Erzincan Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi
2019, 12(2), 543-552
ISSN: 1307-9085, e-ISSN: 2149-4584
Araştırma Makalesi

Erzincan University
Journal of Science and Technology
2019, 12(2), 543-552
DOI: 10.18185/erzifbed.446029
Research Article

Nano-Boyutlu Vanilya İnce Filmlerin Büyütülmesi ve Yüzey Plazma Rezonansı Sensör Performansı

Sibel ŞEN[1*]

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Çanakkale Türkiye

Geliş / Received: 19/07/2018, Kabul / Accepted: 13/05/2019

Öz

Vanilya ince film özelliklerinin belirlenmesi için, uygun bir alt tabaka üzerinde, spin kaplama yöntemi kullanılarak nano boyutta ince filmler büyütülmüştür. Bu ince filmin karakterizasyonu için UV-görünür soğurma spektroskopisi ve yüzey plazma rezonansı kullanılmıştır. Bu teknikler sayesinde elde edilen karakterizasyon sonuçları, vanilya moleküllerinin altın kaplı cam veya kuvars cam alttaşlar üzerine aktarılmaya elverişli olduğunu göstermektedir. Spin kaplama yöntemi ile büyütülen vanilya ince filmlerin gaz algılama özellikleri ve kalınlığı, yüzey plazma rezonansı (SPR) yöntemi kullanılarak incelenmiştir. Öncelikle farklı dönüş hızlarında üretilen ince filmlerin kalınlıkları elde edilmiş ve daha sonra, üç farklı uçucu organik bileşiğin (UOB) (metanol, kloroform, benzen) buharına karşı gaz algılama özellikleri incelenmiştir. Sonuçlar karşılaştırıldığında vanilya ince filmlerinin benzen buharı için seçici olduğu, bu buhara karşı olan tepkisinin ve filmlere hava verildiği zamanki geri dönüşümünün hızlı olduğu tespit edilmiştir. Bu verilere göre spin kaplama yöntemiyle büyütülen vanilya ince filmlerin, benzen buharının tespiti için kullanılabileceği bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Spin kaplama yöntemi, Yüzey plazma rezonansı, Gaz ve buhar sensörleri, Vanilya, Benzen

Enlarged of Nano-Dimensional Vanilla Thin Films and Surface Plasma Resonance Sensor Performance of these Films

Abstract

In order to determine the thin film properties of vanilla, nano-sized thin films were obtained on a suitable substrate using the spin coating method. UV-visible absorption spectroscopy and surface plasma resonance method were used for the characterization of the deposited thin film. Characterization results obtained using these techniques indicated that the vanillin molecules are suitable to transfer onto a gold coated glass or quartz glass substrates. Gas sensing properties and thickness of these thin films were elucidated, using the surface plasmon resonance (SPR) method. Firstly, thicknesses of the vanillin spun films were obtained for different spinning speed and then, the gas sensing properties were examined towards vapours of three volatile organic compounds (VOC's) (methanol, chloroform, benzene). Compared the results it was determined that, vanilla thin films are selective for the benzene vapour, with rapid response and recovery times. According to these data it was found that, vanilla thin films obtained by spin coating method, could be used for the detection of benzene vapor.

Keywords: Spin coating method, Surface plasmon resonance, Gas and vapour sensors, Vanilla, Benzene

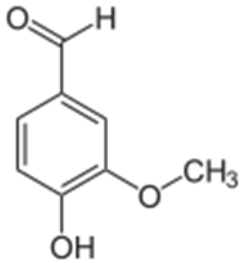
1. Giriş

Optik bir transdüksiyon tekniği olarak yüzey plazmon rezonansı (SPR), yirminci yüzyılın sonlarından beri, metal dielektrik arayüzlerinde bulunan organik ve inorganik ince filmlerin optik karakterizasyonunda kullanılmaktadır. SPR, metal bir dielektrik arayüzde elektron plazmonlarının, bir elektrik alanla uyarılmasına dayanan bir yöntemdir. Organik veya inorganik ince film bu yüzeye aktarıldığında, metal yüzeyin elektron plazma rezonansı değişir. Metal film üzerinde biriken ince filmlerin, kalınlık veya kırılma indisindeki değişiklikler tespit edilebilir ve bu hassas teknik kullanılarak filmlerin sensör özellikleri incelenebilir. Bu teknik, farklı araştırma alanlarında uygulama bulmuş ve özellikle ince filmlerin karakterizasyonuda güçlü bir araç olmuştur. Bu sayede gözle

