



T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FARKLI UZUNLUKTA ALKİL ZİNCİRİ BULUNDURAN İNORGANİK LİGANDLARIN LANGMUİR BLODGETT İNCE FİLMLERİNİN HAZIRLANMASI VE UYGULAMALARI

Leyla GÜRFİDAN

YÜKSEK LİSANS

Kimya Anabilim Dalını

Ocak-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.

Leyla GÜRFİDAN

Haziran 2011

ÖZET

YÜKSEK LİSANS

FARKLI UZUNLUKTA ALKİL ZİNCİRİ BULUNDURAN İNORGANİK LİGANDLARIN LANGMUIR-BLODGETT İNCE FİLMLERİNİN HAZIRLANMASI ve UYGULAMALARI

Leyla GÜRFİDAN

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. İlkay Hilal GÜBBÜK

2011, 71 Sayfa

Jüri
Yrd. Doç. Dr. İlkay Hilal GÜBBÜK
Prof. Dr. Salih YILDIZ
Doç. Dr. Mahmut KUŞ

Kalınlığı kontrol edilebilen ince filmlerde moleküler yönlenme ve yerleşme prosesine izin veren Langmuir Blodgett (LB) tekniği elektronik, magnetik ve iletkenlik işlemleri için oldukça elverişli bir yöntemdir. LB tekniği kullanılarak katı destek maddesi üzerine su yüzeyinden tekli tabaka transferi mümkündür ve iyi-yönelmiş ince filmler hazırlanabilir. LB filmleri su-hava ara yüzeyinde oluşurlar ve yüzey basıncına karşı molekül başına düşen moleküler alan eğrisi olan (π-A) izotermi ile karakterize edilirler. Hava-su arayüzeyinde ili proses gerçekleşir, hava-su ara yüzeyinde koordinasyon ligandlarının LB filmlerinin oluşumu ve alt fazdaki metal iyonlarının yeniden koordinasyonunun ara yüzeyde oluşması. Bu çalışmada triazin türevi bileşiklerin (DIOXHDA ve DIHAPA) LB filmlerinin hava-su ara yüzeyinde oluşması ve silikon wafer katı destek yüzeyi üzerine filmin depoziyonu gerçekleştirilmiştir. DIOXHDA (2,4-bis(o-oksianilin)-6-(hekzadesilamino)-1,3,5-triazin) ve DIHAPA (2,4-bis(o-hidroksiamino)-6-(fenilamino)-1,3,5-triazin) filminin yüzey yapısı atomik kuvvet mikroskobu (AFM), yüzey temas açısı ölçümü, infrared spektroskopisi (FTIR) yöntemleri kullanılarak araştırılmıştır. Sonuç olarak bu çalışmada triazin türevine ait LB filmlerinin hazırlanması ve karakterizasyonu yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Arayüzey, İnce film, İzoterm, Karakterizasyon, Langmuir-Blodgett filmi.

ABSTRACT

MS

PREPARATION and APPLICATION of LANGMUIR-BLODGETT THIN FILMS of INORGANIC LIGANDS with VARIOUS ALKYL CHAINS

Leyla GÜRFİDAN

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, 71 Pages

Jury
Asst. Prof. Dr. İlkay Hilal GÜBBÜK
Prof. Dr. Salih YILDIZ
Doç. Dr. Mahmut KUŞ

The Langmuir-Blodgett (LB) technique, which allows the orientation and placement of molecules in thin films of controlled thickness, has been used as a possible tool to electronic, magnetic and conducting properties. By means of the LB technique it is possible to transfer the monolayer from the water surface onto a solid substrate, and a well-oriented monomolecular film is formed. Langmuir films were formed at the air-water interface and were characterized by surface pressure vs mean molecular area per molecule unit (π-A) isotherms. Two processes occurring at the air-water interface dominate the mechanism of formation of these LB films, the instability of the coordination ligands at the air-water interface, with liberation of metal ions into the subphase and recoordination of metal ions in the subphase occurs at the interface.

We present results concerning the formation of LB films of a triazine derivative compound (DIOXHDA and DIHAPA) at the air-water interface, and their structure as LB films when deposited on silicon wafer substrates. Surface morphology of the DIOXHDA (2,4-bis(o-oxyaniline)-6-(hexadecylamino)-1,3,5-triazine) and DIHAPA (2,4-bis(o-hydroxyamino)-6-(phenylamino)-1,3,5-triazine) deposited films was examined with atomic force microscopy (AFM), contact angle measurement, infrared spectroscopy (FTIR). Finally, in this study we present a study of the conditions of preparation and characterization of LB films of triazine derivatives.

Keywords: Characterization, isotherm, interface, Langmuir-Blodgett film, thin film.

ÖNSÖZ

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

Yüksek lisans eğitimim süresince gerek yurt içi gerek yurt dışı kongrelere de katılma imkânı sağlayan ve maddi olarak ta destekleyen Saygıdeğer hocam ve danışmanım Yrd. Doç. Dr. İlkay Hilal GÜBBÜK' e, benim projede çalışarak gelişmeme yardımcı olan saygıdeğer hocam Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ' e ve Doç. Dr. Mahmut KUŞ' a sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım süresince ettikleri maddî ve manevî yardımlarının yanı sıra her türlü sorularıma cevap bulabilmeme yardımcı olan Arş. Gör. Mustafa ÖZMEN olmak üzere, Arş. Gör. Esra MALTAŞ 'a, Yüksek Lisans Öğrencisi arkadaşlarım Özlem OĞUZHAN ve Elif KAYMAK 'a ve Betül ERTEKİN' e Keziban CAN' a ayrı ayrı saygı ve şükranlarımı sunarım.

Tezimde kullandığım organik molekülleri temin eden Yrd. Doç. Dr. Ziya Erdem KOÇ' a hocama sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Tezimin her aşamasında ve yaptığımız çalışmalarda yardımcı olan tüm herkese ve öğrenim hayatım boyunca emeği geçen tüm hocalarıma teşekkür ederim.

Ayrıca, tez çalışmalarım süresince manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen, bana güvendiklerini her zaman hissettiğim ve her zaman yanımda olduklarını bildiğim anneme, babama ve kardeşlerime sonsuz teşekkür ederim.

Leyla GÜRFİDAN

KONYA-2011

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **ix**

1. GİRİŞ **1**

1.1. İnce Film Hazırlama Teknikleri 2
1.1.1. Langmuir-Blodgett tekniği 2
1.2. Langmuir - Blodgett (LB) Filmleri 3
1.3. Langmuir – Blodgett Tekniğinin Tarihçesi 3
1.4. LB Film Hazırlama Tekniği 4
1.5. LB Filmleri ve Yüzey Gerilimi 5
1.6. LB Cihazının Bölümleri 7
1.6.1. LB tekneler 7
1.6.2. LB filmler için yüzey dengesi- Wilhemly plakası 8
1.7. LB Film Üretimi 10
1.7.1. Temizlik ve tek tabaka oluşturan molekülün yayılma aşaması 10
1.7.2. Tek tabakanın sıkıştırılması ve basınç – alan izotermleri 11
1.7.3. Alan – zaman, basınç – zaman eğrileri 14
1.8. LB Film Biriktirme 16
1.9. Hidrofilik ve Hidrofobik Yüzeylerde LB Film Oluşumu 17
1.10. LB Film Oluşturma Türleri 18

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI **22**

3. MATERYAL VE METOT **33**

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler 33
3.2. Kullanılan Alet ve Cihazlar 33
3.2.1. Langmuir-Blodgett (LB) Cihazı 33
3.2.2. Yüzey Temas Açısı Ölçme cihazı (Contact Angle) 34
3.2.3. Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM) 34
3.2.4. Yüzey Infrared Spektroskopisi (FTIR) 35
3.2.5. Ultra saf su Cihazı 35

4. DENEYSEL KISIM **36**

4.1. LB Film Yüzeyinin Fonksiyonlandırılması 36
4.2. 2,4-bis(o-oksianilin)-6-(hekzadesilamino)-1,3,5-triazin [DIOXHDA] ve 2,4-bis(o-hidroksiamino)-6-(fenilamino)-1,3,5-triazin [DIHAPA] 36
4.3. LB teknesinin ve kaplanacak yüzeyin temizliği 37
4.4. DIOXHDA' nın (π-A) İzoterm Eğrisi 38

4.6. DIHAPA' nın π-A İzoterm Eğrisi 40
4.7. DIHAPA' nın LB Film Hazırlaması 42

5. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA 43

5.1. LB Tek Tabakalarının Karakterizasyonu 43
5.1.1. ATR-FTIR spektrometresi ile yüzey karakterizasyonu 43
5.1.2. Yüzey Temas Açısı Ölçme cihazı (Contact Angle) ile yüzey karakterizasyon 46
5.1.3. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ile karakterizasyonu 49

6. DEMİR METALİ İLE SORPSİYON ÇALIŞMASI 53

6.1. Demir(II) çözeltisinin hazırlanması 53
6.2. Fe^{+2} sorpsiyonu 53

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 54

8. KAYNAKLAR 55

EKLER 60

ÖZGEÇMİŞ 62

SİMGELER VE KISALTMALAR

A_0 **:** Bir Molekül Başına Düşen Alan Değeri

AFM : Atomik Kuvvet Mikroskobu

CA : Yüzey Temas Açısı Ölçüm Cihazı(Contact Angle)

DIOXHDA : 2,4-bis(o-oksianilin)-6-(hekzadesilamino)-1,3,5-triazin

DIHAPA : 2,4-bis(o-hidroksiamino)-6-(fenilamino)-1,3,5-triazin

FTIR **:** Fourier Transform Kırmızı-altı Spektroskopisi

LB **:** Langmuir-Blodgett

LC **:** Yoğunlaşmış Sıvı Faz

LE **:** Genleşmiş Sıvı Faz

PTFE **:** Politetrafloroetilen

RCA1 **:** %25 NH_3, %30 H_2O_2 ve H_2O (1:1:5)

RCA2 **:** %30 H_2O_2, %37 HCl ve H_2O (1:1:5)

SEM **:** Taramalı Elektron Mikroskobu

TR **:** Transfer Oranı

π_C **:** Çökme Basıncı

π **:** Hedef Basınç

1. GİRİŞ

Son yıllarda nanoteknolojinin önemi gittikçe artmakta ve bu konuya tüm dünya devletleri büyük önem vermektedir.

1959'da Amerikalı Fizikçi Richard Feynman, "aşağıda çok yer var" adlı konuşmasında nanoteknolojiden bahsetmiş ve bu tarih nanoteknolojinin başlangıcı olarak ifade etmiştir. Ancak bu tarihte nanoteknoloji terimi henüz kullanılmamış ve daha sonra Japon bilim adamı Norio Taniguchi tarafından ilk kez bu terim dile getirilmiştir.

Mikro metre veya nanometre mertebesinde belirli yapıların katı destek yüzey üzerine biriktirilmesi konusu, özellikle mikroçip endüstrisi, fotonik elementler konusu, sensörler ve elektronik cihazlar alanlarında kullanılmaktadır (Çapan, 2005; Francis, 2006; Wanatabe ve ark., 2008).

Molekülleri biriktirme teknikleri kullanılarak sınırsız denebilecek kadar ince yani nanometre mertebesinde (1-100 nm) moleküler yapıya sahip ince filmler oluşturulabilmektedir. Organik moleküllerle fonksiyonlandırılmış ince filmlerin hazırlanmasında farklı metotlar kullanılmaktadır. Bu metotlar ile katı bir yüzey üzerine organik ince filmler biriktirilmektedir. Bu amaçla ısıl buharlaştırma (PVD, Physical vapor deposition), elektron demetiyle buharlaştırma (moleculer beam epitaxy), püskürtme (spray deposition), kendiliğinden toplanma (self-assembly-SA) ve Langmuir-Blodgett (LB) tekniği gibi birçok değişik yöntem kullanılmaktadır (Tsai ve ark., 2006).

Çoklu veya tekli tabakalardan oluşabilen LB ve self-assembly filmleri gerek geçtiğimiz yüzyılda gerekse içinde bulunduğumuz yüzyılda yoğun bir biçimde araştırma konusu olmaya devam etmektedir. Son yıllarda ise organik ince filmlerin, özellikle elektronik ve optik özellikleri dikkate değer bir biçimde önem kazanmış bulunmaktadır (Roberts, 1990). LB tekniği ile hazırlanmış LB filmler, sadece temel bilim araştırmaları için önem teşkil etmeyip, pratik uygulama alanlarında da kullanılmaktadır. LB filmlere dayalı lineer olmayan optik, piezoelektrik, piroelektrik malzemeler ve biyolojik sensörler bunlar için önemli örneklerdendir (Ulman, 1991). Bir çeşit anorganik kimyasal bileşik sınıfı olan oksimler ve onların metal kompleksleri, zengin fizikokimyasal özellikleri ve reaksiyon eğilimleri sayesinde, ilaç sanayisi (Melson ve ark., 1979; Jurisson ve ark., 1999), biyoorganik sistemler (Wolkert ve ark., 1999; Ohta ve ark., 1979), katalizör işlemleri (Mitchell, 1979; Malmstrom, 1993), elektro optiksel

ve elektrokimyasal reaksiyonların uygulamaları gibi alanlarda kullanılmaktadır (Wang ve ark., 2007; Ceyhan, 2007).

1.1. İnce Film Hazırlama Teknikleri

İnce film hazırlama üzerine oldukça farklı teknikler uygulanmış ve bu konuda çalışmalar yaygın bir şekilde devam etmektedir. İlk ince film hazırlama işlemi, 1857 yılında Faraday tarafından başlatılmıştır. Aşırı akım yoğunluğu uygulamak sureti ile metal film depozisyonu gerçekleştirilmiştir. Bu uygulanan teknik ince film oluşturma çalışmalarında bir başlangıç olmuştur.

Günümüzde, ince film hazırlama teknikleri için hem bilimsel hem de mühendislik uygulamalarında ve endüstride çok sayıda proses bulunmaktadır. Filmin istenilen yapıda ve bileşimde olması için tercih edilen teknik tamamen kullanılan materyallere bağlıdır.

Teknikler;

- Termal buharlaştırma tekniği (PVD, Physical vapor deposition)
- Manyetik alan yayma tekniği
- Kendiliğinden toplanma, (Self-assembly)
- Püskürtme (Spray deposition)
- Langmuir-Blodgett

Farklı ince film hazırlama teknikleri bulunmakla beraber bu çalışmada LB tekniği detaylı olarak incelenecektir.

1.1.1. Langmuir-Blodgett tekniği

Termal buharlaştırma ve manyetik alan yayma teknikleri uygulanarak hazırlanan filmlerde, film kalınlığı 4 nm'nin üzerinde ve homojen olmayan yapıda oluşturulabilmektedir. 1932 yılında kimya alanında Nobel ödülünü kazanmış olan Irving Langmuir su-hava yüzeyinde moleküler filmler hazırlamak için proses önermiş ve su-hava yüzeyinde amfilik moleküllerin tekli tabakalarını oluşturmak sureti ile bu alanda kapsamlı bir çalışma gerçekleştirmiştir. Katı yüzey üzerine uzun karboksilik asit zincirinin çok tabakalı depozisyonu üzerine ilk çalışma Blodgett tarafından gerçekleştirilmiştir. Yönlenmiş monomoleküler filmleri hazırlamak için Langmuir

modeli uygundur ancak, katı yüzeye sıvı fazdan molekül transferini ilk kez gerçekleştiren Blodgett modeli ile Langmuir-Blodgett filmleri oluşturulmuştur. Langmuir-Blodgett (LB) düzenli moleküler yapıları oluşturmak amacı ile geliştirilmiş, pratik ve oldukça geniş uygulama alanına sahip ilk tekniktir. Bu işlem basit bir uygulamadan ibaret olup, su yüzeyine bir şırınga yardımı ile yayılmış olan organik çözeltiye ITO veya cam gibi düzgün yüzeyli bir maddenin 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 üniform kalınlıktadır ve birkaç nanometreden (nm) mikrometreye (μm) kadar kalınlıkta olabilmektedir (Gübbük, 2006, Tredgold, 1987).

1.2. Langmuir - Blodgett (LB) Filmleri

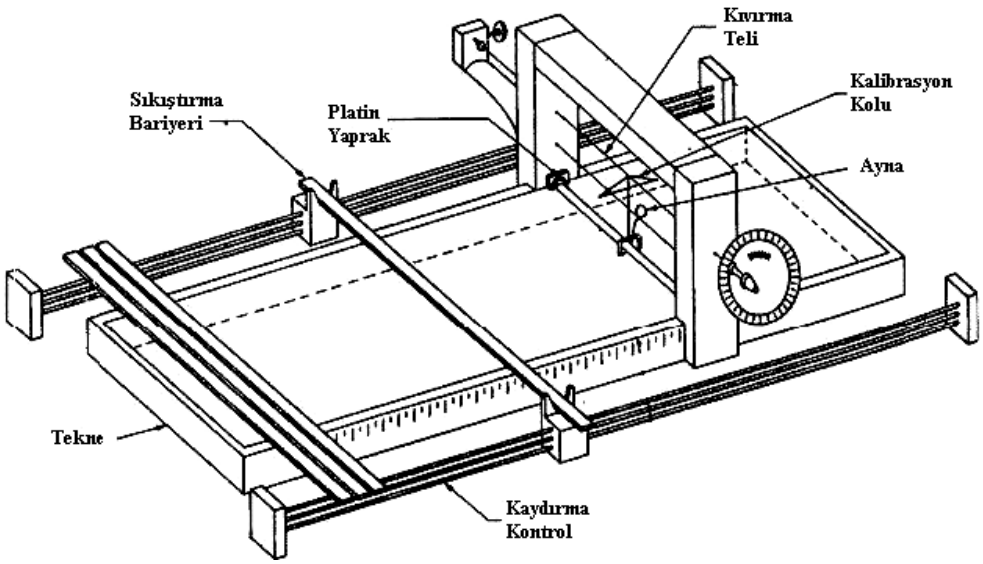
Yüzey tabakalarının bileşimi, çözelti yüzeylerinden ince kesitler alarak ve onların bileşimini analiz ederek bulunabilir. Yüzey filmlerinin fiziksel özellikleri de incelenmiştir. Yüzey aktif maddeler tarafından oluşturulanlara benzeyen tek molekül kalınlığa sahip yüzey filmlerine tek tabaka adı verilir.

Bu tek tabakaların bir katı destek yüzeye aktarılmış haline, bunları incelemek için teknikler geliştirmiş olan Irwing Langmuir ve Katherine Blodgett'e atfen Langmuir-Blodgett filmi adı verilir (Schwartz, 1997).

1.3. Langmuir – Blodgett Tekniğinin Tarihçesi

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

Su yüzeyindeki moleküllerle ilgili bilimsel çalışmalar ilk kez Agnes Pockel tarafından evinin mutfağında yaptığı deneylerle başlamıştır. Irving Langmuir, su yüzeyindeki moleküllerin davranışlarını Langmuir teknesi ile incelemiştir. Birlikte çalıştığı Katherine Blodgett'in yardımıyla su yüzeyindeki yağ asit molekülünü katı bir yüzeye transfer etmeyi başarmışlardır. Daha sonraki çalışmalarında tek tabakaların katı yüzeye transfer işlemini geliştirerek çok katlı ince filmleri üretmişlerdir.



Şekil 1.1. Tek Tabakanın Su Üzerindeki Davranışını İncelemek İçin Kullanılan İlk LB Film Teknelerinden Birinin Şematik Çizimi
[http://idol.union.edu/malekis/ESC24/KoskywebModules/cp_lang.htm]

LB ince film tekniğiyle düzenli yapıya sahip, simetrik veya simetrik olmayan ince filmlerin üretilmesi mümkündür. LB ince filmlerin üretimleri su yüzeyinde, tek tabaka ya da çok tabaka şeklinde kalınlıkları nanometre mertebesinde üretilebilmektedir. Şekil 1.1' de ilk kullanılan LB film hazırlama düzeneği olan cihaz şematik olarak görülmektedir.

1.4. LB Film Hazırlama Tekniği

LB filmleri sıvı-sıvı ya da sıvı-gaz gibi birbirinden farklı fazların ara yüzeyinde, yüzeye aktif (surfactant) maddelerin tutulması ile oluşturulan tek tabakalardır. Langmuir-Blodgett filmler, katı bir faz üzerine dizili olarak sıkıştırılmış tek moleküllü bir tabakadan oluşmaktadır. LB tekniği iki adımda özetlenebilir. İlk adım sıvı yüzeyinde hazırlanılması planlanan LB filmlerin çözeltisine ait bir tek tabaka oluşturmasını içerir. İkinci adım ise; ara yüzey üzerinde yüzen tek tabakaları katı bir yüzey üzerine almaktır. Katı yüzey su içerisine indirilip bu tek tabakalar ile etkileştiğinde uygun koşullar sağlanmışsa, Langmuir film kendiliğinden yüzeye yönelecek ve yüzey mono-moleküler bir tek tabaka ile kaplanacaktır.

LB tekniğinde tek tabakalı film hazırlamak için kullanılan tek sıvı saf su değildir. Bazen saf su içerisine ilave olarak bazı maddeler eklenerek istenilen tek tabaka özelliklerine uygun şekilde modifiye edilebilir. Ayrıca yüksek yüzey gerilimine sahip

etilen glikol, gliserol ve civa gibi sıvılarda kullanılmaktadır. Gerekli özelliklerin sağlanabilmesi için su dışında kullanılan bu sıvılara genel olarak arafaz adı verilir (Civan, 2007).

1.5. LB Filmleri ve Yüzey Gerilimi

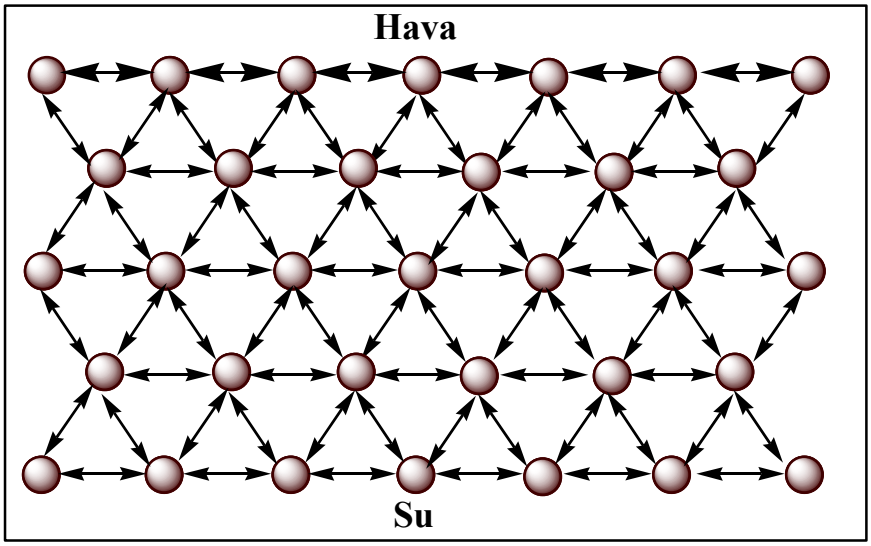
Yüzey kimyası konusu ele alınarak Langmuir–Blodgett kaplama yöntemi ve film kaplama süreci daha iyi anlaşılabilir. LB film üretilirken kullanılan maddelerin su – hava ara yüzeyindeki davranışlarını bilmek gerekir.

