



T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

LANGMUIR BLODGETT METODU KULLANILARAK TRİAZİN TÜREVİ İLE ITO YÜZEYİNİN MODİFİKASYONU

Özlem OĞUZHAN

YÜKSEK LİSANS

Kimya Anabilim Dalı

Temmuz–2011
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

İmza

Özlem OĞUZHAN

Tarih:

ÖZET

YÜKSEK LİSANS
LANGMUIR BLODGETT METODU KULLANILARAK TRİAZİN TÜREVİ İLE ITO YÜZEYİNİN MODİFİKASYONU

Özlem OĞUZHAN

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. İlkay Hilal GÜBBÜK

2011, 65 Sayfa

Jüri
Yrd. Doç. Dr. İlkay Hilal GÜBBÜK
Yrd. Doç. Dr. Nuriye KOÇAK
Yrd. Doç. Dr. Gülşin ARSLAN

Bu çalışmada, 4-bis(hekzadesilamin)-6-(o-oksianilin)-1,3,5-triazin (HDAO-Tr) organik molekülü Langmuir-Blodgett (LB) film maddesi olarak seçilmiştir. HDAO-Tr molekülün yüzey basıncı (Π) – alan (A) izotermi alt faz üzerinde çok iyi yoğunlaşmış tek tabakanın oluştuğunu göstermiştir. Katı yüzey olarak ITO kullanılmış ve su yüzeyi üzerinde yüzen organik moleküllerin ITO yüzeyine transfer edilmesiyle LB ince filmleri 1,3 ve 5 tabakalı olarak üretilmiştir. LB ince filmleri yüzey temas açısı ölçümleri (CA), elipsometri, atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve azaltılmış toplam reflektans – fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (ATR-FTIR) kullanılarak karakterize edilmiştir. Sonuçlar, Langmuir-Blodgett metodu ile HDAO-Tr ince filmlerinin başarıyla üretilebileceğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: ince film, karakterizasyon, Langmuir-Blodgett metodu, triazin, Π - A izoterm.

ABSTRACT

MS THESIS

STUDIES on MODIFICATIONS of ITO SURFACES with TRIAZINE DERIVATIVE by LANGMUIR BLODGETT METHOD

Özlem OĞUZHAN

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE

Advisor: Asst. Prof. Dr. İlkay Hilal GÜBBÜK

2011, 65 Pages

Jury
Asst. Prof. Dr. İlkay Hilal GÜBBÜK
Asst. Prof. Dr. Nuriye KOÇAK
Asst. Prof. Dr. Gülşin ARSLAN

In this study, 4-bis(hexadecylamino)-6-(o-oxyaniline)-1,3,5-triazine (HDAO-Tr) organic molecule is selected as Langmuir-Blodgett (LB) thin film material. The surface pressure (Π)–area (A) isotherm of HDAO-Tr indicate the formation of highly condensed monolayer on the subphase. Indium tin oxide (ITO) is used as solid substrate and LB thin films which are transferred onto ITO substrate of organic molecule onto the water surface are fabricated 1, 3 and 5-layers. LB thin films are characterized using contact angle measurements (CA), ellipsometry, atomic force microscopy (AFM) and attenuated total reflectance - fourier transform infrared (ATR-FTIR) spectroscopy. The results showed that thin films of HDAO-Tr were accomplishedly fabricated by Langmuir-Blodgett method.

Keywords: Characterization, Langmuir-Blodgett method, thin film, triazine, Π – A isotherm.

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden Yrd. Doç. Dr. İlkay Hilal GÜBBÜK danışmanlığında tamamlanarak, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur.

Yüksek lisans eğitimim süresince çalışmalarımı yönlendiren, bilgi ve deneyimlerini esirgemeyerek gelişmeme yardımcı olan, akademik kongrelerde yer alma imkânı sunan, tez çalışmamın her aşamasında sabır ve hoşgörüsü ile bana destek olan çok değerli hocam ve tez danışmanım Yrd. Doç. Dr. İlkay Hilal GÜBBÜK' e, çalışmalarım süresince bilgilerini ve tecrübelerini paylaşarak bana yol gösteren saygıdeğer hocalarım Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ' e ve Doç. Dr. Mahmut KUŞ' a sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Tez çalışmamda kullanmış olduğum organik maddeyi temin eden ve çalışmalarım boyunca yardımını esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. Ziya Erdem KOÇ' a saygı ve şükranlarımı sunarım.

Tez çalışmalarımın her aşamasında ilgi ve alakasını benden esirgemeyen, pratik çözümler üreterek karşılaştığım sorunların üstesinden gelebilmemi sağlayan Arş. Gör. Mustafa ÖZMEN ve Arş. Gör. Esra MALTAŞ 'a, laboratuarda bana her konuda yardımcı olan, manevi desteğini eksik etmeyen aynı çalışma ortamını paylaştığım Yüksek Lisans Öğrencisi arkadaşım Leyla GÜRFİDAN'a saygı ve şükranlarımı sunarım.

Tez çalışmam süresince yardımcı olan herkese ve öğrenim hayatım boyunca emeği geçen tüm hocalarıma teşekkür ederim.

Ayrıca yaşamımın her anında olduğu gibi tez çalışmalarım süresince de maddi ve manevi birçok fedakârlık göstererek beni destekleyen ve her zaman yanımda olduklarını hissettiren sevgili aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Özlem OĞUZHAN
KONYA-2011

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

ÖNSÖZ ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

1. GİRİŞ **1**

1.1. İnce Filmlerin Hazırlanmasında Uygulanan Teknikler 2
1.2. Langmuir-Blodgett (LB) Tekniği 2
1.3. LB İnce Film Tekniğinin Tarihi ve Gelişimi 3
1.4. LB İnce Filmlerinin Hazırlanmasında Yüzey Geriliminin Önemi 4
1.5. LB İnce Filmlerinin Hazırlanmasında Kullanılan Organik Moleküller 6
1.6. LB İnce Filmlerinin Hazırlanmasında Kullanılan Katı Yüzeyler 7
1.7. LB İnce Film Teknesi 7
1.7.1. Tek vagonlu LB film teknesi 9
1.7.2. Çift vagonlu LB film teknesi 9
1.8. Yüzey Gerilimi Basıncının Ölçülmesi ve Wilhemly Plaka Tekniği 10

2. LB FİLM ÜRETİMİ **14**

2.1. LB Filmlerinin Üretilmesinde Temizliğin Önemi 14
2.2. Tek Tabaka Oluşturan Molekülün Yayılması 15
2.3. Tek Tabakanın Sıkıştırılması ve Basınç – Alan İzotermleri 15
2.4. Alan – Zaman, Basınç – Zaman Eğrileri 18
2.5. LB Filmlerin Transferi 19
2.6. Çok Tabakalı LB Film Türleri 20

3. KAYNAK ARAŞTIRMASI **23**

4. MATERYAL VE YÖNTEM **29**

4.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler 29
4.2. Kullanılan Alet ve Cihazlar 30
4.2.1. Langmuir – Blodgett (LB) 30
4.2.2. Yüzey temas açısı ölçme cihazı (Contact Angle) 30
4.2.3. Elipsometri 32
4.2.4. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) 32
4.2.5. Azaltılmış toplam reflektans - Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (ATR-FTIR) 33
4.2.6. Ultra saf su cihazı 34

5. DENEYSEL KISIM **35**

5.1. Organik Çözeltinin Hazırlanması 35
5.2. Yüzeylerin Temizlenmesi 35

5.3. LB Teknesinin Temizlenmesi 36
5.4. HDAO-Tr Molekülünün Tek Tabaka Davranışının İncelenmesi..... 37
5.5. HDAO-Tr Molekülü ile LB Filmlerinin Hazırlanması 38

6. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA..... 40

6.1. LB Tek Tabakalarının Karakterizasyonu 40
6.2. Yüzey Temas Açısı Ölçüm Cihazı (Contact Angle) ile Yüzey Karakterizasyonu 40
6.3. Elipsometri ile Yüzey Karakterizasyonu 41
6.4. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ile Yüzey Karakterizasyonu 42
6.5. ATR-FTIR Spektrometresi ile Yüzey Karakterizasyonu..... 44

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 46

7.1. Sonuçlar..... 46
7.2. Öneriler 46

KAYNAKLAR 48

ÖZGEÇMİŞ 56

KISALTMALAR

LB	Langmuir-Blodgett
CA	Yüzey Temas Açısı Ölçüm Cihazı(Contact Angle)
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
ATR-FTIR	Azaltılmış Toplam Reflektans-Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
SPR	Plazma Rezonans Spektroskopisi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	Geçirimli (Transmission) Elektron Mikroskobu
ECSTM	Elektrokimyasal Tarama Tünelleme Mikroskobu
BAM	Brewster Açı Mikroskobu
CV	Dönüşümlü Voltametri
IR	Kızıl Ötesi
ITO	Indiyum Tin Oksit
PTFE	Politetrafloroetilen
HDAO-Tr	4-bis(hekzadesilamin)-6-(o-oksianilin)-1,3,5-triazin
RCA	NH_4OH (28%), H_2O_2 (37%) ve H_2O(1:1:5)

1. GİRİŞ

Katı yüzeylerin farklı moleküller ile modifikasyonu gerçekleştirilerek nanometre boyutunda ince filmler üretmek mümkündür. Bu filmlerin üretilmesinde yağlar, polimerler, organik bileşikler, nano ve mikro parçacıklar ve Schiff bazları gibi çok çeşitli moleküller kullanılmaktadır. İnce filmler geniş uygulanma alanları nedeniyle özellikle son zamanlarda dikkat çeken bir araştırma konusu olmuştur. Organik moleküler ile sentezlenen ince filmler, biyolojik membranlar (Riviere ve Mihra 1998), moleküler düzeyde elektronik cihazlar (Roberts 1985, Ulman 1989), optik cihazlar (Dluhy ve ark., 1995), kimyasal sensörler (Murray 1992) ve korozyon inhibitörleri (Tredgold, 1994) gibi önemli alanlarda kullanılmaktadır. Katı yüzeylerin modifiye edilmesi ile hazırlanan ince filmlerin kimyasal yapılarının belirlenmesi ve kontrol edilebilir kalınlıkta olması önemlidir. Bu özelliklere sahip yüzeyler hazırlayabilmek amacıyla kullanılan Langmuir-Blodgett (LB) tekniği pratik uygulama alanları sunmasından dolayı günümüzde en çok tercih edilen metotlar arasında yer almaktadır (Ulman, 1991). Kimi zaman ticari organik moleküller, kimi zamanda uygulama alanının özelliği dikkate alınarak sentezlenen organik moleküllerin katı bir yüzey üzerinde biriktirilmesi esasına dayanarak elde edilen ince filmlerin teknolojideki geniş uygulamaları bu alanda yapılan çalışmaların artmasına neden olmaktadır.

Bir çeşit kimyasal bileşik sınıfı olan oksimler ve onların metal kompleksleri, zengin fizikokimyasal özellikleri ve reaksiyon eğilimleri sayesinde, biyoorganik sistemler (Wolkert ve Hovman, 1999; Ohta ve ark., 1998), katalizör (Malmstrom, 1993), elektro optiksel ve elektrokimyasal (Wang ve ark., 2007; Ceyhan ve ark., 2007) alanlarda kullanılmaktadır.Bir oksim türevi olan triazin bileşikleri ise koordinasyon kimyası, biyokimya, boyar maddeler, plastik sanayiinde, ilaç kimyası ve ziraat alanı gibi pek çok sahada kullanılması sebebiyle bilimsel çalışmalardaki önemini her geçen gün artırmaktadır (Koç, 2006). Ayrıca seçimli iyon tutma, sorpsiyon materyalleri olarak kullanılabilme ve DNA moleküllerini tutma gibi özelliklerinin bulunması bu bileşikler üzerinde çalışmaların artmasına neden olmuştur. Fizikokimyacılar için bu çalışma alanlarından seçimli iyon tutma konusu önem taşımaktadır. Diğer taraftan moleküler yönlenme, yani moleküllerin benzer gruplarının kendini çekme eğiliminde olan katı bir destek yüzeyi tarafından tutularak düzenli bir yapı oluşturması, sensör çalışmaları konusunun önemli bir parçasını oluşturmuştur. Bu amaçla LB filmlerinin üretilmesi ise ancak son yıllarda yapılan araştırmaların konusu olmuştur.

Çeşitli fonksiyonel gruplar bulunduran moleküllerin katı bir destek maddesi üzerinde düzenli ve homojen bir şekilde film oluşturmasını sağlayarak yüzey modifikasyonu gerçekleştirilebilir. Bu amaçla yüzey modifikasyonu için uygulanan en önemli metotlardan biri Langmuir-Blodgett (LB) tekniğidir.

1.1. İnce Filmlerin Hazırlanmasında Uygulanan Teknikler

İnce film oluşturma çalışmalarının ilki aşırı akım yoğunluğu uygulanarak metal film depozisyonu ile gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma 1857 yılında Faraday tarafından yapılmıştır. Ticari ve pratik uygulama alanın sıklığından dolayı ince filmler üzerine yapılan çalışmalar her geçen gün artarak devam etmektedir. Bu kadar popüler bir çalışma konusu için uygulanan pek çok metot bulunmaktadır. Isıl buharlaştırma, elektron demetiyle buharlaştırma (moleculer beam epitaxy), püskürtme, kendiliğinden bir araya gelme (self-assembly) ve Langmuir-Blodgett (LB) tekniği bu metotlar arasında yer almaktadır (Tsai ve ark., 2006). Gerek bilimsel uygulamalarda gerekse mühendislik ve endüstri uygulamalarında ince filmlerin hazırlanması için uygulanan teknikler elde edilmek istenen filmin özelliğine göre tercih edilmektedir (Berno, 1996).

1.2. Langmuir-Blodgett (LB) Tekniği

Moleküler kalınlık mertebesindeki (nanometre) organik moleküllerin sıvı yüzeyinden katı bir yüzey üzerine transfer edilmesi ile elde edilen ince filmlere Langmuir-Blodgett filmleri adı verilir (Sarı, 2005).

1932 yılında Nobel ödülü alan Irving Langmuir su – hava ara yüzeyinde durabilen moleküller ile film hazırlamayı başarmıştır. Bu amaçla Langmuir, amfifilik moleküllerin (suyu seven hidrofilik ve suyu sevmeyen hidrofobik kısımlarının bir arada bulunduğu ve suda çözünmeyen yapılar) tekli tabakalar oluşturabileceğini ileri sürerek bu alanda çok sayıda çalışma gerçekleştirmiştir. Katherine Blodgett ise katı yüzey üzerine uzun karboksilik asit zincirinin çok tabakalı depozisyonu ile ilgili ilk çalışmayı yapan bilim insanıdır. Yüzeyde yönlenmiş moleküllerden oluşan filmler Langmuir modeline göre oluşurken, katı yüzeye sıvı fazdan molekül transferini ilk kez gerçekleştiren Blodgett olmuştur. Amfifilik moleküller ile tek katmanlı ve çok katmanlı filmlerin oluşturulabildiği bu teknik Irwing Langmuir ve Katherine Blodget'e atfen Langmuir-Blodgett tekniği olarak literatüre girmiştir (Schwartz, 1997). LB metodu

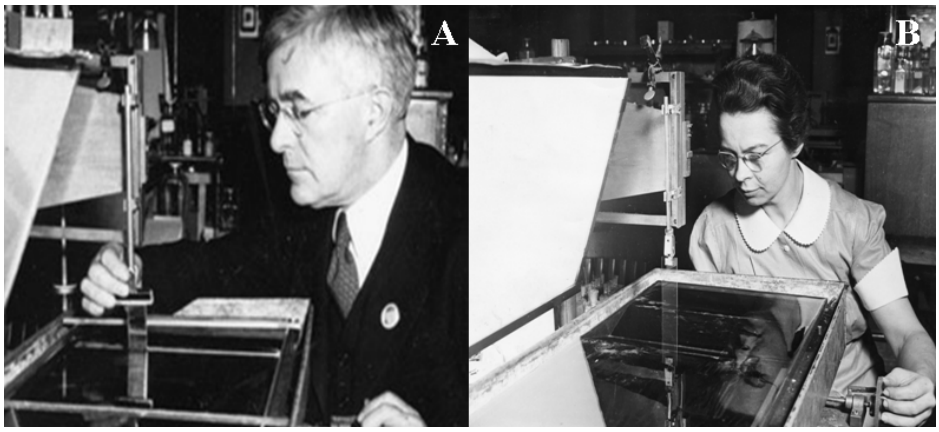
kullanılarak düzenli moleküler yapıları oluşturmak amacı ile geliştirilmiş, pratik ve oldukça geniş uygulama alanına sahip yüzeyler hazırlanabilmektedir. Yüzey hazırlanırken sulu çözeltiye destek maddesinin daldırılması ile yüzey üzerinde çizgi görünümünde düzenli yapılar kendiliğinden sıralanır ve bu yapıya LB tekli tabakası adı verilir. LB tekniği ince organik filmlerin hazırlanması için uygun bir metottur. Oluşturulan film homojen (uniform) kalınlıktadır ve birkaç nanometreden (nm) mikrometreye (μm) kadar kalınlığı değişebilmektedir (Gübbük, 2006).

LB ince film tekniği ile hem tek katmanlı hem de çok katmanlı filmlerin üretilmesi mümkündür. Çok katmanlı sıralı tabakaları elde edebilmek için katı substrat, molekülleri içeren çözeltiye birkaç defa daldırıp çıkarılmalıdır. Bu teknik ile hazırlanan filmlerinin kalınlığı (1–100 nm) kontrol edilebildiği gibi, filmlerin homojen bir şekilde büyütülmesi de sağlanabilir. Elde edilmek istenen film özelliğine göre farklı katmanlar kullanılarak değişik yapıda simetrik veya simetrik olmayan çok katlı filmler sentezlemek mümkündür. Bunun yanı sıra LB filmlerinin ömürlerinin uzunluğu ve kısalığı seçilen organik moleküllere göre değişebilmektedir (Özbek, 2007). Tüm bunlar film çeşitliliğinin sağlanması açısından önem teşkil etmektedir. Bu özellikleri sayesinde LB film tekniği teknolojideki yerini ilerleterek devam ettirmekte, fizik, kimya, biyoloji, optik ve moleküler elektronik gibi pek çok alanda kullanılmaktadır (Civan, 2007).

1.3. LB İnce Film Tekniğinin Tarihi ve Gelişimi

Yoğunluk farkı sebebi ile moleküllerin sıvı yüzeyi üzerinde durması ile ilgili yapılan çalışmalar çok eskilere dayanır. Yağ damlacıklarının su yüzeyi üzerinde yayılması Babiller zamanına kadar uzanmaktadır. Benjamin Franklin'in Clapham suni gölünde bir yağ damlasının meydana getirdiği etkiyi incelemesi bu alanda yapılan ilk deneysel gözlem olmuştur. Su-hava ara yüzeyine tek katmanların yayılması ise ilk kez 19. yüzyılda Agnes Pockels tarafından gerçekleştirilmiştir. Böyle bir çalışma günümüzde modern laboratuarlarda bilgisayar kontrollü olarak yapılmaktadır. (Pockels, 1891). Agnes Pockels' in çalışmasından yaklaşık 25 yıl sonra Rayleigh tek katmanların doğasını incelemiş ardından Devaux ve Hardy moleküllerin amfifilik yapılarının tek katmanlı filmler oluşturabildiğini belirtmişlerdir. Amfifilik tek katman moleküllerinin yüzeye transferi ile ilk çalışma Irving Langmuir tarafından yapılmıştır. Langmuir amfifilik moleküllerin su yüzeyi üzerindeki davranışlarını incelemiş ve yüzey basıncı-alan arasındaki değişimlerini dikkate alarak yaptığı geniş araştırmalar sonucunda su

üzerinde düzenlenmiş moleküllerin cam, silikon, altın, mika vb. katı yüzeyler üzerine tek katman halinde transfer edilebileceğini öne sürmüştür. Uzun karboksilik asit zincirlerinin katı bir yüzey üzerine çok katlı biriktirilmesi ise Irving Langmuir'in çalışma arkadaşı Katherine Blodgett tarafından gerçekleştirilmiştir (Özbek, 2007). Bu teknik, su-hava ara yüzeyine amfifilik moleküllerin tek katman oluşturacak şekilde yayılması özelliğine dayanmaktadır. Langmuir-Blodgett tekniği günümüzde ince film üretim tekniklerinden biri haline gelmiştir. Bu teknik sayesinde nanometre boyutunda, yüksek teknolojiye sahip organik ultra ince filmler yaygın olarak üretilmektedir (Ulman, 1991; Civan, 2007).