*Corresponding Author: sozmaya@comu.edu.tr

görülemeyecek kadar ince yapılı filmlerin kalınlık, kırılma indisi gibi bazı parametrelerinin belirlenmesinde ve aynı zamanda bu parametrelerin farklı unsurlara bağlı olarak değişiminin belirlenmesinde oldukça kesin sonuçlar almak konusunda büyük ilerlemeler kaydedilmiştir Açıkbaş vd. (2015); Acikbas vd. (2016); Wang vd. (2018). Kolayca sentezlenebilir ve ucuz malzemeler olan porfirin türevleri Colombelli vd. (2017) koordine edici polimerler Wilde vd. (1998), boya molekülleri Ashwell vd. (1999) ve kuyruk gruplarının değiştirilmesi sonucu bir dizi farklı özellik sergileyen kaliksaren türevleri Faull vd. (2003) gibi organik bileşikler, uzun bir süredir ince film üretiminde için kullanılmaktadır. Gaz ve buhar sensörlerinde reseptör molekül olarak kullanılan bu maddeler, gaz ve buharları algılamada etkin olarak rol oynayan farklı fonksiyonel gruplara sahiptir. Dolayısıyla, bu moleküllerden elde edilen ince filmlerin, sahip oldukları farklı fonksiyonel grupları sayesinde algılanmak istenen gaz ve buharlarla zayıf bağlar (Hidrojen bağı, Van der Waals bağı vb.) kurması beklenir Omar vd. (1997); Kostyukevych vd. (2016).

Kimyasal yapısı Şekil l'de verilen ve organik bir bileşik olan vanilya, moleküler formül $C_8H_8O_3$olan bir fenolik aldehittir. Renksiz veya hafif sarı hoş kokulu bir bileşiktir. Fonksiyonel grupları aldehit, hidroksil ve eterden oluşur. Doğal vanilya bir tür orkide olan ve genellikle tropikal ülkelerde yetişebilen bir bitkiden elde edilir. Yapay vanilya daha düşük maliyete sahip olduğu için günümüzde özellikle gıda Alexandra vd. (2018); Yang vd. (2014) ve farmasötik Baqueiro-Pena ve Guerrero-Beltrán (2017); Gras vd. (2018) sektörlerinde ve araştırmalarında doğal vanilya özünden daha sık kullanılmaktadır. Bu moleküller genel özellikleri bakımından yukarıda sözü geçen sektörlerde sıkça kullanılmakla birlikte, kimyasal yapılarında bulunan -OH grupları sayesinde uçucu organik bileşik buharlarıyla zayıf bağlar kurmak için uygun görünmektedir. Uçucu organik bileşiklerin molekülleri, vanilyanın -OH gruplarıyla hidrojen bağları oluşturabilir ve bu bağ nispeten diğer zayıf moleküller arası etkileşimlerden önemli ölçüde daha güçlüdür. Daha önce benzer moleküller sensör araştırmasında kullanılmış, ancak literatürde bu molekülün gaz sensörlerine uygulanması ile ilgili herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır.



Şekil 1. Vanilyanın kimyasal yapısı.

Bu çalışmada, ince film ve gaz algılama özelliklerini incelemek ve bu sayede bu molekülün ince film karakterizasyonu konusunda literatüre yeni bilgiler kazandırmak amacıyla vanilya molekülü seçilmiştir. Bu süreçte öncelikle, spin kaplama yöntemiyle ince filmler üretilerek vanilyanın ince film özellikleri üzerinde durulmuştur. UV-görünür bölge spektroskopisi ve yüzey plazmon rezonansı (SPR) kullanarak, fiziksel özelliklerin yanı sıra, üretilen filmlerin kalitesi incelenmiştir. SPR yöntemi aynı zamanda, kloroform, metanol ve benzenin doymuş buharlarının spin kaplama yöntemi ile büyütülen vanilya ince filmlerle etkileşimin incelenmesinde, bir tespit yöntemi olarak da kullanılmıştır.

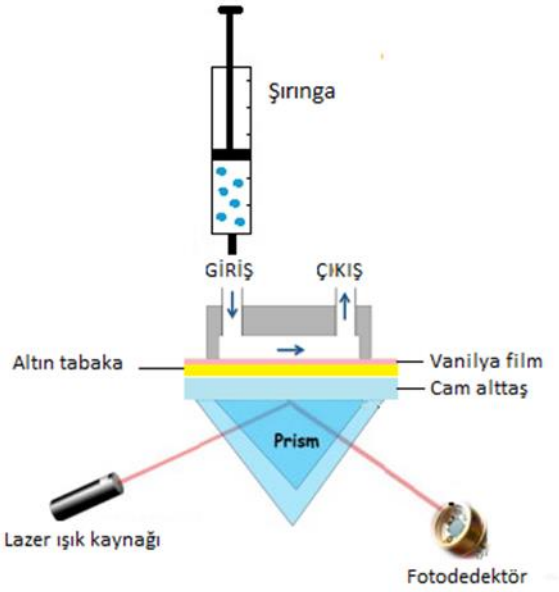
2. Materyal ve Metot

Spin kaplama yöntemi ile ince filmlerin üretiminde, alttaş olarak farklı malzemelerden yapılmış mikroskobik slaytlar kullanılmıştır. Öncelikle %99 saflıklı metanol kullanılarak 2 mg ml-1

konsantrasyonunda vanilya çözeltisi hazırlanmıştır. Alttaş, bir döner kaplayıcı (SCS Spincoat g3p-8) üzerine yerleştirilmiş ve bu çözelti, dönüş hızı seçilen değere ulaştığında alttaş üzerine 5 mm mesafeden enjekte edilerek bir dk süre ile döndürülmüştür. Bu işlemden sonra yaklaşık bir saat kurumaya bırakılan filmler ölçümler için hazır hale getirilmiştir.