Bir gazla bir sıvının ya da birbirleriyle karışmayan iki sıvının temas yüzeyleri gerilmiş esnek bir zara benzer. Bu gerilim sıvının serbest yüzeyine ait ise buna yüzey gerilimi; iki sıvının sınır yüzeyine ait ise arayüzey gerilimi (yüzeylerarası gerilim) adını alır.

Yüzey gerilimi, fizikokimyada bir sıvının yüzey tabakanın esnek bir tabakaya benzer özellikler göstermesinden kaynaklanan etkiye verilen addır. Bu etki böceklerin su üzerinde yürümesine olanak verir. Bu olay kinetik teori yardımıyla açıklanır. Sıvı içerisindeki bir molekül kendini çevreleyen öteki moleküllerin etkisine uğramış olduğundan simetri nedeniyle bu kuvvetlerin bileşkesi sıfırdır. Bunun sonucu olarak molekül hiçbir kuvvetin etkisinde değildir. Ama sıvının yüzündeki bir molekül ele alınırsa, buhar fazdaki birim hacme düşen molekül sayısı, sıvı fazdakinden çok daha az olduğundan sıvı yüzeyinde denkleşmemiş kuvvet alanları bulunur ve molekül sıvının içerisine doğru çekilir ve sıvının yüzü gergin bir zar biçimini alır. Yüzey geriliminin etkisi altındaki sıvı yüzeyi, sıvının öteki kısımlarından farklı özellikler taşır.

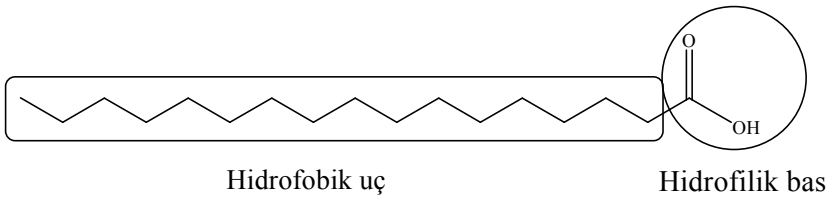
Bilimsel tanımla; *sıvı yüzeyinde birim uzunluğu gergin tutan kuvvete yüzey gerilimi* denir. Birimi *dyn/cm*'dir. Dar tüplerde gözlenen sıvı yükselme ve alçalması olan kapilarite olayının nedeni de yüzey gerilimidir.

Yüzey aktif maddeler aynı zamanda iki sıvı arasındaki yüzeylerarası gerilimi de etkiler. Yüzey aktif maddenin İngilizce karşılığı olan *surface active agent* sözcüklerinin harflerinden oluşan bir kısaltma olan surfactant *(surfaktan)* kelimesi de yüzey aktif madde yerine kullanılır. Su içersinde kendi kendine" oto-organize " olabilen yüzey aktif maddeler suyu seven (hidrofilik) ve suyu sevmeyen (hidrofobik) kısımlardan oluşur.



Şekil 1.2. Su-hava arayüzey gerilimi

Langmuir-Blodgett ince filmleri su yüzeyinde yüzen organik moleküllerin katı bir yüzeye transfer edilmesiyle elde edilir. Bu sebeple LB filmi için kullanılacak maddelerin su içerisinde çözünmemesi gerekmektedir. İçerisinde hem hidrofilik, hem de hidrofobik gruplar bulunduran moleküllere amfifilik moleküller denir ve bu tür moleküller suda çözünmezler. Hidrofilik polar grup su molekülleri ile çekici bir etkileşim içindedir. Molekülün diğer ucunu oluşturan hidrofobik grup ile su molekülleri arasında itici bir etkileşim vardır. Bu sayede moleküller su yüzeyi üzerinde yüzebilmektedirler. Hidrofilik gruplar genellikle -COOH,-OH veya $–NH_2$ gibi polar moleküllerden meydana gelir. Hidrofibik grup ise polar olmayan hidrokarbon ($-CH_2$, $-CH_3$) moleküllerinden oluşur. Amfifilik bir moleküle en yaygın örneklerden biri stearik asit'tir (Şekil 1.3) (Civan,, 2007; Evyapan, 2005).

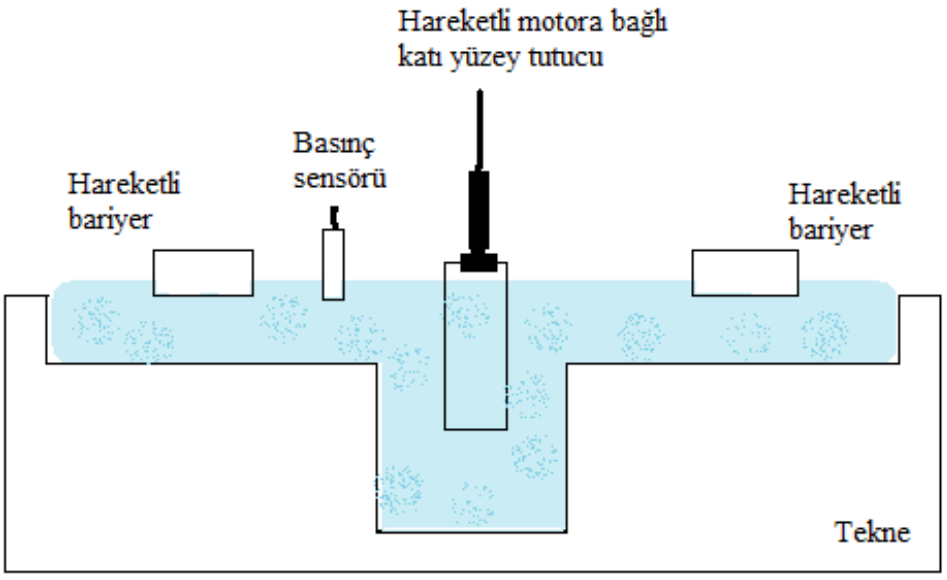


Şekil 1.3. Stearik asite ait molekül yapısı

1.6. LB Cihazının Bölümleri

1.6.1. LB tekneler

LB film hazırlama tekneleri (Troughs), yüzey aktif moleküllerin oluşturulması ve bu moleküllerin homojen bir şekilde biriktirilmesi için kullanılmaktadır. İlk kez su-hava arayüzeyinde tek tabakaları kontrol etmek için bariyerli tekneyi dizayn eden kişi Agnes Pockels'dur (Giles, 1971). Bu tasarımda, bariyerler teknenin kenar kısımlarına yerleştirilmiştir. Günümüze kadar LB film tekneleri teknolojik olarak oldukça gelişmiş ve bilgisayar kontrollü hale gelmiştir. Şekil 1.4' de temel bileşenleri verilmiş olan tekne sisteminde, sıvı yüzeyinin alanını değiştirebilecek bir bariyer mekanizması vardır. Bu bariyer sistemi ve bariyer motoru ile arayüzey üzerinde yüzen tek tabakalar sıkıştırılarak yüzey basıncı kontrol edilebilir. Ayrıca sistemde LB filmlerin kaplandığı yüzeyi hareket ettirebilecek bir dipper (daldırma) mekanizması mevcuttur. Bu mekanizmada, katı yüzeyi tutucu bir motor sayesinde aşağı ve yukarı yönlü hareket ederek tek tabakaların katı bir yüzeye alınmasını sağlar. Tekne ayrıca yüzey dengesini kontrol edecek bir basınç sensör mekanizmasına sahip olmalıdır. Wilhelmy Plakası olarak adlandırılan bu mekanizma, su yüzeyindeki tek tabakaların oluşturduğu yüzey geriliminin değişimini basınç değişimi olarak algılar ve kontrol sistemine aktarımını sağlar (Navathe ve ark., 2001).

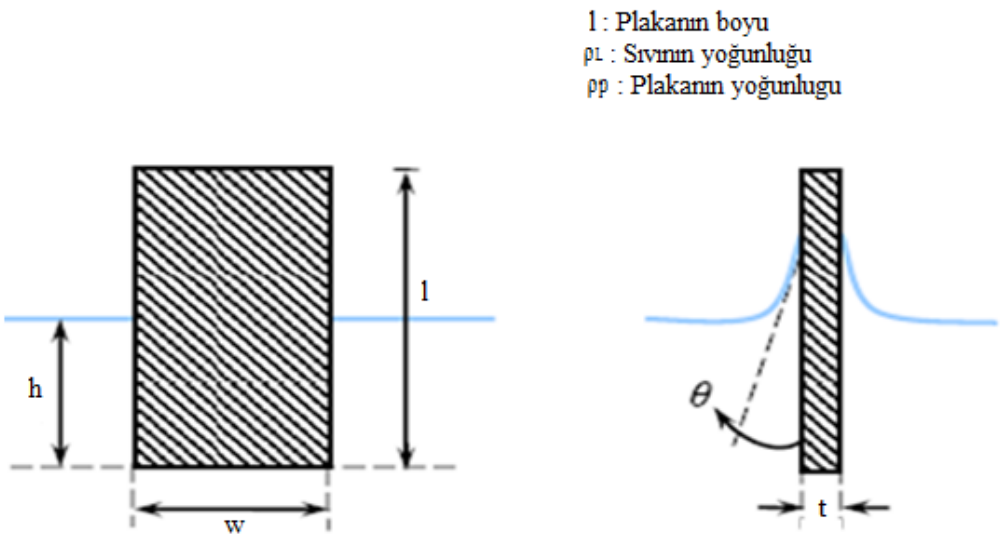


Şekil 1.4. LB Film Teknesinin Şematik Gösterimi

Tek tabakanın olası kirliliklere karşı korunabilmesi için, tekne yapımında kullanılacak malzeme, kiri tutmayan bir yapıda olmalıdır. Bu nedenle geçmiş yıllarda kullanılan teflon ve günümüzde en hidrofobik malzeme olarak bilinen politetrafloroetilen (PTFE) tekne yapımında kullanılan en yaygın malzemelerdir (Ashwell, 1992).

1.6.2. LB filmler için yüzey dengesi- Wilhemly plakası

LB yöntemi kullanılarak düzenli bir tek tabakanın oluşmasında uygun parametrelerin (basınç gibi) belirlenmesi ve düzenli bir biriktirilmenin sağlanması için yüzey gerilimi son derece önemlidir. Tek tabakanın katı yüzeye alınması esnasında sıvı-gaz arayüzeyinin dengesi değişir. Bu değişimi belirlemek için, saf suyun yüzey gerilimi (γ_0) ile tek tabakalı çözeltinin yüzey gerilimi (γ) arasındaki fark kullanılır. Yüzey basıncı (π) olarak tanımlanan bu nicelik yüzey aktif molekül yoğunluğu arttıkça artan pozitif bir parametredir. Buna göre yüzey gerilimi, yüzey basıncı yardımıyla belirlenir. Yüzey basıncının ölçülmesinin en etkili yöntemi ise, Wilhelmy Plaka Yöntemidir (Wilhelmy 1863). Şekil 1.5' de gösterilen bu yöntemde tek tabaka üzerinde asılmış olan plaka üzerindeki düşey kuvvet ölçülür. Bu kuvvet daha sonra plaka boyutları yardımı ile yüzey gerilimine dönüştürülür ve gerekli işlemler yapılarak tek tabakanın tekne sıvısı yüzeyine eklenmesi ile yüzey geriliminde meydana gelen değişiklik (yüzey basıncı) elde edilir.



Şekil 1.5. Wilhelmy plakasının kesiti

Plakaya etki eden kuvvetler; yer çekimi, tekne sıvısı içerisine doğru etki eden yüzey gerilimi ve yer değiştiren suya bağlı olarak yukarı doğru etki eden kaldırma kuvvetidir.

Plakaya etki eden aşağı yönlü net kuvvet yazılmak istenirse;

$$F = (\rho_P \, l \, w \, t)g - (\rho_L h \, w \, t)g + 2(w + t)\gamma cos\theta \qquad (1.1)$$

Bir ölçüm yapılmadan önce basınç sıfırlanarak yukarıdaki ifadeden ağırlık terimi elenir. Yüzey gerilimi ne olursa olsun, plakanın aynı seviyede tutulup dengelenmesi ile de kaldırma kuvveti elenir. Tekne sıvısı plakayı tamamen ıslattığında, kâğıt plaka için temas açısı 0°'dir. Bu da ifadedeki $cos\theta$ teriminin değerini 1 yapar ve eşitlik,

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

şeklini alır.

Yukarıda belirtildiği üzere tek tabakalar yüzeye yayıldığında yüzey geriliminde bir değişim olur ($\Delta\gamma = \gamma_0 - \gamma$). Bu da plakaya etkiyen net kuvvette bir değişime sebep olur (ΔF). O zaman eşitlik ise,

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

Formunda yazılabilir. Plaka olarak filtre kâğıdı kullanıldığından yaklaşık olarak $w>>t$ olduğu için eşitlik,

$$\Delta F = 2(w)\Delta\gamma \qquad (1.4)$$

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

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

şeklinde yazılır (Roberts, 1990).

1.7. LB Film Üretimi

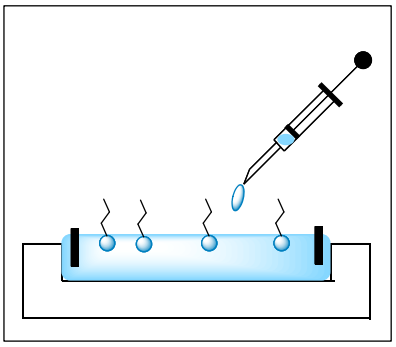
Oldukça hassas aşamaları içeren LB filmlerin üretimi oldukça zahmetli ve bir o kadar da titizlik gerektiren bir prosestir. Bu yüzden bu aşamaları daha yakından incelemek gerekmektedir. Aşamalar maddeler halinde sıralanacak olursa;

- Temizlik ve tek tabaka oluşturan molekülün yayılması
- Tek tabakanın sıkıştırılması ve basınç – alan izotermleri
- Alan – zaman, basınç – zaman eğrileri
- LB film biriktirme

1.7.1. Temizlik ve tek tabaka oluşturan molekülün yayılma aşaması

LB film üretimi yapılacak olan ortamın, tozdan arınmış, titreşimden yalıtılmış olması ve içinde bulunduğu havanın son derece temiz, herhangi bir organik çözücü madde içermemesi gerekmektedir. LB teknesinde kullanılacak sıvının (genellikle bu saf sudur) tamamen saf olmasına dikkat edilmesi gerekmektedir. LB film üretimi yapılacak teknenin ve katı yüzeyin temizliği yapıldıktan sonra tekneye konulan arafaz sıvısının yüzeyi vakum sistemi ile kirliliğe neden olabilecek toz ve parçacıklardan arındırılmalıdır. Arafaz sıvısı tekne içine konduktan sonra, bariyer sisteminin açılması ve kapanması sırasında vakum pompası kullanılarak sıvı yüzeyindeki olası pislikler temizlenebilinir. Kirliliklerin neden olduğu yüzey basıncındaki değişim Wilhelmy plakalarının basınç sensörlerinden gözlenebilinir. Vakum başlığının bütün tekne yüzeyini taradığından ve bütün maddeleri temizlediğinden emin olunmalı ve bariyer tekrar açılıp kapatılarak basıncın değişmediği saptanmalıdır. Ancak bu şekilde kirliliğin olmadığı anlaşılır.

Temizlik işleminin ardından, tek tabakayı oluşturan amfifilik molekülleri saf su ile karışmayan uçucu bir çözelti içinde çözüldükten sonra tekne içerisindeki arafaz sıvısı üzerine yayılırlar (Özbek, 2007). Bu yayma işlemi tekne bariyerinin sınırladığı alandaki arafaz yüzeyine molekülün bir mikro şırınga yardımı ile üst üste gelmeyecek şekilde damlatılması ile gerçekleştirilir (Şekil 1.6).



Şekil 1.6. Amfifil Molekül İçeren Çözeltinin Yayma Aşaması şekil

LB çalışmalarında çözücü olarak hem çok uçucu hem de çabuk yayılan bir madde olması yüzünden kloroform tercih edilmektedir. Yayma işleminden hemen sonra çözücü, ardında gelişigüzel dağılmış molekül tabakası bırakarak buharlaşır. Bu durumda tabakayı oluşturan moleküller için molekül başına düşen alan geniştir ve aralarındaki mesafeler büyüktür. Bu nedenle birbirleri ile etkileşmeleri ve dolayısıyla suyun yüzey gerilimine etkileri azdır. Yayma işleminden sonra yüzeyde kalan tek tabakanın bu hali, iki boyutlu görünümde gaz fazı gibi düşünülür. İdeal bir iki boyutlu gaz fazı için moleküllerin boyutları arafaz alanı ile kıyaslandığında ihmal edilebilir. Böylece bu durumdaki tek-tabaka iki boyutlu ideal gaz denklemini sağlar.

$$\pi A = kT \qquad (1.6)$$

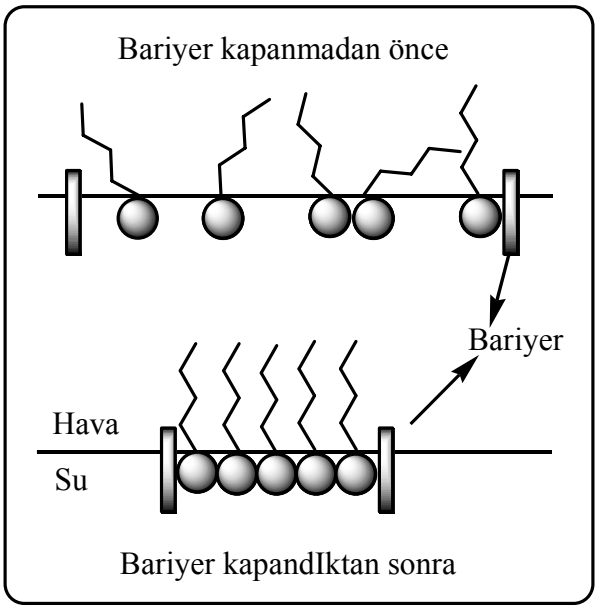
burada π; yüzey basıncı, A; molekül başına alan, k; Boltzman sabiti ve T ise mutlak sıcaklıktır (Schwartz, 1997).

1.7.2. Tek tabakanın sıkıştırılması ve basınç – alan izotermleri

LB filmi oluşturulacak olan organik veya inorganik moleküllerin uçucu çözücüdeki çözeltisi yüzeye yayıldıktan sonra gözlenen tek tabaka gaz fazında olduğu gibi serbest (belli bir yönelimde olmayan) bir dizilim gösterir. Bu düzensiz yapı düzgün bir yönelim gösterene kadar bariyerler tarafından sıkıştırılır (Şekil 1.7). Bu yöntemle tek tabakalı LB filmin oluşumu sağlanmaktadır.

Yayma işlemi ile elde edilen tek tabakanın basıncı, genellikle malzemenin denge yayma basıncından daha düşüktür. Ancak LB filmi katı yüzey üzerine biriktirebilmek için basıncın, denge yayma basıncından daha büyük olması gerekir. Aksi takdirde, üst

üste tek tabakalar eklendikçe katı yüzey üzerinde kalamazlar, hatta sıvı yüzeyine kendiliğinden geri yayılmaya başlarlar. Bariyerler yardımı ile yüzey alanı daraltılarak yüksek yüzey basıncı sağlanır. Bariyerlerin sıkıştırması sırasında tekne havuzunun alanı daraldıkça tek tabakaların yüzey basıncı artacaktır. Yüzey gerilimi etkisinin sonucunda, sıvı yüzeyine yakın moleküller ile sıvı içindeki moleküllerde, yüzey basıncının doğurduğu etki aynı olmayacaktır (Şekil 1.7).

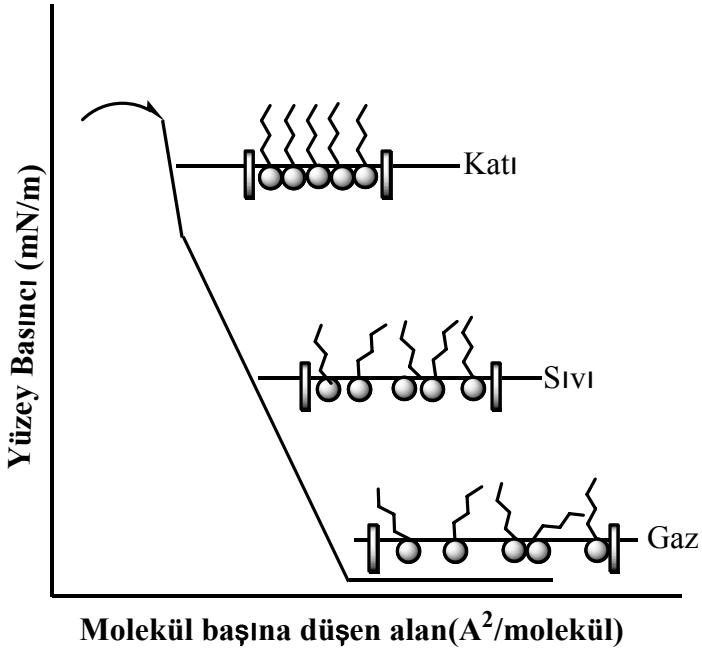


Şekil 1.7. Bariyerlerin tek tabakayı sıkıştırma aşaması

Bariyerlerin sıkıştırılması esnasında tek tabaka karakteristikleri LB film oluşturmada önemli rol oynamaktadır. Bu karakteristiklerin belirlenmesinde yüzey geriliminde meydana gelen değişiklik en önemli parametredir. Bu nedenle amfifilik moleküllerinin tek tabaka karakteristiklerini belirlemede, yüzey basıncının molekül başına düşen alanın grafiğinden yararlanılır. Bu grafikler sabit sıcaklık altında çizildiğinden izoterm (eşsıcaklık) eğrileri olarak ifade edilirler ayrıca LB çalışmalarında bu grafiklere yüzey basıncı–alan (π-A) izotermi adı verilmektedir. π-A grafikleri, LB teknesinde bariyerlerin sınırladığı alanına karşı yüzey basıncı değişiminin monitörden kontrolü sırasında kaydedilir. Yüzey basıncının ölçümü ise daha önce bahsedilmiş olan (Başlık 1.6.2) Wilhelmy Plakaları ile sağlanmaktadır.

π-A izoterm eğrisi incelendiğinde, birkaç ayırt edici bölgenin ortaya çıktığı görülmektedir. Bu bölgeler ‘faz’ adını alırlar. Su-hava ara yüzeyine tek tabaka çözeltisinin yayma işleminden sonra moleküllerin gaz fazında olduğu gibi düzensiz

görünümde oldukları belirtilmiştir (Başlık 1.7.1). Tek tabaka sıkıştırmaya başlandığında, sıvı yüzeyinde bulunan moleküler daha düzenli bir faza geçerler bu nedenle sıvı fazı benzetilebilirler. Bariyerler sıkıştırmaya devam ettiği takdirde, moleküllerin daha sıkı istiflenerek belli bir yönelim kazandığını ve katı faza geçiş yaptığını söyleyebiliriz. Moleküllerin katı faza ulaştığı noktada yüzey basıncı ile moleküler alan arasında doğrusal bir ilişki kurulur. Katı faza ulaştıktan sonra bariyerler sıkıştırmaya devam ederse yüzey gerilimindeki azalma neticesinde yüzey basıncı daha da artacak ve tek tabaka mono-moleküler formunu kaybedecektir.