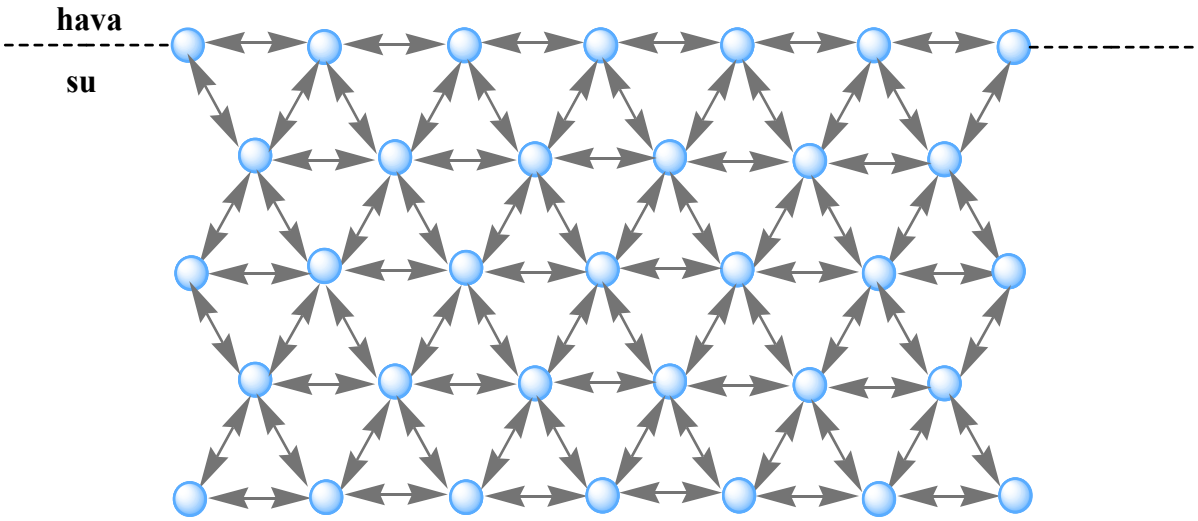
Şekil 1.1. A: Irving LANGMUİR, B: Katherine BLODGETT

1.4. LB İnce Filmlerinin Hazırlanmasında Yüzey Geriliminin Önemi

LB filmlerinin hazırlanması sırasında tek tabaka oluşturması tasarlanan organik molekülün su yüzeyi üzerindeki davranışları incelenmelidir. Bu sayede seçilen organik molekül ile film oluşumuna geçilip geçilemeyeceğine karar verilir. Bu nedenle yüzey kimyası konularından olan yüzey gerilimi hakkında bilgi edinilmesi gerekmektedir.

Sıvı molekülleri arasında kohezyon kuvvetleri sebebi ile bir etkileşim söz konusudur. Bunun yanı sıra moleküller arası çekim kuvvetlerinden kaynaklanan yüzey gerilimi bulunmaktadır. Sıvının ortasındaki bir molekül her yönden eşit ölçüde diğer moleküller tarafından çekilerek bir mekanik kuvvetler dengesi altında kalır. Sıvı yüzeyindeki moleküller ise, yalnızca sıvının içine doğru çekilerek sıvının yüzey alanını genişletmek isteyen kuvvetler yenilir ve sıvı yüzeyi en küçük değerini almaya zorlanarak gerilir (Erdik ve Sarıkaya, 2004). Böylece sıvının yüzeyi adeta gergin bir zar şeklini alır ve sıvı yüzeyi yüzey gerilimin etkisi ile sıvının diğer kısımlarına göre daha

farklı özellikler taşır. Aşağıdaki şekilde hava-su yüzeyindeki moleküllerin su içerisine doğru hava veya gazın bulunduğu tarafa göre daha çok çekildiği görülmektedir. Bunun sonucunda net kuvvet, su yönündeki hacim içerisine doğru olur ve su-hava ara yüzeyi kendiliğinden su yüzeyine doğru sıkışır (Shaw, 1980; Uzunoğlu, 2008)



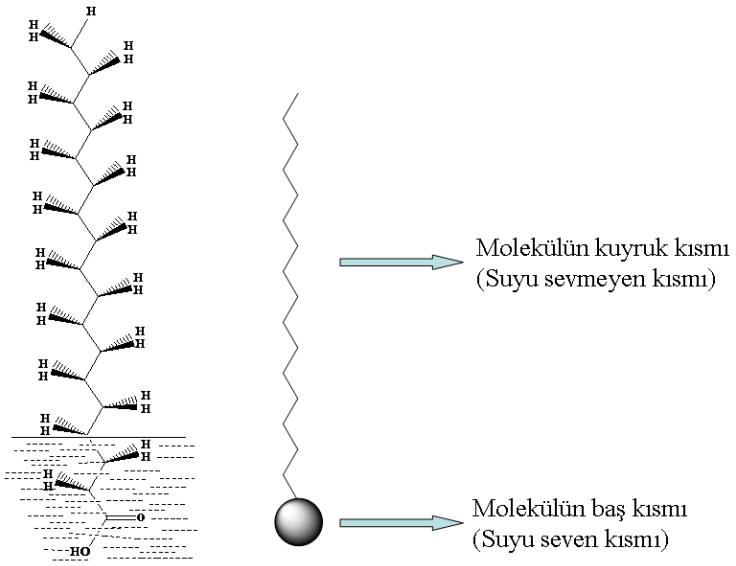
Şekil 1.2. Sıvı molekülleri arasındaki çekim ve yüzey gerilimi

Yüzey geriliminin etkisi ile sıvı yüzeyinde oluşan fazla enerjiye yüzey serbest enerjisi denir ve enerjinin yüzey alanına bölünmesi ile elde edilebilir. Su-hava ara yüzeyindeki enerjinin ölçülmesi olarak değerlendirilebilen bu durum kuvvetin yüzey alanına oranı şeklinde de ifade edilebilir. Yüzey gerilimi için kullanılan birim dyne/cm veya mN/m'dir. Su gibi polar sıvılarda moleküller arası etkileşim çok güçlüdür. Bu nedenle polar sıvıların yüzey gerilimi çok büyüktür (Uzunoğlu, 2008).

Suda veya sulu bir çözeltide çözündüğünde yüzey gerilimini etkileyen genellikle de azaltan kimyasal bileşikler yüzey aktif maddeler olarak adlandırılır. Yüzey aktif madde yerine surfactant *(surfaktan)* kelimesi de kullanılmaktadır. *Surfaktan* kelimesi İngilizcedeki *surface active agent* kelimelerinin kısaltılması ile oluşturulmuştur. Su içerisinde kendi kendilerine belli bir yönelime sahip olabilen yüzey aktif maddelerde suyu seven (hidrofilik) ve suyu sevmeyen (hidrofobik) kısımlar bulunur. Sıvının sıcaklığının artması ya da sıvı içerisine karıştırılan yabancı maddeler özellikle de *Surfaktan* olarak adlandıran büyük moleküllü yapılar sıvı molekülleri arasındaki etkileşimlerin azalmasına neden olacağından yüzey geriliminin de azalmasına sebep olacaktır.

1.5. LB İnce Filmlerinin Hazırlanmasında Kullanılan Organik Moleküller

LB ince filmleri su yüzeyi üzerindeki organik molekülün katı bir yüzeye transferi ile meydana geldiği için kullanılan organik molekülün suda çözünmeden sadece su yüzeyinde durabilmesi gerekir. Örneğin, inorganik tuzlar veya organik asitlerin tuzları suda çözünürken yağlar suda çözünmeyerek CCl_4 gibi apolar çözücülerde çözünür. Çözünürlükteki bu faklılığın nedeni çözücü ile çözünen arasındaki etkileşimlerin farklı olmasından kaynaklanır (Ulman, 1991). LB filmlerinin hazırlanmasında kullanılacak olan organik molekülün hem hidrofilik hem de hidrofobik grubu birlikte bulundurması gerekmektedir. Bu iki grubu birlikte bulunduran maddelere *amfifilik* maddeler denir. Amfifilik maddeler polar ve apolar çözücülerin ikisine birden belirli bir ilgi gösteren molekül ya da iyonlardır (Taner, 2006).



Şekil 1.3. Su hava ara yüzeyinde stearik asit molekülü ve şematik gösterimi

Amfifilik molekül için verilen klasik örneklerden biri stearik asittir. ($C_{17}H_{35}CO_2H$). Uzun hidrokarbon "kuyruk" kısmı ($C_{17}H_{35}$-) hidrofobik, karboksilik asit "baş" kısmı (-CO_2H) ise hidrofiliktir (Ulman, 1991). Yüzeyler arasında adsorbe olan ve yüzey gerilimini düşüren maddeler yüzey aktif maddelerden biri de amfifilik maddelerdir. Bir sıvı sistemine amfifilik maddelerin eklenmesi ile bu molekül ve iyonların tek tabaka olarak adsorpsiyonları sonucu yüzey gerilim düşer.

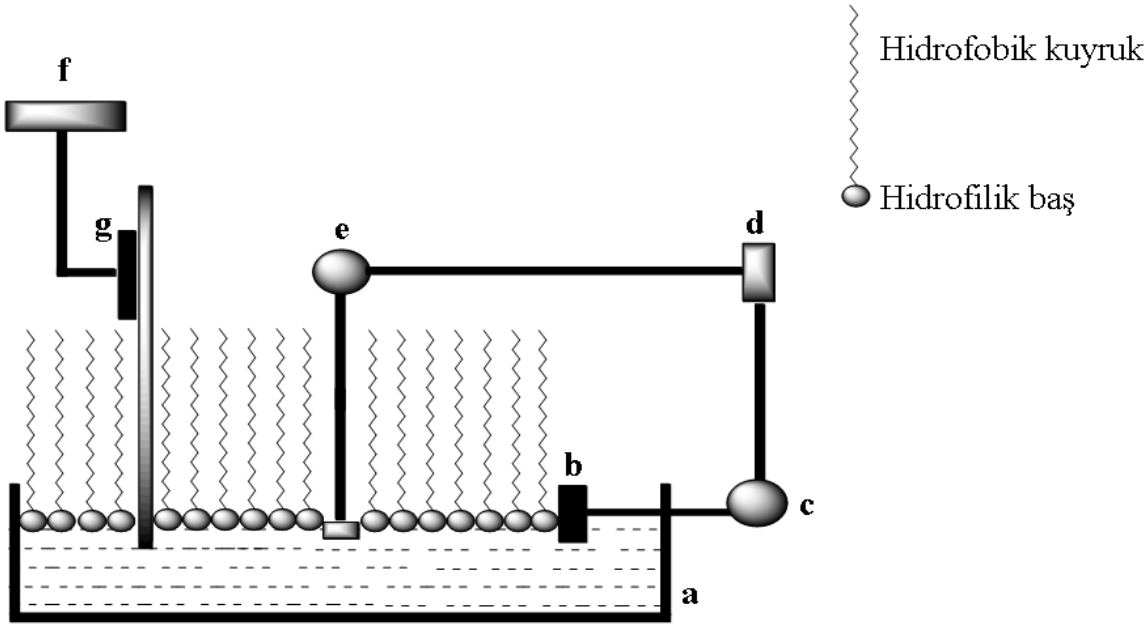
1.6. LB İnce Filmlerinin Hazırlanmasında Kullanılan Katı Yüzeyler

Langmuir Blodgett ince filmlerinin hazırlanmasında çeşitli katı yüzeyler kullanılmaktadır. Altın, cam, quartz, silikon wafer, indiyum tin oksit (ITO) gibi yüzeyler kullanarak LB ince filmleri üretmek mümkündür (Petrov, 1998). Bu yüzeyler kullanılmaya başlanmadan önce dikkatli bir şekilde temizlik aşamasından geçirilmelidir. Bu aşama bir yandan yüzeydeki kirliliklerin uzaklaşmasını sağlarken bir yandan da yüzeyin hidrofilik hale gelmesini sağlamaktadır. Yüzeylerin temizliği ve hidrofilik hale gelebilmesi için uygulanan çeşitli metotlar vardır. 4:1 oranında derişik H_2SO_4 ve H_2O_2 karışımı ile (pirana çözeltisi) yüzey muamele edilebilir (Flink ve ark.,2001; Li ve ark., 2004). Diğer bir metot 4M NaOH ile veya derişik HCl ile katı yüzeylerin muamelesidir (Blount ve ark., 1980). Bunların yanı sıra 1:1:5 oranında NH_4OH (28%), H_2O_2 (37%), H_2O ile hazırlanan bir çözelti ile (RCA çözeltisi) yüzeyler muamale edilerek de katı yüzey temizlik aşamasından geçirilerek hidrofilik özellik kazandırılabilir (Edwards ve ark., 2000).

1.7. LB İnce Film Teknesi

Agnes Pockels bariyerleri el ile işleyen ilk ince film teknesini tasarlayarak su-hava ara yüzeyindeki organik moleküller ile ince film hazırlamıştır (Giles ve Forrester, 1971). Bu tasarımda, Agnes Pockels bariyerleri teknenin kenarları boyunca yerleştirmiştir. Şekil 1.4' de teknenin bölümleri şematik olarak gösterilmiştir (Ulman, 1991).

a) Genellikle teflondan yapılan küvet
b) Hareketli bariyer
c) Bariyeri hareket ettiren motor
d) Su yüzeyindeki basınç sensöründen gelen bilgileri alıp kontrol eden basınç kontrol cihazı
e) Yüzey basıncını ölçen sensör
f) Katı yüzeyin hareketini sağlayan dipper (daldırma) mekanizması
g) Katı yüzey tutucu



Şekil 1.4. Katı yüzey üzerinde tek tabaka birikimi için tasarlanan tekne

Şekil 1.4' de gösterilen hareketli bariyer sıvı yüzeyinin alanını değiştirebilmek amacıyla tasarlanan bir mekanizmadır. Bariyer sistemi ile hava-su ara yüzeyinde bulunan moleküller sıkıştırılarak yüzey basıncı kontrol edilebilir. LB filmi oluşturmak için kullanılacak olan katı yüzeyin hareketini sağlayan dipper (daldırma) mekanizması sayesinde tek katmanların katı yüzeye transferi sağlanır. Wilhelmy Plakası olarak adlandırılan basınç sensör mekanizması yüzey dengesini kontrol ederek su yüzeyindeki tek katmanların oluşturduğu yüzey geriliminin değişimini basınç değişimi olarak algılar ve kontrol sistemine aktarımını sağlar (Ulman, 1991; Navathe ve ark., 2001).

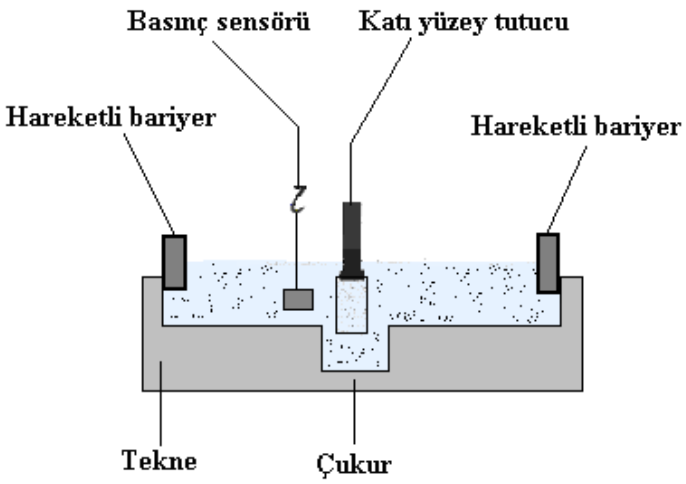
LB film teknesinin küvetinde kullanılacak olan malzemenin kir tutmayan bir özellikte olması gerekmektedir. Çünkü hazırlanacak ince filmin her türlü kirlilikten mümkün olduğu kadar korunması gerekmektedir. LB film teknesinin küvetinde temizlik yönünden avantajlı olmasından dolayı teflon yaygın olarak kullanılmaktadır. Fox ve Zisman ilk olarak teflonun sağlam parçalarından öğütülmesiyle hazırlanan bir tekneyi kullanmışlardır (Ulman, 1991). Geçmiş yıllarda LB teknelerinin yapımında kullanılan teflonun yerini bu gün en hidrofobik malzeme olarak bilinen politetrafloroetilen (PTFE) almıştır (Ashwell, 1992).

Tek katmanlı ve çok katmanlı yapılar için tam otomatik teknelerin geliştirilmesi 1970'lerin ortalarında başladı. O tarihten bu yana değiştirilerek geliştirilen bu tekne günümüzde bilgisayar kontrolünde çalışan, titreşimsiz ve ısı kontrollü cihazlar haline

getirilmiştir (Ulman 1991). Ayrıca günümüzde kullanılan LB tekneleri tek vagonlu ve çift vagonlu olmak üzere iki çeşittir.

1.7.1. Tek vagonlu LB film teknesi

Simetrik yapıya sahip LB filmlerinin hazırlanmasında tek vagonlu LB film teknesi kullanılmaktadır. Tek bir madde kullanılarak hazırlanacak LB filmlerinin üretimi için genellikle tek vagonlu LB film teknesine sahip cihazlar tercih edilmektedir. Şekilde tek vagonlu LB film teknesinin yandan görünümü verilmiştir.



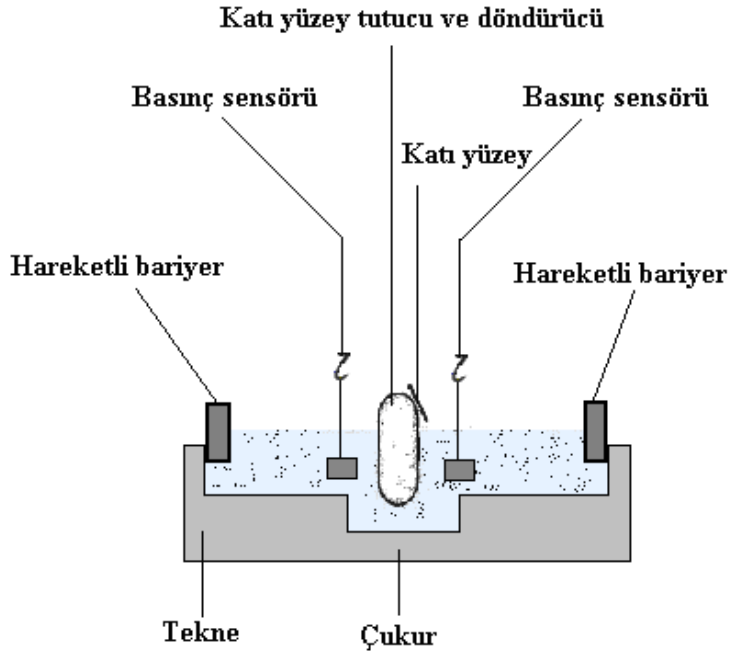
Şekil 1.5. Tek vagonlu LB ince film teknesi

1.7.2. Çift vagonlu LB film teknesi

Bazı durumlarda LB filmlerinin simetrik olmayan yapıya sahip olması gerekmektedir. Örneğin elektronik uygulamalar sadece simetrik olmayan yapılarda gözlenir (Evyapan, 2005). Simetrik olmayan LB filmlerinin hazırlanmasında birden fazla madde kullanılmaktadır. Tek vagonlu tekneler tek bir maddenin kullanıldığı durumlarda yeterli olmasına rağmen birden fazla maddenin kullanılması durumunda yeterli gelmemekle birlikte çok fazla zaman kaybına yol açmaktadır. Bu nedenle çift vagonlu LB film tekneleri tek vagonlu LB film teknelerine alternatif olarak geliştirilmiştir.

