

ANKARA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

II-VI YARIİLETKEN NANOPARÇACIK İÇEREN ORGANİK LANGMUIR-  
BLODGETT İNCE FİLMLEİN ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Tayfun UZUNOĞLU

FİZİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ANKARA

2008

Her hakkı saklıdır

## **TEZ ONAYI**

Tayfun UZUNOĞLU tarafından hazırlanan “II-VI Yarıiletken Nanoparçacık İçeren Organik Langmuir-Blodgett İnce Filmlerin Özelliklerinin İncelenmesi” adlı tez çalışması 19/02/2008 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı’nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

**Danışman** : Yrd. Doç. Dr. Hüseyin SARI

**Eş Danışman** : Prof. Dr. Rıfat ÇAPAN, Balıkesir Üniversitesi

### **Jüri Üyeleri:**

**Başkan:** Prof. Dr. Necmi SERİN, Ankara Üniversitesi

**Üye** : Yrd. Doç. Dr. Hüseyin SARI, Ankara Üniversitesi

**Üye** : Prof. Dr. Bayram KATIRCIOĞLU, Orta Doğu Teknik Üniversitesi

**Üye** : Prof. Dr. Çelik TARIMCI, Ankara Üniversitesi

**Üye** : Doç. Dr. Şadan ÖZCAN, Hacettepe Üniversitesi

**Yukarıdaki sonucu onaylarım.**

**Prof.Dr.Ülkü MEHMETOĞLU**

**Enstitü Müdürü**

## ÖZET

Doktora Tezi

### II-VI YARIİLETKEN NANOPARÇACIK İÇEREN ORGANİK LANGMUIR- BLODGETT İNCE FİMLERİN ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Tayfun UZUNOĞLU

Ankara Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışmanlar: Yrd. Doç. Dr. Hüseyin SARI

Eş Danışman: Prof. Dr. Rıfat ÇAPAN

Kimyasal formülü  $C_{23}H_{16}N_2O_4$  olan 1,3-bis-(*p*-iminobenzoik asit) indan maddesi Langmuir-Blodgett (LB) ince film tekniği ile saf ve  $Zn^{+2}$  katkılı olarak cam ve alüminyum kaplanmış cam yüzeyler üzerinde farklı katmanlarda büyütüldü.  $Zn^{+2}$  katkılanmış filmler  $H_2S$  gazına maruz bırakılarak tabakalar arasında ZnS yarıiletken nanoparçacıklar oluşturuldu. LB filmler kuartz kristal mikrobals sistemi, UV-görünür spektrofotometre ve elektriksel ölçüm sistemleri kullanılarak karakterize edildi. Metal kaplı cam alttaşlar üzerinde büyütülen LB filmlere metal üst elektrot kaplanarak metal/LB film/metal yapı oluşturularak filmlerin elektrik özellikleri I-V, C-F ölçümleri yardımıyla incelendi. Elektriksel ölçümlerden film içinde oluşturulan ZnS nanoparçacıklarının LB film yapısında ve elektrik özelliklerinde değişime neden olduğu gözlemlendi. ZnS nanoparçacıklardan kaynaklanan boyut kuantumlanması sebebi ile soğurma spektrumunda mavi bölgeye kayma olduğu gözlemlendi.

**2008, 88 sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** Langmuir-Blodgett ince filmler, 1,3-bis-(*p*-iminobenzoik asit) indan, kuartz kristal mikrobals, ZnS yarıiletken nanoparçacıklar.

## ABSTRACT

Ph. D. Thesis

### INVESTIGATION OF THE PROPERTIES OF ORGANIC LB THIN FILMS CONSISTING SEMICONDUCTING II-VI GROUP NANOPARTICLES

Tayfun UZUNOĞLU

Ankara University Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Physics Engineering

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Hüseyin SARI

Co Supervisor: Prof. Dr. Rifat ÇAPAN

Organic material which has a  $C_{23}H_{16}N_2O_4$  chemical formula (1,3-bis-(*p*-iminobenzoic acid) indane) was grown on glass substrates and metal coated glass substrates with and without  $Zn^{+2}$  ions at different layers by Langmuir-Blodgett (LB) thin film technique. ZnS nanoparticles have been formed in layers by exposing  $Zn^{2+}$  doped multilayered Langmuir-Blodgett (LB) film to  $H_2S$  gas after the growth. The LB films are characterized using quartz crystal microbalance technique, UV-vis spectrofotometer and electrical measurements. Upper electrodes were fabricated on the LB films grown on metal coated glass substrates in the form of a metal/LB film/metal structure to investigate the electrical properties of the films by I-V and C-F measurements. It was observed that formation of the ZnS nanoparticles causes change of LB films structure as well as electrical properties. It was also observed that quantum size effect due to the formation of ZnS nanoparticles causes blue shift in absorption spectrum of the films.

**2008, 88 pages**

**Key Words:** Langmuir-Blodgett thin films, 1,3-bis-(*p*-iminobenzoic acid) indane, quartz crystal microbalance, ZnS semiconductor nanoparticles.

## TEŞEKKÜR

Çalışmalarımı yönlendiren, araştırmalarımın her aşamasında bilgi, öneri ve yardımlarını esirgemeyerek akademik bilgi ve fikirleriyle yetişmeme ve gelişmeme katkıda bulunan danışman hocalarım sayın Yrd. Doç. Dr. Hüseyin SARI ve Prof. Dr. Rıfat ÇAPAN'a, çalışmalarım süresince bilgi ve tecrübeleri ile gelişmeme büyük katkı sağlayan sayın Prof. Dr. Tülay SERİN ve Prof. Dr. Çelik TARIMCI'ya, bilimsel çalışmalarım süresince pratik çözümler ile çalışmalarımı yapabileceğimi öğrendiğim sayın Prof. Dr. Necmi SERİN'e, bu çalışma sırasında önemli katkılarda bulunan ve yönlendiren Prof. Dr. Bayram KATIRCIOĞLU'na, çalışmalarımda kullandığım organik molekülü sentezleyen sayın Doç. Dr. Hilmi NAMLI ve Arş. Grv. Onur TURHAN'a, Balıkesir Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, LB İnce Film Araştırma Laboratuvarı ve Ankara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Fizik Mühendisliği Bölümü, Yarıiletken Fiziği Araştırma Laboratuvarı'nda (YFAL) çalışma olanağı sunan değerli hocalarıma, laboratuvar çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen arkadaşlarım Arş. Grv. Osman PAKMA'ya, ve Arş. Grv. Murat EVYAPAN'a, Arş. Grv. Sibel UZUN'a ve laboratuvarlarda beraber çalıştığım bütün arkadaşlarıma, sevgili oda arkadaşlarıma ve çalışmalarım süresince birçok fedakarlık göstererek beni destekleyen aileme en derin duygularıyla teşekkür ederim.

Bu tez çalışması, AU-BAP 2003-07-45-016 numaralı proje kapsamında Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) tarafından desteklenmiştir.

Tayfun UZUNOĞLU

Ankara, Şubat 2008

## İÇİNDEKİLER

<b>ÖZET</b> .....	<b>iii</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>iv</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>v</b>
<b>SİMGELER DİZİNİ</b> .....	<b>ix</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	<b>xi</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	<b>xiv</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
<b>2. DENEYSEL YÖNTEM</b> .....	<b>6</b>
<b>2.1 İnce Film Üretiminde Kullanılan Maddeler</b> .....	<b>6</b>
<b>2.2 Yüzey Geriliminin Ölçülmesi</b> .....	<b>8</b>
<b>2.3 Kontrol Sistemleri</b> .....	<b>10</b>
<b>2.4 Yüzey Basıncı-Alan İzotermi</b> .....	<b>10</b>
<b>2.5 Langmuir-Blodgett Film Üretim Teknikleri</b> .....	<b>12</b>
<b>2.5.1 Tek vagonlu Langmuir-Blodgett teknesi</b> .....	<b>12</b>
<b>2.5.2 Çift vagonlu Langmuir-Blodgett teknesi</b> .....	<b>13</b>
<b>2.6 Deneysel Teknikler</b> .....	<b>14</b>
<b>2.6.1 Yüzey temizliği</b> .....	<b>14</b>
<b>2.6.2 Moleküllerin su yüzeyine serpilmesi</b> .....	<b>14</b>
<b>2.6.3 Langmuir-Blodgett filmlerin transferi</b> .....	<b>15</b>
<b>2.6.4 Çok katlı Langmuir-Blodgett filmleri</b> .....	<b>17</b>
<b>2.6.5 Transfer prensipleri</b> .....	<b>17</b>
<b>2.7 Kuartz Kristal Mikrobalans Yöntemi</b> .....	<b>18</b>
<b>2.8 Kuartz Kristal Mikrobalans Yönteminin Langmuir-Blodgett Film Üretiminde Kullanılması</b> .....	<b>21</b>
<b>2.9 UV-görünür Spektroskopisi</b> .....	<b>22</b>
<b>2.10 Lambert-Beer Yasası</b> .....	<b>23</b>
<b>2.11 UV-görünür Soğurma Spektrumundan Langmuir-Blodgett Film Kalınlığı Hesaplama</b> .....	<b>25</b>
<b>2.12 Boyut Kuantumlanması</b> .....	<b>26</b>
<b>2.13 Vakum Düzenegi</b> .....	<b>27</b>

2.14 Elektriksel Özellikler .....	29
2.14.1 Örnek hazırlama .....	29
2.14.2 Kuantum mekaniksel tünelleme .....	31
2.14.3 Tabakalar arasında direk akım iletimi .....	33
2.14.3.1 Poole-Frenkel modeli .....	34
2.14.3.2 Schottky mekanizması .....	35
2.14.4 Sığa .....	36
2.15 LB Film Üretiminde ve Ölçümlerde Kullanılan Aletler .....	37
3. MATERYAL VE YÖNTEM .....	38
3.1 Organik Langmuir-Blodgett İnce Film Maddesinin Üretimi .....	38
3.2 Çözeltilerin Hazırlanması .....	39
3.3 NIMA 622 Langmuir-Blodgett Teknesinin Temizliği .....	40
3.4 Film Kaplanacak Camların Temizliği .....	41
3.5 Alt ve Üst Elektrotların Büyütülmesi .....	43
3.5.1 Alt elektrot büyütülmesi .....	43
3.5.2 Üst elektrot büyütülmesi .....	45
3.6 Elektriksel Ölçümler İçin Kontak Alınması .....	46
3.7 Zn <sup>+2</sup> Katkılı IBI Film Yapısı İçerisinde ZnS Yarıiletken Nanoparçacıklarının Oluşumu .....	48
4. BULGULAR .....	50
4.1 İzoterm Eğrilerinin Elde Edilmesi .....	50
4.1.1 1,3-bis-( <i>p</i> -iminobenzoik asit) indan molekülüne ait izoterm grafiği .....	50
4.1.2 Zn <sup>+2</sup> katkı 1,3-bis-( <i>p</i> -iminobenzoik asit) indan molekülüne ait izoterm grafiği .....	52
4.2 Kuartz Kristal Mikrobalans Sonuçları .....	53
4.2.1 1,3-bis-( <i>p</i> -iminobenzoik asit) indan molekülünün kuartz kristal üzerine transferi .....	53
4.2.2 1,3-bis-( <i>p</i> -iminobenzoik asit) indan molekülünün kuartz kristal mikrobalans sonucu .....	55
4.2.3 Zn <sup>+2</sup> katkı 1,3-bis-( <i>p</i> -iminobenzoik asit) indan molekülünün kuartz kristal üzerine transferi .....	56
4.2.4 Zn <sup>+2</sup> katkı 1,3-bis-( <i>p</i> -iminobenzoik asit) indan molekülünün	

kuartz kristal mikrobalsans sonucu .....	57
<b>4.3 Optik Özellikler .....</b>	<b>58</b>
4.3.1 Moleküllerin cam yüzeye transferi .....	58
4.3.2 UV-görünür sonuçları .....	61
4.3.2.1 Zn <sup>+2</sup> katkılı 1,3-bis-( <i>p</i> -iminobenzoik asit) indan UV-görünür sonuçları .....	64
4.3.2.2 Vakum sisteminde üst elektrot büyütme işleminin filme etkisi .....	65
<b>4.4 Elektriksel Özellikler .....</b>	<b>66</b>
4.4.1 1,3-bis-( <i>p</i> -iminobenzoik asit) indan molekülünün elektriksel özellikleri .....	66
4.4.2 Sığa-Frekans ölçümleri .....	67
4.4.3 Akım-Gerilim ölçümleri .....	69
4.4.4 ZnS nanoparçacıklarını içeren 1,3-bis-( <i>P</i> -iminobenzoik asit) indan organik molekülünün Langmuir-Blodgett ince filmlerinin elektriksel özellikleri .....	72
4.4.5 Sığa-Frekans ölçümleri .....	73
4.4.6 Akım-Gerilim ölçümleri .....	75
<b>5. SONUÇ VE TARTIŞMA .....</b>	<b>79</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>81</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>86</b>



## SİMGELER DİZİNİ

IBI	1,3-bis-( <i>p</i> -iminobenzoik asit) indan
$\tau$	LB filminin alttaş üzerine transfer oranı
$A_L$	Su yüzeyi üzerindeki moleküllerin işgal ettiği alandaki azalma
$A_S$	Moleküllerin alttaş üzerinde kapladığı alan
$\Delta f$	Frekans değişimi
$f_0$	İlk titreşim frekansı
$\rho_q$	Slab piezoelektrik yoğunluğu
$v_q$	Kuartz içindeki akustik dalganın hızı
$\Delta m$	Her depolanmadaki kütle miktarı
$A$	Elektrot alanı
$N$	Tek tabaka sayısı
$I_0$	Gelen ışımının şiddeti
$I$	Çözeltiden çıkan ışımının şiddeti
$A$	Soğurganlık
$c$	Çözeltinin molar derişimi
$\varepsilon$	Molar soğuruculuk
$T$	Geçirgenlik
$d$	Tek tabaka LB filmin kalınlığı
$A(N)$	N'inci tabakadaki soğurma
$A_0$	Film yokken olan soğurma
$b$	Tabaka sayısı ile soğurma arasındaki doğrusal ilişkinin eğimi
$\alpha$	Soğurma katsayısı
$\sigma$	İletkenlik
$R$	Direnç
$V$	Gerilim
$\sigma_t$	Tünelleme iletkenliği
$e$	Elektron yükü
$m$	Elektronun kütlesi
$h$	Planck sabiti

$t$	Yalıtkan tabakanın kalınlığı
$\phi$	LB film ile metal elektrot arasındaki bariyer yüksekliği
$J$	Tünelleme akım yoğunluğu
$T$	Sıcaklık
$k_B$	Boltzman sabiti
$\epsilon_0$	Boş uzayın elektriksel geçirgenliği
$\epsilon_r$	Dielektrik sabiti
$M^*$	Richardson-Schottky sabiti
$C_{LB}$	LB filmin sığası
$C_{Oksit}$	Oksit tabakasının sığası
$C_T$	Toplam sığası
$E_{(l,n)}$	Elektron ve deşikler için kuantum enerji düzeyi
$m_e^*$	Elektron etkin kütlesi
$m_h^*$	Deşik etkin kütlesi
$\phi_{(l,n)}$	Bessel fonksiyonu kökleri
$n, l$	Açısal ve spin kuantum sayıları
$R$	Nanoparçacıkların boyutu
$E_g$	Bulk yasak bant enerjisi

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1	Moleküllerin etkileşmesinin şematik gösterimi .....	6
Şekil 2.2.a	Amfilik moleküllerin gösterimi, b. Ara yüzeydeki amfilik moleküllerin şekillenimi .....	7
Şekil 2.3	Su-hava ara yüzeyinde yüzen tek tabaka moleküller .....	8
Şekil 2.4	Yüzey basınç ölçümü için Wilhelmy plaka sistemi .....	9
Şekil 2.5	Tek tabaka yüzey basınç kontrol devresi .....	10
Şekil 2.6	İzoterm $\Pi$ -A grafiği .....	11
Şekil 2.7	Tek vagonlu Langmuir-Blodgett teknesi .....	13
Şekil 2.8	Çift vagonlu Langmuir-Blodgett teknesi .....	13
Şekil 2.9	Su yüzeyi üzerindeki moleküllerin katı yüzey üzerine transferi .....	16
Şekil 2.10	Çok katlı Langmuir-Blodgett ince film transfer şekilleri .....	17
Şekil 2.11	Kuartz kristalin görünümü .....	20
Şekil 2.12	Tabaka sayısına karşı frekansın değişimi .....	20
Şekil 2.13	Kuartz kristalin yüzeyinin kaplanması .....	21
Şekil 2.14	Kristal osilatör ölçüm devresi .....	22
Şekil 2.15	Çift ışın demetli UV-görünür spektrometresi .....	23
Şekil 2.16	Değişik tabakalarda saf YbPc <sub>2</sub> LB filmlerinin UV soğurma spektrumu .....	25
Şekil 2.17	Kullanılan vakum sisteminin gösterimi .....	28
Şekil 2.18	LB tabakaların elektriksel özelliklerini araştırmasında kullanılan çeşitli elektrot modelleri .....	30
Şekil 2.19	Kuantum mekaniksel tünellemenin şematik gösterimi .....	31
Şekil 2.20.a	Schottky etkisi, b Poole-Frenkel etkisi .....	34
Şekil 2.21	1/C'nin N'e göre değişimi .....	36
Şekil 3.1	IBI organik molekülünün açık şekli .....	38
Şekil 3.2	NIMA 622 Langmuir-Blodgett teknesi .....	40
Şekil 3.3	Film büyütülecek camların temizlenme işlemi: a. Musluk suyu ile yıkama, b. Saf su ile yıkama, c. Ultrasonik karıştırıcıda saf su ile yıkama, d. Ultrasonik karıştırıcıda etil alkol ile yıkama, e. Ultrasonik karıştırıcıda saf su ile yıkama, f. Ultrasonik karıştırıcıda etil alkol ile yıkama ve kurutma .....	42

Şekil 3.4	Alt elektrot oluşturmak için hazırlanan alttaş ve maske .....	43
Şekil 3.5	Alt elektrot ve üst elektrot kaplama işlemi sırasında örneklerin konulduğu örnek tutucusu .....	44
Şekil 3.6	Alüminyum alt elektrot kaplanan cam .....	44
Şekil 3.7.a	Yarısı alüminyum (Al) kaplı cam üzerine büyütülmüş LB film, b. Üst elektrot büyütülmesinde kullanılan maske .....	45
Şekil 3.8	Vakum düzeneğine üst elektrot üretimi için yerleştirilmiş filmler .....	46
Şekil 3.9	M/LB/M sandviç yapısı .....	46
Şekil 3.10.a	Örneklerden kontak alınması b. Kontak alınan örneğin resmi .....	47
Şekil 3.11.a	Zn <sup>+2</sup> iyonlarının IBI molekülünün karboksil grubu ile etkileşmesi, b. ZnS nanoparçacıklarının film tabakaları arasındaki oluşumu .....	49
Şekil 3.12.a	Z-Tipinde büyütülmüş Zn <sup>+2</sup> katkılı IBI molekülü, b. Zn <sup>+2</sup> katkılı IBI molekülünün H <sub>2</sub> S gazına maruz kalmasından sonra nanoparçacıkların tabakalar arasında oluşumunun şematik gösterimi .....	49
Şekil 4.1	400 µl IBI çözeltisine ait izoterm grafiği .....	51
Şekil 4.2	400 µl Zn <sup>+2</sup> katkılı IBI çözeltisine ait izoterm grafiği .....	52
Şekil 4.3	IBI molekülünün kuartz kristali üzerine transferi .....	54
Şekil 4.4	IBI molekülünün tabaka sayısının frekansa göre değişimi .....	55
Şekil 4.5	Zn <sup>+2</sup> katkılı IBI molekülünün kuartz kristale transferi .....	56
Şekil 4.6	Zn <sup>+2</sup> katkılı IBI molekülün tabaka sayısına göre frekanstaki değişimi .....	57
Şekil 4.7	Çift vagonlu Langmuir-Blodgett teknesinde a) moleküllerin cam yüzeye transferini sağlayan mekanik kısım, b) transfer işlemi gerçekleşirken alanın cam yüzeyinin pozisyonuna göre değişim grafiği .....	60
Şekil 4.8.a	IBI çözeltisinin UV-görünür soğurma spektrumu, b. Y-tipinde büyütülen 5, 11 ve 15 tabaka IBI molekülünün soğurma grafiği .....	62
Şekil 4.9	586 nm dalga boyunda, soğurmanın tabaka sayısına göre değişimi .....	63
Şekil 4.10	15 tabaka Zn <sup>+2</sup> katkılı IBI filmi için H <sub>2</sub> S gazından önce ve sonra UV-görünür spektroskopisi .....	64

Şekil 4.11	11 tabaka IBI filminin üst elektrot büyütülme işleminden önce ve sonraki durumu .....	65
Şekil 4.12	Y-tipi IBI molekülünün Al kaplı cam üzerine büyütülmesi .....	66
Şekil 4.13	11 tabaka IBI molekülü filminin 6 tabakasının yarısı Al kaplı cam üzerine transferi .....	67
Şekil 4.14	Y-tipi IBI filmleri için sığanın frekansa göre değişimi .....	68
Şekil 4.15	Y-tipinde üretilen IBI molekülü için $1/C$ 'nin tabaka sayısına göre değişimi .....	69
Şekil 4.16	5, 11, 15 ve 21 tabaka Y-tipi IBI filmi için akım-gerilim grafiği .....	70
Şekil 4.17	Çeşitli tabakalardaki IBI molekülü için $\ln J$ 'nin $V^{1/2}$ 'ye göre değişimi .....	71
Şekil 4.18	Z-tipi $Zn^{+2}$ katkılı IBI molekülünün Al kaplı cam üzerine büyütülmesi .....	72
Şekil 4.19	5 tabaka $Zn^{+2}$ katkılı IBI molekülünün yarısı Al kaplı cam üzerine transferi .....	73
Şekil 4.20	Z-tipinde üretilen 5, 15 ve 25 tabaka $Zn^{+2}$ katkılı IBI molekülü $H_2S$ 'den önce ve sonra .....	74
Şekil 4.21	Z-tipinde üretilen $Zn^{+2}$ katkılı IBI molekülü için $1/C$ 'nin tabaka sayısına göre $H_2S$ gazından önce ve sonra değişimi .....	75
Şekil 4.22	5, 15 ve 25 tabaka $Zn^{+2}$ katkılı IBI filmi için $H_2S$ gazından önce ve sonra akım-gerilim grafiği .....	76
Şekil 4.23	$Zn^{+2}$ katkılı IBI molekülünün $\ln J$ 'nin $V^{1/2}$ 'ye göre değişimi .....	77

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1	1,3-bis-( <i>p</i> -iminobenzoik asit) indan molekülünün bilgileri .....	39
Çizelge 3.2	IBI çözeltisinin hazırlanması .....	39
Çizelge 3.3	Zn <sup>+2</sup> içeren çözeltilerin hazırlanması .....	40
Çizelge 4.1	Elektriksel özellikleri incelenen film tipi ve tabaka sayıları .....	50
Çizelge 4.2	400 µl IBI çözeltisine ait faz geçişleri .....	51
Çizelge 4.3	400 µl Zn <sup>+2</sup> katkılı IBI çözeltisine ait faz geçişleri .....	53
Çizelge 4.4	Y-tipi IBI filmleri için bariyer yükseklikleri .....	71
Çizelge 4.5	Zn <sup>+2</sup> katkılı IBI molekülün H <sub>2</sub> S gazına maruz kalmasından önce ve sonra bariyer yükseklikleri .....	77

## 1. GİRİŞ

Günümüzde birkaç nanometre kalınlığındaki organik filmler büyük umutların kaynağı olmaktadır. Bunlar elektronik devre elemanları, sensör, dedektör ve görüntü elemanlarında faydalı bileşenler olmuştur. Sentezlenen organik moleküllerin bilinen üretim teknikleri ile birleştirilmesi sonucunda daha küçük mertebelerde arzu edilen yapılar elde edilmiştir. Organik filmlerin katı bir yüzey üzerine depolanması termal buharlaştırma, püskürtme, elektrodepolama, moleküler demet epitaksi (MBE), solusyondan adsorblama, Langmuir-Blodgett (LB) tekniği vb. tekniklerle yapılabilir. LB tekniği tek tabaka kalınlığında film üretimi, transfer edilen yüzey üzerine filmin homojen şekilde dağılımı, farklı yapılarda ve değişik molekülleri içeren tabakalar oluşturularak film üretimi sağlanabilmesi ve değişik yüzeylere transfer edilebilmesinden dolayı avantajlı bir tekniktir. Ayrıca organik malzemelerin kolay sentezlenebilmesi, birçok şekilde grupların eklenip çıkarabilmesi ve maliyetlerinin çok düşük olması diğer tekniklerle karşılaştırıldığında çok büyük üstünlükler sağlamaktadır.

Langmuir veya Langmuir-Blodgett filmlerin tarihi Amerikan devlet adamı Benjamin Franklin'in 1774 yılında İngiliz Krallığı'nda aşağıdaki notu rapor etmesi ile başladı (Roberts 1990).

'Clapman boyunca büyük bir gölet vardı, fırtınalı bir günde, ben yağ getirdim ve su üzerine birkaç damla damlattım. Sürpriz şekilde hızla yüzeye saçıldığını gördüm. Yağ birkaç kaşıktan çok değildi, birkaç yard karelik alana yayıldı. Yayılması şaşırtıcıydı ve kuytu bir yere ulaşana kadar azar azar genişledi. Göletin  $\frac{1}{4}$ 'ü kaplandı. Belki de yarım dönüm kadar alan cam gibi görünüyordu.'

Franklin birkaç basit hesaplama yaparak, eğer iki kaşık dolusu (2 ml) yağ yarım dönümlük alana yayılırsa su yüzeyindeki film kalınlığının 2 nm'den az olması gerektiğini buldu (Roberts 1990).

Bir yüzyıl kadar zaman geçmeden Lord Rayleigh su üzerindeki maksimum yayılmış yağ tabakasının kalınlığının bir molekül kalınlığında olabileceğini önerdi. Aynı zamanda su-

hava ara yüzeyinde yüzen moleküllerin temeli Alman ev hanımı Angel Pockels tarafından karakterize edildi. Angel Pockles, yüzey dengesinin temellerini mutfağının lavabosunda keşfetti. Farklı yağların, su yüzeyine farklı oranlarda yayılmasına dikkat çekti. Pockels'in yağ asidi, ester ve alkol tek tabaka Langmuir özelliklerini içeren çalışmaları 1891 yılında Nature dergisinde (Pockels 1891) yayınlandı.

Irwing Langmuir su üzerinde yüzen tek tabakanın ilk sistematik çalışmalarını 1910'ların sonları ile 1920'lerin başlarında yaptı. Bu çalışmalar ona Nobel ödülünü getirdi. Langmuir, 1920'lerin başlarında su yüzeyinden yağ asit moleküllerini katı bir yüzeye transfer ettiğini rapor etti. Bununla birlikte, düzenli şekilde tek tabaka transferi birkaç yıl sonra Katherine Blodgett tarafından yapıldı (Roberts 1990). Su yüzeyi üzerinde düzenli şekilde bulunan tek tabaka moleküllerin katı yüzey üzerinde büyütülmesi Langmuir-Blodgett (LB) filmler olarak adlandırılır.

Langmuir-Blodgett'in öncü çalışmalarından yarım yüzyıl sonra, dünyadaki bilim insanları bu tekniğin avantajlarını görmeye başladı. LB filmler üzerine ilk uluslararası konferans 1979 yılında yapıldı ([www.ksvinc.com/LB.htm](http://www.ksvinc.com/LB.htm)) ve bu tekniğin kullanımı farklı dallardaki araştırmalar arasında hızlı şekilde arttı. Bugün, LB tekniği ile ultra ince organik filmlerin üretimi yapılmaktadır ve birçok alanda olası pratik uygulamaları vardır.

LB film tekniği ile organik ve polimerik materyallerin kolay üretilmesi ve düşük maliyeti sayesinde bu filmler teknolojiye yeni uygulama alanları bulmuştur. Örneğin LB tekniği ile üretilen pyroelektrik materyaller sıcaklık değişimine duyarlı olan sensörlerin yapımında kullanılmaktadır. Ayrıca zararlı gaz kaçaqlarını tespit edebilecek sensörlerin daha hassas, kolay ve ucuz olarak üretimleri LB film tekniği ile mümkündür (Çapan 1999).

LB filmlerin son yıllarda öne çıkan bir diğer uygulama alanı ise elektro-optiktir (Nabok *et al.* 2002 ). Bu teknik ile çizgisel olmayan optik ince filmlerin üretimi mümkün olduğundan, bugün optik ve elektro-optik uygulamalarda kullanılmak üzere birçok molekül sentezlenmiştir. Organik LB filmler telekomünikasyon endüstrisinde, geniş



bant aralıklı optik anahtar (switch) ve optik bilgi depolamada potansiyel uygulama alanına sahiptirler (Çapan 1998). II-VI bileşik yarıiletken içeren LB filmler optoelektronik uygulamalarda da umut vermektedir. Yakın zamanda LB tekniği ile CdS ve ZnS nanoparçacıklar içeren ve yarıiletken özellik gösteren değişken katmanlı organik ince filmlerin üretimi gerçekleştirilmiştir. Yağ asitlerinin LB tekniği ile II-VI grubu yarıiletken nanoparçacıklar içeren film üretim tekniği 1980'lerde önerildi (Nabok *et al.* 2002). Bu teknik opto ve nanoelektronik uygulamalar için çok umut verici olmuştur (Erokhin *et al.* 1996, Facci *et al.* 1996, Weller 1998). Kadmiyum ( $Cd^{+2}$ ) ve çinko ( $Zn^{+2}$ ) iyonları LB film yapısı içerisinde karboksilik asit baş grupları ile kolayca etkileşerek film içerisine yerleşir (Smotkin *et al.* 1988). Üretilen çok katlı LB filmler  $H_2S$  gazına maruz bırakıldıkları zaman film yapısı içerisinde kadmiyum ve çinko iyonları sülfür gazı ile etkileşerek CdS ve ZnS nanoparçacıklar film tabakaları arasında oluşurlar (Nabok *et al.* 1997).

Langmuir-Blodgett film üretim tekniği yarıiletken nanoparçacıkların tabakalar arasında oluşturulmasında öncülük etmiştir. Başlıca ilgi LB film tabakaların düzenli dizilimi sebebiyle nanokümelenmelerin boyutu, şekli ve dağılımının iyi şekilde kontrol edilebilmesidir. Buna ek olarak moleküler düzeydeki kalınlık kontrolü ile inorganik-organik nanobileşik filmlerin üretiminin mümkün olması nanoboyutlardaki aletlerin üretilmesine öncülük eder. II-VI bileşikler arasında en çok çalışılan malzemelerden birisi CdS nanoparçacıklardır (Nabok *et al.* 2002). LB tabakaları arasında ZnS nanoparçacıklarının oluşturulması ve karakterizasyonuna yönelik çalışmalar ise oldukça sınırlıdır. II-VI yarıiletkenlerden ZnS, bulk yasak bant aralığının 3.6 eV olmasından dolayı optik uygulamalarda çok önemlidir ve ZnS bulk yapısı geniş ölçüde luminesans materyal, sensör ve laser uygulamalarında çalışılmıştır (Parhizkar *et al.* 2005, Zhu *et al.* 2005).

Ülkemizde LB filmler üzerine yapılan araştırmalar oldukça yenidir. Balıkesir Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fizik Mühendisliği Bölümü, Hacettepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fizik Mühendisliği Bölümü ve İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü'nde LB çalışmaları sürdürülmektedir. Geleceğin teknolojik uygulamalarında geniş bir uygulama

potansiyeline sahip olan bu filmlerin ülkemizde üretimi ve karakterizasyonu çok sınırlı sayıda araştırma grubu tarafından yapılmaktadır. Bu filmlerin teknolojik önemi dikkate alındığında ülkemizde LB film tabanlı bilimsel çalışmaları yaygınlaştırmak ve yarıiletken özellik gösteren CdS veya ZnS nanoparçacıklar içeren değişken katmanlı organik LB ince filmlerin ülkemizde üretmesi ve elektriksel özelliklerinin incelenmesi büyük önem taşımaktadır.

Bu çalışmada,  $Zn^{+2}$  iyonları içeren değişik tabakalarda yeni sentezlenmiş 1,3-bis-(*p*-iminobenzoik asit) indan (IBI) organik moleküllerden LB filmler üretildi. Bu filmler sülfür gazına maruz bırakılarak ZnS nanoparçacıkları oluşturuldu. Kuartz kristal mikrobals sistemi (QCM), UV-görünür spektrofotometre ve elektriksel tekniklerle optik ve elektriksel özellikleri incelendi. LB film üretiminde kullanılan molekülün yeni sentezlenen molekül olmasından ve bu molekülün özellikleri yeterince bilinmediğinden öncelikle QCM yöntemi ile katı bir yüzey üzerine transferi incelendi. UV-görünür spektrofotometre yöntemi ile doğrusal transferin sağlandığı doğrulandı ve film içinde ZnS nanoparçacıkların oluştuğu belirlendi. Değişik tabakalarda üretilen LB filmlerin elektrik özelliklerinin incelenmesi ile tabaka sayısı ile elektriksel özelliklerin değiştiği gözlemlendi. ZnS nanoparçacıkların film yapısı içerisinde oluşumu elektriksel özelliklerin değişimine sebep olduğu bulundu. Bu değişimler Schottky mekanizması ve Poole-Frenkel etkisi ile açıklanmaya çalışıldı.