Spin kaplama yöntemi ile büyütülen vanilya ince filmlerin UV-görünür spektrumları, Ocean Optics UV-görünür ışık kaynağı (DH-2000-BAL Döteryum Tungsten ışık kaynağı) kullanan bir spektrometre (USB4000) ile soğurma modunda 200 nm ile 850 nm arasında alınmıştır. Vanilya molekülleri kuartz alttaşlar üzerinde ince film olarak büyütüldükten sonra, UV-görünür soğurma spektrumları beş farklı dönüş hızında (1000 rpm, 2000 rpm, 3000 rpm, 4000 rpm ve 5000 rpm) elde edilen spin kaplı filmler için, dalga boyunun bir fonksiyonu olarak kaydedilmiştir. Bu grafiklerdeki ana tepe soğurma şiddeti, dönüş hızının bir fonksiyonu olarak incelenmiş ve bulgulardan yola çıkılarak oluşturulan soğurma yoğunluğu-dönüş hızı grafiği ile, alttaş üzerine aktarılan madde miktarının dönüş hızına bağlı değişimi ortaya konmuştur.

SPR ölçümleri için, 50 nm altın kaplı mikroskopik cam slaytlar üzerinde ince film üretimi gerçekleştirilmiştir. Vanilya ince filmlerin optik parametrelerini ve buhar algılama özelliklerini araştırmak için 0,0030 çözünürlüğe sahip bir Kretschmann tipi (BIOSUPLAR 6 Model) SPR sistemi kullanılmıştır. Yüzey plazmonu, p-polarize monokromatik (λ=632,8 nm) He-Ne lazer ışık kaynağı ile uyarıldı. SPR verileri, Fresnel denklemleri ile en küçük kareler algoritması kullanılarak teorik verilere fit edilmiş (Winspall yazılımı ile) ve film kalınlıkları 1000 rpm den 5000 rpm e kadar beş farklı dönüş hızında büyütülen spin ince filmler için elde edilmiştir Pockrand (1978).



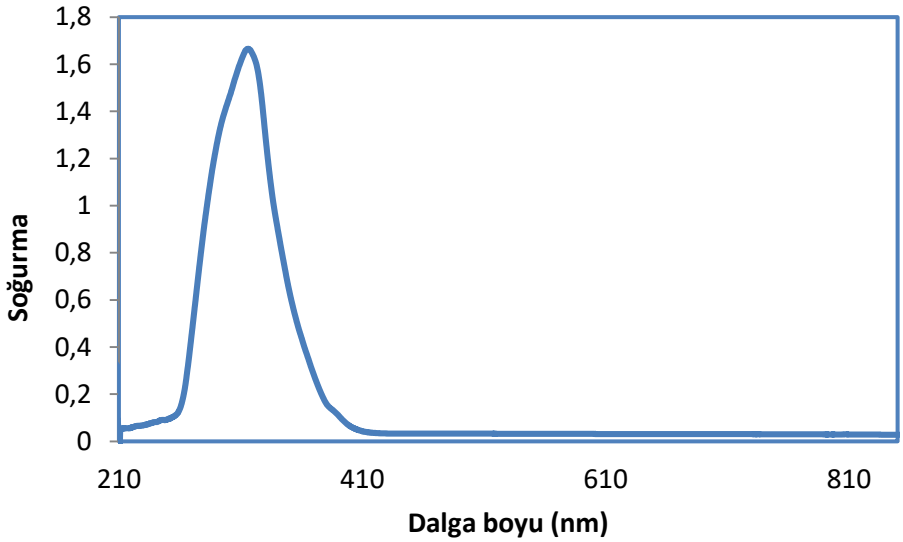
Şekil 2. SPR ölçüm sistem şeması ve akış hücresi.

Vanilya ince filmlerin kloroform (%99,5), metanol (%99,4) ve benzenin (%99,3) doymuş buharına maruz kaldığı zamanki tepkisi, özel bir şeffaf plastik akış hücresine bir şırınga kullanılarak (Şekil 2) buhar ve sonra geri dönüşümünü incelemek amacıyla kuru hava enjekte edilerek incelenmiştir. Kinetik ölçümleri gerçekleştirmek için, SPR eğrisinde sabit bir geliş açısı seçilmiştir. Bu geliş açısındaki yansıma şiddeti, numunenin incelenen buharların her birine en az iki dakika boyunca maruz kaldığı zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedilmiştir. Numuneler, gaz hücresine kuru havanın enjekte edilmesinden sonra iki dakika daha iyileşmeye bırakılmış ve filmin geri dönüşümü gözlenmiştir.

