üzerinde küçük bir kütle değişimi de frekansı değiştirmektedir.

$$\frac{df}{f_0} = -\frac{dm}{m_0} \quad (2.5)$$

Kuartz kristalin yoğunluğu şu şekilde hesaplanır:

$$\rho_q = \frac{m_0}{A L_0} \quad (2.6)$$

Eşitlik 2.5 ve Eşitlik 2.6 birleştirilirse:

$$df = -\frac{dm f_0}{\rho_q A L_0} \quad (2.7)$$

Eşitlik 2.3, Eşitlik 2.7’de yerine yazıldığına frekans değişimi ile kütle değişimi arasındaki ilişki elde edilmiş olur;

$$\Delta f = -\frac{2 f_0^2}{\rho_q V_q A} \Delta m \quad (2.8)$$

Burada, Δf : frekans değişimi, A : kuartzın yüzey alanı ve Δm : kuartz üzerindeki kütle değişimidir. Titreşim yapan bir kuartz kristal için bu denklem şu şekilde kısaltılabilir:

$$\Delta f = -C_f \Delta m \quad (2.9)$$

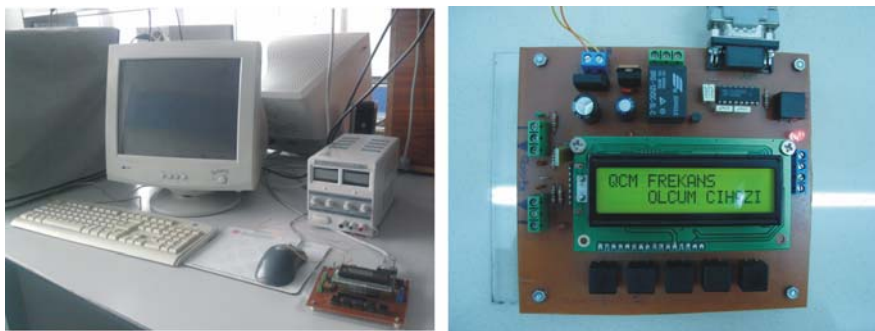
Bu denklemdeki C_f sabit olup kuartz kristalin duyarlılık faktörü olarak isimlendirilir [72].

Kuartz kristalin küçük kütle değişimlerine (ng mertebesinde) hassas olması [71], QCM tekniğinin ince filmlerin transferlerinin karakterizasyon uygulamalarında kullanılmasına olanak sağlamaktadır [66,75-78]. Diğer ince film tekniklerinde olduğu

gibi, LB filmleri için de QCM yöntemi önemli bir karakterizasyon tekniğidir [45,76]. Bu yöntem ile LB ince film transfer işlemi tabaka-tabaka takip edilir. Her bir tabaka transferi sonrası rezonans frekansındaki değişim miktarı ölçülerek, tabakaya bağlı frekans değişimi grafiği çizdirilir [45,72]. İdeal özdeş tabakalara sahip bir LB filmde her tabakanın eşit miktarda frekans değişimine neden olması ve frekans değişimi ile tabaka sayısı arasındaki ilişkinin lineer çıkması gerekir.

QCM tekniği gaz sensörü uygulamalarında da yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [72]. Kuartzın çok küçük kütle değişimini dahi tespit edebilme kabiliyeti, nicel ölçüm açısından çok önemli olan gaz sensörlerinde bu tekniğe büyük avantaj sağlamaktadır. QCM yönteminin gaz sensörü uygulamalarında, ince film ile kaplanmış (sensör maddesi) kuartz kristal bir sensör olarak çalışmakta ve film ile gaz molekülleri arasındaki en küçük etkileşimi bile tespit edebilmektedir [45,66,76]. LB filmleri, QCM sisteminde gaza maruz bırakıldığında, soğurulan gaz molekülleriyle doğru orantılı olarak kuartzın frekansı değişmektedir [71].

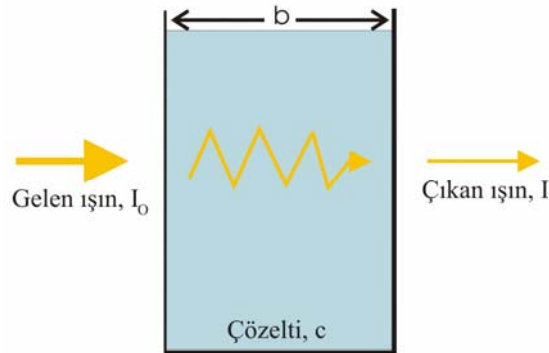
Bu tez çalışmasında, QCM tekniği farklı tabakalarda üretilen LB filmlerinin karakterizasyonunda ve çeşitli uçucu organik buharların LB filmleriyle olan etkileşimlerinin olmak üzere iki farklı amaç için kullanılmıştır. Ölçümler için kullanılan deneysel düzenek ev yapımı elektronik devre ve bilgisayar yazılımına sahip olup 4 MHz kuartz kristal ile kullanılmıştır. Şekil 2.12’de gösterilen düzenek ile ölçümler Balıkesir Üniversitesi’nde alınmıştır.



Şekil 2.12: QCM deney sistemi.

2.6 UV-Görünür Spektroskopisi

Spektroskopi, elektromanyetik ışımının madde ile etkileşmesinin incelenmesi olarak tanımlanır. Mor ötesi ışımaya 10-400 nm ve görünür bölge ise 400-800 nm dalgalıboyları aralığını kapsar. [79]. Bütün organik bileşikler mor ötesi ışımalarını soğururlar. Elde edilen spektrum dalgalıboyuına karşı, soğurma şiddeti olarak kaydedilir. UV-görünür spektroskopisinde ya belirli bir dalgalıboyuındaki soğurma şiddeti incelenir yada belirli bir dalgalıboyu aralığında soğurma şiddeti taraması yapılır. Bu yöntemde ışığın soğurulan miktarı, ışımının şiddetinden bağımsız, soğurucunun miktarı ile doğru orantılıdır. Bu ifade Beer-Lambert yasası ile belirtilmiştir [64]. Beer yasası, gelen ışımının homojen soğurucu tarafından soğurulan miktarının, soğurucunun miktarı ile doğru orantılı olduğunu söyler. Lambert yasası, gelen ışımının homojen soğurucu tarafından soğurulan miktarının, ışımının şiddetinden bağımsız olduğunu ifade eder. Eğer soğurucu ortam çözeltiyse, soğurma miktarı, çözeltinin konsantrasyonuna ve ışığın çözelti içinde aldığı yola bağılıdır (Şekil 2.13).



Şekil 2.13: Örnek çözelti.

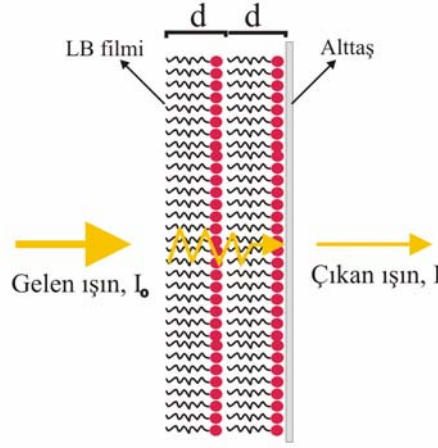
Beer ve Lambert yasaları birleştirilerek soğurma, çözelti konsantrasyonu ve kalınlığa göre Eşitlik (2.10) ile ifade edilmiştir:

$$A = \log \frac{I_0}{I} \quad (2.10)$$

$$A = \epsilon b c \quad (2.11)$$

A: soğurma şiddeti, I_0 : gelen ışığın şiddeti, I : çıkan ışığın şiddeti, ε : molar soğurma katsayısı, b: çözelti hücresinin kalınlığı, c: çözeltinin konsantrasyonudur.

Soğurucu ortamın katı bir yüzeye transfer edilmiş LB ince filmi olduğu durumda, Beer-Lambert yasası yine geçerli olmakta, sadece ışığın aldığı yol ve çözücü etkisi değişmektedir (Şekil 2.14).



Şekil 2.14: UV-görünür spektroskopisinde LB filmi.

LB filminin kalınlığı tek tabaka kalınlığı ile tabaka sayısına bağlı olarak (2.12) eşitliği ile ifade edilebilir:

$$b = N d \quad (2.12)$$

N tabaka sayısı, d ise tek tabaka kalınlığıdır. Kalınlık değeri Beer-Lambert yasasında kullanıldığında, LB filmleri için soğurma şiddetinin tabaka sayısı ile doğru orantılı olarak değiştiği görülür ve (2.13) eşitliği ile ifade edilir.

$$A = \varepsilon c N d \quad (2.13)$$

UV-görünür spektroskopinin bu avantajı, ince filmlerin üretilebilirlik ve tabakaların homojenliğinin kontrolünde kullanılmaktadır [45,70,80-83]. Ayrıca sensör uygulamalarında da ince filmlerin, zararlı gazlara verdiği tepkilerin ölçülmesinde de yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [84].

Tez kapsamındaki UV spektrumları, Şekil 2.15’de gösterilen Varian Cary1E model UV-görünür spektrometresi kullanılarak Balıkesir Üniversitesi’nde alınmıştır.



Şekil 2.15: UV spektrometresi.

2.7 Yüzey Plazmon Rezonans Yöntemi

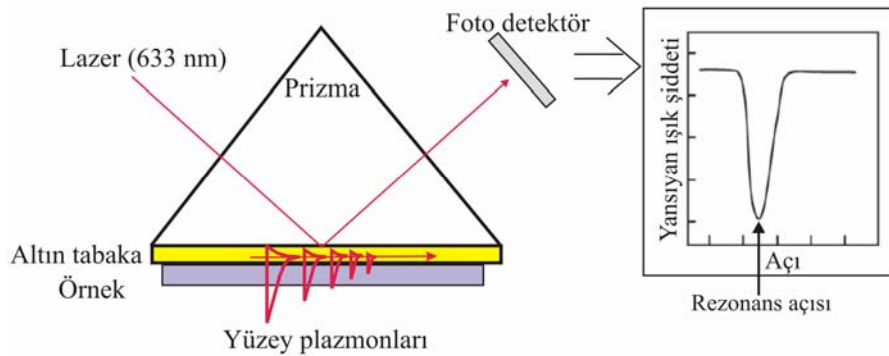
Yüzey plazmon rezonansı (SPR), dielektrik sabitleri birbirine zıt olan metal ve dielektrik madde ara yüzeyinde meydana gelen ve bu ara yüzeye paralel hareket eden elektromanyetik alan yük yoğunluğu dalgası olarak açıklanabilir [85]. Bu olay düzlemsel kutuplanmış ışık ile tam iç yansıma durumunda elde edilir. Kırılma indisi büyük bir maddeden kırılma indisi küçük bir maddeye geçen ışık kritik açıdan daha büyük bir açıyla geliyorsa tam yansımaya uğrar. Ancak altın ile kaplı bir cama gelen ışığın bir kısmı yansır, bir kısmı o metal içinde kaybolur. Bu durumda kritik açıdan daha büyük başka bir açı değerinden bahsetmek gerekir. Yüzey plazmon rezonans açısı (θ_{spr}) olarak adlandırılan bu açı değerinde gelen ışık şiddetindeki kayıp maksimum olup, yansıyan ışık şiddeti minimum değerindedir. Işığın dalga vektörü ile yüzey plazmonlarının dalgaboyu eşleştiğinde ışık tarafından taşınan enerji, metal yüzeyinde plazmon adı verilen elektron takımına aktarılır. Plazmonlar metaldeki serbest elektron gazı gibi ortak yük yoğunluğu salınımlarıdır. Yüzey plazmonları yüzey elektromanyetik dalgaları olup, metal-dielektrik ara yüzeyine paralel olarak yayılırlar. Ara yüzeyde oluşan bu elektromanyetik dalga üstel olarak azalarak ilerler. Dolayısıyla yüzey plazmonların rezonans frekansı θ_{spr} , ortamın kırılma indisi n 'ye ve dielektrik maddenin kalınlığı d 'ye bağlıdır [86]:

$$\Delta\theta_{\text{spr}} = \frac{(2\pi/\lambda)(|\epsilon_m|\epsilon_i)^{3/2} d}{n \cos\theta (|\epsilon_m| - \epsilon_i)^2 \epsilon} (\epsilon - \epsilon_i) \quad (2.14)$$

Burada λ : ışığın dalgaboyu, ϵ : dielektrik maddenin kompleks dielektrik sabiti, $|\epsilon_m|$: metal filmin kompleks dielektrik sabitinin büyüklüğü ve ϵ_i : ince tabakayla temasta olan ortamın dielektrik sabitidir.

Bu dalgalar metal ve dielektrik madde ara yüzeyindeki sınırdaki hareket ettiğinden dolayı bu sınırdaki değişikliklere çok duyarlıdır. Metal yüzeyine molekül tutunması bu sınırı değiştiren bir dış etkidir. Metal yüzeyinde, kırılma indisinde veya kalınlıkta meydana gelen en ufak değişiklikler bile SPR açısında sapmaya neden olur. Bu sebeple SPR yöntemi bu parametrelerin incelendiği uygulamalar için büyük avantaja sahiptir. İnce film araştırmalarında, kalınlık ve kırılma indisi hesapları da bu yöntemle yapılabilmektedir. Ayrıca moleküler etkileşimlerin zamana bağlı olarak incelenebilmesi bu teknik ile kinetik çalışma yapabilme imkanı da sağlamakta olup, sensör çalışmalarında kullanılmaktadır [87].

SPR sisteminde en çok kullanılan deneysel düzenek şekli Kretschmann modelidir ve açısal tarama yöntemi ile çalışmaktadır [87,88].



Şekil 2.16: Kretschmann modeli SPR sistemi ve çıkış sinyali.

Şekil 2.16 ile verilen SPR spektrometresinde lazer sinyali belirlenen açıda örnek üzerine düşürülür ve yansıyan lazer ışın şiddeti detektör tarafından izlenir. Bu, yansıyan ışın şiddetine karşın açı taraması şeklinde takip edilmektedir. Sinyaldeki

maksimum azalmayı meydana getiren açı rezonans yani SPR açısı olarak tespit edilmiş olur. Rezonans açısı prizmanın ortamın ve metalin optik sabitlerine bağlıdır. Ayrıca metalin bu dalgaboyunda rezonans oluşturabilecek iletim bandı elektronlarına sahip olması gerekmektedir. Maliyet, oksitlenme ve SPR eğrileri bakımından en uygun metalin altın olduğu sonucuna varılmıştır [45].

SPR metal üzerindeki dielektrik malzemenin kırılma indisi ve kalınlık değişimine çok hassas bir teknik olup angstrom seviyesindeki kalınlıklar ölçülebilmektedir [89]. İnce filmlerin optik özellikleri ve kalınlık araştırmalarının yapıldığı çalışmalarda tercih edilen bir yöntemdir [45]. Aynı metal film üzerinde farklı koşullarda alınan SPR eğrisi bize metal üzerindeki dielektrik ortam hakkında bilgi sağlar. Rezonans açısının altındaki değerine oranla daha büyük açılara kayması dielektrik ortamın varlığını göstermektedir. Bu sayede metal üzerine ince film üretilip üretilmediği hassas bir şekilde kontrol edilebilir. Farklı ince film üretim teknikleri kullanılarak üretilen ince filmler SPR spektroskopisi altında incelenerek filmin üretilebilirliği hakkında bilgi elde edilmekte ve filmlerin kalınlıkları hesaplanabilmektedir [45,90]. Özellikle LB film tekniğinde tabaka-tabaka film üretimi gerçekleştirildiğinden SPR spektroskopisi her tabakanın kalınlığını ayrı ayrı hesaplama olanağı sağlamaktadır. Çok tabakalı LB filmin tabaka kalınlıklarının hassas bir şekilde hesaplanması ve tabakaların karşılaştırılması açısından iyi bir yöntemdir.

SPR sisteminin önemli bir diğer özelliği de kinetik çalışmaya elverişli olmasıdır. Metal üzerindeki dielektrik malzemenin kalınlık veya dielektrik özelliklerindeki en ufak bir değişiklik eş zamanlı olarak SPR sisteminde takip edilebilir. Bu sebeple ince filmlerin sensör araştırmalarında kullanılmaktadır [90]. İnce filmin herhangi bir dış etken ile etkileşimi SPR açısında sapmaya neden olacaktır. Bu sapmanın miktarı filmin dış etken ile etkileşim miktarına bağlıdır. Bu prensipten faydalanarak ince filmlerin biosensör [87], zararlı gaz [91] ve uçucu organik buharlara [45,92] karşı olan duyarlılığı yüksek hassasiyetle araştırılmaktadır.

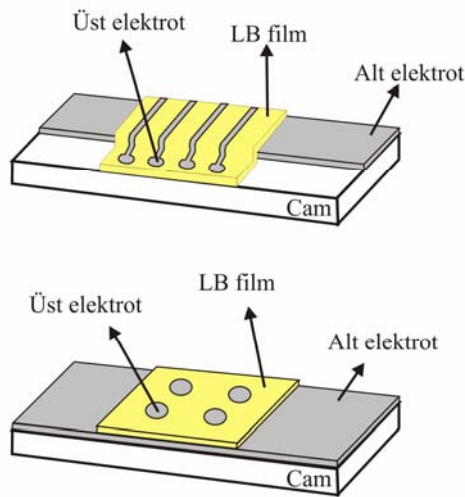
Tez kapsamındaki deneysel ölçümler, Şekil 2.17’de gösterilen Biosuplar 6 Model 321 SPR sistemi kullanılarak bilgisayar kontrollü olarak Balıkesir Üniversitesi’nde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.17: SPR ölçüm sistemi.

2.8 Elektrik Ölçümleri

LB filmlerin elektrik özelliklerinin aydınlatılması için Metal/LB film/Metal yapısı şeklinde, sandviç yapı kullanılabilir. Bu yapıdaki metal elektrotlar yüksek vakum altında mekanik buharlaştırma yoluyla üretilirler. Üretim sırası, alt metal elektrot, LB film ve son olarak üst metal elektrot şeklindedir. Şekil 2.18’de iki metal elektrot arasında üretilmiş LB filmi, iki farklı üst metal elektrot modeliyle gösterilmektedir.



Şekil 2.18: Metal/LB film/Metal yapısı.

Elektrot olarak, çoğunlukla alüminyum veya altın kullanılmaktadır [93-96]. Elektrot seçiminde en önemli nokta metalin düşük buharlaşma sıcaklığına sahip olmasıdır [97]. Organik malzemelerden üretilen LB filmin, üst elektrot üretimi

esnasında zarar görmemesi gerekmektedir. Bu sebeple buharlaştırma işlemi yüksek vakum altında yapılır ve örnek ısıtılan metalden mümkün oldukça uzakta konumlandırılır. Buharlaştırma işleminin düşük hızda gerçekleştirilmesi ve ince film üzerine tutunan metal atomlarının filme zarar vermemesi gerekmektedir. Özel kesilmiş maske ile yapılan üst elektrot buharlaştırma işleminde 50 nm kalınlık değeri optimum olarak kabul edilebilir [97].

Belirli bir gerilim altındaki LB filmin elektrik iletkenliği Eşitlik (2.16) ile ifade edilebilir [95].

$$\sigma = \frac{I d}{V A} \quad (2.15)$$

$$\sigma = \frac{d}{R A} \quad (2.16)$$

I: akım, V: potansiyel, d: film kalınlığı, A: üst elektrot alanı ve R: direnç'tir.

Ancak LB ince filminde her zaman akım ile gerilim arasında lineer bir ilişki olmayabilir [96,98]. Akım-gerilim (I-V) grafiği incelenerek ince filmdeki iletim mekanizması hakkında bilgi edinilmeye çalışılır. I-V grafiğinin bir bölümü lineer olup (2.16) eşitliği ile açıklanırken, lineer olmayan bölgelere de sahip olabilir [96,98]. İletim mekanizmasını I-V eğrisinden tanımlayabilmek için teorik modellerin göz önüne alınması gerekir [99]. Teorik model ile deneysel sonuçların uyumu ince film için geçerli olan iletim mekanizmasını vermektedir. Aşağıda bu teorik modellerden bu tez kapsamında kullanılan Poole-Frenkel ve Schottky mekanizmalarından kısaca bahsedilmiştir.

2.8.1 Poole-Frenkel Etkisi

Poole-Frenkel iletim mekanizması, Poole iletimine benzer şekilde yalıtkan içindeki taşıyıcıların tuzakların dışına uyarılması şeklinde açıklanabilir [99]. Fakat iki mekanizma arasındaki fark Poole-Frenkel modelinde tuzak bölgelerindeki coulomb potansiyelleri üst üste binmez. Poole-Frenkel etkisi, bir elektrik alan uygulanmasıyla bir dielektrik ya da yarıiletkenin hacmindeki etkileşen yüklerin

tuzaklardan ısıl emisyonu ile elektrik iletkenliğinin artmasıdır. Bu modelde akım şu şekilde tanımlanır [98]:

$$I = I_0 \exp\left(\frac{\beta_{PF} V^{1/2}}{k T d^{1/2}}\right) \quad (2.17)$$

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 [100]:

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

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).

2.8.2 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 emisyonu, malzeme içerisinde bulunan yük taşıyıcılarının bir potansiyel bariyerinden ısıl hareketiyle ilgilidir ve yük taşıyıcılarının potansiyel bariyerinden serbest bırakılmasıdır. Schottky etkisinde akım şu şekilde verilir [96]:

$$I = A S T^2 \exp\left(-\frac{\varphi_s}{k T}\right) \exp\left(\frac{\beta_s V^{1/2}}{k T d^{1/2}}\right) \quad (2.19)$$

Poole-Frenkel katsayısı β_{PF} ve Schottky katsayısı β_s arasında $\beta_{PF} = 2 \beta_s$ bağıntısı bulunmaktadır [101]. Dolayısıyla Schottky katsayısı şu şekilde ifade edilir [102]:

$$\beta_s = \frac{1}{2} \left(\frac{e^3}{\pi \epsilon_r \epsilon_0} \right)^{1/2} \quad (2.20)$$

$$A = \frac{4 \pi m_e e k^2}{h^3} \quad (2.21)$$

$$A = 1.2 \times 10^6 \text{ Am}^{-2} \text{K}^2 \quad (2.22)$$

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.

2.8.3 Akım-Voltaj Ölçümü

I-V grafiği farklı karakteristik özellikler gösterebilir. Grafiğin bir kısmı lineer (omik) karakteristik gösterirken, diğer kısım üstel olarak değişebilir [103]. Bu davranış malzemenin özelliklerinden kaynaklanır [103,104]. Bu durumda I-V grafiği farklı karakterler için ayrı ayrı incelenir.

Eğer akım ve voltaj birbiriyle lineer bir değişim gösteriyorsa malzeme omik karakterde olup, bu durum için iletkenlik Eşitlik (2.16) yardımıyla incelenir.

Voltaj arttırıldığında akım üstel olarak artıyorsa grafiğin bu bölgesi farklı bir iletme sahiptir. Bu sebeple iletim mekanizması hakkında bilgi edinebilmek için $\ln J$ 'nin, $V^{1/2}$ 'ye bağlı grafiği çizdirilir. Bu grafik doğrusal bir bağımlılık gösteriyorsa iletim mekanizması Poole-Frenkel veya Schottky mekanizmaları ile açıklanır [100]. Bu grafiğin eğiminden yararlanılarak β_{deneysel} değeri aşağıdaki denklemle elde edilir [105].

$$\beta_{\text{deneysel}} = \text{eğim} (k T d^{1/2}) \quad (2.23)$$

Bu β_{deneysel} değeri daha önce hesaplanan β_{teorik} (β_{PF} ve β_{S}) değerleriyle karşılaştırılarak iletim mekanizması belirlenir.

2.8.4 Sığa-Frekans Ölçümü

Sığa-frekans (C-f) ölçümleri, ince filmin dielektrik özellikleri hakkında bilgi verirken aynı zamanda filmin üretilebilirliğinin kontrolü için de kullanılmaktadır. Farklı tabaka sayılarında üretilen LB filminin katı yüzey üzerindeki düzenini araştırmak amacıyla filmin sığasının tabaka sayısına göre değişimi incelenmektedir. Dielektrik maddenin sığası kalınlığı ile ters orantılı olarak değişmektedir [106]. Dolayısıyla 1/C tabaka sayısına bağlı olarak incelendiğinde lineer bir değişim olması her tabakanın eş kalınlığa sahip olduğunu gösterecektir.

İki metal elektrot arasında sandviç yapıdaki LB filmi paralel plakalı kondansatör yapısına sahiptir. Buna göre C-f grafiğinin lineer kısmından (2.24) eşitliği yardımıyla ϵ_r değeri hesaplanabilmektedir [107].

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d} \quad (2.24)$$

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

Sandviç yapıdaki LB filmleri kalınlıkları tabaka sayısıyla orantılı bir şekilde artmaktadır. Bu artış filmlerin sığasını da değiştirmektedir. İnce film karakterizasyonu açısından sığanın tabaka sayısıyla değişimi bu tez çalışmasında incelenerek tabakaların özdeşliği hakkında bilgi edinilmiştir. Gerçekleştirilen dielektrik ölçümleri sonucunda LB filmlerinin sığalarından faydalanarak filmlerin dielektrik sabitleri, dolayısıyla kırılma indisleri de hesaplanmıştır.

Tez kapsamındaki elektriksel ölçümler HP 4192A empedans analizörü, GPIB bilgisayar kartı ve 2420 Keithley 3A SourceMeter kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesinde bulunan bu deneysel düzenek Şekil 2.19’da verilmiştir.



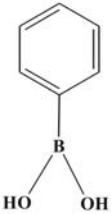
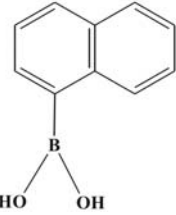
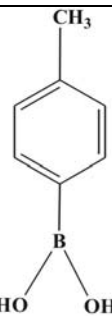
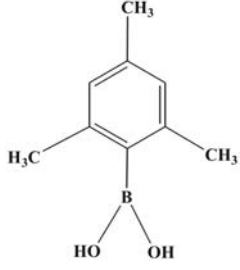
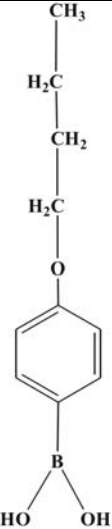
Şekil 2.19: Elektrik ölçüm sistemi.

3. DENEYSEL SONUÇLAR

3.1 Kullanılan Maddeler

Bu tez çalışmasında kullanılan ve bor atomu içeren maddelerden üç tanesi (B1, B2 ve B4), Balıkesir Üniversitesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden Doç. Dr. Hilmi NAMLI tarafından sentezlenmiş [108,109], diğer ikisi ise (B3 ve B5) ise Sigma-Aldrich firmasından temin edilen benzer maddelerdir. Tablo 3.1’de incelenen moleküller verilmiştir.

Tablo 3.1: Moleküllerin özellikleri.

Kodu	Kimyasal yapısı	Kimyasal formülü (Adı)	Molekül ağırlığı (g/mol)
B1		$C_6H_5B(OH)_2$ (Benzenboronik asit)	121.93
B2		$C_{10}H_7B(OH)_2$ (1-Naftalinboronik asit)	171.99
B3		$CH_3C_6H_4B(OH)_2$ (4-Metilfenilboronik asit)	135.96
B4		$C_6H_2(CH_3)_3B(OH)_2$ (Mesitilen-2-boronik asit)	164.01
B5		$C_6H_4OCH_2CH_2CH_2CH_3B(OH)_2$ (4-Butoksifenilboronik asit)	194.04

Bu maddeler seçilirken içlerinde bor atomu bulunan ve benzer kimyasal özelliklere sahip olan moleküller tercih edilmiştir. LB film üretimi için gerekli olan temel şart hidrofilik ve hidrofobik grupların birlikte bulunması ve su yüzeyinde yüzen tek tabaka oluşumunu sağlamasıdır. Seçilen moleküllerdeki borik asit grubu hidrofilik grup olup suyla çekici etkileşimi gerçekleştirmektedir. Benzen halkası molekülde ana kısmı oluşturmaktadır. Benzen halkasına bağlı olan $-CH_3$ ve $-CH_2$ grupları ise hidrofobik kuyruk kısımlarını teşkil etmektedir. LB ince filminin üretimi ve fiziksel özellikleri, kullanılan moleküle bağlı grupların fiziksel özelliklerine bağlılık göstermektedir. Moleküllerin çok tabaka oluştururken kendi aralarındaki etkileşimleri filmin düzenini belirlemektedir. Bu nedenle benzer yapılara sahip, bor atomu içeren ancak küçük farklı gruplar içeren moleküller tercih edilmiştir. Örneğin B1 ve B2 maddeleri $-CH_3$ ve $-CH_2$ grupları içermemektedir. B3 ve B4 maddeleri $-CH_3$ grubu içermekte, B5 molekülü ise uzun $-CH_2$ grubu ile $-CH_3$ grubu içermektedir. Uzun kuyruk grubunun hidrofobik etkileşimleri arttırarak LB film oluşumuna olumlu katkıda bulunduğu bilinmektedir [110].