Şekil 1.8. Yüzey Basıncı-Alan İzotermi

Bu durumda etki eden kuvvetler iki boyuta hapsedilmeyecek kadar büyük hale gelir ve tek tabaka tekne sıvısı içerisine çöker. İşte bu kritik basınç değerine çökme basıncı (π_c) denir. Bu noktayı geçen basınçlara çıkıldığında ise çökme olayı sonucu, su–hava ara yüzeyinde bulunan moleküller çökerek geri getirilemeyen bir kayba neden olurlar. Şekil 1.8' de yüzey basıncı-alan izotermi gösterilmektedir.

Bazı izotermlerde gaz faz bölgesinden sonra tek-tabaka çok az sıkıştırılmış olmasına rağmen iki boyutlu katı faza ulaşılmış gibi görünen bir bölgeye rastlanır. Sıkıştırma sürdükçe izoterm bu şekilde devam eder ve çökme noktasına ulaşılır. Bu faz bölgesi yoğunlaşmış sıvı faz (LC) bölgesi olarak adlandırılır. Bu bölgede moleküllerin birbirlerine göre yönelimlerinde belli bir düzen sağlanmıştır. Buna benzer bir başka örnek ise bir faz geçişi bölgesi göstermeksizin sıkı istiflenmiş durumda beklenen alana

göre çok daha büyük moleküler alan değerlerinde artış göstermeye başlayan ve bir süre böyle arttıktan sonra çökme noktasına ulaşılan tipik izotermlerdir. Burada artış, yoğunlaştırılmış sıvı fazdaki kadar dik ve keskin değildir. Bu tür faz bölgesine ise genleşmiş sıvı faz (LE) bölgesi adı verilir. Bu bölgede moleküller, yoğunlaştırılmış sıvı fazlar bölgesinde olduğu kadar düzenli değildir. Bu tür izotermler genellikle molekül içi etkileşmelerin sonucu olarak hidrokarbon zincirlerinin sıkı istiflenmediği durumlarda karşımıza çıkar (Mazloff ve ark., 2001).

π-A eğrilerinden, tek tabakaların kararlı halde yüzeye tutulması için gereken basınç değeri saptanmaktadır. Bu basınç hedef basınç (π) olarak adlandırılır ve amfifilik molekülün katı yüzeyine tutunmasını sağlayacak optimum basınç değeri olduğundan ince filmin oluşumu için gerekli bir parametredir. Aynı konsantrasyon değerindeki farklı moleküller için katı faza ulaşma basıncı farklılık göstereceğinden karakteristik olarak belirlenmesi gereken bir parametredir. Katı faz basıncı tespit edilen molekülün π-A izoterm eğrisi sıfır basınç değerine (x ekseni) ektrapole edilerek molekül başına düşen alan (A_0) parametresi bulunur. Tek tabakalar katı fazda düzgün ve sıkı bir istiflenme gösterdiği için, bariyerlerin sınırladığı alanda birim alan başına bir tane tek tabakanın varlığından söz edebiliriz. Hesaplanacak olan A_0 alanı sıfır basınçta yoğunlaştırılmış fazda bir molekül tarafından kaplanan alandır ve alan değeri;

$$A_0 = \frac{A(M_A)}{CN_AV} \qquad (1.7)$$

ile verilir. Burada A bariyerlerin sınırladığı alan, M_A kullanılan maddenin molekül ağırlığı, C yayma çözeltisinin konsantrasyonu, N_A Avagadro sayısı ve V ise yayılan çözeltinin hacmidir. Filmi oluşturulacak malzemeye ait izotermler, film biriktirme aşamasından önce çalışılmalıdır. π-A izotermlerin incelenmesi ile ulaşılan bu karakteristik parametreler yardımı ile kullanılan molekülün LB film üretimine uygun olup olmadığı belirlenir.

1.7.3. Alan – zaman, basınç – zaman eğrileri

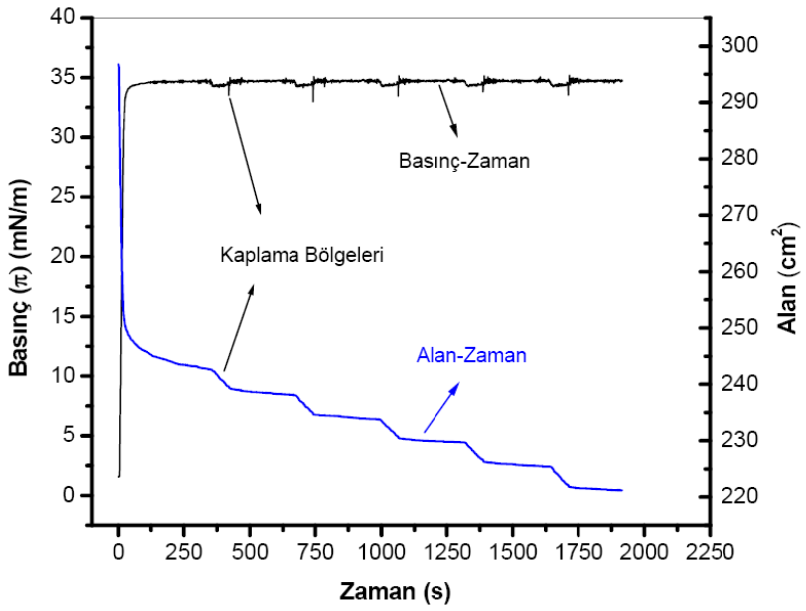
LB filmi hazırlandıktan sonra, başarılı yüzey kaplama yapılıp yapılmadığını anlamak için, arafaz yüzey alanındaki (bariyerlerin sınırladığı alan) azalma ile tek tabaka ile kaplanmış olan katı yüzey alanı kıyaslanır. Bu iki alan değerinin birbirine

bölümü ile elde edilen orana *transfer oranı* denmektedir. Bu oran LB filmin ne kadar iyi kaplandığını gösteren bir parametredir (Schwartz, 1997).

$$Transfer\ oranı = \frac{Hedef\ basınçta\ Arafazdan\ Alınan\ Tek\ tabaka\ Alanı}{Katı\ yüzeyin\ alanı} \qquad (1.8)$$

$$\tau = \frac{A_L}{A_S} \qquad (1.8)$$

İdeal transfer oranı 0.95 – 1.05 arasında değişmektedir. Sıvı yüzeyi üzerinde hedef basınçta tutulan tek tabakanın kararlılığı ve homojenliği de LB film oluşma aşamasında önemli olan bir diğer noktadır. Bu kararlılığı kontrol edebilmek için kullanılmış en iyi teknik, bariyerin sınırladığı tekne alanının zamana karşı değişimini gözlemektir. Eğer zamanla alanda bir değişim gözlenmiyorsa tek tabaka tekne sıvısı üzerinde kararlı kalıyor diyebiliriz.



Şekil 1.9. LB Film Kaplama Esnasında Alan – Zaman ve Basınç – Zaman Değişimi

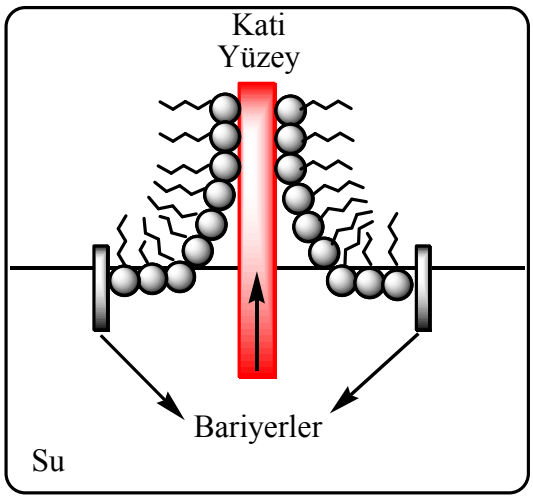
Biriktirme esnasında tek tabakaların katı yüzey üzerine kaplanması yüzünden bariyerlerin sınırladığı alanda kalan molekül miktarı azalacağı için, yüzeydeki basınç değeri düşecektir. Bariyer sınırladığı alanı hedef basınçta tutabilmek adına kapanmaya başlayacaktır. Hedef basınç sağlandığı anda bariyer mekanizması sıkıştırmayı

sonlandıracaktır. Şekil 1.9' da görülen değişim kaplama esnasında bariyerin sınırladığı alanın zamana göre değişimini göstermektedir.

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

1.8. LB Film Biriktirme

LB film oluşturma tekniği aslında katı bir yüzeyi, kararlı halde tutulan tek tabakaların oluşturduğu arafaz sıvısına düzgün bir şekilde daldırıp çıkartma işlemidir. Fakat bu işlem için, bariyer mekanizması ile yüzey basıncının sabit tutulması son derece önemlidir. Bu şartlar sağlandığı takdirde tekne sıvısı yüzeyinde kararlı halde tutulan tek tabakalar kendiliğinden katı yüzeye yapışıp LB film kaplanacaktır (Şekil 1.10).



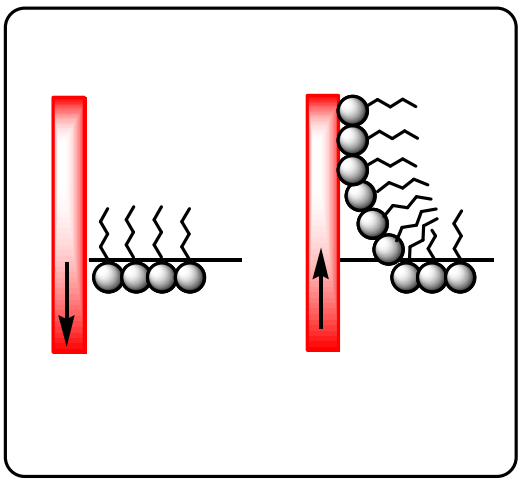
Şekil 1.10. LB Film Biriktirme Tekniğinin Şematik Diyagramı

İnce filmlerin hazırlanması için kullanılan LB tekniğinde, filmin yapısı, tekne sıvısının bileşenleri ve sıcaklığı, film oluşumu sırasındaki yüzey basıncı, yüzeyin sıvı fazdan alınma hızı, katı yüzeyin türü, yapısı ve biriktirme döngüsü LB filmin türünü etkileyen parametreler olarak sıralanabilir. LB filmin hazırlanmasında farklı katı yüzeyler kullanılabilir. Genellikle cam yüzey tercih edilmekle beraber, eğer LB film ile elektriksel ve optiksel ölçümler yapılacaksa, cam yüzeye altın, platin, alüminyum v.b. malzemeler kaplanarak da LB filmi oluşturulabilir. (Petrov ve ark., 1998).

1.9. Hidrofilik ve Hidrofobik Yüzeylerde LB Film Oluşumu

Yüzeyin hidrofilik (suyu seven) veya hidrofobik (suyu sevmeyen) yapılarına göre kaplama şekilleri değişecektir. Tekne sıvısı olarak saf su kullanıldığı zaman tek tabakaların hidrofobik kuyruk kısımları her zaman tekne sıvısında yukarı gelecek şekilde duracaktır. Hidrofilik yüzey tekne sıvısına ilk kez daldırıldığında katı yüzeyi su yüzeyindeki tek tabakaların hidrofobik kuyruk kısmını iteceği için kaplama gerçekleşmeyecektir.

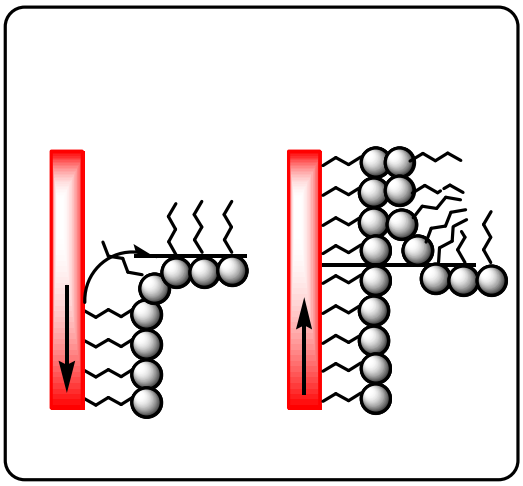
Hidrofilik ve hidrofobik terimleri katı yüzeyler için kullanıldığında su ile ıslanıp ıslanmama eğilimlerini belirler. Bu durumda katı yüzey tekne sıvısına daldırıldığı anda arayüzey menüsküs eğrisi yukarı yönde olacaktır. Yüzeyin hareket yönü ile menüsküs eğrisinin yönü birbiri ile uyuşmadığı için, tek tabakaların hidrofobik kısmı katı yüzeyi ıslatma eğilimi göstermeyecektir. Yüzey, tekne sıvısından dışarı çıkarken ise sıvının yüzeyinin hidrofilik kısmı ile etkileşip ıslanma eğilimi göstereceği için, katı yüzeyin hareket yönü ile (yukarı) menüsküs eğrisinin yönü (yukarı) uyuşacak ve böylece kaplama gerçekleşecektir. Kaplama sonucunda yüzey hidrofobik özellik kazanmış olacaktır (Şekil 1.11) (Civan, 2007).



Şekil 1.11. Hidrofilik Katı Yüzey İçin Biriktirme Süreci

Hidrofobik katı yüzey kullanıldığında sıvının hidrofobik kısmını çekeceği için yüzeyin tekne sıvısına girerken ki hareketi (aşağı) ile menüsküs eğrisinin yönelimi (aşağı) birbiri ile uyuşacağından kaplanma gerçekleşecektir. Sıvının içinde olan yüzey çıkarken ise, sıvıya girerken hidrofilik özelliği kazanan yüzeyinin hareket yönü ile

menüsküs eğrisinin yönünün uyuşması sonucu ikinci tabaka kaplanacaktır. Böylelikle sıvı yüzeyinden çıkmış yüzey 2 tabaka ile kaplanmış olacak ve yüzeyi son olarak hidrofobik olarak kalacaktır (Şekil 1.12). (Civan, 2007; Açıkbaş, 2006).

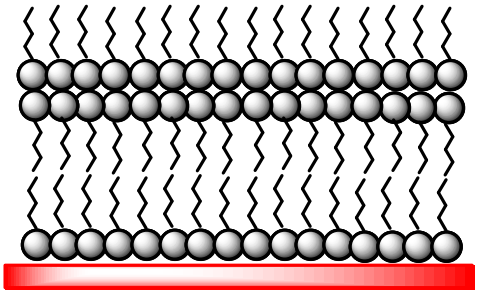


Şekil 1.12. Hidrofobik Katı Yüzey İçin Biriktirme Süreci

Böylece bu kaplama şekli ile çift sayılı tabakalar (2,4,6…) her zaman hidrofobik yüzey, tek sayılı tabaka ise hidrofilik özelliği kazanacaktır.

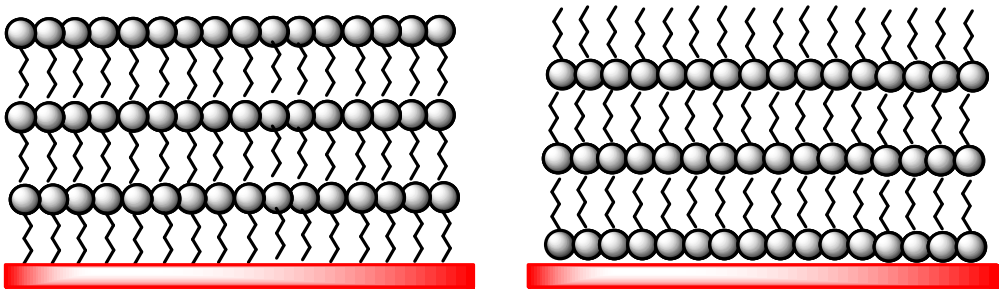
1.10. LB Film Oluşturma Türleri

Amfifilik moleküller ardışık olarak kaplandığında yani katı yüzey suya devamlı daldırılıp çıkartıldığında kaplama yönü yukarıda açıklanan yönteme göre baş gruplar arasında veya kuyruk gruplar arasında olacaktır. Bu tür biriktirmeye Y – Tipi adı verilir ve en çok görülen LB film oluşturma türüdür (Şekil 1.13).



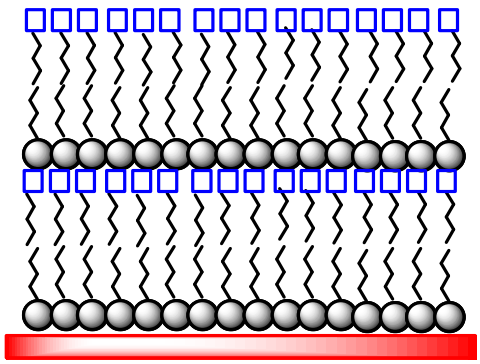
Şekil 1.13. Y-tipi biriktirme türü

Ancak film oluşumu y-tipinde olduğu gibi her zaman aynı grupların bir araya gelmesi ile olmayabilir. Kararsız moleküllerin sadece baş kısımları yukarı gelecek şekilde (X – Tipi) (Blodgett ve ark., 1937) veya sadece kuyruk kısımları yukarı gelecek şekilde (Z –Tipi) biriktirme de yapılabilir (Popovitz-Biro ve ark., 1990) (Şekil 1.14).



Şekil 1.14. X-tipi ve Z-tipi biriktirme türleri

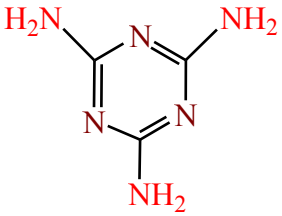
Farklı iki tek tabaka ile hazırlanan film oluşturma türü de mevcuttur. Bu tür biriktirme şeklinde aynı katı yüzey üzerine ardışık daldırmalar ile farklı türlerde iki tabaka biriktirilmiş olur. Bu tür teknelerin iki ayrı arafaz bölmesi mevcuttur. Daldırma mekanizması birinci bölmeye yukarıdan aşağı, ikincisine ise aşağıdan yukarı şeklindedir. İki bölmeye konulan farklı türdeki amfifilik moleküllerin biriktirilmesi sonucu *Molekül1-Molekül2-Molekül1-Molekül2...* şeklinde yüzey üzerinde birikme sağlanır (Şekil 1.15).



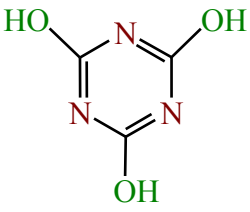
Şekil 1.15. Farklı moleküllerin biriktirme şekillerinin şematik gösterimi

1.11. Triazin Bileşikleri ve Önemi

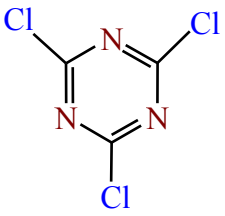
Doğal bileşikler, ilaçların çoğu ve birçok bileşik heterosiklik halkalar içerir, bunun için organik ve inorganik kimya alanında yapılan bilimsel çalışmaların önemli bir bölümünü heterosiklik bileşiklerle ilgili olanlar teşkil eder. Heterosiklik bileşiklerde oksijen (O), azot (N) ve kükürt (S) gibi hetero atomlardan biri veya birkaçı halkadaki karbon (C) ile yer değiştirmiş olarak bulunur (Fessenden 1990). s-Triazinler de bu gruba dahildir. İlk triazin bileşiği 1952 yılında J.R. Geigy tarafından İsviçre'de keşfedilmiştir. Günümüzde triazinler bir benzen halkasındaki üç karbonla, azot atomlarının yer değiştirmesi sonucu oluşan heterosiklik bileşiklerdir.



2,4,6-triamino-s-triazin
[Melamin]



2,4,6-trihidroksi-s-triazin
[Siyanürik Asit]



2,4,6-trikloro-s-triazin
[Siyanürik Klorür]

Şekil 1.16. Triazin halkasına bağlı fonksiyonel grupların bağlanması

s-Triazinleri asimetrik ve simetrik olarak iki kısımda inceleyebiliriz. Aromatik halka adlandırması göz önüne alındığında bu bileşikler için 1,3,5-triazin veya s-triazin adı verilir. s-Triazinler, fonksiyonel grupların bağlanması için oldukça uygun bir yapıya sahiptir. s-Triazine, fonksiyonel grup olarak genellikle -Cl, -NH_2, -OH ve –SH grupları bağlanmaktadır. Yapısındaki klor atomlarının kontrollü şartlarda kolay sübstitüye olması, özellikle son yıllarda araştırmacıları triazin konusunda çalışma yapmaya yöneltmiştir.

s-Triazin halka sistemi sentetik rezinlerin, ilaçların ve boya kompleksleri gibi birçok maddenin yapısında bulunduğu için endüstriyel öneme sahiptir.

İlaç, Plastik, Polimer Sanayinde, İyon değiştirici reçinelerin yapımında, Tıpta çeşitli kanser türevlerinin kemoterapik tedavisinde, Kağıt Endüstrisinde, Reaktif Boya, Tekstil Endüstrisinde, Elektrik Endüstrisinde, Işığa duyarlı Optik Anahtar ve Görüntü Kaydedici, Atık Suların temizlenmesinde, Pesticide (böcek öldürücü), Herbicide (bitki öldürücü) (atrazin, simiazin). Ayrıca son yıllarda s-triazin türevlerinin antitümör,

antiviral etkilerinin ortaya çıkmasıyla farmakolojik alanında da önemli bir yere sahip olmuştur.

Löscher ve ark., 1998 yılındaki çalışmalarında poli(metil metakrilat) optik fiberler, etil asetat ile fonksiyonellik kazandırıldıktan sonra HCl ile muamele edilerek rejenere edilmiştir. Siyanürik klorür ara bağlayıcı olarak kullanılarak yüzey üzerine protein immobilizasyonu gerçekleştirilerek biyosensör uygulaması yapılmıştır. Siyanür klorürün burada selüloz ile protein katmanları arasında iyi bir bağlayıcı olduğu kanıtlanmıştır.

Çalışmamızda sentezlenmiş olan triazin türevi maddenin LB metodu kulluanılarak silikon wafer yüzeyine modifikasyonunu sağlanmıştır. Hazırlanan yüzey karakterizasyon işlemlerinden sonra Fe^{+2} iyonuna karşı metal sorpsiyonu için kullanılmıştır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Silva, ve ark.,(2001) çalışmalarında bakır ve nikelin çok dişli ligand komplekslerini sentezlemiş ve onların çözeltideki elektronik, yapısal ve redoks özelliklerini incelemişlerdir. Bu çalışmalarında zeolitler ve karbon maddeleri gibi maddeler üzerine metal komplekslerinin immobilizasyon işlemini gerçekleştirmişlerdir. Metal kompleks immobilizasyonun fiziksel-kimyasal özellikleri ve katalitik davranışları üzerindeki etkisini değerlendirmişlerdir. Daha önceki çalışmalarında, siyanür klorüre karbon yüzeydeki hidroksi grubu aracılığıyla karbonlara kovalent olarak bağlanabileceği gösterilmişlerdir. Bu çalışmada bir nikel Schiff bazı hidroksil guruplarıyla (N,N'–etilen-bis-(4-hidroksisalisiliminat)nikel-(II)) işlevsellik kazandırılarak sentezlenmiş, bağlama aracı olarak siyanür klorür, azot ve hava karışımı kullanılarak aktif bir karbon yüzey üzerine immobilize edilmiştir. Tüm karbon bazlı materyaller proximate ve elementel analiz cihazı, yüzey teknolojileri SEM, ve XPS(X ray photoelectron spectroscopy), XRD(X ray powder diffraction), azot adsorpsiyon izotermleri, ve termal metotlarla karakterize edilmiştir. Tüm tekniklerin verileri birleştirilerek, nikel kompleksinin aktif karbon üzerine bağlanarak kompleksin hidroksil grupları ile siyanür klorürün klor atomları arasında eter bağı oluşturduğunu sonucuna ulaşılmıştır.