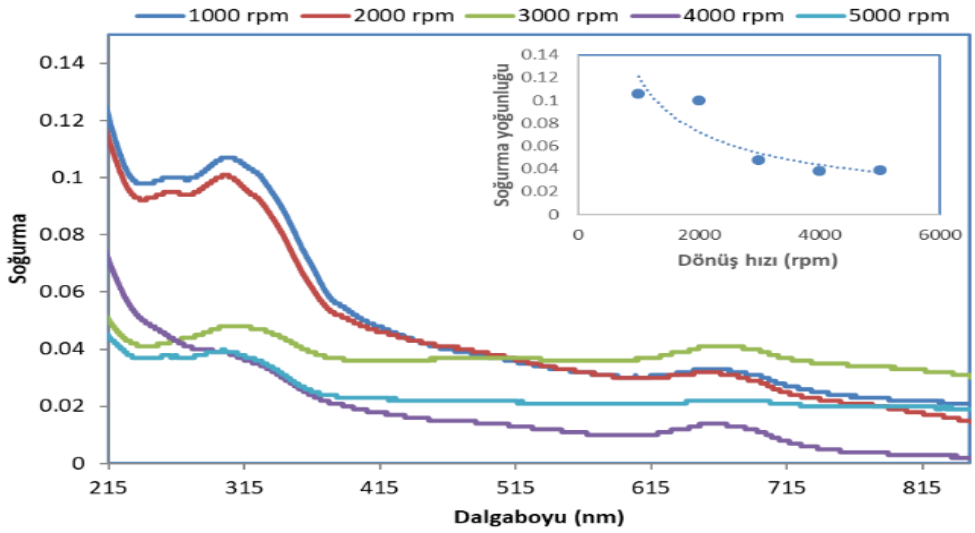
3. Bulgular

Metanol çözeltisi içindeki vanilya molekülünün UV-görünür soğurma spektrumu, Şekil 3'de gösterilmektedir. Vanilya içinde iyi çözündüğü için, metanol çözücü olarak seçilmiştir. Vanilya çözeltisinin soğurma spektrumu incelendiğinde, moleküller arası π-π* geçişlere karşılık gelen yaklaşık 318 nm'de

sadece bir ana tepe olduğu görülmektedir ve bu spektrum tipik vanilya UV görünür spektrumları ile uyumludur Oliveira vd. (2014); Su vd. (2014); Tiwari vd. (2014).



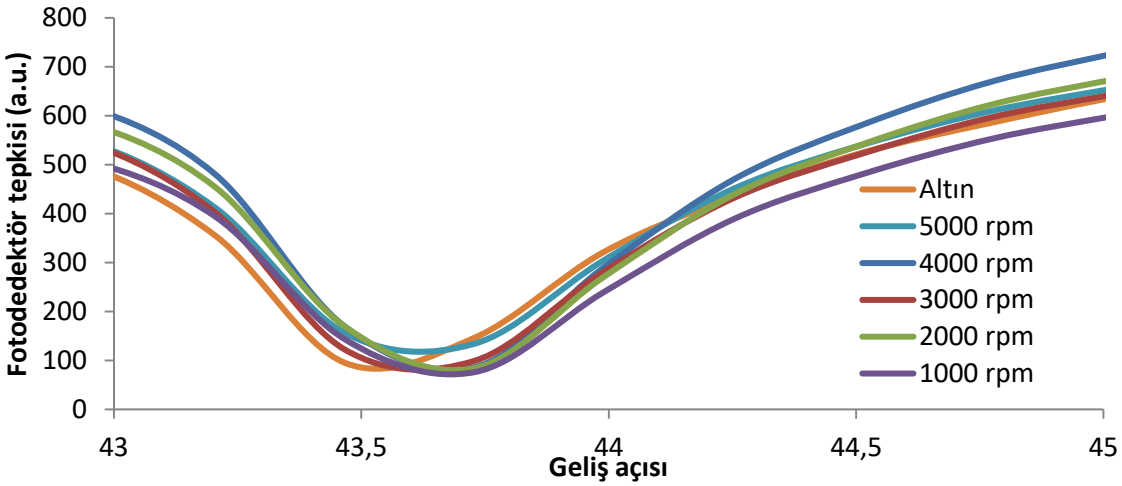
Şekil 3. Metanol içinde çözülmüş vanilyanın UV–görünür soğurma spektrumu.



Şekil 4. Spin kaplama yöntemi ile büyütülen vanilya ince filmlerin UV–görünür soğurma spektrumu. Köşe: Film kalınlığına bağlı olarak soğurma şiddeti ve dönüş hızı arasındaki üstel ilişki.