Bölüm 2’de LB film üretiminde kullanılan moleküller, LB film tekneleri, moleküllerin tekne üzerindeki davranışları ve alttaş üzerine transferi, kuartz kristal mikrobals (QCM) ve UV-görünür soğurma spektrumunun film transfer işleminde kullanılması, filmlerin elektriksel ölçümler ve yorumlanmasında kullanılacak teoriler verildi.

3. bölüm, yeni sentezlenmiş olan 1,3-bis-(*p*-iminobenzoik asit) indan (IBI) organik molekülünün üretimi, boyut kuantumlanması (size quantization), çözeltilerin hazırlanması, film üretiminde kullanılan teknenin ve alttaş camların temizliği, elektrotların cam ve değişik tabakalardaki filmlerin üzerine büyütülmesi, elektriksel ölçümler için kontak alma işlemi ve film tabakaları arasındaki yarıiletken nanoparçacıkların oluşumu anlatıldı.

Bölüm 4, 1,3-bis-(*p*-iminobenzoik asit) indan (IBI) organik molekülünün kuartz kristal (QCM), UV-görünür soğurma spektrumları ve elektriksel ölçümleri kendi içinde ve literatürdeki benzer çalışmalar yardımı ile karşılaştırılarak sonuçlar değerlendirildi.

Bölüm 5’de ise elde edilen deneysel sonuçlar açıklanarak yorumlandı ve bu sonuçlara dayanarak yeni sentezlenmiş molekül olan 1,3-bis-(*p*-iminobenzoik asit) indan (IBI) organik molekülünün, Langmuir-Blodgett tekniği ile yarıiletken nanoparçacıklar içeren filmlerin büyütülmesinde kullanılabilirliği tartışıldı.

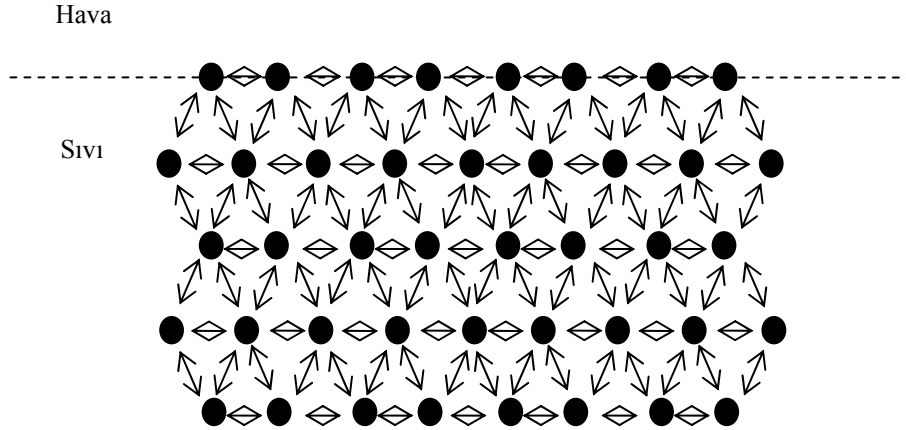
Bu çalışmaya ek olarak, Metal/LB film/Metal yapısında üretilen filmlerin değişik sıcaklıklardaki elektriksel özellikleri, Kuartz Kristal Mikrobaleans Yöntemi kullanılarak  $Zn^{+2}$  içeren 1,3-bis-(*p*-iminobenzoik asit) indan (IBI) filminin değişik sürelerde  $H_2S$  gazına maruz bırakılması sonucunda tabakalar arasında  $ZnS$  nanoparçacıkların oluşumunun frekans değişimine etkisi, benzer şekilde  $H_2S$  gazına değişik sürelerde maruz bırakılmış filmlerin elektriksel ölçümler ile film tabakaları arasında oluşan  $ZnS$  nanoparçacıklarının film yapısına etkisi araştırılabilir.

## 2. DENEYSEL YÖNTEM

### 2.1 İnce Film Üretiminde Kullanılan Maddeler

Yüzey üzerinde yüzen tek tabaka moleküllerin özelliklerinin nasıl ölçüleceğini anlamak için yüzey kimyasının genel bilgilerini kısaca anlatalım.

Yüzey gerilimi: Sıvı içindeki moleküller birbirleri ile etkileşim içindedirler. Bu etkileşimin derecesi kohezyon olarak isimlendirilir ve maddenin özelliklerine bağlıdır. Sıvı içinde belirli bir hacimdeki moleküllerin birbirleriyle olan etkileşimleri bütün yönlerde etkiyen kuvvetler tarafından dengelenir. Ancak yüzeydeki moleküller sıvı içindeki moleküllerden farklı olacaktır. Örneğin hava-su yüzeyindeki bir molekül yüzeydeki su molekülleri tarafından hava veya gazın bulunduğu taraftan daha çok çekilecektir. Bu yüzden net kuvvet, su yönündeki hacim içerisine doğru olacaktır ve su-hava ara yüzeyi kendiliğinden su yüzeyine doğru sıkışacaktır (Shaw 1980).

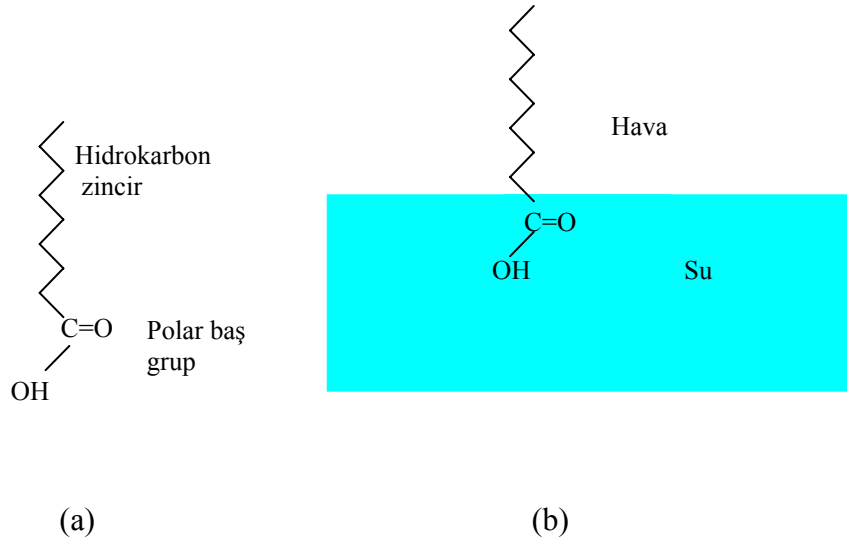


Şekil 2.1 Moleküllerin etkileşmesinin şematik gösterimi

Bu durumun net etkisi yüzeyde serbest enerjinin oluşmasıdır. Fazla enerji yüzey serbest enerjisi olarak adlandırılır ve enerjinin yüzey alanına oranı olarak ölçülebilir. Bu durum, kuvvetin yüzey uzunluğuna oranı şeklinde de ifade edilebilir. Yüzey gerilimi su-hava ara yüzeyindeki enerjinin ölçülmesi olarak söylenebilir. Yüzey gerilimi için genel birim ifadesi dyne/cm veya mN/m'dir. Katılar yüzeylerinde yüzey serbest enerjisine sahip olabilir ancak ölçülme tekniği sıvılar için kullanılanla aynı değildir.

Polar sıvılarda (su gibi) moleküller arası etkileşmeler çok güçlüdür ve büyük yüzey gerilimine sahiptir. Herhangi bir etki moleküller arası etkileşme kuvvetini azaltacağından yüzey gerilimi de azalacaktır. Örneğin sıvı sıcaklığının artması yüzey gerilimini azaltacaktır. Benzer şekilde herhangi bir kirlilik, özellikle de sürfektanlar yüzey gerilimini azaltacaktır.

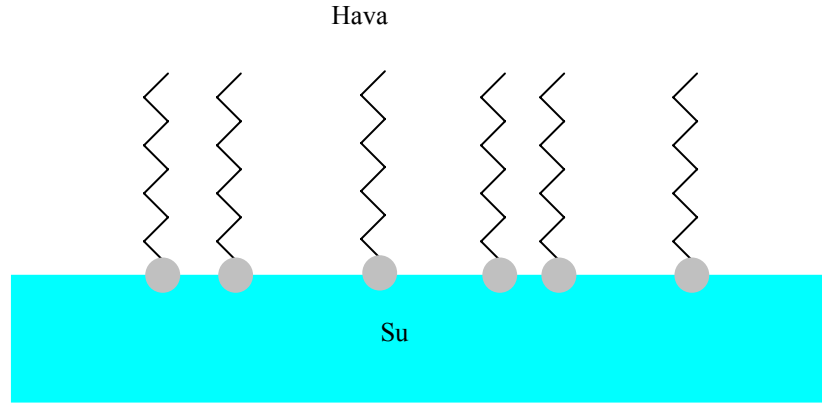
**Sürfektanlar:** Sürfektanlar teknolojik ve biyolojik önemi olan moleküllerin büyük sınıfıdır. Genel olarak bu moleküller hidrofilik (suyu seven) ve hidrofobik (suyu sevmeyen) kısımlara sahiptir. Bu amfililik sürfektanların doğasıdır. Böyle moleküller ara yüzeylerde toplanır (su-hava veya yağ-su gibi). Hidrofobik kısım genellikle hidrokarbon veya florokarbon zincileri içerir, hidrofilik kısım ise Şekil 2.2’de görüldüğü gibi polar grupları (-OH, -COOH, -NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, -PO<sub>4</sub><sup>-</sup>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> NH<sub>3</sub><sup>+</sup> vb.) içerir.



Şekil 2.2.a Amfilik moleküllerin gösterimi, b. Ara yüzeydeki amfilik moleküllerin şekillenimi

Hidrofobik ve hidrofilik grupların fiziksel ve kimyasal özellikleri tarafından, sürfektanların çözelti içindeki ve su-hava ara yüzeyindeki ilişkileri belirlenir. Hidrokarbonların şekli ve boyutu ile hidrofilik baş grubun boyutu ve yükü en son incelenir. Bu iki özellik arasındaki denge ara yüzeydeki ve su içindeki davranışları ile gözlenir. Moleküllerin yüzeyde toplanmasının arkasındaki çekme kuvveti sistemin serbest enerjisini azaltır. Bu yüzden sürfektanlar su molekülleri ile bağlandıkları zaman su-hava ara kesitinde suyun yüzey gerilimi içinde azalmaya sebep olurlar (Laughlin 1994).

Çözünmeyen maddeler: Suyun yüzey gerilimini azaltan amfilik doğasında sürfektanlar geniş bir yer tutar. Bu amfililik maddelerin çoğu su içinde çözünmezler, bu yüzden suda çözünmeyen moleküller tek tabaka olarak su-hava ara yüzeyine kolayca serpilebilirler. Şekil 2.3’de görüldüğü gibi, sürfektanların amfililik doğasında su-hava ara yüzeyindeki moleküllerin dizilişi polar baş grupların su molekülleri ile bağ kurması ve uzun hidrokarbon zincirinin su molekülleri tarafından itilerek hava ortamına doğru uzamasını sağlar.



Şekil 2.3 Su-hava ara yüzeyinde yüzen tek tabaka moleküller

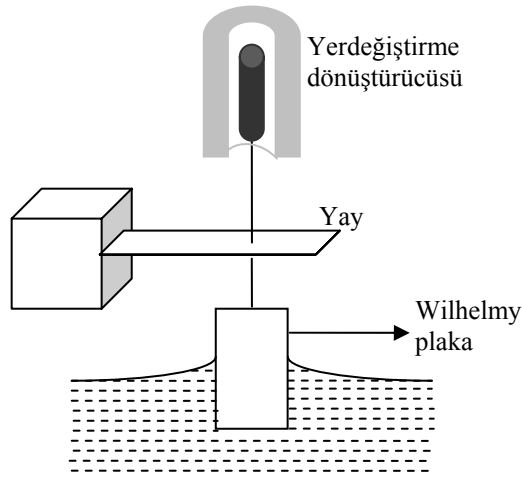
Eğer molekülün kuyruk kısmı kısa olursa (hala su içinde çözünmediği düşünülür) amfililik moleküller su yüzeyi üzerinde micelle (moleküllerin suyu sevmeyen kuyruk kısımlarının içeride, suyu seven kısımlarının da dışarıda kalacak şekilde küre oluşturması) şeklini almaya başlar. Bu yapı suda çözünür ve su-hava ara yüzeyinde tek tabaka molekülün oluşmasını engeller. Diğer taraftan molekülün kuyruk kısmı çok uzun olursa amfililik molekül su yüzeyi üzerinde kristalleşmeye başlar ve bunun sonucunda tek tabaka molekül oluşamaz. Optimum hidrokarbon zincirin boyuna karar vermek oldukça güçtür, çünkü filmin şekillenmesi amfililik polar kısma bağlıdır. Bu sebepten amfililik moleküller bazı organik çözücüler içinde çözünmelidirler (örneğin kloroform, metanol, etanol, vb.) (Petty 1996, Roberts 1990).

## 2.2 Yüzey Geriliminin Ölçülmesi

Yüzey gerilimini ölçmede iki farklı yaklaşım vardır. Bunlar Langmuir denge ve Wilhelmy plaka yöntemleridir. Her iki metotda yüzey gerilimini ölçmedeki hassasiyet  $\approx 10^{-3}$  mN/m’dir (Petty 1996). Burada Wilhelmy metodu daha ayrıntılı biçimde

incelenecektir. Gerilimi tam ölçümü, plaka veya başka bir cisimin sıvı içerisine batırılarak üzerindeki yüzey gerilimi yüzünden oluşan kuvvetin belirlenmesi ile yapılır. Bu ölçme temiz yüzey üzerinde benzer tam ölçmelerle karşılaştırılabilir. Bu tekniğin hassasiyet sınır yaklaşık olarak  $5 \times 10^{-3}$  mN/m'dir (Roberts 1990).

Şekil 2.4'de Wilhelmy plaka tekniği görülmektedir. Yüzey gerilimi tarafından düşey yönde ortaya çıkan kuvvet yay üzerinde küçük yer değiştirmeye sebep olur. Bu yer değiştirme transformatör ile gerilimde oluşan değişim ölçülerek bulunur (Albrecht 1983).

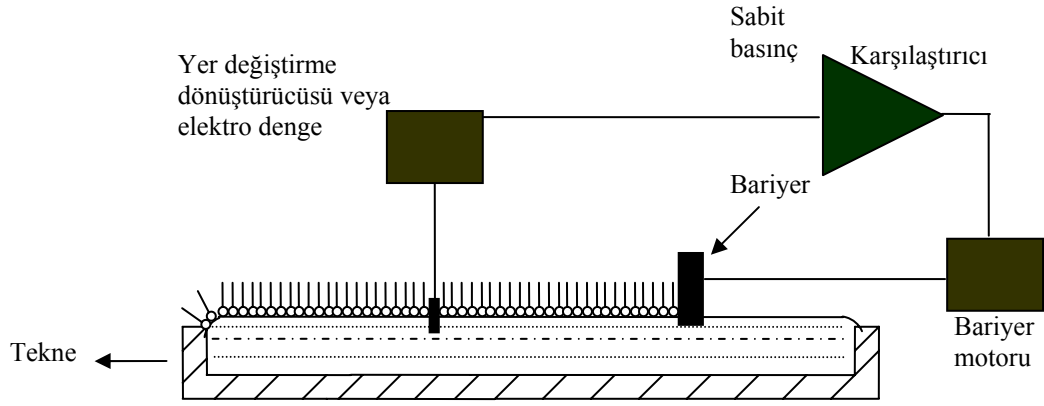


Şekil 2.4 Yüzey basınç ölçümü için Wilhelmy plaka sistemi

Wilhelmy plaka üzerine su üzerindeki moleküllerin transfer olması istenmez. Temizlenme aşamasında moleküller hemen plakadan ayrılmalıdır. En yaygın olarak kullanılan plaka malzemesi filtre kağıdıdır. Hassasiyeti arttırmak için çok ince plaka kullanılabilir. Kuvvet, plaka üzerindeki kütlenin değişimi ölçülerek belirlenir. Sıvı yüzeyindeki tek tabaka molekül bilgisayar destekli ve geri beslemeli sistem kullanılarak yüzey basınç dengesine karşı bariyerin sıkıştırma hareketi motor ile ayarlayabilir. Bu yöntem tek tabaka molekülün katı bir yüzey üzerine transferi esnasında kullanışlı olur (Roberts 1990).

## 2.3 Kontrol Sistemleri

Katı bir yüzey üzerine LB film transferi esnasında tek tabakanın yüzey basıncını ölçmek ve bu basınç değerini molekülleri katı yüzeye transfer ederken kontrol etmek önemlidir. Transferin yapıldığı katı yüzey hareket ettirilirken yüzey basıncını sabit tutmak gerekir.



Şekil 2.5 Tek tabaka yüzey basınç kontrol devresi

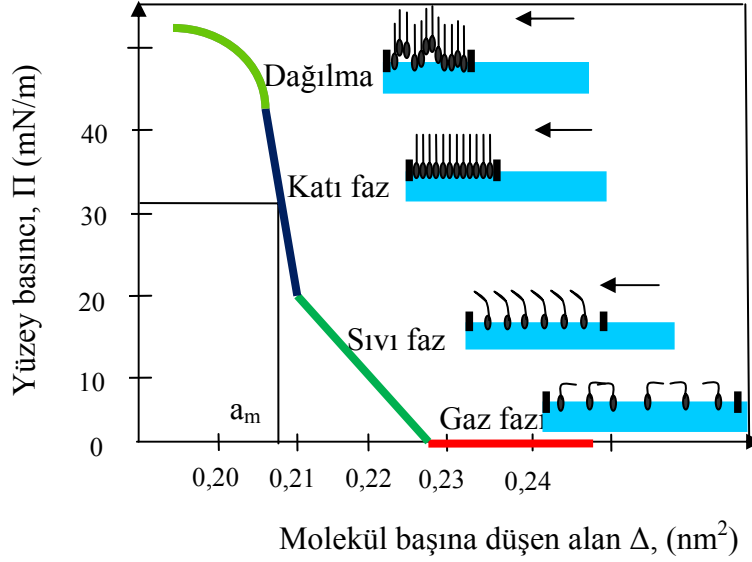
Yüzey basıncının kontrolü geri beslemeli kontrol sistemi ile sağlanabilir. Şekil 2.5’de Wilhelmy plakası üzerine moleküllerin yapmış olduğu yüzey gerilimi, yer değiştirme dönüştürücüsü veya elektro-denge sisteminde gerilimde değişime sebep olur, sistemdeki yüzey basıncını değiştirmek için sinyaller üretir ve bu sinyaller bariyerleri kontrol eden motor sistemine iletilir. Bariyer açılarak veya kapanarak su yüzeyindeki moleküllere ait basınç artırıp azaltır. Burada önemli olan nokta sistemin açılıp kapanma hızıdır. Kritik hız değeri yüzeyde bulunan tek tabaka moleküllere bağlıdır. Langmuir tekneleri için ticari kontrol sistemleri yaklaşık olarak 0.1 mN/m yüzey basıncında sistemi ayarlayabilmektedirler (Roberts 1990).

## 2.4 Yüzey Basıncı-Alan İzotermi

Tek tabakanın su yüzeyi üzerindeki dağılımı, moleküllerin su yüzeyi üzerindeki kapladığı alana bağlıdır. Yüzey basıncı ise su yüzeyindeki molekül sayısı ve aralarındaki etkileşmeye göre değişir. Yüzey alanın, yüzey basınca göre değişimi basınç-alan izoterm grafiği olarak bilinir. İzoterm grafiği bariyerlerle alanın azaltılarak moleküllerin sıkıştırılması sırasında yüzey basıncını gözlemekle elde edilir. Şekil 2.6’da



örnek bir izoterm ve buna karşı gelen moleküllerin su yüzeyi üzerindeki dizilişleri görülmektedir.



Şekil 2.6 İzoterm  $\Pi$ -A grafiği

Su yüzeyinde yüzen organik moleküllerin davranışlarını anlamak, film büyütme işlemi açısından önemlidir. LB film maddelerinin su yüzeyindeki karakteristik davranışları incelenirken, yüzey basıncı ile yüzey alanı arasındaki değişim irdelenir. İzoterm grafiği, su yüzeyinde yüzen moleküllerin katı bir alttaşa transferi için uygun basınç değer(ler)ini verir. İzoterm grafiğinin elde edilmesinde sırası ile aşağıdaki işlemler izlenir. Organik LB film maddesi uygun bir çözücü içerisinde çözülür. Hazırlanan çözelti mikrolitrelik şırınga ile su yüzeyine yavaşça damlatılır. Çözücünün yüzeyden buharlaşarak ayrılması beklenir. Daha sonra su yüzeyinde yüzen moleküller bir bariyer sistemi ile yavaş biçimde sıkıştırılır. Şekil 2.6 su yüzeyindeki moleküllerin bir bariyer sistemi ile sıkıştırılması sonucundaki davranışlarını göstermektedir.

Bariyerlerin açık olduğu durumda, yüzeydeki moleküller arasındaki etkileşimler çok az ve yüzey basınç değeri yaklaşık olarak sıfırdır. Bu durum gaz fazı olarak adlandırılır. Bariyer molekülleri sıkıştırmaya devam edince su yüzeyindeki moleküllerin kaplanmış olduğu alan azalacağından moleküller arasındaki etkileşimler ve yüzey basıncı artar. Gaz fazından katı faz değerine kadar geçen bu faz durumu sıvı faz olarak adlandırılır.

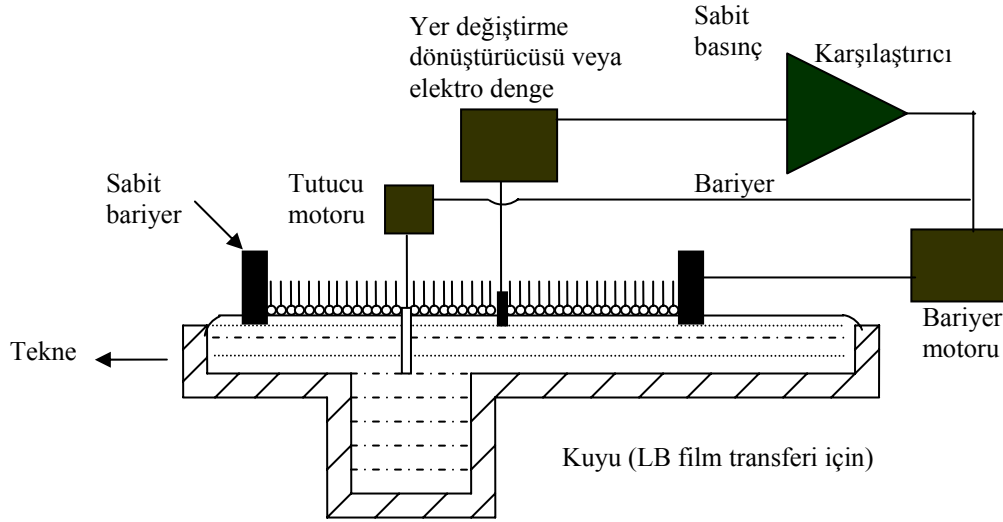
Katı faz durumunda ise, yüzey basıncının artmasına rağmen, yüzey alanı sabittir. Bu fazda, moleküller su yüzeyinde düzenli bir şekilde dizilmişlerdir. Moleküllerin alttaş üzerine düzenli bir şekilde transferi katı faz durumunda gerçekleştirilir. Bariyerlerin daha fazla sıkıştırılması ile katı fazdaki düzenli yapı bozulur ve dağılma olarak nitelenen yığılmalar olur. Moleküllerin düzenli yapısının bozulduğu bu durumda LB film üretimi mümkün değildir.

## **2.5 Langmuir-Blodgett Film Üretim Teknikleri**

Geleneksel olarak, sıvı-hava ara yüzeyinde yüzen moleküllerin yüzey basınç/alan izotermi, tekne üzerinde yatay hareket edebilen bariyerlerin molekülleri sıkıştırması ile yapılır. Sığ, kare şeklinde bir vagon üst seviyesine kadar sıvı ile doldurulur. Film sıvı üzerine serpildikten sonra bariyer açık olduğu durumdan yavaşça kapatılır. Günümüze kadar Langmuir-Blodgett filmlere olan ilginin artması tekne tasarımı ve kontrol birimlerinde önemli ilerlemeler sonucu olmuştur. Günümüzde tek ve çift vagonlu Langmuir-Blodgett teknikleri mevcuttur.

### **2.5.1 Tek vagonlu Langmuir-Blodgett teknesi**

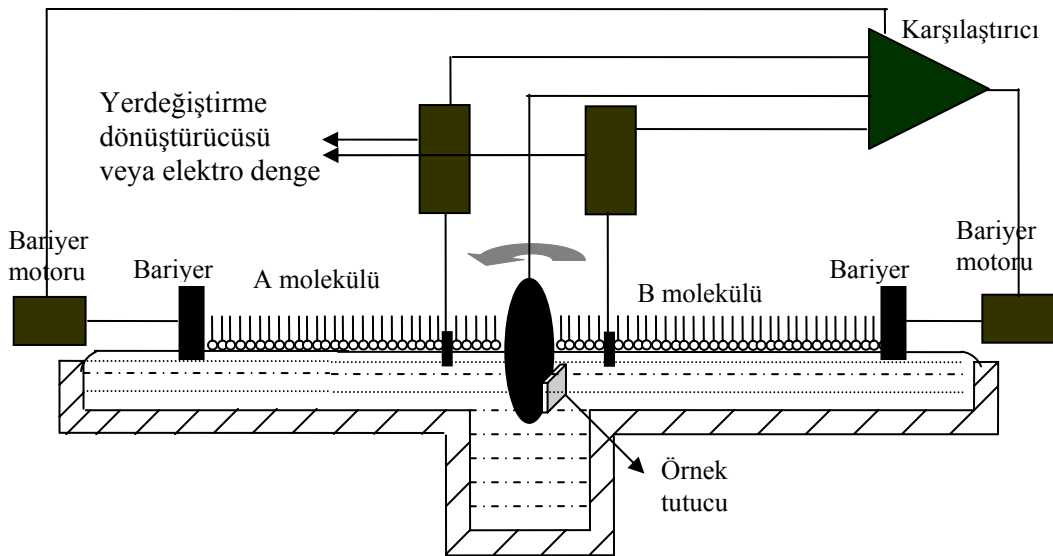
Su yüzeyindeki moleküllerin davranışlarını incelemek için Langmuir tarafından tek vagonlu tekne geliştirilmiştir. Bu tekne ile katı bir yüzey üzerine moleküllerin transferini sağlayacak yüzey basınç değerini oluşturabilecek LB kontrol ünitesi ile bariyer ve örnek tutucunun hızı ayarlanabilir. Şekil 2.7'de tek vagonlu Langmuir-Blodgett teknesi görülmektedir.



Şekil 2.7 Tek vagonlu Langmuir-Blodgett teknesi

### 2.5.2 Çift vagonlu Langmuir-Blodgett teknesi

Pyroelektrik, piezoelektrik ve çizgisel olmayan optik gibi bazı uygulamalarda filmlerin simetrik olmayan yapıya sahip olması gerekir. Tek vagonlu tekne ile antisimetrik yapıda filmler de üretilebilir. Çift vagonlu LB tekne de iki farklı madde kullanılarak simetrik ve simetrik olmayan yapıya sahip filmler üretilebilir. Teknenin vagonlarına farklı tipte moleküller serpererek (A ve B molekülü gibi) farklı transfer basınçlarında film üretebilmek için çift vagonlu LB film tekneleri geliştirilmiştir. Şekil 2.8’de çift vagonlu LB film teknesi gösterilmiştir.



Şekil 2.8 Çift vagonlu Langmuir-Blodgett teknesi

İki vagona serpilerek farklı moleküllerin birbirine karışması ortada bulunan sabit bir bariyer ile engellenir. Bu sabit bariyer üzerine 360° dönebilen örnek tutucu yerleştirilmiştir. Örnek tutucu film transferi için istenilen hız ve yönde dönebilir. ABABA.. veya BABAB.. şeklinde katı yüzey üzerine transfer işlemi gerçekleştirilebilir. İki vagona da birbirinden bağımsız olarak bariyer hızı ve yüzey basıncı kontrol edilebilmektedir. Yüzey basınç sensörü olarak kullanılan kromotografi kağıdına moleküller tarafından uygulanan kuvvet ile basınç ölçülür. Bu değer karşılaştırma ünitesine transfer edilerek, hareketli bariyer sistemi ve örnek tutucunun hızı bu birim tarafından kontrol edilir.

## **2.6 Deneysel Teknikler**

LB film üretiminde dikkat edilmesi gereken birkaç önemli nokta vardır. Bunlar teknenin temizliği, pH değeri, ortamın sıcaklığı, bariyer hızı, alttaşın hızı gibi parametrelerdir ve üretilecek filmin kalitesini etkilemektedir. Bunlardan bazıları aşağıda kısa kısa açıklanacaktır.

### **2.6.1 Yüzey temizliği**

Yüksek nitelikte LB filmi üretmek için moleküller yüzeye serpilmeden önce yüzey temizliği kontrol edilmelidir. Tekne su ile doldurulduktan sonra bariyer kapatıldığında, yüzey basıncının sabit kalması gerekir. Yüzey basıncının artması halinde yüzey temizlenmelidir. Önemli diğer bir nokta da su içerisinde hava kabarcıklarının bulunmamasıdır (Petty 1996). Yüzey temizliği tamamlandıktan sonra bariyer açılıp kapatılarak yüzey basıncının değişimi gözlenmeli ve basınçta değişim olmayana kadar temizlik işlemine devam edilmelidir.

### **2.6.2 Moleküllerin su yüzeyine serpilmesi**

Öncelikle moleküller uygun çözeltiler içerisinde çözülmelidir. Çözücülerin gerekli olan özelliği Gainess tarafından tartışılmıştır (Petty 1996, Roberts 1990). Malzeme yeterli miktarda çözücü içerisinde çözülmelidir, fakat dikkat edilmesi gereken nokta, malzeme

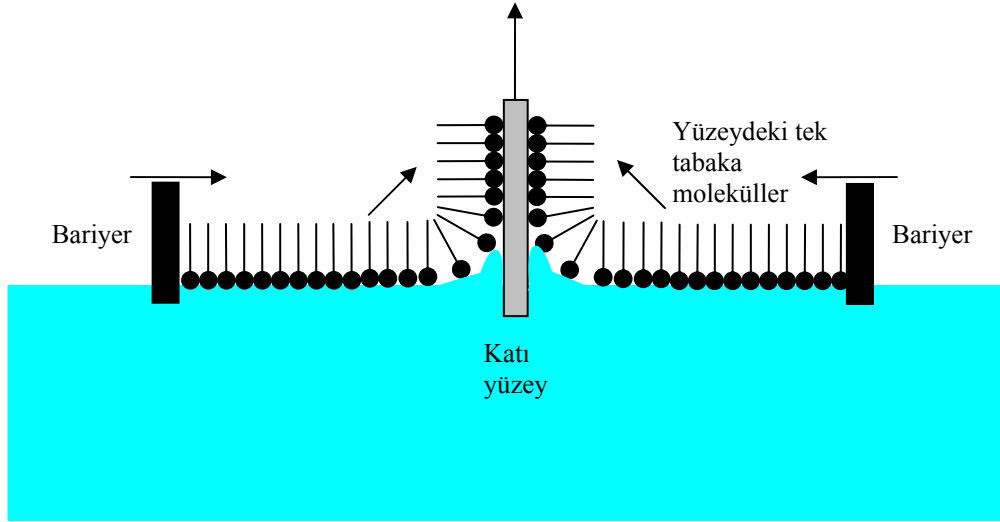
çözücüden kimyasal olarak etkilenmemelidir ve su içerisinde çözünmemelidir. Son olarak, çözücü belirli bir zaman sonra yüzeyden buharlaşmalıdır. Çözücünün çok hızlı şekilde buharlaşması da problem olabilir bunun için uygun konsantrasyonda çözücü kullanmak gerekir.

Yaygın olarak kullanılan çözücülerden bazıları n-hexane (kaynama noktası 69°), benzen (kaynama noktası 80°), kloroform (kaynama noktası 61°) ve etil eter (kaynama noktası 35°)'dir. Serpilen materyal polar olmayan çözücüler içerisinde çözünmeyebilir; bunun için özel teknikler kullanmak gerekir. Örneğin hexane-etanol, benzen-etanol ve kloroform-metanol gibi çözücüleri karıştırmak bir yaklaşımdır, (Roberts 1990). Hazırlanan çözeltinin yüzeye serpilmesi mikrolitre şırınga yardımı ile yavaş yavaş yapılır.