Çift vagonlu LB film teknesi tek vagonludan farklı olarak iki bölmeden oluşmuştur. Bölmeler farklı moleküller için kullanılmaktadır. Teknenin ortasında

bulunan sabit bariyer iki farklı molekülün birbirine karışmasını önlemektedir. Ayrıca bu orta bölümde moleküllerin yüzeye transferi gerçekleşmektedir. Çift vagonlu LB film teknesinin iki bölümünde bulunan bariyerler birbirinden bağımsız hareket etmektedir. Birbirinden bağımsız hareket eden bariyerler sayesinde teknenin iki bölümünün yüzey dengesi ayrı ayrı kontrol edilebilmektedir ve her iki bölmede de basınç sensörü bulunmaktadır. İki farklı maddenin yüzeye transfer işleminin gerçekleştirilmesi için katı yüzey tutucusu kendi ekseni etrafında tamamen dönebilmektedir. Şekilde çift vagonlu LB film teknesinin yandan görünümü verilmiştir.

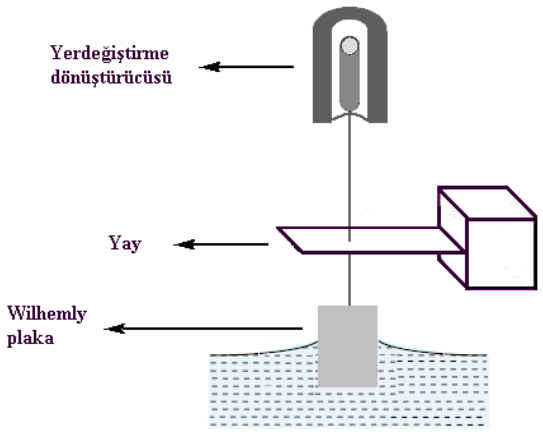


Şekil 1.6. Çift vagonlu LB film teknesi

1.8. Yüzey Gerilimi Basıncının Ölçülmesi ve Wilhemly Plaka Tekniği

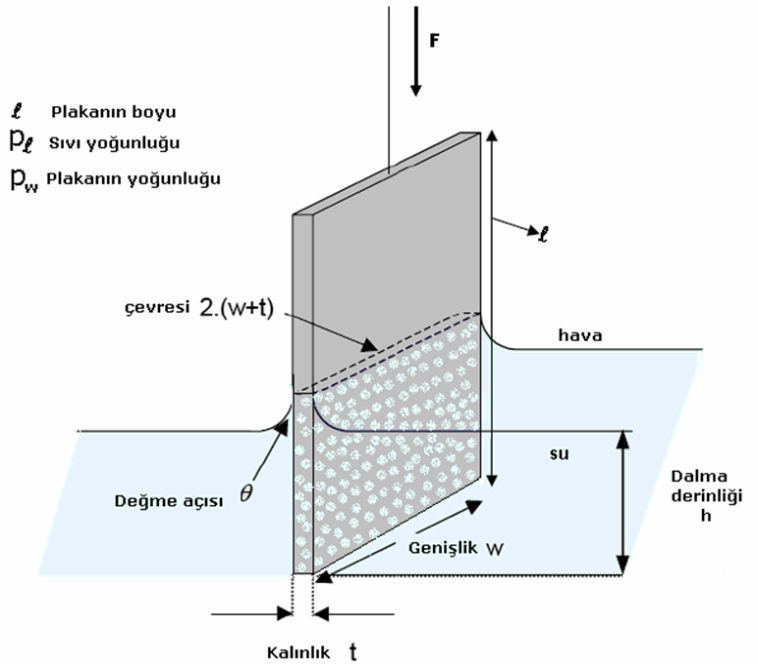
Yüzey gerilimin ölçülmesinde kullanılan iki farklı metot vardır. Bunlardan biri Langmuir denge yöntemi diğeri ise Wilhelmy plaka yöntemidir. Bu metotların her ikisinde de yüzey gerilimini ölçmedeki hassasiyet $\approx 10^{-3}$ mN/m'dir (Petty, 1996; Uzunoğlu, 2008). Wilhelmy Plaka tekniği yaygın olarak kullanılır (Wilhelmy, 1863). Bu yöntemde gerilimin ölçülmesi için Wilhelmy plakası mikro teraziye asılı ve yarısı hava-ince tabaka-su ara yüzeyinde olmak üzere diğer yarısı suyun üzerinde, suyun altında kalacak bir şekilde yerleştirilir (Özbek, 2007). Yüzey geriliminin etkisiyle oluşan kuvvet belirlenerek bilgisayara aktarılır. Bu değer yüzey basıncına ait veri olarak kaydedilir. Bu tekniğin hassasiyet sınırı yaklaşık olarak $5x10^{-3}$ mN/m'dir (Roberts

1990). Wilhelmy plaka tekniğinin şematik gösterimi Şekil 1.7' de de görülmektedir. Yay üzerindeki küçük yer değişiminin sebebi yüzey gerilimi tarafından düşey yönde ortaya çıkan kuvvettir. Bu yer değiştirme transformatör ile gerilimde oluşan değişim ölçülerek bulunur (Albrecht, 1983)



Şekil 1.7. Wilhelmy plaka tekniğinin şematik gösterimi

Su üzerindeki moleküllerin Wilhelmy plaka üzerine transfer olması istenmeyen bir durumdur. Temizlik işlemi yapılırken moleküller plakadan kolaylıkla ayrılmalıdır. Filtre kâğıdı plaka malzemesi olarak yaygın olarak kullanılsa da hassasiyetinin fazla olması nedeniyle çok ince bir plaka da kullanılabilir. Plaka üzerindeki kütlenin değişimi ile kuvvet ölçülür (Uzunoğlu, 2008).



Şekil 1.8. Wilhelmy plaka yöntemi

Şekil 1.8’ de gösterilen Wilhelmy Plaka Yöntemi ile şu şekilde ölçüm yapılır. Plakaya etki eden kuvvetler yüzey gerilimi, yerçekimi kuvveti ve kaldırma kuvvetidir. Şekil 1.8’ de gösterildiği gibi boyutları ℓ, w, t ve yoğunluğu ρ_w olan dikdörtgen şeklinde bir plaka yoğunluğu ρ_ℓ olan bir sıvı içine h kadar daldırıldığında, aşağıya doğru etki eden net kuvvet F,

$$F = \rho_w g \ell w t + 2\gamma(t + w)\cos\theta - \rho_\ell g t w h \qquad (1.1)$$

olarak yazılır. Burada γ sıvının yüzey gerilimini, θ sıvının plaka ile yaptığı temas açısını ve g yerçekimi ivmesini ifade etmektedir.

Bir ölçüm yapılmadan önce basınç sıfırlandığından 1.1 ile ifade edilen eşitlikteki ağırlık terimi elenir. Yüzey gerilimi hangi değeri alırsa alsın, plakanın aynı seviyede tutulup dengelenmesi ile de kaldırma kuvveti elenir. Arafaz sıvısı plakayı tamamen ıslattığında, plaka için temas açısı 0°’dir. Bu da ifadedeki cosθ teriminin değerini 1 yapar ve eşitlik

$$F = 2(w+ t)\gamma \qquad (1.2)$$

şeklini alır.

ΔF: Kromotografi kâğıdına etki eden kuvvetteki değişim,
Δγ: Yüzey gerilmesindeki değişim olmak üzere ΔF ile Δγ arasındaki ilişki;

$$\Delta F = 2\Delta\gamma(t + w) \qquad (1.3)$$

şeklindedir. Burada; *t*, plakanın kalınlığı ve *w*, plakanın genişliğidir.

γ' : Saf suyun 20 ^{0}C’deki yüzey gerilimidir. Değeri 73 mN/m olarak hesaplanmıştır.
γ : Saf suyun üzerinde tek tabakanın oluşmasıyla meydana gelen yüzey gerilimidir.

$$\Delta\gamma = \gamma' - \gamma \qquad (1.4)$$

ile gösterilir.

$\Delta\gamma$, yüzey basıncı değişimi olup Π ile gösterilir (Adamson ve Gast, 1997; Özbek, 2007). Plaka olarak kromotografi kâğıdı kullanıldığında yaklaşık olarak $t<<w$ olduğundan eşitlik,

$$\Delta F = 2(w)\Delta\gamma \qquad (1.5)$$

yada,

$$\Delta\gamma = \Delta F/2w \qquad (1.6)$$

halini alır. $\Delta\gamma$ yüzey geriliminde tek katmanın eklenmesi ile ortaya çıkan farkı verdiğinden, bu niceliğin yüzey basıncı olduğu açıktır ($\Delta\gamma = \Pi$) ve ifade,

$$\Pi = \Delta F / 2w \qquad (1.7)$$

şeklinde yazılır (Roberts, 1990).

2. LB FİLM ÜRETİMİ

2.1. LB Filmlerinin Üretilmesinde Temizliğin Önemi

LB filmlerinin hazırlanması sırasında su-hava ara yüzeyinde bulunan, düzgün bir şekilde sıralanmış tek tabaka moleküllerinin yönelimini ve yapısını etkileyen faktörler; temizlik, ortamdaki tozlar, sıcaklık ve titreşimdir. Kararlı bir film elde etmek için LB film teknesi çevresinde gerekli önlemler alındıktan sonra film oluşumuna geçilmelidir.

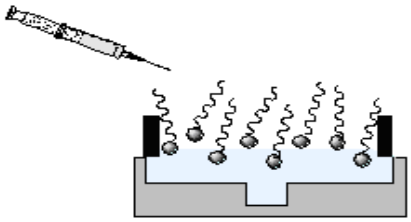
Tek tabaka oluşumunda kullanılan madde miktarı çok az olduğundan gözle görülemeyen maddeler bile safsızlığa neden olarak tek katmanların sıvı-gaz ara yüzeyinde düzgün sıralanmasını engelleyerek film kararlılığını düşürmektedir. Bu yüzden LB filmleri hazırlanırken çalışma ortamının ve kullanılacak malzemelerin temizliğine büyük önem verilmelidir. Kirliliğe neden olabilecek maddelerin başında LB çalışmalarında arafaz olarak kullanılan su gelmektedir. Sudaki kirlilik iyonlar ve yabancı maddelerden kaynaklanmaktadır bu nedenle ultra saf su kullanması gerekmektedir (18,2 MΩ.cm özdirence sahip).

Hava da laboratuar koşullarında kirlilik kaynağı olabilecek bir diğer etkendir. Filmin özellikle optik uygulamalarda kullanılmak amacı ile hazırlanması durumunda toz parçacıklarının filmin içine girmesi ışığın saçılmasına sebep olabileceğinden kapalı çalışma ortamı oluşturmaya dikkat edilmelidir. Bu amaçla mika ya da cam gibi saydam bir malzemeden yapılmış kutuya LB cihazı yerleştirilmekte ve film üretimi bu ortamda gerçekleştirilmektedir (Civan, 2007). LB film teknesinin ve katı yüzey olarak kullanılacak maddenin temizliği de son derece önemlidir. Çözücü maddeler kullanılarak teknenin temizlenmesi sağlanır. Çözücüler tekneye doğrudan uygulanır ve yüzey aktif maddelerden arındırılmış bir peçete ile kurulama işlemi yapılır. Kullanılan çözücülerin de saf olmasına dikkat edilmelidir. LB film teknesinin temizlenmesinde yaygın olarak kullanılan çözücü kloroformdur. Teknenin suyu her değiştirildiğinde temizlik işlemi yapılması gerektiğinden çözücü ile temizleme pratik bir yoldur. LB film teknesine arafaz olarak kullanılacak sıvı doldurulduktan sonra bu sıvı yüzeyinde kirliliğe sebep olabilecek toz ve yabancı maddeler vakum pompası ile alınır. Wilhelmy plakalarının basınç sensörlerinden kirliliklerin neden olduğu yüzey basıncındaki değişim gözlenebilir. Bariyer sistemin açılıp kapanması esnasında vakum pompasına ait başlığın tekneyi dolduran sıvının tüm yüzeyinde tarama yapması sağlanır. Vakum pompasına ait başlığın teknenin yüzeyi taramasının ardından yabancı maddelerin uzaklaştırıldığından

emin olunmalıdır. Bariyerler tekrar açılıp kapatılarak basıncın değişmediği gözlenmelidir. Katı yüzeyin temizlenmesi için de değişik metotlar vardır. Bu metotlardan biri tercih edilerek temizleme işlemi yapıldıktan sonra katı yüzey iyice durulanarak basınçlı azot gazı ile kurutulur. LB film teknesini kullanacak olan kişinin de film üretimini titizlikle gerçekleştirmesi çalışmacıdan kaynaklanan kirlilikleri en aza indirgemiş olur. Temizlik kontrolünün ardından yüzey basıncı /alan değişimine ait grafiği elde etme aşamasına geçilir.

2.2. Tek Tabaka Oluşturan Molekülün Yayılması

LB film üretiminin ilk basamağı olan temizlik kontrolünün ardından tek tabakayı oluşturan amfifilik moleküller saf su ile karışmayan uçucu bir çözücü içerisinde çözülerek belli konsantrasyonda bir çözelti hazırlanır (Özbek, 2007). Hazırlanan bu çözelti Şekil 2.1' de gösterildiği gibi mikrolitrelik bir şırınga kullanılarak LB teknesine doldurulmuş ara faz olarak kullanılacak sıvı üzerine yavaşça serpilir. Çözücünün oda sıcaklığında buharlaşması için belli bir süre beklenir. Çözücünün buharlaşması çok kısa bir sürede gerçekleşirse moleküllerin yayılma düzenini değiştirebilir. Bu nedenle uygun konsantrasyondaki çözücü kullanımına dikkat edilmelidir. Çözücü buharlaştıktan sonra geride kalan gelişi güzel bir şekilde dağılmış amfifilik organik molekül tabakasıdır.

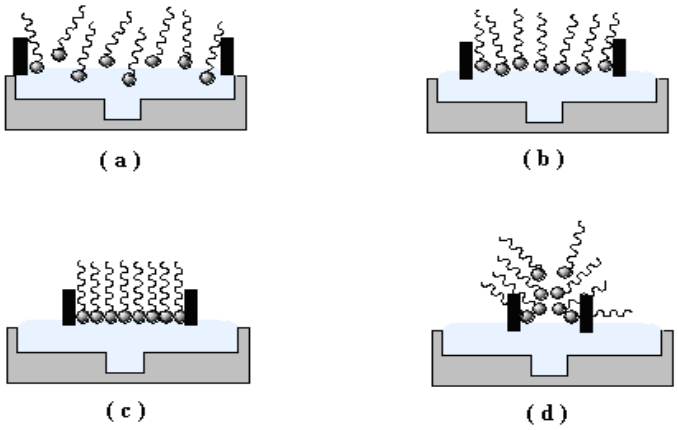


Şekil 2.1. Mikrolitrelik şırınga ile amfifilik molekülün su yüzeyine yayılması

2.3. Tek Tabakanın Sıkıştırılması ve Basınç – Alan İzotermleri

Moleküller arası etkileşimin en az olduğu durum bariyerler tamamen açık olması durumudur. Bariyerlerin tamamen açık olduğu bu durumda tabakayı oluşturan moleküllerin aralarındaki mesafe oldukça fazla ve molekül başına düşen alan geniştir. Moleküllerin birbirinden uzak olmasından dolayı ise moleküller arası etkileşimler çok az ve yüzey basınç değeri yaklaşık sıfırdır. Bu durum Şekil 2.2 (a)' da gösterildiği gibi gaz fazıdır. Bariyerlerin yavaş yavaş kapatılması ile molekül başına düşen yüzey alanı

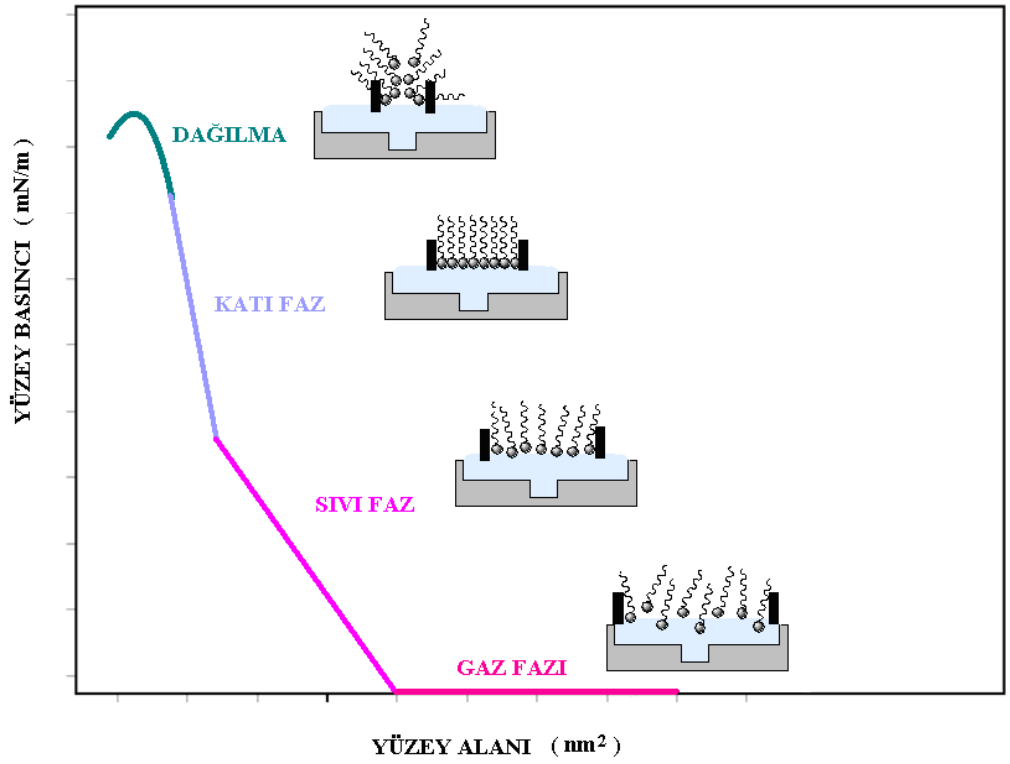
azalarak moleküller birbirine yaklaşır ve yüzey basıncı yavaş yavaş artar. Şekil 2.2 (b)' de gösterildiği gibi yaklaşan moleküller önceki durumlarına göre biraz daha düzenli hale geçerler ve yeni durumları sıvı faz olarak adlandırılırlar. Bariyerlerin kapatılmasına devam edildiğinde moleküller arasındaki etkileşimler hızlı bir şekilde artar. Yüzey basıncı hızlı bir şekilde artarken yüzey alanın sabit kalması arafaz üzerinde düzenli ince tabakanın oluştuğunu gösterir. Şekil 2.2 (c)' de gösterilen bu duruma katı (düzenli) faz adı verilir. Bu durum gözlendiği halde bariyerlerin kapatılmasına devam edilirse düzgün sıralanan moleküller Şekil 2.2 (d)' de gösterildiği gibi dağılmaya geçerek yıkılma (collapse) bölgesini oluşturur.



Şekil 2.2. Moleküllerin su yüzeyindeki davranışları
(a) gaz fazı - (b) sıvı faz - (c) katı faz - (d) dağılma

LB film üretimi moleküllerin düzenli bir şekilde sıralandığı katı faz aralığında gerçekleştirilmelidir. Çünkü bu aralıkta basınç değeri artarken yüzey alanı hemen hemen değişmemiştir. Bu durum moleküllerin su-hava ara yüzeyinde son derece düzenli bir yapıya sahip olduklarını gösterir. LB cihazından bilgisayara aktarılan veriler sayesinde oluşan grafikten katı faz aralığındaki uygun basınç değeri seçilerek film üretimine geçilmelidir.

Şekil 2.3' de görülen İzoterm eğrisinden tek katmanların kararlı halde yüzeye tutulması için gereken basınç değeri belirlenmektedir. Bu basınç değerine hedef basıncı (Π_t) denir ve tek katmanların alt faz yüzeyine alınmasını sağlayacak optimum basınç değeri olduğundan yüzeyin oluşması için gerekli bir parametredir. Aynı konsantrasyon değerindeki farklı moleküller için katı faza ulaşma basıncı farklılık göstereceğinden karakteristik olarak belirlenmesi gereken bir parametredir.