Bor atomu içeren moleküllerle üretilen ince filmlere literatürde az sayıda rastlanmakta ve bor atomunun ince filmin fiziksel özelliklerine katkısının olumlu yönde olduğu belirtilmektedir [2-5]. Bu çalışmalara detaylı olarak 1. Bölüm'de değinilmiştir. LB ince film çalışmalarında ise bor atomu kullanımı daha az sayıdadır [19,111]. Bu çalışmadaki moleküller, yapılarında bor atomu bulundurmakta ve dışarıdan bor katkılama işlemi gerekmemektedir. Bu çalışma ile literatürde eksikliği hissedilen bor atomu içeren moleküllerden LB ince filmlerin üretilmesi ve bu maddelerin sensör uygulamalarındaki etkisinin araştırılması hedeflenmiştir.

3.2 Örnek Hazırlama ve İzoterm Grafikleri

LB filmi üretimi için öncelikle maddelerin su yüzeyindeki davranışlarının belirlenmesi işlemi, her maddeye ait elde edilen izoterm grafiği yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Su yüzeyindeki davranışın kararlılığının tespit edilmesi için, izoterm grafiği en az üç kez tekrarlanmıştır. 400 μ l değerlerindeki çözelti, su yüzeyine uygun bir şekilde yayıldıktan sonra 15 dk çözücünün buharlaşması için beklenmiş ve bariyer 1000 mm dk^{-1} hızı ile yavaşça kapatılmıştır. Bu işlemden sonra

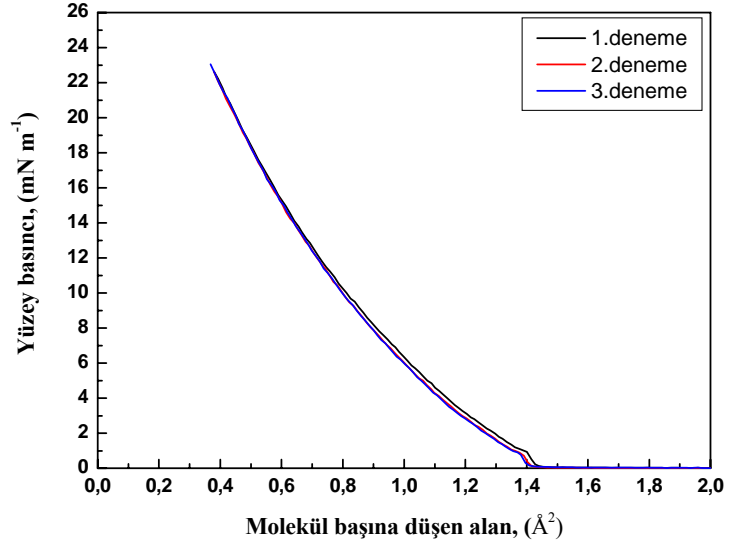
bariyer açılmış ve 10 dk beklendikten sonra ikinci kez bariyer aynı hız ile kapatılarak izoterm grafiği tekrar alınmıştır. Bu denemenin ardından aynı işlem bir kez daha tekrarlanmış ve 3. kez izoterm grafiği elde edilmiştir. Bu işlem her bir madde için tekrarlanmıştır. Benzer çalışmalar literatürde farklı maddeler için yapılarak, su yüzeyindeki ince tabakanın kararlılığı incelenmiştir [112,113]. Tek veya çok katlı LB ince film üretim aşaması belirli bir zaman gerektirmektedir. Düzenli bir transfer işlemi için moleküllerin bu zaman süresince su yüzeyindeki düzenlerini korumaları önemlidir [114]. İzoterm grafikleri elde edildikten sonra, maddelerin su yüzeyinde en düzenli halini bulabilmek amacıyla molekül başına düşen alanın, zamanla değişimi incelenmiştir. Bu grafik, hangi yüzey basıncında moleküllerin düzeninin zamanla bozulmadığını takip etmemizi sağlamakta [112,115] ve transfer işlemi için uygun yüzey basınç değer(ler)ini vermektedir. Bu deneyler bir ısı kontrol ünitesi yardımıyla oda sıcaklığında yapılmıştır. Tablo 3.2’de beş moleküle ait çözelti bilgileri verilmiştir.

Tablo 3.2: Moleküllerin çözelti bilgileri.

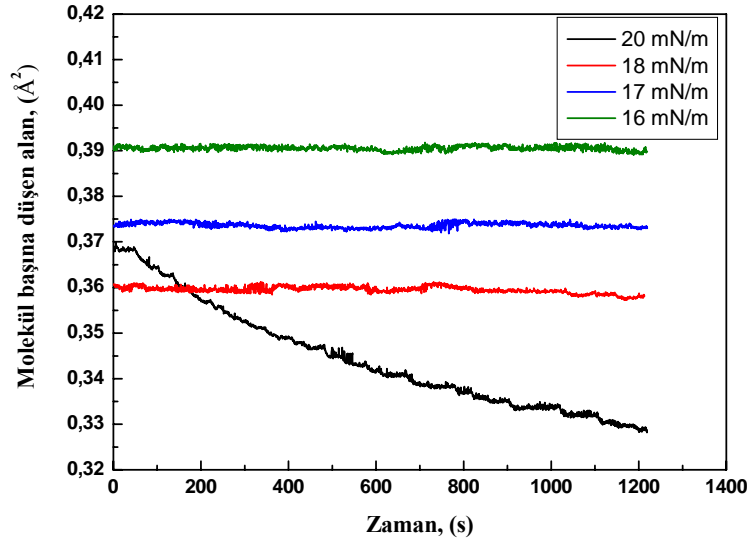
İnce film maddesi	Kullanılan çözücü	Madde miktarı (mg)	Çözücü miktarı (ml)	Konsantrasyon oranı (mg ml ⁻¹)	Su yüzeyine serpilmiş miktar (µl)
B1	Kloroform	~7	~10	~0,7	~800
B2	Kloroform	~5	~10	~0,5	~800
B3	Kloroform	~9	~10	~0,9	~2000
B4	Kloroform	~5	~10	~0,5	~400
B5	Kloroform	~5	~10	~0,5	~1000

3.2.1 B1 İzoterm Grafiği

Hazırlanan B1 çözeltisinden 800 µl, şırınga ile su yüzeyine serpilmiştir. 15 dk çözücünün buharlaşması için beklendikten sonra bariyer 1000 mm dk⁻¹ hızla kapatılarak izoterm grafiği elde edilmiştir. Bu işlem ard arda üç kez denenerek moleküllerin kararlılığı hakkında bilgi edinilmiştir. Şekil 3.1 (a)’da B1 maddesine ait izoterm grafiği verilmektedir.



(a)



(b)

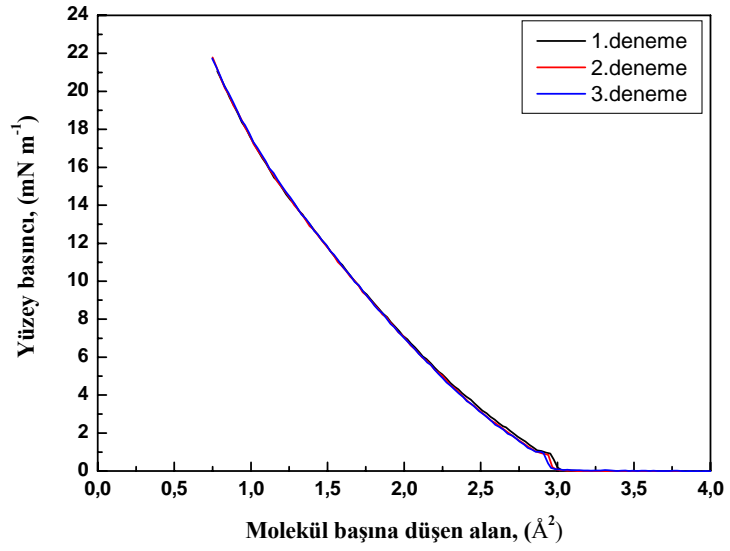
Şekil 3.1: B1 maddesine ait a) izoterm b) kararlılık grafiği.

B1 maddesi için alınan izoterm grafiği içinde net faz geçişleri elde edilmese de, moleküllerin düzenlendiği görülmektedir. Moleküllerin su yüzeyindeki kararlılığını incelemek amacıyla molekül başına düşen alanın zamanla değişimi Şekil 3.1 (b)'de verilmiştir. 16 mN m⁻¹, 17 mN m⁻¹, 18 mN m⁻¹ ve 20 mN m⁻¹ basınç

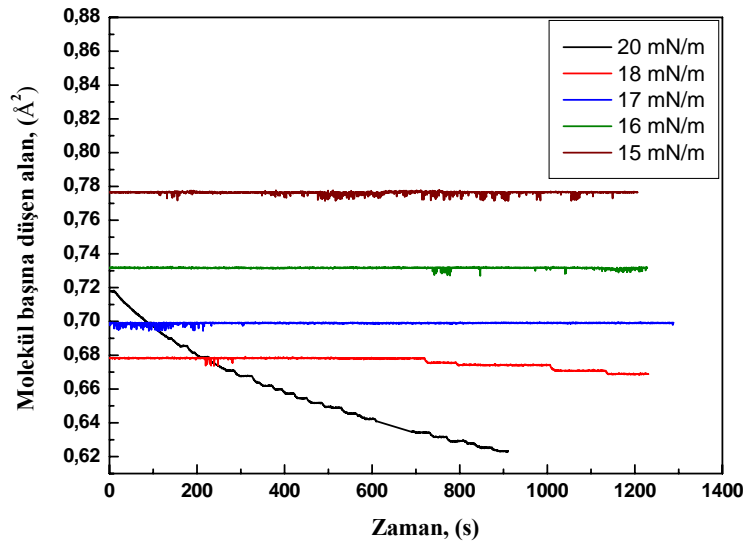
değerleri için B1 molekülünün su yüzeyindeki kararlılığı incelenmiştir. 16 mN m^{-1} yüzey basıncında moleküllerin birbirlerinden uzak olduğu görülmektedir. 20 mN m^{-1} basınç değeri de yüksek bir değer olup, moleküllerin üst üste binmesine ve dağılmasına sebep olmuştur. B1 maddesi için LB film üretim basıncı olarak 17 mN m^{-1} değeri seçilmiştir.

3.2.2 B2 İzoterm Grafiği

Şekil 3.2 (a) B2 maddesi izoterm grafiğini göstermektedir. $800 \mu\text{l}$ çözelti su yüzeyine serpidikten sonra çözeltinin buharlaşması için beklenmiş ve bariyer düşük bir hızla kapatılmıştır. Üç kez tekrarlanan izoterm grafiğinde bir değişme olmadığı gözlenmiştir. Daha sonra aynı miktar çözelti kullanılarak sabit basınçta zamana bağlı yüzey alanı değişimi incelenmiştir. Şekil 3.2 (b)'de B2 maddesi kararlılık grafiği verilmektedir.



(a)



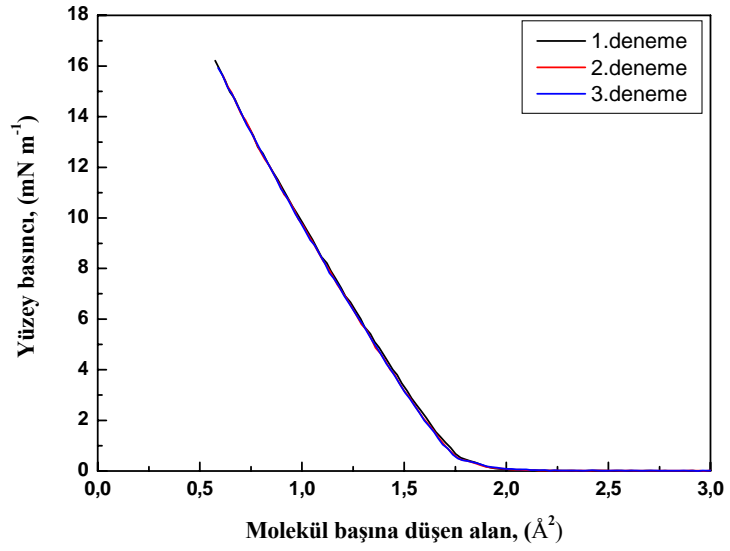
(b)

Şekil 3.2: B2 maddesine ait a) izoterm b) kararlılık grafiği.

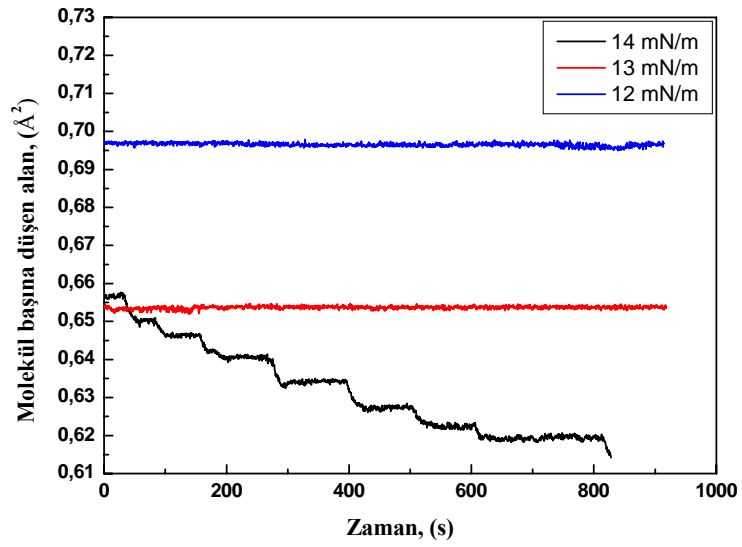
Şekil 3.2 (b)'deki grafik beş farklı yüzey basınç değeri için, B2 molekülü başına düşen alanın zamanla değişimini göstermektedir. En yüksek basınç değeri olan 20 mN m^{-1} 'de moleküllerin dağıldığı görülmektedir. Bu sonuç doğrultusunda B2 maddesi için transfer basıncı 17 mN m^{-1} olarak belirlenmiştir.

3.2.3 B3 İzoterm Grafiği

2000 µl B3 çözültisi, su yüzeyine serpilmiş ve çözücü buharlaştırıldıktan sonra izoterm grafiği alınmıştır. Şekil 3.3 (a)'da B3 maddesine ait izoterm grafiği verilmektedir. Diğer maddelerde olduğu gibi B3 maddesi izoterm grafiği de üç kez tekrarlanarak kararlılığı incelenmiş ve üç grafiğin de özdeş olduğu gözlenmiştir. Bu madde için de zamana bağlı izoterm grafiği alınmıştır. Çözülti yüzeye serpildikten sonra farklı basınç değerleri için molekül başına düşen alanın zamanla değişimi incelenmiş, 13 mN m⁻¹ değeri transfer için en uygun basınç değerleri olarak tespit edilmiştir.



(a)



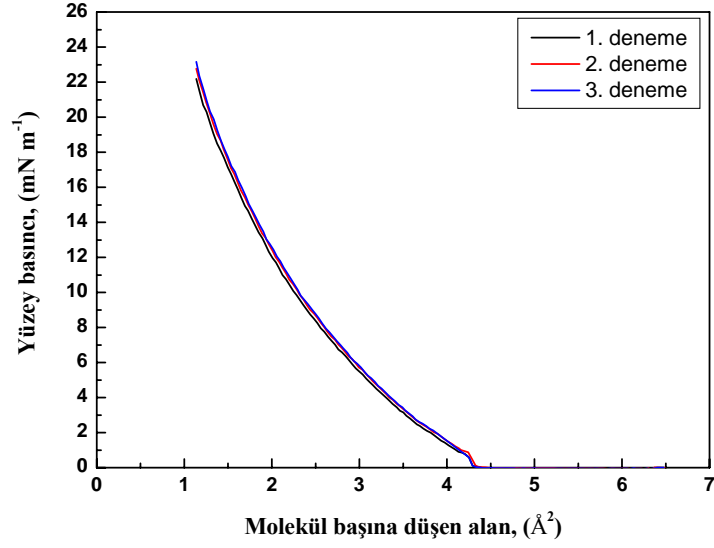
(b)

Şekil 3.3: B3 maddesine ait a) izoterm b) kararlılık grafiği.

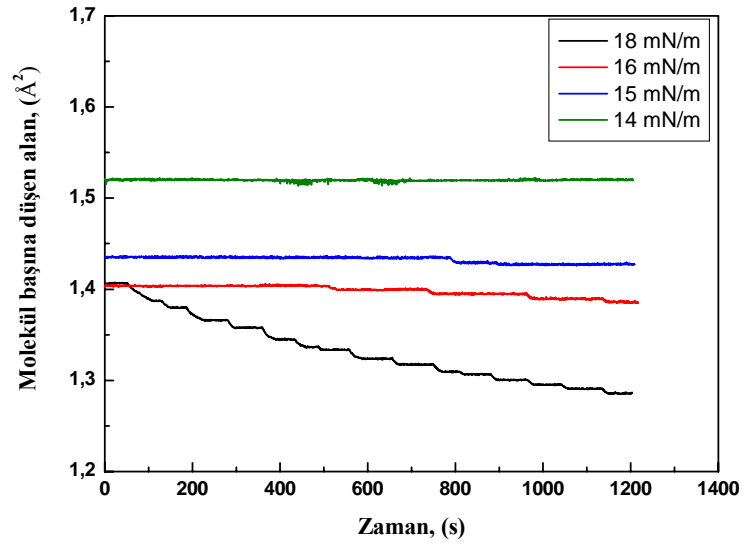
3.2.4 B4 İzoterm Grafiği

B4 maddesi için en uygun yüzey basınç değerini bulabilmek amacıyla, sabit basınç değerleri için molekül başına düşen alanın zamanla değişimi incelenmiştir.

400 µl çözelti su yüzeyine serpilerek seçilen dört farklı yüzey basıncı için bu değişim incelenmiş ve Şekil 3.4 (a)'da bu değişimler verilmiştir.



(a)



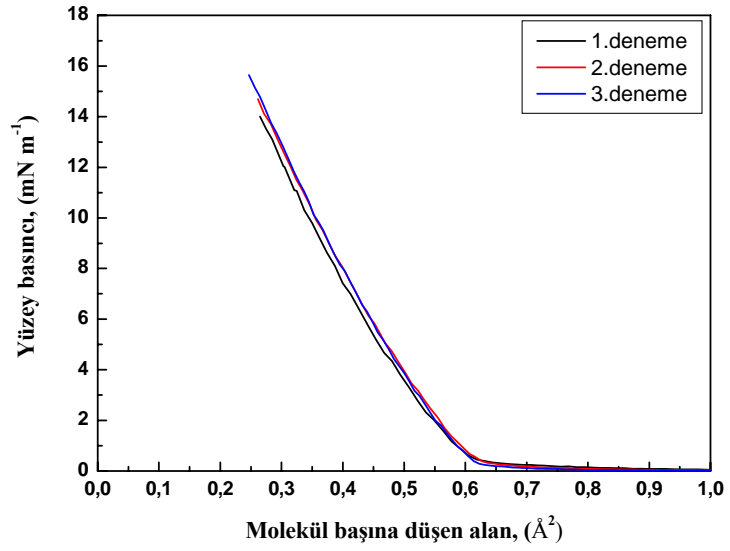
(b)

Şekil 3.4: B4 maddesine ait a) izoterm b) kararlılık grafiği.

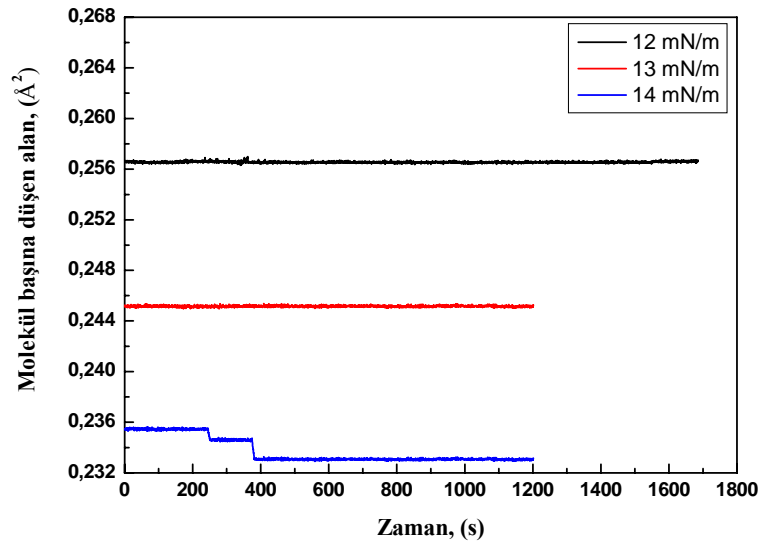
B4 molekölünün su yüzeyindeki kararlılığının incelenmesi amacıyla ilk olarak 14 mN m^{-1} yüzey basınç değeri seçilerek, bariyer bu değeri elde edilinceye kadar kapatılmıştır. Yüzey basıncı sabitlendikten sonra moleköl başına düşen alanın zamanla değışimi incelenmiştir. Şekil 3.4 (b)'den, moleköl başına düşen alanda hiçbir değışiklik olmadığı görölmektedir. Bariyer açılarak basınç 15 mN m^{-1} değerine sabitlenerek ikinci sıkıştırma gerçekleştirilmiştir. Aynı işlemler 16 mN m^{-1} ve 18 mN m^{-1} yüzey basınç değerleri için de gerçekleştirilmiştir. Grafik incelendiğinde 18 mN m^{-1} değerinde moleküllerin üst üste binmeye başladığı azalan alandan görölmektedir. Bu grafik yardımıyla B4 maddesi için transfer basıncı olarak 15 mN m^{-1} seçilmiştir.

3.2.5 B5 İzoterm Grafiğı

B5 maddesine ait izoterm grafiğı Şekil 3.5 (a)'da gösterilmektedir. $1000 \mu\text{l}$ çözelti ile alınan bu izoterm grafiğı üç kez tekrarlanarak grafiğın kararlılığı kontrol edilmiştir. Bariyerin açılıp moleküllerin tekrar sıkıştırılması sonucunda, izotermin özdeş olduğu görölmüştür. Daha sonra $1000 \mu\text{l}$ çözelti tekrar yüzeye serpilerek zamana bağılı kararlılık grafiğı elde edilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 3.5: B5 maddesine ait a) izoterm b) kararlılık grafiği.

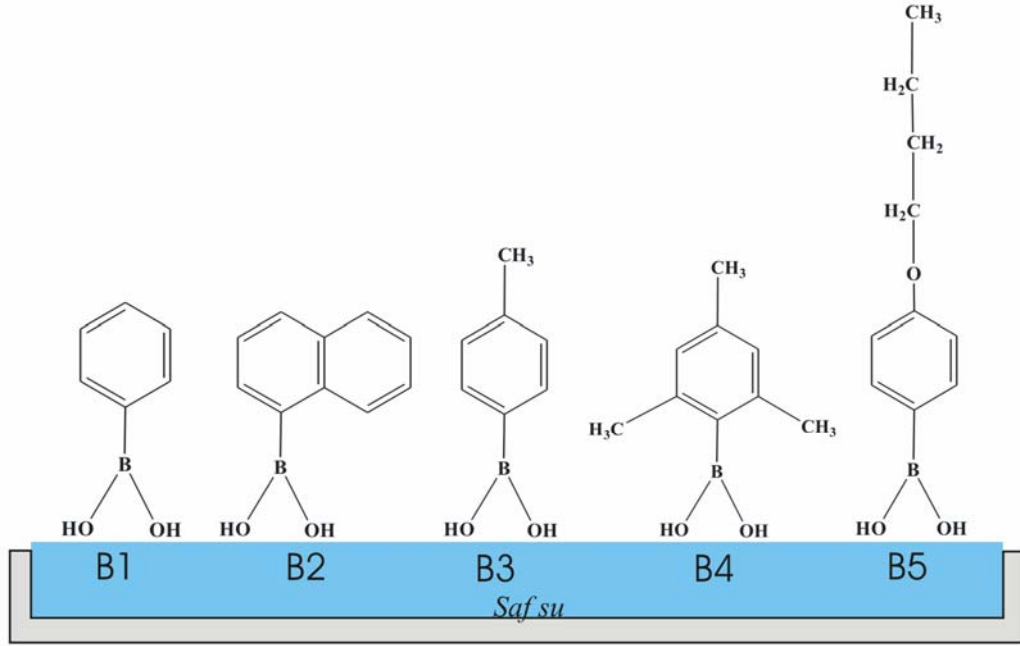
Şekil 3.5 (b)'de B5 maddesi zamana bağlı kararlılık grafiği verilmektedir. 12 mN m^{-1} , 13 mN m^{-1} ve 14 mN m^{-1} yüzey basınçlarında zamana bağlı alan değişimi incelenmiştir. Moleküllerin en kararlı oldukları basınç değeri olan 13 mN m^{-1} , B5 maddesi için transfer basıncı olarak seçilmiştir.

LB filmlerinin su yüzeyi üzerindeki davranışları ve kararlılığını incelemek, su yüzeyindeki moleküllerin birbirleri ile büyük etkileşmeler yapıp yapmadıklarını anlamak amacıyla literatürde moleküller birkaç kez sıkıştırılıp serbest bırakılarak izoterm grafikleri alınmaktadır [112-114]. Eğer bu işlemler sonunda elde edilen izoterm grafikleri birbirleri ile aynı ise moleküllerin etkileşmelerinin zayıf olduğu tekrar eski dağınık hallerine dönebildikleri bilinmektedir [112]. Ancak bazı çalışmalarda ilk sıkıştırma sonunda moleküllerin birbirleri ile kalıcı etkileşmeler yaptığı sonucuna da varılmıştır. Lobato ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, moleküllerin sıkıştırıldıklarında kalıcı etkileşmeler yaptığı izoterm grafiklerinde gösterilmiştir [113]. Park ve arkadaşlarının yaptığı diğer bir çalışmada ise bariyerlerin tekrar açılıp kapatılması sonucu izoterm grafiğinde kayma gözlenmiştir. Bunun sebebi moleküllerin tekrar düzenlenmesi olarak açıklanmıştır [114]. Bu tez kapsamında yapılan çalışmada elde edilen sonuçlarda, izoterm eğrileri aynı kalarak değişime uğramamıştır. Moleküllerin her sıkıştırma işleminde birbirleriyle yaptığı etkileşimlerin kalıcı olmadığı, fiziksel etkileşim içinde oldukları söylenebilir.

Moleküllerin su yüzeyinde ne kadar kararlı olduğunu anlayabilmek amacıyla sabit yüzey basıncında yüzey alanının zamanla değişimi incelenmiştir. Farklı basınç değerlerinde yapılan bu inceleme ile moleküllerin en kararlı olduğu değer seçilebilmektedir [113-115]. Yüksek basınç değerlerinde molekül başına düşen alan hızlı bir şekilde azalmaktadır. Bu moleküllerin o basınç değerinde kararlı bir yapıya sahip olmadığını, etkileşimlerin devam ettiğini göstermektedir [114]. Yapılan çalışmada da yüksek basınç değerleri su yüzeyindeki düzenli tabakanın dağılmasına neden olmuştur. Elde edilen sonuçlardan moleküllerin su yüzeyindeki en kararlı durumları için uygun basınç değerleri seçilerek LB film üretimi gerçekleştirilmiştir.

3.3 Transfer Grafikleri

Şekil 3.6'da maddelerin hidrofilik kısmı borik asit grubunu oluşturmakta ve tüm maddeler için özdeştir. Diğer uç ise farklı gruplar içermektedir.



Şekil 3.6: Moleküllerin su yüzeyindeki yönelimi.

İnce filmler çift vagonlu LB film teknesi kullanılarak üretilmiş, Z-tipi LB filmleridir. Alttaş olarak cam ve alüminyum kaplı camlar kullanılmıştır. İlk tabaka su-monolayer-hava şeklinde başlatılmış ve maddelerin borik asit grupları cam yüzey ile temas etmiştir. Tablo 3.3’de maddelerin ilk üç tabakalarına ait transfer oranları verilmiştir.