### **2.6.3 Langmuir-Blodgett filmlerin transferi**

Film transferi esnasında moleküllerin transfer işleminin yapıldığı katı yüzeyin suya daldırma hızı çok önemlidir. Su yüzeyindeki moleküller, katı yüzey çok yavaş hareket ederken oldukça hızlı şekilde transfer olabilir. Bununla birlikte moleküller arasındaki çekim, katı yüzeyin kaldırılma hızı, katı yüzeyden su taneciklerinin çekilme hızından büyük olmamalıdır. Eğer katı yüzeyin kaldırılma hızı büyük olursa su tanecikleri katı yüzey ile moleküller arasından çekilemeyeceği için filmin katı yüzeyde oluşmasını engeller (Roberts 1990). Filmlerin katı yüzey üzerinde oluşma oranı katı yüzey yükselirken suyun akma hızı ile orantılıdır. Bu hız filmin gerçek transfer oranı değil, oluşma oranını ifade eder (Petty 1996, Roberts 1990). Langmuir (Roberts 1990), moleküller katı yüzeye transfer edilirken oluşan açığı 'zipper açısı' olarak isimlendirir. Eğer katı yüzey su içerisinden çekilirken ıslak gelirse zipper açısı sıfırdır, fakat zipper açısı büyük ise (50°-60°) moleküllerin yüzeye düzgün şekilde transfer olduğu görülür ve film üzerinden su tabakası hızlı şekilde uzaklaşır. Katı yüzey üzerine transfer edilen ilk tabakanın hızı çok düşük olmalıdır ki moleküller yüzey üzerine düzgün şekilde transfer edilebilsin (10 µm/s-mm/s arasında olabilir). Bununla birlikte daha hızlı ilk tabaka transferlerinin yapıldığı da olmuştur (Tredgold 1987).

Bilgisayar destekli ve geri beslemeli LB film teknesinde, yüzeyde bulunan amfililik tek tabaka molekülleri hareketli bariyer sistemi ile sabit yüzey basıncı altında, aşağıdan yukarıya veya yukarıdan aşağıya hareket ettirilen katı bir yüzey üzerine transfer edilebilir. Şekil 2.9’da gösterildiği gibi yüzeyde bulunan tek tabaka moleküller katı yüzeyin hareketi esnasında üzerine bulaşır. Bu şekilde katı yüzey hareket ettirilerek çok tabakalı Langmuir-Blodgett (LB) filmler üretilir.

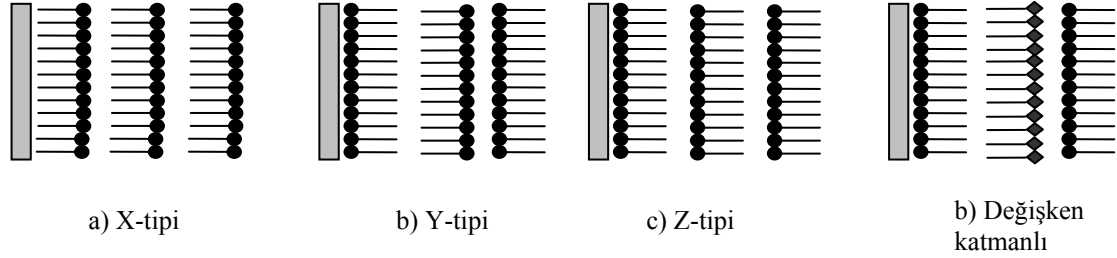


Şekil 2.9 Su yüzeyi üzerindeki moleküllerin katı yüzey üzerine transferi

LB film transferi genel olarak katı yüzey üzerine yapılır. Yüzey basıncı, yüzeydeki tek tabaka moleküller arasındaki etkileşme kuvvetinden daha büyüktür, bu sayede katı yüzey üzerine transfer yapılırken moleküller ayrılmazlar. Bu sayede tek tabaka homojen filmler elde edilir. Yüzey basınç değeri molekülün doğasına bağlıdır. Bununla birlikte amfililik moleküller nadiren 10 mN/m basınç değerinin altında transfer olurlar. 40 mN/m değerinden daha büyük değerlerde de dağılma olur. Katı yüzey hidrofilik (cam, SiO<sub>2</sub>, vb.) olduğu zaman ilk tabaka suyun içinden, hava ortamına doğru hareket ettirilerek moleküller baş kısmından başlayarak transfer edilir. Eğer katı yüzey hidrofobik (altın, silanized, vb.) ise ilk tabaka havadan su ortamına hareket ettirilerek moleküllerin kuyruk kısmından başlayarak transfer işlemi gerçekleştirilebilir.

#### 2.6.4 Çok katlı Langmuir-Blodgett filmleri

Moleküller katı yüzeyin hareketine (su ortamından havaya doğru veya hava ortamından suya doğru) ve katı yüzeyin hidrofolik veya hidrofobik olmasına göre dört farklı şekilde transfer olurlar. Bunlar Şekil 2.10'da gösterilmiştir.



Şekil 2.10 Çok katlı Langmuir-Blodgett ince film transfer şekilleri

Çok katlı simetrik veya simetrik olmayan organik LB ince filmler, tabakaların üst üste transfer işleminin tekrarlanması ile üretilirler. X-tipi film üretiminde katı yüzey hidrofobik olmalıdır ve katı yüzey hava ortamından su ortamına doğru hareket ettirilerek transfer edilir. Y-tipi film üretiminde katı yüzey hidrofilitir ve katı yüzey su ortamından hava ortamına, daha sonra tekrar hava ortamından su ortamına hareket ettirilerek transfer işlemi yapılır. Z-tipi film üretiminde katı yüzey hidrofilitir ve su ortamından hava ortamına hareket ettirilerek transfer işlemi gerçekleştirilir. Değişik katmanlı simetrik olmayan film üretilirken çift vagonlu LB teknesinde her bir vagona farklı maddeler yayılır. Katı yüzeye önce birinci vagonundaki tek tabaka transfer edilir; sonra da diğer vagondaki tek tabaka transfer edilerek LB film üretimi yapılır. Çoklu katmanlı yapılarda bu işlem istenildiği kadar tekrarlanır.

#### 2.6.5 Transfer prensipleri

İlk tabakanın katı yüzeye transferi sırasında moleküller arasındaki etkileşme, sonraki tabakaların transferi esnasındaki etkileşmeden oldukça farklı olabilir. Şekil 2.10'daki gibi değişik tiplerde filmler üretebilmek için katı yüzey su-hava ara yüzeyinde aşağıdan yukarıya veya yukarıdan aşağıya doğru hareket ettirilerek transfer edilebilir. Filmin alttaş üzerine transfer oranı  $\tau$ , Langmuir ve arkadaşları tarafından aşağıdaki gibi ifade edilmiştir (Petty 1996).

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

Burada,  $A_L$ : su yüzeyi üzerindeki moleküllerin işgal ettiği alandaki azalma,  $A_S$ : ise moleküllerin alttaş üzerinde kapladığı alandır.

Yağ asiti molekülleri genelde Y-tipi olarak üretilirler. Bununla birlikte, X-tipi film üretiminde, alttaşın yüzeyini moleküllerin kuyruk kısmından transferlerini sağlayacak şekilde hidrofobik yapılması gerekmektedir. X-tipi film üretimi yüksek pH değeri ile desteklenmelidir. Uygun koşullar sağladığında uzun zincirli esterlerden X- veya Y-tipinde filmler üretilebilir (Roberts 1990). Z-tipi film üretiminde kullanılan moleküllerin genel özellikleri ise aromatik materyaller arasında nispeten kısa veya karbon grubu olmayan zincirler tercih edilir. Örneğin, porphin (Jones *et al.* 1983), azobenzene türevleri (Jones *et al.* 1985), polimer (Mumby *et al.* 1985, Nishikata *et al.* 1988) ve bazı boya materyalleri (Richardson *et al.* 1988, Tsibouklis *et al.* 1989) gibi maddelerdir.

## 2.7 Kuartz Kristal Mikrobals Yöntemi

Kuartz kristal (QC), genel olarak radyoların frekans kontrol elemanı olarak kullanılmaktadır. Bu amaçla kullanılmaya başlandığı günlerden beri kristalin kütledeki değişimin rezonans frekansını değiştirdiği bilinmektedir. İlk olarak Sauerbrey (<http://ieeexplore.ieee.org/iel5/6409/17129/00791666.pdf>), titreşen kuartzın bu özelliğini kullanarak, kuartz kristal mikrobals (QCM) tekniğini metalik ince film üretilirken film kalınlığını belirlemek için kullanmıştır. Sauerbrey, titreşen kuartz kristalin rezonans frekansındaki değişimi rezonatörün kütledeki değişime bağlayan matematiksel bir ifade geliştirdi. Bu ifade Sauerbrey denklemi olarak bilinir. Bu denklem kuartz kristal yüzeyine kaplanan kütlelerin elastik olduğu, viskoelastik deformasyona uğramadığı, kütlelerin kuartz kristal yüzeyine düzgün olarak dağıldığını ve elektrotlara mükemmel şekilde bağlandığı kabulüne dayanır.

QCM yöntemi, kuartz kristalin rezonans frekansındaki değişimin kütle ile değiştiği esasına dayanır ve ilk olarak King (Galatsis *et al.* 1999) tarafından gaz sensörü olarak

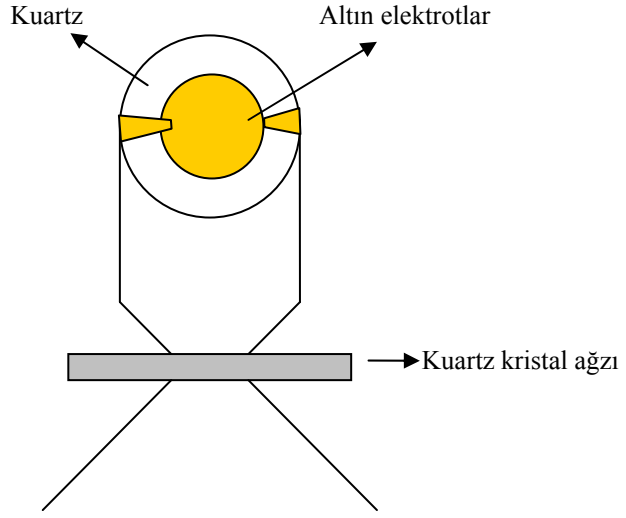


kullanılmıştır. Bu çalışmanın temelinde Sauerbrey denklemi vardır. Uygun bir elektronik devreye bağlanmış kuartz kristalde elektrotlar arasındaki ince kuartz kristal belirli bir frekansla titreşir. Rezonans frekansı, elektrotların alanına ve kuartz kristalin kalınlığına bağlıdır. Kristalin rezonans frekansı küçük kütle değişimlerine duyarlıdır. Rezonans frekansındaki değişim,  $\Delta f$ , doğrudan kuartz kristalin üzerindeki kütleyle orantılı olarak gösterilebilir ve frekanstaki bu değişim (Kang *et al.* 2001);

$$\Delta f = \frac{2f_0^2 \Delta m}{\rho_q^{1/2} v_q^{1/2} A} \quad (2.2)$$

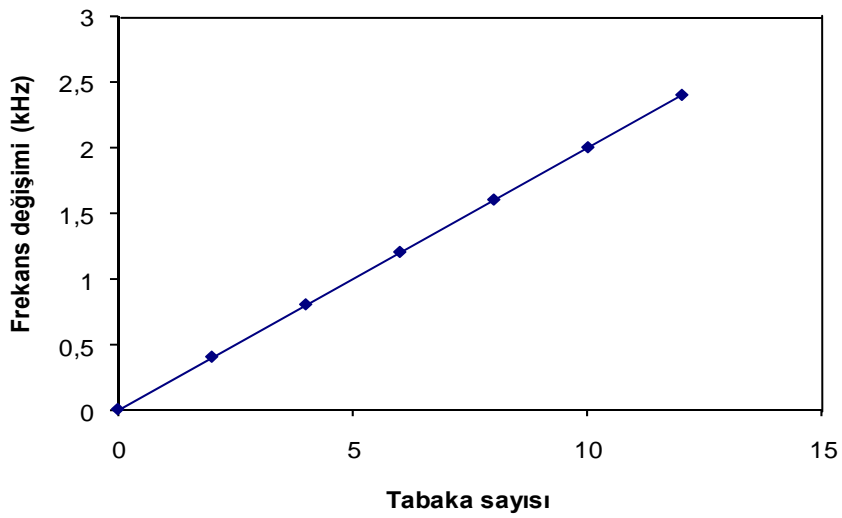
Burada;  $\Delta f$ : madde depolanması sonucu olan frekans değişimi,  $f_0$ : ilk titreşim frekansı,  $\rho_q$ : slab piezoelektrik yoğunluğu,  $v_q$ : kuartz içindeki akustik dalganın hızı,  $\Delta m$ : her depolanmadaki kütle miktarı ve  $A$ : elektrotların yüzey alanıdır.

Daha sonraları QCM birçok araştırmacı tarafından çevre kirliliğini ve çeşitli gazların algılanmasını sağlamak için kullanılmıştır. Yakın zamanda titreşen kuartz yüzeyinin sıvı yüzeyi ile teması halinde sıvının viskozitesi, kütle yoğunluğu, iletkenliği, dielektrik sabiti gibi özelliklerin ölçülebileceğinin gösterilmesinden sonra QCM'e ilgi daha çok artmıştır (Zhang *et al.* 2003). QCM aslında elektriksel enerjiyi mekanik enerjiye dönüştüren elektromekanik bir dönüştürücüdür (Yang and Thompson 1993). Kuartz kristal Şekil 2.11'de gösterilmiştir.



Şekil 2.11 Kuartz kristalin görünümü

LB tek tabakasının, kuartz kristal üzerine transfer edilmesi ile kütle artmasından dolayı frekans değişir. Herbir tek tabakanın transferi ile rezonans frekansı 18 MHz'lik kristal için frekans değişimi 500 Hz/tabaka civarında olur (Richardson 1997). Kuartz kristal üzerine transfer edilen tabaka sayısı arttıkça her tabaka sonrasında yapılan depolama işlemindeki rezonans frekansı değişimi  $\Delta f$ 'dir.  $\Delta f$ 'in tabaka sayısına (N) göre değişimi arasında doğrusal bir ilişki vardır. Şekil 2.12'de behenik asitin 6 MHz rezonans frekanslı kuartz kristal ile yapılan ölçümü verilmektedir (Çapan 1998).



Şekil 2.12 Tabaka sayısına karşı frekansın değişimi

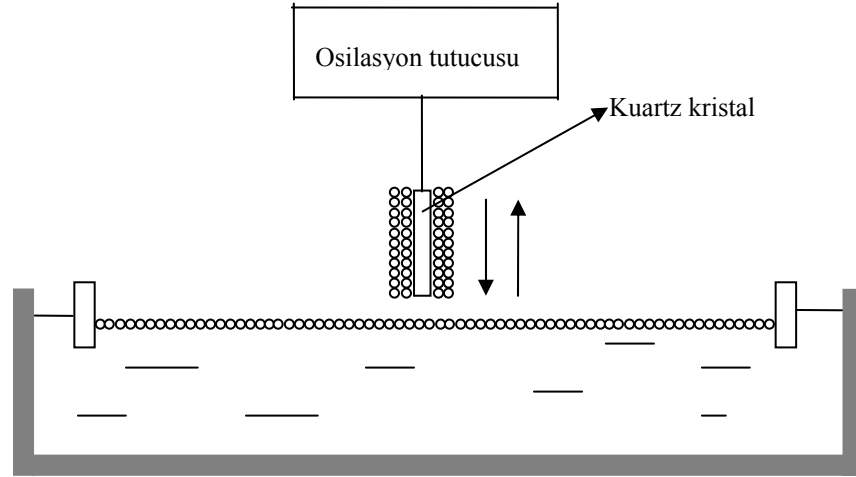
Eşitlik 2.2 yardımıyla tabaka sayısına (N) bağlı olarak üretilmiş LB filmin  $\Delta f$  rezonans frekansı aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\Delta f = \frac{2f_0^2 \Delta m}{K_q} N \quad (2.3)$$

$N$ : transfer edilen tabaka sayısı,  $\Delta m$ : birim yüzeydeki tabakanın kütlesi,  $K_q = (\rho_q \mu_q)^{1/2} A$  'dır. Kullanılan kuartz kristal için,  $f_0 = 9.10^6$  Hz,  $\rho_d = 2.648$  g/cm<sup>3</sup>,  $\nu_d = 2.947.10^{11}$  dyn cm<sup>2</sup>,  $r = 0.26$  cm'dir.

## 2.8 Kuartz Kristal Mikrobalans Yönteminin Langmuir-Blodgett Film Üretiminde Kullanılması

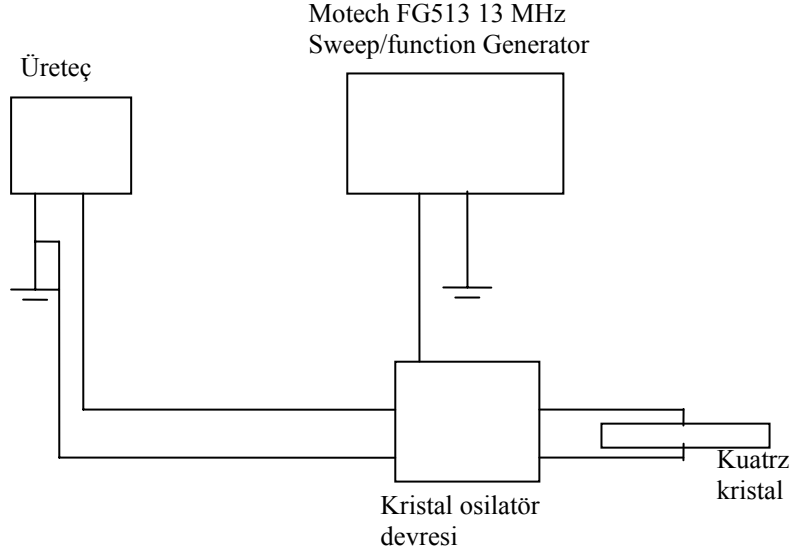
QCM yöntemi, Langmuir-Blodgett ince film üretim tekniğinde filmlerin üretilebilirliğini kontrol etmede kullanılır. Su dolu LB teknesinin yüzeyine serpilmiş ve düzenli yapı sergileyen moleküller, kuartz kristalin üzerine Şekil 2.13'de gösterildiği gibi aşağıdan yukarıya hareket ettirilerek kaplanır.



Şekil 2.13 Kuartz kristalin yüzeyinin kaplanması

Her tabakanın kaplama işleminden sonra kristal, Şekil 2.14'deki gibi ölçüm sistemine bağlanarak frekansındaki değişim ölçülür. Tabaka sayısına göre frekanstaki değişim

grafiği çizilerek üretilen film hakkında bilgi edinilebilir. Eğer grafik doğrusal özellik gösteriyor ise her transferde kristal üzerine transfer edilen madde miktarı aynıdır.



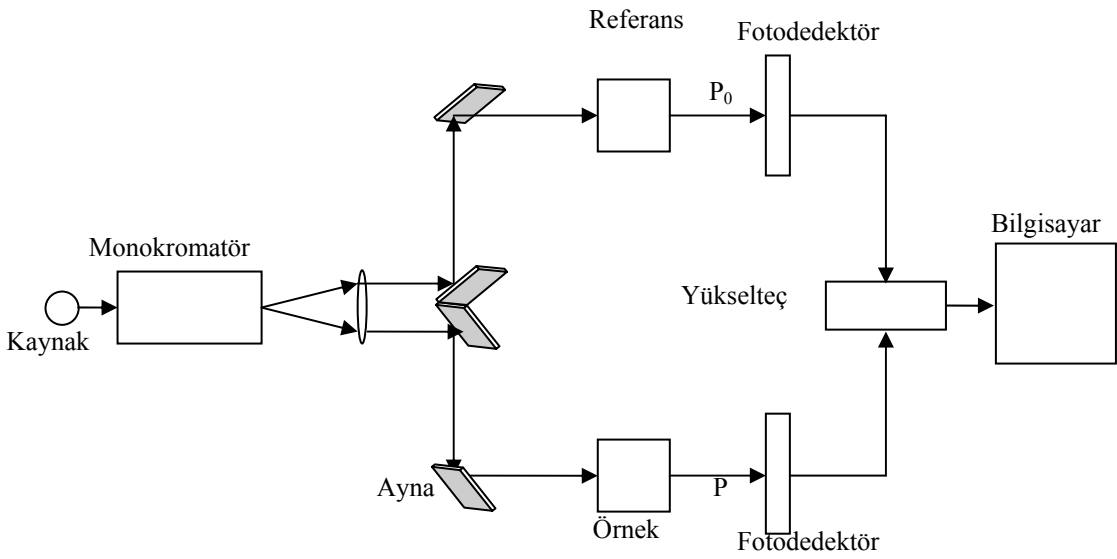
Şekil 2.14 Kristal osilatör ölçüm devresi

AT kesimli kuartz kristaller oda sıcaklığında alınan ölçümlerde sıcaklıktan bağımsızdırlar, kuartz kristal üzerindeki çok küçük kütle değişimlerine duyarlı olduğu için kristalin üzerine film kaplama işleminden sonra frekans ölçüm sistemine yerleştirmeden önce iyice kuruması sağlanmalıdır, aksi durumda yanlış ölçümler alınabilir.

## 2.9 UV-görünür Spektroskopisi

Elektromagnetik ışımının madde ile etkileşmesini konu alan tekniğe spektroskopi denir. Işımanın madde (atomlar veya moleküller) tarafından soğrulması veya yayınlanması incelenirse soğurma ve yayınma spektroskopileri olarak ele alınır. Elektromagnetik ışımının organik moleküller tarafından soğrulması moleküllerin türüne, düzenlenmesine, moleküllerin şekline, büyüklüğüne vb. gibi birçok parametreye bağlıdır.

Spektrometreler tek ve çift ışına demetli olarak sınıflandırılabilir. Çift ışına demetli cihazlarda kaynaktan çıkan ışın monokromatöre gelerek kullanılacak uygun dalga boyuna ayarlanır ve mercek yardımı ile biri örnek diğeri referans üzerinden geçecek şekilde ikiye ayrılır ve biri örnekten, diğeri de standart çözeltiden geçirildikten sonra her iki demet bir alıcıda toplanarak toplam soğurma şiddetinden çözücünün soğurma şiddeti çıkarılarak örneğin soğurma şiddeti bulunur. Böylece ışına kaynağından gelebilecek değişikliklerin etkisi ortadan kaldırılmış olur. Şekil 2.15 çift ışın demetli UV-görünür spektrofotometresini göstermektedir.



Şekil 2.15 Çift ışın demetli UV-görünür spektrometresi

## 2.10 Lambert-Beer Yasası

Işımanın ortam tarafından soğrulan miktarı, soğurucunun miktarına iki denel bağıntı ile bağlıdır.

Beer Yasası: Gelen ışımının, homojen soğurucu tarafından soğrulan miktarı, soğurucunun miktarı ile doğru orantılıdır.

Lambert Yasası: Gelen ışımının, homojen soğurucu tarafından soğrulan miktarı, ışımının şiddetinden bağımsızdır.

Soğurucu ortamın çözelti olması durumunda, soğurma miktarı, çözeltinin derişimine ve ışıma yolunda çözeltinin kalınlığına bağıdır. Beer-Lambert yasaları birleştirilerek ışımının soğrulan miktarı, çözeltinin derişimine ve çözeltide ışıma yolunun uzunluğuna 2.4 denklemleri ile bağıdır.

$$\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = A = \epsilon cl \quad (2.4)$$

Burada  $I_0$ : gelen ışımının şiddeti,  $I$ : çözeltiden çıkan ışımının şiddeti,  $A$ : soğurganlık,  $c$ : çözeltinin molar derişimi ( $\text{mol/dm}^3$ ),  $l$ : çözeltinin konulduğı hücrenin kalınlığı,  $\epsilon$ : molar soğuruculukdur.

Geçirgenlik,  $T$ ,

$$T = I / I_0 \quad (2.5)$$

şeklinde tanımlanır.  $A$  ise

$$A = -\log(I/I_0) \quad (2.6)$$

şeklinde tanımlanır ve geçirgenlik cinsinden,

$$A = -\log T \quad (2.7)$$

şeklinde verilebilir.  $A = \infty \rightarrow 0$  arasında değışirken  $T = 0 \rightarrow 1$  arasında ve yüzde geçirgenlik  $\%T = 0 \rightarrow 100$  arasında değışir. O halde

$$A = 2 - \log \%T \quad (2.8)$$

yazılabilir. Yüzde soğurma değıeri de hesaplanabilir.

$$\%Sogurma = 100 - \%T = 100(1 - T) \quad (2.9)$$

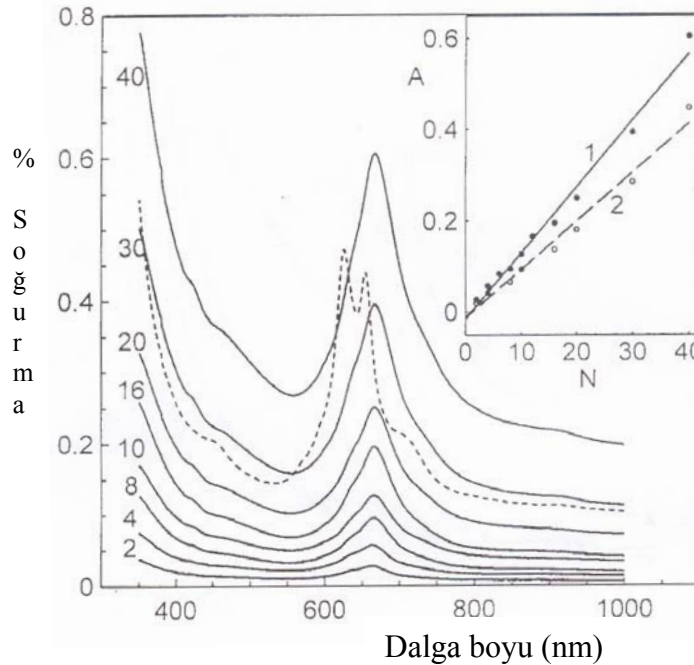
LB filmleri için bu ifade,

$$A = \varepsilon c N d \quad (2.10)$$

şeklinde soğurma ifadesi olarak yazılabilir (Erdik 2005). Burada  $N$  tabaka sayısını,  $d$  tek tabaka LB film kalınlığını göstermektedir. Aynı tür, değişik tabakalarda üretilen LB filmlerin soğurma spektrumlarının tabaka sayısı arttıkça soğurma miktarının nasıl değiştiği Bölüm 4.3.2’de tartışılmıştır.

### 2.11 UV-görünür Soğurma Spektrumundan Langmuir-Blodgett Film Kalınlığının Hesaplanması

Değişik tabakalarda cam üzerine transfer edilen filmlerin UV-görünür soğurma spektrumlarına örnek Şekil 2.16’da verilmiştir. Farklı tabaka sayısına karşı gelen her spektrumdaki en yüksek pik değerleri alınarak çizilen tabaka sayısına karşı soğurmadaki doğrusal değişim yardımıyla tek tabaka LB filmin kalınlığı hesaplanabilir. Bu değişim düzenli kalınlığa sahip tabakalar için doğrusal olup Şekil 2.16’nın içindeki küçük grafik ile gösterilmiştir.



Şekil 2.16 Değişik tabakalarda saf YbPc<sub>2</sub> LB filmlerinin UV soğurma spektrumu

Soğurma spektrumunun pik verdiği dalga boyundaki soğurmanın tabaka sayısına bağlılığı aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$A(N) = A_0 + bN \quad (2.11)$$

Alttaş üzerine transfer edilen LB filmin kalınlığı Şekil 2.16'da A-N grafiğinin eğimi b kullanılarak soğurma katsayısı  $\alpha = 2.303b/2d$  şeklinde ifade edilebilir. Bu ifadede d tek tabaka kalınlığıdır (Ray *et al.* 1999).

## 2.12 Boyut Kuantumlanması

Yarıiletken nanoparçacıklar içinde bir elektronun değerlik bantından iletim bantına uyarılması bağlı elektron-deşik çifti (eksiton) oluşumuna sebep olur. Yarıiletken nanoparçacıkların boyutu birkaç nanometre veya daha az olduğu zaman parçacıklar kuantum kuyusundaki parçacık özelliği gösterirler. Bağlanma enerjisi kuantum kuyusunun genişliği ile değişir. Nanoparçacıkların boyutunun küçülmesi soğurma spektrumunda kısa dalga boyuna (maviye kayma) olarak gözlenir. UV bölgesi içinde, kuantum noktalarının boyutunu tahmin etmek için ZnS veya CdS nanoparçacıkları film tabakaları arasında oluşturulmadan önce ve sonra soğurma spektrumu alınarak, ilk ve son soğurma grafikleri incelendiğinde ZnS veya CdS nanoparçacıklarının oluşumundan dolayı soğurma pikinde boyut kuantumlanmasından dolayı kısa dalga boyuna doğru kayma gözlenir. Bu farklılık nanoparçacıkların tabakalar arasında oluşumunun göstergesidir. ZnS veya CdS bulk bant genişliğine karşı gelen dalga boyu bilindiğine göre, nanoparçacıkların film içerisindeki tabakalar arasında oluşumundan sonra gözlenen dalga boyundaki kayma nanoparçacıkların boyutu ile orantılıdır.

Moleküllerin baş kısmı ile etkileşen II-VI grubu yarıiletken parçacıkların alttaş üzerine transfer edilmesi ve H<sub>2</sub>S gazına maruz bırakılarak nanoparçacıkların LB film tabakaları arasında oluşturulması ile boyut kuantumlanması ilk kez Ekimov ve Onuschenco tarafından rapor edildi ve diğer araştırmacılar tarafından çalışıldı (Ekimov *et al.* 1985, Nabok *et al.* 1998). Bununla birlikte, sadece düşük sıcaklıkta kuantum düzeyleri arasındaki elektron geçişleri spektral çizgisinin iyi incelenmesi ile gözlendi. Yağ



asitinden oluşmuş LB filmlerin içindeki II-VI yarıiletken nanoparçacıklarının şekillenimi Barraud (1986, 1988, 1989) ve arkadaşlarının çalışmalarından türetilmiştir (Nabok *et al.* 1998).

Deneysel UV-görünür soğurma spektrumundan nanoparçacıkların boyutu bulunabilir. II-VI yarıiletken nanoparçacıkların yalıtkan organik film içerisinde toplanması ile elektronik spektrum aşağıdaki gibi ifade edilebilir (Ekimov *et al.* 1985).

$$E_{(l,n)} = E_g + \frac{\left(\frac{\hbar}{2\pi}\right)^2 \phi_{(l,n)}^2}{2\mu R^2} \quad (2.12)$$

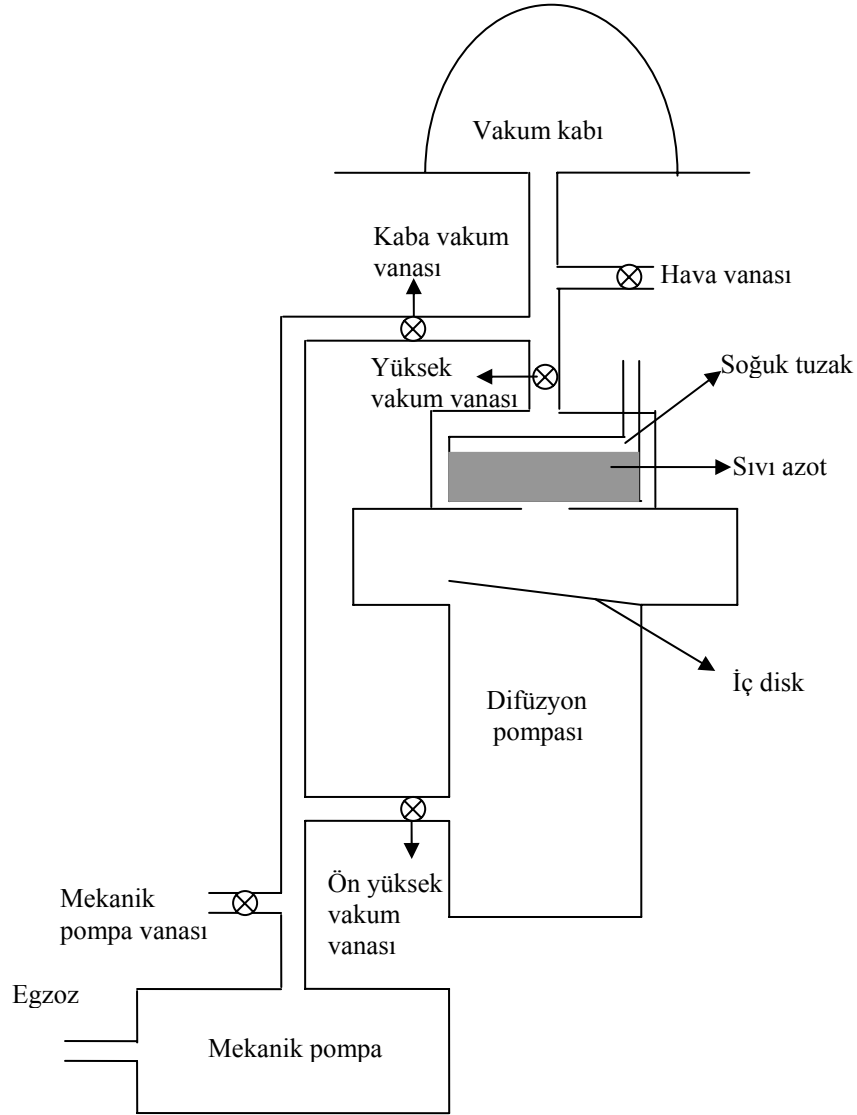
Burada;  $E_{(l,n)}$ : elektron ve deşikler için kuantum enerji düzeyi (iletkenlik bantından değerlik bantına),  $m_e^*$ ,  $m_h^*$ : sırasıyla elektron ve deşiklerin etkin kütlesi,  $\phi_{(l,n)}$ :  $l$ 'inci durumun küresel Bessel fonksiyonun  $n$ 'inci kökleri,  $l$  ve  $n$ : açıl ve spin kuantum sayıları,  $R$ : nanoparçacıkların boyutu,  $E_g$ : bulk bant enerjisi,  $\mu$ : ise indirgenmiş etkin kütle olup Eşitlik 2.13'de verilen şekilde tanımlanmıştır.

