

## 1,3-BİS-(*P*-İMİNOBENZOİK ASİT) İNDAN LANGMUIR-BLODGETT (LB) FİMLERİN ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİ

Hüseyin SARI<sup>1</sup>, Tayfun UZUNOĞLU, Onur TURHAN\*

Ankara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Fizik Mühendisliği Bölümü, 06100 Tandoğan, Ankara  
\*Balıkesir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, 10145 Çağış, Balıkesir

### ÖZET

1,3-bis-(*p*-iminobenzoik asit) indan olarak bilinen organik molekül, katı yüzey üzerinde Langmuir-Blodgett (LB) film tekniği ile ilk kez büyütüldü. Filmlerin katı yüzey üzerine transferlerinin gerçekleştiğini doğrulamak için büyütme sırasında kuartz kristal mikrobalsans yöntemi, büyütme sonrasında da UV-görünür soğurma spektrumlarından yararlandı. Filmlerin elektriksel özellikleri, metal/LB-film/metal şeklinde üretilen yapılarda oda sıcaklığındaki I-V ölçülerek incelendi. I-V eğrilerinin Schottky mekanizmasına uyduğu kabul edilerek LB film/metal engel yüksekliği 1,0 eV olarak hesaplandı.

**Anahtar Kelimeler:** Langmuir-Blodgett (LB) ince film, 1,3-bis-(*p*-iminobenzoik asit) indan, kuartz kristal mikrobalsans

### ABSTRACT

Organic material 1,3-bis-(*p*-iminobenzoic acid) indane was grown on glass substrates by Langmuir-Blodgett film (LB) technique for the first time. Quality of the transferred LB films was verified by measuring quartz crystal microbalance and UV-visible absorption spectra. Electrical properties of the different layered films were investigated by measuring room temperature I-V curves. By analyzing I-V curves and assuming Schottky conduction mechanism the barrier height was found to be as 1.0 eV.

**Key words:** Langmuir-Blodgett thin films, 1,3-bis-(*p*-iminobenzoic acid) indane, quartz crystal microbalance

---

<sup>1</sup> eposta: hsari@eng.ankara.edu.tr

## 1-Giriş

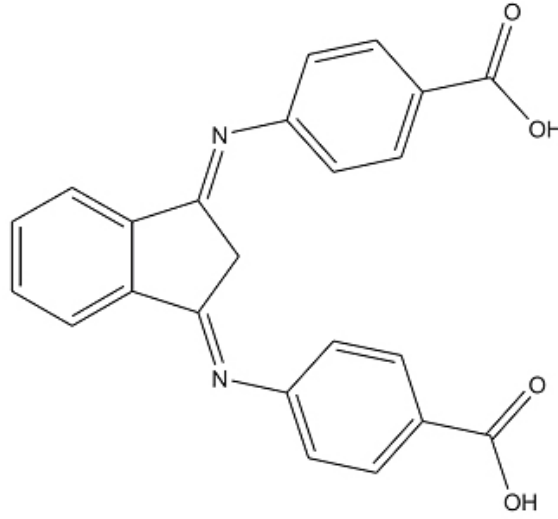
Su-hava ara yüzeyinde yüzen organik moleküllerin, katı bir yüzeye transfer edilmesiyle üretilen ince filmlere Langmuir-Blodgett (LB) filmler, kullanılan tekniğe ise Langmuir-Blodgett ince film üretim tekniği adı verilir. Bu teknik yardımıyla düzenli yapıya sahip, simetrik veya simetrik olmayan organik ince filmlerin üretimi mümkündür. Üretilen filmlerin kalınlıkları nanometre mertebesinde olup, moleküler mimarisi kolayca kontrol edilebilir (1, 2).