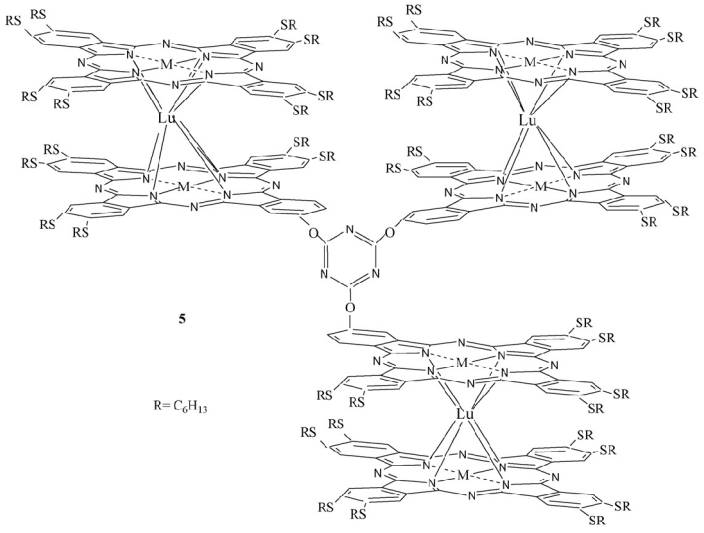
Rena ve ark.,(1995), çalışmalarında son yıllarda büyüleyici bir alan supramoleküler toplanmaları oluşturmak amacıyla LB yöntemi geliştirilmişlerdir. Pallacin LB filmlerde supramoleküler mühendisliğini farklı yollarla özetlemiş ve LB yönteminin aralarında alternatif bir biriktirme yöntemi olduğunu ileri sürmüştür. Bu metodla bir supramoleküler yapı sağlanabilir ki bu yapı farklı moleküller kovalent olmayan bağları ile ara yüzey bitişik katmanlar arasındaki aracılığıyla adım adım katılabilir. Bu makalede iki tamamlayıcı molekül bileşenleri çok katmanlı alternatif oluşturmak için kullanılmıştır. 5-(4-N,N-dioktadesilaminobenzilidin)-2,4,6-(1H,3H)-pyrimidinetrione (B) ve 4-amino-2, 6-didodesilamino-1,3,5-triazin (M). Bu iki molekül aşağıdaki özelliklere sahiptir. İlk olarak B ve M uzun hidrofobik zincirleri ve hidrofilik başlara sahip tipik "LB" malzemeleridir. İkincisi B tipik bir doğrusal olmayan optik bir malzemedir. Onun barbutirik başı bir bir elektron alıcısıdır, üçüncü amini bir elektron verici ve dipol moment daha sonra geleni yönlendirir. B ve M nin alternatif depolamaları centrosysmmetric olmayan bir yapı verebilir ki bu yapıcı dipol momentleri toplamı ikinci harmonik üretimi yol açmalıdır. Üçüncü olarak B ve M alternatif

filmlerinin başları hidrojen bağları aracılığıyla, üç hidrojen bağı ile muhtemelen, Lehn tarafından önerilen katılımı gerçekleştirmektedir. Bu katılım ara tabakayı tanıma yapısal ve doğrusal olmayan optik özelliklerinin etkisi olarak incelenmiştir.

Huo ve ark.,(1998) çalışmalarında alt faza farklı hidrojen bağı tamamlayıcı unsurlarını ekleyerek bünyesinde aminotriazin amphifil 1 ($2C_{18}$TAZ) ve 2-D özelliklerine hidrojen bağı etkileri üzerine odaklanmışlardır. Barbitürik asit(BA) varlığında hava-su arayüzü, barbital(BT) az 1($2C_{18}$TAZ) yapısal organizasyonu ve siyanürik asit(CA) yüzey basıncı-alanı izoterm ölçümler incelenmişlerdir. Ultraviyole-görünür (UV-vis) absorpsiyon spektroskopisi ve Brewster Angle mikroskobu ile karakterizasyonu gerçekleştirmişlerdir. UV-vis absorpsiyon spektrumlarıdan ampfibilik 1($2C_{18}$TAZ) molekülünün hava-su arayüzeyindeki duruşu molekülün tek tabaka olarak şekillenebileceğini ortaya koymuştur. 0.01 mM gibi düşük konsantrasyonlarda BA moleküllerin $2C_{18}$TAZ tek tabakalara bağlandığı ve bu bağlanma UV spektrumları ile tespit edilmiştir. Alt fazın farklı hidrojen bağı tamamlayıcılarının tek taba oluşturan moleküller üzerinde yönlenme ve oluşturduğu hidrojen bağları nedeniyle farklı yapılar oluşturduğu kanıtlanmıştır. Alt faza organik çözücülerinde etkileri de araştırılmış ve güçlü çözme yeteneği ile dimetil sülfoksit hidrojen bağı ağlarını tahrip ederken dioksan çözücüsünün 1($2C_{18}$TAZ) ile arasındaki hidrojen bağlarını geliştirdiği ve hidrojen bağlarını tamamladığı görülmüştür.

Açıkbaş ve ark., 2009 da yaptıkları çalışmada simetrik olmayan bir sandviç yapıya sahip çok fonksiyonlu yeni bir bileşik türüdür ve trimeric trilutenyum hexaphthalocyanine (Pc_2Lu) içeren üç oksijen köprülü çift katlı materyal Langmuir-Blodgett İnce Film Tekniği kullanılarak bir kuvars kristali üzerine bir algılama tabaka oluşturacak şekilde seçilir.

UV-görünür spektroskopisi ve kuars kristal mikrodenge (QCM) ölçüm sistemleri ile ince film biriktirme süreci izlenmiştir. QCM ölçüm sistemi aynı zamanda kloroform, toluen, benzen, etil alkol ve izopropil alkol gibi organik buharı algılamak içinde kullanılmıştır. Sonuç olarak bu yeni Pc_2Lu maddesi bir algılama malzemesi olarak kullanılabilir ve organik buhar algılama cihazları oda sıcaklığı gelişiminde potansiyel uygulamaları bulabilir.



Şekil 2.1. Pc_2Lu maddesini molekül yapısı

2007 de Açıkbaş ve ark., yaptığı diğer bir çalışmasında s-Triazinlerin bakır ve çinko metalleri ile birleşmiş üç oksijen bağlantılı ftalosiyanin Langmuir-Blodgett (LB) ince filmlerinin karakterizasyonu ve buhar algılama özellikleri incelemiştir. CuPc ve ZnPc bileşiklerinin yüzey basıncı- alan izotermi oda sıcaklığında her iki malzemenin de hava-su arayüzünde istikrarlı tek tabaka oluşturduğunu göstermektedir. CuPc ve ZnPc malzemelerinin ince film biriktirme süreci UV-görünür spektroskopisi ve kuvars kristal mikrodenge (QCM) ölçüm sistemleri ile izlenmiştir. Sonuçlar, yüksek kaliteli ve düzgün LB filmlerinin 0.95 üzerinden transfer oranı ile hazırlanabileceğini ve elde edilen LB filmlerinin diğer buharlardan çok kloroforma karşı daha duyarlı olduğu gözlenmiştir. LB filmlerinin tepkisi büyük, hızlı ve geri dönüşümlüdür. Bu yeni sentezlenen CuPc ve ZnPc bileşikleri algılama malzemelerinin kloroform buharı için oda sıcaklığında uçucu organik buhar algılama cihazları gelişiminde umut vericidir.

Wang ve ark., (2007) de PDI molekülünün iki amid azotunun birinde hidrofobik alkil sübstitüentler ve diğerinde fenoksi grubu bulunduran yeni bir bileşik dizayn edilmiş ve sentezlenmiştir. Bu bileşiğin üzerinde spektroskopik çalışmalar yüz yüze dimerik yapılandırma ve iki perilen halkaları arasında etkin π-π etkileşim göstermiştir. Bu iki PDI halkaların çok iyi amfifilik özelliklere sahip bir PDI çift katlı dimer ile hidrofilik triazin halka forma bağlanmıştır. Bu amfifilik PDI türev Langmuir-Blodgett (LB) tekniği tarafından çok düzenli filmleri ve organik alan etkili transistör (OFET) için üretilmiştir. Etkin bir katman olarak bu bileşiğin LB filmlerin kullanarak iyi OFETs performanları ile yüksek taşıyıcı hareketlilik elde edilmiş ve bu ilgi PDI molekülünün LB tek tabakaları halinde üretilmesi daha iyi bir etki yaratmıştır. PDI komşu halkaları

arasındaki etkileşimi LB filminde π-A izoterminden ve UV-visible görüntülerinden anlayabiliriz.

Fujiwara ve ark., (1992), çalışmalarında glikoz oksidaz protein-araşidik asit birleşmeyle oluşturulan Langmuir-Blodgett (LB) filmlerini mikroskobik yüzey morfolojisi atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve çoğaltma transmisyon elektron mikroskobu (TEM) kullanılarak incelenmiştir. Protein moleküllerinin net yapısını gösteren AFM görüntüleri 100-600 nm alan üzerinde izlendi. Bu gösteriyor ki glikoz oksidaz molekülleri toplanmış haldedir ve glikoz oksidaz moleküllerinin toplanması rastgele ve seyrek dağıtılmış, ortalama büyüklüğü 20-50 nm olduğu tahmin edilmektedir. Bu büyüklük ve dağılım TEM ile tekrar gözlenmiştir. Ayrıca, protein moleküllerinin üstüne araşidik asit moleküllerinin yüksek çözünürlüklü görüntüler başarıyla ilk kez gözlendi. Bu resimler iki boyutlu normal yapıları ve araşidik asit moleküllerinin düzenlilik periyotlarının sırasıyla 0,54 ve 0,48 nm olduklarını göstermektedir. Molekül başına düşen alanın 0.26 nm^2 olduğu tahmin edilmektedir. Bu değeri araşidik asit tek tabakalı bir izoterm elde ile uyumludur. Çalışmalar glikoz oksidaz- araşidik asit birleşmeyle LB filmin yapısının oluşturulabileceğini göstermektedir.

Villares ve ark., 2008 yılında 4-[4-(4-hegziloksifeniletilen)- feniletilen]-anilin (HBPEB amin) maddesinin ve bir oligomerik fenilen etilen (OPE) türevini , Langmuir-Blodgett tekniği ile iyi düzenlenmiş moleküler filmlerinin yapılması bu çalışmada ele almışlardır. Başlangıçta, HBPEB aminin Langmuir filmleri hava-su arayüzeyden hazırlanmış ve yüzey basıncı molekül başına alanı izotermleri ile karakterize edilmiştir. Brewster Angle Mikroskobu hava-su arayüzeyinin farklı aşamalarında tek tabaka oluşumunda kullanıldı. UV-vis spektroskopisi, HBPEB maddesinin LB filminin kloroform içerisinde hazırlanan çözeltisinden 20 nm mavi bir kayma olduğunu ve bu kaymanın iki boyutlu H-birleşmesinin hava-su arayüzünden oluştuğunu göstermektedir. Tek tabakalar katı yüzeye Y tipi biriktirme ile gerçekleştirilmiş ve transfer oranı 1 bulunmuştur. Tek tip mimari ve mükemmel transfer özellikleri ile 150 tabakalı filmler oluşturuldu. Filmler optik spektroskopi yöntemleri ve mikroskop ile karakterize edilmişse de I-V eğrileri altın kaplı HOPG yüzeylerde HPSEB anime tek tabakalarından elde edilmiştir.

Fang ve ark., 1995 yılında yaptıkları çalışmada, *rhodobacter sphaeroides* gelen kompleksinin hava-su arayüzeyindeki tek tabakaları dodesil β-maltoside süspansiyonları ile hazırlanmıştır. Oluşan tek tabakalarda istikrar vardır. Kompleks başına 28 nm^2

değeri yüzey basınç-alanı izotermlerindeki denge gelen kesit alanı için elde edilmiştir. Alternatif araşidik asit reaksiyon merkezili tek tabakalar ve çok katmanlı filmler Langmuir-Blodgett tekniği ile kuvars yüzeyler üzerinde inşa edilmiştir. Absorpsiyon spektroskopisi karmaşık yapısal bütünlüğünü doğrulamak için ve transfer oranını belirlemek için kullanılmıştır. Düşük açılı X-ray difraksiyon bu çok katmanlı yapıların ölçümleri için kullanıldı. 64 A^o değeri çok katmanlı filminde reaksiyon merkezi tek tabaka kalınlığında elde edilmiştir. Bu yeni yaklaşım, diğer membrana bağlı proteinlerin çok katmanlı çalışması için kullanılabilir.

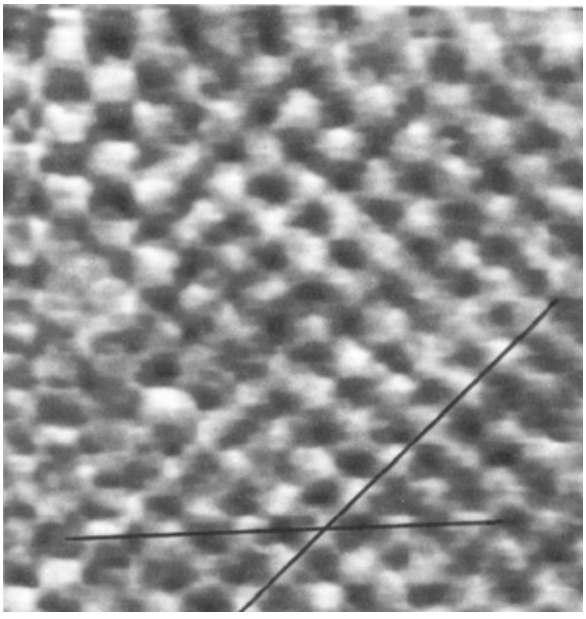
Dhanabalan ve ark., (1997), Langmuir monolayers ve Langmuir-Blodgett filmlerin oluşumu , kadmiyum stearat ile karıştırarak polianilin oligomer için, 16-mer, hazırlamışlardır. Bu oligomerik malzemenin işlenebilirliği ana polianilin göre geliştirildi, bu yayma çözücü olarak kloroform gibi ortak çözücüler kullanılmasına izin verdi. Benzer kompozit polianilin tek tabakaları için, istikrar ve taşınabilirliği, 16-mer zayıf kararlılık ve % 60'ından düşük transfer oranları ile kompozit filminde 16-mer içeriği bağlı bulunmuştur. pH=6 kaplanan LB filmlerinin katkısının olmadığını bulmuşlardır. Kaplama sonuçları UV-vis spektrumu ve FTIR ile kontrol edilmiştir. Genel olarak, tek tabakalı davranış ve oligomerik kompozit transferi özellikleri bu yüksek molekül ağırlıklı polianilin içeren kompozit tek tabakaları benzerlik olduğu gözlenmiştir.

Aoki ve ark., 2009 çalışmasında anyonik dodesilbenzensulfonik asit(PANI) ve protonlanmış iyon kompleks polianilin(DBSA) ile amfifilik polianilin organik bir çözücü ile hazırlamışlardır. Bu PANI/DBSA amfifilik molekül su-hava araüzeyinde tek tabaka olarak davranmıştır ve katı yüzey üzerine LB film olarak kaplanabildiğini göstermişlerdir. Silikon wafer yüzey üzerine kaplanmış PANI/DBSA madde cyclic voltametri(CV) ve UV-vis ile karakterize edilmiştir. AFM sonuçlarına göre yüzeyde ipliksi yapıların oluştuğu ve bu yapıların yüzeye pürüzlülük kazandırdığı görülmüştür. Polianilin ana zincirinde π-π etkileşmeleri nedeniyle toplanmalar gerçekleşmiştir. PANI/DBSA ile hazırlanmış LB filmlerinin iletkenliği 4 tabakaya kadar tabaka sayısına bağlı olarak artarken, 4 ten fazla katmanda iletkenliğin aynı olduğu bulunmuştur.

Jones ve ark.,(1998), LB metodu ile biriktirme yapılarak Silisyum ve aliminyum karışımı çok katmanlı yüzeyler hazırlamışlardır. Bu yüzeyler ultraviyole ozon (UVO) maruz bırakılarak alimunasilikat yüzeyler hazırlanıyor. LB metodu ile oluşturulan çok katmalı filmler UVO maruz bırakılmadan önce ve sonra FTIR ve XPS ile karakterize

ediliyor. Siklik polisiloksanlarla karboksilik asitin yan grupları ve oktadesiltrimetoksisilan incelenmiştir.

Namba ve ark.,(1995), 5,11,17,23,29,35-hekza-tert-bütil-37,38,39,40,41,- 42-hekzakishidroksikaliks[6]aren maddesinin AFM görüntülerini elde etmek için, Langmuir blodgett(LB) tekniği ile kaplama yapılmıştır. Tek tabaka davranışını güçlendirmek için oktadekanoik asit kullanmışlardır. AFM' nin yüksek çözünürlüğünü yakalamak için seçilen ve kaplama yapılacak olan yüzeyin seçimine önem verilmiştir. Oktadesiltriklorosilan ile muamele edilen mika yüzeyinde kaliks[6]aren görüntülerinin daha iyi olması beklenirken, FTS (1H,1H,2H,2H-perflorodesiltriklorosilan) ile muamele edilen yüzeylerde daha iyi tek tabaka birikimi ve AFM görüntüleri elde edilmiştir. Yüzeyin çözünürlüğüne büyük etkisi, FTS molekülünün dikliğinin yanı sıra, FTS molekülü ile kaliks[6]aren de bulunan tersiyer konumdaki bütil gruplarının kimyasal olarak adsorbe olmasıyla orantılı olduğu şeklinde açıklanmıştır. AFM görüntüleri makrosiklik bileşiklerin moleküler çözünürlüğü ve genel olarak uygulanabilirliğini bu yöntemle numune hazırlayarak mümkün olduğunu kanıtlamıştır.



Şekil 2.2. 5,11,17,23,29,35-hekza-tert-bütil-37,38,39,40,41,- 42-hekzakishidroksikaliks[6]aren maddesine ait AFM görüntüsü

Leigh ve ark., (1995), Langmuir-Blodgett tekniğini kullanarak amfifilik fullaren türevi maddelerle çalışmışlardır. Çalışmalarında iki tip kullanmışlardır. Bunlardan biri pH'ı 5 olan deiyonize suda, diğeri de deiyonize su içine 1M KCl tuzu ilave ederek izoterm grafikleri almışlardır. Birinci tipte hidrofilik cam yüzeye kaplamada ikinci

dereceden doğrusal olmayan yatkınlık gösterdiği bulunmuştur. Bu doğrusal olmayan yatkınlık fulleren türevlerinin LB filmlerinde tespit edilmiştir.

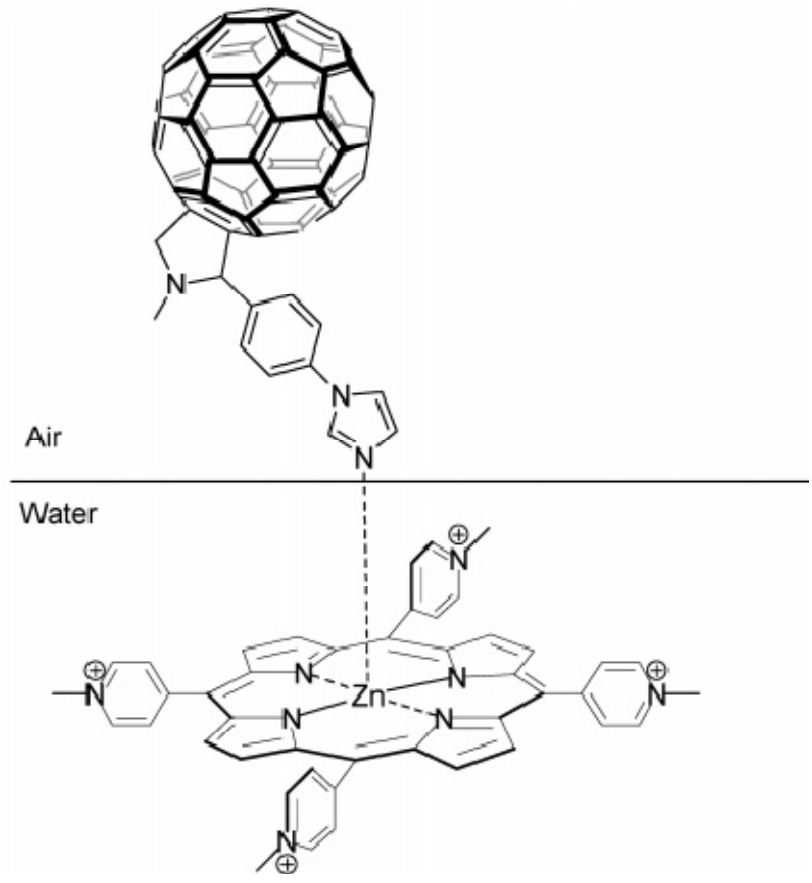
Corkery, 1997 yılındaki çalışmasında çoğu çok katmanlı Langmuir-Blodgett(LB) filmlerinde doymuş uzun zincirli yağ asitleri bilimsel literatürlerde rapor edilen çok değerlikli metallerin misel oluşturma ile benzer yapıları vardır. Geleneksel bakış bu filmlerin özelliği çift zincirli amfifilik ve kendiliğinden oluşan firkete düzeninde birçok yağ asidi / metal (II, III) filmleri için tek tabakalı ötesinde geçersiz gibi görünmektedir. Bu zincirlerde firketeden taraklı zincir yapısına daha çok tek tabaka kaplaması yaptıkça olağanüstü bir geçiş vardır. Bu daha önce konformasyonel geçişin bu LB filmlerinde devirme olaylarının ve ada oluşumunun gözlenmesinde önemli bir rol oynadığı düşünülmektedir.

Matharu ve ark., (2009), Langmuir-Bloggett metodu ile iletken poli[2-metoksi,5-(2-etilhekziloksi)- 1,4-fenilen vinilen] (MEH-PPV)/stearik asit (SA) üzerine kolestrol oksidaz(ChOx) modifiye etmişlerdir. Oktadekantiyol ile muamele edilmiş altın yüzey üzerine LB metodu ile de bu maddeyi transfer etmişlerdir. ChOx/MEH-PPV/SA biyoelektrot özellik sergileyen bu LB filmleri FTIR, AFM, Yüzey Temas Açısı Ölçüm Cihazı Angle ile karakterize edilmiştir. ChOx/MEH-PPV/SA biyoelektrot özellik sergileyen LB filmlerinin tepkisi diferansiyel pulse voltametresi (DPV) ile ölçülmüş ve çalışmalarda kolesterol konsantrasyonu 1,29 dan 12,91mM a lineer olarak artış göstermiştir ve tepkisi 30 saniye sürmüştür. ChOx/MEH-PPV/SA biyoelektrot özellik sergileyen LB filminin korelasyon katsayısı 0,9939, standart sapması 0,0029 μA, ve limit algılama değeri 1.66mM olarak tespit edilmiştir. ChOx/MEH-PPV/SA biyoelektrotun 5,2 x 10^{-3} U kolestrol oksidaz da aktif çalıştığı ve bu biyoelektrodun 60 kez tekrar kullanıldığında 55 ^{o}C'ye kadar kararlı olduğu UV spektroskopisi çalışmalarında kanıtlanmıştır.