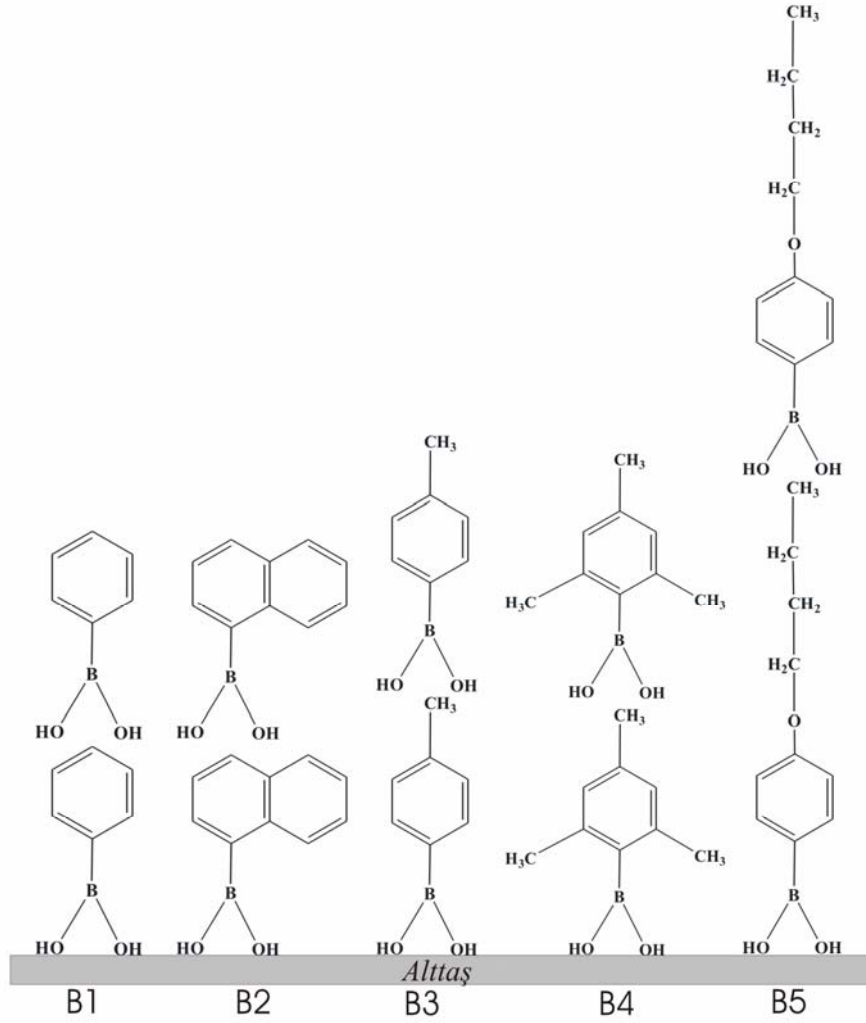
Tablo 3.3: Moleküllerin transfer oranları.

Madde	Transfer oranı (%)		
	1. tabaka	2. tabaka	3. tabaka
B1	95	83	71
B2	91	75	60
B3	91	76	66
B4	95	86	75
B5	96	90	84

Maddelerin transfer oranları molekül ağırlıklarına göre karşılaştırıldığında ikisi arasında bir bağımlılık olmadığı görülmektedir. Transfer oranını etkileyen en büyük faktörün molekül ile katı yüzey ve moleküllerin birbirleriyle olan

etkileşmeleri olduğu bilinmektedir [116,117]. Bu nedenle buradaki moleküller içinde aynı durumun geçerli olduğu düşünülmektedir. Transfer oranlarına baktığımızda bütün maddelerin % 90'ın üzerinde ilk tabaka transfer oranına sahip olduğu görülmektedir. İlk tabakanın transfer oranı, borik asit grubu ile cam arasındaki etkileşmenin kuvvetine bağlıdır. Maddelerin ilk tabakalarının transfer oranları karşılaştırıldığında B1, B4 ve B5'in yaklaşık aynı oranda transfer edildiği görülmektedir. B2'nin transfer oranının diğerlerinden düşük olmasının sebebi molekülün yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir; çünkü B2 molekülünde diğerlerinden farklı olarak bir benzen halkası daha bulunmaktadır. Bu benzen halkası hem molekül ağırlığını arttırmakta hem de molekülün kütle merkezini kaydırarak cam yüzeyine borik asit üzerinde tutunmasını zorlaştırmaktadır. Bunun yanında borik asit grubunun bu iki benzen halkasını bu şekilde su yüzeyinde tutmakta zorlandığı ve dolayısıyla katı yüzeye transferini de güçleştirdiği düşünülmektedir. Düzensiz oluşan ilk tabaka üzerine ikinci ve üçüncü tabakalar transfer edildiğinde transfer oranının daha da düşmesi beklenmektedir. Tablo 3.3'den B2 maddesi için transfer oranının her tabakada diğerlerine oranla daha fazla düştüğü görülmektedir.

LB filmlerinde ilk tabakanın transferi çok önemlidir; çünkü bu tabakanın düzenli olması transfer edilen diğer tabakaları doğrudan etkilemektedir. Şekil 3.7'de bütün maddelerin çok tabakalı filmlerinin cam üzerindeki düzenleri gösterilmektedir. İkinci tabakaların transfer kalitesinde önemli olan ise ilk tabakanın kuyruk grubu ile ikinci tabakanın kafa grubu arasındaki etkileşmedir. Bu etkileşme ne kadar kuvvetli ise ikinci tabaka ilk tabakaya o kadar sağlam tutunarak kaliteli bir üretim gerçekleşmiş olur. Şekil incelendiğinde B3, B4 ve B5 maddelerinde ikinci tabakada borik asit grubu -CH₃ grubu ile etkileşmektedir. B1 ve B2 maddelerinde ise borik asit benzen halkası ile etkileşmektedir.

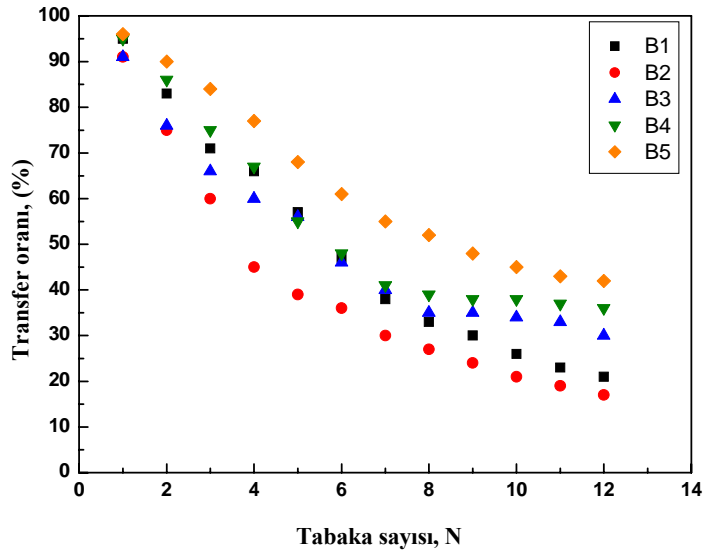


Şekil 3.7: Moleküllerin iki tabakadaki yönelimi.

Kullanılan maddeler içinde molekül ağırlığı en fazla olan maddenin B5 olmasına karşı transfer oranının her tabaka için diğer maddelere oranla daha yüksek olduğu Tablo 3.3'den görülmektedir. İdeal bir LB film maddesi sterik asit veya arahidik asitte olduğu gibi, hidrofilik bir kafa grubu ve hidrofobik özellikte uzun bir kuyruk grubundan oluşmaktadır. Uzun kuyruk grubu molekülün hem su yüzeyinde daha düzenli bir yapı oluşturmasına yardımcı olur; hem de film yapısında diğer kuyruk grupları ile etkileşerek moleküllerin daha sıkı tutunmasını sağlar. Bu uzun kuyruk grubu sayesinde B5 molekülü diğerlerine oranla daha ağır bir molekül olmasına rağmen, film transferi ve düzeni en iyi olan maddedir.

Şekil 3.8'de maddelerin transfer oranlarının tabaka sayısına bağlı değişimi verilmektedir. Bütün maddelerin ilk tabakalarında 0.90'ın üzerinde transfer oranına

ulaşıldığı görülmektedir. Tabaka sayısı arttıkça transfer oranı her madde için düşmekte ve benzer sonuçlara literatürde de rastlanmaktadır [28,118,119]. Miettinen ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada ilk on tabakada transfer oranının 0.9'dan 0.7'ye düştüğü gözlenmiştir. B5 maddesinin transfer oranı diğerlerine göre en yüksektir ve uzun kuyruk yapısının molekülün su yüzeyinde düzenli bir tabaka oluşturulmasında ve katı yüzeylere transfer olmasında önemli rol oynadığı görülmektedir.



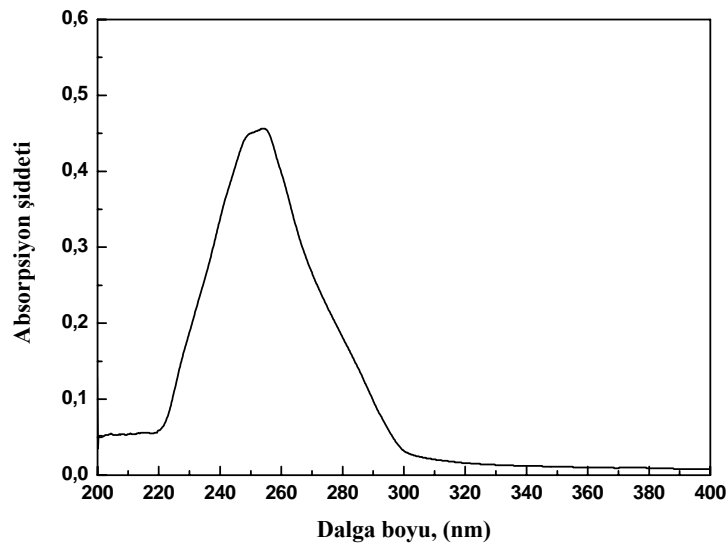
Şekil 3.8: Transfer oranlarının tabaka sayısına bağlı değişimi.

Farklı hidrokarbon zincirine sahip moleküller ile yapılan çalışmada uzun kuyruk grubunun LB film yapısına olumlu katkıda bulunduğu görülmüştür [120]. Chen ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada farklı uzunlukta hidrofobik zincire sahip amfifilik fatalocinenler kullanılarak LB filmleri üretilmiştir. Farklı kuyruk uzunluklarındaki bu moleküllerin su yüzeyi üzerinde düzenlenmeleri sırasında uzun kuyruk yapısına sahip olan molekülün su fazı üzerinde, yüzeye daha dik şekilde düzenlendikleri bu çalışmada elde edilen sonuçlardan biridir. Bununla birlikte su yüzeyindeki tek tabakanın katı bir yüzeye transfer işlemine de kuyruk grubunun uzunluğunun doğrudan etkili olduğu sonucuna varılmıştır [121]. Wu ve arkadaşlarının farklı uzunlukta zincir grubuna sahip moleküllerle yaptığı LB film çalışmasında, bu zincir grubunun moleküller arasındaki etkileşimlerde etkin olduğu sonucuna varılmıştır. Uzun zincir grubuna sahip moleküllerin daha kararlı yapıya

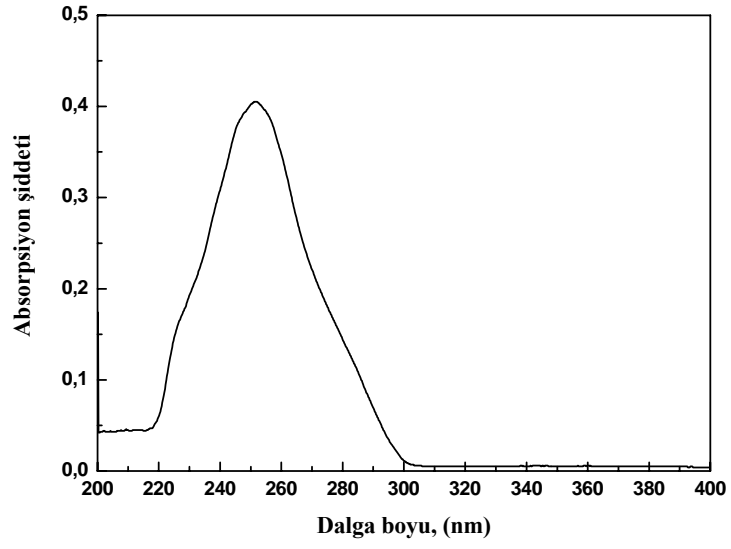
sahip LB filmi oluşturduğu görülmüştür [122]. Wong ve arkadaşları simetrik olmayan yapıda LB filmler üreterek kuyruk grubu uzunluğunun filmin pyroelektrik özelliklerine etkisini incelemişlerdir. Yaptıkları çalışmalar sonucu kuyruk grubu uzunluğunun ve konumunun pyroelektrik özellikleri doğrudan etkilediği sonucuna ulaşılmıştır [123].

3.4 UV Spektroskopisi Sonuçları

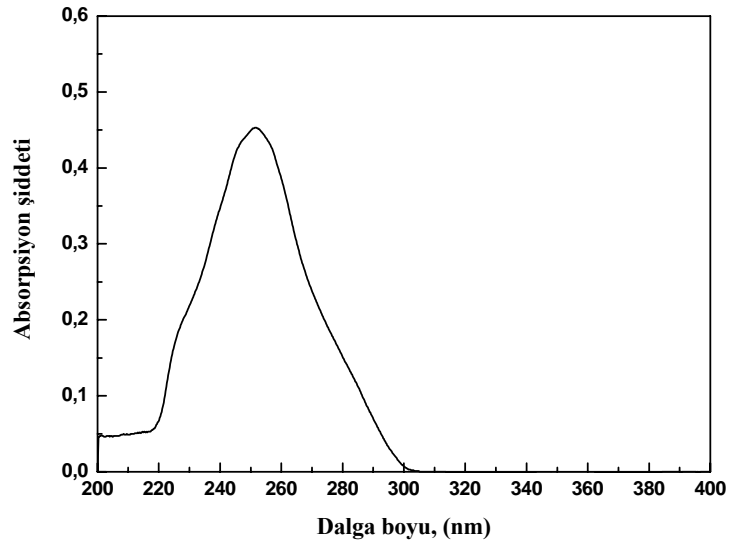
Şekil 3.9 ile 3.13 arasında kullanılan maddelerin kloroform çözücüsü ile hazırlanan 0.3 mg ml⁻¹lik çözeltilerine ait UV spektrumları görülmektedir. B1, B2 ve B3 çözeltilerinde 250 nm, B4 çözeltisinde 255 nm ve B5 çözeltisinde 230 nm değerlerinde soğurma pikleri gözlenmiştir. Bu pikler benzen halkasındaki $\pi-\pi^*$ geçişinden kaynaklanmaktadır [63,124,125]. Moleküllerde $\pi-\pi^*$ geçişleri sonucunda soğurma spektrumları gözlenir [63]. Borik asit içeren çalışmada da bu bölgede $\pi-\pi^*$ geçişinden kaynaklanan band gözlenmiştir [126]. Molekül yapılarındaki küçük farklılıklar $\pi-\pi^*$ elektronik geçişinin dalgaboyunda küçük kaymalara sebep olur [125]. B5 çözeltisi spektrumunda diğer maddelerden farklı olarak 260 nm seviyelerinde bir omuz çıkıntısı gözlenmiştir. Bunun sebebinin kuyruk kısmındaki oksijenden benzen halkasına $n-\pi^*$ geçişi olduğu düşünülmektedir.



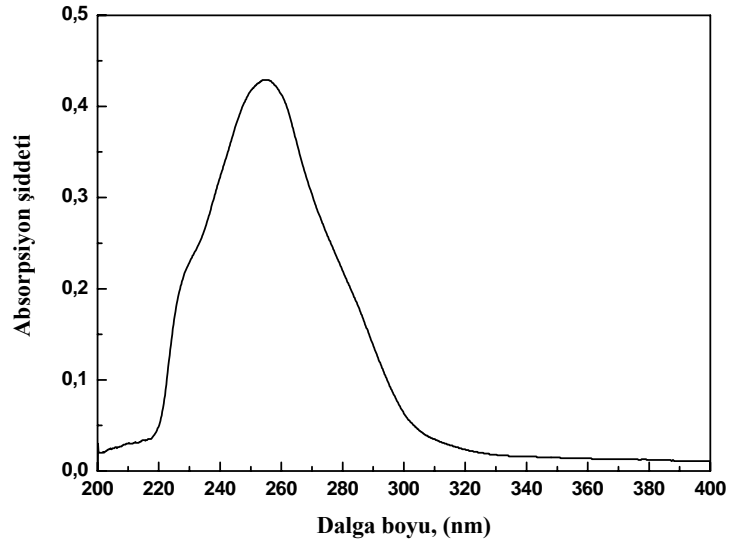
Şekil 3.9: B1 çözeltisine ait UV spektrumu.



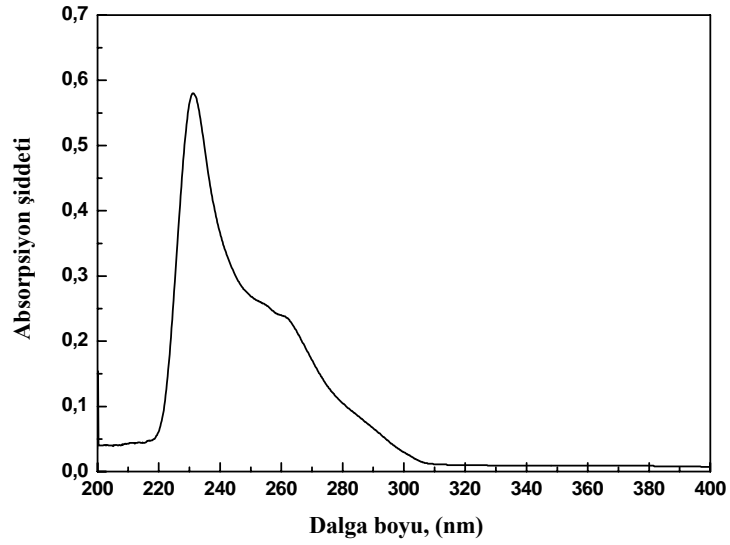
Şekil 3.10: B2 çözeltisine ait UV spektrumu.



Şekil 3.11: B3 çözeltisine ait UV spektrumu.



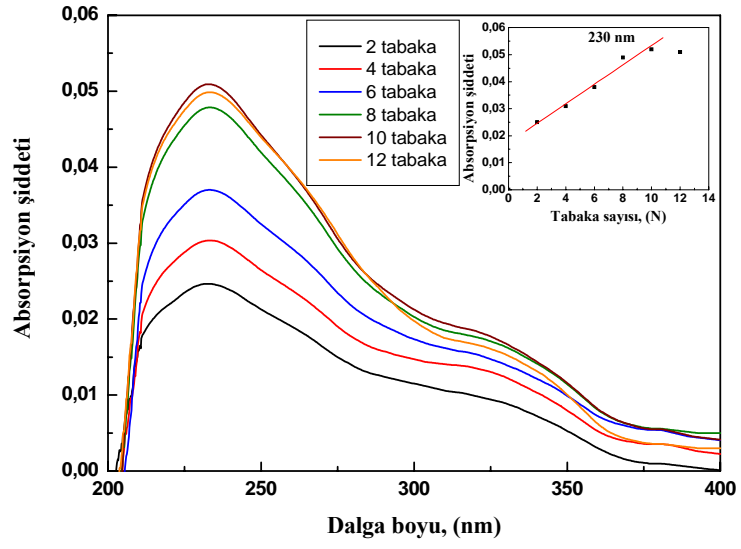
Şekil 3.12: B4 çözeltisine ait UV spektrumu.



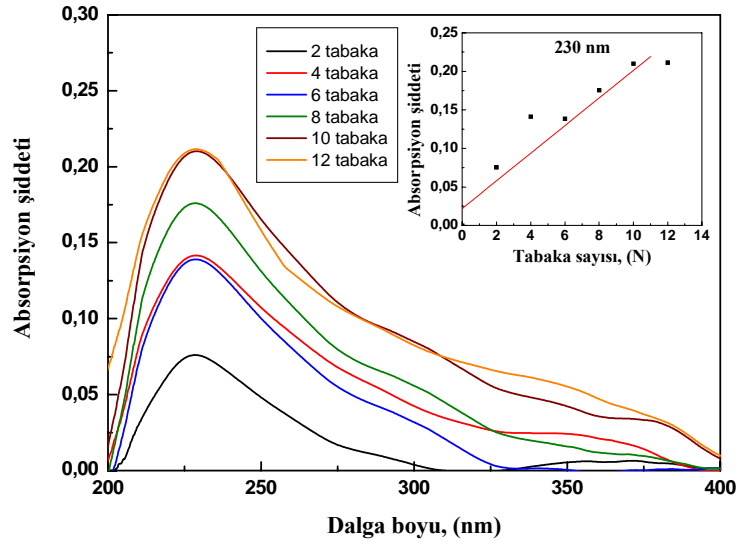
Şekil 3.13: B5 çözeltisine ait UV spektrumu.

LB ince filmleri üretildiğinde çözeltiyle aynı bölgedeki soğurmanın film spektrumunda da gözlenmesi beklenir. Şekil 3.14 ile 3.18 arasındaki grafikler cam yüzey üzerine üretilen LB filmlerinin, tabaka sayısının soğurma şiddetine bağlı değişimini göstermektedir. Üretilen filmlerden elde edilen spektrumlarda soğurmanın meydana geldiği dalgaboyunda çözeltiye göre kayma meydana geldiği görülmektedir. B1 çözeltisinde 250 nm’de gözlenen soğurma filmlerde 230 nm

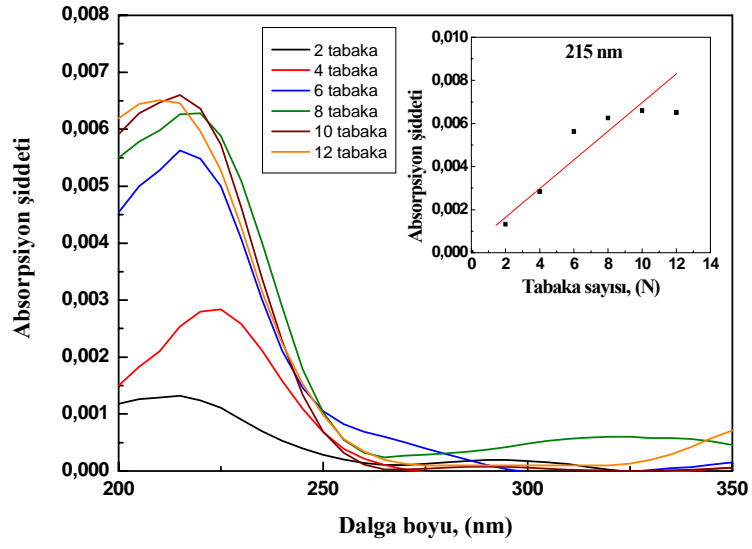
dalgaboyunda gerçekleşmiştir. B2 çözeltisinde 250 nm'deki soğurma bandı B2 filmlerinde yine 230 nm'de görülmektedir. B3 çözeltisinde moleküler soğurma 250 nm'de gerçekleşirken B3 filmlerinde 215 nm'de elde edilmiştir. B4 çözeltisindeki 255 nm'deki pik filmlerde 230 nm'de bulunmaktadır. Diğer moleküllerde olduğu gibi B5 çözeltisi 230 nm'de pik verirken, B5'e ait LB filminde bu pikin 215 nm'ye kaydığı görülmektedir. LB filmlerin UV-görünür spektroskopisi ile incelendiği çalışmalarda filmlerin transfer kontrolü, LB film maddesi çözelti spektrumunun LB film spektrumu ile karşılaştırılması yoluyla yapılmaktadır. Çözeltiden elde edilen soğurma bandının LB filminden de elde edilmesi LB filminin üretildiğini göstermektedir [82]. Çözelti içerisinde moleküller birbirlerinden bağımsız minimum etkileşim içindedirler. Bu moleküllerden LB film oluşturulması moleküllerin yan yana dizilmesi gibidir. Moleküller çözelti içerisindeki dağınık hallerinden film içindeki düzenli hale geldiklerinde aralarındaki etkileşimler artmaktadır. Bu etkileşimler sonucu maksimum dalgaboyunda kaymalar gözlenmektedir. Piktaki bu kaymanın film oluşumu sırasında moleküller arası etkileşmeden kaynaklandığı bilinmektedir [28,80,127]. Birçok çalışmada bu kaymanın sebebinin moleküler etkileşimler olduğu gösterilmektedir [125,128]. Park ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada farklı yüzey basınçlarında LB filmleri üreterek UV-görünür spektrumlarını incelemişlerdir. Yüzey basıncını arttırdıklarında moleküller birbirlerine daha yakın konumlanarak etkileşimleri artmaktadır. Bu etkileşimin arttığı, artan yüzey basıncıyla doğru orantılı olarak UV-görünür spektrumlarında kayma olarak gözlenmiştir [129].



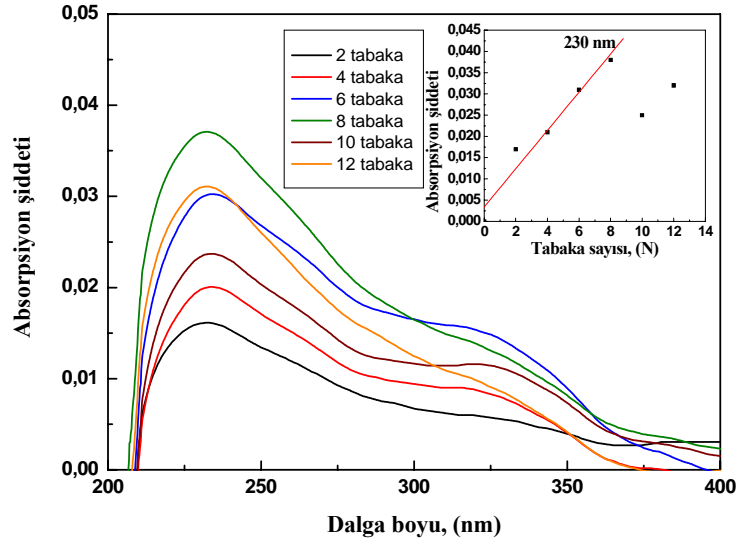
Şekil 3.14: B1 LB filmlerine ait UV spektrumu.



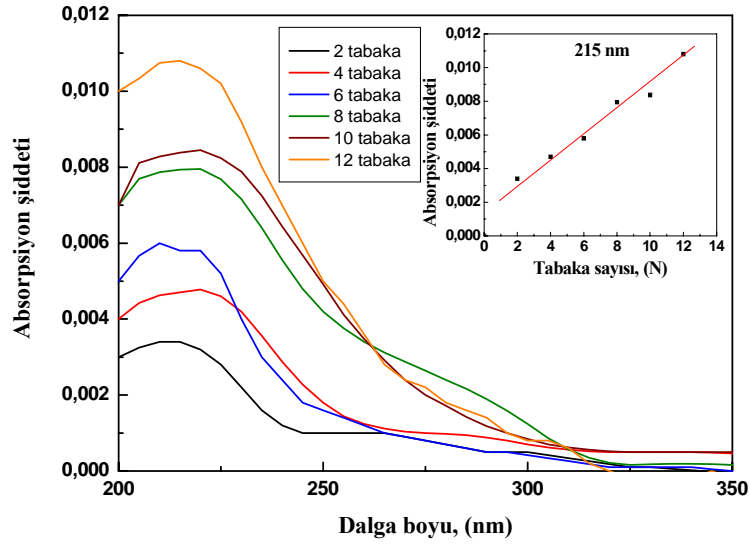
Şekil 3.15: B2 LB filmlerine ait UV spektrumu.



Şekil 3.16: B3 LB filmlerine ait UV spektrumu.



Şekil 3.17: B4 LB filmlerine ait UV spektrumu.



Şekil 3.18: B5 LB filmlerine ait UV spektrumu.