LB film tekniğinin, moleküler kalınlık mertebesinde üretim yapan spin kaplama, buharlaştırma ve moleküler beam epitaxy (MBE) gibi bir çok tekniğe göre, belirgin üstünlükleri vardır. LB tekniği oldukça ucuz ve büyütülen filmlerin moleküler mimarisi kolayca kontrol edilebilir. Bu teknik ile üretilen organik filmler, temel bilimlerde olduğu kadar teknolojik uygulamalarda da kullanılmaktadır. Bu uygulamalardan başlıcaları gaz sensörleri, pyroelektrik malzemeler ve son zamanlarda yoğun bir ilgi alanı olan ve optoelektronik uygulamalarda kullanılan CdS, ZnS gibi II-VI bileşik yarıiletken nanoparçacıkların büyütülmesidir (3, 4, 5). Oda sıcaklığında kuantum etkilerin görülebilmesi için LB film içinde oluşturulan bu türden nanoparçacıkların boyutlarının elektronun de Broglie dalga boyutu ile karşılaştırılacak mertebesinde olması gerekmektedir. 15 Å mertebesinde nanoparçacıklar LB tekniği ile üretilebilmiştir (6). LB filmler içinde büyütülen nanoparçacıkların büyüklüğü ve dağılımı organik moleküllerin boyutu ile orantılıdır (3). Küçük boyutlardaki LB filmler içinde daha küçük boyutlarda nanoparçacıklar oluşturmak mümkündür. Bu amaçla, farklı türden organik moleküller LB tekniği ile üretilmeye çalışılmakta, bunların II-VI yarıiletken nanoparçacıkların üretimi için uygunlukları araştırılmaktadır.

Bu çalışmada, 1,3-bis-(*p*-iminobenzoik asit) indan (IBI) organik molekülü LB tekniği ile değişik katmanlarda ilk kez cam alttaşlar üzerinde büyütüldü. Büyütme sırasında kuartz kristal mikrobalsans (QCM) tekniği, büyütme sonrasında ise UV-Vis. soğurma spektrometre ile film transferinin gerçekleştiği kontrol edildi. Bu moleküllerden metal/LB film/metal şeklinde sandviç yapılar oluşturularak filmlerin elektriksel özellikleri incelendi.

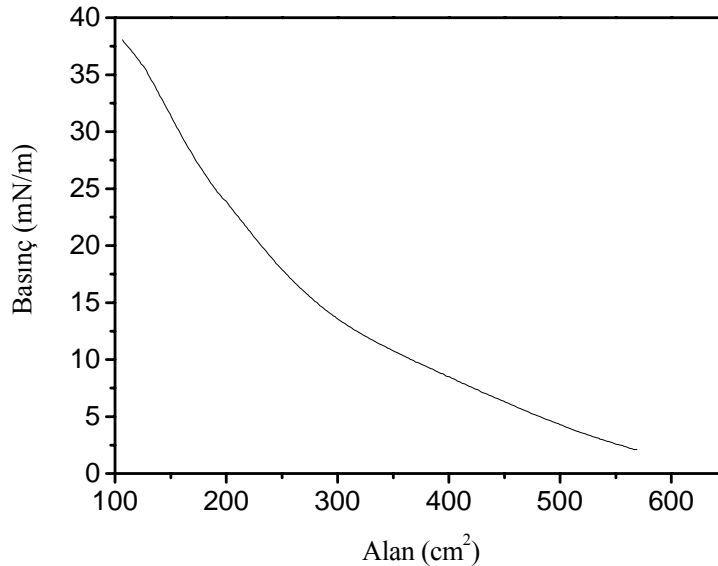
## 2. Yöntem

Şekil 1'de kimyasal yapısı görülen organik IBI molekülü, 9:1 oranında kloroform ve metanol içerisinde çözüldü. LB film üretmek için malzeme, saf su doldurulmuş NIMA 622 LB teknesi yüzeyine serpildi. Çözücülerin buharlaşması için 15 dakika beklendi ve bariyerler 1000 mm<sup>-1</sup> sıkıştırma hızı ile kapatıldı.



**Şekil 1:** 1,3-bis-(*p*-iminobenzoik asit) indan molekülünün kimyasal yapısı

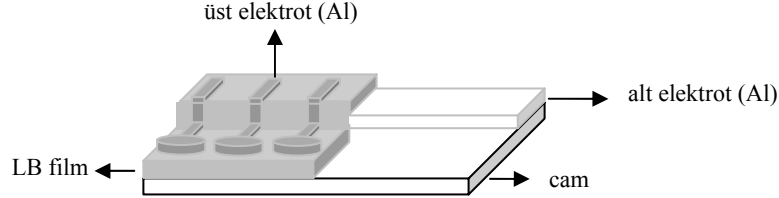
IBI'in  $\pi$ -A izoterm grafiği pH 6 değerinde, yüzey basıncının yüzey alanına göre değişimi ölçülerek bulundu. Bu işlem birkaç kez tekrarlanarak Şekil 2'deki tekrarlanabilir izoterm grafiği oluşturuldu. LB film üretimi sırasında çözeltinin sıcaklığı Lauda Ecoline RE 204 model sıcaklık kontrol birimi ile denetlendi ve bütün deneysel veriler oda sıcaklığında alındı. İzoterm grafiğinden faydalanılarak uygun transfer basıncı  $20 \text{ mN m}^{-1}$  olarak seçildi. Sırası ile 5, 11, 15 tabaka LB filmler, alttaşın dik olarak çıkarılıp daldırılması ile simetrik yapıya sahip Y-tipi LB film üretildi. Bu çalışmada, LB filmlerin optik özelliklerini incelemek için temizlenmiş mikroskop camı, elektriksel ölçümler için ise yarısı alüminyum kaplanmış cam alttaşlar kullanıldı. Organik molekülün katı yüzey üzerine transferini belirlemek için de çapı 5.5 mm olan ve ticari olarak satılan kuartz kristal kullanıldı.