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \quad (2.13)$$

Elektron-deşik çiftinin değerlik bantından iletim bantına geçişi sırasındaki Bessel kökü  $\phi_{(0,0)} = 3,14$  'dür (Ekimov *et al.* 1985).

### 2.13 Vakum Düzenegi

Şekil 2.17'de gösterilen, bu çalışmada kullanılan vakum düzenegi genel amaçlar için tasarlanmış bir düzenektir. Vakum kabı olarak isimlendirilen bölümde, vakum altında yapılması planlanan işlemler yapılır. Bu düzenekte mekanik ve difüzyon pompası olmak üzere iki adet pompa bulunmaktadır.



Şekil 2.17 Kullanılan vakum sisteminin gösterimi

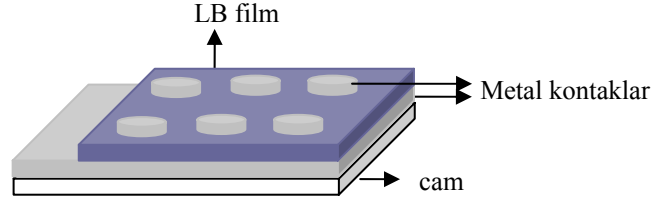
M/LB/M tipi sandviç yapı şeklinde üretilecek olan LB filmlerin elektriksel özelliklerinin incelenmesi için gerekli olan alt ve üst elektrot yapımı vakum altında yapılmaktadır. LB ince filmler organik malzemelerden üretildikleri için üst elektrot yapımı esnasında filmlerin ısı etkiden zarar görmesini engellemek gerekir. Bu nedenle LB film, yüksek vakum altında ve ısıtılan kaynaktan mümkün olan en uzağa yerleştirilmelidir. Üst elektrot kalınlığının ölçüm alınabilecek kadar kalın, filmin zarar görmeyeceği kadar da kısa süreliğine kaynağa maruz bırakılmalıdır. Yaklaşık 50 nm'lik üst metal kalınlığı optimum değer olarak kabul edilebilir. Üst elektrotun kalınlığı filmler ile aynı yükseklikte olan inficon XTM/2 kuartz kristal kalınlık ölçer ile ölçüldü.

## 2.14 Elektriksel Özellikler

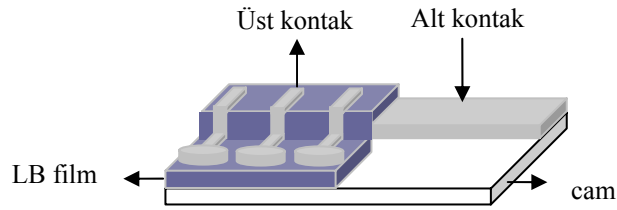
### 2.14.1 Örnek hazırlama

LB filmlerin ilk elektriksel özelliklerinin incelenmesi 1930'ların sonlarına doğru oldu. Birkaç yıl sonra Katharine Blodgett katı yüzey üzerine çoklu tabaka oluşturma tekniğini rapor etti. İlk araştırmacılar zayıf nitelikli filmlerin üretimi, güvenli elektriksel kontak almanın güçlüğü, LB filmler içindeki polarizasyon ve ölçme araçlarının yeterli hassasiyete sahip olmaması problemi ile karşılaştılar (Roberts 1990). LB tabakalar üzerindeki elektriksel ölçümler film niteliğine sıkı şekilde bağlıdır. Bu yüzyılın ikinci yarısında LB tabakalarının yapısal ve optiksel özellikleri üzerinde çok sayıda rapor olmasına rağmen bir dereceye kadar tekrarlanabilir ve güvenilir veriler elde edebilmiştir. Bu sonuçlar film hazırlama ve üretme tekniklerinin gelişmesi sayesinde oldu. Bununla birlikte, hala bu alanda birçok problem vardır. Bunlar, elektrot yüzeyleri üzerindeki oksit tabakasının etkisi, organik tabakalar içindeki pinhole'lar ve diğer kusurlar (Richardson 1997, Peterson 1988) ile iletkenlik ve film yapısı arasındaki ilişkililerdir (Tredgold *et al.* 1984). Bütün bu problemler henüz tamamen çözülememiştir.

M/LB/M sandviç yapısındaki LB filmlerin elektriksel özelliklerinin araştırılmasına yönelik bütün deneylerde, elektrik ölçümler iki elektrottan direk olarak kontak alınması ile olur. Filmlerden kontak almak iki şekilde olur. Şekil 2.18.a'da basit sandviç yapı elektrot görülmektedir. Bu yapıda üretilen filmlerde LB tabakalarını etkilemeden güvenilir elektriksel ölçümler için kontak almak zordur. Şekil 2.18.b'deki elektrotlardan LB film tabakalarına zarar vermeden kontak alınabilir. Bununla birlikte, sandviç yapıdaki filmlerde elektrik alan çizgilerinin hepsi LB tabaka düzlemine dikey olmayabilir ve yüksek anizotropik materyaller için iletkenlik verilerinin yorumlanmasında problem doğurabilir.



(a)



(b)

Şekil 2.18 LB tabakaların elektriksel özelliklerini araştırmasında kullanılan çeşitli elektrot modelleri

Üst elektrot olarak kullanılacak metallerin (Al, Ag, Bi, Mg gibi) diğer özelliklerinin yanısıra düşük buharlaşma sıcaklığına sahip olmaları tercih edilmelidir. Filmler, buharlaşma sırasında kaynaktan mümkün olduğunca uzak tutulmalı ve buharlaştırma işlemi çok yavaş yapılmalıdır.

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

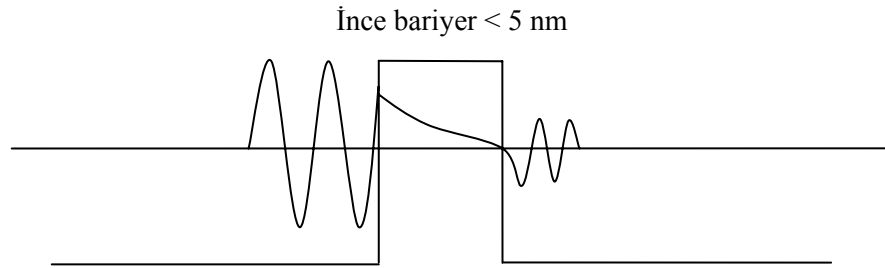
$$\sigma = \frac{Id}{VA} = \frac{d}{AR} \quad (2.14)$$

Burada, d: film kalınlığı, A: elektrot alanı ve R: direnç'tir. LB film çok ince olduğundan gerilim değerindeki çok az bir değişim ile birlikte elektrik alanda çok hızlı şekilde değişir.

LB filmlerin elektriksel iletkenliği, Nathoo (1973), Wei and Woo (1973) ve Taylor and Mahboubian-Jones (1982) tarafından yapılan incelemeler sonunda çevre şartları ile yakından ilişkili olduğu görüldü (Roberts 1990). Aynı filmlerin değişik hava şartlarında ölçülmesi sonucunda, nemli ortamda yapılan ölçümlerde yüksek iletkenliklerin olduğu bulundu. Uygulanan gerilim metal elektrot ve LB film materyali arasında reaksiyon yaratabilir, bu da elektriksel verileri yorumlamada sorun oluşabilir. Ölçümlerin kuru ortamda yapılması durumunda Wei ve Woo (1973), Taylor ve Mahboubian-Jones (1982) bu etkilerin en aza indirilebileceğini belirttiler (Roberts 1990).

### 2.14.2 Kuantum mekaniksel tünelleme

Metal/yalıtkan/metal yapısı içerisinde bir elektronun enerjisi yüzeyler arası potansiyelden daha az ise klasik fizik elektronun arayüzü geçemeyeceğini söyler. Kuantum mekaniği bu görüşle çelişebilir. Elektronun dalga doğası elektronun bariyerin yasak bölgesine sızmasına izin verebilir. Dalga fonksiyonu elektrot/yalıtkan arayüzünden geçiş bölgesinin derinliğiyle üstel olarak azalır. Bununla birlikte, eğer bariyer çok ince ise ( $< 5$  nm), zıt yüzeyler arasında dalga fonksiyonu sıfırdan farklı değere sahip olur (Şekil 2.19). Bu durumda elektron bariyer içinden sızarak karşıya geçebilir. Bu durum kuantum mekaniksel tünelleme olarak isimlendirilir. Tünelleme için gerilime karşı akım ilişkisi oldukça karışık ve uygulanan gerilimin büyüklüğüne ve tünelleme bariyerinin simetrik veya antisimetrik oluşuna (iki elektrotun benzer veya farklı metal olup olmadığı) bağlı olduğu Simmons (1971) tarafından incelenmiştir (Petty 1996).



Şekil 2.19 Kuantum mekaniksel tünellemenin şematik gösterimi

LB filmler içerisinde kuantum mekaniksel tünelleme konusunda ilk rapor Miles ve McMahon tarafından 1961'de sunuldu (Roberts 1990). Bu çalışmalarda kalay ve kurşun

elektrotlar arasında baryum stearate tek tabakası kullanıldı. Bununla birlikte, deneyin tekrarlanabilirliği ve kararlılık problemi ile karşılaşıldı. Birkaç tek tabaka kalınlığında LB filmler tünelleme mekanizması için daha iyi sonuçlar verdi. 1968'de Horiuchi ve arkadaşları baryum stearate tabakalarının iletkenliği üzerindeki ölçümleri, kuantum mekaniksel tünelleme ve Schottky emisyonu olarak iki baskın iletim mekanizması olarak açıkladı (Roberts 1990). Bununla birlikte, deneysel sonuçları sağlıklı olarak yorumlamak için tek tabakalar arasındaki transferlerdeki pinhole'ların etkisini açıklamak gereklidir.

LB tabakalar arasındaki tünelleme için ilk nitelikli kanıt 1971'de Mann, Kuhn ve arkadaşları tarafından ortaya atıldı. Bu çalışmalarda elde edilen veriler Sommerfeld ve Bethe (1933) tarafından önerilen tünelleme modeline tamamen uyuyordu (Roberts 1990). Uygulanan gerilimin küçük değişimi ile tünelleme iletkenliği,  $\sigma_t$ , aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\sigma_t = \left(\frac{e}{h}\right)^2 (2m\phi)^{1/2} \exp\left[\left(\frac{-2\pi d}{h}\right)(2m\phi)^{1/2}\right] \quad (2.15)$$

Burada; e: elektron yükü, m: elektronun kütlesi, h: Planck sabiti, d: yalıtkan tabakanın kalınlığı ve  $\phi$ : LB film ile metal elektrot arasındaki bariyer yüksekliği, yani iş fonksiyonudur.

Basit yağ asitlerinden üretilen LB filmlerinin kalınlığı tam olarak belirlenebilir ve kuantum mekaniksel tünelleme çalışmaları için mükemmel temel oluşturur. Deneysel detaylara dikkatli özen göstererek tünelleme için teorik tahminlerin bazılarını gözleme olasılığı vardır. 1977'de Polymeropoulos, 10 mV uygulanan gerilim değerinde, film kalınlığına göre tünelleme iletkenliğinin değişimini inceleyerek, iletkenliğin Eşitlik 2.15 ile bulunan değere ulaştı.

### 2.14.3 Tabakalar arasında direk akım iletimi

Beş tabakadan daha fazla olan yağ asitinden oluşan LB filmlerinde kuantum mekaniksel tünelleme umulmadık şekilde baskın bir iletim mekanizması sergiler. Honig (1976), Careem ve Hill (1978) tarafından çoklu tabakaların iletkenliği için birkaç fiziksel mekanizma önerildi (Roberts 1990). Bunlar; i) omik (elektronik) iletkenlik, ii) uzay-yük sınırlı iletkenlik (space-charge limited conductivity), iii) Schottky emisyonu, iv) Poole-Frenkel etkisi, v) Poole veya hopping iletkenliği ve vi) iyonik iletkenlikdir.

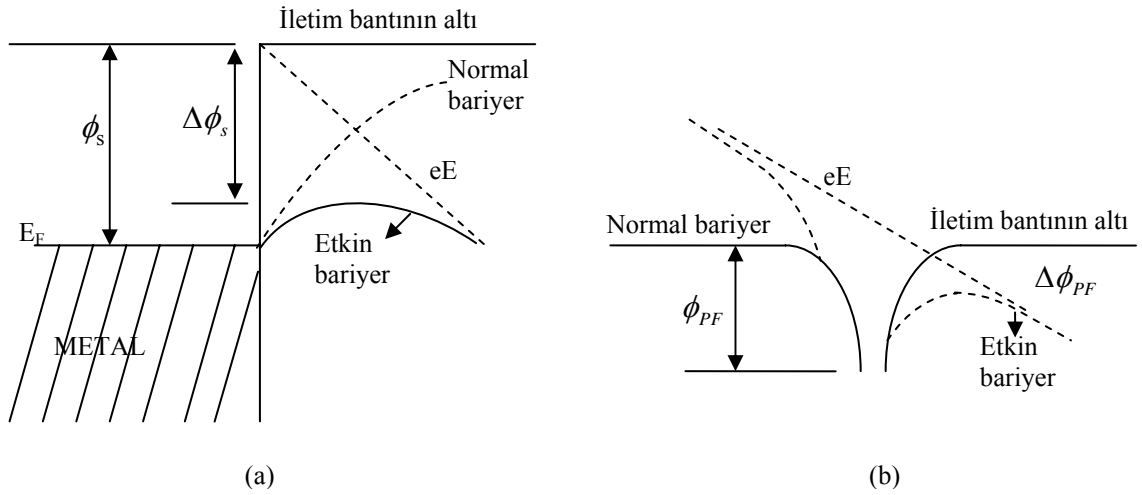
Deneysel Schottky ve Poole-Frenkel mekanizmaları arasındaki farkı ayırmak bazen güçtür. Her ikisi de yüksek elektrik alanda ( $> 10^7$  V/m) ortaya çıkar ve akım yoğunluğu ile elektrik alan arasındaki ilişki Eşitlik 2.16'daki gibidir.

$$J \propto \exp(\beta E^{0.5} / kT) \quad (2.16)$$

Burada;  $E$ : elektrik alan,  $\beta$ : Schottky veya Poole-Frenkel mekanizma sabitidir.

Bir yalıtkan, metal ile kontak yaptığı zaman, yüklerin dağılımı ara bölgedeki sistemin serbest enerjisi minimum olacak şekilde gerçekleşir. Bu durum enerji bantlarının eğilmesine sebep olacaktır. Potansiyel, imajiner kuvvet etkisi yüzünden düzgün şekilde değişir. Potansiyeldeki artış, metal yüzeyindeki elektronların uzaklaşması ve bunların yerlerinde pozitif yüklerin oluşmasıyla olur. Bunun sonucunda, metal/yalıtkan arayüzündeki potansiyel bariyer Şekil 2.20.a'da görülen Schottky bariyeri olarak isimlendirilir. Metaldeki elektronlar  $E_F$  Fermi enerji seviyesine kadar doludur. Elektronlar, yalıtkanın iletim bantına geçebilmek için  $\phi_s$  bariyerini aşabilecek yeterli enerjiyi kazanmak zorundadırlar. Bu işlem Schottky emisyonu olarak adlandırılır ve akım yoğunluğu Eşitlik 2.20'deki gibi verilir. Schottky emisyonu metal ve yalıtkan arasında bariyere bağlıdır ve metal iş fonksiyonu ile değişir. Sıcaklık ile değişim küçüktür. İlk kez Frenkel tarafından önerilen model ile  $\ln J$  ile  $V^{1/2}$  arasındaki grafiğin eğiminden emisyon düzeyi ve iletim bantı arasındaki bariyer yüksekliği doğru olarak tahmin edilebilir (Yeagan and Taylor 1968).

Poole-Frenkel ve Schottky etkisi, uygulanan elektrik alanın Coulomb potansiyelinin azalmasını sağlar. Schottky emisyonu için benzer işlemler yalıtkan içinde de olabilir. Bu Poole-Frenkel etkisidir ve Şekil 2.20.b'de gösterilmiştir. Yüksek elektrik alanın uygulanması yalıtkan içindeki potansiyel bariyerinin azalmasına sebep olacaktır. Coulomb potansiyelinin azalması yalıtkan hacim içindeki tuzak bariyerinin azalması ile ilişkilendirilir. Tuzak pozitif yüklü olmalıdır. Pozitif yüklü tuzak elektron ile etkileştiğinde Coulomb bariyeri artar. Donor ve akseptör merkezi Poole-Frenkel etkisini açıkça ifade edecektir (Simmons 1967) ve yalıtkanın iletim bantındaki taşıyıcıların kaçmasına izin verecektir. Poole-Frenkel iletimi için gerilime karşı akım davranışı Eşitlik 2.17'de verilmiştir. Bu eşitlik Schottky emisyonu ile benzerdir ( $\beta$  katsayıları farklı). Bu iki mekanizmanın deneysel olarak birbirinden ayırt edilmesi güçtür.



Şekil 2.20.a Schottky etkisi, b. Poole-Frenkel etkisi

### 2.14.3.1 Poole-Frenkel modeli

Poole-Frenkel modelindeki akım yoğunluğu ilişkisi aşağıdaki gibi verilir.

$$J \propto \frac{V}{d} \exp\left(\frac{-e\left[\phi_b - (eV / \pi\epsilon_0\epsilon_r d)^{1/2}\right]}{k_B T}\right) \quad (2.17)$$

Yüksek alanlar için basit olarak şu şekilde tanımlanabilir.



$$\ln J \propto \beta V^{1/2} \quad (2.18)$$

Burada  $\beta$  değeri;

$$\beta = \frac{e}{k_B T} \left( \frac{e}{\pi \epsilon_0 \epsilon_r d} \right)^{1/2} \quad (2.19)$$

olarak ifade edilir (Geddes *et al.* 1990).

### 2.14.3.2 Schottky mekanizması

Schottky iletim modelinde akım yoğunluğu ifadesi Eşitlik 2.16'daki ifadelerle benzer olup Eşitlik 2.20'deki gibi ifade edilir.

$$J = M^* T^2 \exp\left(\frac{-e[\varphi_b - (eV / \pi \epsilon_0 \epsilon_r d)^{1/2}]}{k_B T}\right) \quad (2.20)$$

Burada;  $e$ : elektron yükü,  $m$ : elektron kütlesi,  $k_B$ : Boltzman sabiti,  $h$ : Planck sabiti,  $\epsilon_0$ : boş uzayın elektriksel geçirgenliği,  $\epsilon_r$ : dielektrik sabiti,  $d$ : filmin tek tabaka kalınlığı,  $T$ : sıcaklık,  $A$ : elektrot yüzey alanı,  $\varphi_b$ : bariyer yüksekliği,  $M^*$ : Richardson-Schottky sabitidir ve aşağıdaki gibi tanımlanır.

$$M^* = \frac{4\pi e m k_B^2}{h^3} \quad (2.21)$$

Her iki tarafın doğal logaritması alınarak,

$$\ln J(V=0) = \ln(MT^2) - \left(\frac{e}{kT}\right)\varphi \quad (2.22)$$

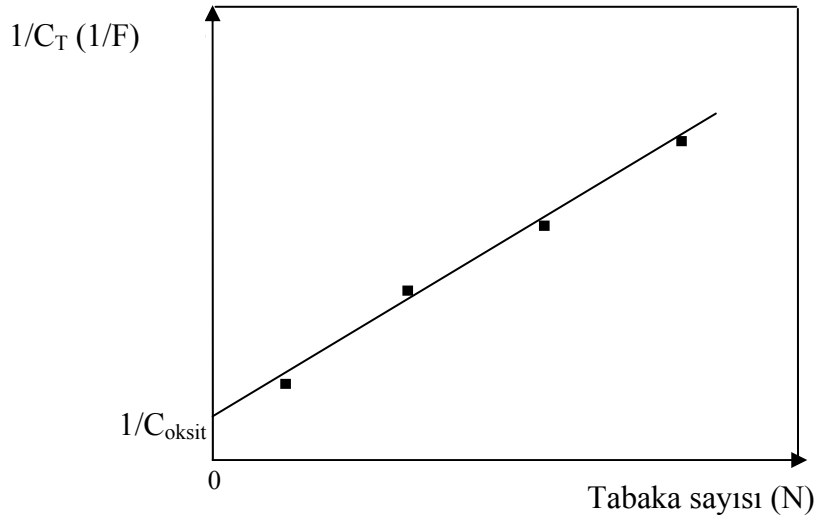
elde edilir.

Eşitlik 2.22’de uygulanan gerilimin sıfır olduğu değerdeki  $\ln J$  değeri  $\ln J - V^{1/2}$  grafiğinden belirlenerek bariyer yüksekliği ( $\varphi$ ) hesaplanabilir.

Schottky ile Poole-Frenkel teorisi arasındaki temel fark  $\beta_{PF} = 2\beta_S$  olarak ifade edilmesidir (Geddes *et al.* 1990).

#### 2.14.4 Sığa

Değişik tabakalarda film üretimi sırasında, LB film maddesinin katı yüzey üzerine transferinin düzenli bir şekilde gerçekleştiğini gözlemenin diğer bir yolu, 1/sığa ( $1/C$ ) değerlerinin tabaka sayısına göre değişimini veren grafiğin irdelenmesidir. Şekil 2.21’deki gibi bir doğrusal değişimin olması filmlerin katı bir yüzey üzerine düzgün şekilde transfer edildiği yorumu yapılabilir.



Şekil 2.21  $1/C_T$ 'nin  $N$ 'e göre değişimi

Ölçülen filmlerin M/LB/M sandviç yapısı göz önünde bulundurulduğunda yapının paralel plakalı kondansatör yapısında olduğu kabul edilir. Buna göre LB filmlerin sığası

$$C_{LB} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{Nd} \quad (2.23)$$

şekilde verilebilir. Burda,  $\varepsilon_0$ : boş uzayın elektriksel geçirgenliği,  $\varepsilon_r$ : LB filmin dielektrik sabiti, A: üst metal kontağın yüzey alanı, N: tabaka sayısı, d: ise tek bir tabakanın kalınlığıdır. Şekil 2.21'in eğimi, Eşitlik 2.23 kullanılarak  $(d/\varepsilon_0 \varepsilon_r A)$ 'dan elde edilir.

Metal kontaklar arasında oluştuğu bilinen alüminyum oksit tabakaların sığası ( $C_{\text{Oksit}}$ ) ölçülen sığaya katkısı ise, seri bağlı paralel plakalı kondansatörler olarak düşünülürse toplam sığa Eşitlik 2.24'deki gibi tanımlanabilir;

$$\frac{1}{C_T} = \frac{Nd}{\varepsilon_0 \varepsilon_r A} + \frac{1}{C_{\text{Oksit}}} \quad (2.24)$$

Oksit tabakanın katkısı (N=0 için) sadece  $1/C_T$  eksenini keseceği yeri belirleyeceğinden eğimde bir değişme olmayacaktır (Capan *et al.* 2005).  $1/C_T$  sığa değerinin film kalınlığı ile doğrusal olarak artması aynı zamanda çok tabakalı filmlerin başarılı bir şekilde alttaş üzerine transferinin gerçekleştiğini de desteklemektedir.

## 2.15 LB Film Üretiminde ve Ölçümlerde Kullanılan Aletler

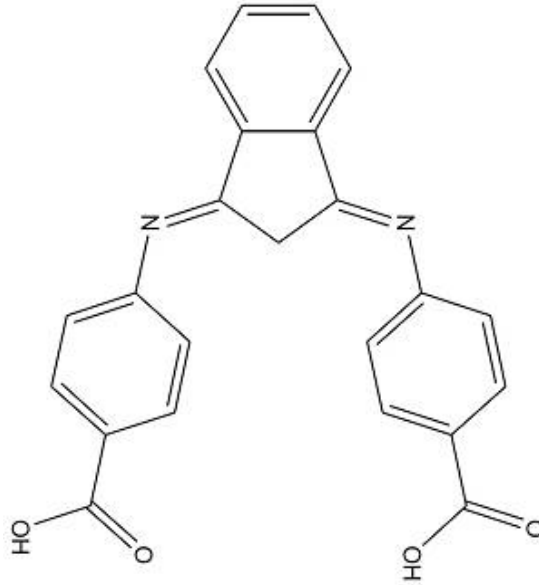
LB film üretimi Balıkesir Üniversitesi'nde bulunan NIMA 622 Langmuir-Blodgett teknesi ile yapıldı. LB film üretimi sırasında çözeltinin sıcaklığı Lauda Ecoline RE 204 model sıcaklık kontrol birimi ile denetlendi. Bütün deneysel veriler oda sıcaklığında alındı. Optik ölçümler Perkin Elmer Lambda-2 UV-görünür spektrometresi ile, elektriksel ölçümler ise HP 4192A empedans analizörü, Keithley 228A akım kaynağı, Keithley 6514 voltmetre ve Keithley 485 ampermetre kullanılarak yapıldı. Bütün veriler GPIB interface kartı ve labview yazılımı kullanılarak otomatik olarak alındı. QCM ölçümleri, Motech FG513 13 MHz Fonksiyon Generatörü, Pintek osiloskop, 24 Volt'luk DC güç kaynağı ve kristal osilatör devresi kullanılarak alındı.

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmada yeni sentezlenmiş molekül olan 1,3-bis-(*p*-iminobenzoik asit) indan (IBI) ve ZnS nanoparçacıkları içeren IBI molekülü LB ince film tekniği ile üretilerek incelendi. IBI ve Zn<sup>+2</sup> katkılı IBI molekülünün izoterm grafikleri, değişik tiplerde (Y ve Z-tipi) üretilen filmlerin transfer işlemi (kuartz kristal mikrobalsan), optik (UV-görünür spektrometre) ve elektrik özellikleri (I-V, C-f), bunlara ek olarak Zn<sup>+2</sup> katkılı IBI filmlerin optik ve elektriksel özellikler H<sub>2</sub>S gazına maruz kalmasından önce ve sonra incelendi. Sonuçlar kendi içinde ve literatürdeki benzer çalışmalarla karşılaştırıldı.

#### 3.1 Organik Langmuir-Blodgett İnce Film Maddesinin Üretimi

Bu çalışmada kullanılan 1,3-bis-(*p*-iminobenzoik asit) indan (IBI) organik molekülü Balıkesir Üniversitesi Kimya Bölümü'nde sentezlenmiş olup, tamamen orijinal bir moleküldür. Molekülün kimyasal şekli Şekil 3.1'de gösterilmiştir. Moleküle ait özellikler ise Çizelge 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1 IBI organik molekülünün açık şekli

Çizelge 3.1 1,3-bis-(*p*-iminobenzoik asit) indan molekülünün bilgileri

Molekülün adı	Molekülün kısa adı	Molekülün kodu	Kimyasal formülü	Molekül ağırlığı (g)
1,3-bis-( <i>p</i> -iminobenzoik asit) indan	IBI	HN29	C <sub>23</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	384

### 3.2 Çözeltilerin Hazırlanması

10 ml'lik balon jöjeler saf su ile yıkandı ve kurutuldu. Kloroform ile üç kez mekanik karıştırıcı yardımıyla çalkalanarak tekrar kurutuldu ve çözeltiler bu jöjelerde hazırlandı.

Çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan madde miktarı ve çözücülerin oranları Çizelge 3.2'de verildi. Hazırlanan çözelti tamamen çözününceye kadar (~10 dakika) karıştırıldı.

Çizelge 3.2 IBI çözeltisinin hazırlanması

IBI madde miktarı (mg)	Çözücülerin miktarı ve oranı	Çözelti miktarı (ml)	Çözelti konsantrasyonu (mg/ml)
3	8.5 ml kloroform (% 85) + 1,5 ml metanol (%15)	≈ 10	≈ 0.3

Zn<sup>+2</sup> nanoparçacıklar içeren IBI film üretmek için ZnCl<sub>2</sub> kimyasallarından çözeltiler balon jöjeler içerisine Çizelge 3.3'deki oranlarda hazırlandı.

Çizelge 3.3 Zn<sup>+2</sup> içeren çözeltilerin hazırlanması

ZnCl <sub>2</sub> madde miktarı (mg)	Kullanılan çözücü ve miktarı
5	Saf su, 10 ml

### 3.3 NIMA 622 Langmuir-Blodgett Teknesinin Temizliği

NIMA 622 teknesi A ve B olarak iki vagondan oluşmaktadır. Gereken durumlarda tekneyi ortadan ikiye ayıran kısım sökülerek tek vagon şekline getirilebilmektedir. Bilgisayar kontrolünde sistemin bariyer hızları ve örnek kaplama hızı kontrol edilebilmektedir. İki vagonun aynı anda kullanılması ile iki değişik tipte film üretmek mümkündür. Şekil 3.2’de teknenin fotoğrafı görülmektedir.



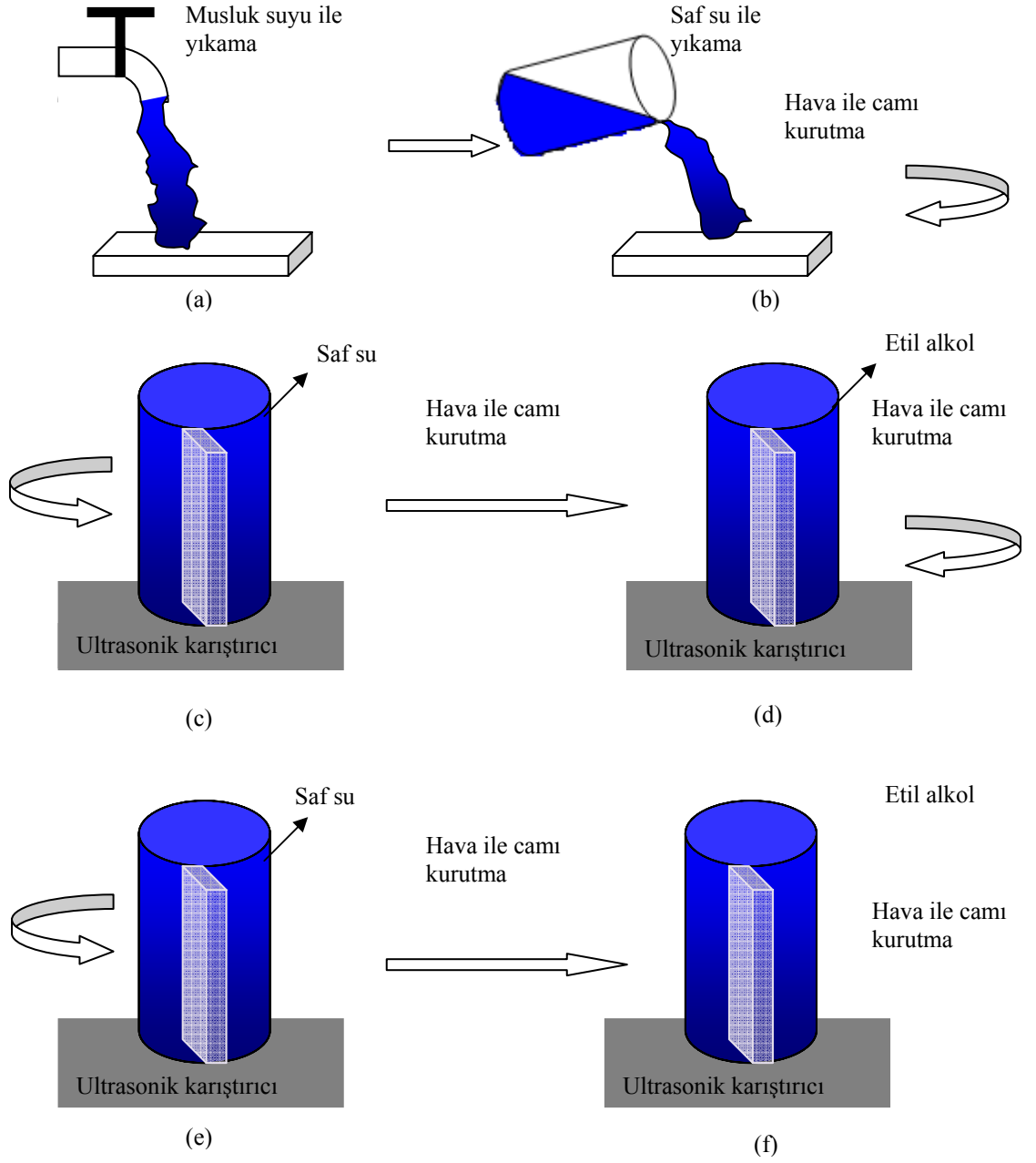
Şekil 3.2 NIMA 622 Langmuir-Blodgett teknesi

Film üretimine başlamadan önce ve film üretimi bitiminde teknenin temizliği yapılmalıdır. Tekne saf su ile yıkanarak saf su tamamen boşaltılır. Daha sonra kloroform ile tekne yüzeyi tekrar temizlenir ve tekne tekrar saf su ile doldurulur. Bu durumda bariyerler açık durumdadır. Kalibre etmek için yüzey gerilimi sıfırlanır ve bariyerler kapatılır. Bariyerlerin tam kapanması durumunda yüzey gerilimi kontrol edilir. Eğer yüzey gerilimi sıfır ise yüzey temizdir. Yüzey gerilimi sıfırdan büyük ise

yüzey vakumlanarak tekrardan temizlenir. Bariyerler tamamen açılarak yüzey gerilimi sıfıra ayarlanarak kapatılır. Temizlik işlemi yapıldıktan sonra bariyerler açılıp LB film maddesi yüzeye serpilir. Film üretimi bittikten sonra teknenin suyu boşaltılır, kloroform ile temizlenir. Saf su ile doldurulup tekrar boşaltarak yeni film üretimi için hazır hale getirilir.