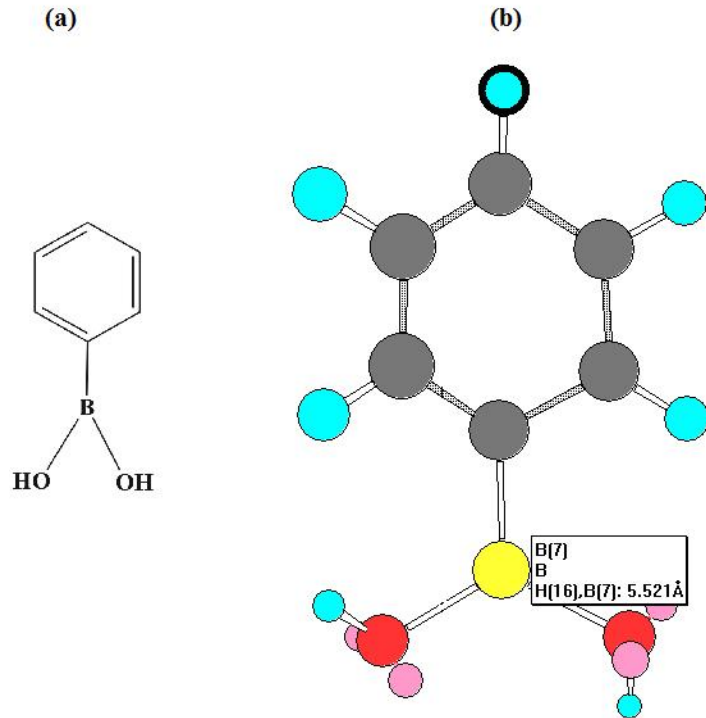
Şekil 3.14 ile 3.18 arasındaki LB filmlerinin UV-görünür spektrumları ile çok tabakalı LB filminin üretilebilirlik kontrolü her tabakanın spektrumu incelenerek yapılabilmektedir [63,82]. Grafiklerin içlerinde ise tabaka sayısına bağlı soğurma şiddeti değişimi gösterilmektedir. Bu değişim her film için maksimum soğurmanın meydana geldiği dalgaboyu için çizdirilmiştir. Tabaka sayısı arttıkça soğurma şiddetinin de lineer olarak artması çok katlı LB film üretiminin gerçekleştiğinin göstergesidir [80]. B4 LB filmlerinde onuncu tabakanın üretiminde soğurma şiddetinin aniden düştüğü ve 12. tabakada tekrar arttığı gözlenmiştir. Bu grafikte gösterilen tabakalar birbirleri üzerine üretilmişlerdir. 8 tabakanın spektrumu alındıktan sonra 10. tabakanın üretimi esnasında, 8 tabaka üzerine transfer edilen 2 tabakanın transfer işleminde alttaş üzerindeki mevcut filmde bozulma meydana geldiği şeklinde yorumlanabilir. Eğim çizgisi ele alındığında, orijini kesmediği gözlenmiştir. Bunun sebebi ise ilk tabakanın diğer tabakalara oranla yüksek bir transfer oranına sahip olması olarak gösterilebilir. İlk tabakada elde edilen soğurma miktarının diğer tabakalardan daha fazla olduğu sonuçlardan görülmektedir. Daha önce transfer oranlarında da görüldüğü gibi tabaka sayısı arttıkça su yüzeyinden katı yüzeye transfer olan madde miktarı azalmaktaydı. UV spektrumu da her madde için artan tabaka sayısı ile transfer olan madde miktarının azaldığının göstergesidir [28,118,119,127,130]. B2 filmlerinin soğurma şiddetlerine bakıldığında tabaka

sayısına bağılı doğrusal bir bağımlılık olmadığı görülmektedir. Transfer grafiklerinden de görüldüğü gibi bu maddenin alttaş üzerine transfer edilebildiği ancak düzenli, özdeş tabakalara sahip bir LB filmi olmadığı şeklinde yorumlanabilir. Transfer grafiklerinden elde edilen sonuçlarla paralel olarak B5 molekülü film düzeni bakımından diğer moleküllerden daha iyi sonuçlar vermiştir.

3.5 SPR Sonuçları

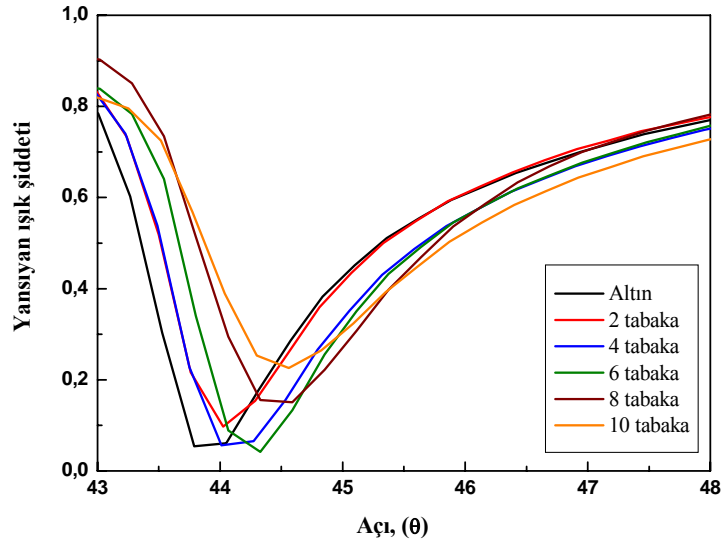
Farklı tabakalarda üretilen LB filmlerinin kalınlık değerleri ve kırılma indisleri SPR eğrileri kullanılarak hesaplanmıştır. Bu hesapların karşılaştırılması için, Chemoffice programı kullanılmış ve moleküllerin kalınlıkları teorik olarak da elde edilmiştir.

Chemoffice programıyla B1 molekül çizimleri Şekil 3.19’da görülmektedir. Bu program yardımıyla molekülün kuyruk kısmındaki hidrojen ile kafa kısmındaki bor arasındaki uzaklık 5.5 Å olarak belirlenmiştir. Teorik olarak bu uzaklık molekülün tek tabaka kalınlığı olarak kullanılacaktır.



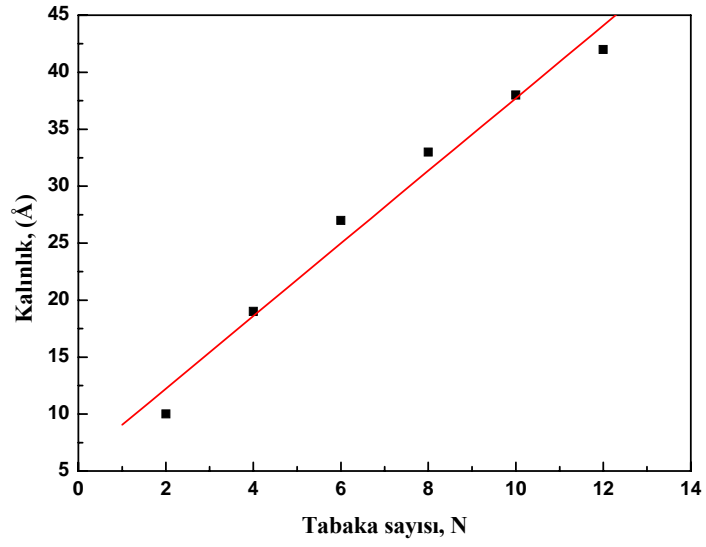
Şekil 3.19: B1 molekülü.

B1 maddesi ile altın üzerine 2, 4, 6, 8 ve 10 tabaka LB filmleri üretilerek SPR eğrileri elde edilmiştir. Şekil 3.20, her tabaka için B1 LB filmlerinin SPR eğrilerini göstermektedir. Rezonans açısının büyük açı değerlerine kayması çok katlı LB filminin üretildiğinin göstergesidir.



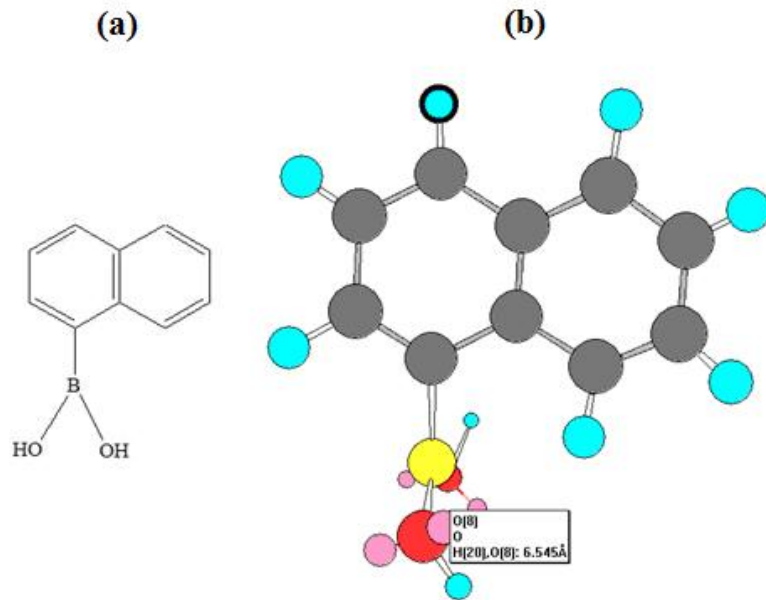
Şekil 3.20: B1 LB filmlerinin SPR eğrileri.

Şekil 3.21’de fit edilen B1 SPR eğrilerinden elde edilen tabaka kalınlıkları tabaka sayısına bağlı olarak verilmiştir. Tabaka sayısı arttıkça kalınlığın arttığı da görülmektedir. SPR eğrilerinden ortalama tek tabaka kalınlığı 3.5 Å olarak hesaplanmıştır.



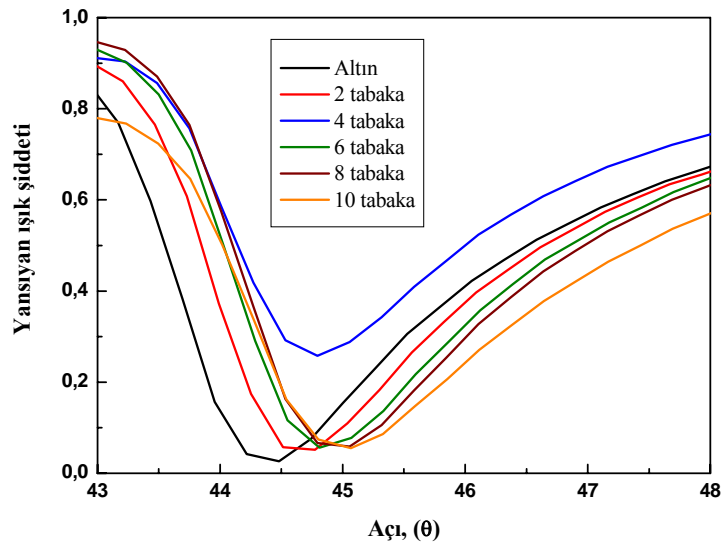
Şekil 3.21: B1 tabaka sayısına bağlı kalınlık değişimi.

Şekil 3.22’de B2 molekül çizimleri verilmiştir. Chemoffice programı ile yapılan bu çizimlerde, kuyruk kısmındaki hidrojen ile kafa grubundaki oksijen arasındaki uzaklık 6.5 \AA olarak ölçülmüştür. B2 molekülü için bu uzunluk teorik tek tabaka kalınlığı olarak kullanılacaktır.



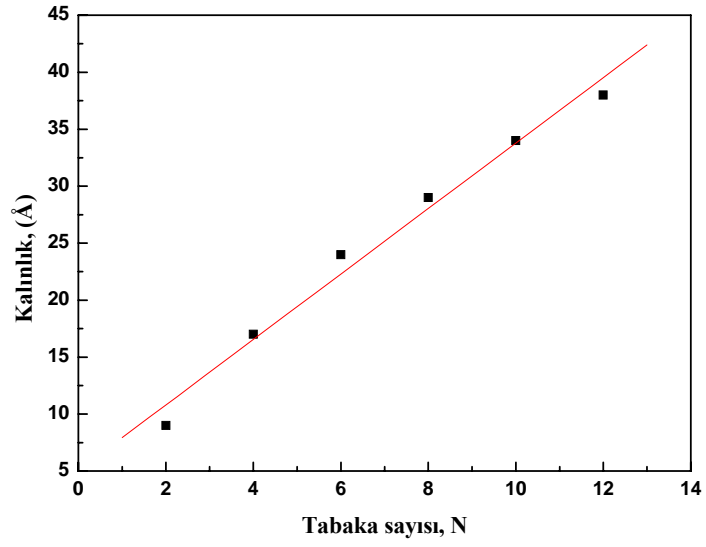
Şekil 3.22: B2 molekülü.

Altın üzerine farklı tabakalarda üretilen B2 LB filmlerinin SPR eğrileri Şekil 3.23’de verilmektedir. Transfer grafikleri ve UV sonuçlarının B2 LB filmleri için gösterdiği sonuç SPR eğrileriyle de desteklenmektedir. Tabaka sayısı arttıkça eğriler büyük açı değerlerine doğru kaymakta ancak bu değişim ya çok küçük ya da düzensiz olmaktadır. Ayrıca SPR ile incelenen LB filmlerinde tabaka sayısı arttıkça eğrinin minimumundaki kaymanın yanı sıra eğride genişleme olduğu da görülmüş ve literatürde de benzer sonuçlara rastlanmıştır. Wilde ve arkadaşlarının yaptıkları LB film çalışmasında, 5 tabakaya kadar alınan SPR eğrilerinde tabaka sayısı arttıkça eğride genişleme olduğu gözlenmiştir [131]. Tabaka sayısı arttıkça SPR eğrisindeki genişlemenin film yüzeyinin homojenliğinin bozulmasından kaynaklandığı düşünülmektedir [132]. SPR eğrileri B2 molekülünün LB tekniği ile katı yüzey üzerinde düzensiz tabakalar oluşturduğunu göstermiştir.



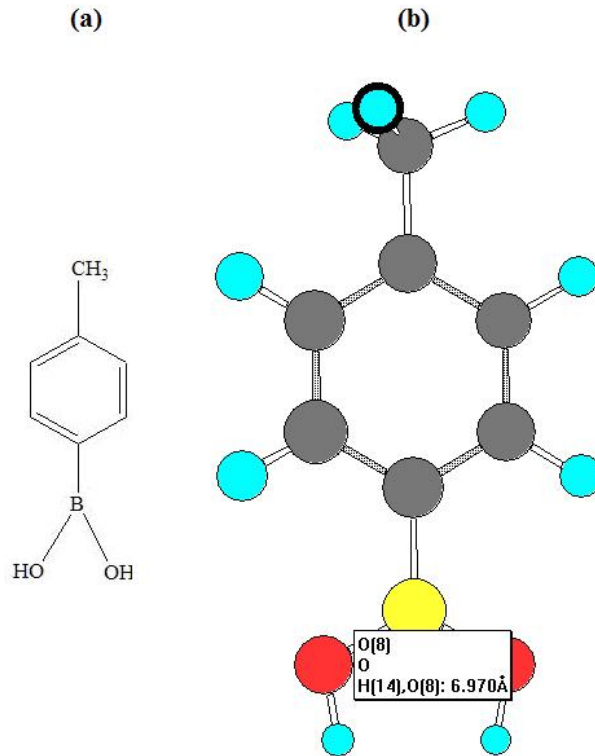
Şekil 3.23: B2 LB filmlerinin SPR eğrileri.

Şekil 3.24’de B2 filmleri için SPR tekniği ile elde edilen film kalınlıklarının tabaka sayısına göre değişimi verilmiştir. Bu grafikten, her tabaka transferinde katı yüzey üzerindeki film kalınlığının arttığı görülebilir. Ancak tabaka sayısı artarken kalınlık artış miktarının ilk tabakalardaki kadar büyük değerler olmadığı görülmektedir. Transfer olan madde miktarının azaldığını ancak buna rağmen katı yüzey üzerinde çok tabakalı ince film oluşturulabildiğini göstermektedir. B2 LB filmi için ortalama tek tabaka kalınlığı 3 Å olarak hesaplanmıştır.



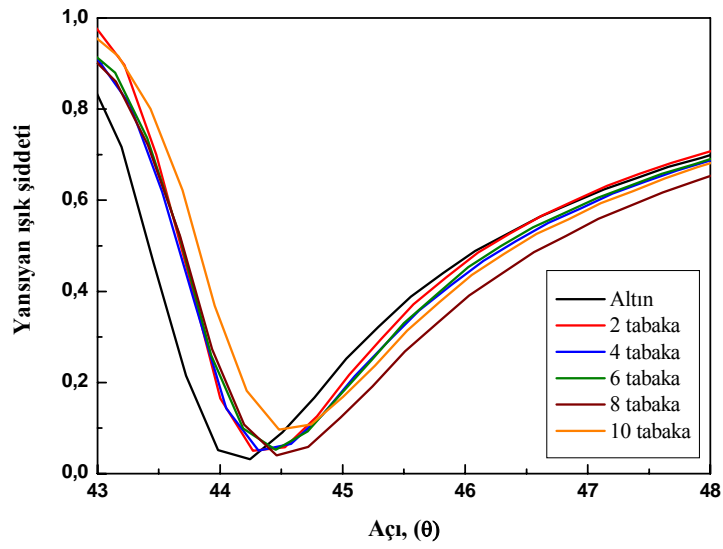
Şekil 3.24: B2 tabaka sayısına bağlı kalınlık değişimi.

B3 molekül çizimleri Şekil 3.25’de görülmektedir. Chemoffice programı ile atom simgeleri ve üç boyutlu olarak bu çizimler yapılmış ve molekülün teorik uzunluğu 6.970 Å olarak hesaplanmıştır.

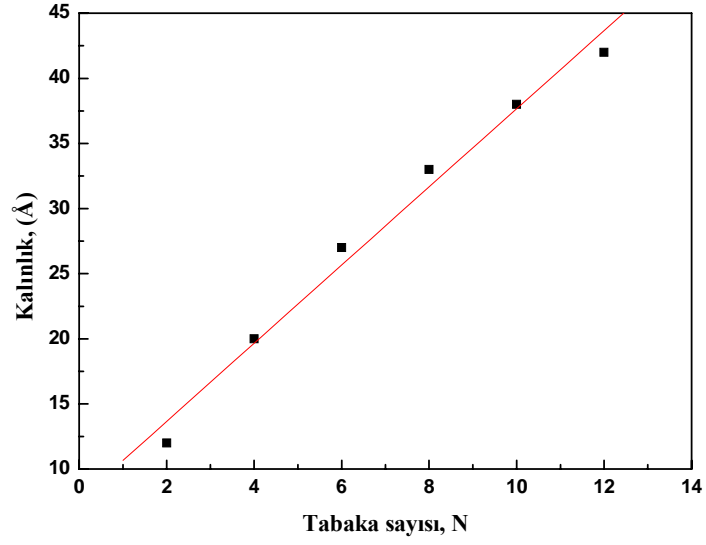


Şekil 3.25: B3 molekülü.

Altın yüzey üzerine çeşitli tabakalarda B3 LB filmi üretilerek SPR eğrileri alınmış ve uygun şekilde Winspall programı ile fit edilerek çok katlı B3 filmlerinin kalınlıkları hesaplanmıştır. Ölçülen teorik kalınlıklar ile SPR eğrilerinden hesaplanan deneysel kalınlık değerleri Bölüm 3.5 sonunda, Tablo 3.4’de karşılaştırılmıştır. Şekil 3.26’da B3 LB filmlerinin SPR eğrileri görülmektedir. Şekil 3.27’deki tabaka sayısına bağlı kalınlık değişimi görülmektedir. Bu grafik yardımıyla ortalama tek tabaka kalınlığı 3.25 Å olarak hesaplanmıştır. SPR sonuçları B3 maddesi için de transfer oranları ve UV sonuçlarını desteklemektedir.

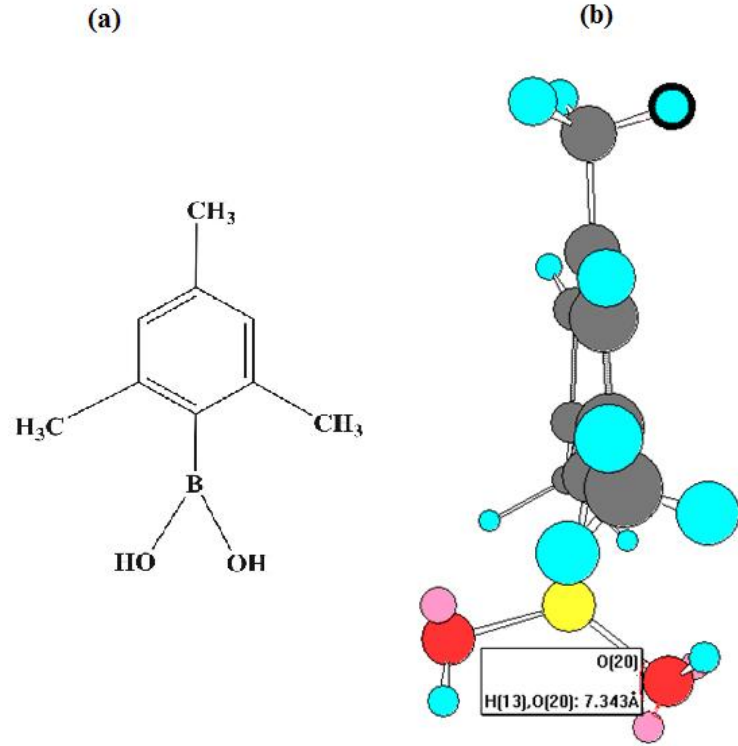


Şekil 3.26: B3 LB filmlerinin SPR eğrileri.



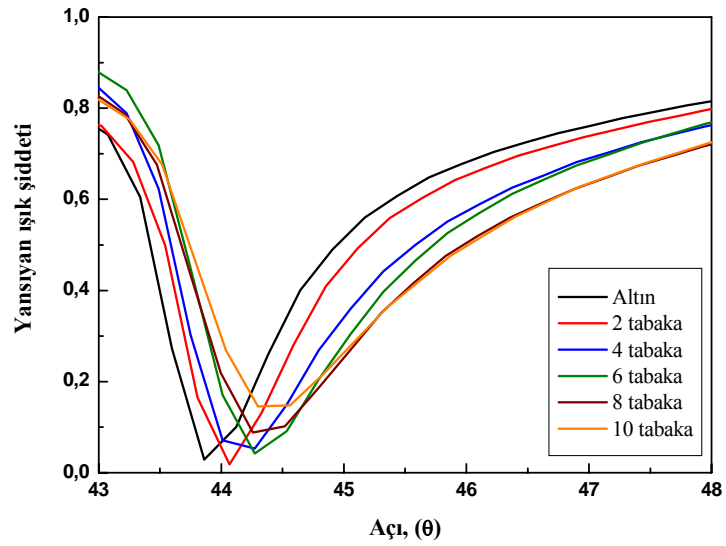
Şekil 3.27: B3 tabaka sayısına bağlı kalınlık değişimi.

Şekil 3.28’de Chemoffice yardımıyla çizdirilmiş iki ve üç boyutlu B4 molekülü verilmiştir. Üç boyutlu molekül şekli çiziminden sonra atomlar arası bağ uzunluklarını kullanarak molekül yüksekliği hesaplanmıştır. Molekülün kuyruk kısmındaki -CH₃ grubundaki hidrojen ile kafa kısmındaki -OH grubundaki oksijen arasındaki uzaklık 7.343 Å olarak elde edilmiştir. Bu uzaklık molekülün su yüzeyindeki alabileceği maksimum yükseklik olup, tek tabaka kalınlığına karşılık gelir.



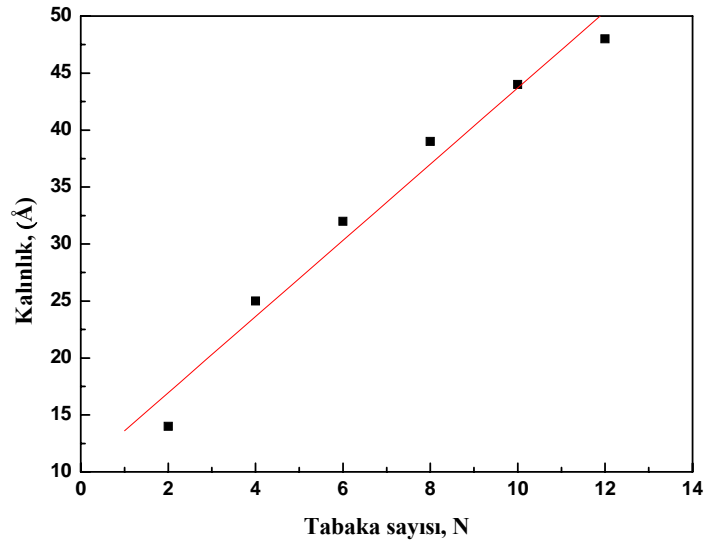
Şekil 3.28: B4 molekülü.

Çok katlı B4 LB filmleri altın üzerine üretilerek SPR eğrileri elde edilmiş ve Şekil 3.29 ile verilmiştir.



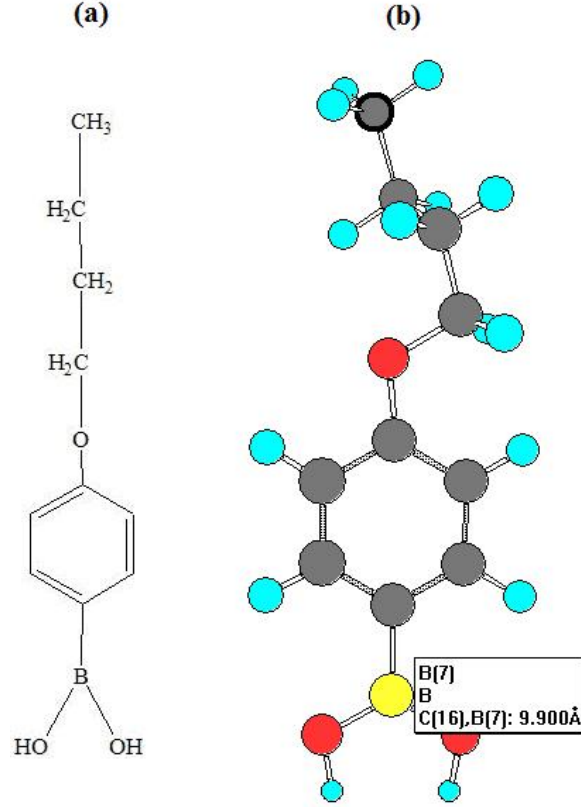
Şekil 3.29: B4 LB filmlerinin SPR eğrileri.

Altın yüzeyindeki film tabaka sayısı yani film kalınlığı arttıkça rezonans olayı daha büyük açılarda gerçekleşmekte ve SPR eğrisi sağa doğru kaymaktadır. Tabaka sayısının artması SPR eğrisi derinliğini azaltmakta, eğrinin minimum değeri yukarı kaymaktadır. Rezonans derinliğindeki bu azalmanın, film kalınlığı arttıkça organik film tarafından ışığın bir kısmının soğurulmasından kaynaklandığı düşünülmektedir [131]. Şekil 3.30'da tabaka sayısı ile deneysel tabaka kalınlığı arasında ilişki verilmiştir. SPR ile hesaplanan tabaka kalınlıkları kullanılarak B4 LB filmi için tek tabaka kalınlığı 3.75 Å olarak hesaplanmıştır. Gerek transfer grafikleri gerekse UV sonuçlarında tabaka sayısı arttıkça transfer oranının düştüğünü göstermişti. Yüksek tabakalarda katı yüzeye transfer olan madde miktarının azalmasından dolayı moleküllerin üst üste düzenlenmesi sırasında alttaşa göre dik değil, belli bir açıyla durabileceği veya düzenlerinde değişimler olabileceği tabaka kalınlığında etkin rol oynayacaktır. Transfer oranında küçük bir düşme gözlenirse de, altın üzerine kaplanan B4 LB filminin kalınlığında lineer değişim olduğu Şekil 3.30'dan görülmektedir.



Şekil 3.30: B4 tabaka sayısına bağlı kalınlık değişimi.

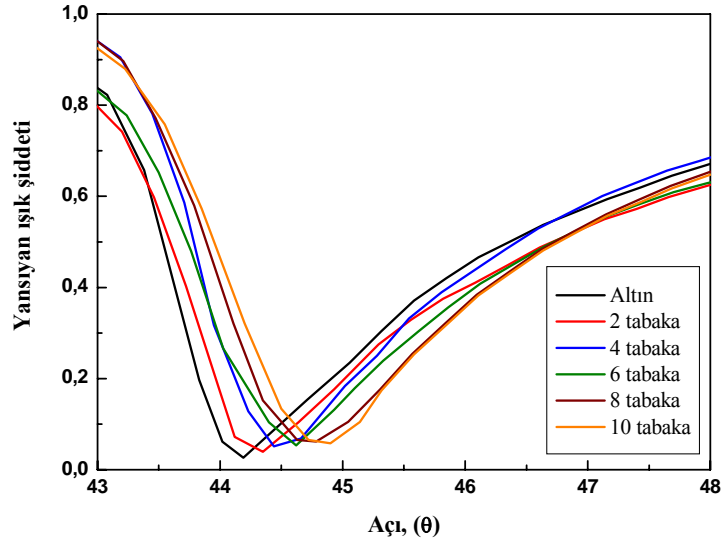
B5 molekülüne ait molekül çizimleri Şekil 3.31'de verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi bu molekülün diğerlerinden farkı, daha uzun kuyruk grubuna sahip olmasıdır. Uzun kuyruk grubunun, moleküllerin su yüzeyinde ve katı yüzeyde düzenlenmesinde olumlu rol oynadığı bilinmektedir [120-122]. Molekülün Chemoffice programı ile ölçülen teorik yüksekliği 9.90 Å'dur.