Şekil 4, çeşitli dönüş hızlarında elde edilen bir dizi vanilya filminin UV-görünür soğurma spektrumlarını gösterilmektedir. Vanilya ince filmlerinden elde edilen bu grafik, moleküller arası π-π* geçişine karşılık gelen çözelti sonuçları ile uygun olarak 308 nm'de belirgin bir tepe içerir. Şekil 4'ün köşesinde görülmekte olan

grafik, dönüş hızının doğrusal olarak arttırılmasıyla elde edilen vanilya ince filmlerin 308 nm'deki soğurma yoğunluğunu göstermektedir. Bu grafikte, spin kaplama yöntemi ile büyütülen vanilya ince filmler için soğurma şiddetinin, doğrusal artan dönüş hızına bağlı olarak, beklendiği gibi üstel şekilde azaldığı belirlenmiştir. Bu sonuç, alttaş üzerine aktarılan vanilya miktarının da ince film üretiminde dönme hızı ile üstel olarak değiştiğini göstermektedir. Spin kaplama ince filmler için soğurma şiddetindeki benzer değişim, Şen ve ark. Tarafından yapılan çalışmalarda fitalimit türevi materyaller için elde edilmiş ve tartışılmıştır Şen vd. (2011; 2008).



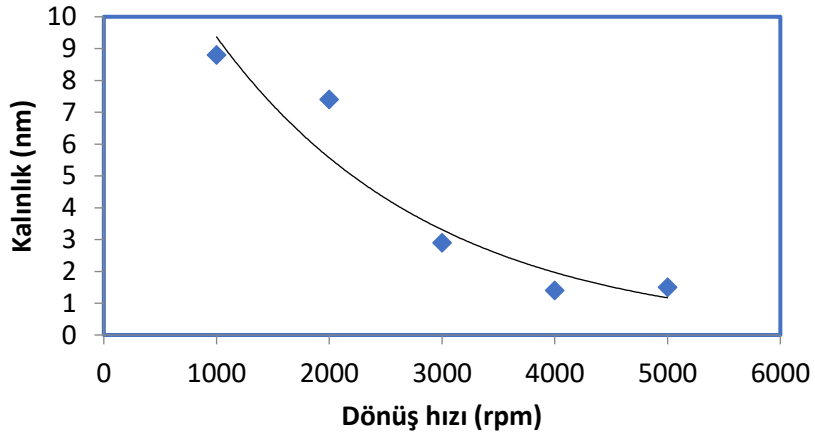
Şekil 5. Boş altın ve spin kaplama yöntemi ile büyütülen vanilya ince filmlere ait SPR eğrilerinin geliş açısına bağlı olarak değişimi.

Şekil 5'de 50 nm kalınlıktaki film boş altın ve daha sonra bu film üzerinde farklı dönüş hızlarında büyütülen vanilya ince filmlere ait SPR eğrileri, geliş açısının θ bir fonksiyonu olarak gösterilmektedir. Spin kaplı vanilya ince filmlerin kalınlıkları arttığında, SPR eğrisinin minimumu daha büyük açılara kaymaktadır. SPR eğrisi minimum açı kayması Δθ, aşağıdaki denklemle verildiği gibi, organik katmanın karmaşık dielektrik sabitine ε ve kalınlığına d bağlıdır Hassan vd. (2001):

$$\Delta\theta = \frac{(2\pi/\lambda)(|\varepsilon_m|\varepsilon_i)^{3/2} d}{n_p \cos\theta(|\varepsilon_m| - \varepsilon_i)^2 \varepsilon}(\varepsilon - \varepsilon_i)$$

Burada n_p ve λ sırasıyla prizmanın kırılma indisi ve sistemdeki yüzey plazmonlarının uyarılması için kullanılan p-polarize monokromatik ışının dalga boyunu (λ = 632,8 nm) göstermektedir. ε_m altın filmin dielektrik sabitinin gerçel kısmı ve ε_i vanilya tabakası ile temas halindeki ortamın (hava) dielektrik sabitidir. Bu ölçümler, spin kaplama yöntemi ile büyütülen vanilya ince filmler üzerinde farklı noktalarda tekrarlanmış ve oldukça tutarlı sonuçlar elde edilmiştir. Literatürden alınan vanilya kırılma indisi değeri n = 1,4'dür Reineccius (2013) ve yüzey rezonansı için kullanılan HeNe lazerin λ = 632,8 nm dalga boyunda saydam oldukları için, vanilya ince filmlerin sönümlenme katsayısı sıfır varsayılmıştır. Altının film ve değişken dönüş hızlarında üretilmiş spin kaplama