### **3.4 Film Kaplanacak Camların Temizliği**

Bu çalışmada Langmuir-Blodgett ince filmleri büyötmek için 76 x 26 x 1 mm<sup>3</sup> ebatlarındaki mikroskop camlar kullanıldı. Bu camlar Şekil 3.3'de gösterilen adımlar izlenerek temizlendi. a) musluk suyu altında yıkandı b) saf su ile durulandı c) camlar saf su doldurulmuş kaba konularak 5 dakika ultrasonik karıştırıcı ile karıştırıldı d) basınçlı hava ile kurutuldu e) camlar etil alkol dolu kaba yerleştirildi ve 5 dakika ultrasonik karıştırıcı ile karıştırıldı f) basınçlı hava ile kurutuldu g) c-f basamaklarındaki işlemler ikişer kez daha tekrarlanarak hava ile kurutulan camlar üzerlerine film büyötmek için hazır duruma getirildi.



Şekil 3.3 Film büyütülecek camların temizlenme işlemi:

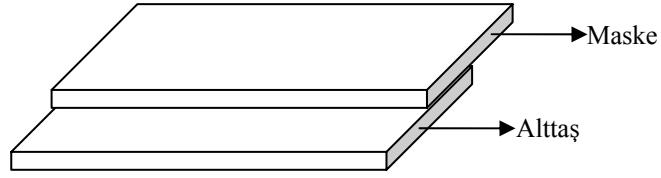
a. Musluk suyu ile yıkama, b. Saf su ile yıkama, c. Ultrasonik karıştırıcıda saf su ile yıkama, d. Ultrasonik karıştırıcıda etil alkol ile yıkama, e. Ultrasonik karıştırıcıda saf su ile yıkama, f. Ultrasonik karıştırıcıda etil alkol ile yıkama ve kurutma



### 3.5 Alt ve Üst Elektrotların Büyütülmesi

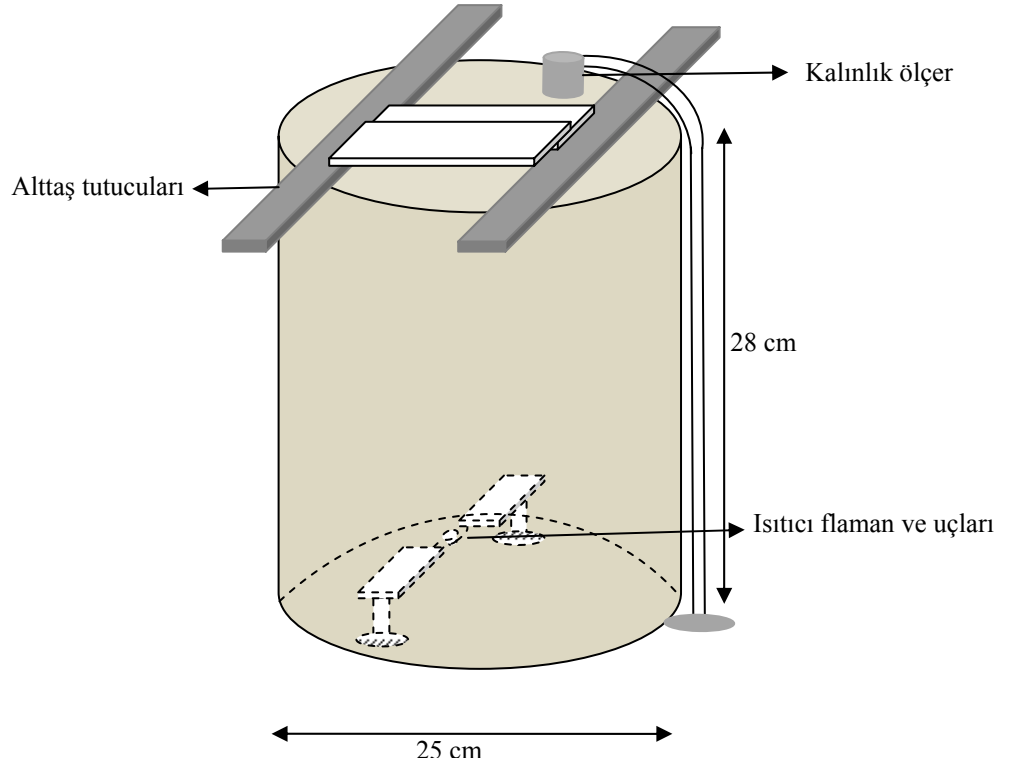
#### 3.5.1 Alt elektrot büyütülmesi

Elektriksel ölçümlerde kullanılmak üzere alt elektrot kaplamak için camlar Bölüm 3.4'de anlatıldığı gibi temizlendi. Cam alttaşların üstüne, yine benzer işlemlerle temizlenmiş aynı boyuttaki camlar maske olarak kullanıldı ve alttaşın yarısı  $10^{-7}$  torr vakum altında alüminyum ile kaplandı. Şekil 3.4'de maskelerin yerleştirilmesi gösterilmiştir.



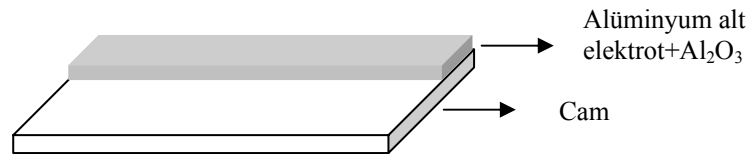
Şekil 3.4 Alt elektrot oluşturmak için hazırlanan alttaş ve maske

Vakum düzeneğine maske ve alttaş, alt elektrot kaplanmak üzere yükseklik seviyesi 14 ve 28 cm olarak ayarlanabilen Şekil 3.5'de görülen örnek tutucunun alt seviyesine yerleştirilerek alt elektrot üretimi yapıldı.



Şekil 3.5 Alt elektrot ve üst elektrot kaplama işlemi sırasında örneklerin konulduğu örnek tutucusu

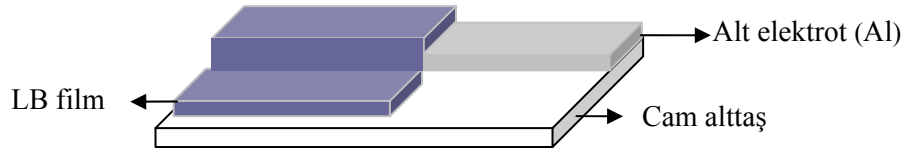
Alt elektrot fabrikasyonu için buharlaştırılacak olan alüminyum parçaları sepet içerisine yerleştirilir. Vakum değeri  $8 \times 10^{-7}$  torr değerine ulaşana kadar beklenir ve bu değere ulaşıldığı zaman sepet üzerinden akım geçirilerek alüminyumun buharlaşması sağlanır. Alt elektrotun üretiminde kalınlık kontrolü yapılmamıştır. Alt elektrot kaplanmış cam Şekil 3.6'da verilmiştir.



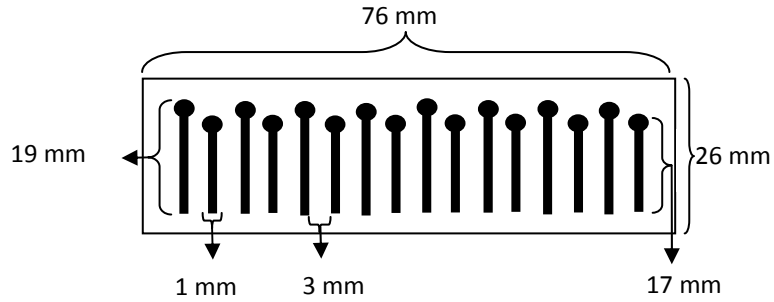
Şekil 3.6 Alüminyum alt elektrot kaplanan cam

### 3.5.2 Üst elektrot büyütülmesi

Alt elektrot büyütülen camların üzerine Balıkesir Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, İnce Film Araştırma Laboratuvarı'nda değişik tabakalarda LB filmleri büyütüldükten sonra, Şekil 3.7.a'da görüldüğü gibi film üzerine üst elektrot büyütülmesi için Şekil 3.7.b'deki gibi birbirine paralel aralıkların bulunduğu maske yerleştirildi. Bu maske, alttaş ebatlarında çelik bir plakanın üzerine 16 adet ızgaranın delinmesi ile oluşturuldu. LB filmin alüminyum üst elektrot buharlaştırılması esnasında zarar görmemesi için buharlaştırma yapılan sepetten mümkün olduğunca uzak bir konuma yerleştirildi (örnek tutucunun tabanından 28 cm yukarıya).



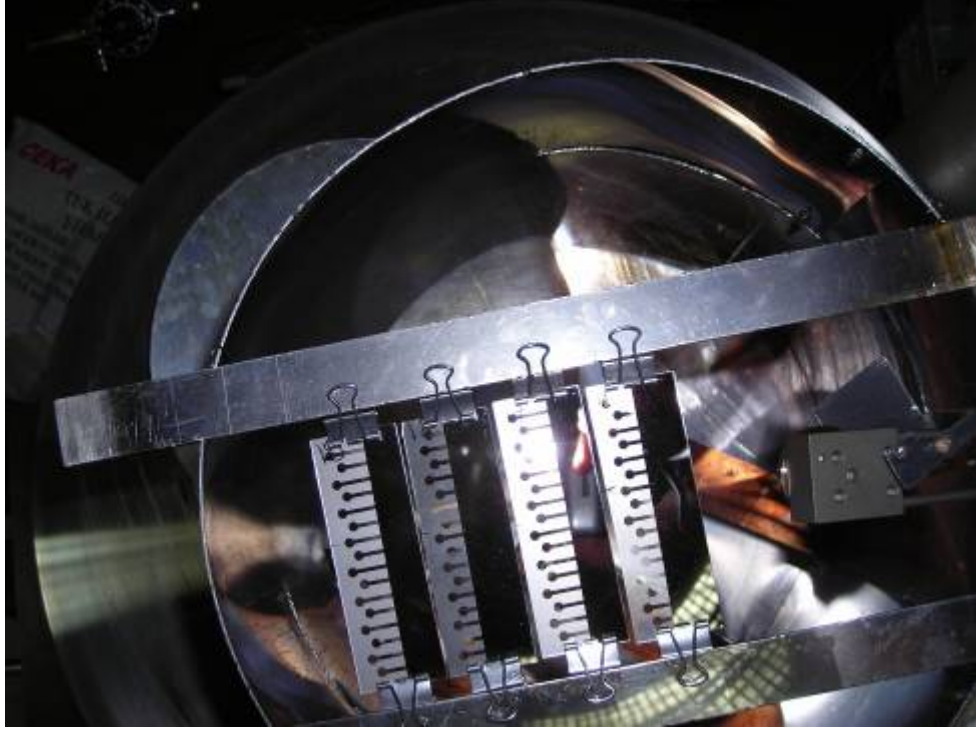
(a)



(b)

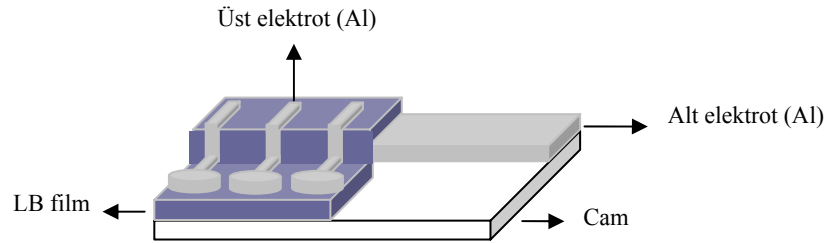
Şekil 3.7.a Yarısı alüminyum (Al) kaplı cam üzerine büyütülmüş LB film, b. Üst elektrot büyütülmesinde kullanılan maske

Şekil 3.8'de üst kontak üretilecek filmlerin vakum düzeneğindeki yerleşimleri görülmektedir. Filmler üzerine büyütülecek üst elektrotun kalınlığını ölçebilmek için filmler ile aynı konumda bulunan kalınlık ölçerin ucu sağ tarafta görülmektedir.



Şekil 3.8 Vakum düzeneğine üst elektrot üretimi için yerleştirilmiş filmler

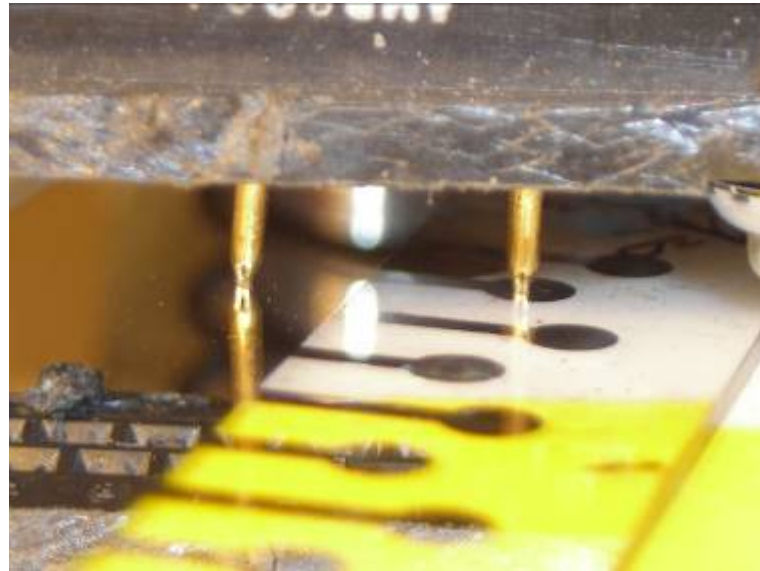
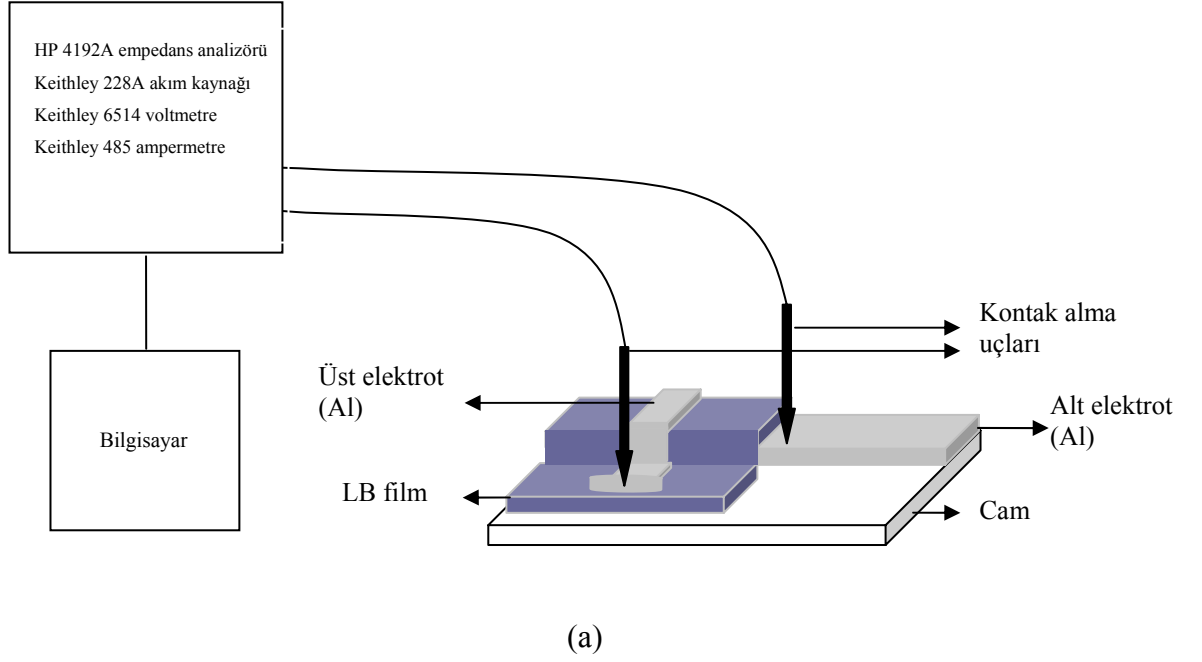
Üst elektrotun büyütülmesi sırasında örneklerle aynı seviyeye yerleştirilen kalınlık ölçer kullanılarak üst elektrotun kalınlığı ve film büyüme hızı ölçüldü. Üst elektrotun büyütme hızı  $3 \text{ \AA/s}$  ve üst elektrot için kalınlık optimum olacak şekilde buharlaştırma yapılarak filmlerin ısıl etkiden zarar görmemesi sağlandı. Üst elektrotun buharlaştırılması ile Şekil 3.9'daki M/LB/M sandviç yapısı oluşturularak, film elektriksel ölçümler için hazır hale getirildi.



Şekil 3.9 M/LB/M sandviç yapısı

### 3.6 Elektriksel Ölçümler İçin Kontak Alınması

Üretilen filmlere zarar vermeden, güvenli ve kolay şekilde elektriksel ölçümler alabilmek için iğne şeklinde kontak uçları olan test istasyonu yapıldı. Şekil 3.10.a'daki uçlar vida adımı ile hareket eden mekanizmaya bağlanarak uçlardan birisinin alt elektrot üzerine, diğer ucun da üst elektrota teması sağlandı. Şekil 3.10.b sisteme ait fotoğrafı göstermektedir.

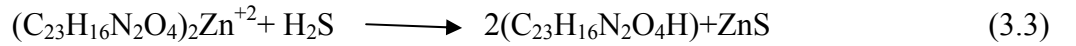


Şekil 3.10.a Örneklerden kontak alınması b. kontak alınan örneğin resmi

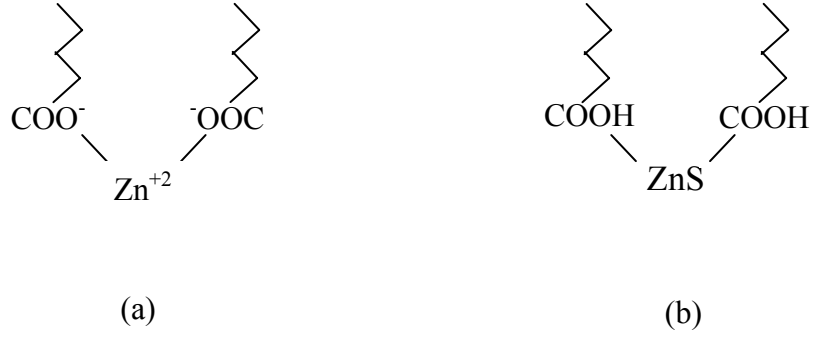
### 3.7 Zn<sup>+2</sup> Katkılı IBI Film Yapısı İçerisinde ZnS Yarıiletken Nanoparçacıklarının Oluşumu

Son yıllarda çok çalışılan ve geniş ölçekte uygulama alanı bulan LB tekniği, yeni malzemelerin sentezlenmesi ve teknolojiye yeni uygulama alanları bulunmasına yol açmıştır. II-VI bileşikleri arasında nanoparçacıkları en çok çalışılan malzemelerden birisi CdS'dir (Nabok *et al.* 2002). Yağ asitlerinin LB tekniği ile II-VI grubu yarıiletken nanoparçacıklar içeren film üretim tekniği 1980'lerde önerildi (Nabok *et al.* 2002). Bu teknik opto-ve nanoelektronik uygulamaları için umut verici olmuştur (Erokhin *et al.* 1996, Facci *et al.* 1996, Weller 1998). Kadmiyum (Cd<sup>+2</sup>) ve çinko (Zn<sup>+2</sup>) iyonları LB film yapısı içerisinde karboksilik asit baş grupları ile kolayca etkileşerek film içerisine yerleştirildi (Smotkin *et al.* 1988). Üretilen çok katlı LB filmler H<sub>2</sub>S gazına maruz bırakıldıkları zaman film yapısı içerisinde kadmiyum ve çinko iyonları sülfür gazı ile etkileşerek CdS ve ZnS nanoparçacıkları oluşturuldu (Nabok *et al.* 1997).

Yağ asitlerinde olduğu gibi Zn<sup>+2</sup> katkılı IBI organik molekülünde film içerisinde Zn<sup>+2</sup> iyonları IBI molekülünün karboksilik baş grubu ile bağ kurar ve çok tabakalı Langmuir-Blodgett (LB) filmi içerisine tabakalar arasına kolayca yerleşebilirler (Smotkin *et al.* 1988). Film H<sub>2</sub>S gazı ile Zn<sup>+2</sup> arasındaki etkileşme sonucu ZnS yarıiletken nanoparçacıkları film içerisinde aşağıdaki reaksiyona göre oluşur (Capan *et al.* 2003).

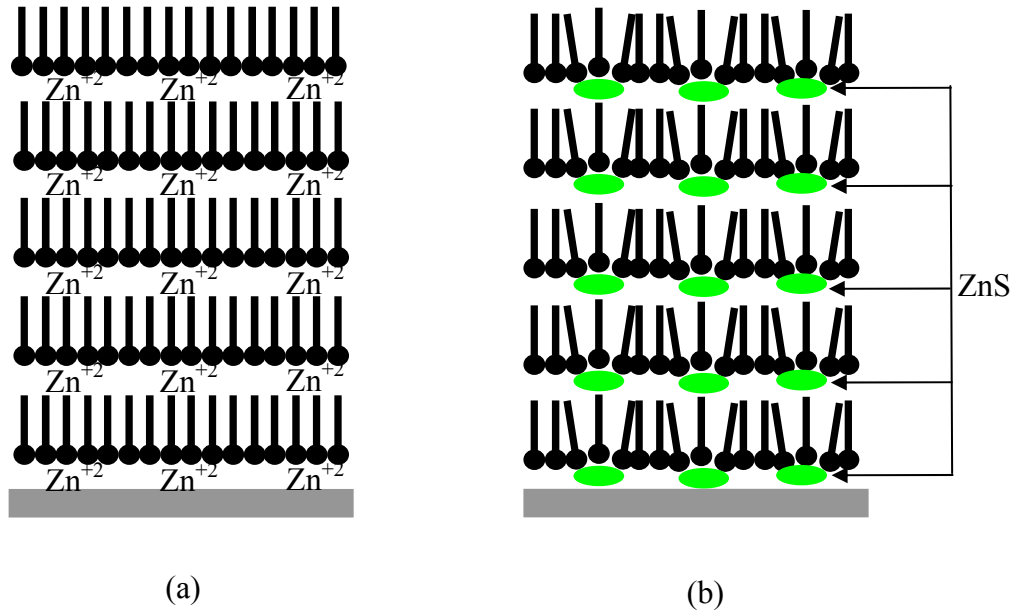


Şekil 3.11'de Zn<sup>+2</sup> iyonlarının IBI molekülünün karboksilik baş grupları ile etkileşmesi ve H<sub>2</sub>S gazından sonra sülfür iyonlarının Zn<sup>+2</sup> iyonları ile etkileşerek ZnS nanoparçacıklarının oluşumu gösterilmiştir.



Şekil 3.11.a  $Zn^{+2}$  iyonlarının IBI molekülünün karboksil grubu ile etkileşmesi b. ZnS nanoparçacıklarının film tabakaları arasındaki oluşumu

Şekil 3.11’de  $Zn^{+2}$  iyonlarının ve  $H_2S$  gazından sonra ZnS nanoparçacıklarının molekülün baş kısmı ile etkileşimi gösterilirken, Şekil 3.12’de bu etkileşmelerin LB film tabakaları arasındaki genel görünümü verilmiştir.



Şekil 3.12 a) Z-Tipinde büyütülmüş  $Zn^{+2}$  katkılı IBI molekülü b)  $Zn^{+2}$  katkılı IBI molekülünün  $H_2S$  gazına maruz kalmasından sonra nanoparçacıkların tabakalar arasında oluşumunun şematik gösterimi

Bölüm 4.4.4’de nanoparçacıkların film içerisinde nasıl oluşturulduğu ve nanoparçacıkların filmin elektriksel özelliklerini nasıl etkilediği tartışılacaktır.

## 4. BULGULAR

IBI molekülü ilk kez sentezlenmiş orijinal bir molekül olmasından dolayı bu molekül hakkındaki veriler oldukça sınırlıdır. Son yıllarda optik uygulamalarda kullanılmak üzere II-VI grubu bileşik yarıiletken içeren LB film içerisinde ZnS ve CdS yarıiletken nanoparçacıklar oluşturmak yaygınlaşmıştır. Bunun için literatürde daha az karşılaşılan, ZnS nanoparçacıklarının film tabakaları arasında oluşumu dikkate alınarak,  $Zn^{+2}$  katkılı IBI molekülünden üretilen filmlerin tabakaları arasında ZnS nanoparçacıkları oluşturularak, elektriksel özelliklerine etkisi incelendi. Bu çalışmada elektriksel özellikleri incelenen film tipleri ve tabaka sayıları, Çizelge 4.1’de verildi.

Çizelge 4.1 Elektriksel özellikleri incelen film tipi ve tabaka sayıları

Kullanılan molekül	Film üretim tipi	Tabaka sayıları (N)
IBI	Y	5, 11, 15, 21
$Zn^{+2}$ katkılı IBI	Z	5, 15, 25

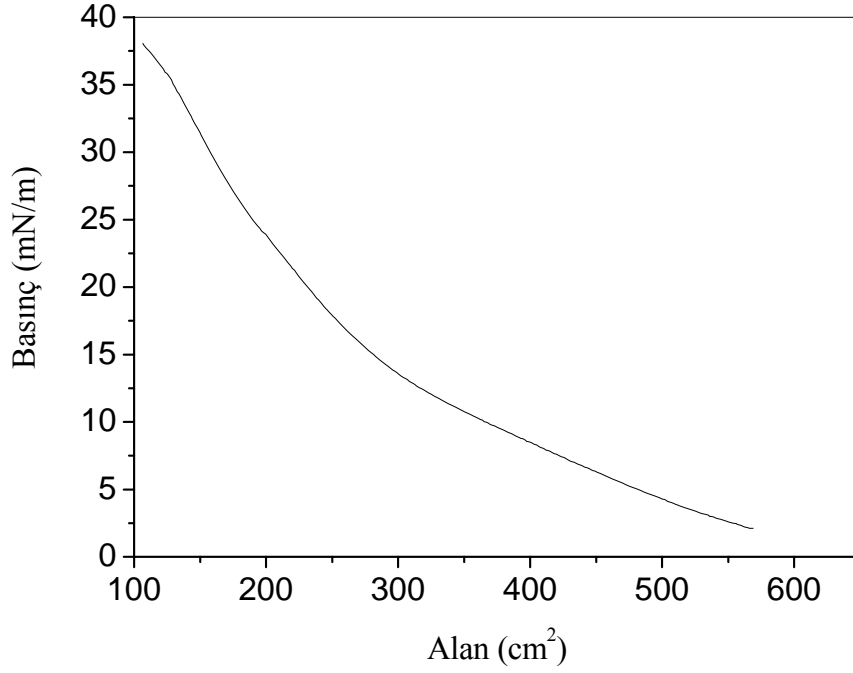
### 4.1 İzoterm Eğrilerinin Elde Edilmesi

Su yüzeyine serpilerek moleküllerin, katı bir yüzey üzerine düzenli şekilde transfer işlemlerine geçmeden önce Bölüm 2.4’de ifade edildiği gibi, IBI ve  $Zn^{+2}$  katkılı IBI moleküllerinin sırası ile transfer basınç değerlerini öğrenmek için izoterm grafikleri oluşturuldu ve transfer için en uygun değerler belirlendi.

#### 4.1.1 1,3-bis-(*p*-iminobenzoik asit) indan molekülüne ait izoterm grafiği

Bölüm 3.3’de detaylı anlatılan yüzey temizliğine ait işlemler yapıldı ve Çizelge 3.2’deki oranlarda hazırlanan IBI çözeltisinden 400  $\mu$ l’lik kısmı teknenin A vagonuna mikrolitrelik şırınga yardımıyla homojen olacak şekilde serpildi. Çözücülerin buharlaşması için 15 dakika beklendi. Bölüm 2.4’deki izoterm eğrisine ait prosedür takip edilerek yüzey alanı ile yüzey basıncı arasındaki değişim Şekil 4.1’de görüldüğü gibi elde edildi. Bu grafik kullanılarak transfer için uygun basınç değeri 20 mN/m olarak seçildi.





Şekil 4.1 400 µl IBI çözeltisine ait izoterm grafiği

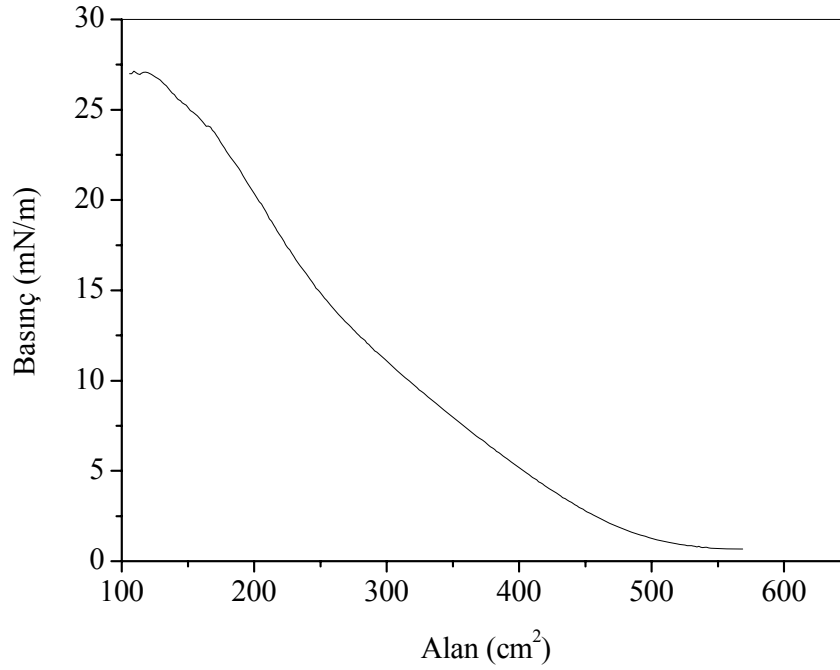
IBI molekülüne ait izoterm grafiği ideal grafikten farklıdır. Gaz fazı olarak isimlendirilen kısım çok iyi görülememektedir. Bunun sebebi, tekne yüzeyine serpilmiş moleküllerin fazla olmasından dolayı sıfırdan daha büyük bir basınç değerinin oluşmasıdır. Bariyerlerin kapatılması ile yüzey basıncında artma olmakta ve sıvı, katı faz durumları ideal durumda elde edilen ile benzerdir. Bu grafikteki değerlere bakarak Çizelge 4.2 oluşturulabilir.

Çizelge 4.2 400 µl IBI çözeltisine ait faz geçişleri

IBI	Yüzey basıncı (mN/m)	Yüzey alanı (cm <sup>2</sup> )
Gaz fazı	~0-2.5	~575
Sıvı faz	~2.5-15	~575-300
Katı faz	~15-35	~300-150
Collapse	>35	<150

#### 4.1.2 Zn<sup>+2</sup> katkılı 1,3-bis-(*p*-iminobenzoik asit) indan molekülüne ait izoterm grafiği

Zn<sup>+2</sup> iyonları içeren IBI film üretmek için, saf su dolu LB teknesinin yüzey temizliği yapıldıktan sonra 5 mg ZnCl<sub>2</sub>, 10 ml saf su içerisinde çözünerek ml'lik şırınga ile yüzeye serpildi ve tekne içerisindeki suda homojen olacak şekilde karışımı sağlandı. 400 µl IBI çözeltisi yüzeye serpilip çözücülerin buharlaşması için 15 dakika beklendi ve izoterm eğrisi elde edildi. Şekil 4.2'de elde edilen izoterm grafiği kullanılarak transfer işlemi için basınç değeri 20 mN/m olarak tespit edildi. Elde edilen izoterm grafiğine ait detaylar Çizelge 4.3'de özetlendi. Buna ait izoterm grafiği Şekil 4.2'de gösterilmiştir.



Şekil 4.2 400 µl Zn<sup>+2</sup> katkılı IBI çözeltisine ait izoterm grafiği

Zn<sup>+2</sup> katkılı IBI çözeltisine ait izoterm grafiği ideal izoterm grafiği ile benzerlik sergilemektedir. Şekil 4.2'ye bakarak, faz geçişleri Çizelgede 4.3'de verildi.