**Şekil 2:** 1,3-bis-(*p*-iminobenzoik asit) indan molekülüne ait izoterm grafiği

Elektriksel ölçümler için, alüminyum kaplı cam alttaş üzerinde büyütülen LB filmler, büyütme işleminden hemen sonra üst elektrot kaplamak için inilebilir vakum seviyesi  $8 \times 10^{-7}$

mbar olan ısı buharlaştırıcıya yerleştirildi. 1 mm x 15 mm boyutlarında 16 adet paralel açıklıkları olan maske kullanılarak üst elektrotlar saf alüminyum buharlaştırılarak oluşturuldu. Üst elektrot kaplama işlemi sırasında organik filmlerin zarar görmemesi için örnekler kaynaktan mümkün olduğunca uzağa yerleştirildi ve minimum buharlaşma hızı kullanıldı. Şekil 3, elektriksel ölçümler için kullanılan metal/LB film/metal yapısının son halini göstermektedir.

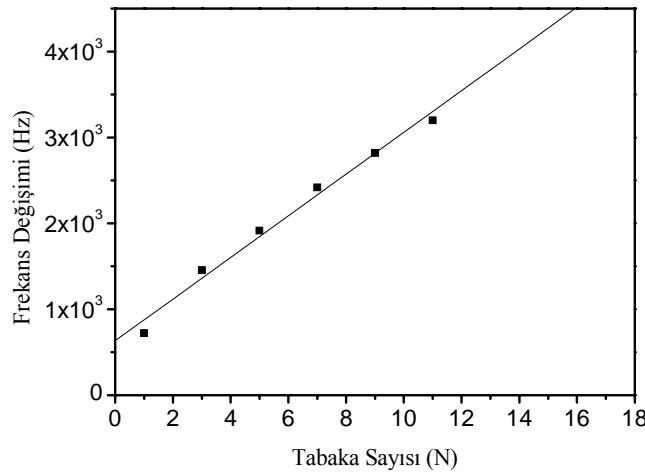


**Şekil 3:** Elektriksel ölçümler için kullanılan metal/LB film/metal sandviç yapısı

Optik ölçümler Perkin Elmer Lambda-2 UV-görünür spektrometresi ile, elektriksel ölçümler ise HP 4192A empedans analizörü, Keithley 228A akım kaynağı, Keithley 6514 voltmetre ve Keithley 485 ampermetre kullanılarak yapıldı. Bütün veriler GPIB interface kartı ile ve labview yazılımı kullanılarak otomatik olarak alındı. QCM ölçümleri, Motech FG513 13 MHz Fonksiyon Generatörü, Pintek osiloskop, 24 Volt'luk DC güç kaynağı ve kristal osilatör devresi (9 MHz) ile alındı.

### 3- Bulgular

LB filmleri alttaşlar üzerinde büyütmeden önce alttaş üzerine her daldırmaya bağlı olarak transfer edilen madde miktarını, buna bağlı olarak da her katmanın kalınlığının homojen olduğunu öğrenmek üzere QCM yöntemi kullanıldı. Kuartz kristal üzerine transfer edilen madde miktarı, kuartz kristalin frekansında oluşan fark ile orantılıdır. Şekil 4'de tabaka sayısına bağlı olarak frekansdaki değişimi göstermektedir. Grafikten görüldüğü gibi kuartz kristal üzerine transfer edilen kütleyle bağlı olarak frekansdaki değişim doğrusal olmaktadır. Doğrusal ilişki, LB filmlerin düzenli yapıda alttaş üzerine transfer edildiğinin göstergesidir.