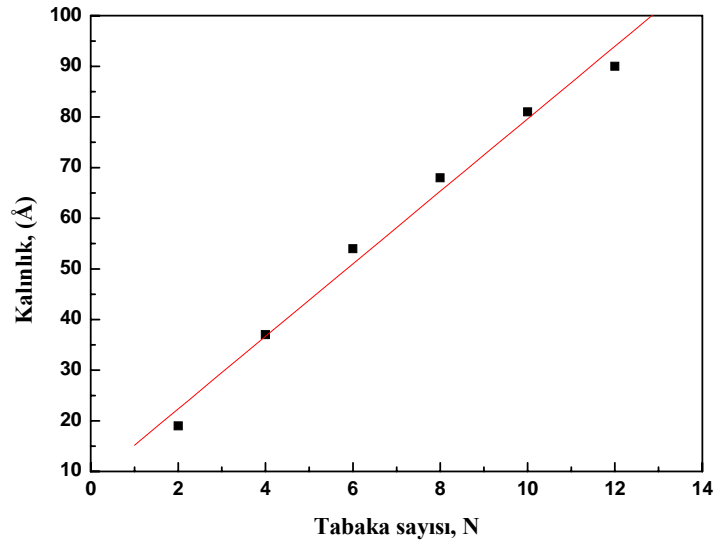
Şekil 3.31: B5 molekülü.

Farklı tabakalarda üretilen B5 LB filmleri için SPR eğrileri elde edilmiştir. Altın tabakanın SPR eğrisi ile fit edildikten sonra B5 filmlerinin deneysel kalınlıkları hesaplanmıştır. Şekil 3.32’de B5 LB filmlerinin SPR eğrileri gösterilmektedir. Bu değerler yardımıyla tek tabaka kalınlığı 7.75 Å olarak hesaplanmıştır. Eğrilerin minimumunda hafif bir yükselme olmasına karşın diğer filmlerde olduğu gibi genişleme görülmemektedir. Lee ve arkadaşlarının fenil borik asit içeren organik bir molekül kullanılarak yaptıkları çalışmada kendiliğinden yığılma metoduyla metal üzerine ince film üretilmiştir. İnce filmin açığa bağlı SPR eğrisindeki değişim incelendiğinde, moleküller bağlandıkça açının sağa kaydığı ve eğrinin derinliğinin azaldığı görülmüştür. Kendiliğinden yığılma metoduyla yapılan bu çalışmada 12 saat süre içinde açının 0.18° sağa kaydığı görülmektedir [133]. Bu tez çalışmasındaki LB filmlerinde ise ortalama 2 tabaka başına 0.16°’lik bir kayma meydana gelmektedir. Açının sağa doğru kaydığı ve eğride genişlemenin olmadığı durum ise ışığın soğurulmadığı homojen filme işaret etmektedir [134]. Şekil 3.33’deki tabaka sayısına bağlı film kalınlığı değişimine de bakıldığında, diğer LB filmlerle karşılaştırıldığında doğrusal değişime en yakın grafik B5 LB filmine aittir. UV sonuçları ve transfer

oranlarını destekler nitelikteki bu sonuçlar, B5 molekülünün seçilen maddeler arasında en düzenli yapıdaki filmi oluşturduğunu göstermektedir. Şekil 3.33'deki grafik yardımıyla hesaplanan ortalama tek tabaka kalınlığı (7.75 Å), teorik olarak hesaplanan tek tabaka kalınlığı (9.90 Å) ile en uyumlu sonuçlar B5 maddesine aittir.

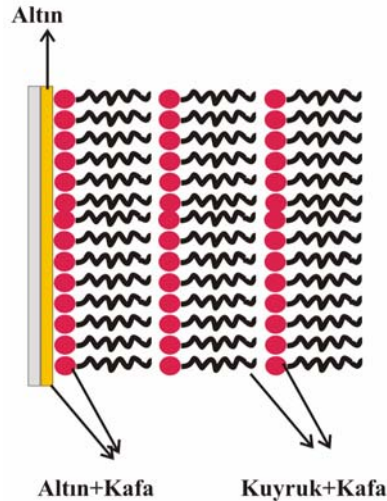


Şekil 3.32: B5 LB filmlerinin SPR eğrileri.



Şekil 3.33: B5 tabaka sayısına bağlı kalınlık değişimi.

SPR fit programı (Winspill 2) altının bilinen kalınlığından yararlanarak filmlerin kalınlığını hesaplamaktadır [135,136]. Kullanılan altın kaplamalar 50 nm kalınlığa sahiptir. Chemoffice programıyla hesaplanan teorik tabaka kalınlıklarıyla, SPR ile hesaplanan deneysel değerler karşılaştırmalı olarak Tablo 3.4’de tüm maddeler için toplu halde verilmiştir. Filmlerin ilk iki tabakası için teorik ve deneysel sonuçlar uyum içindedir. Tabaka sayısı arttıkça bu uyum değişmekte ve teorik kalınlık değerinden daha küçük film kalınlığı deneysel olarak elde edilmektedir. Hassan ve arkadaşlarının LB filmler üzerine yaptığı bir çalışmada, SPR tekniği kullanılarak film kalınlıkları hesaplanmış ve ilk tabaka kalınlığının diğer tabakalardan yüksek olduğu görülmüştür [134]. Şekil 3.34’ de altın üzerine transfer edilen filmlerin yapısı görülmektedir. İlk tabaka altın ile molekülün kafa grubu etkileşiminden meydana gelmektedir. Diğer tabakalarda ise etkileşim kafa ile kuyruk grupları arasındadır. Bu etkileşimler tabakaların transfer oranlarını doğrudan etkilemektedir.



Şekil 3.34: Altın üzerindeki filmin yapısı.

Tablo 3.4’den de görüldüğü gibi 10 tabaka LB filmi üretildiğinde teorik ve deneysel kalınlıklar arasındaki farklar dikkate değer noktaya ulaşmaktadır. B1 filmi için 10 tabakada olması gereken kalınlık değeri 55 Å iken deneysel olarak bu değer 38 Å elde edilmiştir. B2 filminde ise bu fark daha da açılarak teorik 65 Å’a karşılık deneysel 34 Å olduğu görülmektedir. Bu iki madde ile üretilen filmlerde 10 tabakada, 2 tabaka kalınlığının yaklaşık 3.18 katı elde edilmiştir ki bunun teorik değerinde 5 kat olması gerektiği bilinmektedir. 10 tabaka B3 filminde teorik olarak 69.7 Å kalınlık bulunması gerekmektedir. Ancak deneysel kalınlık değeri yalnızca 38

Å'dur. Buna benzer şekilde B4 filmi için de aynı oranda bir fark görülmektedir. Teorik olarak 77.5 Å kalınlık beklenirken elde edilen SPR sonuçlarında bu kalınlık değeri 44 Å'dur. Deneysel olarak 10 tabaka 2 tabaka kalınlığının 3.2 katına ulaşılabilen bu iki film de ilk tabakalardaki düzenlerini koruyamamışlardır. B5 maddesi ile üretilen çok tabakalı LB filmi kalınlık değerleri incelendiğinde bütün maddeler arasında teorik hesaplamalara en yakın deneysel sonuçları verdiği görülmüştür. 99 Å olarak hesaplanan 10 tabaka teorik değerine, deneysel sonuçlarda 81 Å ile oldukça yakın bir değer elde edilmiş olup bu değer 2 tabaka kalınlığının 4.2 katı etmektedir. SPR sonuçları doğrultusunda B5 maddesiyle üretilen çok tabakalı LB filminin diğer maddelere göre daha özdeş tabakalara sahip olduğu söylenebilir.

Tablo 3.4: Teorik ve deneysel tabaka kalınlıkları, (Å cinsinden).

LB filmi		2 tabaka	4 tabaka	6 tabaka	8 tabaka	10 tabaka
B1	Teorik	11.0	22.0	33.0	44.0	55.0
	Deneysel	10.0	19.0	27.0	33.0	38.0
B2	Teorik	13.0	26.0	39.0	52.0	65.0
	Deneysel	9.0	17.0	24.0	29.0	34.0
B3	Teorik	13.9	27.6	41.8	55.7	69.7
	Deneysel	12.0	20.0	27.0	33.0	38.0
B4	Teorik	15.5	31.0	46.5	62.0	77.5
	Deneysel	14.0	25.0	32.0	39.0	44.0
B5	Teorik	19.8	39.6	59.4	79.2	99.0
	Deneysel	19.0	37.0	54.0	68.0	81.0

Ayrıca SPR eğrileri Winspall programı ile fit edildikten sonra LB filmin kırılma indisleri de hesaplanabilmektedir [135,136]. Deneysel olarak elde edilen kırılma indisleri Tablo 3.5'de verilmiştir. Kırılma indisleri için bulunan bu değerler organik maddelerin kırılma indisleriyle uyum içindedir [137-139]. Nabok ve arkadaşları kalınseren ile yaptıkları LB film çalışmasında filmlerin kırılma indislerini 1.45-1.51 aralığında [132], Hassan ve arkadaşları ise yine kalınseren LB filmler için 1.46 [134] değerinde kırılma indisleri bulmuşlardır.

Tablo 3.5: LB filmlerinin kırılma indisleri.

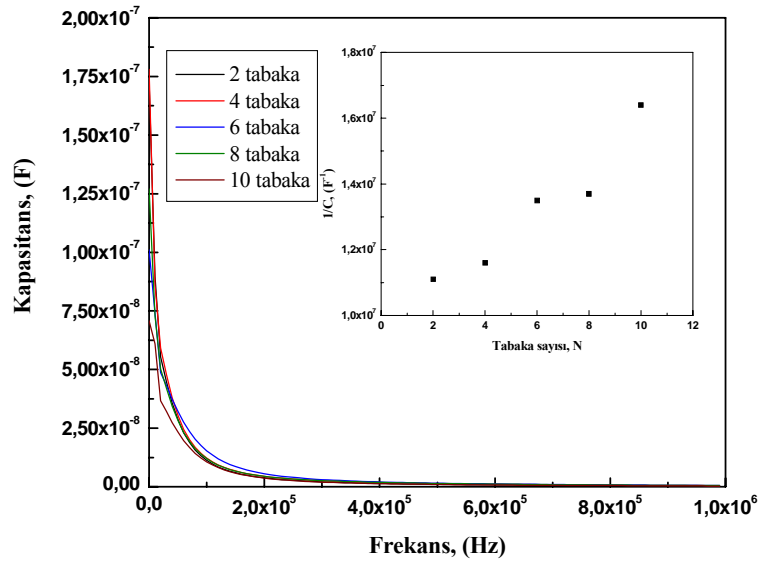
	B1 LB filmi	B2 LB filmi	B3 LB filmi	B4 LB filmi	B5 LB filmi
Kırılma indisleri	1.63±0.03	1.66±0.03	1.68±0.02	1.66±0.02	1.64±0.01

3.6 Elektrik Ölçüm Sonuçları

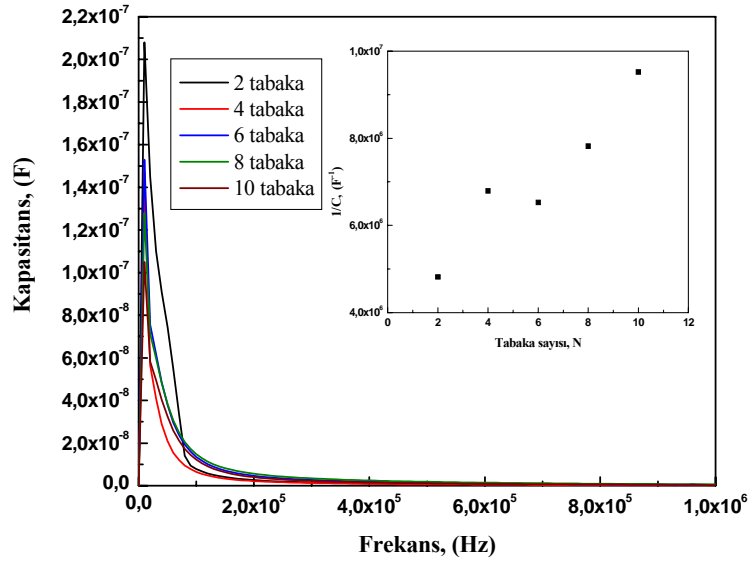
Alt ve üst alüminyum kontaklar arasına üretilen 2, 4, 6, 8 ve 10 tabaka LB filmlerin, her bir madde için sığa-frekans (0-1 MHz aralığında, 10 kHz adımlarla) ve akım-gerilim (-8,+8 V aralığında) ölçümleri yapıldı.

3.6.1 Dielektrik Ölçümler

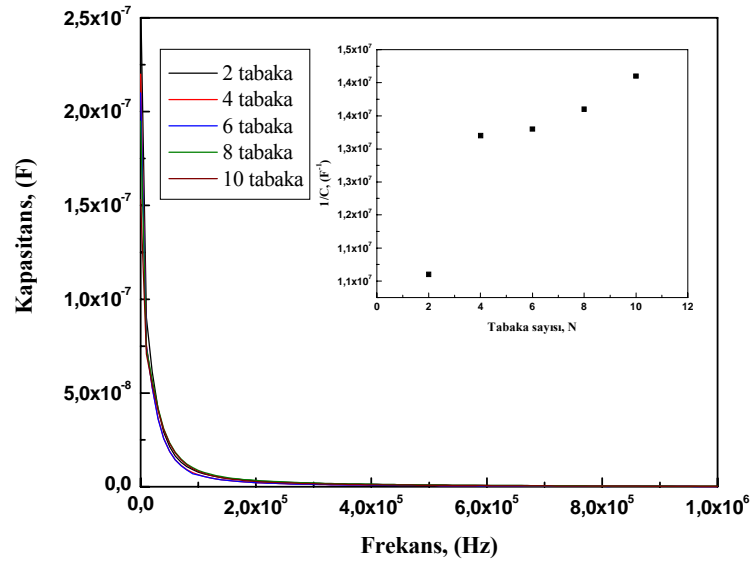
İnce filmler elektrotlar arasında sandviç yapıda olduğu için paralel plakalı kondansatör yapısı olarak ele alınabilir. Bu nedenle tabaka sayısı arttıkça, plakalar arasındaki uzaklık artacağından sığanın azalması beklenir [103]. Belirli bir frekans değeri için sığanın tabaka sayısına bağlılığı incelendiğinde LB film üretimi kontrol edilmiş olmaktadır. Şekil 3.35 ile 3.39 arasındaki grafikler LB filmleri için sığa değerinin frekansa göre değişimini göstermektedir. 10 kHz için $1/C$ 'nin tabaka sayısına bağlı değişimi her madde için sığa frekans grafiklerinin içinde verilmiştir. Sığanın, tabaka sayısı arttıkça azaldığı bu grafiklerden görülebilir. Transfer oranları, UV ve SPR sonuçlarında gözlendiği gibi, sığa ölçümlerinde de çok katlı filmlerin üretildiği sonucuna varılmıştır. Dikkat edilirse tabaka sayısının sıfır olduğu durumda y-ekseni belirli bir değerde kesilmektedir. Bu sığa değeri filmde önce metal üzerinde oksit tabakası oluştuğunun göstergesidir ve o tabakaya ait sığadır [140-142]. Beş madde için de sığa değerlerine bakıldığında 10^{-6} - 10^{-7} F mertebesinde olduğu görülmektedir. LB filmler ile literatürde yapılan dielektrik ölçümlerde de 10^{-8} F [140], 10^{-9} F [143] mertebesinde sığa değerleri bulunmuştur.



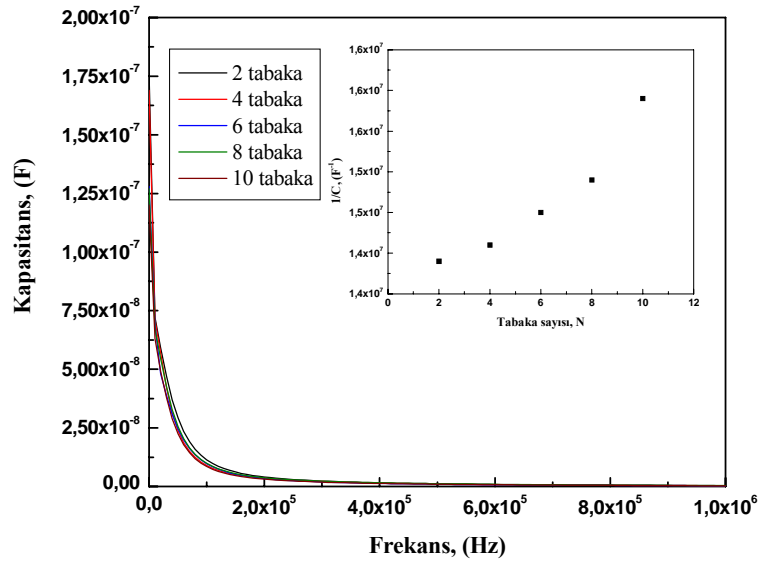
Şekil 3.35: B1 LB filmlerine ait sığanın frekansa göre değişimi.



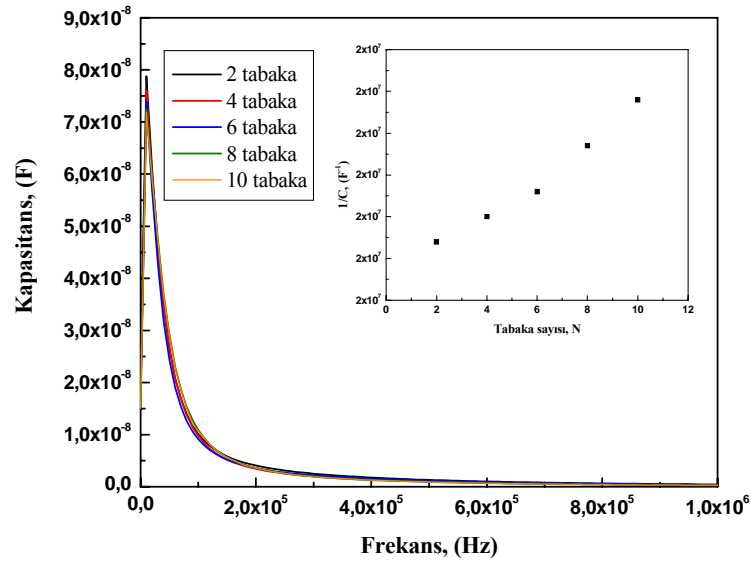
Şekil 3.36: B2 LB filmlerine ait sığanın frekansa göre değişimi.



Şekil 3.37: B3 LB filmlerine ait sığanın frekansa göre değişimi.



Şekil 3.38: B4 LB filmlerine ait sığanın frekansa göre değişimi.



Şekil 3.39: B5 LB filmlerine ait sığanın frekansa göre değişimi.

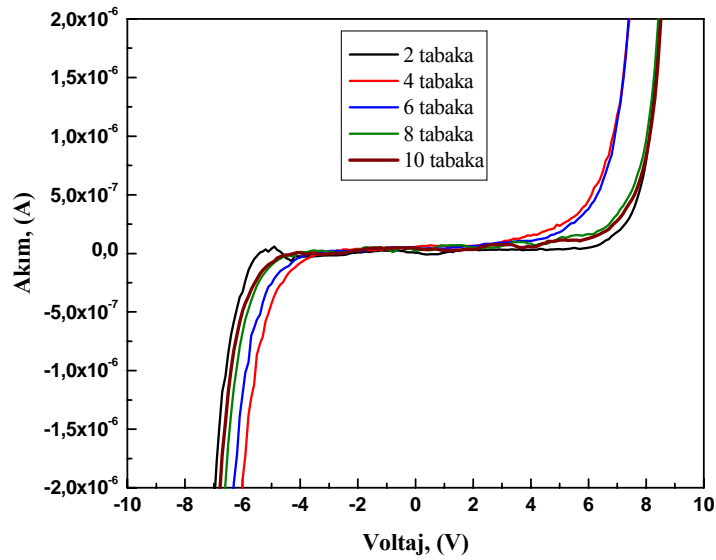
Kullanılan beş madde için $1/C$ 'nin tabaka sayısına bağlı değişimleri incelendiğinde, UV, SPR, QCM sonuçlarına paralel olarak tabakalar arasındaki düzeni en fazla koruyan LB filmlerin B5 maddesine ait olduğu görülmektedir. Diğer maddelerde özellikle ilk iki tabakadaki sığa değerlerinde meydana gelen değişim tabakaların özdeş olduğunu gösterirken, tabaka sayısı arttıkça bu özdeşliğin korunmadığı sığa ölçümlerinde görülmektedir. B2 maddesine bakıldığında ise bu düzensizlik daha net görülebilir. Transfer oranları, UV sonuçları ve SPR grafiklerinin gösterdiğine paralel olarak dielektrik ölçümlerden de B2 maddesiyle katı yüzey üzerinde düzensiz yapıda film oluştuğu şeklinde açıklanabilir.

3.6.2 Akım-Voltaj Ölçümleri

Akım-gerilim (I-V) ölçümleri, sandviç yapıda hazırlanan LB filmine belirli bir aralıkta voltaj taraması yapılarak akımda meydana gelen değişimin incelenmesi şeklinde yapılmıştır. Şekil 3.40 ile 3.44 arasındaki grafikler beş maddeye ait I-V grafiklerini vermektedir. Her madde için belirli bir voltaj değerine kadar, akımda lineer değişim göstermektedir. Ancak o voltaj değerinden sonra akım üstel olarak artmaktadır. Bu nedenle grafiklerin lineer ve üstel kısımları ayrı ayrı irdelenmiştir

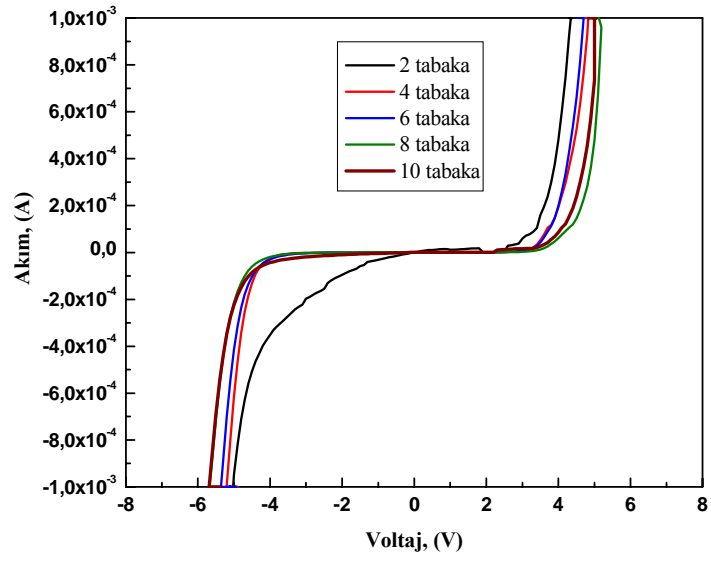
[96]. Düşük voltaj değerlerinde omik karakter için iletkenlik hesaplanmıştır. Üstel kısımda ise filmlerde iletimin hangi mekanizmadan kaynaklandığı araştırılmıştır.

Şekil 3.40'da B1 maddesi I-V grafiği verilmiştir. Yine ± 8 V aralığındaki ölçüm sonucu düşük ve yüksek voltaj değerleri için iki farklı karakterde yapıyla karşılaşılmıştır. Grafiğin 0-3 V aralığında akım voltajla lineer değişmektedir. Bu bölge için hesaplanan iletkenlik değeri Tablo 3.6'da verilmiştir. 3-8 V aralığında film için geçerli iletim mekanizması belirlemek için yapılan hesaplama yöntemi Bölüm 2.8'de detaylı bir şekilde anlatılmıştı. Bu hesaplama sonuçları Tablo 3.7'de verilmiştir.



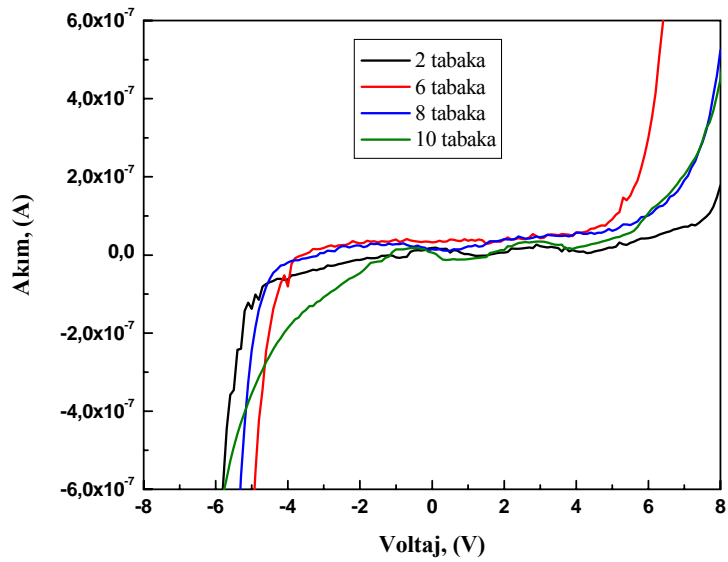
Şekil 3.40: B1 LB filmlerinin IV grafiği.

Şekil 3.41, ± 8 V aralığında B2 maddesinin I-V grafiğini göstermektedir. 0-3 V aralığında omik karakter gösteren B2 filmleri 3-6 V arasında üstel artış göstermiştir. Tablo 3.6 omik bölge için iletkenlik değerlerini, Tablo 3.8 ise üstel değişen bölgede geçerli olan iletim mekanizmasına ait sonuçları göstermektedir.



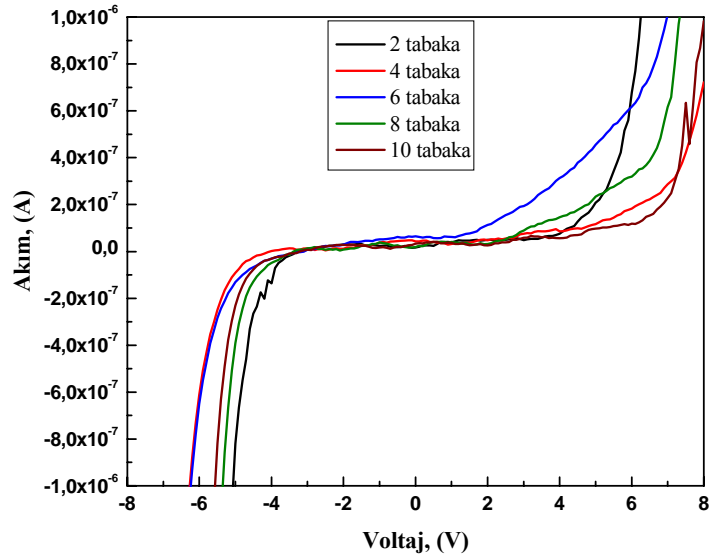
Şekil 3.41: B2 LB filmlerinin IV grafiği.

Şekil 3.42 B3 LB filmlerinin ± 8 V aralığı I-V grafiklerini göstermektedir. Grafiklerin 0-4 V aralığı omik bölge, 4-8 V aralığı ise yüksek voltaj bölgesi olarak belirlenmiştir. İletkenlik değerlerine ait hesaplamalar Tablo 3.6 ve Tablo 3.9'da verilmiştir.



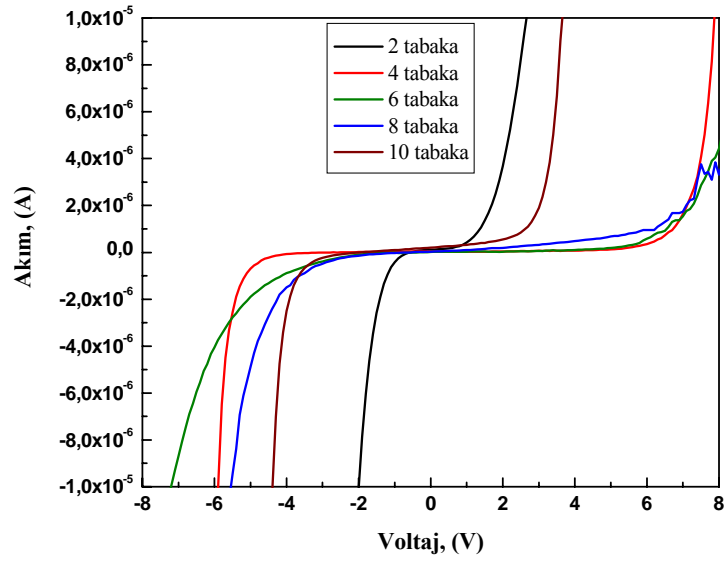
Şekil 3.42: B3 LB filmlerinin IV grafiği.

Şekil 3.43 farklı tabakalara ait B4 LB filmlerin ± 8 V aralığındaki akım-gerilim ölçümlerini göstermektedir. 0-2.5 V aralığında grafik omik karakterdedir. Bu bölge için iletkenlik hesaplanarak Tablo 3.6’de verilmiştir. Akımın üstel olarak artan diğer kısmında ise, iletimi sağlayan mekanizmaya ait hesaplanan değerler Tablo 3.10’da özetlenmiştir.