Şekil 2.3. Yüzey basıncı- alan izotermi ve faz geçişleri

İzoterm eğrisinden katı faz bölgesi tespit edilen molekülün, sıfır basınç değerine ekstrapolasyonundan molekül başına alan (A_0) parametresi bulunur. Tek katmanlar katı fazda düzgün ve sıkı bir istiflenme gösterdiği için bariyerlerin sınırladığı alanda birim alan başına bir tane tek katmanın varlığından söz edebiliriz. Bu alan sıfır basınçta yoğunlaştırılmış fazda bir molekül tarafından kaplanan kuramsal alanı verir. A_0; alan değeri,

$$A_o = \frac{AM_W}{cN_AV} \qquad (2.1)$$

ile verilir. Burada A bariyerlerin sınırladığı alan, M_w kullanılan maddenin molekül ağırlığı, c şırıngadaki yayma çözeltisinin konsantrasyonu, N_A Avagadro sayısı ve V ise yayılan çözeltinin hacmidir. Film biriktirme işlemine başlamadan önce LB Filmi oluşturulacak maddeye ait izotermler alınmalıdır. LB film üretiminde kullanılması düşünülen moleküle ait Π (yüzey basıncı) – A (alan) izotermlerinin incelenmesi ile elde edilen karakteristik parametreler doğrultusunda molekülün film üretimi için uygun olup olmadığı belirlenir (Açıkbaş, 2006; Civan, 2007).

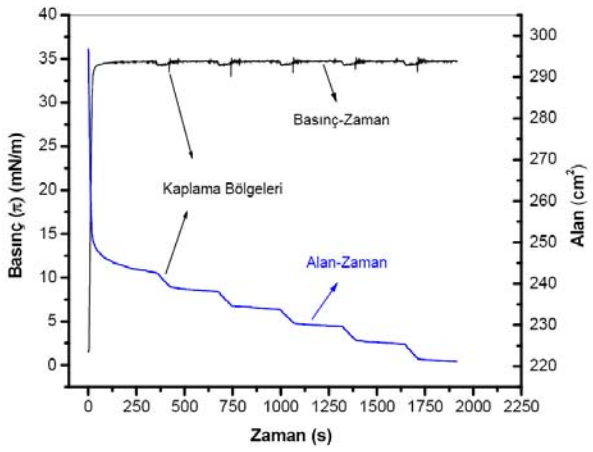
2.4. Alan – Zaman, Basınç – Zaman Eğrileri

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

$$\tau = \frac{A_A}{A_K} \qquad (2.2)$$

Bu oran LB filmin kaplanma oranını gösteren bir parametredir (Schwartz, 1997). Transfer oranı $0 \leq \tau \leq 1$ şeklindedir. Transfer işleminin olmadığı durumda $\tau = 0$ ve molekülün katı yüzeye %100 transfer olduğu durumda ise $\tau = 1$ olmaktadır. LB filmleri için iyi bir transfer işlemi $0{,}9 \leq \tau \leq 1$ arasında kabul edilir (Özbek, 2007)

Sıvı yüzeyi üzerinde hedef basınçta tutulan tek tabakanın kararlılığı ve homojenliği kontrol edebilmek için kullanılan en iyi teknik, bariyerin sınırladığı tekne alanının zamana karşı değişimini gözlemektir. Zaman ilerledikçe alanda bir değişim gözlenmemesi tek tabakanın tekne sıvısı üzerinde kararlı yapıda olduğunu ifade etmektedir. Film transferi esnasında tek tabakaların katı yüzey üzerine kaplanması bariyerlerin sınırladığı alanda kalan molekül miktarının azalmasına neden olacağından, yüzeydeki basınç değeri düşecektir. Bu durumda bariyerler sınırladığı alanı hedef basınçta tutabilmek için kapanmaya başlayacaktır. Bariyer mekanizmasının sıkıştırmayı sonlandırması hedef basınca ulaşıldığını göstermektedir. Kaplama esnasında bariyerin sınırladığı alanın zamana göre değişimini gösteren grafik Şekil 2.4' de gösterilmektedir.

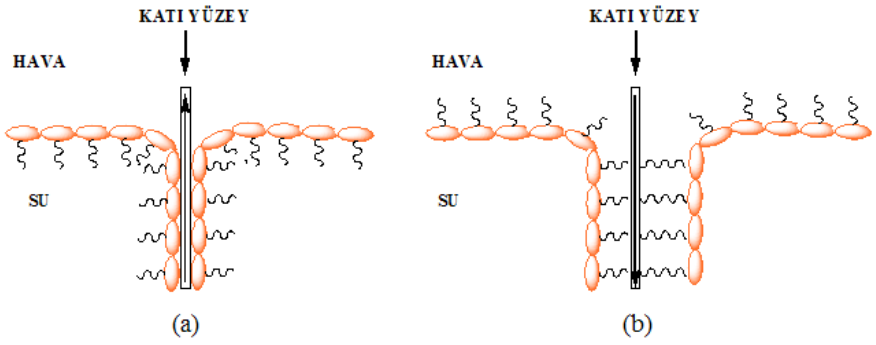


Şekil 2.4. LB film kaplama esnasında alan – zaman ve basınç – zaman değişimi (Civan, 2007)

Bu grafikte, alan-zaman eğrisinin dik olarak azaldığı zaman aralıklarında kaplama gerçekleşmektedir. Ayrıca bu bölümde basınç-zaman eğrisindeki küçük değişimler de gözlenmektedir.

2.5. LB Filmlerin Transferi

Tek tabaka moleküllerin yönelimini ve yapısını etkileyen olumsuz faktörler için gerekli önlemler alındıktan sonra katı faz aralığındaki basınç değerinde çalışabilmek için izoterm grafiğinden elde edilen basınç değeri LB film üretimi için uygun basınç değeri olarak seçilir. LB filmi hazırlanırken fonksiyonlandırma için seçilen inorganik veya organik maddenin çözeltisi mikro litrelik şırınga ile LB teknesindeki su yüzeyine serpilir ve çözücünün buharlaşması için bir süre beklendikten sonra LB filmi üretimine geçilir. Hidrofilik bir katı yüzey kullanılması durumunda, katı yüzey su- ince tabaka doğrultusunda hareket ettirilirken hidrofobik bir katı yüzey kullanılması durumunda ise, katı yüzey ince tabaka-su doğrultusunda hareket ettirilerek LB film üretimi gerçekleştirilir. Şekil 2.5' de görüldüğü gibi hidrofilik katı yüzey kullanıldığında transfer işleminde organik moleküllerin baş kısmı ile katı yüzey etkileşirken, hidrofobik yüzey kullanıldığında ise organik moleküllerin kuyruk kısımları katı yüzey ile etkileşmektedir.



Şekil 2.5. (a) Hidrofilik katı yüzey üzerine LB film transferi - (b) Hidrofobik katı yüzey üzerine LB film transferi

İnce filmlerin homojen görünümde olması yüzeyin kaplanma şekline de bağlıdır. LB cihazına tutturulan katı yüzey mümkün olduğu kadar yavaş hareket ettirilmelidir. Yüzeyin yavaş hareket ettirildiği durumlarda bile transfer işlemi oldukça hızlı gerçekleşebilir. Katı yüzeyin hızı, katı yüzeyden su taneciklerinin çekilme hızından

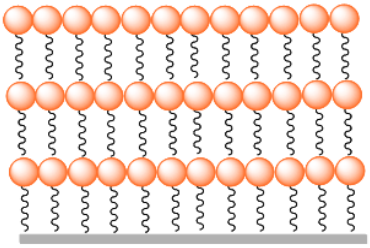
büyük olmamalıdır. Eğer katı yüzeyin kaldırılma hızı büyük olursa su tanecikleri katı yüzey ile moleküller arasından çekilemeyeceği için filmin katı yüzeyde oluşmasını engeller (Roberts, 1990). Filmlerin katı yüzey üzerinde oluşma oranı katı yüzey yükselirken suyun akma hızı ile orantılıdır. Bu hız filmin gerçek transfer oranı değil, oluşma oranını ifade eder (Petty,1996, Roberts 1990). Langmuir, moleküller katı yüzeye transfer edilirken oluşan açıyı '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 μ m/s - mm/s arasında olabilir) (Uzunoğlu, 2008).

2.6. Çok Tabakalı LB Film Türleri

Tek tabakalı LB filmlerinin yanı sıra çok tabakalı LB filmlerin üretilmesi de mümkündür. Su ortamından havaya doğru ya da hava ortamından suya doğru yani katı yüzeyin hareketine bağlı olarak moleküller farklı şekillerde transfer olabileceği gibi katı yüzeyin hidrofilik veya hidrofobik olma durumuna göre de bu transfer işlemi değişiklik gösterebilir. Çok tabakalı simetrik veya simetrik olmayan LB filmleri tabakaların üst üste transfer işleminin tekrarlanması ile üretilir ve bu şekilde üretilen film türleri sırasıyla X, Y, Z tipi ve değişken katmanlı olmak üzere dört çeşittir. Bunlardan X,Y ve Z tiplerinde aynı madde kullanılırken değişken katmanlı film tipinde iki farklı madde kullanılmaktadır.

X-tipi LB film üretimi

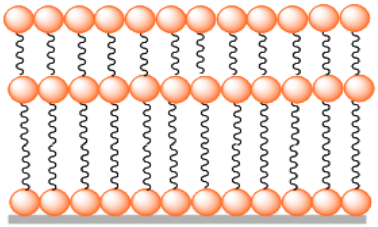
Katı yüzey hidrofobik olmalıdır. Katı yüzeyin hareketinin hava ortamından su ortamına doğru olması sağlanmalıdır (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. X tipi LB filmi

Y-tipi LB film üretimi

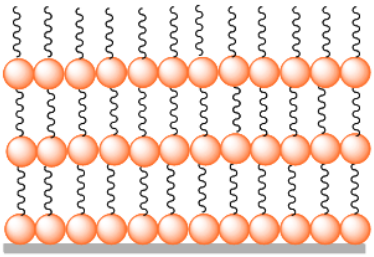
Katı yüzey hidrofilik olmalıdır. Katı yüzeyin hareketinin su ortamından hava ortamına, sonra tekrar hava ortamından su ortamına doğru olması sağlanmalıdır (Şekil 2.7).



Şekil 2.7. Y tipi LB filmi

Z-tipi LB film üretimi

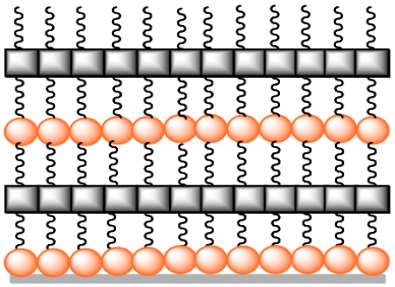
Katı yüzey hidrofilik olmalıdır. Katı yüzeyin hareketinin her seferinde su ortamından hava ortamına doğru olması sağlanmalıdır (Şekil 2.8).



Şekil 2.8. Z tipi LB filmi

Değişik katmanlı LB film tipinin üretimi

Değişik katmanlı film tipinin üretilmesi için çift vagonlu LB teknesi kullanılmalıdır. Vagonlardan her birine farklı maddeler yayılır. Katı yüzey önce birinci vagona daldırılarak tek tabaka transferinin gerçekleşmesi sağlanır. Daha sonra katı yüzey diğer vagona daldırılarak tek tabaka transferinin gerçekleşmesi sağlanır. Çok tabakalı yapılar elde edilmek istenildiği takdirde bu işlem istenildiği kadar tekrarlanır (Şekil 2.9).



Şekil 2.9. Değişik katmanlı LB film tipi

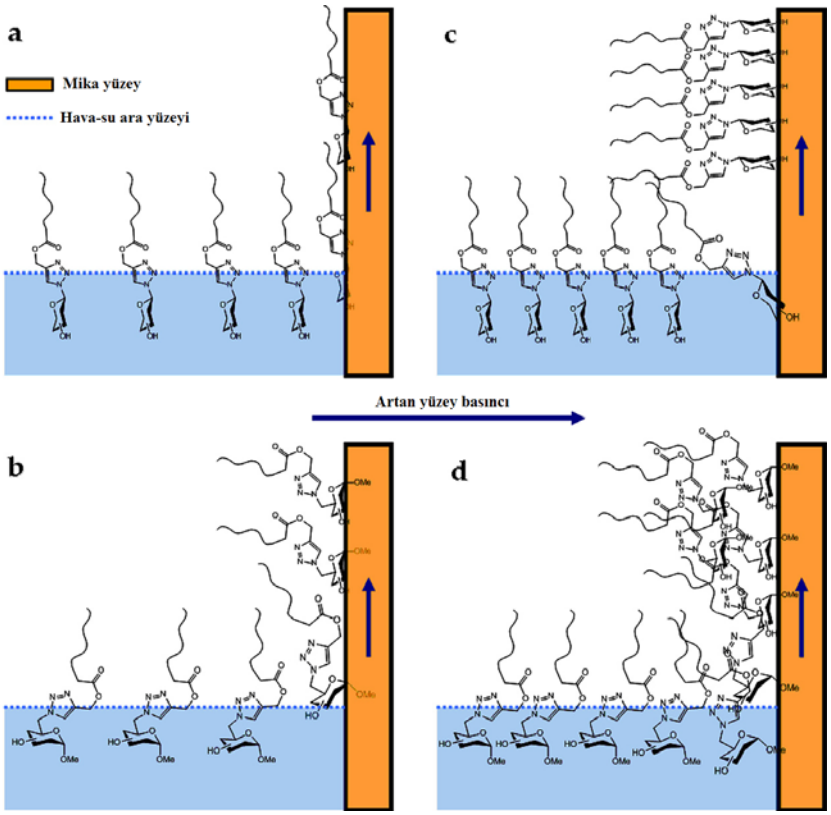
X tipi film üretimi için katı yüzeyin hidrofobik özellikte olması sağlanmalı ve üretim yüksek pH değeri ile desteklenmelidir. Ancak bu sayede molekül katı yüzeye kuyruk kısmından transfer edilebilmektedir. Y tipi film üretiminde yağ asidi molekülleri kullanılırken uzun zincirli esterlerden ise uygun koşullar sağlandığı takdirde hem X tipinde hem de Y tipinde film üretmek mümkündür (Roberts 1990). Z-tipi film üretiminde kullanılan moleküllerin genel özellikleri ise aromatik materyaller arasında nispeten kısa veya karbon grubu olmayan zincirler tercih edilir. Örneğin, porfirin (Jones ve ark., 1983), azobenzen türevleri (Jones ve ark., 1985), polimer (Mumby ve ark., 1985, Nishikata ve ark., 1988) ve bazı boya materyalleri (Richardson ve ark., 1988, Tsibouklis ve ark., 1989) gibi maddelerdir (Uzunoğlu, 2008).

3. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Cai ve ark., (2011) çalışmalarında 2,4,6-tri(naftalen- 1-yl)-1,3,5-triazin (TN1Ta), 2,4,6-tri(naftalen-2-yl)-1,3,5-triazin (TN2Ta), ve 2,4,6-tri(antrasen-9-yl)- 1,3,5-triazin (TATa) olarak adlandırılan 3 farklı aril triazin bileşiklerinin tek tabaka davranışlarını ve LB filmlerini incelemişlerdir. Bu üç maddeye ait yüzey basıncı - moleküler alan izotermi alarak bu moleküllerin araşidik asit ile karışımlarının su – hava ara yüzeyinde kararlı yapıda tek tabakalar oluşturduğunu ancak saf aril triazinlerin kararlı tek tabakalar oluşturmalarının oldukça zor olduğunu gözlemlemişlerdir. Araşidik asit ve triazin karışımından oluşan moleküller LB metodu ile katı bir destek yüzeyi üzerine transfer edilmiştir. Yüzey analizi için UV–vis ve infrared spektroskopisi, X-ray fotoelektron spektroskopisi cihazlarını kullanmışlardır. LB filmlerinin morfolojisinin ve moleküler büyüklüklerinin film biriktirilmesi için belirlenen yüzey basıncı ve triazinlerin kimyasal yapısı ile yakından ilgili olduğunu belirtmişlerdir.

Hassan ve ark., 1999 yılında yaptıkları çalışmada amfifilik kaliks-4-rezorsinaren (C-4-RA) molekülünün spin coating ve LB tekniğini kullanarak ince filmlerini hazırlanmış ve yüzey plazma rezonans spektroskopisi (SPR) ile yüzey kalınlıklarını ölçmüşlerdir. İki tabakalı filmin kalınlığı 3,64 nm bulunurken, alkil zincirlerinin bir araya gelerek oluşturduğu iki tabakalı filmin kalınlığı ise 2,34 nm bulunmuştur.

He ve ark., (2011), 1 veya 6 triazologluko ve galaktolipid türevleri içeren 16 karbon uzunluğundaki yağ zincirini kullanarak LB çalışması yapmışlardır. Yüzey basıncı-moleküler alan izotermi bu maddelerin her birinde farklılık göstermiştir. Bunun sebebi olarak yapı ve konfigürasyonları çeşitlilik gösteren bu moleküllerin hava-su ara yüzeyindeki dağılımlarının dolayısı ile amfifilik özelliklerinin farklı olmasından kaynaklandığını düşünmüşlerdir. Sentezledikleri moleküller ile mika yüzeyi üzerinde LB filmlerini düşük ve yüksek basınçta hazırlayarak yüzeylerin topografisini AFM ile görüntülemişlerdir. Yüzeylerin farklı su temas açılarına sahip oldukların ise contact angle cihazı ile göstermişlerdir. Çalışmanın ardından triazologlikolipid molekülünün epimerik kimliğinin yanı sıra yapısal çeşitliliğinin de farklı ara yüzey davranışlarına sebep olabileceğini düşünmüşlerdir.



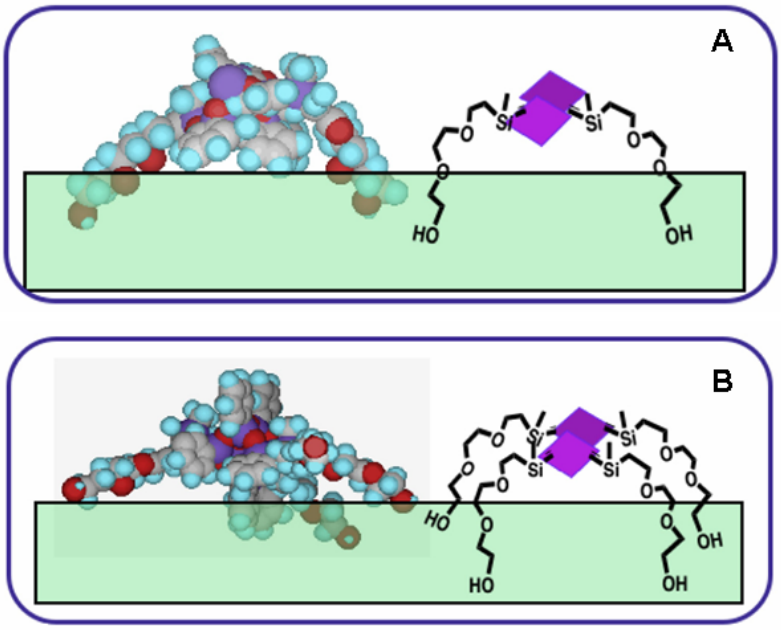
Şekil 3.1. 1-triazologlikolipid ve 6-triazologlikolipid moleküllerinin düşük ve yüksek basınçta mika yüzeyine transferi

Jiao ve Liu, (2005), N-N'-bis(salisiliden)-1,10-dekandiamin (BSC 10) Schiff bazını sentezlemişler ve tek zincirli Schiff bazı olan 2-hidroksibenzaldehit-oktadesilamin (HBOA) ile mukayese etmişlerdir. HBOA ve BSC 10 Schiff bazı tekli tabakalarını su/hava ara yüzeyindeki duruşunu inceleyerek LB metodu ile ince film oluşturmuşlardır. Oluşan ince filmi UV-visible spektrofotometresi ve FTIR ölçümleri ile karakterize etmişlerdir.

Kim ve ark., (2008), LB metodu ile tetra(5-n-nonil-8-tert-bütil-2,3-pirazin[2,3-b]indolo)porfinazinat bakır (II) (Cu-Pc- C_8) maddesini kullanarak LB ince filmlerinin üretimini gerçekleştirmişlerdir. Film oluşumunda transfer düzenleyici olarak araşidik asidi kullanmışlar, hidrofilik ve hidrofobik yüzeylerde katı yüzeyin daldırılma hızının etkisini araştırmışlardır. Hidrofilik yüzeylerdeki Cu-Pc-C_8 LB filmlerinin kararlılığı araşidik asidin eklenmesi ile geliştirilemezken hidrofobik yüzeylerde araşidik asidin eklenmesi ile film kararlığının geliştirilebildiği sonucuna ulaşmışlardır. Araşidik asit desteğiyle film oluşumu gerçekleştirilirken transfer oranı 1'e yakın çıkmış ve 10 katmandan oluşan kararlı bir film birikimini gerçekleştirmişlerdir.