Matsumoto ve ark., (1995), çalışmalarında bünyesinde hidrofilik karboksilik asit grubu bulunduran C_{60} molekülünün su-hava ara yüzeyindeki tek tabaka davranışı incelenmiş ve Z tipi şeklinde LB filmleri oluşturulmuştur. C_{60} molekülleri arasında 0.95nm olduğu tahmin edilirken C_{60} molekülündeki hidroksil gruplarını iki boyutlu olduğu varsayıldığında su-hava arayüzeyini sınırlama kullanılarak molekül başına düşen alanın 0.78nm^2 olarak bulunmuştur. Komşu C_{60} kısımlarında elektronik bir etkileşim vardır. Bu etkileşimler LB filmi ve çözelti karşılaştırıldığında UV- vis spektrumunda karakteristik bir kırmızı bant göstermektedir. C_{60} molekülünün LB film üzerinde eğik bir yönelime sahip olduğu düşünülmektedir ve tek tabaka durumunda karboksil grupları

dimer durumunda bulunmaktadır komşu tek tabakalar arasında değil. Tek tabakalı LB film yüzeyindeki yaklaşık çapı 0,1 μm etki alanları oluşturduğunu AFM gözlemleri ortaya koymuştur, oldukça pürüzsüz, yüzey kusurları dışında çoğu için kıvrım boşluğu ±1nm dir. Tek tabakalı alan fraksiyonu, boşluk ve iki tabakalı bölgelerde sırasıyla 88± 7; 7±5; 5±%3 olduğu tahmin edilmektedir. Katman sayısı X-ray difraktometresi ile de doğrulanmıştır, yüzey boyunca katman yüksekliği 2,6nm olarak bulunmuştur.

Marczak, ve ark., (2007), çalışmalarında elektron alıcı-verici ikilisinin toplu beraberliğinden suda eriyen bir katyonik çinko porfirin (çinko tetrakis (*N*-metilpiriidinyum) porfirin tetraklorit, Zn(TMPyP)) ve bir imidazol ligand taşıyan C_{60} türevi langmuir oluşumu sırasında Langmuir-Blodgett filmleri oluşturuldu. Yüzey basıncına karşı yüzey alanı izotermi ve yüzey basıncı zaman profilleri, Langmuir filmlerinin oluştuğunu Brewster Angle mikroskop görüntüleri ile kararlılığını belgelemişlerdir. Daha sonra LB tekniği kullanarak farklı yüzeyler üzerine LB filmler biriktirilmiştir ve bu filmlerin karakterizasyonu spektroskopik ve fotokimyasal yollarla karakterize edilmiştir.



Şekil 2.3. Zn(TMPyP)- C_{60} molekülünün su-hava ara yüzeyinde şematik gösterimi

UV-vis spektroskopisi Zn(TMPyP) varlığını doğrularken, gerçekte C_{60} molekülü ile birlikte LB filmine aktarıldığını göstermiştir. ITO iletken yüzey üzerine çok iyi düzenlenen LB filmlerinde elektron aktarımı çok iyi olurken, 20 tabakadan oluşan filmin en yüksek IPCE değeri % 2,5 olarak vermiştir.

Bardosova ve ark., (1995), Dososilamin maddesinin LB filmlerini altfaza farklı pH değerlerinde ve farklı katkı maddeleri ekleyerek oluşturulmuşlardır. Alt faza poliakrilik asit, valerik asit, potasyum arsenat, sodyum arsenat ve kloroplatinik asit maddeleri ilave edilmiştir. Tabakalar arasındaki mesafeyi bulmak için X-ray diraktometresi kullanılmıştır. Alt fazında NaOH ve valerik asit içeren LB filmlerinde atmosferdeki karbondioksit ile amin birleşerek karbamat oluşturduğu gözlenmiştir. Filmler Y tipi oluşturulmuştur. Bu filmler altfazda sodyum asetat içeren Y tipinde asetat grupları ile birleşerek oluşturulmuştur. Potasyum asetat ile oluşan filmde çözeltide katyon zıt iyon olarak hareket ederek daha iyi bir kalite göstermektedir. Kloroplatinik asit ile oluşturulmuş filmler kalitesiz bir yapı oluşturmaktadır ve Y tipi bir film oluşturmuştur.

Melo ve ark., 1998 yılındaki çalışmalarında 13-cis-retinoik asit, 13-cis-retinal aldehit, bütün-trans-retinoik asit, ve bütün-trans-retinol palmitat maddeleri ile LB tek tabaka ve çok katmanlı LB tabaka çalışmaları yapmış ve bunların karakterizasyonlarını gerçekleştirmişlerdir. Su-hava arayüzeyindeki istikrarı incelenmiş, ortalama molekül alanı için tahmini değerleri dağılma olmadan önceki değerlerle diğer retinal türevleri için uyumludur. Tek tabakaların farklı katı yüzeyler üzerine Langmuir-Blodgett filmi olarak oluşturulmasından sonra, son üç bileşiğin çok katmanlı LB filmlerinin incelemesini IR spektrometresi ile yapılmıştır. LB cihazında elde edilen izoterm grafiklerinde ve diğer cihazlardan elde edilen sonuçlarla retinal türevlerinin moleküler elektronik cihazlar oluşturmasını yorumlamışlardır.

Watabane ve ark., (1990), Langmuir-Blodgett(LB) çok katmanlı ince filmlerinin tek tabakaları stearik asit ve çeşitli poli(3-alkilltiyofen) karışımı maddelerle hazırlanmıştır. Karışımdaki LB filminde %80 oranında poli(3-alkilltiyofen) maddesi bulunmaktadır ve dipping metodu ile Y tipi biriktirme gerçekleştirilmiştir. LB filmlerini katmanları X-ray kırınım ölçümleri, optik ve kapasitans ölçümleriyle aydınlatılmıştır. Çok katmanlı ince filmler kadmiyum sterat bulunan politiyofenlerle çok iyi düzenlenmişlerdir. Moleküler organizasyonu ve filmlerin elektriksel ve optik özellikleri politiyofen omurgası alkil zincirinin uzunluğuna bağlı olduğunu ve bu LB filmlerin

hepsi güçlü oksitleyici ajanlar doping ile iletken hale gelebileceğini göstermişlerdir. Doping süresinde yüksek iletkenlik elde etmişlerdir.

Bhushan ve ark., (1995), Yoğun tek tabakalar ve bunların organizasyonu kimyasal grafting ve Langmuir-Blodgett metodu ile gerçekleştirilmiştir. Sürtünme, aşınma ve bir mikron ölçekteki girinti sürtünme/atomik kuvvet mikroskobu ile ölçmüşlerdir. Karşılaştırma için büyük ölçekte de ölçümler yapılmıştır. Aşınma mekanizmaları, sürtünme ve yağlamanın kimyasal aşılanma ve LB filmler üzerinde tartışılmıştır. Bu çalışmada C18 çift aşılı filmlerinin sürtünme katsayısı, aşınma direnci ve nano büyüklükteki girinti özelliklerinin LB filminden daha üstün olduğunu göstermişlerdir.

Sjoblom ve ark., 1995 yılındaki çalışmalarında oktadesiltrimetoksisilan (C_{18}TMS) ve oktadesildimetilmetoksisilan (C_{18}DMMS) maddelerinin hidrolizi ve kondenzasyon reaksiyonları Langmuir-Blodgett ve kimyasal analiz için elektron spektroskopisi kullanılarak incelenmiştir. C_{18}TMS doğrusal iki boyutlu polimer oluşturabilirken C_{18}DMMS şekillenmesi dimerik yapıda olmuştur. pH 5,6 – 11 – 1 sırasıyla polimerizasyon/dimerleşme hızının arttığı görülmüştür. pH 11 de tek tabakaların düzenlenmesi elektrolit eklendiğinde ve daha az sıkıştırıldığında oluşmaktadır. Bu gösterge iyonik tek tabakalarda elektrostatik itmenin azaldığını ve tek tabaka moleküllerinin polimerizasyonları yüksek seviyede olduğunu göstermiştir. C_{18}DMMS maddesi pH 1 de iken sıkıştırıldığında yüzey alanı 18$Å^2$ iken film kondense fazdadır. Yüzey basıncı – alan izoterminden anlaşıldığı gibi C_{18}DMMS maddesi pH 1 de 20mN/m yüzey basıncında dağılma olmaktadır. Buna karşın C_{18}TMS 12 saatte 40mN/m yüzey basıncında istikrarlı haldedir. C_{18}TMS 16 saat, 20mN/m yüzey basıncında, pH 5,6-11 de iken, C_{18}DMMS pH 5,6-11 de iken genişleme halindedir. Sıkıştırma durumunda alkil zincirleri arasında çok iyi birleşme ve güçlü kohezyon durumları oluşmaktadır. C_{18}DMMS maddesinin dimer oluşturmasında kohezyon kuvvetleri etkili olmazken C_{18}TMS maddesinin de çok iyi polimerizasyon olduğu görülmüştür. C18TMS maddesi için pH 11 de düşük bariyer hızında polimerizasyon derecesi artarken verilen yüzey basıncında molekül başına düşen alan azalma göstermiştir. Oluşturulan LB filmlerinin analizini kimyasal analizler için elektron spektroskopisinde (ESCA) de yapmışlardır.

Long ve ark., (2006), Langmuir-Blodgett dipping metodunu kullanarak su-toluen arayüzeyinde tek tabaka filmleri hazırlamışlardır. Hazırlanan LB filmleri hidrofobik bulunmuştur. Bu filmlerde yüzey-aktif bileşikler birikimi gösteren oksijen,

kükürt ve azot nispeten yüksek bir içeriğe sahip solucan gibi toplamları oluşmaktadır. Atomik kuvvet mikroskobu kullanılarak bitüm LB filmleri arasında kolloidal etkileşimleri ve ince filmlerle sanayi tesisi suyu ölçülmüş, konrollü pH ve iki değerlikli katyon konsantrasyonu basit elektrolit solüsyonları ölçülen ile karşılaştırıldı. Sonuçlar, güçlü uzun mesafeli itici bir güç, çözelti içerisinde yüksek pH ve düşük iki değerlikli katyon konsantrasyonunda düşük adezyon kuvveti göstermişlerdir.

Tsai ve ark., 2006 yılında Langmuir-Blodgett metodu ile silika parçacıklarının hidrofobik cam yüzey üzerine biriktirimi ve alkil silanlarla kendiliğinden toplanan tek tabaka (SAM) oluşumunu anlatmışlardır. LB biriktirme ve SAM oluşumunda sırasıyla, yüzey pürüzlülüğü ve düşük yüzey enerjisi vermesi beklenmektedir. Yüzey aktif moleküllerin adsorpsiyon yoluyla silis parçacık yüzeyinin hidrofobik-hidrofilik denge kontrol ederek cam bir yüzey üzerinde parçacıkların hekzagonal yakın diziler oluşan tek tabaka birikimi Langmuir çukurda yapılabilir. LB filmler silika parçacıklarla hazırlanmış 5 tabaka halinde ve pürüzlülük derecesi 1,9 olarak bulunmuştur. Partikül büyüklüğü ve partikül katman sayısı etkileri partiküler filmleri sistematik statik ve dinamik su temas açıları ölçerek çalışıldı. Deney sonuçları hakkında 130° statik bir temas açısı ne olursa olsun partikül büyüklüğü ve partikül katman sayısının filmler partikül kaynaklandığı saptandı. Genel olarak, partikül filmlerinde temas açısı 150^{o} iken, 110^{o} iken azalttığını, ve arka arkaya oluşan olayların temas açılarında 40^{o} kadar azaldığı gözlenmiştir.

3. MATERYAL VE METOT

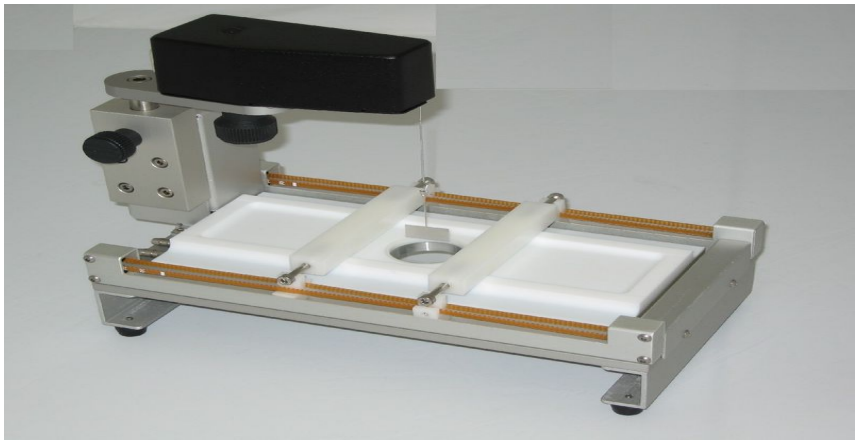
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Silikon wafer (100) ,doped(p-tipi), çapı 75 mm, kalınlığı 500–550 μm(Aldrich)
Kloroform, %99, Merck
Hidroklorik asit (HCl), %37, Merck
Amonyak (NH_3), %25, Merck
Hidrojen Peroksit (H_2O_2), %30, Merck
Ultra saf (18 MΩ cm) su
İzopropanol, Merck
DIOXHDA (2,4-bis(o-oksianilin)-6-(hekzadesilamino)-1,3,5-triazin)
DIHAPA (2,4-bis(o-hidroksiamino)-6-(fenilamino)-1,3,5-triazin)

3.2. Kullanılan Alet ve Cihazlar

3.2.1. Langmuir-Blodgett (LB) Cihazı

Tez çalışması boyunca maddelerin izoterm incelemeleri ve silikon wafer yüzeylerin modifikasyonu KSV Minimicro2 modeli Langmuir-Blodgett cihazı ile yapılmıştır.



Şekil 3.1. Langmuir-Blodgett Cihazı

3.2.2. Yüzey Temas Açısı Ölçme cihazı (Contact Angle)

Aktif silikon wafer yüzeyi ve üzerlerine oluşturduğumuz LB filmlerinin KSV CAM 200 model su temas açısı kullanılarak yüzeylerin hidrofobik ve hidrofilik açıları ölçülmüştür.

"Temas açısı" kısaca, bir sıvının katı bir yüzey ile yaptıgı açı olarak tanımlanmakta ve yüzey özelliklerine baglı olarak degisik degerler almaktadır. 1960'ların basında biyomalzeme yüzeylerinin hidrofilik ya da hidrofobik niteliginin belirlenmesi gereksiniminin ortaya çıkmasıyla, temas açısı degerlerinin kullanımı düsüncesi önem kazanmıstır. Thomas Young, bir sıvının bir katı yüzeyini ıslatmasının ve bu yüzey üzerine yayılmasının, temas açısı ile iliksisini tanımlamada, ilk dogru yaklasımı ileri sürmüstür.

3.2.3. Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM)

Silikon wafer yüzeyinin topografisini angstrom (Å) mertebesinden 100 mikrona (μ) kadar moleküler düzeyde yüzey görüntüleme amacıyla kullanılan ve hassas bir iğnenin yüzeyi taramasıyla, yüzeyin yüksek çözünürlüklü 3-boyutlu görüntüleri Veeco diCaliber modelinde tapping modda görüntü alındı.

Atomik kuvvet mikroskobu bir yüzeyin özelliklerini inceleme olanağı sağlar. Burada kullanılacak numuneler iletken olmak zorunda değildir. Dolayısıyla AFM iletken olmayan numunelere için uygulanabilir. AFM sayesinde hemen hemen her türlü numune yüzeyi hakkında morfolojik bilgi almak mümkündür.

AFM tipi ile örnek arasında elektrostatik, van der walls, sürtünme ve magnetik kuvvet gibi güçler söz konusudur. Bundan dolayı AFM sayesinde her türlü örnek incelenebilir. Bu sistemde kuvvete karşı duyarlı bir ucu iğneli (tip) denge çubuğu numune üzerinde raster düzeninde tarama yapar. AFM'de silisyum, silisyumoksit veya silisyumnitrürden yapılmış keskin bir tip (iğne), genellikle silisyum oksitten yapılan kentilever adı verilen ve belli bir kuvvet sabitine sahip denge çubuğuna bağlanmıştır. Denge çubuğu yüzeye yaklaştırıldığında, tip ile yüzey arasında yukarıda bahsedilen güçlerin oluşumu nedeniyle denge çubuğunda küçük oynamalar olur ve bu oynamaların optik araçlarla ölçülmesi ile yüzey morfolojisi tespit edilir. Söz konusu denge çubuğunun yüzeyi taraması tipin sürekli olarak yüzeyle teması ile mümkündür. Ancak

bu durumda yüzeyin hasar görmesi ve görüntünün bozulması kaçınılmaz olur. Bunu önlemek için tip yüzeye sadece çok kısa sürelerle periyodik olarak temas edip sonra tekrar yüzeyden uzaklaşır. Kentileverda oluşan hareket uç üzerine yansıtılan lazer yardımı ile dedektöre gönderilir ve böylece yüzey morfolojisi oluşturulmuş olur.

3.2.4. Yüzey Infrared Spektroskopisi (FTIR)

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

Infrared Absorpsiyon Spektroskopisi, düşük enerjili IR bölgedeki ışınların kullanıldığı absorbsiyon spektroskopisidir. Belirli şartlara sahip moleküller IR ışınını absorplayarak molekül içi titreşim enerji düzeyleri arasında geçişler olur. Moleküllerdeki titreşim frekanslarına uyan infrared fotolarının dalga sayıları 4000- 650 cm^{-1} arasında değişir. Monokromotörler yardımıyla dalga boylarını seçerek ölçümün yapıldığı spektrofotometrelerde herhangi bir anda sadece seçilen dalga boyundaki spektroskopik bilgi toplanır.

FTIR spektroskopisinde özellikle azaltılmış toplam reflektans spektroskopisi (ATR) katı yüzeyler üzerinde ince filmlerin, tek atomik tabakaların analizi için kullanılan çok önemli bir tekniktir. Hiçbir ön hazırlık gerektirmeden numunelerin analizini sağlayan ATR tekniğinin temeli belirli geliş açısında örnek yüzeyinden yansıtılan enerjinin ölçümüne dayanır.

3.2.5. Ultra saf su Cihazı

Silikon wafer yüzeylerimizi temizlemek ve aktifleştirmek, ayrıca LB film teknesi için Millipore Milli-Q Plus (18.2 MΩ.cm) cihazı kullanılarak ultra saf su ve deiyonize su elde edildi.

4. DENEYSEL KISIM

Deneysel kısım aşağıdaki aşamalardan oluşmuştur;

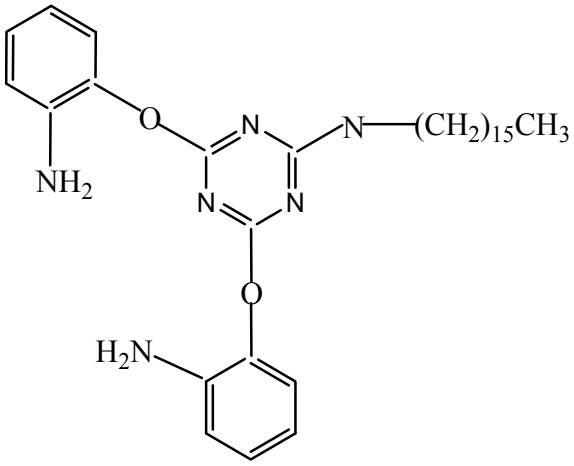
- ✓ Yüzey seçimi ve aktivasyonu,
- ✓ Yüzey modifikasyonu için kullanılan organik maddelerin belirlenmesi ve temini,
- ✓ Yüzeyin modifikasyonu,
- ✓ Yüzeyin karakterizasyonu,
  - Yüzey Infrared Spektroskopisi (FTIR)
  - Yüzey Temas Açısı Ölçme cihazı (Contact Angle)
  - Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM)
- ✓ Yüzeyin uygulaması (Fe metaline karşı tutma özelliğinin incelenmesi)

4.1. LB Film Yüzeyinin Fonksiyonlandırılması

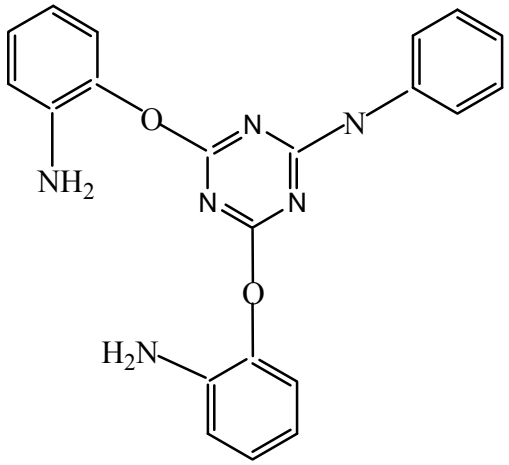
Bu çalışmada kullanılacak olan organik maddeler Selçuk Üniversitesi Anorganik Kimya ABD öğretim üyelerinden Yrd. Doç. Dr. Ziya Erdem KOÇ'un araştırma laboratuarından temin edilmiştir. 2,4-bis(o-oksianilin)-6-(hekzadesilamino)-1,3,5-triazin [DIOXHDA] ve 2,4-bis(o-hidroksiamino)-6-(fenilamino)-1,3,5-triazin [DIHAPA]. Bu iki maddenin uygun çözücülerde hazırlanan çözeltileri ile LB filmleri üretilmiş ve bunların karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

4.2. 2,4-bis(o-oksianilin)-6-(hekzadesilamino)-1,3,5-triazin [DIOXHDA] ve 2,4-bis(o-hidroksiamino)-6-(fenilamino)-1,3,5-triazin [DIHAPA]

Silikon yüzeyler üzerinde oluşturulacak LB filmlerinin tek tabakalı ve çoklu tabakalı yapıların hazırlanmasında kullanılan maddelerin yapı ve özellikleri incelenecektir. Bu çalışmada kullanılacak olan LB ince film maddelerinin kimyasal formülleri aşağıda verildiği gibidir ve molekül ağırlıkları sırasıyla 548,4g mol^{-1} ve 385g mol^{-1}'dir.



Şekil 4.1. 2,4-bis(o-oxyaniline)-6-(hexadecylamino)-1,3,5-triazine [DIOXHDA]



Şekil 4.2. 2,4-bis(oxyaniline)-6-(iminophenyl)-1,3,5-triazine [DIHAPA]

4.3. LB teknesinin ve kaplanacak yüzeyin temizliği

Film biriktirmeye başlanmadan önce LB teknesinin, kaplama yapılacak katı yüzeylerin ve kullanılan malzemelerin olası tüm kirliliklerden arındırılması gereklidir.

Tez çalışması boyunca LB filmi yapımında kullanılan tüm malzemelerin temizliği ilk olarak çok iyi bir çözücü olan kloroform ve saf su ile yapılmıştır. Teknenin temizlik aşaması için de bu sıra geçerlidir. Tekne yüzeyinin ve daldırma mekanizmasının temizliği kloroform ile ıslatılmış toz bırakmayan özel Kimberly-Clark kâğıt peçeteler ile yapılır. Kloroform, son derece uçucu ve sağlığa zararlı bir çözücü olduğundan temizlik işlemleri sırasında mutlaka eldivenler ile maske kullanılmalıdır.

Çalışmalarımızda katı substrat olarak silikon wafer'lar kullanılmıştır. Kullanılan silikon wafer'lar (100) yapısında, çapları 75 mm ve kalınlıkları 500–550μm olan

yüzeylerdir. Bu yüzeylerin üst kısmı parlatılmış arka yüzü ise aşındırılmış durumdadır. Gerçekleştirilecek LB film aşamaları için öncelikle kullanılacak silikon wafer yüzeyler 10mm-30mm boyutlarında kesilerek temizlenmesi ve hidroksillenmiş yüzeylerin hazırlanması gerekmektedir. Bu işlemler için; Başlık 3.1 deki çözücüler kullanılmıştır.