Şekil 3.43: B4 LB filmlerinin IV grafiği.

B5 LB filmleri ± 8 V akım-voltaj grafiği Şekil 3.44’de verilmiştir. Akım-voltaj karakteristikleri ise filmlere göre farklılık göstermektedir. 2 ve 10 tabaka LB filmlerde akım üstel artışı daha düşük voltaj değerinde gerçekleşmiştir ve lineer kısım yaklaşık 0-1 V aralığındadır. Diğer tabakalarda ise omik bölge 0-5 V aralığını kapsamaktadır. Omik bölgedeki iletkenlik değerlerinin hesaplanmasında bu bölge dikkate alınmış ve sonuçlar Tablo 3.6’da verilmiştir. Yüksek voltaj iletim mekanizması için yapılan hesaplarda Tablo 3.11’dedir.



Şekil 3.44: B5 LB filmlerinin IV grafiği.

Düşük voltaj bölgesinde omik davranış için iletkenlik değerleri Bölüm 2.7’de verilen Eşitlik 2.20 ile hesaplanmıştır. Beş madde ile üretilen bütün tabakalar için hesaplanan bu değerler Tablo 3.6’da verilmiştir. Bütün filmlerin iletkenlik değerleri birbirlerine yakın olup 10^{-12} S m⁻¹ mertebesinde dir. Bu seviyede iletkenliğe sahip LB filmler literatürde de bulunmaktadır. Çapan ve arkadaşları, stearik asit ve aykosilamin kullanarak hazırladıkları LB filmlerde $3.87 \cdot 10^{-13}$ S m⁻¹ ve $7.75 \cdot 10^{-12}$ S m⁻¹ değerlerinde [96], kalikseren kullanarak ise $1.34 \cdot 10^{-13}$ S m⁻¹ değerinde iletkenlikler elde etmişlerdir [103]. Omik bölgede LB filmi için iletkenlik değerinin 10^{-11} S m⁻¹ olduğu sonuçlar da gözlenmiştir [144]. Borik asit içeren polimer madde kullanılarak yapılan çalışmada, 10^{-7} S m⁻¹ değerinde bir iletkenlik bulunmuştur [10]. İncelenen filmler arasında iletkenliği en yüksek filmlerin B2 maddesine ait olduğu görülmüştür. Bu maddede bulunan iki benzen halkası elektronik geçişleri artırarak iletme olumlu yönde katkı sağlamaktadır. Üretilen LB filmlerinden elde edilen iletkenlik sonuçları literatürdeki LB film çalışmalarıyla uyumluluk göstermektedir. Kullanılan malzemeler organik kaynaklı olduklarından dolayı bu seviyede iletkenlik değerlerine sahip olmaları kabul edilebilir. Tabaka sayısına bağlı olarak iletkenlik değerleri incelendiğinde film kalınlığı ile iletkenlik arasında bir bağımlılık görülmemektedir. I-V grafiklerinin omik bölgesi için hesaplanan bu iletkenlik değerlerinden sonra grafiğin diğer bölgesinin aydınlatılması için Tablo 3.7’deki katsayılar hesaplanmıştır.

Tablo 3.6: LB filmlerinin iletkenlik değerleri.

İletkenlik ($S m^{-1}$)					
LB filmi	2 tabaka	4 tabaka	6 tabaka	8 tabaka	10 tabaka
B1	7.00×10^{-12}	1.90×10^{-12}	5.40×10^{-12}	3.30×10^{-12}	3.80×10^{-12}
B2	1.80×10^{-9}	3.40×10^{-11}	4.80×10^{-11}	2.90×10^{-11}	3.40×10^{-11}
B3	2.40×10^{-12}	-	1.35×10^{-12}	2.97×10^{-12}	1.14×10^{-11}
B4	1.40×10^{-12}	5.00×10^{-12}	9.60×10^{-12}	2.20×10^{-12}	9.60×10^{-12}
B5	1.90×10^{-11}	7.40×10^{-12}	4.86×10^{-12}	5.44×10^{-11}	8.10×10^{-11}

Poole-Frenkel (Denklem 2.18) ve Schottky (Denklem 2.20) iletim mekanizmaları için teorik olarak hesaplanan katsayılar tüm LB filmler için Tablo 3.7- Tablo 3.11'de verilmiştir.

Tablo 3.7: B1 LB filmlerinin β ($eV m^{1/2} V^{-1/2}$) değerleri.

Tabaka sayısı	Poole-Frenkel β_{PF}	Schottky β_s	Deneysel β_{LB}
2	7.53×10^{-5}	3.77×10^{-5}	1.02×10^{-5}
4	5.58×10^{-5}	2.79×10^{-5}	1.47×10^{-5}
6	5.05×10^{-5}	2.53×10^{-5}	1.53×10^{-5}
8	4.59×10^{-5}	2.30×10^{-5}	1.69×10^{-5}
10	4.69×10^{-5}	2.35×10^{-5}	1.60×10^{-5}

Tablo 3.8: B2 LB filmlerinin β ($eV m^{1/2} V^{-1/2}$) değerleri.

Tabaka sayısı	Poole-Frenkel β_{PF}	Schottky β_s	Deneysel β_{LB}
2	5.21×10^{-5}	2.61×10^{-5}	1.01×10^{-5}
4	4.51×10^{-5}	2.26×10^{-5}	8.53×10^{-6}
6	3.72×10^{-5}	1.86×10^{-5}	1.39×10^{-5}
8	3.70×10^{-5}	1.85×10^{-5}	1.95×10^{-5}
10	3.77×10^{-5}	1.89×10^{-5}	2.60×10^{-5}

Tablo 3.9: B3 LB filmlerinin β ($\text{eV m}^{1/2} \text{V}^{-1/2}$) değerleri.

Tabaka sayısı	Poole-Frenkel β_{PF}	Schottky β_{S}	Deneysel β_{LB}
2	6.86×10^{-5}	3.43×10^{-5}	5.38×10^{-5}
4	5.80×10^{-5}	2.90×10^{-5}	4.63×10^{-6}
6	5.01×10^{-5}	2.51×10^{-5}	1.34×10^{-5}
8	4.58×10^{-5}	2.29×10^{-5}	7.43×10^{-6}
10	4.35×10^{-5}	2.18×10^{-5}	1.12×10^{-5}

Tablo 3.10: B4 LB filmlerinin β ($\text{eV m}^{1/2} \text{V}^{-1/2}$) değerleri.

Tabaka sayısı	Poole-Frenkel β_{PF}	Schottky β_{S}	Deneysel β_{LB}
2	7.10×10^{-5}	3.55×10^{-5}	1.08×10^{-5}
4	5.23×10^{-5}	2.62×10^{-5}	1.43×10^{-5}
6	5.25×10^{-5}	2.63×10^{-5}	1.46×10^{-5}
8	4.15×10^{-5}	2.08×10^{-5}	1.72×10^{-5}
10	4.17×10^{-5}	2.09×10^{-5}	1.79×10^{-5}

Tablo 3.11: B5 LB filmlerinin β ($\text{eV m}^{1/2} \text{V}^{-1/2}$) değerleri.

Tabaka sayısı	Poole-Frenkel β_{PF}	Schottky β_{S}	Deneysel β_{LB}
2	6.98×10^{-5}	3.49×10^{-5}	1.35×10^{-5}
4	5.47×10^{-5}	2.74×10^{-5}	2.05×10^{-6}
6	4.44×10^{-5}	2.22×10^{-5}	1.33×10^{-5}
8	3.66×10^{-5}	1.83×10^{-5}	1.49×10^{-5}
10	3.69×10^{-5}	1.85×10^{-5}	3.03×10^{-5}

LB filmlerin deneysel β katsayıları incelendiğinde filmlerin çoğu 1×10^{-5} ile 2×10^{-5} değerleri arasında değişmektedir. Tablolar incelendiğinde bu değerlerin Schottky katsayısına daha yakın olduğu görülmektedir. Üretilen tüm LB filmler için

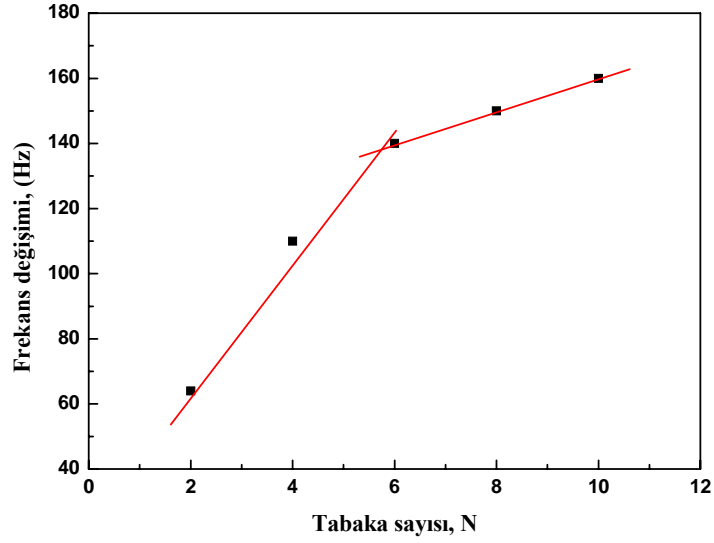
yüksek voltaj bölgesinde Schottky mekanizması geçerlidir. LB filmler için yapılan çalışmalarda Schottky mekanizmasının bulunduğu sonuçlara daha sıklıkla rastlanmaktadır [96,98,103,144]. Çapan ve arkadaşları çalışmalarında teorik $3.23 \cdot 10^{-5} \text{ eV m}^{1/2} \text{ V}^{-1/2}$ olarak hesapladıkları Schottky katsayısını deneysel $3.09 \cdot 10^{-5} \text{ eV m}^{1/2} \text{ V}^{-1/2}$ değerinde elde etmişlerdir [96]. Çapan ve arkadaşlarının bir diğer çalışmasında teorik olarak hesaplanan $3.38 \cdot 10^{-5} \text{ eV m}^{1/2} \text{ V}^{-1/2}$ değerine deneysel sonuçlarda $1.07 \cdot 10^{-5} \text{ eV m}^{1/2} \text{ V}^{-1/2}$ değeri daha yakın bulunarak Schottky mekanizmasının baskın olduğu vurgulanmıştır [103].

3.7 QCM Sonuçları

QCM tekniği kullanılarak öncelikle filmlerin üretilebilirlikleri incelenmiş ve elde edilen sonuçlar diğer karakterizasyon sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır. Üretilen borik asit içeren LB ince filmlerin çeşitli organik buharlara (kloroform, benzen, toluen ve etil alkol) duyarlılıkları ölçülerek, uygulama alanı olup olmayacağı araştırılmıştır.

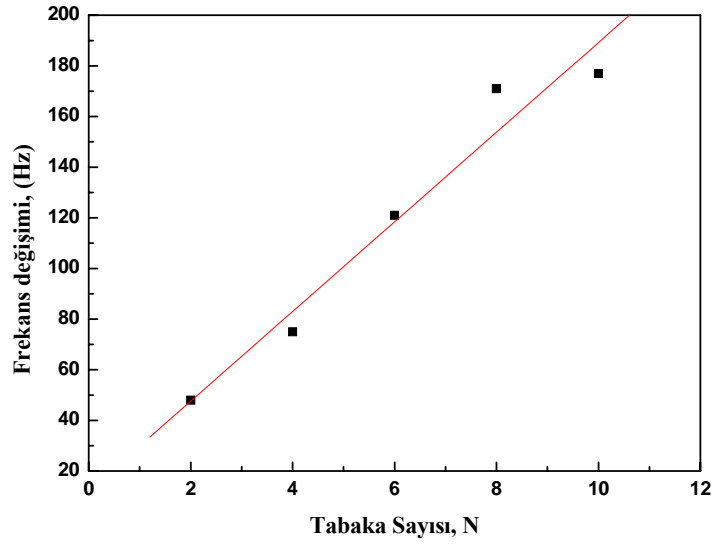
3.7.1 QCM Film Karakterizasyonu

Diğer karakterizasyon tekniklerinde olduğu gibi, QCM tekniği için de farklı tabakalarda LB filmler hazırlanarak kuartzın frekansında meydana getirdiği değişim kaydedilmiştir. Şekil 3.45 ile 3.49 arasındaki grafikler beş madde kullanılarak hazırlanmış LB filmlerin, tabaka sayısına bağlı frekansta meydana getirdiği değişimleri göstermektedir.



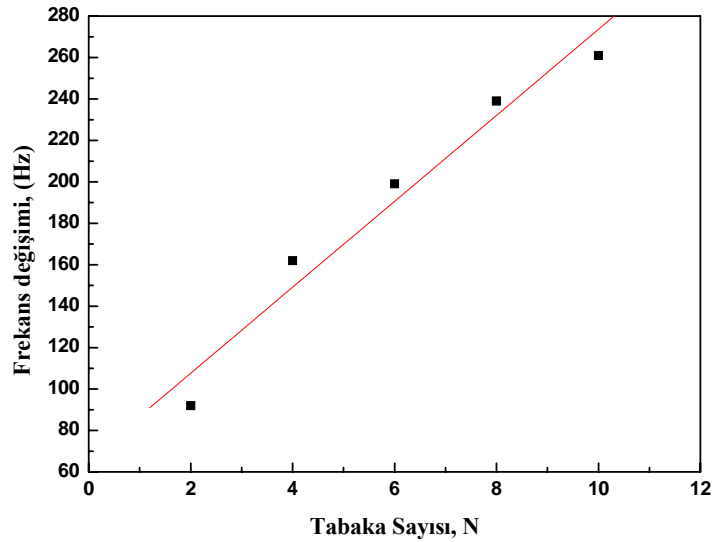
Şekil 3.45: B1 LB filminin tabaka sayısına bağlı frekans değişimi.

Şekil 3.45’de B1 LB filmlerinin QCM grafiği görülmektedir. Her tabakada LB film maddesinin kuartz yüzeyine transfer olduğu frekans değişiminden anlaşılmaktadır. Ancak tabaka sayısı ile meydana gelen değişimler eşit değildir. Grafikten görüldüğü gibi yüksek tabakalardaki transfer oranındaki düşüş QCM sonuçlarından da kanıtlanmaktadır. Bu azalmayı grafik üzerinde iki farklı eğim çizgisi oluşmasından anlayabiliriz. LB filmde buna benzer QCM sonucunda literatürde rastlanmaktadır. Çapan ve arkadaşlarının kalikseren kullanarak ürettikleri LB filmde 8 tabakadan sonra transfer oranının azaldığı QCM grafiğindeki ikinci eğim bölgesinden de görülmüştür [45]. Denklem 2.9 yardımıyla tabaka başına transfer olan kütle miktarları hesaplanmıştır. Grafiğin birinci eğim bölgesi için belirlenen eğimden yararlanarak bu bölgede tabaka başına 23 ng madde transfer edilmiştir. Grafiğin ikinci eğim bölgesinde ise transfer edilen kütle miktarı 6 ng’a düşmüştür.



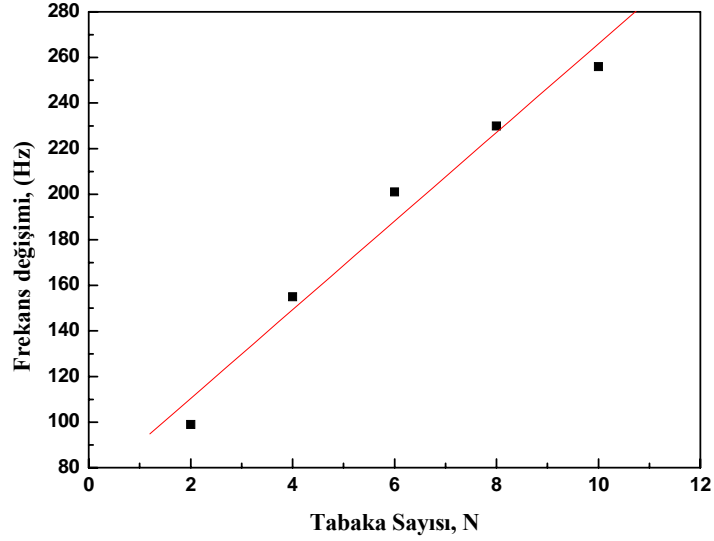
Şekil 3.46: B2 LB filminin tabaka sayısına bağlı frekans değişimi.

B2 LB filmlerinin QCM grafiği Şekil 3.46'da verilmiştir. B1 maddesine oranla daha doğrusal olan bu grafik, B2 maddesinin kuartz kristal üzerine her tabakada birbirine yakın oranlarda transfer edildiğini göstermektedir. Bu eğim çizgisinden elde edilen sonuç her tabakada 20 ng B2 maddesinin transfer edildiğini göstermektedir.



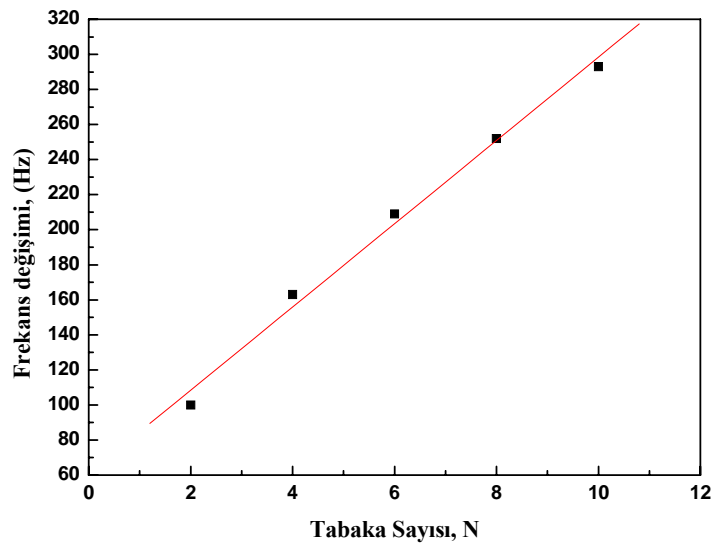
Şekil 3.47: B3 LB filminin tabaka sayısına bağlı frekans değişimi.

Şekil 3.47 B3 LB filmi QCM grafiğini göstermektedir. İlk tabakalardaki frekans değişimleri tabaka sayısı ile lineer artmakta ve B3 maddesi için tabaka başına transfer edilen kütle miktarı 24 ng olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.48: B4 LB filminin tabaka sayısına bağlı frekans değişimi.

Şekil 3.48 B4 filmlerine ait frekans değişimlerini göstermektedir. Frekans değişimini gösteren lineer grafiğin eğiminden tabaka başına hesaplanan kütle değişimi B4 filmleri için 24 ng olarak hesaplanmıştır.



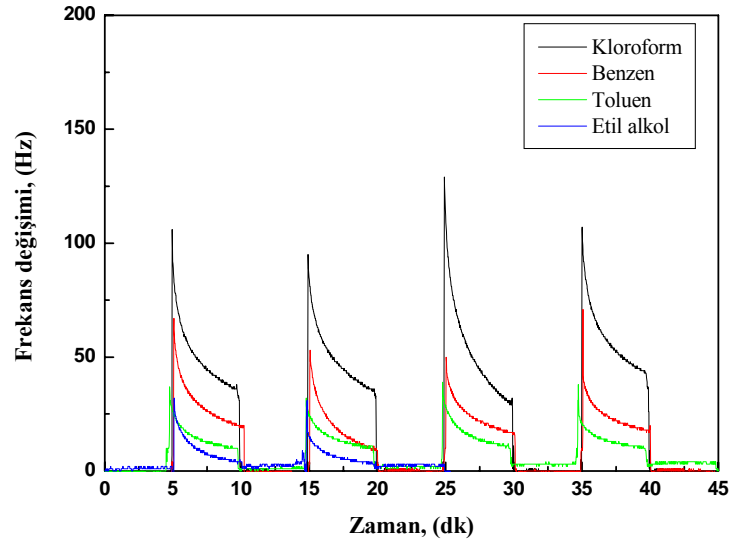
Şekil 3.49: B5 LB filminin tabaka sayısına bağlı frekans değişimi.

Şekil 3.49'da B5 LB filminin frekansta meydana getirdiği değişimler verilmiştir. Frekans değişiminde doğrusallık görülmektedir. Kütle miktarı hesaplandığında tabaka başına 28 ng B5 maddesinin transfer edildiği görülmektedir. Hesaplanan bu kütle değeri tabaka sayısı arttıkça çok büyük değişiklik göstermeyerek grafiğin doğrusallığını bozmamaktadır. Grafiğin doğrusallığı yani tabakaların özdeşliği bakımından B5 maddesini diğer maddelerden daha iyi QCM sonucu vermiştir.

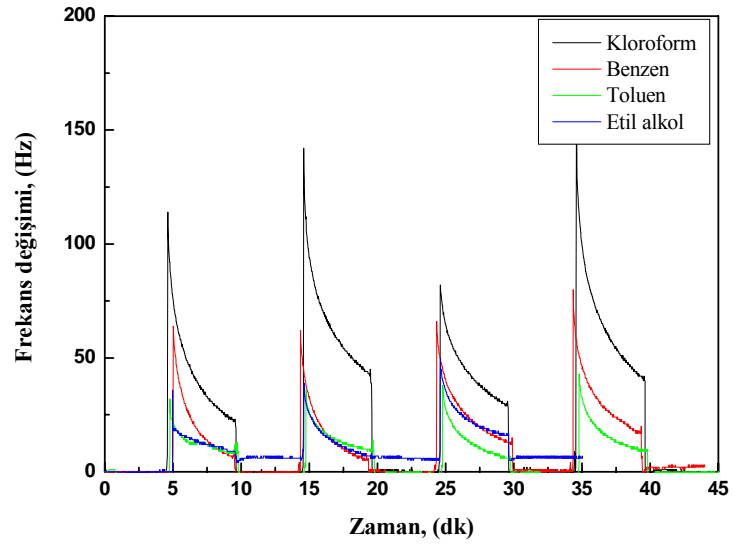
QCM sonuçları LB filmlerin diğer karakterizasyon sonuçlarını destekler nitelikte bulunmuştur. Sistemin kütle duyarlılığı 1-2 ng seviyelerinde hesaplanmıştır. Eşitlik 2.6 ile hesaplanan kuartz üzerine transfer edilen kütle miktarı moleküllerin etkileşimlerine, ağırlığına ve transfer oranlarına bağlı bir parametredir. İdeal LB film maddesi olarak bilinen arahidik asit kullanılarak yapılan bir çalışmada kuartz üzerindeki kütle miktarı 241 ng olarak hesaplanmıştır [145]. Organik malzemeler kullanılarak üretilen LB filmlerinde QCM tekniği ile hesaplanan kütle miktarları 224 ng [63], 116 ng [82], 102 ng [124], 81 ng [146] ve 29 ng [147] gibi değerler almaktadır.

3.7.2 QCM Gaz Duyarlılığı

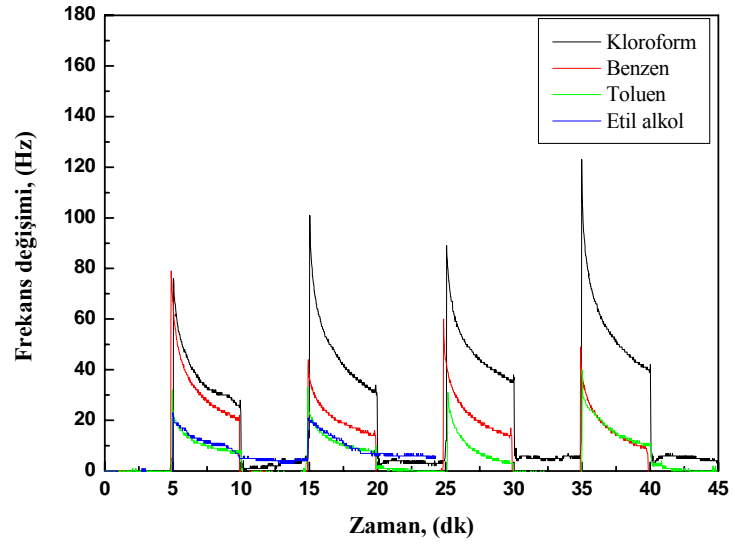
LB filmlerinin çeşitli uçucu organik buharlara karşı olan tepkisinin kinetik (zamana bağlı) olarak incelenmesi QCM sistemiyle gerçekleştirilmiştir. Kloroform, benzen, toluen ve etil alkol incelenmek için seçilen uçucu organik buharlardır. Bu zararlı organik buharların 8 tabaka LB filmi kaplı kuartzın frekansında meydana gelen değişim zamana bağlı kaydedilmiştir. Kapalı bir hücre içinde bulunan filmler, beşer dakikalık periyotlar halinde dönüşümlü olarak gaz ve havaya maruz bırakılmıştır. Şekil 3.50 ile 3.54 arasındaki grafikler filmlerin gazlara tepkilerini göstermektedir.



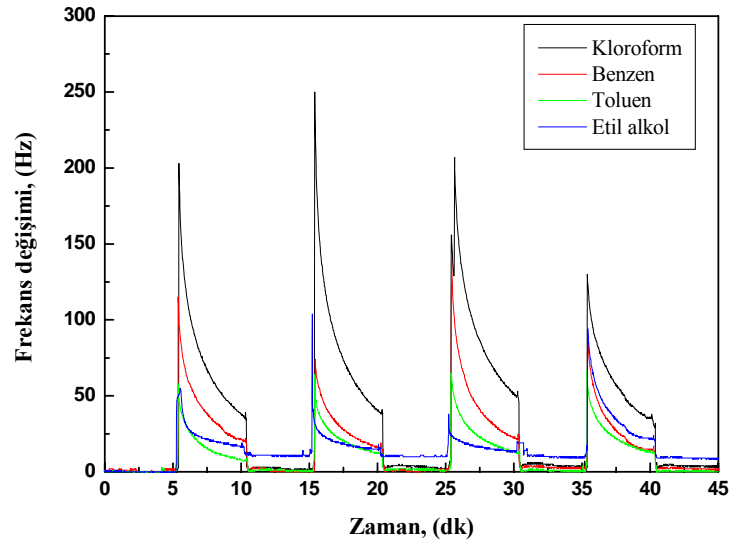
Şekil 3.50: B1 LB filminin gaz duyarlılığı.



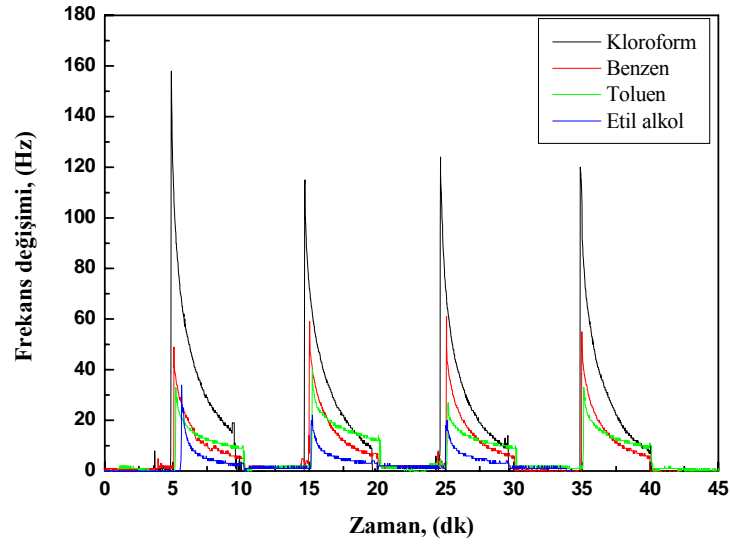
Şekil 3.51: B2 LB filminin gaz duyarlılığı.



Şekil 3.52: B3 LB filminin gaz duyarlılığı.

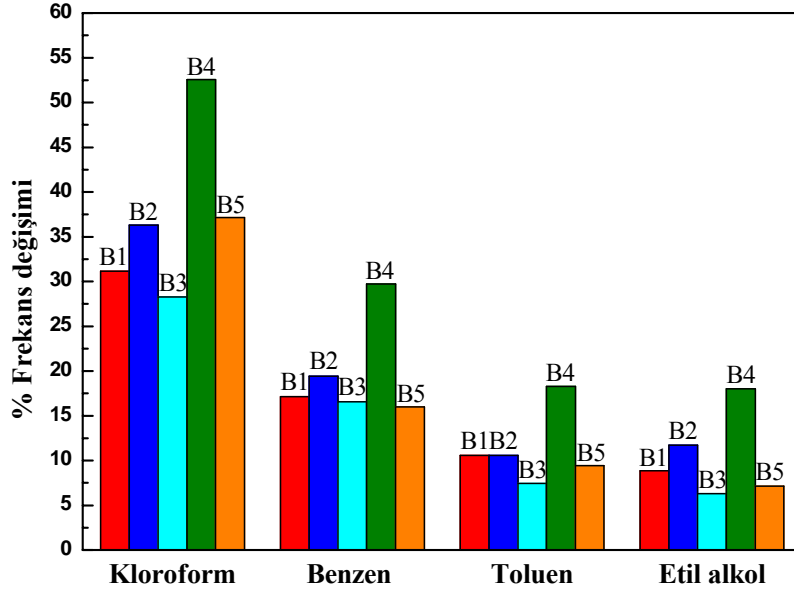


Şekil 3.53: B4 LB filminin gaz duyarlılığı.