Çizelge 4.3 400 µl Zn<sup>+2</sup> katkılı IBI çözeltisine ait faz geçişleri

Zn <sup>+2</sup> katkılı IBI	Yüzey basıncı (mN/m)	Yüzey alanı (cm <sup>2</sup> )
Gaz fazı	~0-1	~575-500
Sıvı faz	~3-12	~500-275
Katı faz	~12-24	~275-175
Collapse	>24	<175

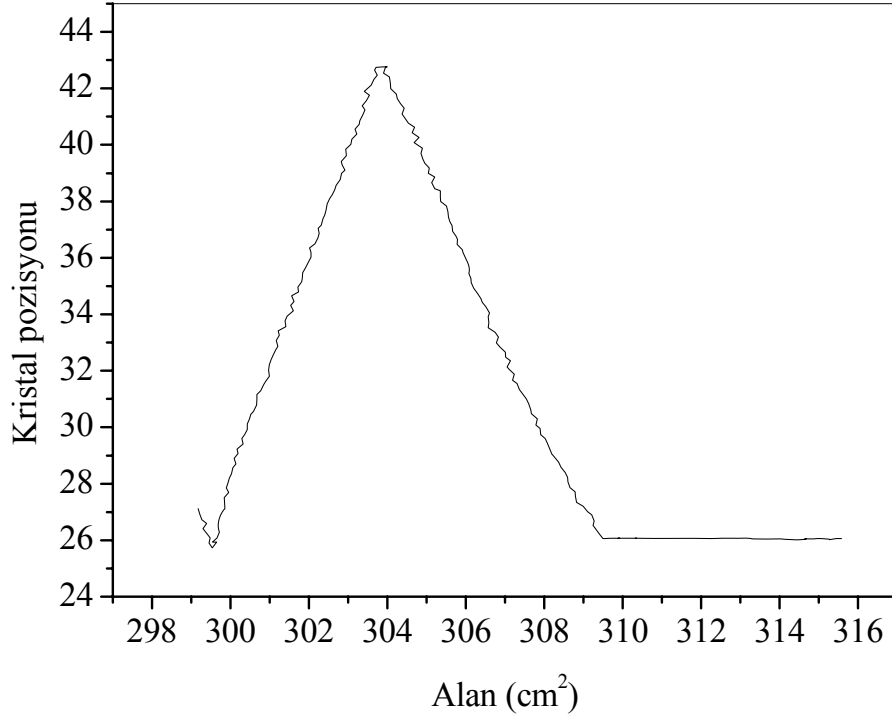
Saf su üzerine serpilmiş IBI molekülü ve Zn<sup>+2</sup> iyon katkılı IBI molekülünün izoterm grafikleri benzer özellik sergilemektedir. Her iki durum için katı yüzeye transfer basıncı 20 mN/m olarak belirlenmiştir. İki grafik karşılaştırıldığı zaman Zn<sup>+2</sup> iyonunun saf su içerisinde bulunması, moleküllerin daha sıkışık yapıda olduğunu, karbon zincirlerinin daha fazla doyduğunu belirtir (Wang 2006).

## 4.2 Kuartz Kristal Mikrobalsans Sonuçları

Bölüm 4.1.1 ve 4.1.2’de elde edilen izoterm grafiklerinden faydalanarak, IBI ve Zn<sup>+2</sup> katkılı IBI ince film tabakalarının transferinin gerçekleşip gerçekleşmediğini gözlemek amacıyla kuartz kristal mikrobalsans (QCM) yöntemi kullanıldı. Kuartz kristal üzerine kaplanan her bir transfer işleminde filmin kütesinin frekanstaki değişimi gözlemlendi.

### 4.2.1 1,3-bis-(*p*-iminobenzoik asit) indan molekülünün kuartz kristal üzerine transferi

IBI molekülünün katı bir yüzey üzerine transferinin gerçekleştiğini ve bu transfer işleminin tabaka sayısına göre değişimini görmek için frekansı 9 MHz olan kuartz kristal kullanıldı. LB teknesi film üretimi için hazırlandı ve IBI molekülü yüzeye serpilerek çözücülerin buharlaşması beklendi. Yüzey gerilim değeri bütün transferlerde 20 mN/m olarak sabitlendi. Kuartz kristal Şekil 2.13’de görüldüğü gibi hava-su-hava ortamları takip edilerek, 2 tabaka film kuartz kristal üzerine transfer edildi. Şekil 4.3 film transferi esnasında kristal pozisyonuna bağlı olarak su yüzeyindeki moleküllerin kapladığı alandaki azalmayı göstermektedir.

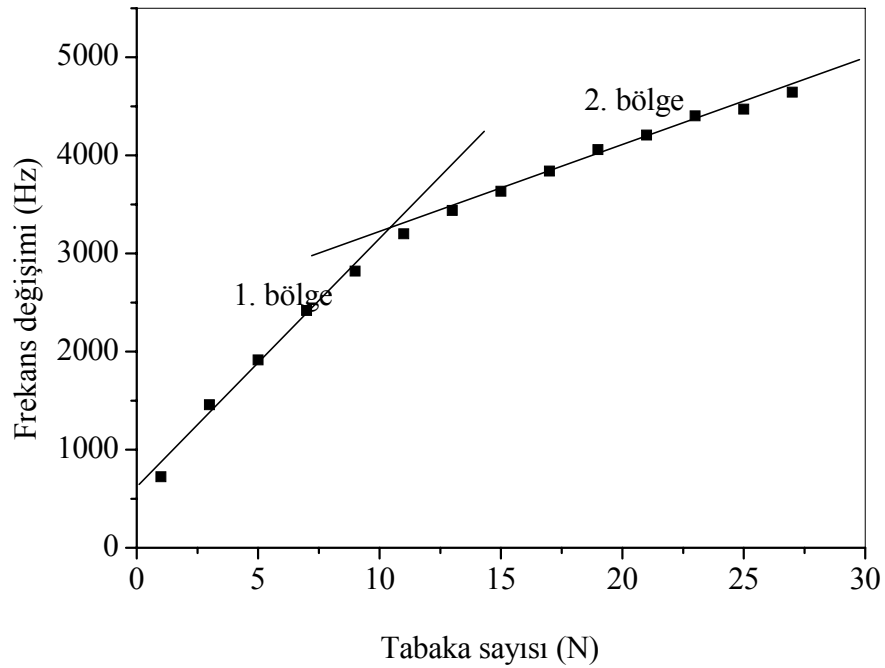


Şekil 4.3 IBI molekülünün kuartz kristali üzerine transferi

Şekil 4.3’de kuartz kristal hava ortamında iken moleküllerin kapladığı yüzey alanı 309.4 cm<sup>2</sup> değerindedir. Kristal hava ortamından su ortamına doğru hareket ettirilerek 1 tabaka transfer edilmiş olur ve su yüzeyindeki molekül alanı 304 cm<sup>2</sup>’ye kadar azalır. Su ortamından hava ortamına doğru hareket ettirilmeden önce yüzeydeki moleküllerin alanı 304 cm<sup>2</sup>, kristalin harekete başlaması ile 2’inci tabakanın transferi de başlamış oluyor. Kristalin su ortamından çıkması ile 2’inci tabakanın transferi tamamlanmış olur ve alan 299.4 cm<sup>2</sup> değerine düşer. İki tabakanın transferi sırasındaki yüzeydeki moleküllerin azalmasına bakılarak transfer işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştiği söylenebilir. 1-11 tabaka filmin transferine kadar, tabakaların kuartz kristal üzerine transferi sırasında da benzer grafikler elde edildi ve 11-27 tabaka filmlerin kristal üzerine transferinde su yüzeyinde bulunan moleküllerin alanlarında ilk tabakalara göre azalma gözlemlendi.

#### 4.2.2 1,3-bis-(*p*-iminobenzoik asit) indan molekülünün kuartz kristal mikrobalsans sonucu

Bölüm 2.7’de verilen Eşitlik 2.3 incelendiğinde kuartz kristal üzerine transfer edilen tabaka sayısının frekanstaki değişimi iki bölümden oluşan doğrusal bir özellik gösterir. Şekil 4.4’de IBI molekülünün transferi esnasında tabaka sayısına bağlı olarak frekanstaki değişimi göstermektedir.

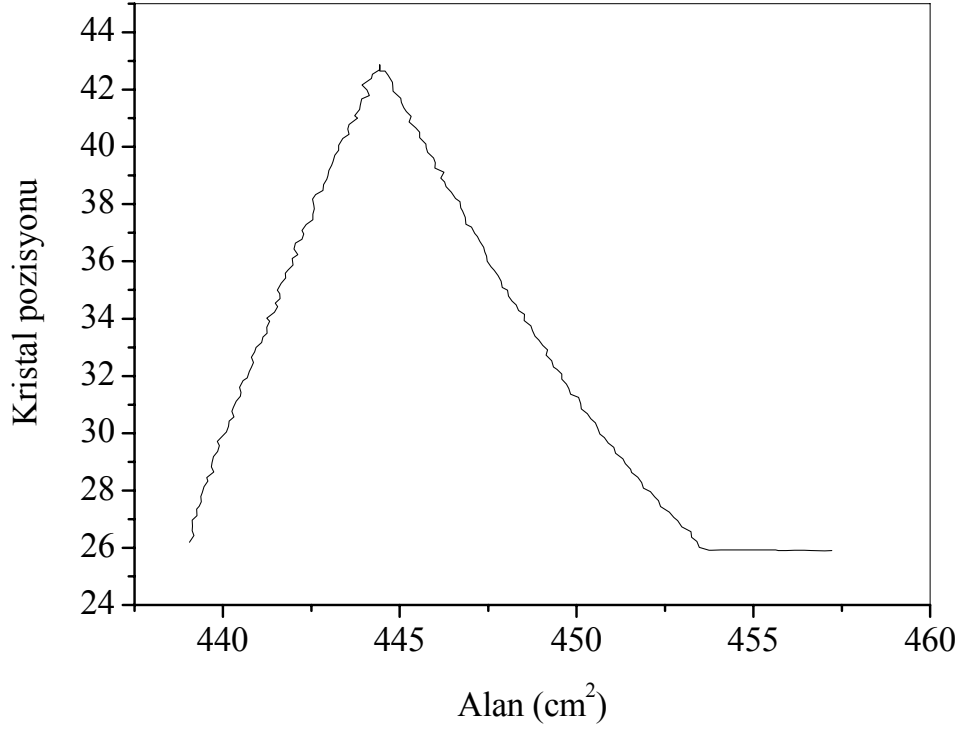


Şekil 4.4 IBI molekülünün tabaka sayısının frekansa göre değişimi

Şekil 4.4’de bir ve ikinci bölgedeki grafiklerin eğiminden her tabakada transfer edilen kütle miktarı Eşitlik 2.2’den hesaplanabilir. Birinci bölge için tek tabaka transferinde frekanstaki değişim  $\Delta f = 253$  Hz, ikinci bölge için tek tabaka transferinde frekanstaki değişim de  $\Delta f = 89$  Hz olarak eğimden bulunur. Sırası ile tek tabaka transferindeki kütle miktarı da 291 ng ve 102.5 ng olarak hesaplanır. 1. Bölgede, ilk tabaka film transferi diğer tabakalara göre daha az miktarda transfer olduğu görülmektedir. Bunun sebebi, amfililik moleküllerin kuartz kristalin altın yüzeyine Y-tipinde film transferi yapılması ilk tabaka transferindeki kütle azlığının sebebi olabilir (Mayya *et al.* 2004). 11 tabaka film transferinden sonra daha az miktarda molekülün kristal üzerine transfer olduğu görülmektedir.

### 4.2.3 Zn<sup>+2</sup> katkılı 1,3-bis-(*p*-iminobenzoik asit) indan molekülünün kuartz kristal üzerine transferi

Bölüm 4.1.2’de verilen prosedür takip edilerek Zn<sup>+2</sup> katkılı IBI molekülleri kuartz kristal üzerine transfer için hazır duruma getirildi. Şekil 4.5 yüzey geriliminin kristalin pozisyonuna göre değişimini göstermektedir.



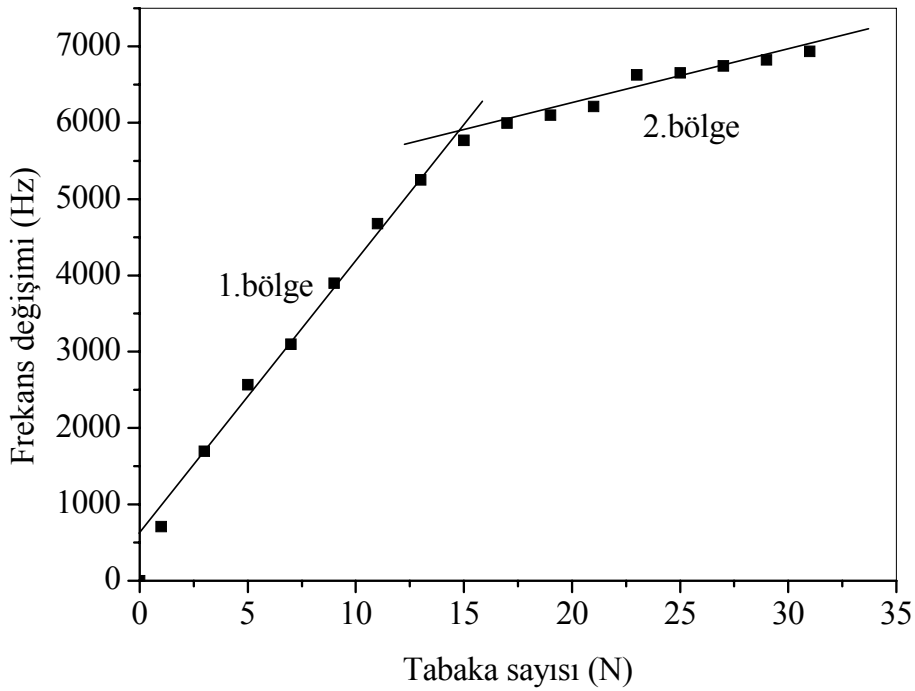
Şekil 4.5 Zn<sup>+2</sup> katkılı IBI molekülünün kuartz kristale transferi

Alan, 453.5 cm<sup>2</sup>’den 444.5 cm<sup>2</sup>’ye azalırken kuartz suya batırılmıştır, 444.5 cm<sup>2</sup>’den 437.9 cm<sup>2</sup>’ye kadar alan azalırken kristal su ortamından hava ortamına doğru hareket etmiştir. Suyu daldırma ve sudan çıkarma esnasında LB teknesinin yüzeyindeki moleküllerin alan değişimi kristalin su ortamından hava ortamına çıkması esnasında 9 cm<sup>2</sup> ve hava ortamından su ortamına batırma esnasında 6.6 cm<sup>2</sup> oldu. Şekil 4.5’deki grafiğin doğrusal olarak artması ve azalması kristalin suya batma ve çıkması sırasında moleküllerin düzenli şekilde transfer olduklarını gösterir. 1-15 tabaka filmin transferine kadar, tabakaların kuartz kristal üzerine transferi sırasında da benzer grafikler elde edildi ve 15-31 tabaka filmlerin kristal üzerine transferinde su yüzeyinde bulunan moleküllerin alanlarında ilk tabakalara göre azalma gözlemlendi.

Zn<sup>+2</sup> katkılı IBI moleküllerinin kristal üzerine transferi esnasında her iki durum için kristalin pozisyonuna bağlı olarak alandaki değişimlerin doğrusal şekilde olduğu görüldü.

#### 4.2.4 Zn<sup>+2</sup> katkılı 1,3-bis-(*p*-iminobenzoik asit) indan molekülünün kuartz kristal mikrobalsans sonucu

Şekil 4.6 Zn<sup>+2</sup> katkılı IBI molekülü kuartz kristal üzerine transfer işlemi esnasında elde edilen grafiği göstermektedir. Bu grafik Şekil 4.4'e benzer şekilde iki kısma ayrılabilir. 1-15 tabaka arası ve 15-31 tabakalarının transferleri esnasında eşit miktarda kütlenin kristal üzerine transfer edildiği bu iki bölgede tabaka sayısına göre frekansın doğrusal değişiminden dolayı gözlemlendi.



Şekil 4.6 Zn<sup>+2</sup> katkılı IBI molekülünün tabaka sayısına göre frekanstaki değişimi

Şekil 4.6'daki grafiğin eğiminden her tabakada transfer edilen kütle miktarı Eşitlik 2.2'den hesaplandı ve frekanstaki değişim ilk bölge için  $\Delta f = 355$  Hz ve ikinci bölge için  $\Delta f = 70$  Hz olarak bulundu. Sırası ile kütle miktarları ise 408 ng ve 81 ng olarak hesaplandı.

Sonuç olarak, QCM yöntemiyle filmlerin kuartz kristal üzerine transferinin başarıyla yapıldığı anlaşıldı.

### 4.3 Optik Özellikler

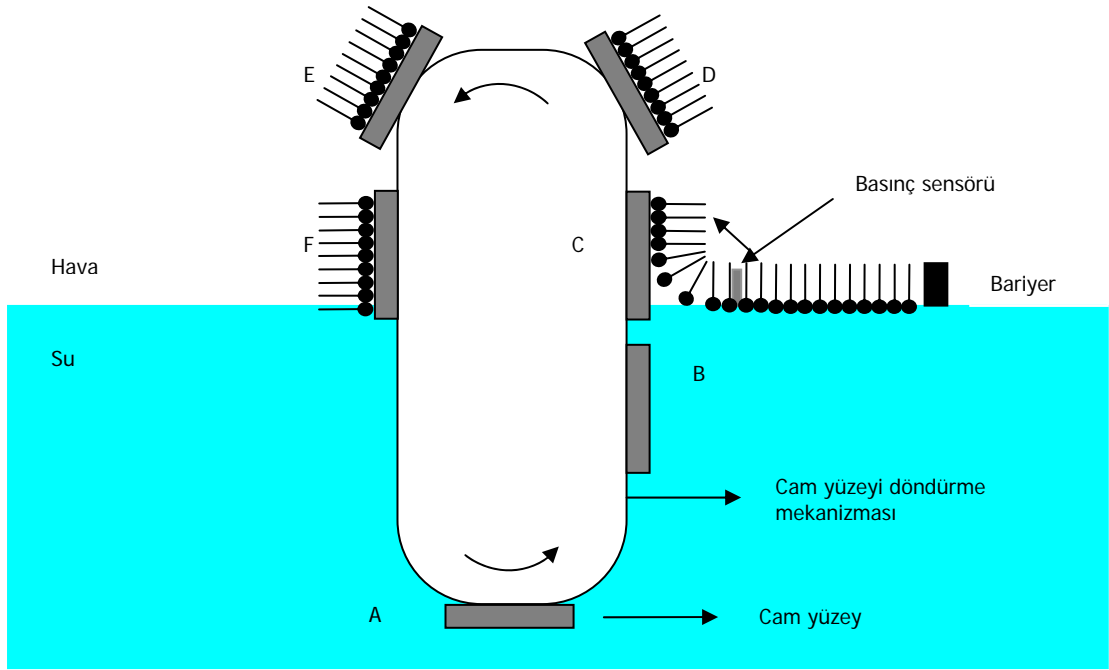
QCM yöntemi ile katı bir yüzeye transfer edilen molekülün, optik yöntemlerle cam yüzey üzerine transferinin gerçekleştirildiği doğrulandı. Optik yöntem olarak UV-görünür spektrofotometresi kullanıldı. İlk olarak çözeltinin transfer edilmeden önce soğurma özelliği incelendi. Sonra da Y-tipinde üretilen IBI ve Z-tipinde  $Zn^{+2}$  katkılı IBI molekülünden üretilen filmler incelendi. Cam yüzey üzerine değişik tabakalarda filmler büyütüldü ve büyütülen filmlerin soğurma spektrumları incelendiğinde tabaka sayısındaki artmaya paralel olarak soğurma miktarında artma gözlemlendi. IBI molekülü için belirlenen dalga boyu değerinde değişik tabakalardaki soğurma miktarı belirlenerek soğurma şiddetinin tabaka sayısına göre değişiminin doğrusal olduğu görüldü. Tabaka sayısına göre soğurmanın doğrusal olması değişik tabakalarda üretilen filmlerin cam üzerine eşit miktarda transfer olduğunun da kanıtıdır.

#### 4.3.1 Moleküllerin cam yüzeye transferi

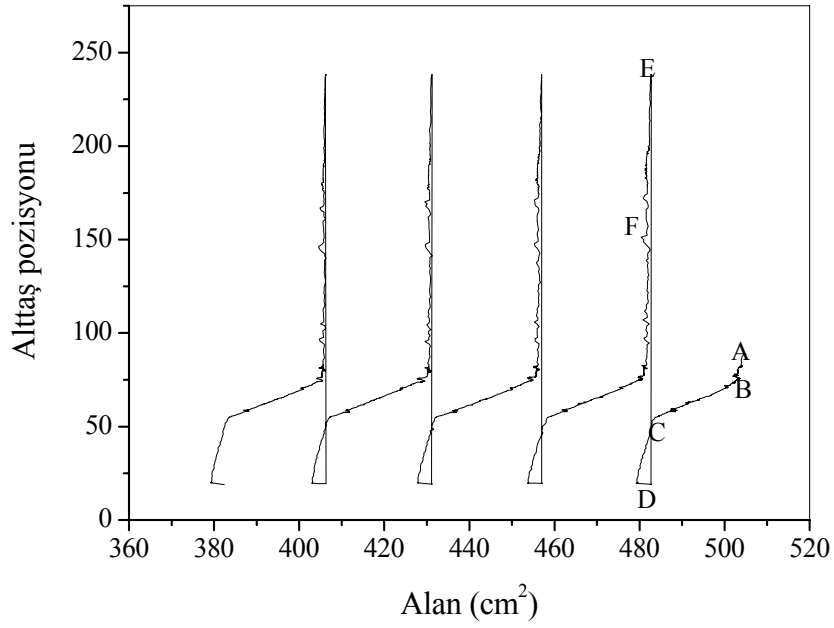
Şekil 4.7.a'da LB teknesinin su yüzeyinde bulunan moleküllerin cam yüzeye transfer işlemini sağlayan ve  $360^\circ$  dönebilen platform görülmektedir. Bu kısma sabitlenen cam yüzey, bilgisayar destekli olarak hareket ettirilebilmektedir. Moleküllerin yüzeye transferi sırasında cam yüzeyin konumuna bağlı olarak moleküllerin bulunduğu alandaki azalmanın grafiği Şekil 4.7.b'de verildi. Cam yüzey ok yönünde dönerek, A noktasından B noktasına kadar sabit hızla getirildi, su yüzeyine yaklaşmaya başlayınca hızı azaltıldı. B ve C noktaları arasında daha düşük bir hızla ilerletildi. Cam yüzey A konumundan B konumuna gelinceye kadar herhangi bir molekül transferi olmadığı için tekne yüzeyindeki moleküllerin transfer basıncı değişmez ve yüzey alanı sabittir. B noktasında cam yüzeyin hızı azaltıldı ve ilk ince tabaka yavaş yavaş transfer olmaya başladı. Bu noktadan sonra eğer moleküller düzenli bir şekilde su yüzeyinden katı yüzey üzerine transfer oluyorsa yüzey basıncı da düzenli olarak azalacaktır. Kontrol sistemi, yüzey basıncını belirlenen sabit katı faz değerinde tutmak için bariyeri



kapatmaya devam eder. Böylece transfer işlemi bariyer kapandıkça yüzey alanında meydana gelen azalmadan takip edilebilir. Cam yüzey C pozisyonuna geldiğinde sudan tamamen çıkmış, ince film tabaka transferi gerçekleşmiştir. Alandaki azalmanın doğrusal olması, ince tabakanın düzenli olarak cam yüzey üzerine transferinin sağlandığını gösterir.



(a)



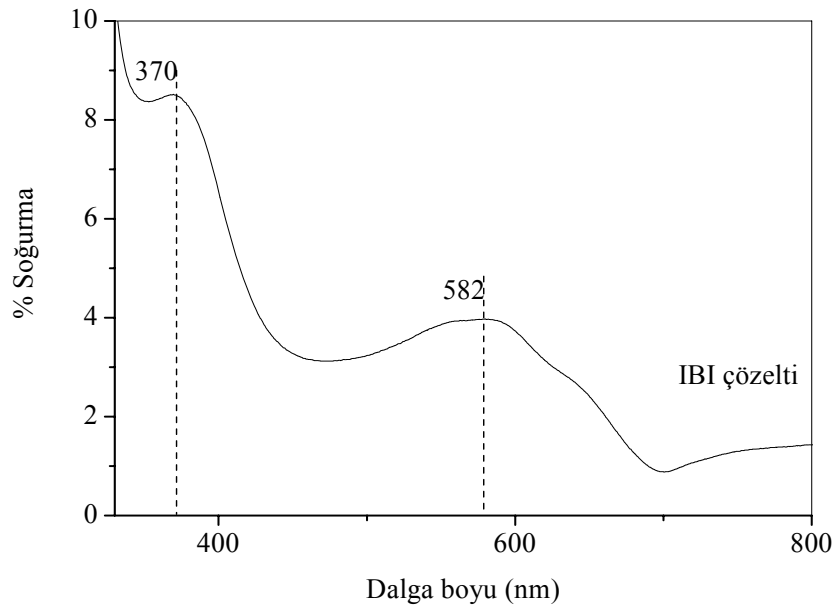
(b)

Şekil 4.7 Çift vagonlu Langmuir-Blodgett teknesinde: a. Moleküllerin cam yüzeye transferini sağlayan mekanik kısım, b. Transfer işlemi gerçekleşirken alanın cam yüzeyinin pozisyonuna göre değişim grafiği

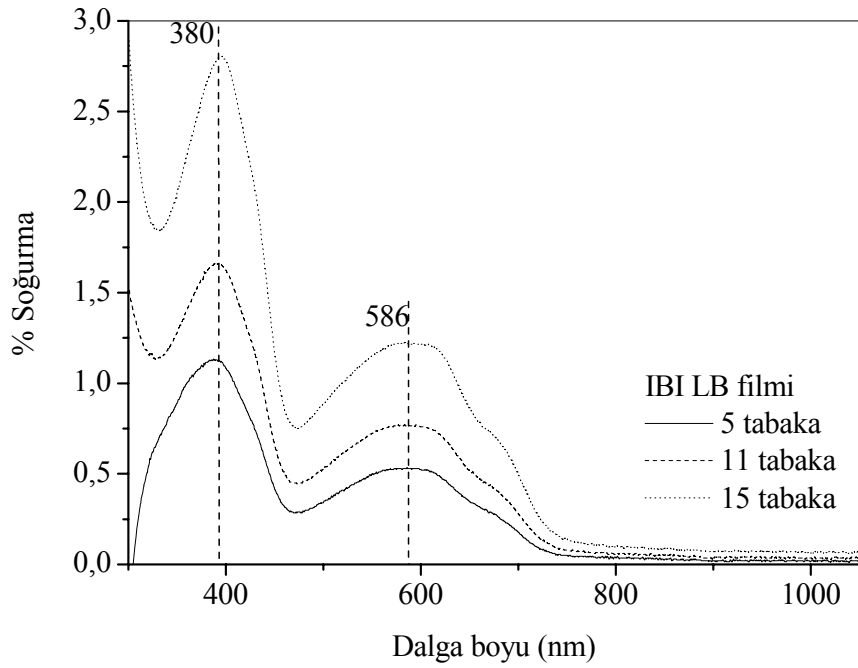
### 4.3.2 UV-görünür sonuçları

Şekil 4.8(a), % 90 kloroform ve % 10 metanol içerisinde çözölen IBI çözeltilisine ait UV-görünür soğurma spektrumunu göstermektedir. Çözeltili spektrumunda 370 ve 582 nm’de soğurma pikleri ortaya çıkmaktadır.

Su yüzeyi üzerindeki IBI ince tabakasının, alttaş üzerine transferinin gerçekleştiğinin gözlenmesi için Y-tipinde 5, 11 ve 15 tabaka olmak üzere 3 adet LB film büyütöldü. Bu LB filmlerin dalga boyuna göre soğurma spektrumları Şekil 4.8(b)’de verildi. Büyütölen LB filmlerin 380 ve 586 nm’de görölen soğurma pikleri, Şekil 4.8(a)’da verilen IBI çözeltilisinin soğurma spektrumundaki piklere benzer şekildedir. Ayrıca tabaka sayısı arttıkça soğurmanın da arttığı gözlendi. Cam üzerine transfer edilen IBI molekölünün değışik tabakalarda üretilmesi ve bu tabakaların her transfer işleminde gerçekleşebildiğini anlamak için Bölüm 2.10 ve Eşitlik 2.10 ile verilen Beer-Lambert yasasına göre tabaka sayısının soğurma ile değışimi Şekil 4.9’da verildi.



(a)

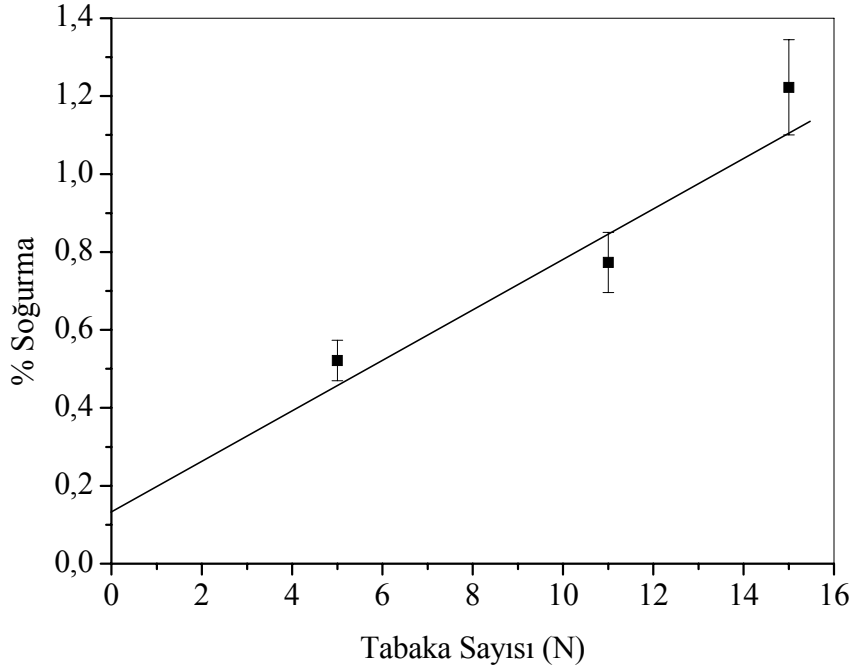


(b)

Şekil 4.8 a) IBI çözeltisinin UV-görünür soğurma spektrumu, b) Y-tipinde büyütülen 5, 11 ve 15 tabaka IBI molekülünün soğurma grafiği

586 nm dalga boyundaki soğurma değerlerini kullanarak tabaka sayısının soğurma şiddetine göre değişimi Şekil 4.9'da görülmektedir. Tabaka sayısı arttıkça soğurma

şiddetinin doğrusal olarak değişimi, IBI molekülünden film büyütme işleminin her tabakasında düzenli olarak gerçekleştiğini gösterir.



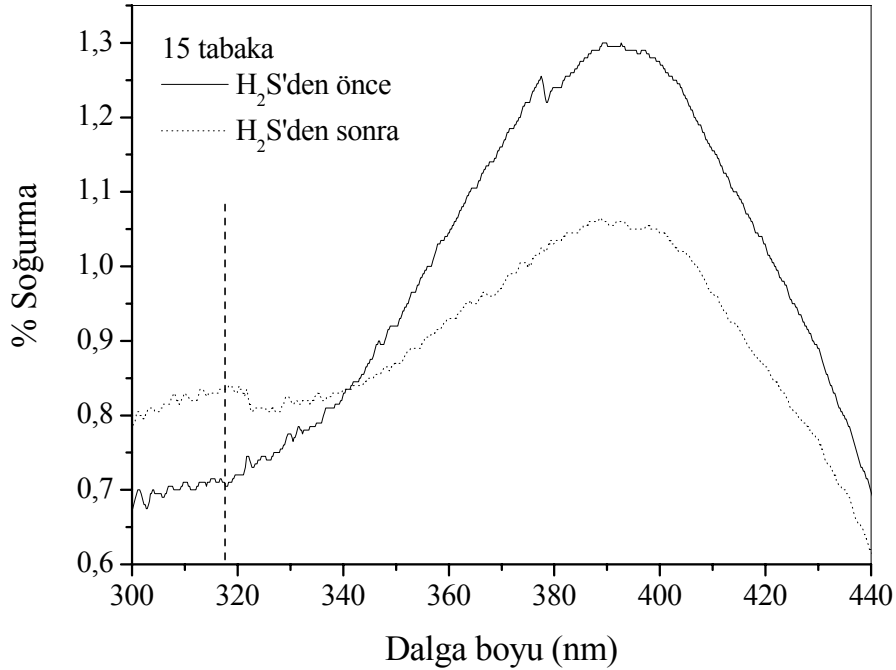
Şekil 4.9 586 nm dalga boyunda, soğurmanın tabaka sayısına göre değişimi

Büyütülen filmlerin Beer-Lambert yasası ile iyi bir uyum sağladığı, IBI molekülünden düşük tabakalarda büyütülen filmlerin, UV-görünür verilerine göre düzenli yapılar sergilediği söylenebilir.

Şekil 4.8(b)'deki soğurma spektrumunun 586 nm dalga boyunda verdiği pik tabaka sayısına bağlı olarak Eşitlik 2.11 kullanılarak hesaplanabilir. Cam üzerine transfer edilen LB filmin kalınlığı Şekil 4.9'daki grafiğin eğimi  $b$ 'den yararlanarak soğurma katsayısı  $\alpha = 2.303b/2d$  olarak bulunabilir.  $d$  tek tabakanın kalınlığıdır ve grafikten 2.8 nm olarak hesaplanır (Ray *et al.* 1999). Çapan ve arkadaşları (2005) AFM sonuçlarını kullanarak IBI LB filmi için tek tabaka kalınlığını 1.5-2.5 nm olarak elde etmiştir (Çapan *et al.* 2005).