Temizleme işleminde, silikon wafer yüzeyler ultrasonik banyoda 50 °C'da sabunlu su ile 15 dakika muamele edildikten sonra saf su ile durulama işlemi yapılmıştır. Daha sonra ultrasonik banyoda 50 °C'da etil alkol ile 15 dakika organik kirliliğin uzaklaştırılması için yıkanmıştır. Yıkanan yüzeyler bu işlemden sonra 1:1:5 (v/v) (NH_3:H_2O_2:H_2O) (RCA1) çözeltisi içerisinde 65 °C'da 30 dakika bekletilmiştir. Daha sonra, yüzeyler ultrasonik banyoda saf su ile tekrar yıkanmıştır. Bu işlemden sonra, yüzeyler 1:1:5 (v/v) (HCl:H_2O_2:H_2O)(RCA2) çözeltisi içerisinde 65 °C'da 30 dakika bekletilmiştir. Son olarak yüzeyler saf su ile yıkanmış ve azot gazı ile kurutulmuştur. Yüzeyler bekledikçe hidroksil özelliğini yitirdiğinden dolayı hazırlanan yüzeyler her zaman taze olmalıdır. Kaplama işleminden önce hazırlanmalıdır.

4.4. DIOXHDA' nın (π-A) İzoterm Eğrisi

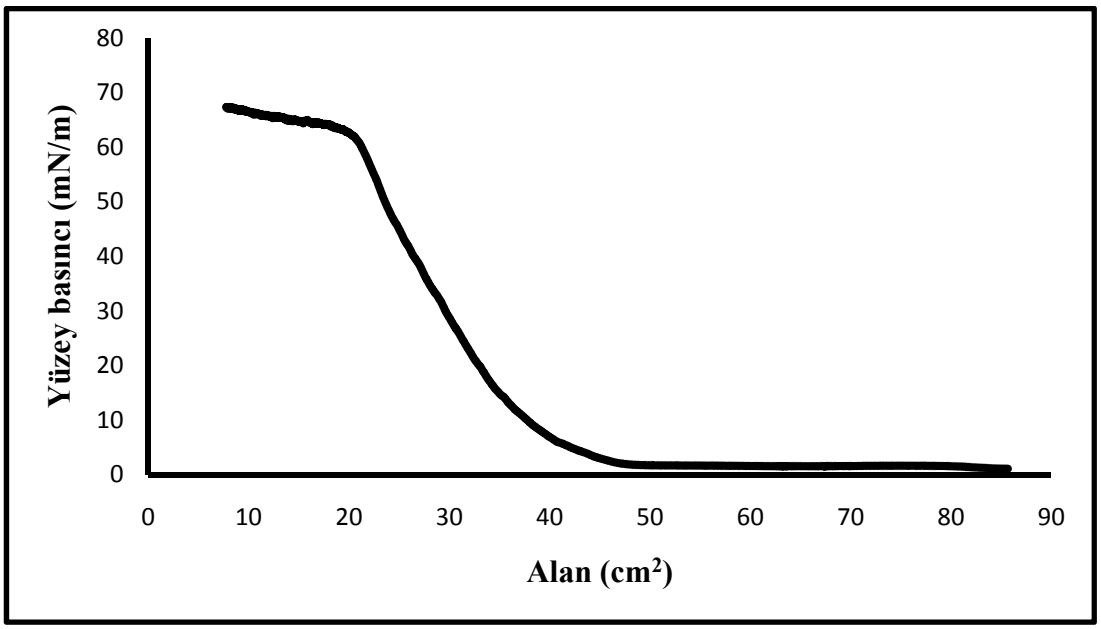
LB film hazırlama işlemi iki aşamada gerçekleşmektedir. Birinci aşama yüzeyin fonksiyonlandırmada kullanılacak olan bileşiğin (π-A) izoterminin alınmasıdır. Bu aşamada amaç, film hazırlarken kullanılacak olan uygun basıncın belirlenmesidir.

Çalışmanın ikinci aşamasında ise 1. Aşamada bulunan basıncı kullanarak yüzeyin fonksiyonlandırılması gerçekleştirilecektir.

Çalışmada yüzey modifikasyonu için iki farklı madde (DIOXHDA-DIHAPA) kullanılmıştır.

Organik çözücüler içinde çok iyi çözünebilen DIOXHDA maddesi ile 1 mg mL^{-1} konsantrasyonunda kloroform içinde çözeltisi hazırlanmıştır. Bu çözelti, kullanılan LB film teknesinin alanına bağlı olarak optimum değer olarak 30 µL seçilmiş ve teknenin bariyerlerinin sınırladığı su yüzeyi üzerine homojen olarak damlatılmıştır. Bu işlem sonunda çözücü olarak kullanılan kloroformun tamamen ortamdan uzaklaşması için yaklaşık 2-3 dakika beklenerek tekne sıvısı(saf su) üzerinde tamamen DIOXHDA molekülüne ait tek tabakaların kalması sağlanmıştır. Daha sonra LB film kaplamak için gereken parametreler(π, A_0), DIOXHDA molekülüne ait izoterm alınarak bulunmuştur.

DIOXHDA maddesine ait izotermi, bariyer hızı 1 mm^2 dk^{-1} olacak şekilde alınmıştır. Bu sırada DIOXHDA maddesine ait tek tabakaların yüzey basıncının - tekne alanına(π-A) bağlı değişimi olan izoterm elde edilmiş ve Şekil 4.3 de verilmiştir.



Şekil 4.3. DIOXHDA Molekülünün İzotermi

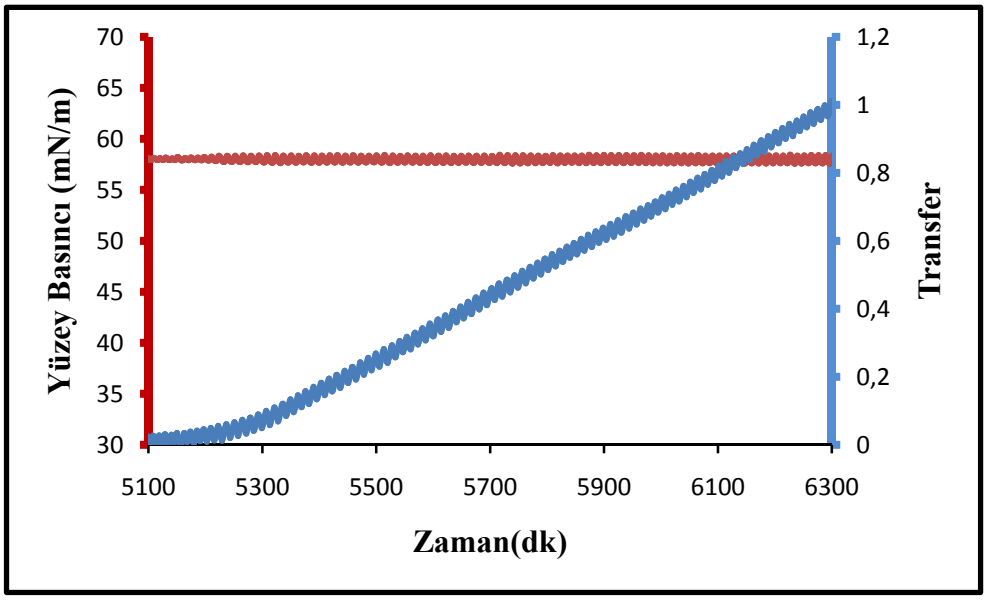
Maddenin izotermi incelendiğinde, teorik olarak bahsedilen gaz, sıvı, katı faz bölgeleri şekilde görülmektedir. Alan 48-85 cm^2 iken yüzey basıncı sıfır değerine yakındır ve madde bu durumda gaz fazındadır. Yüzey basıncı 10-50 mN m^{-1} durumunda madde sıvı fazda olduğu kabul edilmektedir. 60 mN m^{-1} ye kadar olan durumda madde ideal basınca ulaşmıştır. Bu durumda madde katı fazdadır. Yüzey basıncı 60 mN m^{-1} den sonra madde dağılma durumundadır. Böylece çökme basıncı değeri izotermden yaklaşık olarak 60 mN m^{-1} olarak tespit edilmiş ve ayrıca moleküler düzenin en iyi sağlandığı basınç değeri 57 mN m^{-1} olarak belirlenmiştir (Evyapan,2005). Buradan anlaşılacağı üzere, DIOXHDA maddesinin LB film oluşturabilmesi için tek tabakaların kararlı halde tutulması gereken hedef basınç değeri mN m^{-1} olarak bulunmuştur.

4.5. DIOXHDA' nın LB Film Hazırlama İşlemi

DIOXHDA' nın kloroform ortamında 1 mg mL^{-1} çözeltisi hazırlanıp, 35 μL hacminde mikro şırınga ile su yüzeyi üzerine yayılarak 2-3 dakika çözücünün uzaklaşması beklenmiş ardından teknenin bariyer mekanizması tek tabakaları 57mN m^{-1}

hedef basınç değerinde tutacak şeklinde sıkıştırmaya başlamıştır. İstenilen basınca ve kararlılığa ulaştıktan sonra film hazırlanacak yüzey tekneye daldırılmıştır. LB filmleri yüzeye yatay ve dikey olarak (vertical-dipping) iki farklı yöntem ile kaplanabilmektedir. Bu çalışmada dikey yöntem kullanılmıştır. Hidrofilik özelliğe sahip silikon wafer dikey yöntem kullanılarak tekneye daldırıldığında, teknede bulunan DIOXHDA'nın hidrofobik uçları ile temas edecek ve film oluşumu gerçekleşmeyecektir. Bunun nedeni hidrofilik olan silikon wafer yüzeyinin molekülünün hidrofobik ucu ile bir etkileşim oluşturmamasıdır. Ancak yüzeyin yukarı doğru hareketi ile LB filmi oluşacaktır. Bunun nedeni ise tekne sıvısı içinde DIOXHDA' nın hidrofilk kısmının bulunması ve bu grubun silikon waferın hidrofilik yüzeyi ile etkileşmesidir.

Şekil 4.4' de DIOXHDA maddesinin silikon wafer yüzey üzerine kaplanan tek tabaka LB film zamana karşı transfer grafiği verilmiştir. Sabit yüzey basıncında transfer oranını 1 değerinde olması maddenin yüzey üzerine düzenli bir yapıda sıralandığını göstermektedir. DIOXHDA maddesi kullanılarak tek katlı Y-tipi LB ince film üretimi gerçekleştirilmiştir. Silikon wafer yüzeyde tek tabakanın yanında çok tabakalı LB filmleri de üretilmiştir.



Şekil 4.4. Zamana göre yüzey basıncı ve transfer değişim grafiği

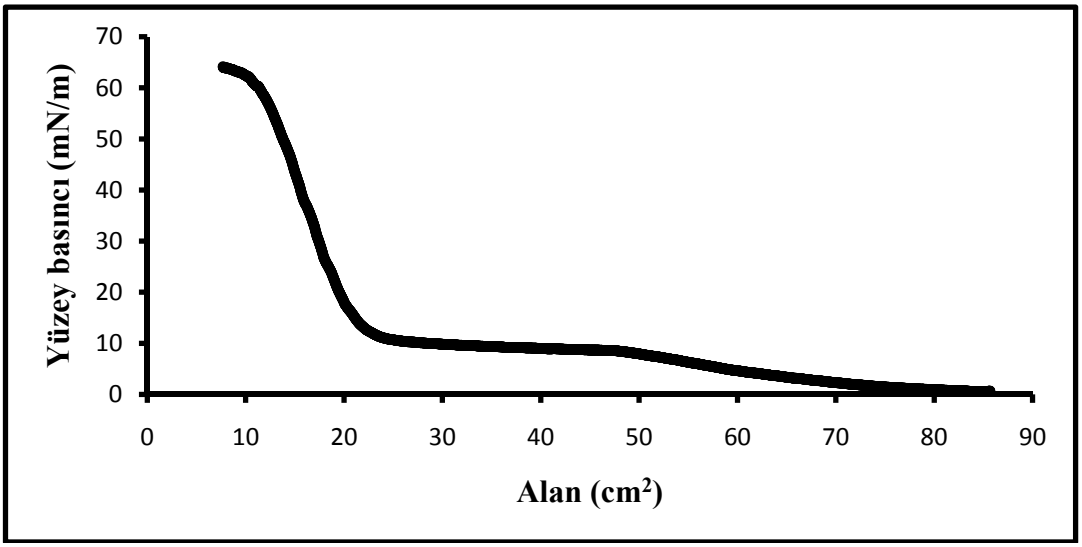
4.6. DIHAPA' nın π-A İzoterm Eğrisi

Kullanılan ikinci bileşik olan DIHAPA içinde birinci bileşikte kullanılan prosedür takip edilmiştir.

Burada yine DIHAPA' nın kloroformda 2 mg ml^{-1} çözeltisi hazırlanmış ve 30 μL hacminde alınarak teknenin bariyerlerinin sınırladığı su yüzeyi üzerine homojen olarak damlatılmıştır. Bu işlem sonunda çözücü olarak kullanılan kloroformun tamamen uçması için yaklaşık 2-3 dakika beklenerek arafaz sıvısı üzerinde tamamen DIHAPA molekülüne ait tek tabakaların kalması sağlanmıştır. Daha sonra LB film kaplamak için gereken parametreler, DIHAPA molekülüne ait izoterm alınarak bulunmuştur.

DIHAPA maddesine ait izotermi, bariyer hızı 1 mm^2 dk^{-1} olacak şekilde alınmıştır. Bu sırada DIHAPA maddesine ait tek tabakaların yüzey basıncının - tekne alanına bağlı değişimi olan izotermi elde edilmiş ve Şekil 4.5 de verilmiştir.

Maddenin izotermi incelenecek olursa, alan 50-85 cm^2 iken maddede sterik engelden kaynaklı bir artış meydana gelmiştir. Fakat 22-85 cm^2 alanda madde halen gaz fazındadır. Yüzey basıncı 10-43 mN m^{-1} durumunda madde sıvı fazda, 43-55 mN m^{-1} de iken madde katı haldedir. 60 mN m^{-1} madde dağılma durumundadır. Böylece çökme basıncı değeri izotermden yaklaşık olarak 55 mN m^{-1} olarak tespit edilmiş ve ayrıca moleküler düzenin en iyi sağlandığı basınç değeri 43 mN m^{-1} olarak belirlenmiştir.

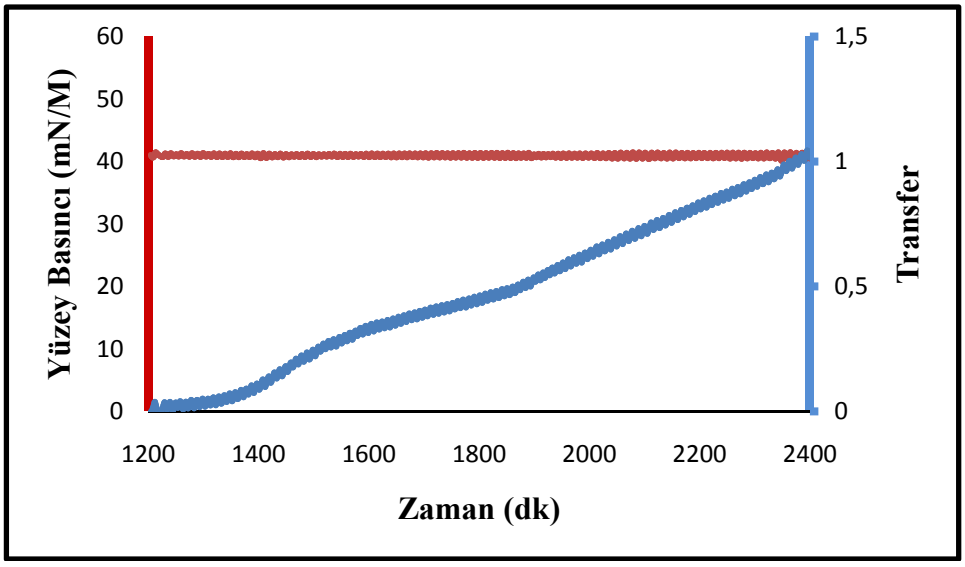


Şekil 4.5. DIHAPA Molekülünün İzotermi

Buradan anlaşılacağı üzere, DIHAPA maddesinin LB film oluşturabilmesi için tek tabakaların kararlı halde tutulması gereken hedef basınç değeri 43 mN m^{-1} olarak bulunmuştur.

4.7. DIHAPA' nın LB Film Hazırlaması

İlk önce DIHAPA örneği ile 2 mg mL^{-1} çözeltisi hazırlanıp, 30 µL hacminde mikro şırınga ile su yüzeyi üzerine yayılarak 2-3 dakika çözücünün uzalaşması beklenmiş ardından teknenin bariyer mekanizması tek tabakaları 43 mN m^{-1} hedef basınç değerinde tutacak şeklinde sıkıştırmaya başlamıştır. İstenilen basınca ve kararlılığa ulaştıktan sonra film kaplama işlemine başlanabilir. Hidrofilik özellik kazandırılmış yüzey dikey yöntem kullanılarak tekneye daldırılmıştır. Benzer şekilde aşağı yönde silikon waferın hareketi sırasında bir film kaplanması gerçekleşmezken, film yukarı yönlü hareket ettirildiğinde yüzey DIHAPA ile kaplanmaktadır.



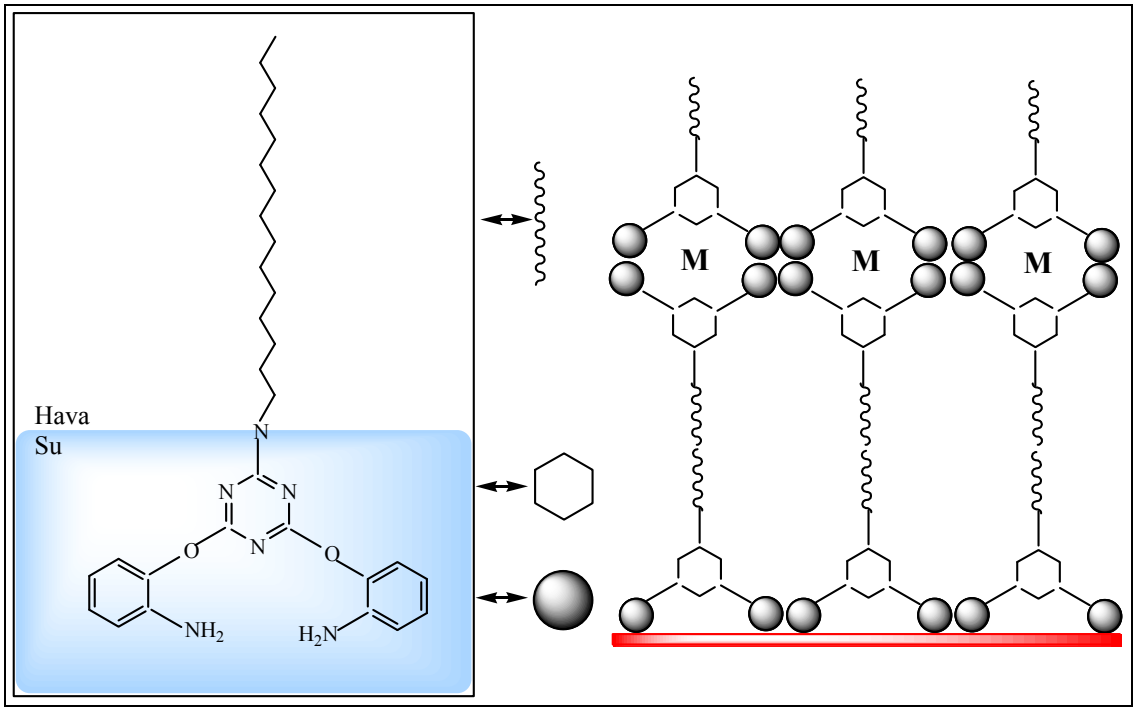
Şekil 4.6. DIHAPA molekülüne ait zamana göre yüzey basıncı ve transfer değişimi grafiği

Şekil 4.6 da DIHAPA maddesinin silikon wafer yüzey üzerine kaplanan tek tabaka LB film zamana karşı transfer grafiği verilmiştir. Transfer oranının 1 olarak tespit edilmiştir. Grafikten de anlaşıldığı gibi DIHAPA maddesi kullanılarak tek tabakalı ve çok tabakalı Y-tipi LB ince film üretimi gerçekleştirilebilir.

5. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

5.1. LB Tek Tabakalarının Karakterizasyonu

Bu çalışmada Langmuir-Blodgett cihazı kullanılarak silikon wafer katı yüzey üzerine inorganik moleküllerin tek tabakalı yapıda biriktirilmesi incelenecektir. Şekilde inorganik molekülün su-hava arayüzeyinde duruşu ve silikon yüzey üzerinde dizilimi şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 5.1. Molekülün su-hava ara yüzeyindeki ve yüzey üzerindeki dizilimin şematik gösterimi

Şekil 5.1' de görülmekte olan LB filmleri farklı yöntemler (FTIR, AFM, Contact Angle) kullanılarak karakterize edilmiştir. Burada amaç hazırlanması planlanan yüzeylerin ne oranda başarılı oluşturulduğunu tespit etmektir. Bu amaçla bulunan sonuçlar cihaz verileri ile aşağıda verilmiştir.

5.1.1. ATR-FTIR spektrometresi ile yüzey karakterizasyonu

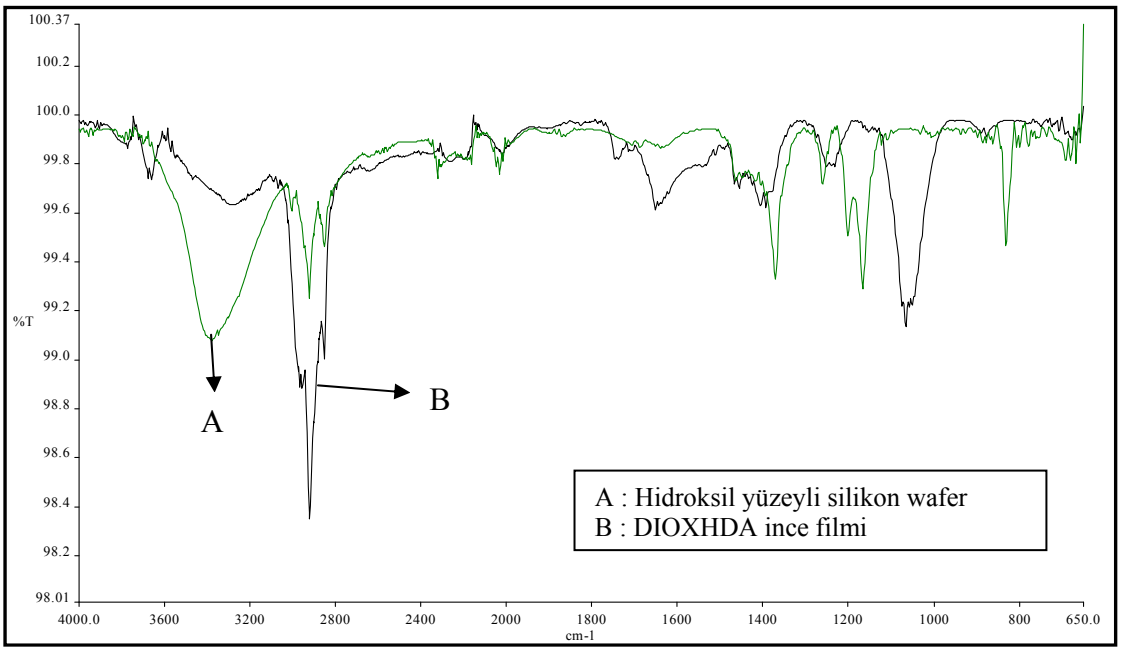
FTIR spektroskopisi LB filmlerin fonksiyonel grupları seviyesinde yapısını ve moleküler yönelimlerindeki değişiklerin incelemesinde en önemli araçlardan biridir. Bunun için bu çalışmada Perkin Elmer ATR-FTIR spektroskopisi kullanılmıştır.