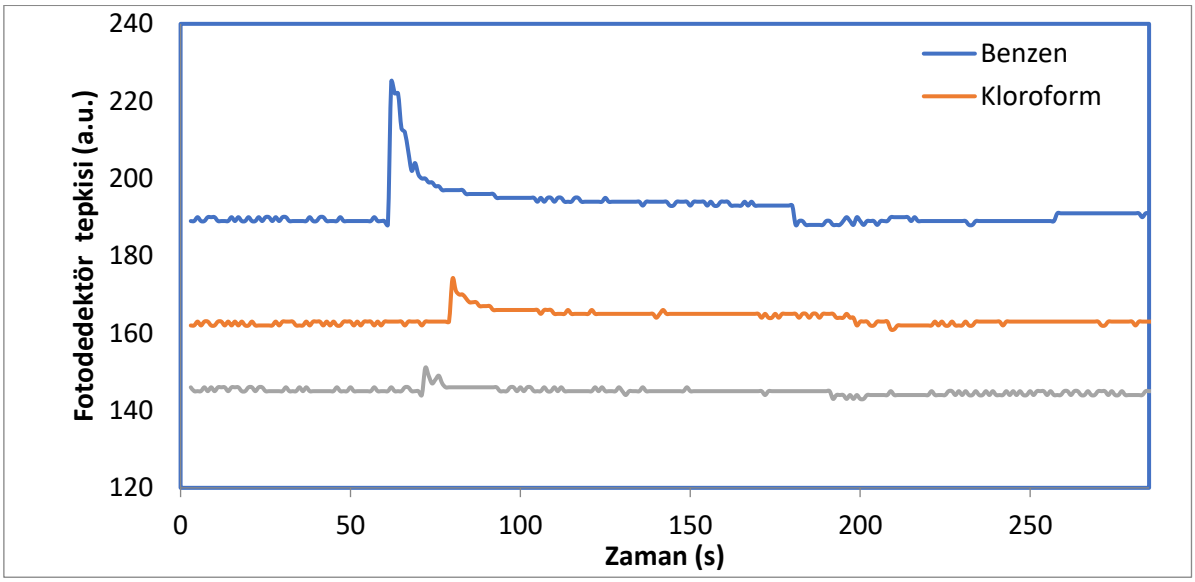
yöntemi ile büyütülen vanilya ince filmlerin kalınlıkları *d*, deneysel SPR verilerinin Winspall yazılımı (Almanya Manz deki Max-Planck Enstitüsü Polymer Araştırmaları grubu tarafından yazılan) kullanılarak Fresnel denklemine fit edilmesiyle belirlenmiştir. Spin kaplama yöntemi ile büyütülen vanilya ince filmlerin kalınlıkları, beş farklı dönüş hızında elde edilmiş ve sonuçlar Şekil 6'da verilmiştir. Bu grafiğe göre ince filmlerin kalınlıkları, dönüş hızı arttıkça üstel şekilde azalmaktadır. Hidrodinamik teoriye göre spin kaplama filmlerin kalınlığı (dolayısıyla film üzerine aktarılan madde miktarı), film yapımında kullanılan maddenin çözeltisinin akışkanlığı, çözücünün yoğunluğu ve çözücünün buharlaşma miktarına göre değişen kütle akışı gibi parametrelere bağlıdır Çapan vd. (2003). Ancak bu parametreler içinde en önemli etmen çözücünün uçuculuk derecesidir. Metanol gibi nispeten daha az doymuş buhar basıncına sahip çözücüler kullanarak hazırlanan spin ince filmlerin dönüş hızı kalınlık grafikleri lineerliğe daha yakın olmakla birlikte, bunlar dönüş hızına bağlı olarak değişen üstel fonksiyonlardır. Nabok (2005); Sukanek (1991); Hassan vd. (2002). Farklı özellikteki spin kaplı organik ince film bileşiklerinin benzer davranışlar sergilediği literatürde verilmiştir Çapan vd. (2009); Hassan vd. (2011). Bu grafikteki sonuçlarla birlikte farklı dönüş hızlarında elde edilen soğurma grafikleri için elde edilen sonuçlar da göz önüne alınarak, vanilya moleküllerinin spin kaplama yöntemi ile altın kaplı cam ve kuvars alttaşlar üzerinde nano kalınlığa sahip olacak şekilde ince film olarak organize olduğu görülmüştür.



Şekil 6. Spin kaplama yöntemi ile büyütülen vanilya ince filmlerin dönüş hızına bağlı olarak değişen modellenmiş kalınlıkları.

Algılayıcı bir madde buhar moleküllerine maruz kaldığında, adsorpsiyon ve desorpsiyon olayları gerçekleşmektedir. Bu durum filmin şişmesi ve takip edilen buharın (adsorbat) film içinde yoğunlaşması sonucu ortaya çıkmaktadır. Adsorbat, vanilya ince filmin nano boyutlu yüzey boşluklarına nüfuz eder ve film kütlesi içinde birikir. Bu olayın mekanizması daha önce farklı moleküler yapıya sahip ince filmler için tartışılmıştır Capan vd. (2010); Nabok vd. (2000);

(Capan vd. (2015). Gaz algılama ölçümlerinde ince filmin SPR yansıtıcılığı θ = 46º'lik bir sabit açıda, zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedilir ve bu tepki algılayıcı malzemenin kinetik tepkisi olarak bilinir. Şekil 7, iki dakikalık bir süre boyunca üç farklı organik bileşiğin buharlarına maruz bırakılan ve daha sonra kuru hava enjekte edilen, vanilya ince filminin kinetik tepkisini göstermektedir. SPR sinyali, vanilya film benzen buharına maruz kaldığında keskin bir şekilde artar. Bu buhar için tepki büyük ve hızlıdır. Bu ince filmin benzen buharına karşı SPR tepkisi ve geri dönüşümü süreleri birkaç saniyedir. Ayrıca, vanilya ince filmin tepkisinin kararalı olduğu ve gaz hücresine kuru hava enjekte edildiğinde, sinyalin tam olarak geri kazanıldığı da Şekil 7'de görülmektedir. Vanilya filmin kararlılığını sınamak için, kinetik ölçümleri oda sıcaklığında ve aynı deney koşullarında tekrar edilmiştir ve filmin duyarlılığında önemli kayıplar olmadığı gözlenmiştir.