Şekil 3.54: B5 LB filminin gaz duyarlılığı.

Beş madde ile hazırlanan filmler için kullanılan zararlı buharlardan en yüksek tepki kloroform buharına karşı gösterilmiştir. Organik malzemeler ile üretilen LB filmleri arasında kloroform buharı seçiciliği, daha önce de karşılaşılan sonuçlar arasında bulunmaktadır [145,146]. Diğer gazlar arasında filmin çok belirgin bir seçiciliği yoktur. Etil alkolün yapısında bulunan -OH grubu bu organik buharı diğerlerinden ayırmaktadır. Literatürde kullanılan alkol buharlarında geri dönüşümlü tepkiler mevcut olmasına rağmen, filmin buharlara olan tepkisi incelendiğinde, etil alkol buharının geri dönüşüm özelliğinin zayıf olduğu görülmektedir [82,124]. Bu sonuç etil alkol ile moleküller arasında kimyasal bir bağlanma olduğunu göstermektedir. Bu bağlanmanın da borik asit yapısındaki -OH ile etil alkole ait -OH arasında olduğu bilinmektedir [8]. Borik asidin bu özelliğinden yararlanarak birçok çalışmada -OH etkileşimi kullanılmıştır [7]. Bu etkileşim ve kullanım alanlarıyla ilgili Bölüm 2.2’de ayrıntılı bir şekilde verilmiştir. Bu tez kapsamındaki sensör çalışmalarının literatür ile benzerlik göstermesi ileriki çalışmalara ışık tutmaktadır. Beş maddenin tüm gazlara verdiği % tepkileri Şekil 3.55’de verilmiştir.

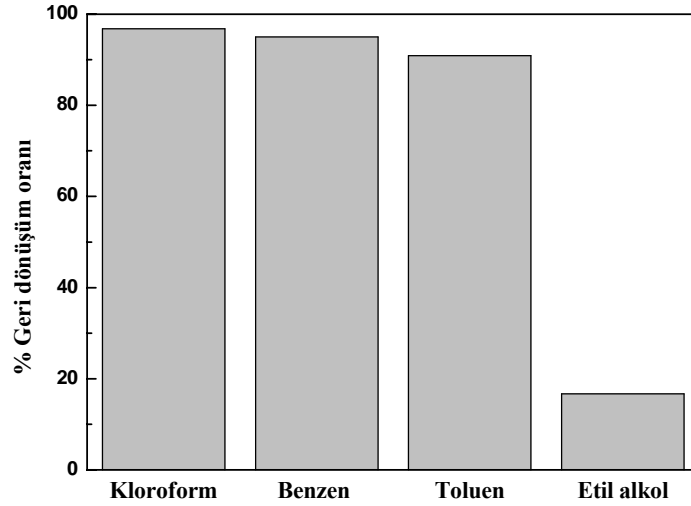


Şekil 3.55: LB filmlerinin % (yüzde) tepkileri.

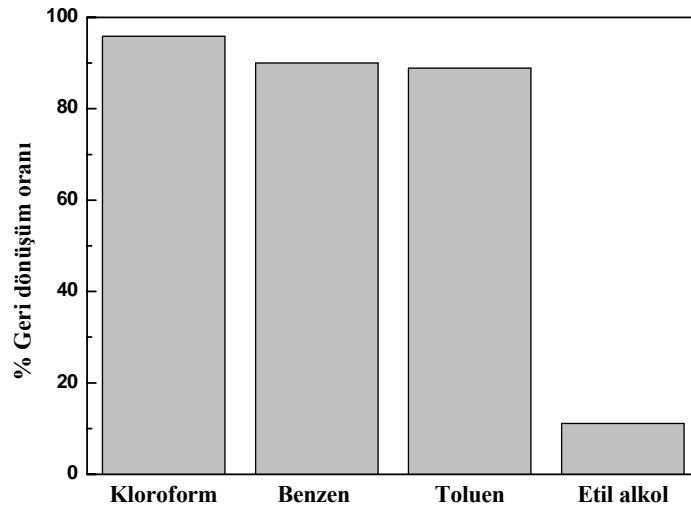
Gazların filmlerde meydana getirdiği % değişimlerde, kloroform buharı diğer buharlara oranla film üzerinde daha çok etkileşmektedir. Bu sonuç üretilen LB filmleri kloroform buharına daha seçici yapmaktadır. Basova ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, kloroform ile alkali zincirinin etkileştiği görülmüştür [148]. Bu etkileşme sonucunda kloroform buharı diğer buharlara oranla film üzerinde daha yüksek bir değişiklik meydana getirmektedir. B4 ve B5 maddeleri –CH (alkali) grubu bakımından diğerlerinden farklı olduğundan dolayı kloroform buharına tepkileri de diğer maddelerden yüksektir. Bu sayede kloroforma karşı seçicilik oluşmaktadır. Başka bir etkileşim mekanizması olarak da konjuge π -elektronlarının organik buharla etkileştiği düşünülmektedir [146]. B2 maddesinde bulunan iki benzen halkası sayesinde bu maddede B1 ve B3 maddelerinden fazla π -elektronu bulunmaktadır. Bu sebeple B2 filmi organik buhar tepkileri B1 ve B3 maddesinden fazladır.

LB filmleri geri dönüşümleri bakımından incelendiğinde etil alkol hariç diğer üç buharda % 90'nın üzerinde geri dönüşüm göstermektedir. Bu gaz sensörünün tekrar kullanılabilirliği için oldukça önemli bir parametredir. Şekil 3.56 ile 3.60

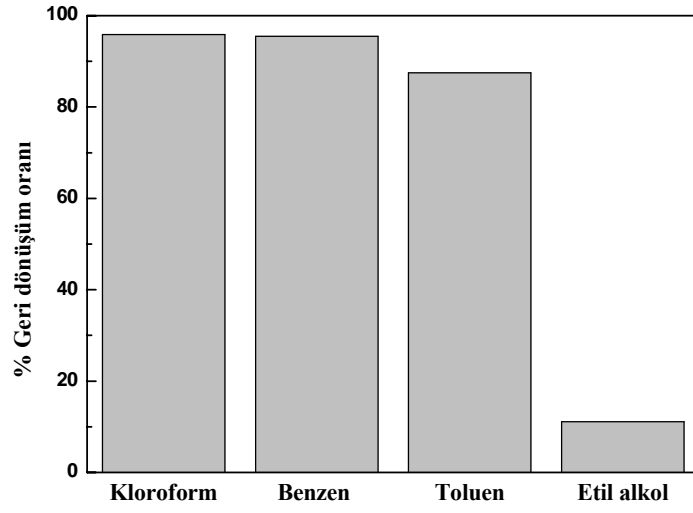
arasındaki grafikler LB filmlerinin gaz ortamından hava ortamına geçişlerinde % oranında geri dönüşümlerini göstermektedir. % 100 geri dönüşüm LB filmin gaz ile temasından önceki ilk halini, % 0 ise gaz ortamdan uzaklaştıktan sonra LB filmin eski düzenine dönmediğini göstermektedir.



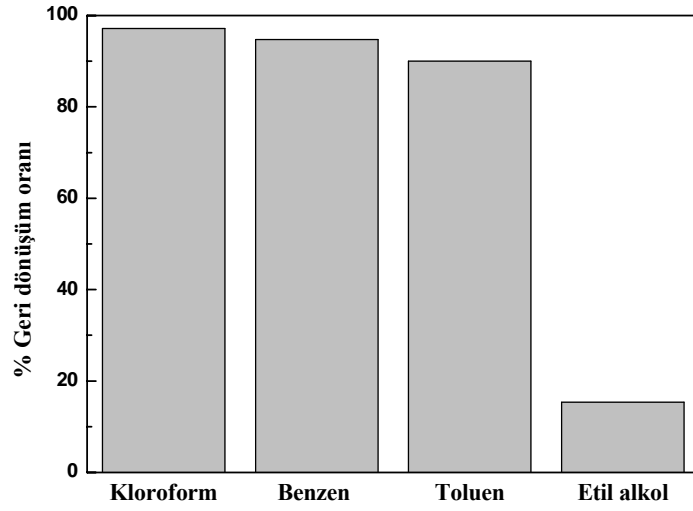
Şekil 3.56: B1 LB filminin gaz % (yüzde) geri dönüşümü.



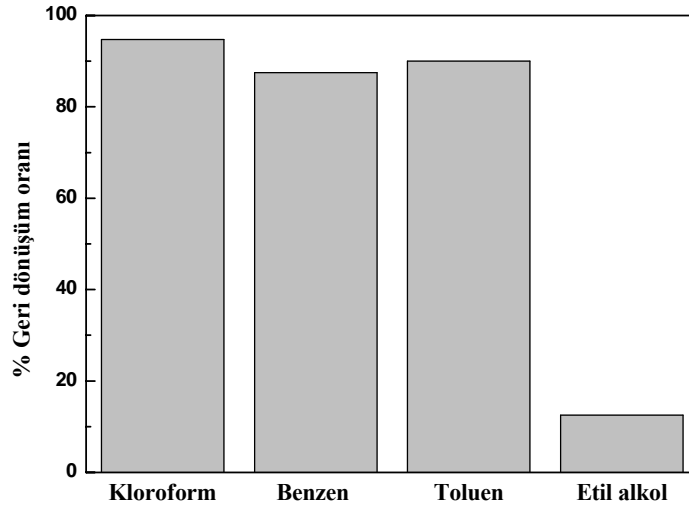
Şekil 3.57: B2 LB filminin gaz % (yüzde) geri dönüşümü.



Şekil 3.58: B3 LB filminin gaz % (yüzde) geri dönüşümü.



Şekil 3.59: B4 LB filminin gaz % (yüzde) geri dönüşümü.



Şekil 3.60: B5 LB filminin gaz % (yüzde) geri dönüşümü.

LB filmlerin geri dönüşüm oranları incelendiğinde kloroform, benzen ve toluende yaklaşık % 90'nın üzerinde geri dönüş elde edilebilmektedir. Bu değer sensör maddesinin bir sonraki ölçüm için hazır oluşunun göstergesidir. Bu sayede tek bir LB filmi bu gazlar için defalarca ölçüm yapabilecek kapasiteye sahiptir. Etil alkol buharının geri dönüşüm oranı beş film içinde oldukça düşük değerdedir. Bu değer sensörün aynı ölçüm için tekrar kullanımına uygun değildir. Literatürde borik asit grubunun, alkol ve $-OH$ grupları ile bağlanma yaptıkları görülmüştür [7]. İki grup arasında meydana gelen bu bağ ortama hava verildiğinde tamamen ortadan kalkmamaktadır. Bu sonuçlardan da görüldüğü gibi borik asit içeren LB filmi ile etil alkol molekülleri arasında kalıcı bir etkileşim oluşmaktadır. Sonuç olarak etil alkol tespiti için bu tez çalışmasında kullanılan LB filmleri tek kullanımlı bir sensör niteliği taşımaktadır.

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında LB ince film tekniği kullanılarak bor atomu içeren organik malzemelerle ince filmler üretilmiştir. Üretilen ince filmlerin, ince film, elektrik ve gaz sensör özellikleri incelenmiştir.

LB ince film tekniği ile üretilen filmlerin transfer oranları incelendiğinde kullanılan beş farklı molekülün de alttaş üzerine çok tabakalı olarak transfer edilebildiği ortaya çıkmıştır. İlk tabakalar için yaklaşık % 90 üzerinde transfer oranı elde edilmiştir. Transfer oranları yüksek tabakalara çıkıldığında ilk tabakalardaki değerini koruyamamaktadır. Transfer oranındaki bu azalmanın nedeni yüksek tabakalarda etkileşim mekanizması ve filmin ağırlığıdır. Tabakaları birbiriyle tamamen özdeş çok katlı ince film elde etmek moleküller arası mükemmel etkileşim ile mümkündür. Elde ettiğimiz sonuçlardaki azalma kabul edilebilir düzeylerde olup filmin bozulmasına yol açmamaktadır. B5 maddesi ile üretilen LB filmlerin tabakalar arası transfer oranı farkı, diğer maddelerden daha yüksek olduğu gözlenmiştir. İnce film karakterizasyon işleminde UV spektroskopisi, çözelti ve filmlerin spektrumlarının karşılaştırılması prensibine dayanmaktadır. Çözeltide gözlenen soğurma pikinin dalgaboyunda filmlerde de soğurma gözlemimiz alttaş üzerine madde transfer edebildiğimizi göstermiştir. Soğurma şiddetinin artan tabaka sayısı ile artması çok katlı LB filmi üretilebildiğinin kanıtıdır. Soğurma şiddetindeki değişimi tabaka sayısına bağlı olarak incelediğimizde tabakalar arasındaki özdeşliği görebiliriz. UV spektroskopisinde de transfer oranlarına benzer şekilde artan tabaka sayısı ile transfer olan madde miktarının azalmakta olduğu elde edilmiştir. Bu iki sonuç birbirini desteklerken B5 maddesi ile üretilen filmlerin soğurma şiddeti tabaka sayısı grafiği diğer maddeler ile karşılaştırıldığında lineer yapıya en yakın grafiktedir. QCM yöntemi alttaş üzerine kütle transferinin ölçülebileceği en hassas sistemlerden biridir. Bu sistem ile her filmin, her tabakasının ne kadar kütleyle sahip olduğu hassas bir şekilde ölçülmüştür. Tabaka sayısına bağlı kütle değişim grafiği incelendiğinde beş farklı madde ile hazırlanan filmler arasında tabakalar arası özdeşliğini artan

tabaka sayısı ile koruyan madde B5 maddesidir. Lineer grafiğin eğiminden elde edilen sonuçlara göre tabaka başına 28 ng kütle transfer edilmiştir. Diğer maddelerde ise tabaka başına transfer edilen kütle miktarı sırasıyla B1 23 ng, B2 20 ng, B3 24 ng ve B4 24 ng'dır. Üretilen LB filmlerinin kalınlıklarının belirlenmesi, teorik ve deneysel yöntemler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Chemoffice bilgisayar programı yardımıyla moleküllerin tek tabaka kalınlıkları belirlenmiştir. SPR ölçümleri WINSPALL programında değerlendirilerek ince filmlerin deneysel kalınlıkları hesaplanmıştır. Elde edilen bu iki sonuç karşılaştırıldığında ilk tabakalarda oldukça büyük bir uyum olduğu görülürken artan tabaka sayısı ile film kalınlığının teorik değerinden daha düşük olduğu görülmüştür. İlk iki tabakada B1 maddesi için teorik olarak 11 Å kalınlık beklenirken SPR sonuçları kalınlığın 10 Å olduğunu göstermiştir. B2 filminde ise teorik 13 Å kalınlığa karşı deneysel 9 Å'luk bir değer elde edilmesi bu molekülün daha düzensiz yapıda bir film oluşturduğunu göstermektedir. B3 filmi için teorik kalınlık 13.9 Å iken, deneysel 12 Å, B4 filmi için teorik olarak 15.5 Å'a karşı deneysel kalınlık 14 Å'dur. B5 filminde ise daha önceki karakterizasyon sonuçlarının da gösterdiği gibi teorik (19.8 Å) ve deneysel (19 Å) sonuçlar birbirine daha yakındır. Ancak SPR sonuçlarında da tabaka sayısı arttıkça transfer olan madde miktarının azaldığı sonucu elde edilmiştir. B2 filmi kalınlığından 2 tabaka ile 10 tabaka arasındaki kalınlık düşmesi % 50 civarında iken B5 filmi kalınlığında düşüş sadece % 10 kadardır. Transfer oranları, UV spektrumları, QCM ve SPR sonuçların da gösterdiği artan tabaka sayısı ile moleküllerin birbirlerine tutunmaları zorlaşmakta ve transfer oran madde miktarı azalmaktadır. İlk tabakada alttaş ile molekül arası etkileşme kuvvetli olup, tabaka sayısı arttıkça etkileşim azalmakta ve filmin kütlesi arttığı için moleküllerin birbirlerini taşımaları zorlaşmaktadır. LB filmi üretiminde kuyruk grubu etkileşimlerinin filmin üretimini olumlu yönde etkilediği literatürde görülen sonuçlardandır. Kullanılan maddeler arasında en uzun kuyruk grubuna sahip molekül olan B5 molekülü tüm karakterizasyon sonuçlarında diğer maddelerden daha yüksek transfer kalitesine sahip olduğunu göstermiştir. Bu da literatürde görülen kuyruk grubu etkileşimlerini desteklenmektedir.

Alüminyum elektrotlar arasına hazırlanan farklı tabaka sayılarına sahip LB filmleri elektrik özellikleri bakımından da incelenmiştir. Kalınlıkları artan filmlerin sığalarının azalması gerektiğinden tabaka sayısına bağlı sığa ölçümü LB filmlerinin

yapısal karakterizasyonu için kullanılan yöntemlerden biridir. Beş madde ile hazırlanan filmlerin $1/C$ 'nin tabaka sayısına bağlı değişimi incelendiğinde, bu değerlerin tabaka sayısı ile arttığı görülmektedir. Bu da LB ince film üretiminin bir göstergesidir. Ancak bu artış tamamen lineer değildir. Çünkü elektrik ölçümleri için üst elektrot kaplanması buharlaştırma yöntemiyle yapılmakta ve bu işlem sırasında filmin üst yüzeyinde bozulma olma olasılığı bulunmaktadır. Bu deformasyon elektrik ölçümlerini etkileyecek kadar büyük olmamıştır.

Beş madde için yapılan iletkenlik ölçümlerinde akım-voltaj grafiğinin iki bölümden oluştuğu, küçük voltaj değerleri için lineer olan akımın voltaj arttıkça üstel olarak arttığı görülmüştür. Lineer kısım için iletkenlik hesaplamaları yapılmış ve 10^{11} - 10^{12} Sm^{-1} mertebesinde elde edilen sonuçlar literatürde ince filmler için elde edilen sonuçlarla uyumlu bulunmuştur. Üstel olarak artan kısım için ise hangi iletim mekanizmasının geçerli olduğunun belirlenmesi amacıyla Poole-Frenkel ve Schottky katsayıları hesaplanmış ve deneysel sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Beş film için de hesaplanan katsayıların Schottky katsayısına daha yakın olduğu görülmüştür. Bu nedenle hazırlanan LB filmlerinde iletim mekanizmasının Schottky mekanizması olduğu sonucuna varılmıştır.

QCM sisteminin kütle duyarlılığından yararlanarak LB filmlerinin kloroform, benzen, toluen ve etil alkol buharlarına karşı hassasiyeti ölçülmüştür. Bu organik buharlar arasında beş maddenin de en yüksek tepki gösterdiği buhar kloroform buharıdır. Yüzde tepkiler karşılaştırıldığında kloroform buharına verilen tepkiler diğer buharlardan seçicilik açısından da yüksek bulunmaktadır. Bütün buharlara verilen tepkiler çok hızlı (3 s) ve tepkiler geri dönüşümlüdür. Geri dönüşüm oranları kloroform, benzen ve toluen için % 90'ın üzerinde bulunmuştur. Etil alkol buharı ise hızlı tepkiye sebep olmasına karşın % 10 seviyelerinde geri dönüşüm oranına sahiptir. Yani ortamdaki uzaklaştırıldığında daha filmin eski haline dönmediği görülmüştür. Bu sonuç film ile etil alkol buharı arasında kalıcı bir etkileşim olduğunu göstermektedir.

Sonuç olarak bor atomu içeren beş farklı organik molekülün LB ince film özellikleri, elektrik özellikleri ve gaz sensör özellikleri incelenmiştir. Bu maddeler ile LB ince filmi üretilebileceği gösterilmiş, elektrik özellikleri aydınlatılmıştır. Ayrıca

bu maddelerle yapılacak bir sensör maddesinin kloroform buharını tespit edebileceği ve etil alkol için tek kullanımlık bir sensör materyali olacağı sonucuna varılmıştır.

Bu tez çalışması sonrasında yapılabilecek çalışmalar sensör araştırmalarının ilerletilmesi yönünde olacaktır. LB filmlerin kloroform sensörü olarak kullanılabilmesi için performansının arttırılması ve ince film ile kloroform buharı arasındaki etkileşim mekanizmasının aydınlatılması yönünde çalışmalar yapılabilir. Borik asit grubunun –OH grubuyla olan etkileşiminin detaylı bir şekilde incelenerek bu etkileşimden faydalanarak birçok alanda sensör çalışması yapılabilir. LB filminin avantajları ve borik asit grubunun etkisiyle bu tür ince filmler de çeşitli sensör gruplarına uyarlanabilir. Öncelikle bu tür moleküllerle üretilecek LB filmlerin çeşitli alkol buharlarına olan tepkileri incelenerek –OH grubu etkileşimi daha detaylı olarak aydınlatılabilir. Bu sayede alkol sensörü olarak geliştirilebilecek LB filmleri üretilebilir. –OH grubu etkileşiminden faydalanarak LB filmleri biyosensör alanındaki araştırmalarda kullanılabilir.

5. KAYNAKLAR

- [1] Recksiedler, C. L., Deore, B. A. and Freund, M. S., “Substitution and Condensation Reactions with Poly(anilineboronic acid): Reactivity and Characterization of Thin Films”, *Langmuir*, 21, 3670-3674, (2005).
- [2] Chen, X. L., Xu, B. H., Xue, J. M., Zhao, Y., Wei, C. C., Sun, J., et al. “Boron-doped zinc oxide thin films for large-area solar cells grown by metal organic chemical vapor deposition”, *Thin Solid Films*, 515, 3753–3759, (2007).
- [3] Lee, J. H., Yi, J. S., Yang, K. J., Park, J. H. and Oh, R. D., “Electrical and optical properties of boron doped CdS thin films prepared by chemical bath deposition”, *Thin Solid Films*, 431–432, 344–348, (2003).
- [4] Qin, S., Wua, Z., Tang, Z., Song, Y., Zeng, F. and Zhao, D., “The sensitivity to SO₂ of the SAW gas sensor with triethanolamine modified with boric acid”, *Sensors and Actuators B*, 66, 240–242, (2000).
- [5] Özer, M., Altındal, A., Ozkaya, A. R., Bulut, M. and Bekaroğlu, Ö., “Synthesis, characterization, and electrical, electrochemical and gas sensing properties of a novel cyclic borazine derivative containing three phthalocyaninato zinc(II) macrocycles”, *Synthetic Metals*, 155, 222–231, (2005).
- [6] Kojima, T., Kumaki, D., Nishida, J., Tokito, S. and Yamashita, Y., “Organic field-effect transistors based on novel organic semiconductors containing diazaboroles”, *Journal of Materials Chemistry*, 21, 6607–6613, (2011).
- [7] Yao, H., Changa, F. and Hu, N., “pH-switchable bioelectrocatalysis based on layer-by-layer films assembled through specific boronic acid-diol recognition”, *Electrochimica Acta*, 55, 9185–9192, (2010).
- [8] Deore, B. A., Yu, I., Woodmass, J. and Freund, M. S., “Conducting Poly(anilineboronic acid) Nanostructures: Controlled Synthesis and Characterization”, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 209, 1094–1105, (2008).
- [9] Liu, S., Bakovic, L. and Chen, A., “Specific binding of glycoproteins with poly(aniline boronic acid) thin film”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 591, 210–216, (2006).

- [10] Yakuphanoglu, F., Şenkal, B. F., “Electrical Conductivity and Optical Properties of Poly(3-thiophene boronic acid) Organic Semiconductor”, *Polymer Engineering and Science*, 49, 722–726, (2009).
- [11] Iwami, Y., Yokozawa, T., Takayoshi, W. and Kanekiyo, Y., “Multicolor saccharide-sensing chips based on boronic acid-containing thin films showing stepwise release and binding of dyes”, *Talanta*, 85, 829–833, (2011).
- [12] DiCesare, N., Pinto, M. R., Schanze, K. S. and Lakowicz, J. R., “Saccharide Detection Based on the Amplified Fluorescence Quenching of a Water-Soluble Poly(phenylene ethynylene) by a Boronic Acid Functionalized Benzyl Viologen Derivative”, *Langmuir*, 18, 7785-7787, (2002).
- [13] Amram, Y. B., Riskin, M. and Willner, I., “Selective and enantioselective analysis of mono- and disaccharides using surface plasmon resonance spectroscopy and imprinted boronic acid-functionalized Au nanoparticle composites”, *Analyst*, 135, 2952–2959, (2010).
- [14] Granot, E., Vered, R. T., Lioubashevski, O. and Willner, I., “Stereoselective and Enantioselective Electrochemical Sensing of Monosaccharides Using Imprinted Boronic Acid-Functionalized Polyphenol Films”, *Advanced Functional Materials*, 18, 478–484, (2008).
- [15] Worsley, G. J., Tourniaire, G. A., Medlock, K. E. S., Sartain, F. K., Harmer, H. E., Thatcher, M., et al. “Continuous Blood Glucose Monitoring with a Thin-Film Optical Sensor”, *Clinical Chemistry*, 53:10, 1820–1826, (2007).
- [16] Song, S. Y. and Yoon, H. C., “Boronic acid-modified thin film interface for specific binding of glycated hemoglobin (HbA_{1c}) and electrochemical biosensing”, *Sensors and Actuators B*, 140, 233–239, (2009).
- [17] Zayats, M., Katz, E. and Willner, I., “Electrical Contacting of Flavoenzymes and NAD(P)⁺-Dependent Enzymes by Reconstitution and Affinity Interactions on Phenylboronic Acid Monolayers Associated with Au-Electrodes”, *Journal of American Chemical Society*, 124, 14724-14735, (2002).
- [18] Zayats, M., Katz, E. and Willner, I., “Electrical Contacting of Glucose Oxidase by Surface-Reconstitution of the Apo-Protein on a Relay-Boronic Acid-FAD Cofactor Monolayer”, *Journal of American Chemical Society*, 124, 2120-2121, (2002).

- [19] Ludwig, R., Shiomi, Y. and Shinka, S., “Saccharide recognition by amphiphilic diboronic acids at the air-water interface and the relationship between selectivity and stoichiometry”, *Langmuir*, 10, 3195-3200, (1994).
- [20] Miyahara, T. and Kurihara, K., “Electroconductive Langmuir-Blodgett Films Containing a Carotenoid Amphiphile for Sugar Recognition”, *Journal of American Chemical Society*, 126, 5684-5685, (2004).
- [21] Pietraszkiewicz, M., Prus, P. and Pietraszkiewicz, O., “Synthesis of novel, boron-containing cavitands derived from calix[4]resorcinarenes and their molecular recognition of biologically important polyols in Langmuir films”, *Tetrahedron*, 60, 10747–10752, (2004).
- [22] Nabok, A., “*Organic and inorganic nanostructures*”, London: Artech house, (2005).
- [23] Chen, S., “Langmuir-Blodgett fabrication of two dimensional robust cross-linked nanoparticle assemblies”, *Langmuir*, 17, 2878-2884, (2001).
- [24] Petty M. C., *Film deposition, Langmuir-Blodgett films*. Cambridge: Cambridge University Pres, (1996)
- [25] Jones, R., Tredgold, R. H. and Hodge, P., “Langmuir-Blodgett films of simple esterified porphyrins”, *Thin Solid Films*, 99, 25-32, (1983).
- [26] Liang, B., Yuan, U. C., Wei, Y., Zhang, Y., Jiang, D., Zhang, S. et al. “Synthesis of soluble rare-earth metal bisphthalocyanines and their Langmuir–Blodgett films for gas sensibility”, *Synthetic Metals*, 88, 219–223, (1997).
- [27] Tsibouklis, J., Cresswell, J. P., Kalita, N., Pearson, C., Maddaford, P. J., Ancelin, H., et al. “Functionalised diarylalkynes: a new class of Langmuir-Blodgett film materials for nonlinear optics”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 22, 1608-1612, (1989).
- [28] Miettinen, K., Vuorimaa, E., Cattaneo, S., Efimov, A., Lemmetyinen, H. and Kauranen, M., “Effect of the deposition type on the structure of terthiophene-vinylbenzoate Langmuir–Blodgett films”, *Thin Solid Films*, 516, 7764–7769, (2008).
- [29] Nishikata, Y., Kakimoto, M. A., Morikawa, A. and Imai, Y., “Preparation and characterization of poly(amide-imide) multilayer films”, *Thin Solid Films*, 160, 15-20, (1988).
- [30] Gao, Y., Tang, Z., Watkins, E., Majewski, J. and Wang, H. L., “Synthesis and Characterization of Amphiphilic Fullerenes and Their Langmuir-Blodgett Films”, *Langmuir*, 21, 1416-1423, (2005).