LB filmlerinin yapısını açıklamak için DIOXHDA ve DIHAPA molekülüne ait FTIR spektrumları alınmıştır. LB film kaplamadan önce moleküllerin spektrumlarının alınmasının temel amacı DIOXHDA ve DIHAPA örneklerinin bandlarının tümünün belirlenmesi içindir. Bu bandlar belirlendikten sonra DIOXHDA ve DIHAPA örneğinin tek tabaka LB filmlerinin spektrumları alınarak LB filmlerinin yapısı aydınlatılmıştır. DIOXHDA molekülüne ait FTIR spektrumları alınmıstır. Potasyum bromür (KBr) ile tablet haline getirilerek analizi yapılan moleküllere ait FTIR spektrumlarından elde edilen sonuçların değerlendirmesi Tablo 5.1' de verilmistir.

Tablo 5.1. DIOXHDA molekülüne ait FTIR spektrum verileri ve degerlendirmesi

	Dalga sayısı (cm^{-1})	Fonksiyonel gruplar
DIOXHDA	1520	C=N triazin gerilmesi
	2956	$-NH_2$
	2916	C-H aromatik gerilmesi
	1470	C-O-C gerilmesi
	2049	hidrojen bağı
	2849	$-CH_2$
	1088	-C-C

Silikon yüzey üzerine hazırlanan LB tek tabakalı filmini aktif yüzey ile olan FTIR görüntüsü Şekil 5.2' de verilmektedir. A ile belirtilen aktive edilmiş silikon wafer yüzeyin spektrumunda hidroksil gruplar ve silikon yüzeyin karakteristik pikleri görülmektedir. Hidroksil gruplar 3100-3500 cm^{-1} arasında gözlenirken, 2000 ve 2200 cm^{-1} arasında karakteristik pikler ise silikon wafer'a aittir. 2070 cm^{-1} molekül dışı monohidritler, 2081 cm^{-1} molekül içi monohidrit, 2099 cm^{-1} Si-H, 2135 cm^{-1} di hidritleri bulunmaktadır (Khan ve ark., 2008). DIOXHDA ile hazırlanan LB filminin FTIR spektrumu ile aktif silikon wafer yüzeyinin spektrumu karşılaştırıldığında açıkça bir değişim gözlenmektedir. Modifikasyondan sonra yüzeyde bulunan hidroksil grubunda azalması ve maddeye ait piklerin yüzey üzerinde de görünmesi bağlanmanın gerçekleştiğini göstermektedir. 1100 cm^{-1} (C-C), 1230 cm^{-1} (C-N), 2049 cm^{-1} (hidrojen bağı), 2950 cm^{-1} (CH_2),1520 cm^{-1} (C=N triazin) pikleri maddeye ait piklerdir.



Şekil 5.2. DIOXHDA maddesinin silikon wafer üzerinde LB filminin FTIR görüntüsü

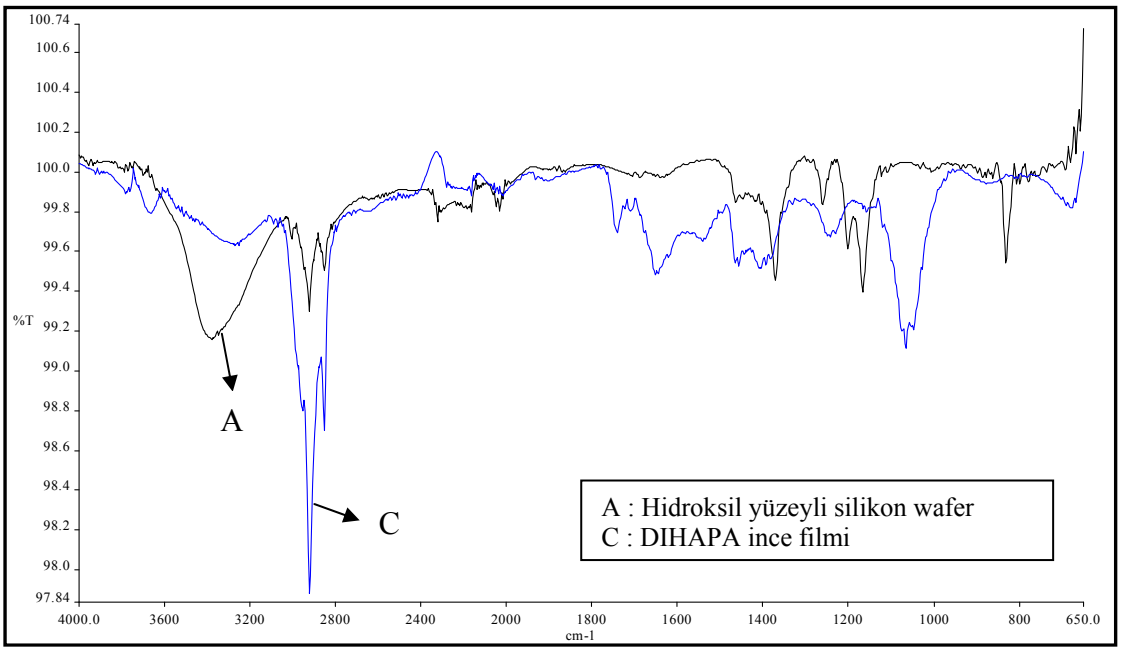
Yüzey üzerinde pik şiddetleri düşük olabildiği gibi bazı pikler kayma yapabilmektedir. Bu yüzeye ait olan piklerden kaynaklanmaktadır.

DIHAPA molekülüne ait FTIR spektrumları alınmıstır ve moleküle ait FTIR spektrumlarından elde edilen sonuçların değerlendirmesi Tablo 5.2' de verilmistir.

Tablo 5.2. DIHAPA molekülüne ait FTIR spektrum verileri ve degerlendirmesi

	Dalga sayısı (cm^{-1})	Fonksiyonel gruplar
DIHAPA	1446	aromatik C-C
	2918	aromatik C-H
	2049	hidrojen bağı
	3200	-OH
	730	aromatik halka
	1223	- C-N
	3300	- C-H

Aktif silikon wafer yüzeyle karşılaştırmasına bakıldığına değişmeler görülmektedir. C olan pik DIHAPA molekülünün LB filmine aittir. 2900 cm^{-1} aromatik (C-H), 1120 cm^{-1} (C-C), 1690 cm^{-1} (halkada C=N) pikleri görülmektedir.



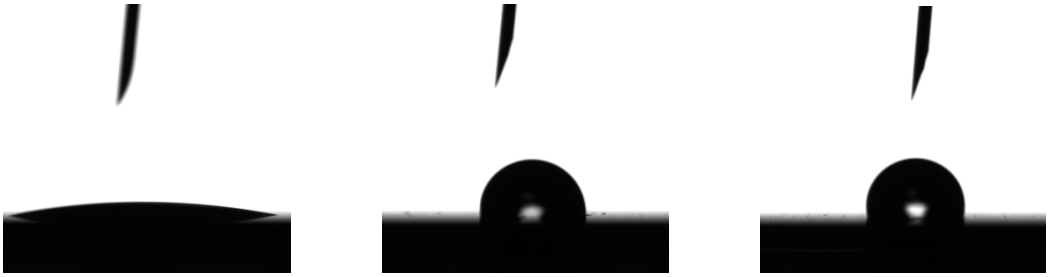
Şekil 5.3. DIHAPA maddesinin silikon wafer üzerinde LB filminin FTIR görüntüsü

5.1.2. Yüzey Temas Açısı Ölçme cihazı (Contact Angle) ile yüzey karakterizasyon

Yüzeyin ıslanabilirliğini ölçmek için su temas açısı değerlerinden faydalanılmıştır. Bu cihazla inorganik yüzeylerde kaplanan tabakaların yüzey özelliklerinin ıslanabilirliliğini ve yüzeyin hidrofilik ve hidrofobik özellikleri incelenmiştir. Her bir yüzeyin 5 farklı noktasından ölçümler alınarak ortalama bir değer verilmiştir. Temizlenmiş, aktifleştirilerek yüzeyin hidroksillenmesi sağlanan silikon wafer yüzeyler ile DIOXHDA ve DIHAPA molekülleri ile fonksiyonlandırılmış yüzeylerin su temas açısı sonuçları ve oluşan damlacıklarının görüntüleri Tablo 5.3 ve Tablo 5.4'de ve Şekil 5.4 ve Şekil 5.5'de verilmiştir. Hidroksilli silikon wafer yüzeyin temas açısı 8,31° olarak belirlenmiştir. DIOXHDA bağlanmış yüzeylerin temas açısı ise tabaka sayısına göre sırasıyla 91,57^{o} (tek tabaka) ve 105,5^{o} (4 tabaka) olarak değişme göstermiştir. Aynı şekilde DIHAPA bağlanmış yüzeylerin temas açısı ise tabaka sayısına göre sırasıyla 79,35^{o} (tek tabaka) ve 88,07^{o} (4 tabaka) olarak ölçülmüştür.

Aktifleştirilmiş yüzeylerin temas açısı sıfıra oldukça yakındır. Bunun sebebi yüzeye asit ile muamele edilmesinden sonra üzerinde oluşturulan zengin hidroksil grupları sebebi ile olabileceği düşünülmektedir. Asidik temizleme işlemi ile hazırlanılan hidroksillenmiş yüzeyler hazırlandıktan sonra açık havada bekletildiklerinde yüzeylerin hidrofilik özelliklerini kaybettikleri gözlenmiştir. Bu nedenle yüzeyler taze hazırlanarak kullanılmalıdır. Genel olarak aktifleştirilmiş bir silikon yüzeyin su ile ölçülen temas

açısı yüzeyin hidrofilik karakterinden dolayı 15–20°'den az olmalıdır (Kulkarni, ve ark., 2005).

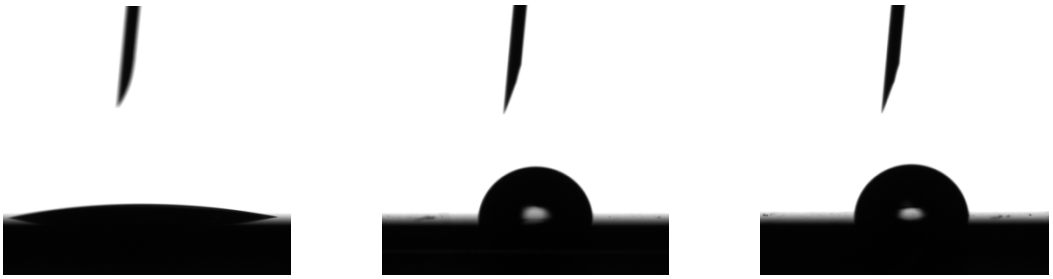


(a) (b) (c)

Şekil 5.4. DIOXHDA molekülüne ait silikon wafer yüzeyler üzerinde suyun temas açısı ölçüm görüntüleri, (a) aktif silikon wafer,(b) silikon wafer tek tabakalı LB filmi, (c) silikon wafer 4 tabaka LB filmi

Tablo 5.3. Silikon wafer yüzeyler üzerinde suyun temas açısı ölçüm değerleri

Numune	CA[L]	CA[R]	CA[M]
Aktif silikon wafer	7,69±1,32	8,92±0,87	8,31±1,09
Silikon wafer+DIOXHDA	91,85±0,7	91,29±0,73	91,57±0,71
Silikon wafer+4 tabaka DIOXHDA	105,06±0,6	105,95±0,5	105,5±0,55



(a) (b) (c)

Şekil 5.5. DIHAPA molekülüne ait silikon wafer yüzeyler üzerinde suyun temas açısı ölçüm görüntüleri, (a) aktif silikon wafer, (b) silikon wafer tek tabakalı LB filmi, (c) silikon wafer 4 tabaka LB filmi

Tablo 5.4. Silikon wafer yüzeyler üzerinde suyun temas açısı ölçüm değerleri

Numune	CA[L]	CA[R]	CA[M]
Aktif silikon wafer	7,69±0,9	8,92±0,6	8,31±0,72
Silikon wafer+ DIHAPA	80,49±0,7	78,21±1,02	79,35±0,86
Silikon wafer+4 tabaka DIHAPA	87,89±0,5	88,25±0,8	88,07±0,6

Silikon wafer yüzey üzerine LB metodu ile DIHAPA ve DIOXHDA bağlanan yüzeylerle modifiye edilmemiş yüzey arasında farklılık bulunmaktadır. Contact Angle yüzey temas açısı cihazında yüzeyim hidrofilik veya hidrofobik karakterde olduğu, yüzeye su damlatılarak belirlenir. Bu durumda üzey hidrofilik ise damlatılan suyun yüzeye tamamen dağılması ve temas açısının "0" a yakın değerler alması beklenir. Ancak yüzey hidrofobik ise damlatılan su yüzeyde dağılmaz ve temas açısı daha yüksek değerler alabilir. Bu çalışmada da, aktive edilmiş silikon wafer –OH grupları bulunduğu için hidrofilik karakterdedir ve temas açısı 8,31 bulunmuştur. Ancak hidrofobik grup bulunduran DIOXHDA ve DIHAPA bileşikleri yüzeye bağlandığında yüzeyde hidrofobik özellik kazandırdığından damlatılan su bu yüzeylerde dağılmaz ve "0" dan daha yüksek değerler elde edilir. Yüzeyde tabaka sayısı arttıkça kaplanan alan artacak ve yüzeyin hidrofobik özelliği de artmış olacağından temas açısı da artacaktır. Bu şekillerde görülmektedir (Paso ve ark., 2008).

Tsai ve ark., 2006 yılında Langmuir-Blodgett metodu ile silika parçacıklarının hidrofobik cam yüzey üzerine biriktirimi ve alkil silanlarla kendiliğinden toplanan tek tabaka(SAM) oluşumunu anlatmışlardır. LB biriktirme ve SAM oluşumunda sırasıyla, yüzey pürüzlülüğü ve düşük yüzey enerjisi vermesi beklenmektedir. Yüzey aktif moleküllerin adsorpsiyon yoluyla silis parçacık yüzeyinin hidrofobik-hidrofilik denge kontrol ederek cam bir yüzey üzerinde parçacıkların hekzagonal yakın diziler oluşan tek tabaka birikimi Langmuir çukurda yapılabilir. LB filmler silika parçacıklarla hazırlanmış 5 tabaka halinde ve pürüzlülük derecesi 1,9 olarak bulunmuştur. Partikül büyüklüğü ve partikül katman sayısı etkileri partiküler filmleri sistematik statik ve dinamik su temas açıları ölçerek çalışıldı. Deney sonuçları hakkında 130° statik bir temas açısı ne olursa olsun partikül büyüklüğü ve partikül katman sayısının filmler partikül kaynaklandığı saptandı. Genel olarak, partikül filmlerinde temas açısı 150^{o} iken, 110^{o} iken azalttığını, ve arka arkaya oluşan olayların temas açılarında 40^{o} kadar azaldığı gözlenmiştir.

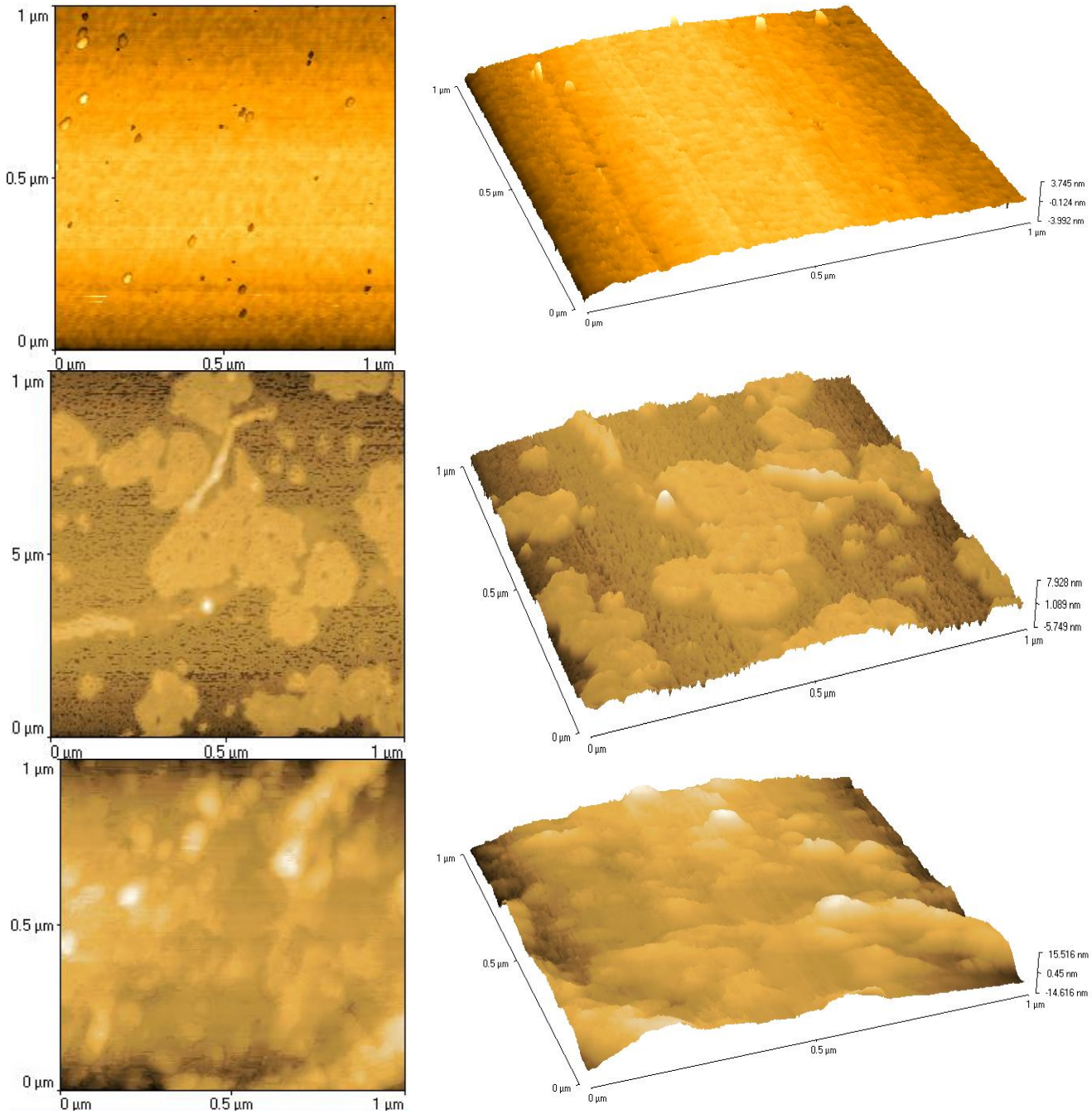
5.1.3. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ile karakterizasyonu

Aktive edilen silikon wafer yüzey ve hazırlanan LB filmlerinin morfolojik özellikleri için Atomik Kuvvet Mikroskobu kullanılmıştır. Tapping Mode alınmış iki maddenin yüzey görüntüleri Şekil 5.6 ve Şekil 5.7'de verilmiştir.

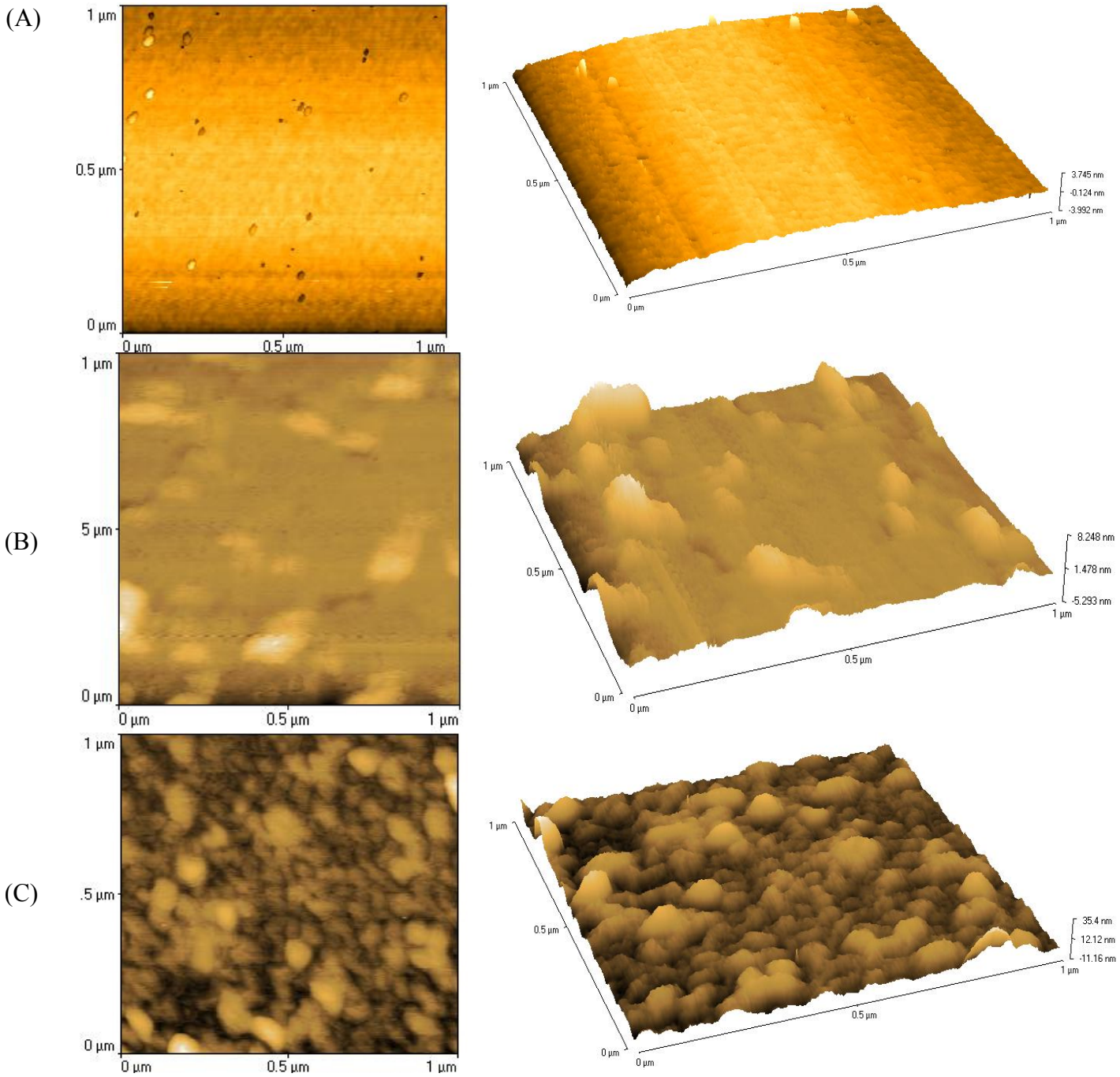
(A)

(B)

(C)



Şekil 5.6. 2D ve 3D boyutlu AFM görüntüleri (A) aktif silikon wafer yüzeyi, (B) silikon wafer-DIOXHDA-tek tabaka, (C) silikon wafer- DIOXHDA-4 tabaka



Şekil 5.7. 2D ve 3D boyutlu AFM görüntüleri (A) aktif silikon wafer yüzeyi, (B) silikon wafer- DIHAPA -tek tabaka, (C) silikon wafer- DIHAPA -4 tabaka

Her bir yüzey için 1µm alanlarda tarama yapılmış ve hem iki boyutta hem de üç boyutta görüntüleri alınmıştır.