#### 4.3.2.1 Zn<sup>+2</sup> katkılı 1,3-bis-(*p*-iminobenzoik asit) indan UV-görünür sonuçları

Zn<sup>+2</sup> katkılı IBI molekülünden Z-tipinde 15 tabaka film üretildi. Bu filmin, H<sub>2</sub>S gazına maruz bırakılmadan önce ve sonra UV-görünür spektroskopisi incelendi. Şekil 4.10'da görüldüğü gibi filmin H<sub>2</sub>S gazına maruz bırakıldıktan sonra soğurma spektrumunda 318 nm dalga boyunda küçük bir pik gözlemlendi. Bu pik ZnS bulk yapısının yasak bant genişliği 3.6 eV (345 nm) olduğu göz önüne alınırsa (Parhizkar *et al.* 2005) H<sub>2</sub>S gazından sonra, büyütülen filmin tabakaları arasında ZnS nanoparçacıklarının oluşumu 30 nm değerinde mavi bölgeye doğru kaymanın sonucu olduğu kanısındayız. Bu kayma miktarı film içerisinde oluşan ZnS nanoparçacıkların sebep olduğu boyut kuantumlanmasının bir sonucudur ve kayma miktarı nanoparçacıkların boyutu ile orantılıdır (Erokhin *et al.* 1998, Brus 1984, Nabok *et al.* 1998). Benzer bir çalışma, Y-tipi Cd<sup>+2</sup> katkılı kaliks(8) ve kaliks(4) aren LB filmleri içerisinde CdS nanoparçacıklarının oluştuğu gözlemlenmiştir ve boyutları belirlenmiştir (Nabok *et al.* 1998).



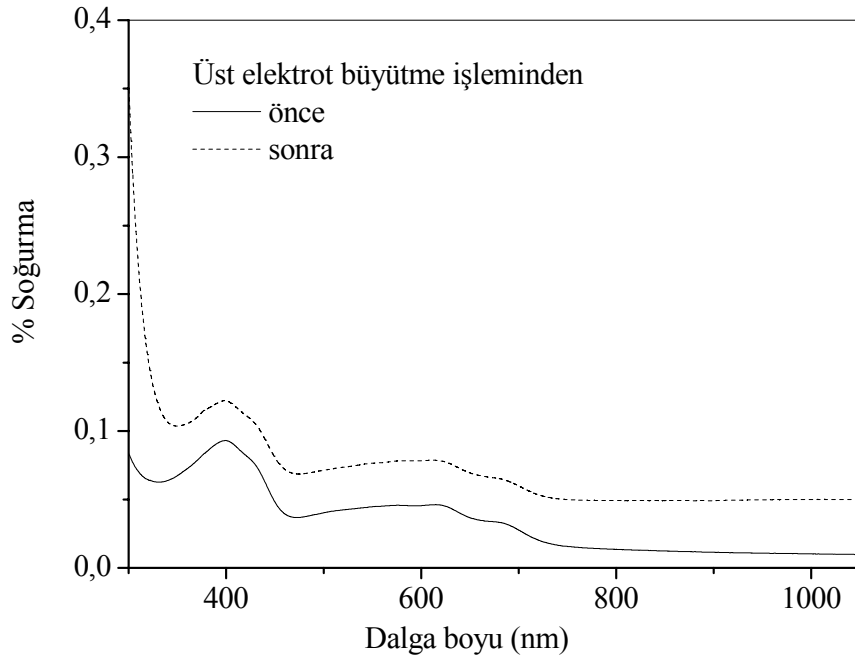
Şekil 4.10 15 tabaka Zn<sup>+2</sup> katkılı IBI filmi için H<sub>2</sub>S gazından önce ve sonra UV-görünür spektroskopisi

Boyut kuantumlanmasını veren Eşitlik 2.12 ve 2.13 ifadeleri kullanıldığında film içerisindeki ZnS yarıiletken nanoparçacıklarının boyutu 4.1 nm olarak bulunur (Sarı *et al.* 2007). ZnS nanoparçacıklarının boyutunu bulurken etkin elektron kütlesi  $m_e^*=0.34m_0$ , deşik kütlesi  $m_h^*=1.76m_0$  ve elektron kütlesi  $m_0=9.11 \times 10^{-31}$  kg olarak alındı.

H<sub>2</sub>S gazından önce ve sonra, gözlenen 390 nm dalga boyunda olan soğurma piki, IBI çözeltisinin soğurma spektrumunda da var olduğundan dolayı bunun IBI molekülünden kaynaklandığı söylenebilir.

#### 4.3.2.2 Vakum sisteminde üst elektrot büyütme işleminin filme etkisi

Vakum sisteminde M/LB/M sandviç yapısı oluşturulurken, üst elektrotun LB filmi üzerine büyütülmesi işlemi dikkatli şekilde yapılmalıdır. Metal buharlaşırken ortaya çıkan ısı LB filmin yapısını bozabilir. Büyütülen üst elektrotun LB film maddesine zarar verip vermediğini görmek için üst elektrot büyütülen filmlerin UV-görünür spektrometresi incelendi. Şekil 4.11’de filmin üst elektrot büyütme işleminden önce ve sonraki soğurma grafiği verilmiştir.



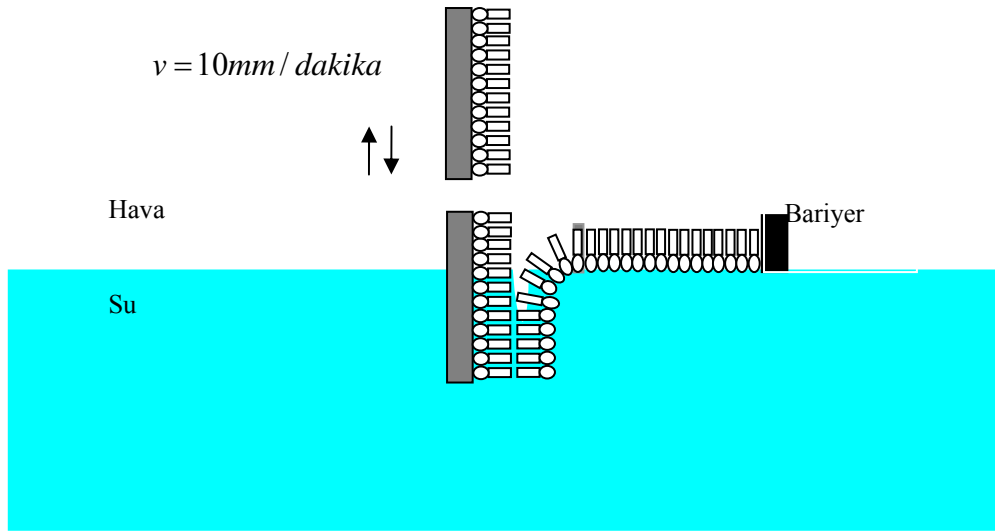
Şekil 4.11 11 tabaka IBI filminin üst elektrot büyütme işleminden önce ve sonraki durumu

Soğurma grafiğinden üst elektrot büyütüldükten sonra LB filmi zarar görmediği, büyütme işleminden önceki karakteristiği sergilediği görüldü.

#### 4.4 Elektriksel Özellikler

##### 4.4.1 1,3-bis-(*p*-iminobenzoik asit) indan molekülünün elektriksel özellikleri

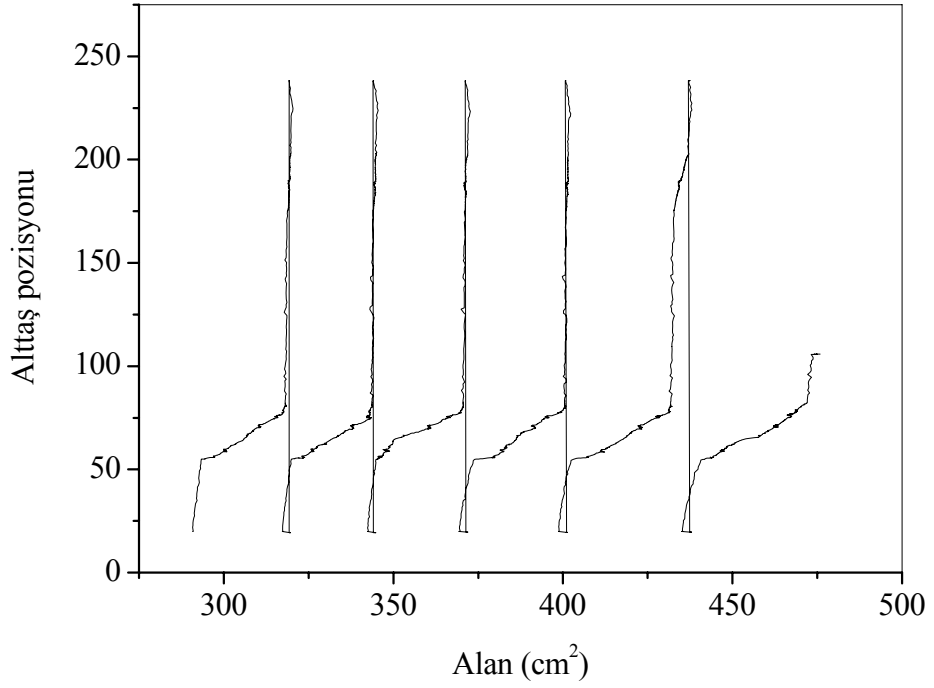
LB molekülünün elektriksel özelliklerini ölçebilmek için LB filmler M/LB film/M şeklinde sandviç yapılar oluşturuldu. Alt elektrotlar, inilebilir basınç değeri  $8 \times 10^{-7}$  torr altında alüminyum (Al) ile mikroskop camları üzerine kaplandı. Çözelti Bölüm 3.2’de verildiği gibi hazırlandı. Katı bir yüzeye transfer için gerekli olan 20 mN/m basınç değerine kadar moleküller sıkıştırıldı. Bu basınç değerine ulaşıldığı zaman Al kaplı cam alttaş Şekil 4.12’de görüldüğü gibi suyun altından hava ortamına doğru 10 mm/dakika hız ile hareket ettirilerek Y-tipinde filmler üretildi.



Şekil 4.12 Y-tipi IBI molekülünün Al kaplı cam üzerine büyütülmesi

11 tabaka üretilen filmin 6 tabakasının Al kaplı cam yüzey üzerine transfer grafiği Şekil 4.13’de gösterilmiştir. Grafiğe bakıldığı zaman her tabaka transferinde yüzey alanındaki değişim birbirinin aynısıdır. Transfer oranı Eşitlik 2.1 kullanılarak 0.95 olarak hesaplandı. Değişimin aynı olması her tabaka transferinde eşit miktarda molekülün alttaş üzerine transfer edildiğini gösterir.



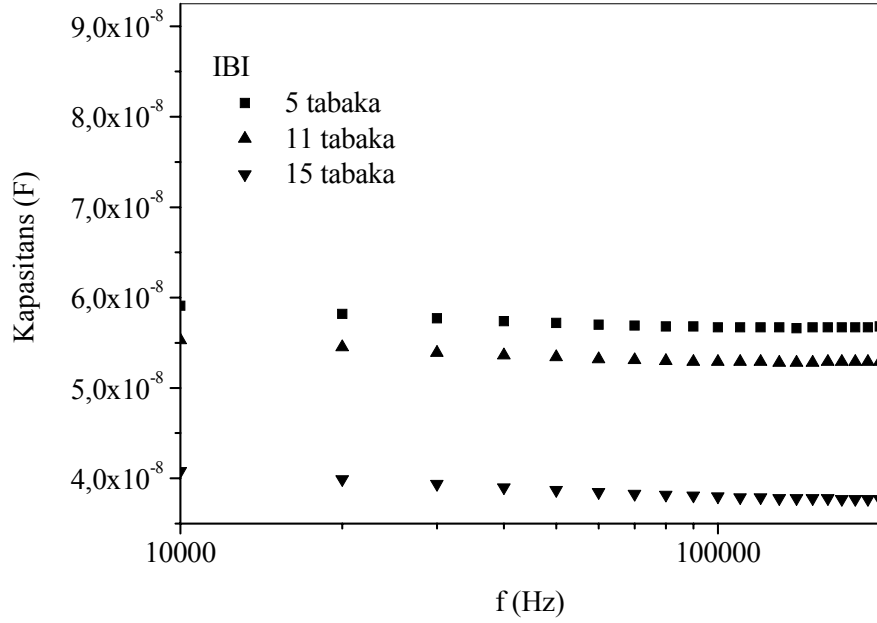


Şekil 4.13 11 tabaka IBI molekülü filminin 6 tabakasının yarısı Al kaplı cam üzerine transfer grafiği

Benzer işlemler takip edilerek 5, 11 ve 15 tabakalı IBI filmler Al kaplı cam alttaş üzerinde büyütüldü. LB filmler üzerine vakum düzeneğinde  $9 \times 10^{-7}$  torr basınç altında 3 Å/s büyütme hızı ile alüminyum buharlaştırılarak 98 Å kalınlığında üst elektrot büyütüldü ve filmler elektriksel ölçümler için hazır hale getirildi.

#### 4.4.2 Sığa-Frekans ölçümleri

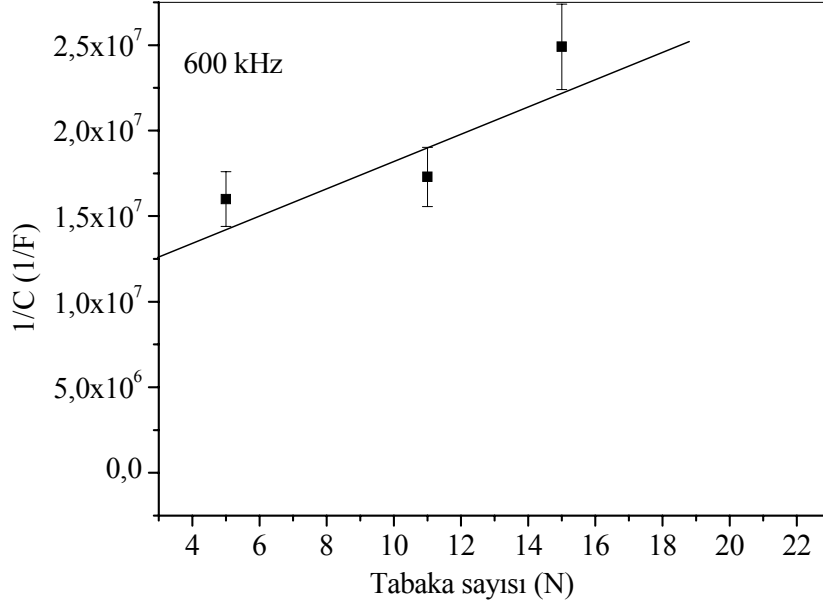
M/LB/M şeklinde üretilen 5, 11 ve 15 tabakalar şeklinde üretilen Y-tipi IBI filmlerinin önce sığa frekans ölçümleri yapıldı. Frekans 10 kHz değerinden 200 kHz değerine kadar 10 kHz adımlarla değiştirildi. Şekil 4.14'da sığanın frekansa göre değişimi verilmiştir.



Şekil 4.14 Y-tipi IBI filmleri için sığanın frekansa göre değişimi

Tabaka sayısı arttıkça frekansta azalma gözlemlendi. UV-görünür spektrometre ölçümlerinde de tabaka sayısındaki artmaya bağlı olarak soğurma miktarının arttığı ve filmin düzenli şekilde transfer edildiği görüldü. Ölçülen filmlerin metal/film/metal sandviç yapısı göz önünde bulundurulduğunda yapının paralel plakalı kondansatör yapısında olduğu düşünülebilir. IBI içeren filmlerin 600 kHz frekansda ölçülen sığa değerleri Şekil 4.15’de verilmiştir. Eşitlik 2.24 film üzerinde oluşabilecek olası oksit tabakanın katkısı sadece 1/C eksenini keseceği yeri belirleyeceğinden eğimi değiştirmeyecektir. 1/C (1/Sığa) değerinin film kalınlığı ile doğrusal olarak artması aynı zamanda çok tabakalı filmlerin başarılı bir şekilde alttaş üzerine transferinin gerçekleştiğini de desteklemektedir. 1/C ekseninin kesildiği nokta oksit tabakasını göstermektedir.

1/C’nin tabaka sayısına (N) göre değişimi incelendi. 1/C-N grafiği 5, 11 ve 15 tabaka transferleri için doğrusal özellik gösterir, bu doğrusal ilişki her tabakanın paralel plakalı sığa gibi olduğu düşünüldüğünde molekül transferinin alttaş üzerine eşit miktarlarda olduğunu göstermektedir. Bu sonuç da diğer ölçümlerden elde edilen film transfer işlemini doğrular niteliktedir.



Şekil 4.15 Y-tipinde üretilen IBI molekülü için 1/C'nin tabaka sayısına göre değişimi

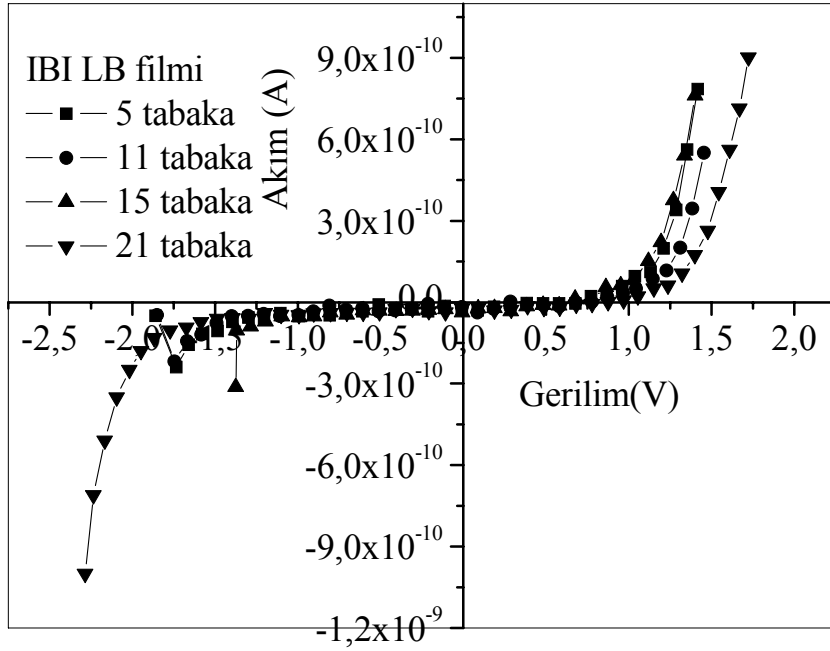
Metal/film/metal sandviç yapısındaki paralel plakalı kondansatör için LB filmlerin sığası

$C_{LB} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{LB} A}{d}$  formülü ile basit şekilde verilebilir. 1/C'nin d ile olan doğrusal ilişkisi

$\epsilon_0 \epsilon_{LB} A$ 'ya eşittir (Capan *et al.* 2005). Buradan filmin dielektrik sabiti 4.1 olarak bulunur.

#### 4.4.3 Akım-Gerilim ölçümleri

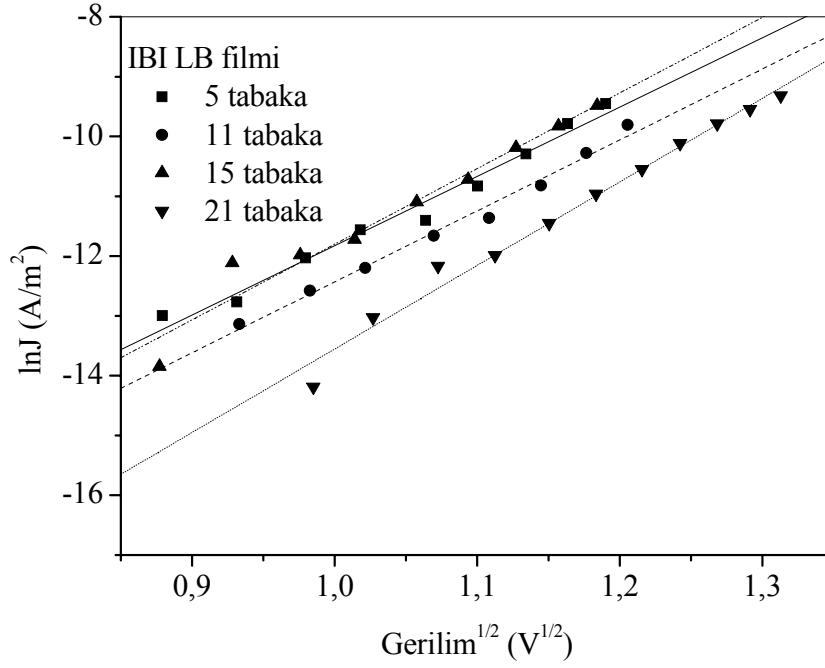
5, 11, 15 ve 21 tabaka olarak hazırlanan Y-tipi IBI film örneklerinin akım-gerilim özellikleri incelendi. Filmlerin I-V grafiği Şekil 4.16'de görüldüğü gibi tabaka sayısından bağımsız olarak üstel olarak değişmektedir. 15 tabakanın dışında tabaka sayısı arttıkça akım değerinde azalma gözlemlendi. Geddes ve arkadaşlarının (1990) yayınında, 22-trikosonik asit (22TA) molekülünden üretilen M/LB/M yapısındaki filmin I-V grafiğinde tabaka sayısı arttığı durumda akımda azalma olurken bazı tabakalarda artma olduğu görülmektedir (Geddes *et al.* 1990).



Şekil 4.16 5, 11, 15 ve 21 tabaka Y-tipi IBI filmi için akım-gerilim grafiği

LB filmlerin I-V eğrilerinden faydalanarak IBI malzemesi için de elektron iletim mekanizmasını daha iyi anlayabilmek için Eşitlik 2.22'deki ilişki yardımıyla  $V^{1/2}$ 'ye karşı akım yoğunluğunun doğal logaritması  $\ln J$  alınarak analiz edilebilir. Şekil 4.17, bütün örneklerin hesaplanan  $\ln J-V^{1/2}$  grafiklerini göstermektedir. Görüldüğü gibi bütün örnekler için bu eğim çok az farklı olsa da bu ilişki doğrusal özellik göstermektedir. Bu doğrusal ilişki, iletim mekanizmasının Poole-Frenkel veya Schottky mekanizmasına uyduğunu söylemektedir (Geddes *et al.* 1990). Bu çalışmada kullanılan IBI organik molekülü yeni sentezlenmiş olduğundan dolayı bu malzemenin dielektrik sabiti, tuzak yoğunluğu, mobilite veya filmlerin gerçek kalınlığı gibi parametreler hakkında yeterli bilgiye henüz sahip olmadığımızdan, bu iki mekanizmadan hangisinin olacağı konusunda kesin bir ayırım yapamayız. Bununla birlikte elimizdeki sonuçlardan bazı öngörülerde bulunulabilir.

İletimin, Schottky mekanizmasına uyduğu kabul edilirse ve Şekil 4.17 kullanılırsa elde edilen veriler, Eşitlik 2.22'de yerine yazılarak hesaplanan bariyer yükseklikleri Çizelge 4.4'deki gibi elde edilir.



Şekil 4.17 Çeşitli tabakalardaki IBI molekülü için  $\ln J$ 'nin  $V^{1/2}$ 'ye göre değişimi

Çizelge 4.4 Y-tipi IBI filmleri için bariyer yükseklikleri

Tabaka sayısı	$\ln J (V^{1/2}=0)$	Bariyer yüksekliği $\phi$ (eV)
5	-13.54	0.98
11	-14.18	1.00
15	-13.67	0.99
21	-15.61	1.04

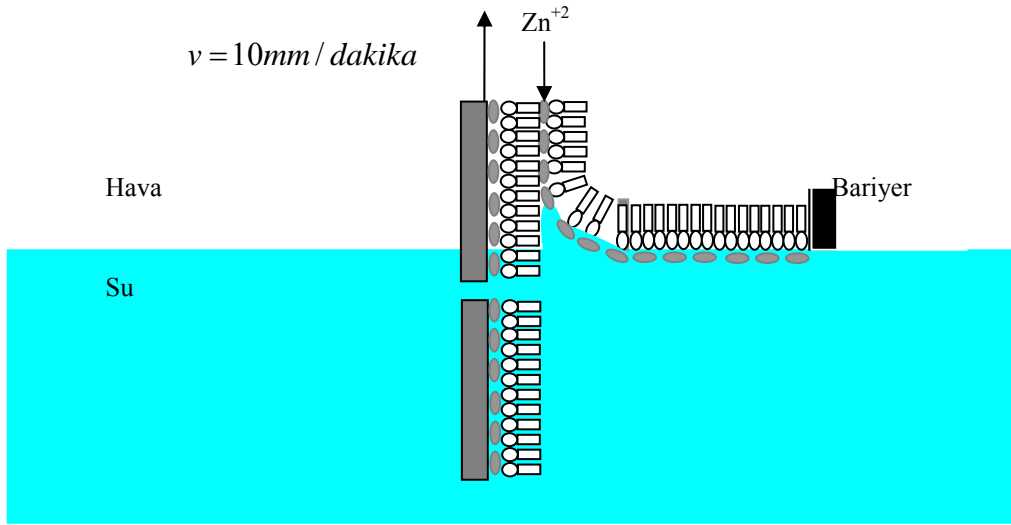
Görüldüğü gibi 5, 11, 15 ve 21 tabaka filmler için elde edilen engel yükseklikleri arasında iyi bir uyum vardır. LB film/alüminyum engel yüksekliğinin hesaplanan ortalama değeri yaklaşık 1.0 eV mertebesindedir.

IBI molekülünden üretilen LB filmlerin elektriksel özellikleri ve akım iletim mekanizması incelendikten sonra bu filmler içinde oluşturulacak olan ZnS

nanoparçacıkların iletkenliğe etkisi araştırıldı. Bu amaçla  $Zn^{+2}$  katkılı IBI moleküllerinden Z-tipinde değişik tabakalarda filmler büyütüldü. Bu filmler  $H_2S$  gazına maruz bırakılarak, film yapısı içerisinde ZnS nanoparçacıklarının oluşumu sağlandı.  $H_2S$  gazına maruz bırakma işleminden önce ve sonra filmlerin sığa-frekans ve akım-gerilim ilişkilerindeki değişim incelendi ve nanoparçacıkların iletim mekanizmasına etkisi incelenmeye çalışıldı.

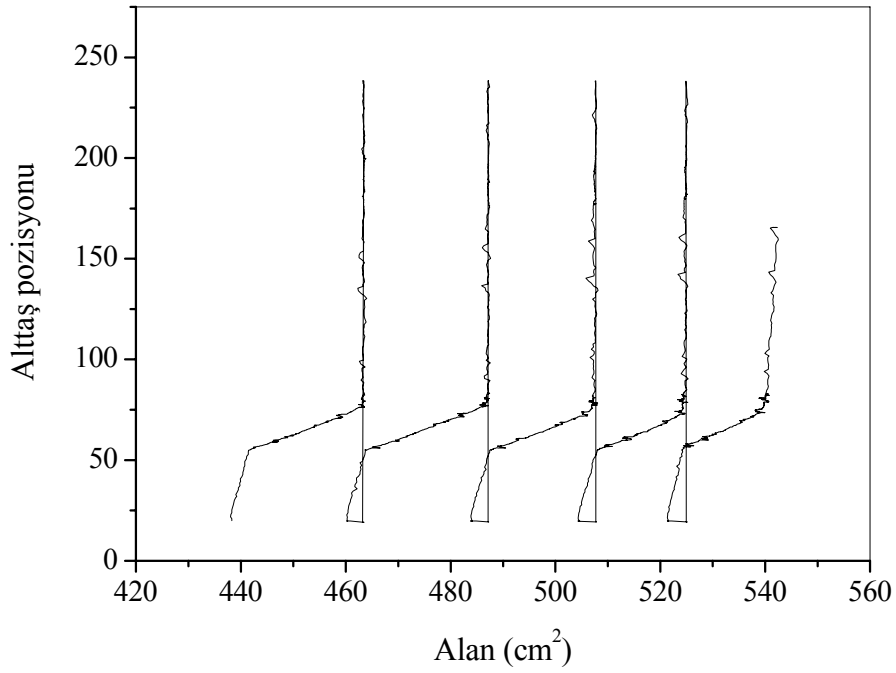
#### 4.4.4 ZnS nanoparçacıklarını içeren 1,3-bis-(*P*-iminobenzoik asit) indan organik molekülünün Langmuir-Blodgett ince filmlerinin elektriksel özellikleri

Çözelti detayları Bölüm 3.2’de verildiği gibi hazırlandı. Teknenin iki vagonuna  $ZnCl_2$  çözeltisi mililitrelik şırınga ile serpildi ve homojen olacak şekilde karışımı sağlandı. IBI çözeltisi mikrolitrelik şırınga ile serpildi ve çözücülerin buharlaşması için 15 dakika beklendi. Z-tipinde 5, 15 ve 25 tabaka LB filmler üretildi.



Şekil 4.18 Z-tipi  $Zn^{+2}$  katkılı IBI molekülünün Al kaplı cam üzerine büyütülmesi

5 tabaka üretilen filmin Al kaplı cam yüzey üzerine transferi Şekil 4.19’da gösterilmiştir. Grafiğe bakıldığı zaman her tabaka transferinde yüzey alanındaki değişimin aynı olduğu görülür. Değişimin aynı olması bize her tabaka transferinde eşit miktarda molekülün alttaş üzerine transfer olduğunu gösterir.



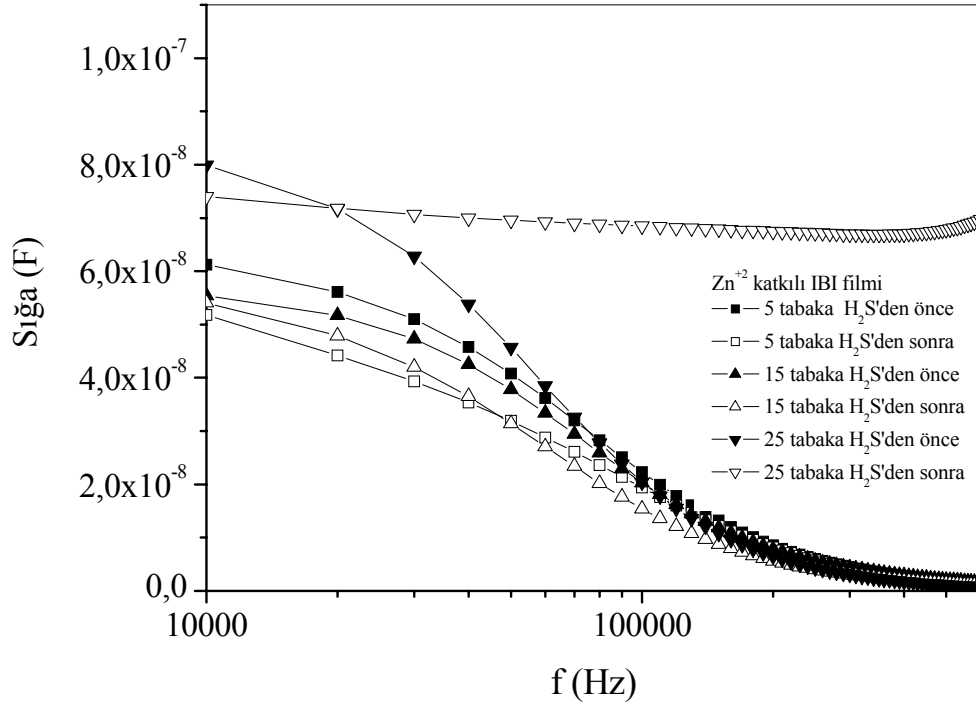
Şekil 4.19 5 tabaka  $Zn^{+2}$  katkılı IBI molekülünün yarısı Al kaplı cam üzerine transferi

Alttaş olarak yarısı Al kaplı camların üzerine büyütülen 5, 15 ve 25 tabaka filmler enine olarak ortalarından ikiye ayrıldı, bölünen kısımlardan biri referans, diğer kısmı ise ZnS nanoparçacıklarının oluşturulması için hidrojen sülfür ( $H_2S$ ) gazına 24 saat maruz bırakıldı. Elektriksel ölçümler için örnekler üst elektrot kaplanması için termal buharlaştırıcıya yerleştirildi. İnilebilir vakum değeri  $8 \times 10^{-7}$  torr vakum değerinde alüminyum  $3 \text{ \AA/s}$  büyütme hızı ile buharlaştırılarak  $98 \text{ \AA}$  kalınlığında üst elektrot büyütüldü.

Üretilen örneklerden elektriksel ölçüm almak için kontaklar alındı ve sonuçlar ayrıntılı olarak sonraki bölümlerde tartışıldı.

#### 4.4.5 Sığa-Frekans ölçümleri

5, 15 ve 25 tabakadan oluşan IBI filmlerinin frekansa bağlı sığa ölçümleri yapıldı. Frekans  $10 \text{ kHz}$  değerinden  $600 \text{ kHz}$  değerine kadar  $10 \text{ kHz}$ 'lik adımlarla değiştirilerek sığa değerleri ölçüldü. Şekil 4.20'de değişim gösterildi.