Kong ve ark., (2002), ince film elde etme yöntemlerinden self assemble metodunu kullanarak altın yüzeyi üzerine Schiff bazı bileşiğini immobilize etmişlerdir. Elekrokimyasal teknikler ve elekrokimyasal tarama mikroskobunu (ECSTM) kullanarak bu modifiye yüzeyin karakterizasyonunu yapmışlar ve hazırlanan modifiye yüzeyi dönüşümlü voltametri metodu ile Schiff bazının adsorpsiyonunu çalışılmışlardır.

Küçük ve ark., (2011), amfifilik özellikte oligomerik silsesquioxanes (POSSs) maddesini sentezleyerek bunların su yüzeyindeki tek tabaka davranışlarını ve LB film oluşturmalarını incelemişlerdir. 2 veya 4 di(etilen glikol) içeren (sırasıyla 2OH-DDSQ ve 4OH-DDSQ) POSS maddesinden iki çeşit amfifilik molekül sentezlemişlerdir. Π-A izoterminden ve Brewster açı mikroskobu (BAM) ölçümlerinden her iki amfifilik DDSQs moleküllerinin hava – su ara yüzeyinde kararlı tek tabakaların oluşumunu incelemişlerdir. Buna ek olarak LB tekniği ile 4OH-DDSQ molekülü katı bir yüzey üzerine transfer edilmiştir. Molekülün hidrofilik silikon yüzey üzerinde homojen bir şekilde sıralandığı AFM de alınan görüntüler ile gösterilmiştir. Hidrofobik katı yüzey üzerine çok tabakalı kaplama yapmışlar ve bunun sonucunda tabaka sayının artması ile yüzeyde nokta büyüklüğünde artışların meyadana geldiğini gözlemlemişlerdir. Sonuçlar nano boyutta film hazırlanması için 4OH-DDSQ molekülünün iyi bir aday olduğunu göstermiştir.



Şekil 3.2. A,2OH-DDSQ; B, 4OH-DDSQ tek tabakasının su – hava ara yüzeyindeki şematik gösterimi

Markovich ve ark., (2001), 18 karbonlu oktadesiltrimetoksisilan (OTMS) molekülünü ITO yüzeyi üzerine immobilize etmişlerdir. Modifiye yüzeyin karakterizasyonunu için su temas açısı (CA), dönüşümlü voltametri (CV), FT-IR ve atomik kuvvet mikroskobunda (AFM) cihazlarını kullanmışlardır. Hazırlanan tekli tabakanın uygulamalarını elektroanalitik olarak tartışmışlardır.

Matharu ve ark., (2009), altın yüzeyi üzerine ilk olarak oktadekantiyol (ODT) ile kaplayarak tek katmanı oluşturmalarının ardından poly[2-metoksi,5-(2-etilhekziloksi) -1,4-fenilen vinilen] (MEH-PPV)/stearik asit (SA) ve kolestrol oksidaz (ChOx) ile kaplama işlemlerini tamamlayarak çok katmanlı LB filmi üretmişlerdir. Kolestrol oksidaz ile kaplama yapılmadan öncesinde ve sonrasında FTIR ve contact angle ile yüzey karakterizasyonu yapılmıştır. Kolestrol oksidaz ile kaplanan yüzeyde amino grupları ve karboksilik grupların arttığı gözlemlenirken yüzeydeki bu değişikliğin yüzey temas açısını azalttığı sonucuna ulaşılmıştır.

Mu ve ark., (2009), siklopalladated ferrosenilimin 1 maddesinin Langmuir tek tabakasını ve Langmuir-Blodgett (LB) filmlerini hazırlayarak karakterize etmişlerdir. bu çalışmada ilk olarak kompleks 1 in Π-A izotermi alınmıştır. Bu izoterm alt faz üzerinde çok iyi yoğunlaşmış tek tabakanın oluştuğunu göstermiştir. UV ve FTIR ile karakterize edilen filmlerde transfer işleminin başarıyla gerçekleştiği sonucuna ulaşılmıştır. Transferin homojen bir şekilde meydana geldiği ise AFM görüntüleri sonucunda anlaşılmıştır.

Roy ve ark., (2011), Karbonhidrat bazlı non-iyonik lipid gibi amfifilerin yeni bir sınıfı sentezlemişlerdir. 298 K sabit sıcaklığında hava – su ara yüzeyinde moleküllerin yayılımı ve Langmuir tek tabakalarının oluşumu üzerinde çalışmışlardır. Π-A izotermlerinden tek tabakayı oluşturan moleküllerin sıkıştırılması ve faz geçişlerini incelemişlerdir. Elde ettikleri sonuçlardan dipamitoli fosfotidil kolin (DPPC) ve diğer lipitlerin davranışlarını karşılaştırmışlardır. Sentezledikleri maddeden ürettikleri ince filmlerin PCM, SEM ve TEM de alınan ölçümlerinden hava/cam ara yüzeyindeki morfolojisini incelemişlerdir.

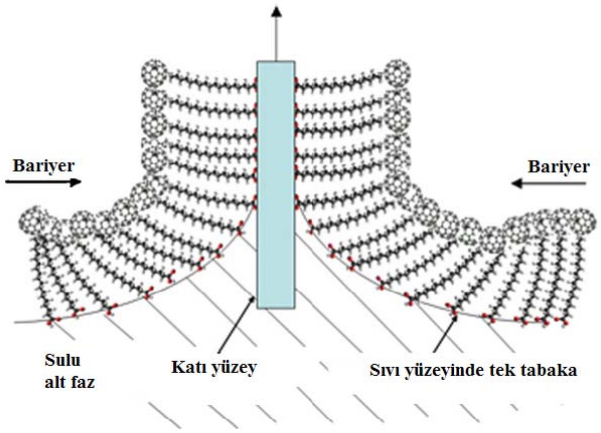
Shimizu ve ark., (2009), Naftalin ve azobenzolcrown içeren bir molekül kullanarak LB filmleri hazırlamışlardır. Molekülün farklı katı yüzeylere transferini $10mNm^{-1}$ yüzey basıncında gerçekleştirmişler ve Y-tipi filmler üretmişlerdir. Germanyum katı yüzeyinin üzerine 50 katmandan oluşan filmin karakterizasyonu FTIR spektrofotometresi ile yapılmıştır. ITO yüzeyi üzerine 22 katman olacak şekilde hazırlanan LB filmleri ise dönüşümlü voltametride kullanılmıştır. Dönüşümlü

voltametride elektrod olarak kullanılan LB yüzeylerinin metal iyonlarına karşı özelliklerini çalışmışlardır.

Ulman (1996), yayınladığı kitabında tekli tabakalar hazırlanması üzerine ilk denemeleri yapmış ve bu zamana kadar olan tek tabaka çalışmalarını derlemiştir. Tekli tabakaların nasıl hazırlanabileceğine dair değişik metotlar ve bunların uygulama alanları, farklı katı destek maddeleri üzerine oluşturulan tekli tabaka çalışmalarına ait örnekler, tekli tabakaların oluşturulduğu yüzeylerin özelliklerinin aydınlatılmasında kullanılan karakterizasyon yöntemleri hakkında bilgiler vermiştir. Tekli tabakalardan oluşan yüzeylerin karakteristik özelliklerine göre farklı alanlarda kullanılabileceği konusu araştırmıştır.

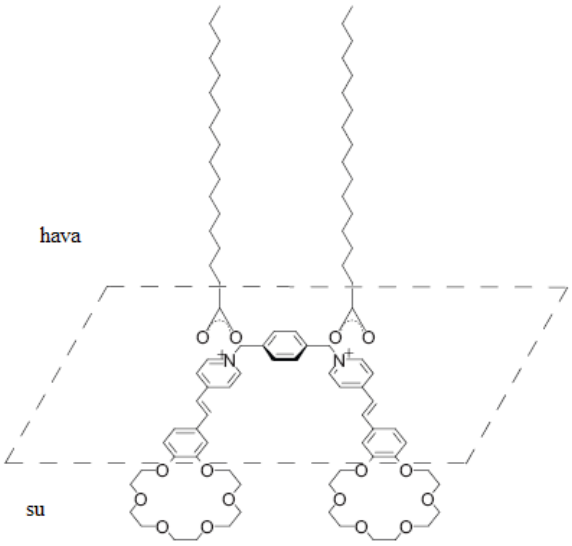
Vidawati ve ark., (2010), doğal simetrik ve asimetrik bolaamfifilik maddesinden tek molekül kalınlığında hazırladıkları LB filmlerini elipsometri ve AFM cihazlarını kullanarak incelemişlerdir. Katı yüzey olarak silikon wafer kullanmışlardır. Silikon wafer yüzeyleri hidrofilik, hidrofobik ve amino silanlanmış olmak üzere üç farklı türde hazırlandıktan sonra transfer işlemini gerçekleştirmişlerdir. AFM ve elipsometri ile incelenen yüzeylerde bolaamfifilik molekülünün "at nalı" şeklinde veya "dik" olarak yapılanmalarını molekülün su – hava ara yüzeyinde farklı yönelimlere sahip olmasından kaynaklandığını tespit etmişlerdir. Hazırlanan LB filmlerinin kalınlıklarını elipsometri ile belirlemişlerdir. Yüzey morfolojisinin incelenmesini sağlayan AFM cihazından elde edilen görüntülerden silikon wafer yüzeyinin özelliğine göre moleküllerin düzenlenmesindeki farklılıkları değerlendirmişlerdir. Tüm yüzeylerden en homojen film oluşumunun hidrofilik silikon wafer üzerinde gerçekleştiği sonucuna ulaşılmıştır. Hidrofilik ve amino silanlanmış yüzeyler üzerine transfer olan yağların yüzey üzerinde küçük adacıklar halinde düzenlendiğini gözlemlemişlerdir.

Yang ve ark., (2011), Stearik asit ile birleştirilmiş metal fullerenGd@C82 (Gd@C82/SA) molekülünün hava – su ara yüzeyinde oluşturduğu tek tabakalar ile mika yüzeyi üzerinde LB filmlerini hazırlamışlardır. Bu filmlerin yapı karakterizasyonu için AFM ve temas açısı cihazları kullanılmıştır. SA: Gd@C82 için 4:1 molar oranında çalışıldığında LB filmlerinde düzenli ve sıralı yapıların meydana geldiğini gözlemlemişlerdir. Elde ettikleri sonuçlardan dipping metod ile Gd@C82/SA LB filmlerinin kolayca üretilebileceğini göstermişlerdir (Şekil 3.3).



Şekil 3.3. Katı bir yüzeye Gd@C82/SA tek tabaka birikimi

Zaitsev ve ark., (2011) çalışmalarında Langmuir ve modifiye yayma tekniğini kullanarak ışığa duyarlı bis-crown-eter boyası ile ince filmler hazırlamışlardır. Yüzey basıncı-ve yüzey potansiyeli-moleküler alan izotermlerindeki maksimum değişiklikleri incelemişlerdir. Diaminoalken dihidroklorit varlığında filmlerin adsorpsiyon ve flüoresans spektrumlarını bulmuşlardır (Şekil 3.4).



Şekil 3.4. LB film maddesi olarak seçilen kimyasal bileşiğin su-hava ara yüzeyindeki duruşu

4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Kullanılan katı yüzey;

Indiyum tin oksit (ITO), (150×150×1,1 mm) (Polished Float Glass, SiO_2 passivated/ Indium Tin Oxide coated one surface, Rs= 30-60 Ω, cut edges, Delta Technologies)

Yüzeyleri aktifleştirmek için kullanılan çözücüler;

Kloroform, %99, Merck

Hidroklorik asit (HCl), %37, Merck

Amonyum hidroksit (NH_4OH), %28, Merck

Hidrojen Peroksit (H_2O_2), %37, Merck

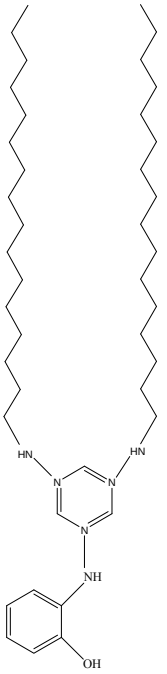
Ultra saf su (18 MΩ cm)

Etil alkol, %99, Merck

2-propanol, %99, Merck

Yüzey modifikasyonunda kullanılan organik madde;

Bu çalışmada 4-bis(hekzadesilamin)-6-(o-oksianilin)-1,3,5-triazin (HDAO-Tr) organik molekülü Selçuk Üniversitesi Anorganik Kimya ABD öğretim üyelerinden Yrd. Doç. Dr. Ziya Erdem KOÇ tarafından sentezlenmiştir. HDAO-Tr organik maddesinin molekül şekli Şekil 4.1' de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. 4-bis(hekzadesilamin)-6-(o-oksianilin)-1,3,5-triazin

4.2. Kullanılan Alet ve Cihazlar

4.2.1. Langmuir – Blodgett (LB)

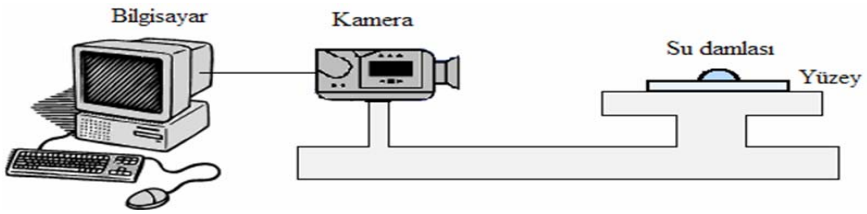
Tez çalışması boyunca maddelerin izoterm incelemeleri ve ITO yüzeylerin modifikasyonu KSV Minimicro2 model Langmuir-Blodgett cihazı ile yapılmıştır. Tez konusunun gerçekleştirilmesinde birinci derecede etkili olan bu cihaz önceki bölümlerde ayrıntılı bir şekilde anlatılmıştır.



Şekil 4.1. Langmuir Blodgett cihazı

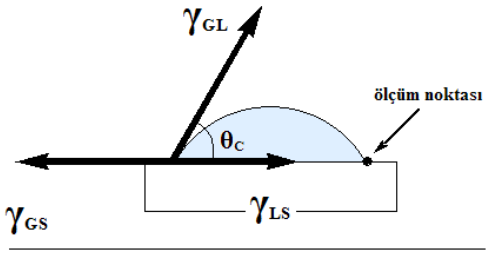
4.2.2. Yüzey temas açısı ölçme cihazı (Contact Angle)

Su damlasının şekli, üzerine damlatıldığı katı yüzeyin hidrofilik ya da hidrofobik olması durumuna göre değişir. Su damlası hareket edene kadar gaz-katı, sıvı-katı ve gaz-sıvı yüzey gerilimleri toplamı sıfırdır. Damlatılan su yüzeyde düzgün olarak dağılarak ince bir film oluşturursa temas açısı sıfırdır ve yüzey tamamen ıslanır. Böylece yüzey hidrofilik olarak tanımlanır. Hidrofilik olmayan yüzeylerde ise su damlaları yüzeye ayrı ayrı yerleşirler. Bunlarda temas açısı 90º den büyüktür ve bu yüzeyler hidrofibiktir (Adamson ve Gast, 1997).



Şekil 4.2. Yüzey temas açısı ölçme cihazının şematik gösterimi

Temas açısının ölçülmesi için kullanılan düzenek Şekil 4.2' de verilmiştir. Ultra saf su damlatılan yüzeyin fotoğrafı kamera sistemi ile çekilmiş ve kamera görüntüsü temas açısının ölçümü için bilgisayara aktarılmıştır. Alınan görüntü üzerinden Şekil 4.3' de görüldüğü gibi damlanın sağından ve solundan yüzeyle yaptığı temas açısı ölçülmüştür.



Şekil 4.3. Temas açısının (θ_C) bulunmas

Burada;

θc, temas açısı

γ_{GS}, gaz-katı arasındaki yüzey gerilimi,

γ_{LS}, sıvı-katı yüzey gerilimi ve

γ_{GL}, gaz-sıvı yüzey gerilimidir.

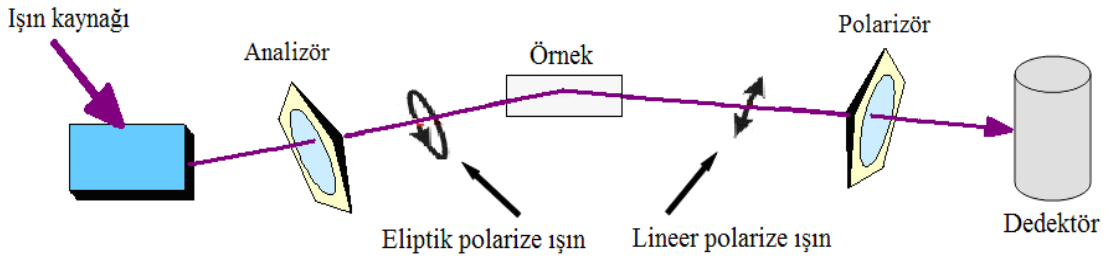
Bu değerler kullanılarak yüzey temas açısı aşağıdaki formül ile bulunur.

$$\cos\ \theta_C = \frac{\gamma_{GS} - \gamma_{LS}}{\gamma_{GL}} \qquad (4.1)$$

Bu tez çalışmasında yüzeylerinin hidrofilik ve hidrofobik özelliklerinin belirlenmesi için KSV CAM 200 model su temas açısı ölçüm cihazı kullanılmıştır.

4.2.3. Elipsometri

Elipsometri, tüm katı maddelerin kalınlıklarını belirlemek için kullanılan hassas bir ölçüm tekniğidir. Elipsometrik ölçümler, dalga boyu ve polarizasyonu bilinen monokromatik ışın kullanılarak, örnek yüzeylerin aydınlatılmasında kullanılırlar. Bu metot ile yüzeyden yansıyan ışının polarizasyonundaki değişim ölçülerek yüzey hakkında bilgi edinilir (Çiftçi, 2009). Katı örnekler için elipsometri cihazı ile ölçüm yapılırken Brewster açısı 56° ile 90° arası değişir ve dolayısı ile elipsometride gelen ışın bu açılarda gönderilir (Tompkins ve Irene, 2005). Bu çalışmada elipsometri tekniği film kalınlığının analiz edilmesi amacıyla kullanılmıştır. Elipsometri cihazının temel bileşenleri Şekil 4.4.' de verilmiştir.



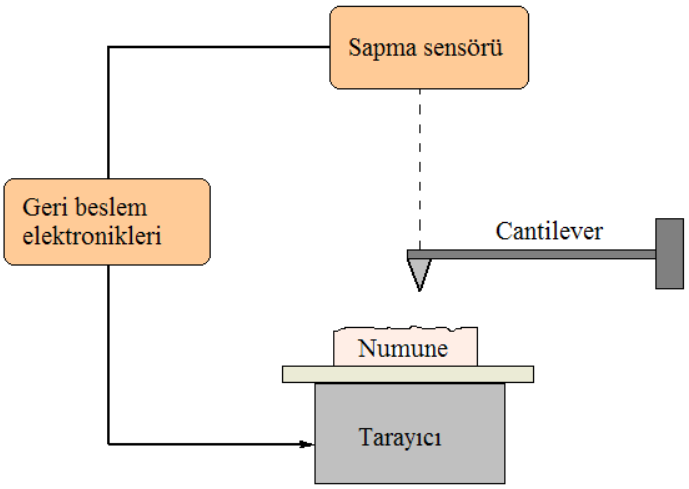
Şekil 4.4. Elipsometri cihazının temel bileşenleri

ITO yüzeyinin ve LB filmlerinin yüzey kalınlıkları TT-30 Single Wavelength Elipsometer cihazı ile ölçülmüştür.