- [31] Vázquez, P. G., Saavedra, O. G. M., Pelzl, G., Bañuelos, G. and Castro, M. P. C., “Incorporation in Langmuir and Langmuir–Blodgett films of symmetric fluorine substituted bent-core liquid crystals: Morphological and optical properties”, *Thin Solid Films*, 517, 1770–1777, (2009).
- [32] Martin, A. S. and Sambles, J. R., “Electrical manifestation of dielectric non-centrosymmetry using Langmuir - Blodgett multilayers of co -tricosenoic acid”, *Thin Solid Films*, 260, 222-226, (1995).
- [33] Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü, “Bor elementi [online]”, (13 Ağustos 2011), <http://www.boren.gov.tr/>, (2011)
- [34] Buluttekin, M. B., “Bor madeni ekonomisi: Türkiye'nin dünya bor piyasasındaki yeri”, 2. *Ulusal İktisat Kongresi DEÜ İİBF İktisat Bölümü*. İzmir–Türkiye, 1-31, (2008).
- [35] Yerel, S., Özbay, N. ve Gence, N., “Bor Madeni ve Önemi” *Soma MYO Teknik Bilimler Dergisi*, 3, 1, (2005).
- [36] Vengosh, A., Helvacı C. and Karamanderesi İ. H., “Geochemical constraints for the origin of thermal waters from western Turkey”, *Applied Geochemistry*, 17 (3), 163-183, (2002).
- [37] Miçillioğlu, S., “Lactuca sativa bitkisi kullanılarak bor konsantrasyonu yüksek suların arıtılabilirliğinin araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana, 7-11, (2010).
- [38] Demirel, M., “Cam elyafı takviyeli poliester kompozitlere yanmazlık özelliği kazandırılması”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 5-56, (2007).
- [39] Demir, C., “Bor minerallerinin enerji kaynağı olarak değerlendirilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, 34-39. (2006).
- [40] Durak, E., “Borik asitin katkı maddesi olarak yağlama yağında kullanılmasının araştırılması”, *BAÜ Fen Bilimleri Enstitü Dergisi*, 121-129, (2003).
- [41] Tüzün, Ö., “Metal-yalıtkan-yarıiletken yapıdaki gözenekli silisyum güneş pillerinin elektriksel karakteristikleri”, Yüksek Lisans Tezi, *Muğla Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Muğla, 5-65, (2005).
- [42] Şahin, A., “Yakıt hücrelerinde kullanılmak üzere yüksek sıcaklığa dayanıklı kompozit membran sentezi”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 4-61, (2007).

- [43] Demirci, A., “Borik asit katkılı sülfolanmış polisitren membranının polimer elektrolit yakıt hücresinde elektrolit olarak kullanılabilirliği”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 4-49, (2006).
- [44] Sexton, K., Adgate, J. L., Ramachandran, G., Pratt, G., Mongin, S., Stock, T., et al. “Comparison of personal, indoor, and Outdoor exposures to hazardous air Pollutants in three urban Communities”, *Environmental Science and Technology*, 38, 423-430, (2004).
- [45] Capan, R., Özbek, Z., Göktas, H., Sen, S., Ince, F. G., Özel, M. E., et al. “Characterization of Langmuir–Blodgett films of a calix[8]arene and sensing properties towards volatile organic vapors”, *Sensors and Actuators B*, 148, 358–365, (2010).
- [46] Take, M., Ohnisi, M., Nagano, K., Yamamoto, S. and Fukushima, S., “Design and performance of a system for blood collection of rats under whole-body inhalation exposure”, *The Journal of Toxicological Sciences*, 34 (2), 221-226, (2009).
- [47] Groves, W. A., Grey, A. B. and O’Shaughnessy, P. T., “Surface acoustic wave (SAW) microsensor array for measuring VOCs in drinking water”, *Journal of Environmental Monitoring*, 8, 932–941, (2006).
- [48] Gwi1, C. S., Kim, J. C., Park, C. H., Ahn, W. S., Kim, Y. W. and Choi, J. W., “Volatile Organic Compound Specific Detection by Electrochemical Signals Using a Cell-Based Sensor”, *Journal of Microbiology and Biotechnology*, 18 (1), 145-152, (2008).
- [49] <http://en.wikipedia.org/>
- [50] Morello-Frosch, R. A., Woodruff, T. J., Axelrad, D. A. and Caldwell, J. C., “Air Toxics and Health Risks in California: The Public Health Implications of Outdoor Concentrations”, *Risk Analysis*, 20 (2), 273-291, (2000).
- [51] Schlink, U., Thiem, A., Kohajda, T., Richter, M. and Strebel, K., “Quantile regression of indoor air concentrations of volatile organic compounds (VOC)”, *Science of the Total Environment*, 408, 3840–3851, (2010).
- [52] <http://www.atsdr.cdc.gov/toxpro2.html>
- [53] Malherbe, L. and Mandin, C., “VOC emissions during outdoor ship painting and health-risk assessment”, *Atmospheric Environment*, 41, 6322–6330, (2007).
- [54] Elosua, C., Bariain, C., Luquin, A., Laguna, M. and Matias, I. R., “Optimization of single mode fibre sensors to detect organic vapours”, *Sensors and Actuators B*, 157, 388– 394, (2011).

- [55] Brook, R. A., Dooling, C. M., Jones, L. T. and Richardson, T. H., “Mixed monolayer LB films of EHO and calix[8]arene”, *Materials Science and Engineering*, C 22, 427-432, (2002).
- [56] Bussetti, G., Violante, A., Yivlialin, R., Cirilli, S., Bonanni, B., Chiaradia, P., et al. “Site-Sensitive Gas Sensing and Analyte Discrimination in Langmuir-Blodgett Porphyrin Films”, *Journal of Physical Chemistry C*, 115, 8189–8194, (2011).
- [57] Dunbar, A., Richardson, T. H., McNaughton, A. J., Barford, W., Hutchinson, J. and Hunter, C. A., “Understanding the interactions of porphyrin LB films with NO₂”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 284–285, 339–344, (2006).
- [58] Richardson, T. H., Dooling, C. M., Worsfold, O., Jones, L. T., Kato, K., Shinbo, K., et al. “Taking advantage of optical and electrical properties of organic molecules for gas sensing applications”, *Thin Solid Films*, 393, 259-266, (2001).
- [59] Zan, H. W., Li, C. H., Yeh, C. C., Dai, M. Z., Meng, H. F. and Tsai, C. C., “Room-temperature-operated sensitive hybrid gas sensor based on amorphous indium gallium zinc oxide thin-film transistors”, *Applied Physics Letters*, 98, 253503, (2011).
- [60] Jiang, B. P., Guo, D. S. and Liu, Y., “Reversible and Selective Sensing of Aniline Vapor by Perylene-Bridged Bis(cyclodextrins) Assembly”, *Journal of Organic Chemistry*, 76, 6101–6107, (2011).
- [61] Paskea, A. C., Earl, L. D. and O’Donnell, J. L., “Interfacially polymerized metalloporphyrin thin films for colorimetric sensing of organic vapors”, *Sensors and Actuators B*, 155, 687–691, (2011).
- [62] Kılınç, N., Atilla, D., Gürek, A. G., Öztürk, Z. Z. and Ahsen, V., “Volatile organic compounds sensing properties of tetrakis(alkylthio)-substituted lutetium(III) bisphthalocyanines thin films”, *Talanta*, 80, 263–268, (2009).
- [63] Çapan, R., Evyapan, M., Namlı, H., Turhan, O. and Stanciu, G. A., “Characterization of a Novel 1,3-Bis(p-iminobenzoic acid)indane Langmuir-Blodgett Film for Organic Vapor Sensing”, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 5, 1108-1112, (2005).
- [64] Evyapan, M., “Organik Gaz Sensör Maddelerinin Langmuir-Blodgett (LB) İnce Film Tekniği İle İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Balıkesir, 3-140, (2005).

- [65] Su, P. G. and Shiu, C. C., “Flexible H₂ sensor fabricated by layer-by-layer self-assembly of thin films of polypyrrole and modified in situ with Pt nanoparticles”, *Sensors and Actuators B*, 157, 275–281, (2011).
- [66] Baldini, L., Melegari, M., Bagnacani, V., Casnati, A., Dalcanale, E., Sansone, F., et al. “CO₂ Capture by Multivalent Amino-Functionalized Calix[4]arenes: Self-Assembly, Absorption, and QCM Detection Studies”, *Journal of Organic Chemistry*, 76, 3720–3732, (2011).
- [67] Wang, B., Zuo, X., Wu, Y., Chen, Z., He, C. and Duan, W., “Comparative gas sensing in copper porphyrin and copper phthalocyanine spin-coating films”, *Sensors and Actuators B*, 152, 191–195, (2011).
- [68] Kirchnera, P., Li, B., Spelthahn, H., Henkel, H., Schneider, A., Friedrich, P., Kolstad, J., et al. “Thin-film calorimetric H₂O₂ gas sensor for the validation of germicidal effectivity in aseptic filling processes”, *Sensors and Actuators B*, 154, 257–263, (2011).
- [69] Agırtas, M. S., Altındal, A., Salih, B., Saydam, S. and Bekaroglu, O., “Synthesis, characterization, and electrochemical and electrical properties of novel mono and ball-type metallophthalocyanines with four 9,9-bis(4-hydroxyphenyl)fluorene”, *Dalton Trans.*, 40, 3315–3324, (2011).
- [70] Xie, D., Jiang, Y., Pan, W., Li, D., Wu, Z. and Li, Y., “Fabrication and characterization of polyaniline-ased gas sensor by ultra-thin film technology”, *Sensors and Actuators B*, 81, 158-164, (2002).
- [71] Lingge, X., Xiao, H., Yee, T.L. and Subramanian, V. S., “Organic vapor adsorption behavior of poly(3-butoxythiophene) LB films on quartz crystal microbalance”, *Thin Solid Films*, 417, 90-94, (2002).
- [72] Kang, K. H., Kim, J. M., Kim, D. K., Jung, S. B., Chang, J. S. and Kwon Y. S., “Effect of pH on the properties of paltimic acid LB films for gas sensors”, *Sensors and Actuators B*, 77, 293-296, (2001).
- [73] G.Sauerbrey, *Z. Phys.* 155, 206 (1959).
- [74] Gültekin, A., “Sentetik Reseptörlere Dayalı Nano Algılama Sistemleri”, Doktora Tezi. *Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Edirne, 32-34, (2009).
- [75] Pál, E., Hornok, V., Sebok, D., Majzik, A. and Dékány, I., “Optical and structural properties of protein/gold hybrid bio-nanofilms prepared by layer-by-layer method”, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 79, 276–283, (2010).

- [76] Ying, Z., Jiang, Y., Du, X., Xie, G. and Yang, Y., “A Study of PVDF Langmuir-Blodgett Thin Film Using Quartz Crystal Microbalance”, *Journal of Applied Polymer Science*, 106, 1024–1027, (2007).
- [77] Cao, Z., Guo, J., Fan, X., Xu, J., Fan, Z. and Du, B., “Detection of heavy metal ions in aqueous solution by P(MBTVBC-co-VIM)-coated QCM sensor”, *Sensors and Actuators B*, 157, 34–41, (2011).
- [78] Khot, L. R., Panigrahi, S. and Lin, D., “Development and evaluation of piezoelectric-polymer thin film sensors for low concentration detection of volatile organic compounds related to food safety applications”, *Sensors and Actuators B*, 153, 1–10, (2011).
- [79] Erdik, E., “*Organik kimyada spektroskopik yöntemler*”. Ankara: Baran Ofset, (1998).
- [80] Advincula, R. C., Fells, E. and Park, M., “Molecularly Ordered Low Molecular Weight Azobenzene Dyes and Polycation Alternate Multilayer Films: Aggregation, Layer Order, and Photoalignment”, *Chem. Mater.*, 13, 2870–2878, (2001).
- [81] Chiarelli, P. A., Liu, D. G., Watkins, E. B., Trouw, F. R., Majewski, J., Casson, J. L., et al. “Molecular order in Langmuir–Blodgett assembled films of an azobenzene amphiphile”, *Thin Solid Films*, 517, 4638–4643, (2009).
- [82] Acıkbaz, Y., Evyapan, M., Ceyhan, T., Capan, R. and Bekaroglu, Ö., “Characterization and organic vapor sensing properties of Langmuir–Blodgett film using a new three oxygen-linked phthalocyanine incorporating lutetium”, *Sensors and Actuators B*, 135, 426–429, (2009).
- [83] Wang, W., Liang, L., Johs, A. and Gu, B., “Thin films of uniform hematite nanoparticles: control of surface hydrophobicity and self-assembly”, *J. Mater. Chem.*, 18, 5770–5775, (2008).
- [84] Touzani, R., Vasapollo, G., Scorrano, S., Sole, R. D., Manera, M. G., Rella, R. et al. “New complexes based on tridentate bispyrazole ligand for optical gas sensing”, *Materials Chemistry and Physics*, 126, 375–380, (2011).
- [85] Yu, L. C. C. and Lai, E. P. C., “Polypyrrole film on miniaturized surface plasmon resonance sensor for ochratoxin A detection”, *Synthetic Metals*, 143, 253–258, (2004).

- [86] Erdoğan, M., Çapan, R. and Davis, F., “Swelling behaviour of calixarene film exposed to various organic vapours by surface plasmon resonance technique”, *Sensors and Actuators B*, 145, 66–70, (2010).
- [87] Yuan, Y., Ding, L. and Guo, Z., “Numerical investigation for SPR-based optical fiber sensor”, *Sensors and Actuators B*, 157, 240–245, (2011).
- [88] Brolo, A. G., Gordon, R., Leathem, B. and Kavanagh, K. L., “Surface Plasmon Sensor Based on the Enhanced Light Transmission through Arrays of Nanoholes in Gold Films”, *Langmuir*, 20, 4813–4815, (2004).
- [89] Çapan, İ., “Kendiliğinden Yığılma ve Dönel Kaplama Yöntemleri ile Üretilen Organik İnce Filmlerin Gaz Algılayıcı Özelliklerinin Belirlenmesi”, Doktora Tezi, *Balikesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Balıkesir, 2-60, (2008).
- [90] Wei, C., Zhou, H. and Zhou, J., “Ultrasensitively sensing acephate using molecular imprinting techniques on a surface plasmon resonance sensor”, *Talanta*, 83, 1422–1427, (2011).
- [91] Banerji, S., Peng, W., Kim, Y. C., Menegazzo, N. and Booksh, K. S., “Evaluation of polymer coatings for ammonia vapor sensing with surface plasmon resonance spectroscopy”, *Sensors and Actuators B*, 147, 255–262, (2010).
- [92] Pignataro, B., Conoci, S., Vali, L., Rella, R. and Marletta, G., “Structural study of meso-octaethylcalix[4]pyrrole Langmuir–Blodgett films used as gas sensors”, *Materials Science and Engineering C*, 19, 27–31, (2002).
- [93] Venet, C., Pearson, C., Jombert, A. S., Mabrook, M. F., Zeze, D. A. and Petty, M. C., “The morphology and electrical conductivity of single-wall carbon nanotube thin films prepared by the Langmuir–Blodgett technique”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 354, 113–117, (2010).
- [94] Suehiro, J., Imakiire, H., Hidaka, S., Ding, W., Zhou, G., Imasaka, K., et al. “Schottky-type response of carbon nanotube NO₂ gas sensor fabricated onto aluminum electrodes by dielectrophoresis”, *Sensors and Actuators B*, 114, 943–949, (2006).
- [95] Li, H., Yao, Z., Liu, D., Tan, G. and Yu, X., “Study on a novel mixed Langmuir-Blodgett film based on a new asymmetrical tetrathiafulvalene/arachidic acid mixture”, *Synthetic Metals*, 92, 265–268, (1998).
- [96] Çapan, R., Ray, A. K. and Hassan, A. K., “Electrical characterisation of stearic acid/eicosylamine alternate layer Langmuir–Blodgett films incorporating CdS nanoparticles”, *Thin Solid Films*, 515, 3956–3961, (2007).

- [97] Uzunoğlu, T. “II-VI Yarıiletken Nanoparçacık İçeren Organik Langmuir-Blodgett İnce Filmlerin Özelliklerinin İncelenmesi”, Doktora Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, (2008).
- [98] 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).
- [99] Geddes, N. J., Sambles, J. R., Parker, W. G., Couch, N. R. and Jarvis, D. J., “Electrical characterisation of M/I/M structures incorporating thin layers of 22-tricosenoic acid deposited on noble metal base electrodes”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 23, 95-102, (1990).
- [100] Rendu, P. L., Nguyen, T. P., Gaudin, O. and Tran, V. H., “Electrical properties of phenylene vinylene oligomer thin films”, *Synthetic Metals*, 76, 187-190, (1996).
- [101] Gould, R. D. and Shafai, T. S., “Conduction in lead phthalocyanine films with aluminium electrodes”, *Thin Solid Films*, 373, 89-93, (2000).
- [102] Yakuphanoglu, F., Tugluoglu, N. and Karadeniz, S., “Space charge-limited conduction in Ag/p-Si Schottky diode”, *Physica B*, 392, 188–191, (2007).
- [103] Capan, R. and Davis, F., “Electrical properties of a calix[4]acid/amine Langmuir–Blodgett thin film”, *Materials Chemistry and Physics*, 125, 883–886, (2011).
- [104] Uzunoglu, T., Capan, R. and Sarı, H., “Influence of Cd²⁺ ions on electrical properties of stearic acid Langmuir–Blodgett films”, *Materials Chemistry and Physics*, 117, 281–283, (2009).
- [105] Gould, R. D. and Ismail, B. B., “Poole-Frenkel conductivity in evaporated CdTe thin films doped with PbCl₂”, *Vacuum*, 50, 99-101, (1998).
- [106] 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})O₃ thin films grown by the soft chemical method”, *Journal of Solid State Chemistry*, 179, 2972–2976, (2006).
- [107] Çapan, R., “Pyroelectric and dielectric characterisation of alternate layer Langmuir–Blodgett films incorporating ions”, *Materials Letters*, 61, 1231–1234, (2007).
- [108] Anderson, J. C. and Namlı, H., “Ambient Temperature Unsymmetrical Biaryl Synthesis Using Suzuki Methodology”, *Synlett*, 7, 765-766, (1995).

- [109] Anderson, J. C., Namli, H. and Roberts, C. A., “Investigations into Ambient Temperature Biaryl Coupling Reactions”, *Tetrahedron*, 53, 44, 15123-15134, (1997).
- [110] Basu, J. K. and Sanyal, M. K., “Ordering and growth of Langmuir–Blodgett films: X-ray scattering studies”, *Physics Reports*, 363, 1–84, (2002).
- [111] Martinez-Diaz, M. V., Rey, B., Torres, T., Agricole, B., Mingotaud, C., Cuvillier, N., et al. “Supramolecular organization of subphthalocyanines in Langmuir and Langmuir–Blodgett films”, *Journal of Materials Chemistry*, 9, 1521-1526, (1999).
- [112] Lobato, M. D., Pedrosa, J. M., Hortal, A. R., Haya, B. M., Aguilar, R. L. and Lago, S., “Characterization and Langmuir film properties of asphaltenes extracted from Arabian light crude oil”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 298, 72-79, (2007).
- [113] Park, J. Y., Koenen, N., Forster, M., Ponnappati, R., Scherf, U. and Advincula, R., “Interplay of Vesicle and Lamellae Formation in an Amphiphilic Polyfluorene-b-polythiophene All-Conjugated Diblock Copolymer at the Air-Water Interface”, *Macromolecules*, 41, 6169-6175, (2008).
- [114] Beyerlein, T., Bent, F. and Tieke, B., “Langmuir–Blodgett films of tris(4,4’ diisopropyldibenzylideneacetone)palladium(0): study of the photochemical conversion into catalytically active films”, *Materials Science and Engineering C*, 8–9, 93–97, (1999).
- [115] Zhang, L., Zhang, Y., Tao, H., Sun, X., Guo, Z. and Zhu, L., “Investigation of calixw4xarene–porphyrin and its Palladium(II) and Zinc(II) complexes at air/water interface and in Langmuir–Blodgett film”, *Thin Solid Films*, 413, 224–230, (2002).
- [116] Diaz, M. E. and Cerro, R. L., “On the effect of subphase pH and counterions on transfer ratios and dynamic contact angles during deposition of multiple Langmuir–Blodgett monolayers”, *Thin Solid Films*, 485, 224–229, (2005).
- [117] Schneider, J., Dori, Y., Tirrell, M. and Sharma, R., “Effect of substrate anchoring on the mechanical strength of Langmuir–Blodgett bilayers”, *Thin Solid Films*, 327–329, 772–777, (1998).
- [118] Kim, J., Jaung, J. Y. and Ahn, H., “Tetrapyrazinoindoloporphyrazine Langmuir-Blodgett Films”, *Macromolecular Research*, 16, 367-372, (2008).
- [119] Cha, J., Park, Y., Lee, K. B. and Chang, T., “X-ray Diffraction Study of Cadmium Arachidate/Poly(tert-butyl methacrylate) Alternating Langmuir-Blodgett Film”, *Langmuir*, 15, 1383-1387, (1999).

- [120] Ma, S., Lu, X., Zheng, J., Wang, W. and Zhang, Z., “Structural and optical non-linear characters of hemicyanine derivatives in Langmuir - Blodgett monolayers”, *Thin Solid Films*, 254, 263-267, (1995).
- [121] Chen, Y., Zhao, S., Li, X. and Jiang, J., “Tuning the arrangement of mono-crown ether-substituted phthalocyanines in Langmuir–Blodgett films by the length of alkyl chains and the cation in subphase”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 289, 200–205, (2005).
- [122] Wu, W., Wang, H. and Ozaki, Y., “Effective length of the alkyl chain and thermal behaviors of Langmuir–Blodgett films of octadecylammonium laurate, octadecylammonium octadecanoate and octadecylammonium tetracosanoate”, *Vibrational Spectroscopy*, 50, 285–288, (2009).
- [123] Wong, J. E., Bruce, D. W. and Richardson, T. H., “Characterisation of Langmuir–Blodgett assemblies of polyalkoxystilbazole complexes of iridium(I) and a cyclic polysiloxane in pyroelectric devices”, *Synthetic Metals*, 148, 11–14, (2005).
- [124] Evyapan, M., Capan, R., Namlı, H. and Turhan, O., “Fabrication of a novel 1,3-bis(*p*-hydrazonobenzoic acid) indane Langmuir–Blodgett film and organic vapor sensing properties”, *Sensors and Actuators B*, 128, 622–627, (2008).
- [125] Pera, G., Cea, P., Ballesteros, L. M., Oriol, L., López, M. C. and Royo, F. M., “Preparation and characterization of Langmuir and Langmuir–Blodgett films from a pyridine-terminated stilbene”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 367, 121–128, (2010).
- [126] Deore, B. A. and Freund, M. S., “Self-Doped Polyaniline Nanoparticle Dispersions Based on Boronic Acid-Phosphate Complexation”, *Macromolecules*, 42, 164–168, (2009).
- [127] Kang, S. T. and Ahn, H., “Dicyanopyrazine-linked porphyrin Langmuir–Blodgett films”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 320, 548-554, (2008).
- [128] Shin, D. M., Park, M. K. and Lim, S. T., “Characterization of Langmuir–Blodgett films of *N,N*-dioctadecyl-*p*-nitrophenylaniline mixed with arachidic acid”, *Thin Solid Films*, 327–329, 607–611, (1998).
- [129] Park, H., Youm, S. G., Jeon, M., Park, S. Y. and Sohn, D., “Molecular J-aggregation for the Langmuir–Blodgett film of a novel tripodal dye”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 366, 34–37, (2010).

- [130] Silva, J. R., Souzaa, N. C., Fernandes, V. C., Mello, P. H. and Oliveira, O. N., “Langmuir–Blodgett films of diazobenzene molecules”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 327, 31-35, (2008).
- [131] Wilde, J. N., Nagel, J. and Petty, M. C., “Optical sensing of aromatic hydrocarbons using Langmuir–Blodgett films of a Schiff base co-ordination polymer”, *Thin Solid Films*, 327–329, 726–729, (1998).
- [132] Nabok, A. V., Hassan, A. K., Ray, A. K., Omar, O. and Kalchenko, V. I., “Study of adsorption of some organic molecules in calix[4]resorcinolarene LB films by surface plasmon resonance”, *Sensors and Actuators B*, 45, 115–121, (1997).
- [133] Lee, M., Kim, T., Kim, K., Kim, J., Choi, M. S., Choi, H., et al. “Formation of a self-assembled phenylboronic acid monolayer and its application toward developing a surface plasmon resonance-based monosaccharide sensor”, *Analytical Biochemistry*, 310, 163–170, (2002).
- [134] Hassan, A. K., Nabok, A. V., Ray, A. K., Lucke, A., Smith, K., Stirling, C. J. M., et al. “Thin films of calix-4-resorcinarene deposited by spin coating and Langmuir–Blodgett techniques: determination of film parameters by surface plasmon resonance”, *Materials Science and Engineering C*, 8–9, 251–255, (1999).
- [135] Liang, H., Miranto, H., Granqvist, N., Sadowski, J. W., Viitala, T., Wang, B., et al. “Surface plasmon resonance instrument as a refractometer for liquids and ultrathin films”, *Sensors and Actuators B*, 149, 212–220, (2010).
- [136] Özbek, Z., Capan, R., Göktas, H., Sen, S., Ince, F. G., Özel, M. E. et al. “Optical parameters of calix[4]arene films and their response to volatile organic vapors”, *Sensors and Actuators B*, 158, 235–240, (2011).
- [137] Nabok, A. V., Hassan, A. K. and Ray, A. K., “Optical and electrical characterisation of polyelectrolyte self-assembled thin films”, *Materials Science and Engineering C*, 8–9, 505–508, (1999).
- [138] Andreu, R., Garin, J., Orduna, J., Ashwell, G. J., Amiri, M. A. and Hamilton, R., “(E)-4-[2-(bis(octadecylsulfanyl)tetrathiafulvalenyl)ethenyl]-1-methylpyridinium iodide: synthesis and characterisation of its Langmuir–Blodgett films”, *Thin Solid Films*, 408, 236–239, (2002).
- [139] Tedeschi, C., Fontana, M. P., Pieroni, O., Deic, L., Wilde, J., Pearson, C., et al. “Deposition and characterisation of Langmuir-Blodgett films of an azo-modified polypeptide:azobenzene-containing poly-L-lysine”, *Thin Solid Films*, 335, 197-202,(1998).

- [140] Capan, R., Alp, İ., Richardson, T. H. and Davis, F., “Piezoelectric figure of merit for a calix (4) acid/amine alternate layer Langmuir–Blodgett film”, *Materials Letters*, 59, 1945–1948, (2005).
- [141] Choi, K. H., Jung, J. C., Kim, H. S., Sohn, B. H. and Zin, W. C., “Synthesis and characterization of new alkali-soluble polyimides and preparation of alternating multilayer nano-films therefrom”, *Moonhor Reea Polymer*, 45, 1517–1524, (2004).
- [142] Capan, R., Richardson, T. H. and Lacey, D., “Piezoelectric figure of merit for a heterogeneous alternate layer Langmuir–Blodgett film system”, *Thin Solid Films*, 415, 236–241, (2002).
- [143] Capan, R., Richardson, T. H. and Tsibouklis, J., “A study of piezoelectric and dielectric properties of alternate layer fluorodeconoylmonoisocitrate Langmuir–Blodgett films”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 198–200, 835–841, (2002).
- [144] Kim, T. W., Lee, H. S., Byun, D. H. and Kang, D. Y., “Electrical properties of C22-quinolinium(TCNQ) and polyamic acid alkylamine salts Langmuir-Blodgett Films”, *Thin Solid Films*, 331, 8-14, (1998).
- [145] Çapan, R., Açıkbaş, Y. and Evyapan, M., “A study of Langmuir–Blodgett thin film for organic vapor detection”, *Materials Letters*, 61, 417–420, (2007).
- [146] Acıkbaş, Y., Evyapan, M., Ceyhan, T., Capan, R. and Bekaroglu, O., “Characterisation of Langmuir–Blodgett films of new multinuclear copper and zinc phthalocyanines and their sensing properties to volatile organic vapours”, *Sensors and Actuators B*, 123, 1017–1024, (2007).
- [147] Evyapan, M., Çapan, R., Namlı, H., Turhan, O. and Stanciu, G. A., “Formation of Langmuir–Blodgett thin film of a novel N-dodecylphthalimide”, *Materials Letters*, 60, 2371–2374, (2006).
- [148] Basova, T., Kol'tsov, E., Ray, A. K., Hassan, A. K., Gurek, A. G. and Ahsen, V., “Liquid crystalline phthalocyanine spun films for organic vapour sensing”, *Sensors and Actuators B*, 113, 127–134, (2006).