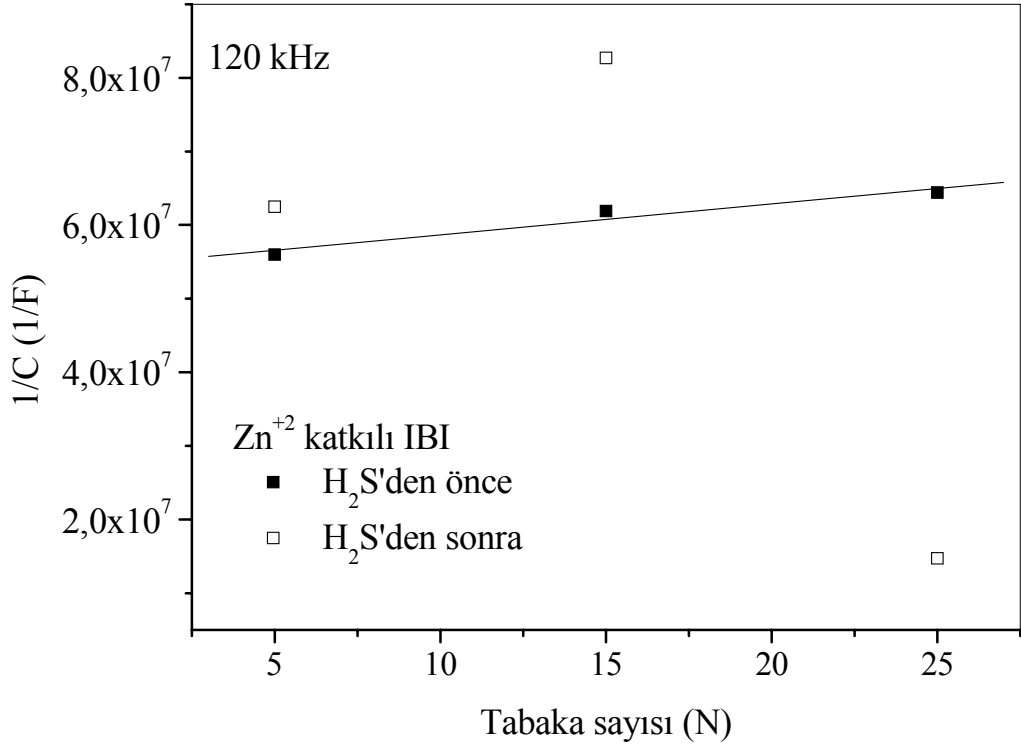


Şekil 4.20 Z-tipinde üretilen 5, 15 ve 25 tabaka  $Zn^{+2}$  katkılı IBI molekülü  $H_2S$ 'den önce ve sonra

5 ve 15 tabaka  $Zn^{+2}$  katkılı IBI filmlerinin frekansa bağlı sığa değerleri  $H_2S$  gazından önce ve sonra incelendi ve  $H_2S$  gazından sonra ölçülen örneklerin sığa değerlerinde azalma olduğu görüldü.  $ZnS$  nanoparçacıklarının film içerisinde oluşması sığa değerinde azalmaya sebep oldu. Fakat 25 tabaka  $Zn^{+2}$  katkılı IBI filmde  $H_2S$  gazından sonra sığa değerinde artma oldu. Benzer sonuç, Bölüm 4.4.6'da gösterilen akım-gerilim grafiğinde de ortaya çıkmıştır. Şekil 4.21'de görüldüğü gibi  $H_2S$  gazından sonra 25 tabaka filmin  $1/C$  değerinde azalma oldu. Filmin üstünde bulunan tek tabakaların bazılarının üst elektrot buharlaştırma esnasında zarar görmüş olabilir (Capan *et al.* 1996, Çapan *et al.* 2002). Sığa değerinde  $H_2S$  gazından sonra olan azalma,  $CdS$  nanoparçacıkları içeren sterik asit/kaliks aren ve sterik asit/aykosilamin LB filmlerinde de görülmüştür (Nabok *et al.* 2002). Sığadaki azalma tabakalar arasında oluşan nanoparçacıklardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Nanoparçacıkların tabakalar arasında oluşumu tabakaların periyodikliğini ve böylece film kalınlığını değiştirmektedir (Nabok *et al.* 2002, Zhu *et al.* 2005).



Şekil 4.21’de  $Zn^{+2}$  katkılı IBI molekülünün  $H_2S$  gazından önce ve sonra  $1/C$ ’nin tabaka sayısına göre değişimi çizilmiştir.  $H_2S$  gazından önce  $1/C$ -N grafiğinin doğrusal olmasından dolayı, alttaş üzerine yapılan film transferinin orantılı yapıldığı görülmektedir. Fakat  $H_2S$  gazından sonra 5 ve 15 tabaka için doğrusallık varken 25 tabakada azalma olmuştur.  $1/C$  ekseninin kesildiği nokta oksit tabakasından kaynaklanmaktadır.

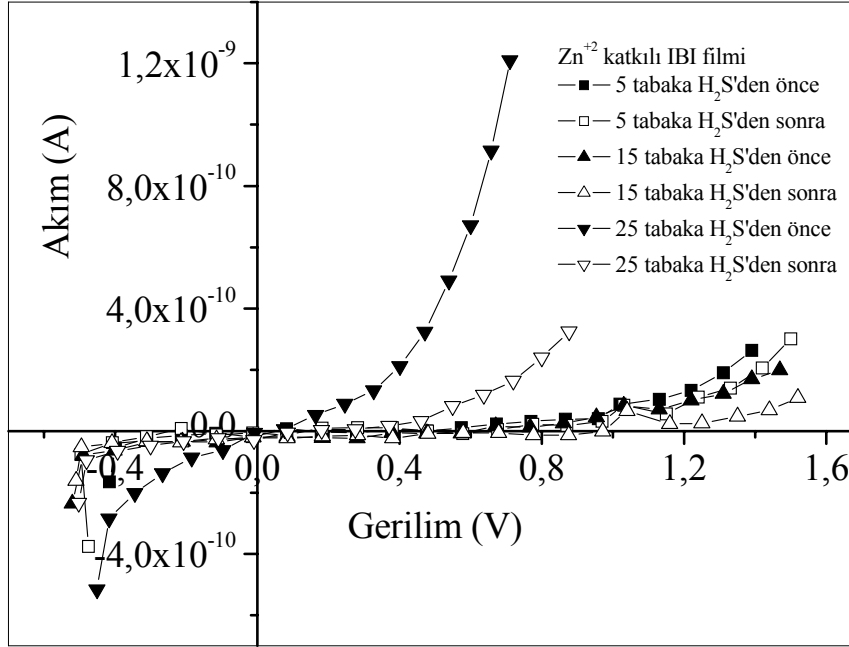


Şekil 4.21 Z-tipinde üretilen  $Zn^{+2}$  katkılı IBI molekülü için  $1/C$ ’nin tabaka sayısına göre  $H_2S$  gazından önce ve sonra değişimi

#### 4.4.6 Akım-Gerilim ölçümleri

5, 15 ve 25 tabaka  $Zn^{+2}$  katkılı IBI molekülünün  $H_2S$  gazından önce ve sonra I-V grafikleri Şekil 4.22’de görülmektedir. I-V eğrileri film kalınlığından bağımsız olarak üstel davranış göstermektedir. ZnS nanoparçacıklarının film içerisinde oluşumu akım değerinde azalmaya sebep olmaktadır. Akım değerindeki bu azalma küçük olmasına rağmen CdS nanoparçacıkları içeren sterik asit ve kaliks(8) arene’den oluşan LB filminde de benzer sonuçlar gözlenmiştir (Nabok *et al.* 2002). Tabakalar arasındaki ZnS

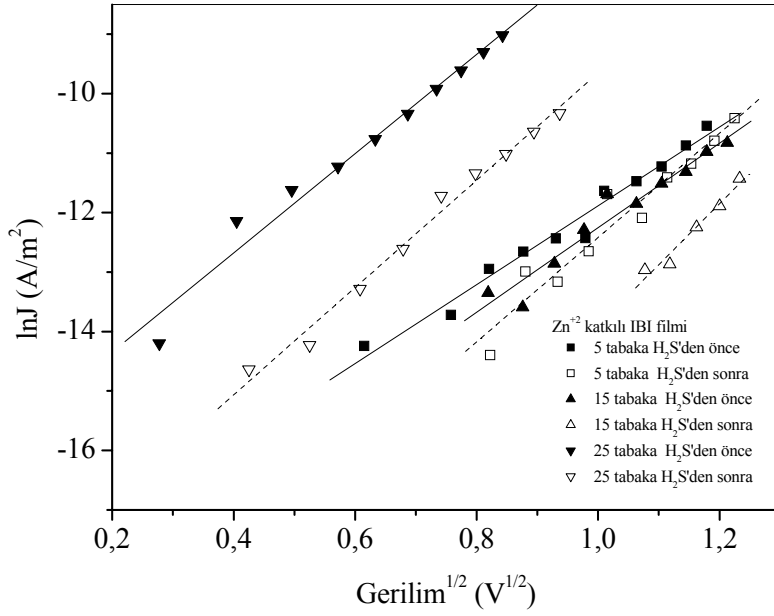
nanoparçacıklarının oluşumu, film periyodikliğinin bozulmasına sebep olmasından dolayı akımda azalmaya sebep olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.22 Zn<sup>+2</sup> katkılı IBI filmi için H<sub>2</sub>S gazından önce ve sonra akım-gerilim grafiği

Akım değerleri tabaka kalınlığına bağlı olarak karşılaştırıldığında 25 tabaka filmin akım değeri 5 ve 15 tabaka filmin akım değerinden yüksektir. Tabaka sayısı arttığında direncin artması gerektiği düşünülürse bu beklenmedik bir durumdur ve filmin üstünde bulunan tektabakaların bazılarının üst elektrot buharlaştırma esnasında zarar görmüş olabileceği söylenebilir (Capan *et al.* 1996, Çapan *et al.* 2002). Bununla birlikte kalın LB film örneklerinin büyük akım değerleri Geddes *et al.* tarafından değişik tabakalarda 22-trikosonik asit (Geddes *et al.* 1990) için rapor edilmiştir.

LB filmi içindeki ZnS nanoparçacıklarının etkisini açıklamak için  $V^{1/2}$ 'ye karşı iletkenliğin  $\ln J$  ilişkisi Şekil 4.23'de çizildi. Üstel özelliğin baskın olduğu grafikler 5, 15 ve 25 tabaka filmleri için H<sub>2</sub>S gazına maruz bırakma işleminden önce ve sonra olmak üzere aynı grafikte gösterildi.  $\ln J$  ile  $V^{1/2}$  arasındaki ilişkinin doğrusal olduğu görüldü. İletim mekanizması olarak doğrusal bağımlılık Poole-Frenkel ve Schottky mekanizması ile açıklanabilir.



Şekil 4.23  $Zn^{+2}$  katkılı IBI molekülünün  $\ln J$ 'nin  $V^{1/2}$ 'ye göre değişimi

Şekil 4.23'deki verileri, Eşitlik 2.22'de yerine yazılarak hesaplanan bariyer yükseklikleri Çizelge 4.5'de verildi.

Çizelge 4.5  $Zn^{+2}$  katkılı IBI molekülün  $H_2S$  gazına maruz kalmasından önce ve sonra bariyer yükseklikleri

Tabaka sayısı	$H_2S$ 'den	$\ln J (V^{1/2}=0)$	Bariyer yüksekliği $\phi$ (eV)
5	önce	-18.50	$1.10 \pm 0.01$
	sonra	-21.13	$1.17 \pm 0.02$
15	önce	-19.37	$1.13 \pm 0.02$
	sonra	-24.10	$1.25 \pm 0.03$
25	önce	-16.00	$1.05 \pm 0.01$
	sonra	-18.67	$1.11 \pm 0.01$

Çizelge 4.5'den 5 ve 15 tabaka filmlerin bariyer yükseklikleri için  $H_2S$  gazına maruz kalmadan önce iyi bir uyum sağladığı görüldü (sırası ile 1.10 eV ve 1.13 eV). Fakat 25 tabaka film için bariyer yüksekliğinde biraz değişim göstermektedir (1.05 eV)). Gazdan

nce hesaplanan bariyer yüksekliği için ortalama değer 1.09 eV'dir. H<sub>2</sub>S gazından sonra ise ortalama bariyer yüksekliği 1.18 eV'dir (Sarı *et al.* 2007).

## 5. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada yeni sentezlenmiş bir molekül olan 1,3-bis-(*p*-iminobenzoik asit) indan organik molekülü (IBI) ve ZnS nanoparçacık içeren IBI molekülü çeşitli tabakalarda LB tekniği ile ince büyütüldü. Öncelikle molekülü tanıyabilmek ve katı bir yüzeye transfer edilebilmesi için gerekli olan basınç değerleri, IBI ve Zn<sup>+2</sup> katkılı IBI moleküllerinin herbirinin izoterm grafikleri oluşturularak bulundu. Bu eğrilerden moleküllerin katı yüzeye transferi için gerekli basınç değerleri katı faz olarak isimlendirilen kısma bakılarak 20 mN/m olarak seçildi. Seçilen bu basınç değerleri kullanılarak moleküller kuartz kristal üzerine 27 tabaka Y-tipi IBI filmi ve 31 tabaka Y-tipi Zn<sup>+2</sup> katkılı IBI filmler şeklinde transfer edildi. IBI ve Zn<sup>+2</sup> katkılı IBI moleküller için tabaka sayısının kuartz kristalin frekanstaki değişimine göre grafikleri çizildi. Her iki durum için grafiklerdeki doğrusal değişimlerin iki bölgede olduğu gözlemlendi. Doğrusal grafik, kuartz kristalin, her tabaka film kaplanmasında alttaş üzerine eşit miktarda molekülün transfer edildiğini gösterdi. IBI ve Zn<sup>+2</sup> katkılı IBI molekülleri için birinci ve ikinci bölgelerde sırası ile her tabakada kristal üzerine transfer olan molekül miktarları 291 ve 102.5 ng, 408 ve 81 ng olarak hesaplandı.

Moleküllerin cam üzerine transferini optik yöntemlerle de doğrulamak için cam alttaş üzerine transfer edilen 5, 11, 15 tabaka IBI filmlerinin soğurma miktarı incelendi. IBI çözeltisinden alınan soğurma grafiği ile 5, 11, 15 tabaka IBI filminden alınan soğurma grafikleri aynı dalga boylarında benzer pikleri verdi. Üretilen filmler kendi aralarında benzer soğurma eğrilerine sahip oldukları ve tabaka sayısı arttıkça soğurma miktarının arttığı gözlemlendi. Her tabakada eşit miktarda molekülün transfer edildiğini doğrulamak için tabaka sayısının soğurma miktarındaki değişime göre grafiği çizildi. Elde edilen grafiğin doğrusal davranış sergilediği görüldü. Bu doğrusallıktan her tabakada transfer edilen molekül miktarının aynı olduğu sonucuna varıldı.

Zn<sup>+2</sup> katkılı IBI filmlerin içinde ZnS nanoparçacıkları oluşturmak için filmler H<sub>2</sub>S gazına maruz bırakıldı. Filmlerin UV-görünür spektroskopisi H<sub>2</sub>S gazına maruz bırakılmasından önce ve sonra incelendi. Soğurma spektrumunda H<sub>2</sub>S gazından sonra, gaza maruz bırakmadan önceki soğurma grafiğinden farklı olarak 318 nm'de eksitonik

soğurma piki gözlemlendi. ZnS nanoparçacıkları için soğurma bant genişliği 3.6 eV (345 nm)'dur. H<sub>2</sub>S gazından sonra oluşan ZnS nanoparçacıklar eksitonik soğurmaya ve soğurma eğrisinde 30 nm'lik mavi bölgeye doğru kaymaya sebep olmuştur. Bu kayma boyut kuantumlanmasının bir sonucudur ve nanoparçacıkların boyutu ile orantılıdır. Bu kayma değeri kullanılarak IBI film içindeki ZnS yarıiletken nanoparçacıklarının boyutu 4.1 nm olarak bulundu.

Filmlerin elektriksel özelliklerini incelemek için IBI ve Zn<sup>+2</sup> katkılı IBI moleküllerden değişik tabakalarda filmler üretildi. Bu filmlerin alüminyum kaplı cam yüzey üzerine transferlerinin sorunsuz gerçekleştiği, filmlerin büyütülmesi sırasında yüzey alanının derinliğe göre grafiğinde her tabakanın büyütülmesinde aynı alanlarda moleküllerin Al kaplı cam yüzey üzerine transfer edilmesi ile kontrol edildi.

Değişik tabakalarda üretilen IBI ve Zn<sup>+2</sup> katkılı IBI moleküllerinin tabaka sayısının, 1/C değerine göre değişimleri çizildi. Bütün filmlerde doğrusal değişim gözlemlendi. Akım-gerilim grafiklerine bakıldığı zaman düşük gerilim değerlerinde omik özellik gösterirken, gerilimin artması ile akım değerinde üstel bir değişim gözlemlendi. Zn<sup>+2</sup> katkılı IBI moleküllerinden değişik tabakalarda filmlerin akım gerilim grafikleri H<sub>2</sub>S gazından önce ve sonra incelendi. ZnS nanoparçacıklarının yapı içersinde oluşmasından sonra akımda azalma gözlemlendi. Bu azalmanın sebebi tabakalar arasında nanoparçacıkların oluşarak tabakaların diziliminde düzensizliğe sebep olmasıdır.

Üretilen bütün filmler için lnJ'nin V<sup>1/2</sup>'ye göre değişimi çizildiğinde doğrusal grafikler elde edildi. Schottky iletim mekanizması ile ortalama bariyer yükseklikleri, Zn<sup>+2</sup> katkılı IBI molekülü için 1.09 eV, H<sub>2</sub>S gazına maruz kalmasından sonra 1.18 eV olarak hesaplandı.

Sonuç olarak, bu doktora tezi ile ilk kez sentezlenmiş olan IBI molekülünün ince film karakteristiği incelendi. Çok katlı IBI ince tabakaları arasında ZnS nanoparçacıklarının üretimi başarıyla gerçekleştirildi ve ZnS nanoparçacıklarının filmin elektriksel özelliklerine etkisi incelendi.

## KAYNAKLAR

- Albrecht, O. 1983. The Construction of a Microprocessor-Controlled Film Balance for Precision Measurement of Isotherms and Isobars. *Thin Solid Films*, 99, 227-234.
- Anonymous. 2008. <http://ieeexplore.ieee.org/iel5/6409/17129/00791666.pdf>.  
Eriřim tarihi: 15.01.2008.
- Anonymous. 2008. [www.ksvinc.com/LB.htm](http://www.ksvinc.com/LB.htm). Eriřim tarihi: 15.01.2008.
- Brus, L. E. J. 1984. Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state, *J. Chem. Phys.* Vol. 80, No 9, 4403-4409.
- Capan, R., Batty, S. V., Richardson, T., Lacey, D., Holder, S. J. and Majid, W. H. A. 1996. Optimisation of the pyroelectric figure of merit of polysiloxane/amine superlattices. *Thin Solid Films*, 284-285, 915-918.
- Çapan, R. 1998. Pyroelectric effect in Langmuir-Blodgett films containing linear polysiloxanes. PhD. Thesis, Department of Physics, University of Sheffield.
- Çapan, R. 1999. Pyroelektrik Langmuir-Blodgett (LB) İnce Filmlerin Hazırlanması ve Özelliklerinin İncelenmesi. *Türk Fizik Derneği 18. Fizik Kongresi*.
- Capan, R., Richardson, T. and Lacey, D. 2002. Pyroelectric figure of merit for heterogeneous alternate layer Langmuir-Blodgett film system. *Thin Solid Films*, 415, 236-241.
- Capan, R., Hassan, A. K., Nabok, A. V., Ray, A. K., Richardson, T. H., Simmonds, M. C. and Sammon, C. August 2003. Formation of nanocomposite Langmuir-Blodgett alternate multilayers. *IEE Proc-Circuits Devices Syst.*, Vol. 150, No. 4.
- Capan, R., Alp, İ., Richardson, T. H. and Davis, F. 2005. Pyroelectric figure of merit for a calix (4) acid/amine alternate layer Langmuir-Blodgett film. *Materials Letters* 59, 1945-1948.
- Çapan, R., Evyapan, M., Namlı, H., Turhan, O. and Stanciu, G. A. 2005. Characterization of a Novel 1,3-Bis(p-aminobenzoic acid)indane Langmuir-Blodgett Film for Organic Vapor Sensing. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. Vol. 7, 5, 1108-1112.
- Ekimov, A. I., Efros, A. L. and Onushchenko, A. A. 1985. Quantum size effect in semiconductor microcrystals. *Solid. State Commun.* 56 (11) 921-924.

- Erdik, E. 2005. *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*. Gazi Kitabevi, Ankara.
- Erokhin, V., Facci, P., Carrara, S. and Nikollini, C. 1996. Monoelectron phenomena in nanometer scale particles formed in LB films. *Thin Solid Films*, 284-285, 891-893.
- Erokhin, V., Carrara, S., Amenitch, H., Bernstoff, S. and Nicolini, C. 1998. Semiconductor nanoparticles for quantum devices. *Nanotechnology*, 9, 228-236.
- Facci, P., Erokhin, V., Carrara, S. and Nikollini, C. 1996. Room-temperature single-electron junction. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 93, 10556-10559.
- Galatsis, K., Qu, W. and Wlodaski, W. 1999. Quartz Crystal Microbalance Humidity Sensor with Porous Electrodes. *IEEE*, 0-7803-4513.
- Geddes, N. J., Sambles, J. R., Parker, W. G., Couch N. R. and Jarvis, D. J. 1990. 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.
- Jones, R., Tredgold, R. H. and Hodge, P. 1983. Langmuir-Blodgett Films of Simple Esterified Porphyrins. *Thin Solid Films*, 99, 25-32.
- Jones, R., Tredgold, R. H. and Allen, R. A. 1985. Crystal Formation and Growth in Langmuir-Blodgett Multilayers of Azobenzene Derivatives: Optical and Structural Studies. *Thin Solid Films*, 134, 57-66.
- Kang, K. H., Kim, J. M., Kim, D. K., Jung, S. B., Chang, J. S. and Kwon, Y. S. 2001. Effect of pH on the properties of palmitic acid LB films for gas sensors. *Sensors and Actuators*, B77, 293-296.
- Laughlin, R. G. 1994. *The Aqueous Phase Behaviour of Surfactants*. Academic Press Inc., San Diego.
- Mayya, K. M., Jain, N., Gole, A., Langevin, D. and Sastry, M. 2004. Time-dependent complexation of glucose-reduced gold nanoparticles with octadecylamine Langmuir monolayers. *Journal of Colloid and Interface Science*, 270, 133-139.
- Mumby, S. J., Rabolt, J. F. and Swalen, J. D. 1985. Structural Characterization of Polymer Monolayer on a Solid Surface. *Thin Solid Films*, 133, 161-164.
- Nabok, A. V., Richardson, T., Davis, F. and Stirling, C. J. M. 1997. Cadmium sulphide nanoparticles in Langmuir-Blodgett films of calixarenes, *Langmuir* 13, pp. 3198-3201.



- Nabok, A. V., Richardson, T., McCartney, C., Cowlam, N., Davis, F., Stirling, C. J. M., Ray, A. K., Gacem, V. and Gibaud, A. 1998. Size-quantization in extremely small CdS clusters formed in calixarene Langmuir-Blodgett films. *Thin Solid Films* 327-329, 510-514.
- Nabok, A. V., Iwantono, B., Hassan, A. K., Ray, A. K. and Wilkop, T. 2002. Electrical characterisation of LB films containing CdS nanoparticles. *Materials Science and Engineering*, C22, 355-358.
- Nabok, A. V., Iwantono, B., Ray, A. K., Larkin, I. and Richardson, T. 2002. Evolution of CdS nanoparticles self-assembled within two-dimensional Langmuir-Blodgett layers. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 35, 1512-1515.
- Nishikata, Y., Katimoto, M., Morikawa, A. and Imai, Y. 1988. Preparation and Characterization of Ploy(amide-imide) Multilayers Films. *Thin Solid Films*, 160, 15-20.
- Parhizkar, M., Prasanth Kumar, N., Shukla, B., Srinivasa, R. S., Vitta, S., Nigvendra Kumar, Talwar, S. S. and Major, S. S. 2005. ZnS nanoclusters in LB multilayers. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 257-258, 7-182.
- Peterson, I. R. 1988. The Reproducibly Perfect Langmuir-Blodgett Film. *J. Chim. Physique*, 85, 997-1001.
- Petty, M. C. 1996. *Langmuir-Blodgett Films An Introduction*. Cambridge University Press. Cambridge.
- Pockels, A. 1891. Surface Tension. *Nature*, 43; 437., Pockels, A. 1892. *Nature*, 46; 418.
- Ray, A. K., Nabok, A. V., Hassan, A. K., Silver, J., Marsh, P. and Richardson, T. 1999. Optical studies on composite Langmuir-Blodgett films containing ytterbium bis-phthalocyanine. *Philosophical Magazine B*, Vol. 79 (No. 7), 1005-1019.
- Richardson, T., Roberts, G. G., Polywka, M. E. C. and Davies, S. G. 1988. Preparation and Characterization of Organotransition Metal Langmuir-Blodgett Films. *Thin Solid Films*, 160, 231-239.
- Richardson, T. 1997. *Organic Molecular Solids*. T. Richardson contributed chapter "Langmuir-Blodgett Assemblies" Chapter 3. CRC Press, ISBN 0-849-39428-7, Cambridge.
- Roberts, G. 1990. Ed. *Langmuir-Blodgett Films*. Plenum Press, New York.

- Sari, H., Uzunoglu, T., Capan, R., Serin, N., Serin, T., Tarimci, C., Hassan, A. K. Namlı, H. and Turhan, O. 2007. Electrical Properties of a Novel 1,3-Bis-(p-Iminobenzoic Acid) Indane Langmuir-Blodgett Films Containing ZnS Nanoparticles. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. Vol. 7, 1-5.
- Shaw, D. J. 1980. *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*. Butterworth and Co, London.
- Simmons, J. G. March 1967. *Physical Review*, Vol. 155 (No. 3).
- Smotkin, E. S., Lee, C., Bard, A. J., Campion, A., Fox, M. A., Mallouk, T. E., Webber, S. E., White, J. M. 1988. Size Quantization Effects in Cadmium Sulfide Layers Formed by a Langmuir-Blodgett Technique. *Chem. Phys. Lett.* Vol. 152, 265-268.
- Tredgold, R. H., Vickers, A. J. and Allen, R. A. 1984. Structural Effects on the Electrical Conductivity of Langmuir-Blodgett Multilayers of Cadmium Stearate. *J. Phys. D.*, 17, L5-L8.
- Tredgold, R. H. 1987. The Physics of Langmuir-Blodgett Films. *Rep. Prog. Phys.* 50, 1609-1656.
- Tsibouklis, J., Cresswell, J., Kalita, N., Pearson, C., Maddaford, P. J., Ancelin, H., Yarwood, J., Goodwin, M. J., Carr, N., Feast, W. J. and Petty, M. J. 1989. Functionalized Diarylalkynes: A New Class of Langmuir-Blodgett Film Materials for Non-linear Optics. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 22.
- Wang, Y., Du, X., Guo, L. and liu, H. 2006. Chain orientation and headgroup structure in Langmuir monolayers of stearic acid and metal stearate (Ag, Co, Zn, and Pb) studied by infrared reflection-absorption spectroscopy. *The Journal of Chemical Physics*, 124, 134706.
- Weller, H. 1998. Transistors and Light Emitters from Single Nanoclusters. *Chem. Int.* Ed. 37 (12), 1658-1659.
- Yang, M. and Thompson, M. 1993. Multiple chemical information from the thickness shear mode acoustic wave sensor in the liquid phase. *Anal. Chem.* 65, 1158-1168.
- Yeargan, J. R. and Taylor, H. L. November 1968. The Poole-Frenkel Effect with Compensation Present. *Journal of Applied Physics*, Volume 39 (12).
- Zhang, C. and Vetelino, J. F. 2003. Chemical sensors based on electrically sensitive quartz resonators. *Sensors and Actuators B.* 91, 320–325.

Zhu, B. L., Chen, X., Xu, L. M., Liu, H. G., Sui, Z. M. and Liu, J. 2005. Fabrication of ZnS semiconductor nanodisks in layered organic–inorganic solid templaks. *Thin Solid Films*, 474, 114-118.

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Tayfun UZUNOĞLU

Doğum Yeri : Bigadiç/ Balıkesir

Doğum Tarihi : 25. 07. 1975

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

### Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Bigadiç Cumhuriyet Lisesi (1992)

Lisans : Balıkesir Üniversitesi Necatibey Eğitim Fakültesi (1996)

Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik  
Mühendisliği Anabilim Dalı (2001)

### Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

Balıkesir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü 1997-1999

Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü 1999-devam etmekte

### Yayınları (SCI ve diğer)

- 1- Sari, H., Uzunoglu, T., Capan, R., Serin, N., Serin, T., Tarimci, C., Hassan, A. K., Namli, H. and Turhan, O. 2007. Electrical Properties of a Novel 1,3-Bis-(p-Iminobenzoic Acid) Indane Langmuir-Blodgett Films Containing ZnS Nanoparticles. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, Vol. 7 (8), 2654-2658.
- 2- Capan, I., Uzunoglu, T., Tarimci, C. and Tanrisever, T. In press. Electrical Characterisation of polymethyl methacrylate/arachidic acid Langmuir Blodgett films. Thin Solid Films.
- 3- Sari, H., Uzunoglu, T. and Turhan, O. 2006. 1,3-bis-(*P*-iminobenzoik asit) indan Langmuir-Blodgett (LB) filmlerin elektriksel özellikleri. BAÜ Fen Bil. Enst. Dergisi. Vol. 8, No. 1, 46.

- 4- Uzunoglu, T., Sari, H., Capan, R., Serin, N., Serin, T., Tarimci, C., Hassan, A. K., Namli, H. and Turhan, O. 2006. ZnS Nanoparçacıklar İçeren Langmuir-Blodgett İnce Filmlerin Elektriksel Özellikleri. S. Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Fen Dergisi. Sayı. 28, 65-72.
- 5- Uzunoglu, T., Sarı, H., Tarımcı, Ç. ve Çapan, R. 2004. CdS Katkılı Organik Langmuir-Blodgett İnce Filmlerin Elektriksel Özellikleri. Türk Fizik Derneği 22. Uluslararası Fizik Kongresi. 03-PB117, 504.
- 6- Uzunoğlu, T., Sarı, H., Tarımcı, Ç., Serin, N., Serin, T., Çapan, R., Namli, H. ve Turhan, O. 2005. ZnS Katkılı Organik Langmuir-Blodgett İnce Filmlerin Özellikleri. 12. Yoğun Madde Fiziği-Ankara Toplantısı. P39, 61.
- 7- Uzunoğlu, T., Sarı, H., Çapan, R., Tarımcı, Ç., Serin, T., Serin, N., Namli, H. ve Turhan, O. 2005. Electrical Characterization of Langmuir-Blodgett Thin Films Containing ZnS Nanoparticles. Tam metin bildiri. Türk Fizik Derneği 23. Uluslararası Fizik Kongresi. 03-SB47, 243.
- 8- Uzunoğlu, T., Sarı, H., Çapan, R., Evyapan, M., Namli, H. ve Turhan, O. 2005. Langmuir-Blodgett (LB) Tekniği ile  $Zn^{+2}$  Katkılanmış HN29 İnce Filmlerin Büyütülmesi. Tam metin poster. Türk Fizik Derneği 23. Uluslararası Fizik Kongresi. 03-PB152, 631.
- 9- Uzunoğlu, T., Sarı, H., Tarımcı, Ç., Serin, T., Serin, N., Çapan, R., Namli, H. ve Turhan, O. 2006. CdS Katkılı Organik Langmuir-Blodgett İnce Filmlerin Özellikleri. 13. Yoğun Madde Fiziği Ankara Toplantısı. P82, 115.
- 10- Uzunoglu, T., Sarı, H., Capan, R., Serin, N., Serin, T., Tarimci, C., Namli, H. ve Turhan, O. 2006. ZnS Nanoparticle formation in 1,3-bis-(p-iminobenzoic acid) Indane Lagmuir-Blodgett (LB) Films. Nano-TRII: Nanoscience and Nanotechnology. Poster, 87.

- 11- Uzunoglu, T., Sari, H., Capan, R., Serin, N., Serin, T., Tarimci, C., Namli, H. and Turhan, O. 2006. Investigation of the Electrical Properties of a Novel 1,3-bis-(*P*-iminobenzoic Acid)Indane Langmuir-Blodgett (LB) Films Containing ZnS Nanoparticles. 10 th European Conference on Organised Films, Ecof 10. Po74, 170.
- 12- Çapan, I., Uzunoglu, T., Tarimci, Ç. and Tanrisever, T. 2006. Electrical Characterisation of Polymethyl Methacrylate/Arachidic Acid Langmuir-Blodgett Films. 10 th European Conference on Organised Films, Ecof 10. Po58, 150.
- 13- Özbek, Z., Çapan, R., Sarı, H., Uzunoglu, T. and Davis, F. 2007. The Electrical Properties of Nano Organic Thin Films. Nano-TRIII: Nanoscience, Nanotechnology, Nanobiotechnology, Nanomedicine Conference. Bildiri, 20.
- 14- Uzunoğlu, T., Sarı, H., Çapan, R., Namli, H. ve Turhan, O. 2007. CdS Nanoparçacıklarını İçeren Langmuir-Blodgett İnce Filmlerin Elektriksel Özellikleri. Türk Fizik Derneği 24. Uluslararası Fizik Kongresi. 3-P-139, 519.
- 15- Uzunoğlu, T., Sarı, H., Çapan, R., Namli, H. ve Turhan, O. 2007. 1,3-bis-(*P*-İminobenzoik Asit) İndan Langmuir-Blodgett (LB) Filmlerin Elektriksel Özellikleri. Türk Fizik Derneği 24. Uluslararası Fizik Kongresi. 3-P-140, 520.
- 16- Özbek, Z., Çapan, R., Sarı, H., Uzunoğlu, T. ve Davis F. 2007. Çok Katlı Langmuir-Blodgett İnce Filmlerin Karakterizasyonu. Türk Fizik Derneği 24. Uluslararası Fizik Kongresi. 3-P-131, 508.
- 17- Özbek, Z., Çapan, R., Sarı, H., Uzunoğlu, T. ve Davis F. 2007. Metal/LB Film/Metal Yapısının Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi. Türk Fizik Derneği 24. Uluslararası Fizik Kongresi. 3-P-132, 509.