4.2.4. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)

AFM, yüzey topografisini angstrom seviyesinden 100–150 mikrona kadar ölçebilen bir tekniktir. Teknik, uç-yüzey arasındaki atomlar arası etkileşmeleri esas alır. Tipik bir AFM'nin çalışma prensibi oldukça basittir. Şekil 4.5' de görüldüğü üzere cantilever'ın sonuna yerleştirilmiş birkaç mikron uzunluğunda atomik sivrilikte bir uç ile numune yüzeyi taranır. Tarama esnasında uç-yüzey arasındaki atomlar arası kuvvetler (10^{-11}–10^{-6} N) cantilever'ın sapmasına sebep olur. Bu sapma bir sensörle ölçülerek numune yüzeyinde taranan alanın yüzey topografisi elde edilir. AFM ile incelenen numunenin yüzey topografisinden büyüme modu, numunenin yüzey pürüzlülüğü, numune yüzeyindeki kusur tipleri ve kusur yoğunluğu hakkında bilgi

edinilebilir. Teknik incelenecek malzemenin elektriksel iletken olmasını gerektirmemesi yönünden avantajlıdır (Çörekçi, 2008). Bu çalışmada Veeco diCaliber modelinde tapping modda yüzeyin yüksek çözünürlüklü 2 ve 3-boyutlu görüntüleri alınmıştır.



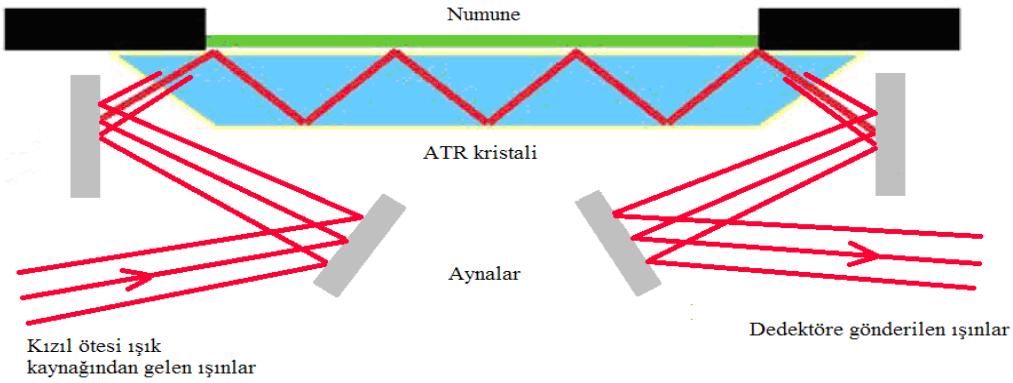
Şekil 4.5. AFM cihazının çalışma prensibi

4.2.5. Azaltılmış toplam reflektans - Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (ATR-FTIR)

Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (Fourier Transform Infrared Spectroscopy FTIR) molekülün IR ışığını absorblamasına ve sonrasında molekülün titreşim hareketlerinde değişime dayanmaktadır. Kızılötesi (IR) absorbsiyon spektroskopisi bir tür titreşim spektroskopisidir; IR ışınları molekülün titreşim hareketleri tarafından soğurulmaktadır. Bu yöntem ile, moleküler bağ karakterizasyonu yapılarak; katı, sıvı, gaz veya çözelti halindeki organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel gruplar, iki bileşiğin aynı olup olmadığı, yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri ve yapının aromatik yada alifatik olup olmadığı belirlenebilir. Günümüzde infrared absorpsiyon ölçümlerinde farklı tiplerde ticari cihazlar kullanılmaktadır. Bunlar içinde hız, güvenilirlik, hassaslık ve kullanım kolaylığı gibi üstün özelliklerinden dolayı en yaygın olarak kullanılan fourier dönüşümlü spektrofotometrelerdir. Işıma şiddeti, FTIR'da zamanın bir fonksiyonu olarak alınır.

Cihaz üreticilerinin infrared absorpsiyon cihazlarındaki hücre bölmelerine bir adaptör eklemesi ile fourier dönüşümlü spektrofotometreleri aynı zamanda yansıma spektrumu alabilecek hale getirmişlerdir. Böylece katı bir yüzey üzerine biriktirilen

inorganik filmlerin analizlerinin yapılabilmesi sağlanmıştır. FTIR spektroskopisinde özellikle azaltılmış toplam reflektans (ATR) katı yüzeyler üzerinde ince filmlerin ve tek atomik tabakalarının incelenmesi için kullanılan önemli bir tekniktir. Numunelerin analizi için ön hazırlık gerekmemektedir. ATR tekniği temelde belirli bir geliş açısında örnek yüzeyinden yansıtılan enerjisinin ölçümüne dayanır. Yüzey üzerinde meydana gelen herhangi bir elektromanyetik veya fiziksel olay, genellikle gelen ışığın yansıma açısına, kırılma indisine, örneğin kalınlığına ve deneysel şartlara bağımlılık gösterir. Yansıtıcı bir yüzey üzerinde oluşturulan ince bir film için, ATR ölçümü, ″çift-yönlü geçirgenlik″ olarak kabul edilip Şekil 4.6' da gösterildiği gibi şematize edilebilir. (Ekinci ve ark., 2008).



Şekil 4.6. ATR – FITIR şematik gösterimi

ITO yüzeyinin ve LB filmlerinin Yüzey İnfrared Spektroskopisi (FTIR); ATR-FTIR Spektoskopi / Perkin Elmer 100 cihazı ile alınmıştır.

4.2.6. Ultra saf su cihazı

Millipore Milli-Q Plus (18,2 MΩ.cm) cihazı kullanılarak elde edilen ultra saf su ITO yüzeylerinin temizlenmesinde ve aktifleştirilmesinde, ayrıca LB film teknesinde film üretimi sırasında kullanılmıştır.

5. DENEYSEL KISIM

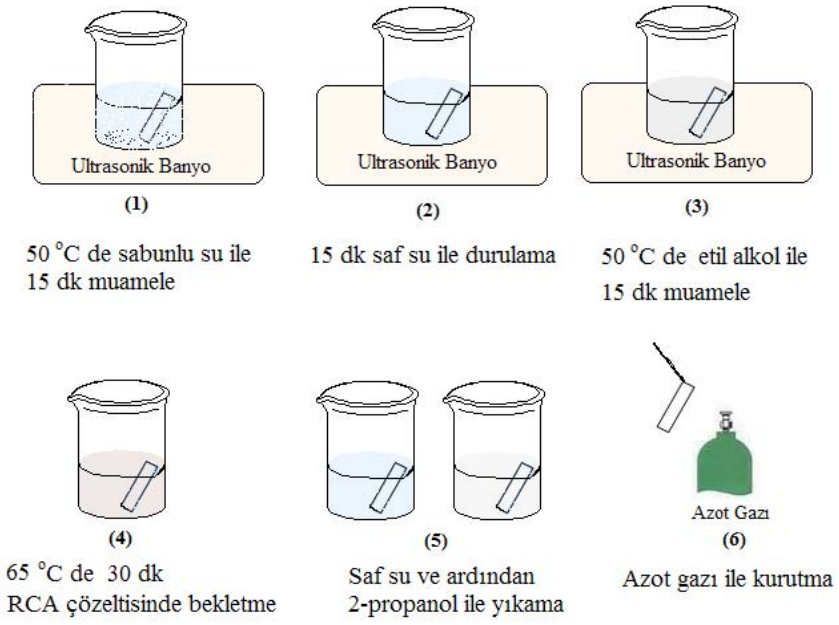
5.1. Organik Çözeltinin Hazırlanması

Organik molekülün çözeltisini hazırlamadan önce çözeltinin hazırlanacağı 10 mL lik balon jojelerin temizliği yapıldı. Bunun için balon jojeler önce saf su ile yıkanıp kurutuldu. Ardından kloroform ile doldurulan balon jojeler ultrasonik karıştırıcıda bir süre bekletildi. Tekrar kurutma işleminin uygulanması ile kullanıma hazır hale getirildi. Çözücü olarak seçilen kloroform ile HDAO-Tr molekülünün 1mg/mL konsantrasyondaki çözeltisi hazırlandı.

5.2. Yüzeylerin Temizlenmesi

LB film üretiminde katı yüzey olarak ITO yüzeyler kullanılmıştır. ITO lar 30x10x1 mm ebatlarında kesilerek kullanılmıştır. Bu yüzeylerin bir tarafı iletken özelliktedir. Gerçekleştirilecek LB film aşamaları için öncelikle kullanılacak ITO yüzeyler 10mm-30mm boyutlarında kesilen yüzeylerin temizlenmesi ve hidroksillenmesi böylece film büyütme için uygun hale getirilmesi gerekmektedir. Bunun için uygulanması gereken basamaklar şu şekilde sıralanmaktadır (Şekil 5.1):

1. Ultrasonik banyoda 50 °C de sabunlu su ile 15 dakika muamele edildi.
2. Ultrasonik banyoda 15 dk saf su ile durulama işlemi yapıldı.
3. Ultrasonik banyoda 50 °C de etil alkol ile 15 dakika yıkandı.
4. 65 °C'da 30 dakika 1:1:5 (v/v) NH_4OH:H_2O_2:H_2O (RCA) çözeltisi içerisinde bekletildi.
5. Yüzeyler son olarak önce saf su ardından 2-propanol ile yıkandı.
6. Temizlenen ve hidrofilik özellik kazanan yüzeyler azot ortamında kurutularak vakum altında muhafaza edildi.



Şekil 5.1. ITO yüzeyinin temizlenmesi ve aktif hale getirilmesi

5.3. LB Teknesinin Temizlenmesi

Film üretimi için transfer işlemine başlamadan önce ve film üretimi gerçekleştirildikten sonra LB cihazında tekne temizliği yapılmalıdır. İlk aşamada tekne saf su ile doldurulup boşaltılır ve saf su ile yıkama işlemi yapılmıştır. İkinci aşamada tekne yüzeyinin temizliğinde kloroform kullanılmaktadır. Kloroform ile ıslatılmış toz bırakmayan özel Kimwipes kâğıt peçeteler kullanılarak tekne yüzeyinin ve daldırma mekanizmasının temizliği yapılır. Bu iki aşamayı yapılan temizliğin kontrolü takip eder. Temizlik kontrolü için tekne bariyerleri tamamen açık konumda iken saf su ile doldurur. Kalibre etmek için yüzey gerilimi sıfırlanır ve bariyerler yavaşça kapatılır. Bu esnada yüzey gerilimi kontrol edilir (Şekil 5.2). Yüzey geriliminin sıfır olarak gözlenmesi yüzeyin temiz olduğu sonucuna ulaştırır. Eğer yüzey gerilimi sıfırdan büyük bir değeri gösterirse yüzey vakumlanarak tekrar temizlenir. Bariyerler tamamen açılıp yüzey gerilimi sıfıra ayarlanır ve bariyerler tekrar kapatılır. Temizlik işleminin ardından bariyerler açılarak LB film üretiminde kullanılacak olan maddenin çözeltisi yüzeye serpilir. Film üretimi sona erince teknenin içindeki sıvı vakum pompası ile çektirilir. Önce kloroform sonra saf su ile tekne temizlenerek bir sonraki kullanıma uygun şekilde bırakılır.

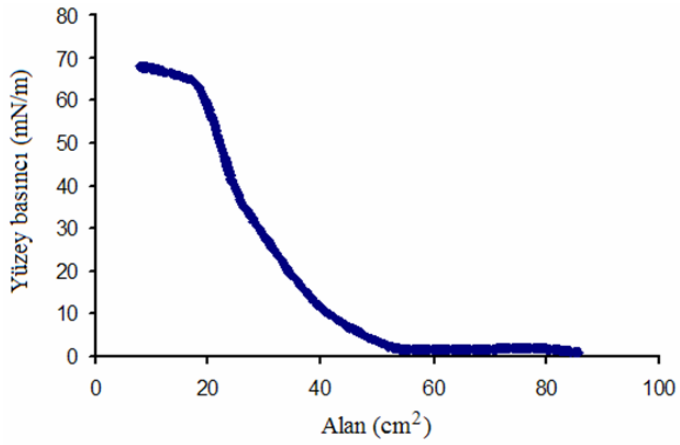


Şekil 5.2. LB film teknesinin temizliği esnasında yüzey geriliminin kontrol edilişi

5.4. HDAO-Tr Molekülünün Tek Tabaka Davranışının İncelenmesi

HDAO-Tr molekülü ile LB film üretimine geçilmeden önce, molekülün tek tabaka davranışlarının incelenmesi için belirli konsantrasyondaki çözeltisi hazırlanmalıdır.

30 µL, 1 mg/mL konsantrasyonundaki HDAO-Tr çözeltisi teknenin bariyerlerinin sınırladığı su yüzeyi üzerine yavaş bir şekilde serpilmiştir. Çözeltinin su yüzeyine ilave edilmesinin ardından çözücü olarak kullanılan kloroformun tamamen uzaklaşması beklenerek (yaklaşık 10 dakika) HDAO-Tr molekülüne ait tek tabakaların yüzeyde kalması sağlanmıştır. Daha sonra HDAO-Tr molekülüne ait yüzey basıncı-tekne alanı (Π-A) izotermi alınarak (Şekil 5.3) LB film kaplamak için gereken parametreler tamamlanmıştır. LB teknesinde bariyer hızı 1 mm^2/dk olacak şekilde belirlenmiştir.



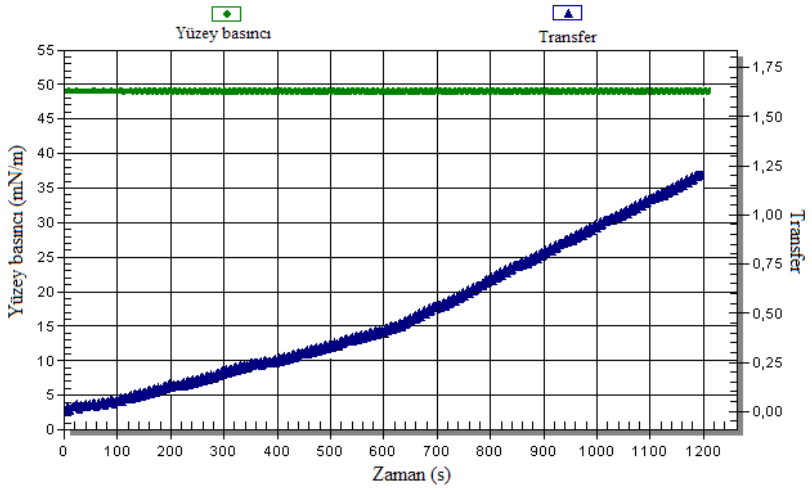
Şekil 5.3. HDAO-Tr molekülünün Π-A izotermi

HDAO-Tr Maddesine ait izoterm grafiği incelendiğinde bölüm 2.3' de bahsedilen gaz, sıvı, katı faz bölgeleri şekilde görülmektedir. Yüzey alanı ortalama 60-80 cm^2 aralığında iken yüzey basıncı sıfır değerine yakındır ve madde bu durumda gaz fazındadır. Yüzey basıncı 35 mN/m' ye kadar olan aralıkta maddenin sıvı fazda olduğu kabul edilmektedir. 35-55 mN/m basınç aralığında ise maddenin katı fazda bulunduğu tahmin edilmektedir. Yüzey basıncı 55 mN/m yi geçmeye başladıktan sonra düzgün sıralanan moleküller dağılmaya başlamıştır. İzoterm grafiğinden çökme basıncı değerinin yaklaşık olarak 60 mN/m olduğu tespit edilmiştir. Moleküler düzenin en iyi sağlandığı ve moleküllerin katı faz durumunda kabul edildiği basınç değeri 48 mN/m olarak belirlenmiştir. Bu basınç değeri HDAO-Tr maddesi için tek tabakaların kararlı halde tutulabileceği ve sonraki aşamalarda LB film üretimi için hedef basınç değeri olarak seçilmiştir.

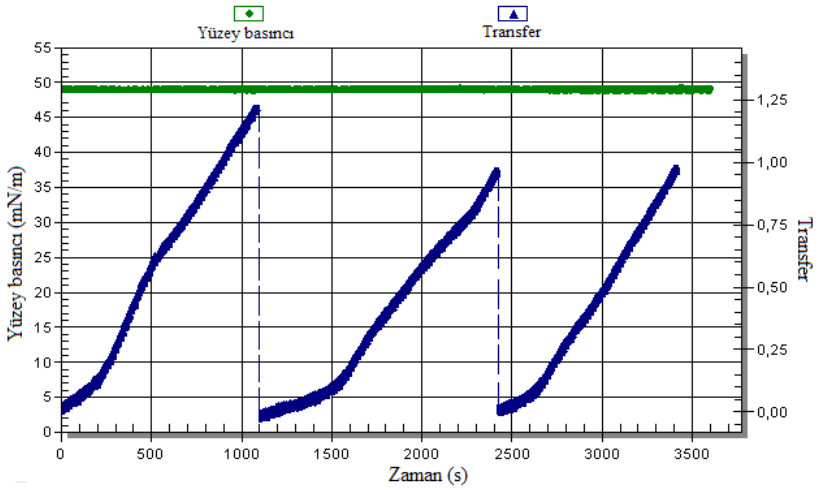
5.5. HDAO-Tr Molekülü ile LB Filmlerinin Hazırlanması

1 mg/mL olarak hazırlanan HDAO-Tr maddesinin çözeltisinden 30 µL mikro şırınga ile su yüzeyi üzerine yayılarak 20 dakika çözücünün uçması beklenmiştir. Hedef basınç değeri 48 mN/m ye ayarlanarak teknenin bariyer mekanizmasının tek tabakaları sıkıştırması için beklenmiştir. Hedef basınca ve HDAO-Tr maddesine ait moleküllerin istenilen kararlılığa ulaşmasının ardından "program dip" komutu verilmiştir. Hidrofilik özellik kazandırılan ITO yüzeyi aşağı yönde hareket ettirilerek tekne çukuruna daldırılması sağlanmıştır. Yüzeyin ilk daldırılması esnasında hiçbir kaplama gerçekleşmemiştir. Yüzeyin yukarı yönlü hareket ettirilmesi ile birlikte transfer işlemi başlamış ve yüzeyin tekne çukurundan çıkmasıyla ilk katmanın yüzeye transferi başarıyla gerçekleşmiştir. Böylece tek tabakalı LB film üretimi yapılmıştır. Çalışmanın devamında yüzeyler üç ve beş tabaka olacak şekilde çok tabakalı olarak kaplanmıştır.

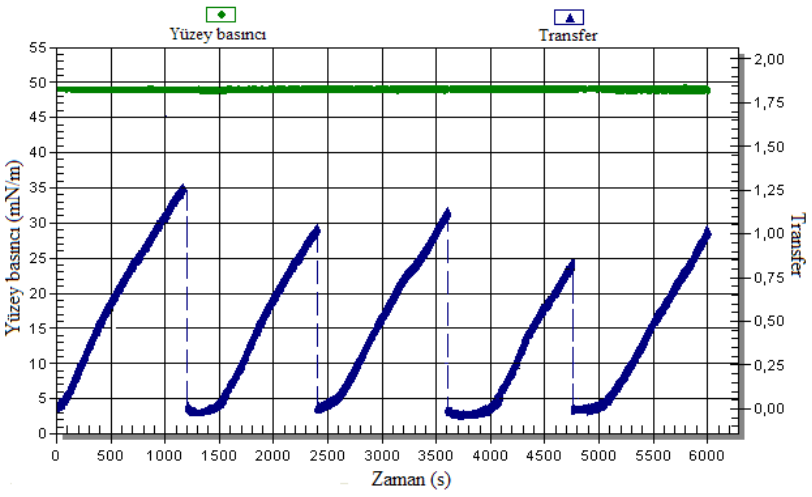
Şekil 5.4, 5.5 ve 5.6' da ITO yüzeyi üzerine kaplanan HDAO-Tr maddesinin tek tabaka, üç tabaka ve beş tabaka olarak hazırlanan LB filmlerinin zamanla transfer oranı değişim grafiği verilmiştir. Grafikte transfer oranının 1 değeri civarlarında çıkması HDAO-Tr maddesinin ITO yüzey üzerine homojen bir film oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 5.4. Yüzey basıncı ve transfer oranın zamanla değişimi (tek tabaka)



Şekil 5.5. Yüzey basıncı ve transfer oranın zamanla değişimi (üç tabaka)

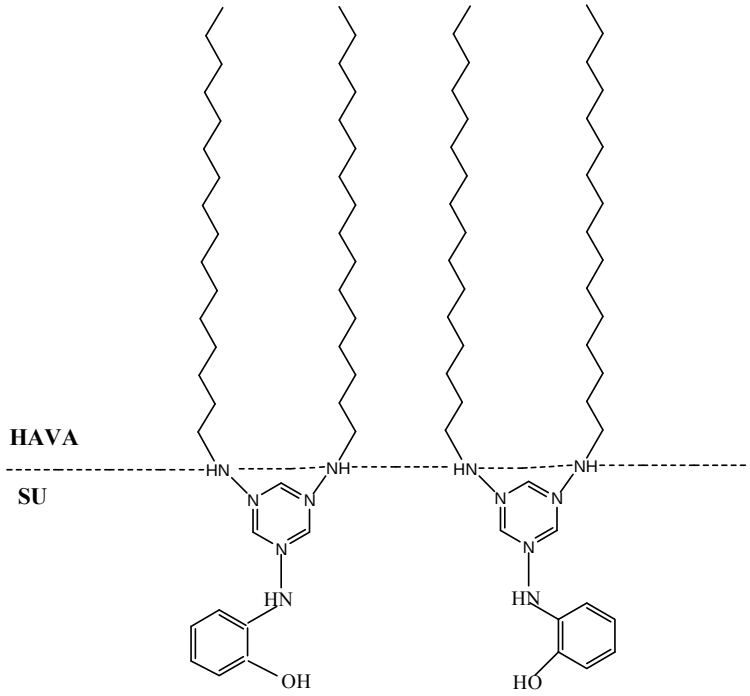


Şekil 5.6. Yüzey basıncı ve transfer oranın zamanla değişimi (beş tabaka)

6. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

6.1. LB Tek Tabakalarının Karakterizasyonu

Bu çalışmada ITO yüzeyi kullanılarak Langmuir-Blodgett cihazı ile triazin türevi bir bileşik olan HDAO-Tr maddesinden tekli ve çoklu tabakalı olarak üretilen LB filmleri incelenecektir. Şekil 6.1' de LB film üretiminde kullanılan HDAO-Tr maddesinin su-hava ara yüzeyindeki duruşu gösterilmektedir.