Şekil 7. Organik buharlara (metanol, kloroform, benzen) maruz kalma süresine bağlı olarak spin kaplama yöntemi ile büyütülen vanilya ince filmlerin fotodedektör tepkisindeki değişim

4. Sonuç

Bu çalışmada vanilya molekülünün ince filmleri spin kaplama yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır ve üretilen malzemenin ince film ve buhar algılama özellikleri incelenmiştir. Metanol kullanılarak hazırlanan vanilya çözeltisinin soğurma spektrumu, 318 nm'de büyük bir tepe göstermiştir. Çeşitli kalınlıklardaki spin kaplama yöntemi ile büyütülen vanilya ince filmler için elde edilen spektrumlar da yaklaşık olarak aynı bölgede belirgin bir tepe içermektedirler. 2000 rpm dönüş hızında üretilen vanilya filminin kalınlığının d = 7,4 nm olduğu bulunmuştur ve ayrıca alttaş üzerinde büyütülen vanilya filmlerin kalınlığının dönme hızı doğrusal olarak artarken üstel olarak azaldığı gözlenmiştir. Farklı dönüş hızlarında elde edilen ince filmlere ait soğurma spektrumları ve film kalınlıklarını gösteren bu sonuçlara göre, vanilya moleküllerinin spin kaplama yöntemi ile altın kaplı cam ve kuvars alttaşlar üzerinde nano kalınlığa

sahip olacak şekilde ince film olarak organize olduğu saptanmıştır. Kinetik grafikleri incelendiğinde spin kaplama yöntemi ile büyütülen vanilya ince filmin bu çalışmada kullanılan üç buhar arasından, benzen buharlarına verdiği tepkinin, büyük ve hızlı olduğu görülmektedir. Filme kuru hava enjekte edildiğinde kinetik tepki tamamen geri dönüşebilmektedir. Elde edilen bulgulara göre, vanilya molekülünden üretilen ince filmlerin, oda sıcaklığında çalışan benzen algılayıcı optik sensör geliştirilmesi ile ilgili çalışmalarda potansiyel uygulamalar bulması beklendiği sonucuna varılmıştır.

5. Kaynaklar

Açıkbaş Y., Capan R., Erdogan, M., Yükrük F., (2015). "Characterization of 1,7-dibromo-N,N -(bicyclohexyl)-3,4:9,10-perylendiimide Langmuir–Blodgett Film for organic vapor sensing application", Applied Surface Science 350, 135–141.

Acikbas Y., Erdogan, M. Capan, R. Yukruk, F., (2016). "Optical Characterization of an N,N′-Dicyclohexyl-3,4:9,10-Perylene bis(Dicarboximide) Langmuir–Blodgett Film for the Determination of Volatile Organic Compounds", Analytical Letters, 49, 2573-2586.

Alexandra, L., Galatios, M., Nychas, G.E., Panagou, E.Z. (2018). "Growth of Listeria Monocytogenes in Pasteurized Vanilla Cream Pudding as Affected by Storage Temperature and the Presence of Cinnamon extract", Food Research International, 106, 1114-1122.

Ashwell, G.-J., Skjonnemand, K., Roberts, M.P.S., Allen, D.W., Li , X., Sworakowski, J., Chyla, A., Bienkowski, M. (1999)."Surface Plasmon Resonance and Nonlinear Optical Studies of Langmuir–Blodgett films of a Betaine Dye", Physicochemical and Engineering Asp.,155(1), 43-46.

Baqueiro-Pena, I., Guerrero-Beltrán, J.Á. (2017). "Vanilla (Vanilla planifolia andr.), Its Residues and Other Industrial by-products for Recovering High Value Flavor Molecules", Journal of Applied Research on Medicinal and Aromatic Plants, 6, 1–9.

Capan,R., Göktas¸ H., Özbek, Z., Sen, S., Özel, M.E., Davis, F. (2015). "Langmuir–Blodgett Thin Film for Chloroform Detection", Applied Surface Science, 350, 129–134.

Capan, R., Ozbek, Z., Goktas, H., Sen, S.; Ince, F.G., Ozel, M.E., Stanciu,G.A., Davis, F., (2010). "Characterization of Langmuir-Blodgett Films of a Calix [8] arene and Sensing Properties towards Volatile Organic Vapors", Sensors and Actuators B Chemical, 148(2), 358-365.

Colombelli, A., Manera, M.G., Borovkov, V., Giancane, G., Valli, L., Rella, R. (2017). "Enhanced Sensing Properties of Cobalt bis-porphyrin Derivative Thin Films by a Magneto-plasmonic-opto-chemical Sensor", Sensorsand ActuatorsB, 246, 1039–1048.