Hazırlanılan filmlerin AFM kullanılarak elde edilen 3-boyutlu ve 2-boyutlu yüzey morfolojileri aktifleştirilmiş silikon yüzey, silikon yüzey üzerine hazırlanan tek tabakalı ve 4 tabakalı DIOXHDA ve DIHAPA maddelerinin LB filmler için Şekil 5.6 ve Şekil 5.7'de gösterilmiştir.

Aktifleştirilmiş silikon yüzeyler için büyük RMS değeri bulunmuştur. RMS değeri yüzeyler üzerindeki çukur ve tepeciklere göre hesaplanılan ortalama bir değerdir. AFM işlemleri sırasında yüzeylerde atmosferden kaynaklanan organik kirlenmelerden dolayı çeşitli büyüklüklerde tepecikler oluşmuş olabilir ve temizleme aşamasında oluşan aşınmalar da yüzeyde pürüzler oluşturabilmektedir. Bu nedenlerden dolayı hidroksillenmiş yüzeylerin RMS değerleri yüksek çıkmış olabilmektedir (Can, 2009).

Silikon yüzeyler üzerine DIOXHDA ve DIHAPA molekülleri kullanılarak hazırlanılan filmlerin 3-boyutlu ve 2-boyutlu yüzey morfolojilerinin hidroksillenmiş silikon yüzeylere göre oldukça değiştiği belirlenmiştir. Hidroksillenmiş yüzeylerin (Şekil 5.6-A ve Şekil 5.7-A) yüzey pürüzlülüğü (Root Mean Square [RMS]) değerleri 0,9205 nm olarak ölçülmüştür. Bu moleküllere ait tek tabakalı ve 4 tabakalı AFM görüntülerinin RMS değerleri Tablo 5.3' te verilmiştir.

Tablo 5.5. Silikon yüzeyler üzerinde AFM Pürüzlülük değerleri

Numuneler	**Ra(nm)**	**RMS(nm)**
Şekil 5.6-A,Şekil 5.7-A	0,8750	0,9205
Şekil 5.6-B	1,4935	1,8184
Şekil 5.6-C	3,5020	4,5034
Şekil 5.7-B	0,7994	1,2695
Şekil 5.7-C	3,6901	4,9935

Üç boyutlu AFM görüntülerine göre aktif yüzeyden 4 tabakalı yüzeye kadar bakıldığında kalınlık ve RMS değerleri artmaktadır. Bu da maddelerin silikon yüzey üzerinde tabaka tabaka büyüdüğünü ve yüzeyin tabaka sayısı arttıkça tamamen kaplandığını göstermektedir. Bu iki boyutlu AFM görüntülerinin renklerinde oluşan açıklık koyuluklarından da açıkça görülmektedir.

Fujiwara ve arkadaşları 1992 yılında yaptıkları çalışmada Langmuir – Blodgett metoduyla glikoz oksidaz proteini ve araşidik asit birleşimiyle hazırlanan yüzeylerin morfolojisi atomik kuvvet mikroskobu ve taramalı elektron mikroskobu ile incelemişlerdir. AFM görüntülerinde protein moleküllerinin morfolojisi 100-600 nm alanda gözlemlenmiştir. Glikoz oksidaz molekülleri agrega oluşturmuşlardır ve agregalar seyrek ve gelişigüzel toplanmışlardır. Aynı zamanda agregaların boyutları 20-50 nm olarak tahmin edilmektedir. Dağılım ve boyut TEM' de de aynı şekilde gözlemlenmiştir. Ayrıca protein moleküllerinin üzerindeki araşidik asit moleküllerinin görüntüleri de ilk kez görüntülenmiştir. AFM'nin iki boyutlu görüntülerinde araşidik

asitin boyutları 0,45 ve 0,58 nm olarak gözlemlenmiştir. Bu haliyle molekül başına düşen alan 26nm^2 olarak tahmin edilmektedir. Bu değer araşidik asidin tek tabakalı izotermi ile orantılıdır. Glikoz oksidaz proteini ile araşhidik asit birleşiminin modellemesi bulunan bu değerleri doğrulamaktadır.

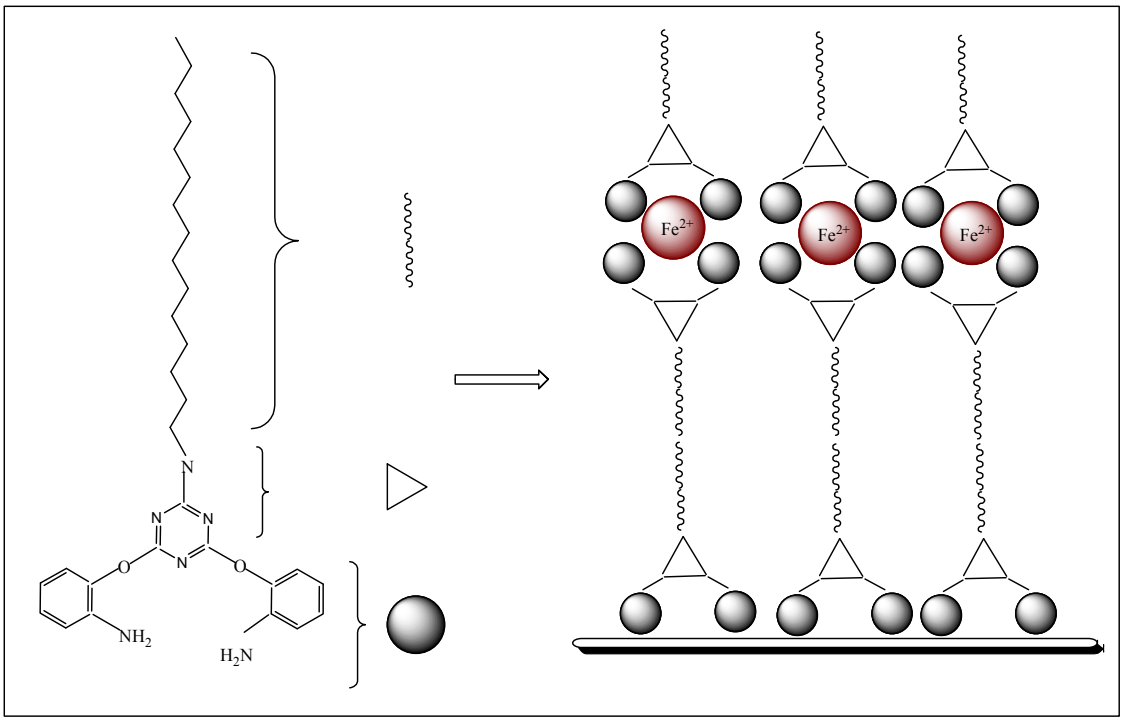
6. DEMİR METALİ İLE SORPSİYON ÇALIŞMASI

6.1. Demir(II) çözeltisinin hazırlanması

Sorpsiyon çalışması için 1 ppm konsantrasyonunda demir çözeltisi hazırlanmıştır. Molekül ağırlığı 198,71 g mol^{-1} olan $FeCl_2$ $4H_2O$ den 0,198 gram alınarak çözelti 1L tamamlanarak 55,84 ppm demir stok çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan stok çözeltiden 447µl alınarak 25ml'lik 1ppm konsantrasyonunda Fe^{+2} çözeltisi hazırlanmıştır.

6.2. Fe^{+2} sorpsiyonu

Hazırlanan Fe^{+2} çözeltisinden 10 ml petri kabı içine yüzeyler üzerine muamele edilmiştir. Bir gece bekletildikten sonra petri kabındaki çözelti AAS cihazında analiz edilmiştir ve tutulmadan kalan Fe^{+2}'nin iyonu belirlenmiştir. Hazırlanan 1 ppm'lik demir çözeltisinin konsantrasyonu 1,121 ppm olarak belirlenmiştir. Yüzeylerin içinde bulunduğu çözeltinin de konsantrasyonu 0.016 ppm bulunmuştur. Buna göre Fe^{+2}, nin %99 oranında tutulduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 6.1. Yüzeyde demir sorpsiyonunun şematik gösterimi

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada günümüzde oldukça popüler konulardan biri olan nano boyutta ince film üretimi gerçekleştirilmiştir. Bugün, hayatımızın her alanında yer bulmaya başlayan nano yapıları içeren bu çalışma konusu sebebi ile orjinallik taşımaktadır. Ancak, günümüze yakın tarihlerde literatür araştırması yapıldığı zaman bu alanda oldukça fazla çalışmaya rastlanmaktadır. Bu çalışma da bunlardan biri olmakla beraber hazırlanan filmin detaylarına bakıldığı zaman çok farklı olduğu göze çarpmaktadır. Çalışmada ince film üretimi LB tekniği kullanılarak yapılmış ve bu teknik kullanılarak silikon wafer yüzeyi modifiye edilmiştir. Modifikasyonda kullanılan madde bölümümüz araştırma laboratuarlarında sentezlenmiş, bu güne kadar kullanılmadığı bilinen, ticari yollarla temin edilemeyen orijinal bir maddedir. Sentezlenen maddenin karakterizasyonu farklı teknikler kullanılarak yapılmış ve filmin oldukça yüksek kalitede oluştuğu tespit edilmiştir. Son olarak hazırlanan yüzeyin Fe^{+2} metaline karşı adsorpsiyon özelliği incelenmiş ve yüzeyin sabit sıcaklıkta %99,80 demir iyonunu tuttuğu tespit edilmiştir. Çalışmanın detaylarına bakıldığında;

- Çalışmada ilk olarak inert yüzey aktif hale getirilmiştir. Bunun için deneysel kısımda bileşeni verilmiş olan RCA çözeltisi kullanılmıştır.
- π-A izoterm eğrisi alınabilmesi için triazin türevi madde kloroformda çözülerek çözelti hazırlanmış ve hava-su yüzeyine püskürtülmüştür.
- π-A izoterm eğrisi ile belirlenmiş olan basınç kullanılarak LB filmleri bu basınçta hazırlanmıştır.
- Aktivasyonu sağlanan yüzeye DIOXHDA ve DIOXIP maddelerinin bağlanması LB cihazı kullanılarak yapılmıştır. Bu şekilde triazin türevi ile modifiye edilmiş LB filmleri elde edilmiştir.
- Hazırlanan filmlerin AFM, FTIR ve yüzey temas açısı ölçümleri ile karakterizasyonu yapılmış ve birbiri ile uyumlu sonuçlar elde edilmiştir. Yani filmin yüzeye kaplandığı sonuçlardan açıkça görülmektedir.
- Karakterizasyonu yapılmış filmin Fe(II) metal iyonuna karşı davranışı incelenmiştir. Adsorpsiyon çalışması yalnız sabit sıcaklıkta yapılmıştır. Farklı bir parametre denenmemiştir.
- Sonuç olarak hazırlanan yüzeylerin sağlam, düzgün yapıda ve Fe(II) metali ile kompleks yapabilen yüzeyler olduğu tespit edilmiştir.

8. KAYNAKLAR

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

Açıkbaş Y., Evyapan M., Ceyhan T., Çapan R., Bekaroğlu Ö., 2007, Characterisation of Langmuir–Blodgett films of New Multinuclear Copper and Zinc Phthalocyanines and Their Sensing Properties to Volatile Organic Vapours, *Sensors and actuators B*, 123, 1017-1024.

Açıkbaş Y., Evyapan M., Ceyhan T., Çapan R., Bekaroğlu Ö., 2009, Characterization and Organic Vapor Sensing Properties of Langmuir-Blodgett Film Using A New Three Oxygen-Linked Phthalocyanine İncorporating Lutetium, *Sensors and actuators B*, 135, 426-429.

Aoki A., Umehara R., and Banba K., 2009, Conductive Polyaniline/Surfactant Ion Complex Langmuir-Blodgett Films, *Langmuir*,25 (2), 1169-1174.

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

Bardosova M., Tredgold R. H., and Ali-Adib Z., 1995, Langmuir-Blodgett Films of Docosylamine, *Langmuir*, 11 (4), 1273-1276.

Bhushan B., Kulkarni A. V., Koinkar V. N., Boehm M., Odoni L., Martelet C., and Belin M., 1995, Microtribological Characterization of Self-Assembled and Langmuir-Blodgett Monolayers by Atomic and Friction Force Microscopy, *Langmuir*, 11 (8), 3189-3198.

Can, K., 2009, Katı Yüzeylere Farklı Yapıda Kendiliğinden Toplanan Tekli Tabakaların (Sams) Oluşturulması Ve Karakterizasyonu, Selcuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Konya.

Ceyhan T., Altındal A., Özkaya A., Erbil M. K., Bekaroğlu Ö., 2007, Synthesis, Characterization, and Electrochemical, Electrical and Gas Sensing Properties of a Novel Tert-Butylcalix[4]Arene Bridged Bis Double-Decker Lutetium(III) Phthalocyanine, *Polyhedron*, 26, 73–84.

Christensen J.J., Eatough J.J., Izatt R.M., 1974, *Chem. Rev.*, 74, 351p.

Civan, M., 2007, Bazı Organik Moleküller ile Üretilen Langmuir-Blodgett Filmlerin Moleküler Yapılarının Fourier Transform Kırmızı-Altı Spektrometresi Kullanılarak İncelenmesi, Hacettepe Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara.

Corkery R. W., 1997, Langmuir-Blodgett (L-B) Multilayer Films, *Langmuir*, 13 (14), 3591-3594.

Çapan R., Alp T, I., Richardson T.H., Davis F., 2005, Pyroelectric Figure of Merit for a Calix[4] Acid/Amine Alternate Layer Langmuir–Blodgett Film, *Materials Letters*, 59, 1945– 1948.

Daniel K. Schwartz, 1997, Langmuir-Blodgett Film Structure, *Surface Science Reports* 27, 241-334.

Daniel K. Schwartz, 1997, Langmuir-Blodgett Film Structure, *Surface Science Reports* 27, 241-334.

Demirel, G., 2006, Si(100) Yüzeyler Üzerine Kendiliğinden Düzenlenen Biyolojik Aktiviteye Sahip Tabakaların Tasarımı, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Ankara.

Dhanabalan A., Riul A., Mattoso L. H. C., and Oliveira O. N., 1997, Composite Langmuir Monolayers and Langmuir-Blodgett Films from 16-Mer Polyaniline, *Langmuir*, 13 (18), 4882-4886.

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

Fang J. Y., Gaul D. F., Chumanov G., Cotton T. M., and Uphaus R. A., 1995, Characterization of Photosynthetic Reaction Centers from *Rhodobacter sphaeroides* at the Air- Water Interface and in Langmuir-Blodgett Films, *Langmuir*, 11 (11), 4366-4370.

Fessenden,J.R. and Fessenden,J.S., 1990, "Organik Kimya", Tercüme, Uyar,T. Gazi Üniversitesi, Ankara.

Francis R., Louche G., Duran R. S., 2006, Effect of Close Packing of Octadecyltriethoxysilane Molecules on Monolayer Morphology at The Air-Water İnterface, *Thin Solid Films,* 513, 347–355.

Fujiwara I., Ohnishi M., Seto J., 1992, Atomic Force Microscopy Study of Protein-Incorporating Langmuir-Blodgett Films, *Langmuir*, 8 (9), 2219-2222.

Gübbük, H. İ., 2006, Tek Moleküllü Tabakaların Fonksiyonelleştirilmesi ve Uygulamaları, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Konya.

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

Jones C. M., Kalaji M., Rees J. A., and Taylor D. M., 1998, Ultrathin Aluminosilicate Films from Langmuir-Blodgett Multilayers, *Langmuir*, 14 (2), 379-387.

Jurisson, S.S., Lydon, J.D., 1999, *Chem. Rev.,* 99, 2205p.

Khan A.R., Narita Y., Namiki A., Kato A., Suemitsu M., 2008, Adsorption and abstraction of atomic hydrogen on the Si(110) surfaces, *Surface Science*, 602, 1979–1986.

Kulkarni, S. A., Mirji, S. A., Mandale, A. B., Gupta, R. P., Vijayamohanan, K. P., 2005, Growt Kinetics and Thermodynamic Stability of Octadecyltrchlorosilane Self-Assembled Monolayer on Si(001) Substrate, *Materials Letters*, 59: 3890-3895.

Leigh D. A., Moody A. E., Wade F. A., King T. A., West D., and Bahra G. S., 1995, Second Harmonic Generation from Langmuir-Blodgett Films of Fullerene-ha-Crown Ethers and Their Potassium Ion Complexes, *Langmuir*, 11 (7), 2334-2336.

Long J., Zhang L., Xu Z., and Masliyah J. H., 2006, Colloidal Interactions between Langmuir-Blodgett Bitumen Films and Fine Solid Particles, *Langmuir*, 22 (21), 8831-8839.

Löscher F., Ruckstuhl T., Jaworek T.,. Wegner G, and. Seeger S, 1998, Immobilization of Biomolecules on Langmuir-Blodgett Films of Regenerative Cellulose Derivatives, *Langmuir, 14,* 2786-2789.

Malmstrom, B.G., 1993, *Acc. Chem. Res.*, 26, 332p.

Marczak R., Sgobba V., Kutner W., Gadde S., D'Souza F., and Guldi D. M., 2007, Langmuir-Blodgett Films of a Cationic Zinc Porphyrin-Imidazole-Functionalized Fullerene Dyad: Formation and Photoelectrochemical Studies, *Langmuir*, 23 (4), 1917-1923.

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

Matsumoto M., Tachibana H., Azumi R., Tanaka M., Nakamura T., Yunome G., Abe M., Yamago S., and Nakamura E., 1995, Langmuir-Blodgett Film of Amphiphilic $C6_0$ Carboxylic Acid, *Langmuir*, 11 (2), 660-665.

Mazloff M. R., and Yang J., 2001, Morphology and Kinematics of Langmuir-Blodgett Monolayers, *Langmuir*, *17,* 2727-2732.

Melo C. P., and Mosquera-Snchez M. I., 1998, Langmuir-Blodgett Films of Retinal Derivatives, *Langmuir*, 14 (2), 490-496.

Melson,G.A., 1979, Co-ordination Chemistry of Macrocyclic Compounds (Ch. 2), *Plenum Press*, New York.

Mitchell, P., 1979, *Science*, 206, 1148p.

Namba M., Sugawara M., Buehlmann P., and Umezawa Y., 1995, Molecular Resolution Images of a Calix[6]arene from Atomic Force Microscopy, *Langmuir*, 11 (2), 635-638.

Navathe, C.P., Dashora, B.L., Jaıswal, A., Thakur, D.S., Roy, U.N., Kukreja, L.M., 2001, An İndigenously Developed Electronic Control System For Langmuir–Blodgett Film Deposition Set-Up, *Sadhana*, Vol. 26, Part 3, 213–225p.

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

Özbek, Z., 2007, Kalikseren Maddelerinin İnce Film ve Elektrik Özellikleri, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir.

Öztürk, S., 2005, Preparation and Characterization of Metal Soap Nanofılms, İzmir İleri teknoloji Enstitüsü, Izmir.

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.

Pockels, A., 1891, *Nature*, 43, 473p.

Qun huo, K. C. Russell, Roger M. Leblanc, 1998, Effect of Complementary Hydrogen Bonding Additives in Subphase on the Structure and Properties of the 2-Amino-4,6-dioctadecylamino-1,3,5-triazine Amphiphile at the Air-Water Interface: Studies by Ultraviolet-Visible Absorption Spectroscopy and Brewster Angle Microscopy, *Langmuir*, 14, 2174-2186.

Rena Y. Z., Chen S G., Chaiad X. D., Caoa Y. W., Yanga W. S., Lua R., Lib G., Lub A. D., Gongc M. X., Baia Y. B.: Li T. J. and Lehnd J. M., 1995, Effect of Interlayer Molecular Recognition on the Structural and Non-linear Optical Properties of Alternating Langmuir-Blodgett Films of Two Complementary Molecular Components, *Synthetic Metals*, 71, 1709-1710.

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

Silva, A. R., Freire, C., de Castro, B., Freitas, M. M. A., Figueirredo, J.L., 2001, Anchoring of a nickel(II) schiff base complex onto activeted carbon mediated by cyanuric chloride, *Microporous and mesoporous materials*, 46, 211-221.

Sjoeblom J., Stakkestad G., Ebeltoft H., Friberg S. E., and Claesson P., 1995, Hydrolysis and Condensation of Alkylmethoxysilanes Studied by Means of the Langmuir-Blodgett Technique and Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, *Langmuir*, 11 (7), 2652-2660.

Schwartz D.K., 1997, Langmuir- Blodgett Film Structure,surface science reports, 27, 241-334.

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.

Tredgold R H, 1987, The physics of Langmuir-Blodgett films, *Rep. Prog. Phys*. 50, 1609-1656. Printed in the UK.

Ulman, A., 1990, Ultrathin Organic Films, *Academic Press*, New York.

Villares A., Lydon D. P., Low P. J., Robinson B. J., Ashwell G. J., Royo F. M., Cea P., 2008, Characterization and Conductivity of Langmuir–Blodgett Films Prepared from an Amine-Substituted Oligo(phenylene ethynylene), *Chemistry of Materials*, 20 (1), 258-264.

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.

Wang L., Zhao B., Ye B., 2007, Electrochemical Properties of Electrode Modified with Langmuir-Blodgett Film of p-tert-Butylcalix[4]arene Derivatives and Its Application in Determining of Silver, *Electroanalysis,* 19, No. 9, 923 – 927.

Watanabe I., Hong K., and Rubner M. F., 1990, Langmuir-Blodgett Manipulation of Poly(3-Alkylthiophenes), *Langmuir*,6 (6), 1164-1172.

Watanabe T., Kamihara Y., Hirano M., Hosono H., 2008, Iron-Based Layered Superconductor La[$O_{1-x}F_x$]FeAs (x = 0.05−0.12) with T_c = 26 K, *J. Am. Chem. Soc.*, 130 (11), pp 3296–3297.

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.

EKLER

EK-1

Can K.,Ozmen M., Gurfidan L., Kaymak E., Gubbuk İ.H., Ersoz M., Özbek Z., Capan R., 2010, "Fabrication of octyltriethoxysilane Langmuir-Blodgett Thin Film", *Journal of optoelectronics and Advanced Materials*, 12(7), 1552-1555.

EK-2

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]

[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.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Leyla Gürfidan
Uyruğu : T.C
Doğum Yeri ve Tarihi : Karaman/ 05.07.1983
Telefon : 05362942109
Faks :
e-mail : gurfidanleyla@gmail.com

EĞİTİM

Derece		**Adı, İlçe, İl**	**Bitirme Yılı**
Lise	:	Cumhuriyet Lisesi, Selçuklu, Konya	2002
Üniversite	:	Selçuk Üniversitesi	2007
Yüksek Lisans	:	Selçuk Üniversitesi	-
Doktora	:		