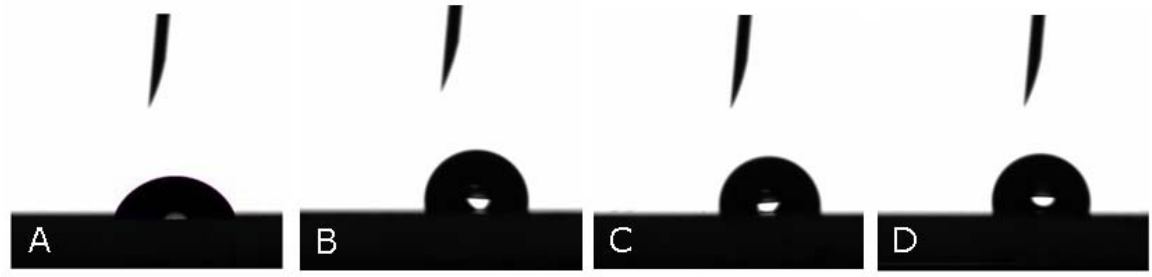


Şekil 6.1. HDAO-Tr molekülünün su hava ara yüzeyindeki duruşu

6.2. Yüzey Temas Açısı Ölçüm Cihazı (Contact Angle) ile Yüzey Karakterizasyonu

LB metodu kullanılarak, HDAO-Tr molekülü ile kaplanan tekli ve çoklu tabakalı yüzeylerin temas açıları ile kaplama işlemi yapılmadan önce aktif hale getirilmiş ITO yüzeyinin temas açısı ölçülmüştür. Her bir yüzey için beş farklı noktadan ölçüm yapılmış ve ortalama bir değer alınmıştır. Elde edilen değerler ile aktif yüzeyin değerleri karşılaştırılmıştır. Karşılaştırma sonucunda aktif yüzeyin temas açısının 90° den küçük çıkmasından hidrofilik özellikte olduğu, HDAO-Tr molekülü ile kaplanan yüzeyin temas açısının ise 90° ye yakın ve 90° den büyük çıkmasından hidrofobik özellikte

olduğu görülmüştür. Ayrıca HDAO-Tr molekülü ile kaplanan yüzeylerde tabaka sayısı arttıkça temas açısı değerinin artması hidrofobik özelliğin arttığı sonucuna ulaştırmıştır (Paso ve ark., 2008). Aşağıda verilen yüzey temas açısına ait damla şekillerinden bu ifadelerin doğruluğu açıkça görülmektedir.



Şekil 6.2. (A) aktif ITO, (B) ITO tek tabakalı LB filmi, (C) ITO 3 tabakalı LB filmi, (D) ITO 5 tabakalı LB filmi

Çizelge 6.1. ITO yüzeyleri üzerinde suyun temas açısı ölçüm değerleri

Numune	CA[L]	CA[R]	CA[M]
Aktif ITO	69.60±0,87	69.86±0,93	69.73±0,08
ITO+ HDAO-Tr	91,06±0,72	88,82±0,8	89,94±0,74
ITO+3 tabaka HDAO-Tr	96.88±0,68	94.26±0,73	95.57±0,7
ITO+5 tabaka HDAO-Tr	100.63±0,65	96,22±0.71	98,34±0,69

6.3. Elipsometri ile Yüzey Karakterizasyonu

Yüzey kalınlıklarının belirlenmesi hem modifiye yüzeylerin uygulama alanı açısından hem de yüzey yapısının aydınlatılması açısından da oldukça önemlidir. Referans bir ölçüm gerektirmemesi, duyarlılığının yüksek olması, çok ince (birkaç nanometreye kadar) filmlerin ölçümlerinde kullanılabilmesi Elipsometrinin avantajları arasında sayılabilir. Bu çalışmada hazırlanan tek tabakalı ve çok tabakalı modifiye yüzeylerin kalınlıkları elipsometrik yöntemle ölçülmüş ve kalınlığın tabaka sayısının artmasıyla nasıl bir değişiklik gösterdiği incelenmiştir. Hazırlanan yüzeylerin kalınlıkları her ITO yüzeyinde en az üç farklı noktadan ölçümler alınarak ve her yüzey en az üç kere hazırlanarak belirlenmiştir. Bütün kalınlıklar 75° açıyla 632 nm dalga boyunda ölçülmüştür. Çizelge 6.2' de ITO yüzeyinde HDAO-Tr molekülünün tek tabaka, üç tabaka ve beş tabaka olarak hazırlanan LB filmlerinin elipsometri ölçümleri sonucunda elde edilen kalınlık değerleri verilmiştir.

Çizelge 6.2. HDAO-TR molekülü ile kaplanmış ITO yüzeylerinin elipsometri ölçümleri

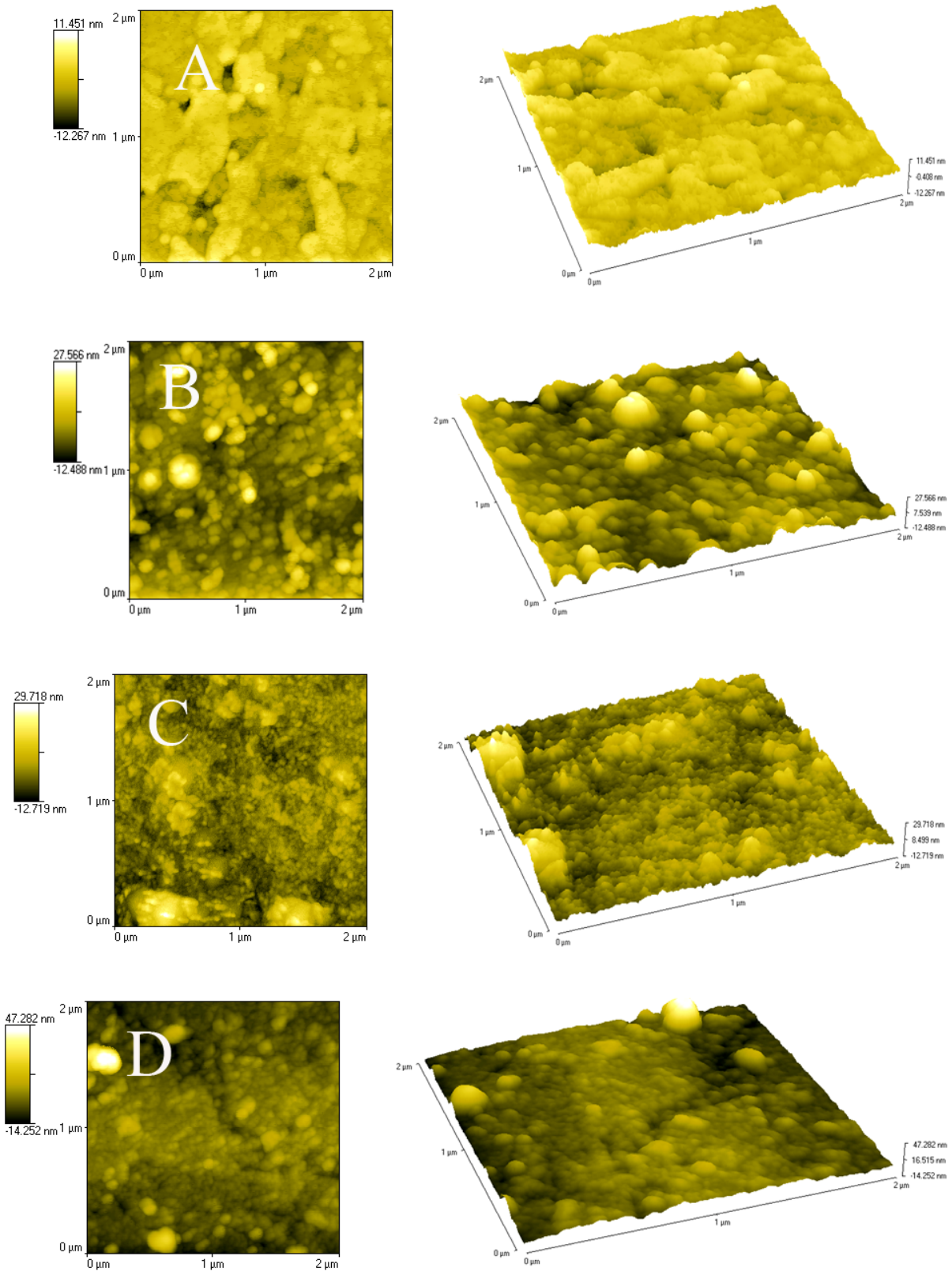
Numune	LB filmin kalınlığı
ITO + HDAO-Tr (tek tabaka)	14,29±0,5 nm
ITO + HDAO-Tr (3 tabaka)	16,21±0,5 nm
ITO + HDAO-Tr (5 tabaka)	20,43±0,5 nm

Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde ITO yüzeyi üzerine HDAO-Tr molekülü kaplanarak elde edilen LB filmlerinde tabaka sayısı arttıkça film kalınlığının arttığı gözlemlenmiştir (Vidawati ve ark., 2010).

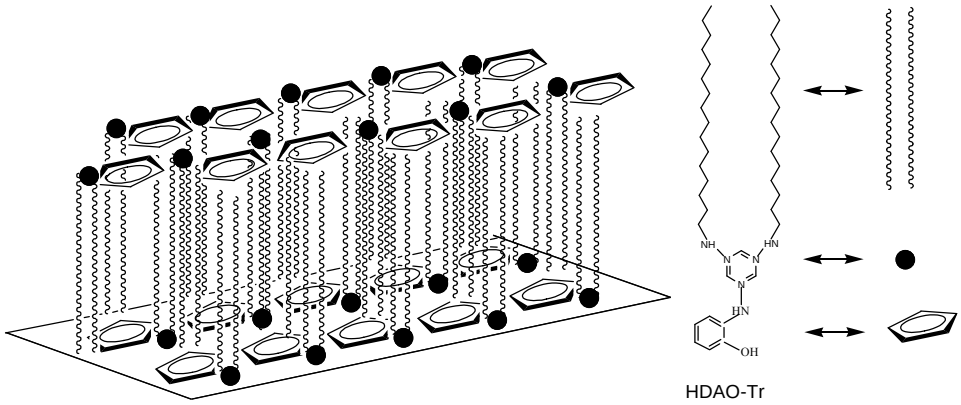
6.4. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ile Yüzey Karakterizasyonu

Temizlenerek aktif hale getirilen ITO yüzeyi ve HDAO-Tr molekülü ile hazırlanan LB filmlerinin morfolojik özellikleri için Atomik Kuvvet Mikroskobu kullanılmıştır. Tapping Mode kullanılarak taranmış yüzeylerin görüntüleri Şekil 6.3'de verilmiştir. Her bir yüzey için 1 μm lik alanda tarama yapılmış ve alınan iki boyutlu görüntü, cihaza ait program kullanılarak üç boyutlu görüntüler elde edilmiştir.

AFM ölçümlerinden ve görüntülerinden aktif ITO yüzeyinde kaplama sayısının artmasıyla meydana gelen değişiklikler görülmektedir. Yüzeyde meydana gelen bu değişikliklere bakıldığında kaplama sayısı arttıkça film kalınlığının arttığı görülmektedir. Bununla birlikte kaplama sayısının artışına karşılık yüzey kalınlığının orantılı bir şekilde artmadığı gözlenmiştir. Bu sonuçlara göre HDAO-Tr molekülü ile üretilen çok tabakalı LB filmlerinde uzun karboksil zincirlerinin boşlukları dolduracak şekilde yüzeyde sıralandığı düşünülmektedir (Hassan ve ark., 1999).



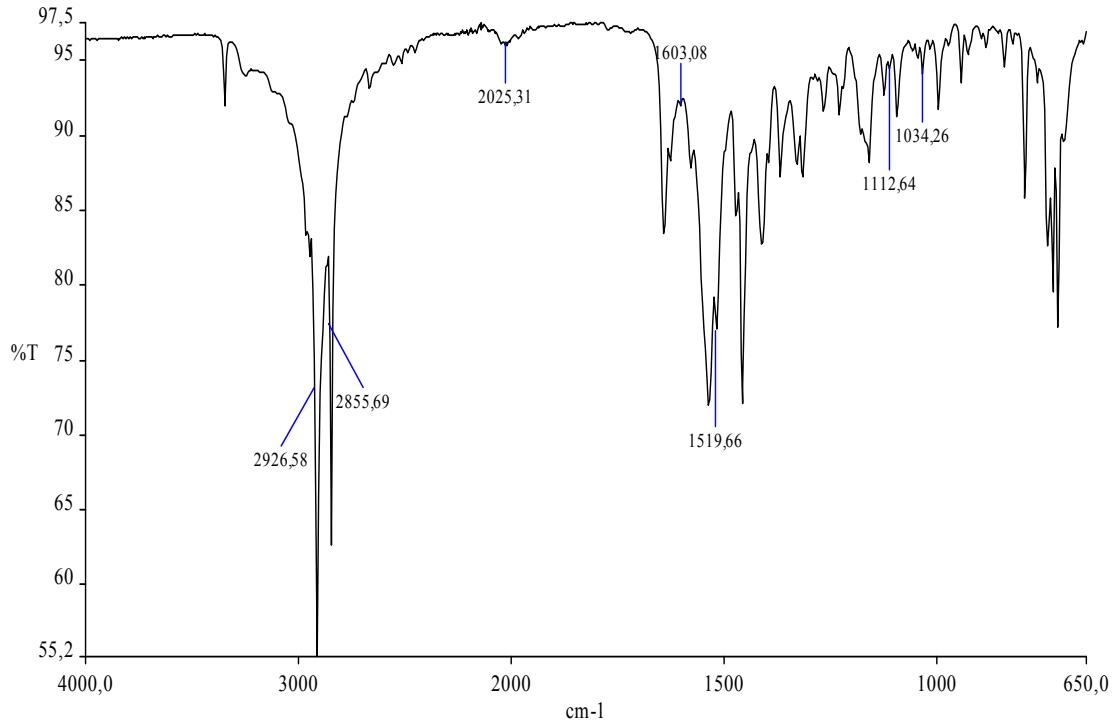
Şekil 6.3. (A) aktif ITO yüzeyinin; (B) ITO+ HDAO-Tr (tek tabaka) yüzeyinin; (C) ITO+ HDAO-Tr (üç tabaka) yüzeyinin; (D) ITO+ HDAO-Tr (beş tabaka) yüzeyinin AFM de alınan iki ve üç boyutlu görüntüleri



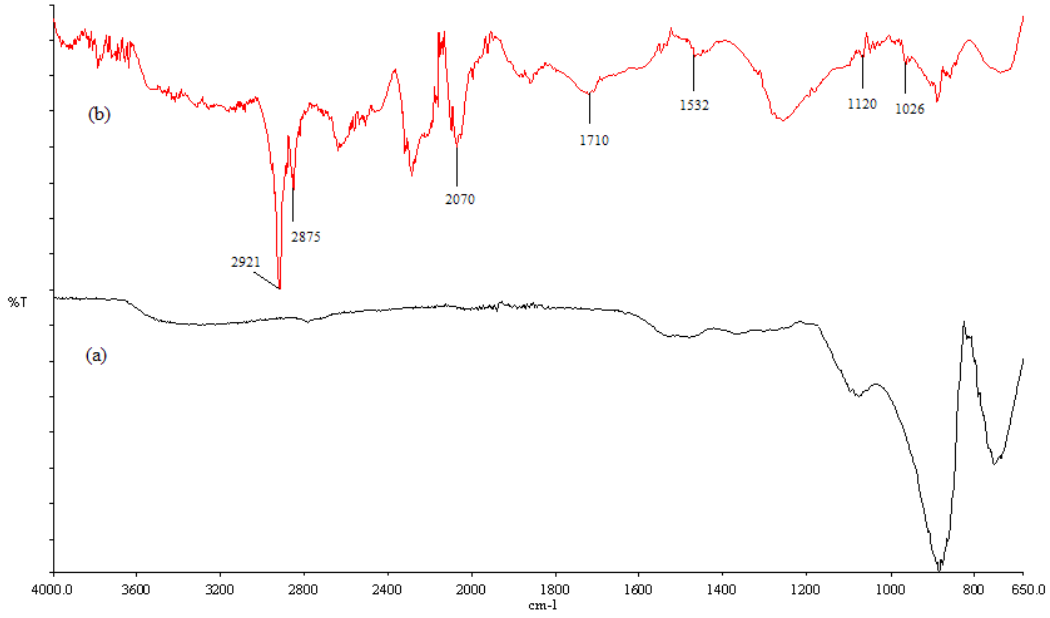
Şekil 6.4. HDAO-Tr molekülünün ITO yüzeyindeki şematik gösterimi

6.5. ATR-FTIR Spektrometresi ile Yüzey Karakterizasyonu

Yüzey çalışmalarında yapının aydınlatılması yüzeyin modifikasyonundan önce ve sonraki sonuçların kıyaslanması ile gerçekleştirilir. Organik molekül yüzeye tutunduktan sonra oluşması beklenen bantları belirlemek için öncelikle HDAO-Tr molekülüne ait FTIR spektrumu alınmıştır. Bu bantlar belirlendikten sonra HDAO-Tr molekülünden tek tabaka, üçlü tabaka ve beşli tabaka olarak üretilen LB filmlerinin spektrumları alınarak yapısı aydınlatılmıştır. Aktifleştrilmiş ITO yüzeyi ile HDAO-Tr ile kaplanan ITO yüzeyinin FTIR spektrumu Şekil 6.5' de gösterilmektedir.



(A)



(B)

Şekil 6.5. (**A)** HDAO-Tr molekülünün FTIR spektrumu, (**B)** (a) aktifleştirilmiş ITO yüzeyinin; (b) HDAO-Tr ile kaplanan ITO yüzeyinin FTIR spektrumları

HDAO-Tr ile hazırlanan LB filminin FTIR spektrumu ile aktifleştirilmiş ITO yüzeyinin spektrumu karşılaştırıldığında bir değişim olduğu açıkça gözlenmektedir. HDAO-Tr molekülünün yüzeye kaplanmasının ardından bazı pik şiddetlerinde düşme görülürken bazı piklerde de kayma olduğu görülmektedir (Huo ve ark., 1999; Alessio ve ark., 2008). HDAO-Tr molekülüne ve HDAO-Tr ile kaplanan ITO yüzeyine ait FTIR spektrumları Çizelge 6.3' de verilmiştir.