Çapan, İ., Tarımcı, Ç., Erdoğan, M., Hassan, A.K., (2009). "Characterisation and Vapour Sensing Properties of Spin Coated Thin Films of Anthracene Labelled PMMA Polymer", Materials Science and Engineering C, 29(4), 1114-1117.

Faull, J.D., Gupta,V.K. (2003). "Chemical Selectivity of self-assembled Monolayers of Calix[4]resorcinarene", Thin Solid Films, 440(1-2),129-137.

Gras, A., Parada, M., Rigata,M., Vallèsa,J. (2018). "Folk Medicinal Plant Mixtures: Establishing a Protocol Forfurther Studies", Journal of Ethnopharmacology, 214, 244-273.

Hassan, A.K., Basova, T., Tuncel, S., Yuksel, F., Gürek, A.G., Ahsen,V., (2011). "Phthalocyanine Films as Active Layers of Optical Sensors for Pentachlorophenol and simazine Detection", Procedia Engineering, 25, 272 – 275.

Hassan, A.K., Ray, A.K.; Nabok, A.-V., Davis, F. (2001). "Spun Films of Novel Calix[4]resorcinarene Derivatives for Benzene Vapour Sensing", Sensors and Actuators B,77(3), 638-641.

Hassan, A.K., Nabok A.V., Ray A.K., Kiousis G., (2002) "The interaction of ozone with polyphenylsulfide thin films studied by ellipsometry and SPR'', Materials Science and Engineering C, 22, 197-200.

Kostyukevych, K.V., Khristosenko, R.V., Pavluchenko, A.S., Vakhula, A.A., Kazantseva, Z.I., Koshets, I.A., Shirshov, Y.M., "A nanostructural model of ethanol adsorption in thin calixarene films", Sensors and Actuators B, 223 (2016) 470–480.

Nabok, A.V., Hassan, A.K., Ray, A.K. (2000). "Condensation of Organic Vapours within Nanoporous Calixarene Thin Films", J. Mater. Chem.,10 (1), 189-194.

Nabok A., (2005). "Organic and Inorganic Nanostructure", Artech House, Incorporated. Norwood, MA, USA. 13-53.

Oliveira, C.B.S., Meurer, Y.S.R., Oliveira, M.G., Medeiros, W.M.T.Q., Silva, F.O.N., Brito, A.C.F., Pontes, D.L. and Andrade-Neto, V.F. (2014). "Comparative Study on the Antioxidant and Anti-Toxoplasma Activities of Vanillin and Its Resorcinarene Derivative", Molecules, 19 (5), 5898-5912.

Omar, O., Ray A.K., Hassan, A.K., (1997). "Resorcinol calixarenes (resorcarenes): Langmuir-Blodgett films and optical properties", Supramolecular Science, 4, 417-421.

Pockrand, I., (1978). "Surface plasma-oscillations at silver surfaces with thin transparent and absorbing coatings", Surf. Sci. 72 (3) 577-588.

Reineccius, G., (2013). "Source Book of Flavors'', Springer, New York, p 727.

Su, L., Guo, X., Han, S., (2014). "Preparationan Devaluation of Vnillin Molecularly Imprinted Polymer Microspheres by Reversible Addition–fragmentation Chain Transfer Precipitation Polymerization", Anal. Methods, 6(8) 2512-2517.

Sukanek P.C., (1991). "Dependence of fılm thickness on speed in spin coatıng", J.Electrochem. Soc. 138, 1712-1719.

Şen, S., Çapan, R., Özel, M.E., Hassan, A.K., Turhan, O., Namlı, H. (2011). "Thin Film Characterization of Novel Phthalimide Materials", Optoelectronics and Advanced Materials – Rapid Communications, 5 (11) 1243 – 1247.

Şen, S., Çapan, R., Özel, M.E., Hassan, A.K., Turhan, O., Namlı, H. (2008). "Phthalimide thin film for methanol vapour detection", Sensor Letters, 6, 261-265.

Tiwari, S.S., Srivastava, A., Srivastava, S., Rawat, A.K.S. (2012). "Isolation and Quantification of Vanillin Through Flash & Hptlc Chromatographic Techniques from Decalepıs Hamıltonii Wight and Arn Root and Their Antioxidant Studies", Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies, 35, 2396–2407.

Wang, Q., Wang, B. (2018). "Sensitivity enhanced SPR immunosensor based on graphene oxide and SPA co-modified photonic crystal fiber", *Optics and Laser Technology*, 107, 210-215.

Wilde, J.N. Nagel, J., Petty, M.C. (1998). "Optical Sensing of Aromatic Hydrocarbons Using Langmuir-Blodgett

Films of a Schiff Base Co-ordination Polymer", *Thin Solid Films*, 327(1), 726-729.

Yang, Z., Peng, Z., Li, J., Li, S., Kong, L., Li, P., Wang, Q. (2014). "Development and Evaluation of Novel Flavour Microcapsules Containing Vanilla Oil Using Complex Coacervation Approach", *Food Chemistry,* 145, 272–277.