Çizelge 6.3. HDAO-Tr maddesinin ve HDAO-Tr ile kaplanan ITO yüzeyine ait FTIR spektrumları

HDAO-Tr maddesine ait FTIR spektrumları	**HDAO-Tr ile kaplanan ITO yüzeyinin FTIR spektrumları**
2926 cm^{-1}, simetrik CH_2	2921 cm^{-1}, simetrik CH_2
2855 cm^{-1}, asimetrik CH_2	2855 cm^{-1}, asimetrik CH_2
2025 cm^{-1}, hidrojen bağı	2070 cm^{-1}, hidrojen bağı
1603 cm^{-1}, halkadaki NH gerilimi	1710 cm^{-1}, halkadaki NH gerilimi
1519 cm^{-1}, C=N triazin	1532 cm^{-1}, C=N triazin
1112 cm^{-1}, aromatik CH	1120 cm^{-1}, aromatik CH
1034 cm^{-1}, CH_2-O	1026 cm^{-1}, CH_2-O

FTIR spektrumlarına ait sonuçlardan HDAO-Tr molekülünün ITO yüzeyine transferinin başarıyla gerçekleştiği görülmektedir.

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

7.1. Sonuçlar

Bu çalışmada ince film üretme metotlarından biri olan LB metodu kullanılarak nano boyutta ince film sentezlenmiştir. HDAO-Tr bileşiği LB filminde ilk defa kullanılmış ve ticari olarak temin edilmemiş, bu çalışma için sentezlenmiştir. Sensör ve optik çalışmalarının oldukça popüler olduğu günümüzde ince filmler bu alanlarda özellikle tercih edilmektedir. Bunun nedeni bu filmlerin nano mertebesinde ince olmasına rağmen kullanılan organik maddeye bağlı olarak çok geniş bir alanda etkili olmasındandır. Bu amaçla çalışmada sentezlenen ince film çok detaylı karakterizasyon basamaklarına tabi tutulmuştur.

Çalışmanın detaylarına bakıldığında;

- Çalışmada inert olan ITO yüzeyi temizlenerek RCA çözeltisi ile aktif hale getirilmiştir.
- Yüzey modifikasyonundan önce yüzey basıncının belirlenmesi için HDAO-Tr bileşiğine ait Π-A izoterm eğrisi alınmıştır.
- Π-A izoterm eğrisi ile belirlenmiş olan basınç kullanılarak HDAO-Tr bileşiğinin ITO yüzeyinde farklı katmanlarda LB filmleri sentezlenmiştir.
- Hazırlanan LB filmlerinin karakterizasyonu AFM, ATR- FTIR, yüzey temas açısı ve elipsometri cihazları ile yapılmış ve birbiri ile uyumlu sonuçlar elde edilmiştir.

Sonuç olarak hazırlanan yüzeylerin sağlam ve düzgün yapıda yüzeyler olduğu tespit edilmiştir.

7.2. Öneriler

LB filmlerinin üretilmesinde modifikasyon için seçilen HDAO-Tr bileşiği kullanılarak tek katmanlı ve çok katmanlı ince filmlerin sağlam ve düzgün yapıda üretilebileceği bu tez çalışması sonucunda belirlenmiştir. Bundan sonra yapılabilecek çalışmalar ise aşağıdaki gibi sıralanabilir;

• HDAO-Tr bileşiğine ait Π-A izoterminde katı faz aralığındaki farklı basınç değerlerinde LB film üretimi gerçekleştirilerek film kalitesinin yüzey basıncı ile ilişkisi araştırılabilir.

• HDAO-Tr bileşiği ile sentezlenen LB filmleri farklı metal çözeltileri ile muamele edilerek hangi metale karşı daha duyarlı olduğu tespit edilebilir. Böylece HDAO-Tr molekülü ile LB metal sensörü üretilebilir. Bunun yanında sentezlenen LB filmi çalışma elektrodu olarak voltametrik çalışmalarda kullanılabilir.

• Farklı bileşikler kullanılarak farklı özelliklere sahip LB filmleri sentezlenip biyolojik sensör veya gaz sensörü hazırlanabilir.

KAYNAKLAR

Açıkbaş, Y., 2006, 1,3-Bis-(4-İmino-3-Hidroksi-Benzoikasit) Indan Maddesinin Langmuir-Blodgett İnce Film Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Balıkesir.

Adamson A.W. and Gast A.P.,1997, Physical chemistry of surface, A wıley – ınterscıene publıcatıon, *John Wiley & Sons, Inc*, Newyork.

Albrecht, O., 1983, The construction of a microprocessor-controlled film balance for precision measurement of ısotherms and ısobars, *Thin Solid Films*, 99, 227–234.

Alessio, P., Ferreira, D.M., Job, A.E., Aroca, R.F., Riul, A., Constantino, C.J.L.,Gonzlez, E.R.P., 2008, Fabrication, structural characterization, and applications of langmuir and langmuir blodgett films of a poly(azo)urethane, *Langmuir*, 24(9), 4729-4737.

Ashwell, G.J.,1992, Molecular Electronics*, John Wiley & Sons Inc*., New York.

Berno, B., 1996, The preparation , characterization and application of thin film devices, Dr. Tezi

Blount, H.N., Janzen, E.G., 1980, Spin trapping with covalently immobilized α-Phenyl-N[(1-Hydroxy-2-methyl)-2propyl] nitrone *J. Phys. Chem*, 84 (5), 557-558.

Cai, Y., Wu, W., Wang H.; Miyake J., Qian D., 2011, Monolayers and Langmuir–Blodgett films of luminescent 1,3,5-triazine derivatives containing naphthalene or anthracene chromophores, *Surface Science*, 605, 321–327.

Ceyhan T., Altındal A., Özkaya A., Erbil M. K., Bekaroğlu Ö., 2007, Electrical and gas sensing properties of a novel tert-butylcalix[4]arene bridged bis double-decker lutetium(III) phthalocyanine, *Polyhedron*, 26, 73–84.

Civan, M., 2007, Bazı organik moleküller ile üretilen Langmuir-Blodgett filmlerin moleküler yapılarının fourier transform kırmızı-altı spektrometresi kullanılarak incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Hacettepe Üniversitesi*, Ankara.

Çiftçi, A., 2009, Diazonyum Tuzu İndirgemesi İle Hazırlanan Yüzeylerin Elipsometrik Ve Elektrokimyasal Metotlarla İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.

Çörekçi, S., 2008, Grup III-V bileşik yarıiletkenlerde AFM yüzey karakterizasyonu Doktora Tezi,, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.

Dluhy, R. A., Stephens, S. M., Widayati, S., Williams, A. D., 1995, Vibrational spectroscopy of biophysical monolayers, Applications of IR and raman spectroscopy to biomembrane model systems at interfaces, *Spectrochim. Acta, Part A*, 51A, 8, 1413–1447.

Edward, N.V., Jarrendahl, K., Aspnes, D.E., Robbie, K., Powell, G.D., Cobet, C., Eser, N., Richter, W., Madsen, L.D., 2000, Real-time assessment of selected surface preparation regimens for 4H–SiC surfaces using spectroscopic ellipsometry, *Surface Science*, 464, 703–707.

Ekinci, D., Pak, F., Yeşildağ, A., 2008, W-floren ve 2-aminofloren sonlu 4-tiyokresolun kendi kendine biriken tek tabakalarının anodik elektropolimerizasyon ile polimerleştirilmesi ve fiziksel özelliklerinin araştırılması, *Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu Mühendislik Araştırma Grubu 105M055, Erzurum,* 1-80.

Erdik E. ve Sarıkaya Y., 2004, Temel üniversite kimyası, *Gazi Kitabevi,* Ankara.

Evyapan, M., 2005, Organik Gaz Sensör Maddelerinin Langmuir-Blodgett İnce Film Tekniği İle İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Balıkesir.

Flink, S., Veggel, F.C.J.M., Reinhoudt, D. N., 2001, Functionalization os selfassembled monolayers on glass and oxidized silicon wafers by surface reactions, *J of Physical Organic Chemistry*, 14, 407-415.

Giles C. H. and Forrester S. D., 1971, The origins of the surface film balance: Studies in the early history of surface chemistry, *Chemistry and Industry*, part 3, 43-53.

Gübbük, H. İ., 2006, Tek moleküllü tabakaların fonksiyonelleştirilmesi ve uygulamaları, Doktora Tezi*, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya.

Hassan, A.K., Nabok A.V., Ray A.K., Lucke A., Smith K., Stirling C.J.M., Davis F., 1999, Thin films of calix-4-resorcinarene deposited by spin coating and Langmuir–Blodgett techniques: determination of film parameters by surface plasmon resonance, *Materials Science and Engineering* C 8-9, 251-255.

He, X. P., Xu, X., Zhang, H. L., Chen, G. R., Xu, S., Liu, H., 2011, Disclosing the distinct interfacial behaviors of structurally and configurationally diverse triazologlycolipids, *Carbohydrate Research* 346, 1320-1326.

Huo, Q., Dziri, L., Desbat, B., Russell, K.C., Leblanc, R.M., 1999, Polarization-modulated ınfrared reflection absorption spectroscopic studies of a hydrogen-bonding network at the air-water ınterface, *J. Phys. Chem. B,* 103, 2929-2934.

Jiao T., and Liu M., 2005, Supramolecular assemblies and molecular recognition of amphiphilic schiff bases with barbituric acid in organized molecular films, *J. Phys. Chem. B*, , 109 (7), 2532-2539

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.

Kim, J., Jaung, J. Y., Ahn, H., 2008, Tetrapyrazinoindoloporphyrazine Langmuir-Blodgett films, *Macromolecular Research*, Vol. 16, No. 4, 367–372.

Kucuk, A. C., Matsui, J., Miyashita, T., 2011, Langmuir–Blodgett films composed of amphiphilic double-decker shaped polyhedral oligomeric silsesquioxanes, *Journal of Colloid and Interface Science* ,355,106–114.

Koç, Z., 2006, Tripodal schiff bazlı ligandların sentezi ve metal komplekslerinin incelenmesi, Doktora Tezi*, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya.

Kong, D.S., Wan, L.J., Han, M.J., Pan, G.B., Lei, S.B., Bai, C.L., Chen, S.H., 2002, Self-assembled monolayer of a Schiff base on Au(111) surface: electrochemistry and electrochemical STM study, *Electrochimica Acta* 48 (4), 303-309.F

Li, L. S., Da, S. L., Feng, Y. Q., Liu, M., 2004, Preparation and characterization of a ptert- butyl-calix[6]-1,4-benzocrown-4-bonded silica gel stationary phase for liquid chromatography, *Journal of Chromatography A*, 1040, 53-61.

Malmstrom, B.G., 1993, Vectorial chemistry in bioenergetics: cytochrome c oxidase as a redox-linked proton pump, *Acc. Chem. Res.*, 26 (6), 332-338.

Markovich, I., Mandler, D., 2001, Preparation and characterization of octadecylsilane monolayers on indium-tin oxide (ITO) surfaces, *J. Of Electroanalytical Chem.*, 500, 453-460.

Matharu, Z., Arya, S.K., Singh, S.P., Gupta, V., Malhotra, B.D, 2009, Langmuir–Blodgett film based on MEH-PPV for cholesterol biosensor, *Analytica Chimica Acta*, 634, 243–249

Mu, B., Li, T., Li, C., Liu P., Shang, W., Wu, Y., 2009, Langmuir–Blodgett films of cyclopalladated ferrocenylimine: preparation, characterization, and application in Suzuki coupling reaction, *Tetrahedron*, 65, 2599–2604.

Mumby, S. J., Rabolt, J. F., Swalen, J. D., 1985, Structural characterization of polymer monolayer on a solid surface, *Thin Solid Films*, 133, 161-164.

Murray, R. W., 1992, *Molecular Design of Electrode Surfaces,* Ed., J. Wiley: New York, 1.

Navathe, C. P., Dashora, B. L., Jaıswal, A., Thakur, D. S., Roy, U. N., Kukreja, L. M., 2001, An indigenously developed electronic control system for Langmuir–Blodgett film deposition set-up, *Sadhana*, Vol. 26, Part 3, 213–225.

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.

Ohta, K., Higashi, R., Ikejima, M., Yamamoto, I., Kobayashi, N., 1998, *J.Mater. Chem.*, 8, 1979.

Özbek, Z., 2007, Kalikseren maddelerinin ince film ve elektrik özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Balıkesir.

Paso K., Helberg R. M. L., Raaen S., Sjöblom J., 2008, Hydrophobic monolayer preparation by Langmuir–Blodgett and chemical adsorption techniques, *Journal of Colloid and Interface Science*, 325, 228–235.

Petrov J. G. and Petrov P. G., 1998, Molecular Hydrodynamic Description of Langmuir-Blodgett Deposition, *Langmuir*, *14,* 2490-2496.

Petty, M. C. 1996. Langmuir-Blodgett Films An Introduction. *Cambridge University Pres*, Cambridge.

Pockels, A., 1891, Surface tension, *Nature*, 43, 473.

Richardson, T., Roberts, G. G., Polywka, M. E. C. and Davies, S. G. 1988. Preparition and characterization of organottranstion metal Langmuir-Blodgett films. *Thin Solid Films*, 160, 231-239.

Riviere, J. C., Mihra, S., Eds. Marcel Dekker, 1998, Handbook of surface and ınterface analysis; New York.

Roberts, G. G., 1985, An applied science perspective of Langmuir-Blodgett films, *Adv. Phys*., 34, 4, 475-512.

Roberts, G., 1990, Langmuir-Blodgett Films, *Plenum Press*, New York.

Roy, S., Maiti, K., Moulik, S. P., Ghosh R., 2011, Synthesis of C14- and C16-carbon chain containing mannitol diester and diether based non-ionic amphiphiles and studies of their Langmuir monolayer films at the air/water interface, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 377, 349–355.

Sarı, H., 2005, Langmuir-Blodgett (LB) filmler için elektrot fabrikasyonu ve bu türden yarıiletken filmlerin elektriksel ölçümleri, *Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri, 2003-07-45-016*, Ankara.

Schwartz, D. K., 1997, Langmuir-Blodgett film structure, Surface Science Reports, 27, 241-334.

Shaw, D. J. 1980, Introduction to Colloid and Surface Chemistry, *Butterworth and Co*, London.

Shimizu, F., M., Giacometti, J. A., Luboch, E., Biernat, J. F., Ferreira, M., 2009, Preparation and characterization of Langmuir–Blodgett films of 16-membered azobenzocrown ether with naphthalene residue, Synthetic Metals 159, 2378–2380.

Taner T., 2006, Katyonik alkiltrimetilamonyum bromür surfaktantlar ile C.I. reactive orange 16 etkilesimi, Yüksek Lisans Tezi, *Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Edirne.

Tompkins, H. G., Irene, E. A., 2005, Handbook of ellipsometry. *Springer Science & Business*, 870.

Tredgold, R. H., 1994, Order in Thin Organic Films*, Cambridge University Press*: Cambridge.

Tsai P., Yang Y., and Lee Y., 2006, Fabrication of Hydrophobic Surfaces by Coupling of Langmuir−Blodgett Deposition and a Self-Assembled Monolayer, *Langmuir*, 22 (13), 5660-5665.

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-lineer optics, *J. Phys. D: Appl.*, 22.

Ulman, A., 1989, Ultrathin organic films: from Langmuir-Blodgett to self-assembly, *J. of Mat. Ed.*, 11, 3, 205-280.

Ulman, A., 1991, An Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly; *Academic Press,* New York.

Ulman, A., 1991, An Introduction to Ultrathin Organic Films, *Academic Press,* Boston.

Ulman, A., 1996, Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers, *Chem. Rev.,* 96(4), 1533-1554.

Uzunoğlu, T., 2008, II-VI Yarıiletken nanoparçacık içeren organik Langmuır Blodgett ince filmlerin özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.

Vidawati, S., Sitterberg, J., Bakowsky, U.,Rothe, U., 2010, AFM and ellipsometric studies on LB films of natural asymmetric and symmetric bolaamphiphilic archaebacterial tetraether lipids on silicon wafers, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 78, 303 – 309.

Wang Y., Chen Y., Li R., Wang S., Su W., Ma P., Wasielewski M. R., Li X., Jiang J., 2007, Amphiphilic perylenetretracarboxyl diimide dimer and Its application in field effect transistor, *Langmuir*, 23, 5836 – 5842.

Wilhelmy, L., 1863, Uber die abhanigkeit der capillarritats-contanten des alkols von substanz und gestalt des benetzten festen korpers, *Ann. Physc. Lpz.*, 119, 177 – 217.

Wolkert, W.A., HoVman, T.J., 1999, *Chem. Rev*., 99, 2269p.

Yang, B.,Peng, R., Jin, B., Chu, S., 2011, Preparation and characterization of Langmuir–Blodgett films of endohedral metallofullerene Gd@C82, *Synthetic Metals*, 161, 770–774.

Zaitsev, S. Y., Zarudnaya, E. N., Zaitseva, I. S., Tsarkova, M. S., Lobovab, N.A., Vedernikov, A. I., Gromov, S. P., 2011, Thin films with immobilized bis-crown ether dye, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 383,120–124

EKLER

EK-1

6th Nanoscience and Nanotechnology Conference,
İzmir, 2010

Langmuir–Blodgett Films of Tripodal-oxy-Schiff Base

lkay Hilal Gübbük[1]*, Ziya Erdem Koç[1], Leyla Gürfidan[1], Ozlem Oğuzhan[1], Mustafa Ersöz[1]
Selcuk University Department of Chemistry Campus 42075 Konya Turkey,

Abstract-In this study, self-assembled monolayers (SAMs) of Schiff base on Si wafer was obtained through a Langmuir Blodgett method between [2,4,6-tris(p-formylphenoxy)-1,3,5-triazine] (TRIPOD) and 3-amonopropyl trimethoxysilane (APTES). The surfaces parameters where analyzed by contact angle measurement sand atomic force microscopy (AFM), surface infrared spectroscopy (FTIR) etc.

EK-2

Spring Meeting 2011
Nice, France, May 9-13

Surface modification and characterization of Surfaces by Coupling of Langmuir-Blodgett Deposition and a Self-Assembled Monolayer

Ilkay Hilal GUBBUK, Özlem Oguzhan, Sümeyra Buyukcelebi, Ziya Erdem KOC
Selcuk University Department of Chemistry Campus 42031 Konya/TURKEY
e-mail: ihilalg@gmail.com

A novel method coupling the Langmuir-Blodgett (LB) deposition of triazine derivative molecules and the formation of a self assembled monolayer (SAM) of 2,4-bis(hexadecylamino)-6-(o-oxyaniline)-1,3,5-triazine alkylsilane is proposed for fabricating hydrophobic surfaces. Self-assembled monolayers (SAMs) formed on solid substrates by spontaneous assembly of amphiphilic molecules from dilute solutions are often considered as solid state analogues to LB films prepared on a liquid subphase and transferred to a solid support. The LB technique is frequently used to make monolayers of particles at air/water or air/oil interfaces [1]. In this work, a novel method for fabricating hydrophobic surfaces is proposed by formation of a SAM of alkylsilane on the surface of the particulate films and coupling the LB deposition of triazine compounds on a glass substrate.

Triazine compound Langmuir films (from chloroform solution) were transferred onto ITO substrates at a constant surface pressure at 55 mN/m and using a Z-type deposition.

References

1. P.S. Tsai, Y.M. Yang, Y.L. Lee, *Langmuir* **2006,** *22,* 5660-5665.
2. D.K. Schwartz, Surface Science Reports 27 (1997) 241-334.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı	**:**	Özlem OĞUZHAN
Uyruğu	**:**	T.C
Doğum Yeri ve Tarihi	**:**	Konya/ 09.10.1985
Telefon	**:**	05388795785
Faks	**:**	
e-mail	**:**	ozlem.ooguzhan@gmail.com

EĞİTİM

Derece		**Adı, İlçe, İl**	**Bitirme Yılı**
Lise	:	Konya Lisesi, Meram, Konya	2003
Üniversite	:	Selçuk üniversitesi, Selçuklu, Konya	2008
Yüksek Lisans	:	Selçuk üniversitesi, Selçuklu, Konya	-
Doktora	:		

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	**Kurum**	**Görevi**
2008-2009	Akkanat Holding Beyteks A.Ş.	Kimyager
2010-2011	MEB	Öğretmen

UZMANLIK ALANI

YABANCI DİLLER

BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

YAYINLAR