**Şekil 4:** Kuartz kristali frekans değişiminin tabaka sayısına göre değişimi

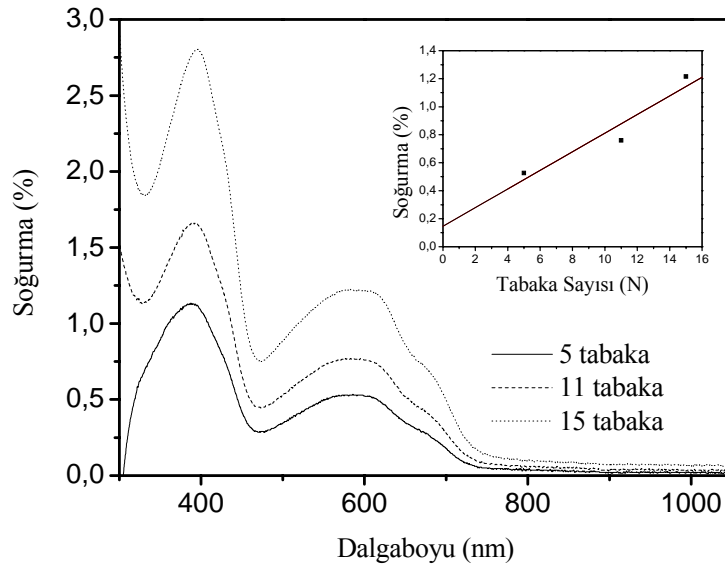
Rezonans frekansındaki değişim,  $\Delta f$ , doğrudan kuartz kristalin üzerindeki kütleyle orantılı olarak gösterilebilir ve frekanstaki bu değişim Sauerbrey denklemi olarak ifade edilir (7).

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

Burda,  $f_0$  transferden önceki frekans,  $\rho_q$  slab piezoelektrik yoğunluğu,  $v_q$  kuartz içindeki akustik dalganın hızı,  $\Delta m$  her depolanmadaki kütle miktarı, A ise elektrot yüzey alanıdır.

Her tabakada transfer edilen kütle miktarı, frekanstaki değişimden  $\Delta m = (1.15 \pm 0.01) \times \Delta f$  ng formülü kullanılarak bulunabilir. Şekil 4'den her bir tabakanın transferinden frekanstaki değişim 243 Hz olarak bulunmaktadır. Bu da kristal üzerine her tabakada transfer edilen film miktarının 280 ng olduğunu gösterir.

Şekil 5, cam alttaş üzerinde büyütülen 5, 11, 15 tabaka filmlerin UV-görünür soğurma eğrilerini göstermektedir. Soğurma spektrumundan, tabaka sayısına (N) bağlı olarak yüzde soğurma (A) bulunabilir (8). Şekil 5'den, 586 nm dalga boyuna karşı gelen soğurma değerleri, Şekil 5'in içindeki grafikte verilmiştir.

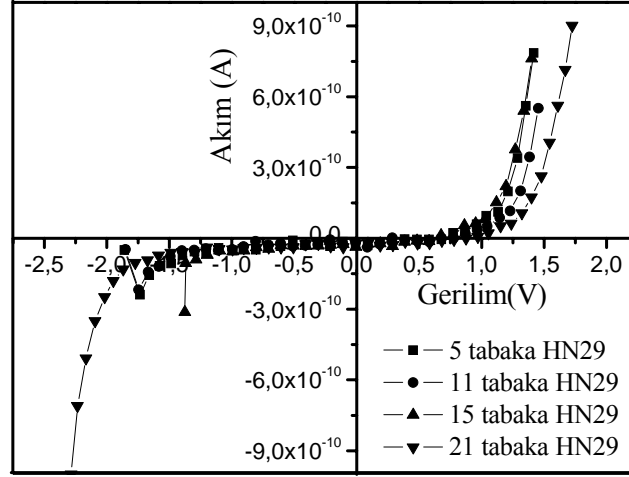


**Şekil 5:** 5, 11, 15 tabaka 1,3-bis-(*p*-iminobenzoik asit) indan molekülüne ait soğurma spektrumu. İçerideki grafik, tabaka sayısına göre soğurmayı göstermektedir.

A(N)-N grafiğinden görüldüğü gibi, tabaka sayısı ile soğurma arasında doğrusal bir ilişki vardır. Soğurmanın kalınlıkla orantılı olduğu düşünülürse tabakaların homojen olarak alttaş üzerine transferinin gerçekleştiği söylenebilir.

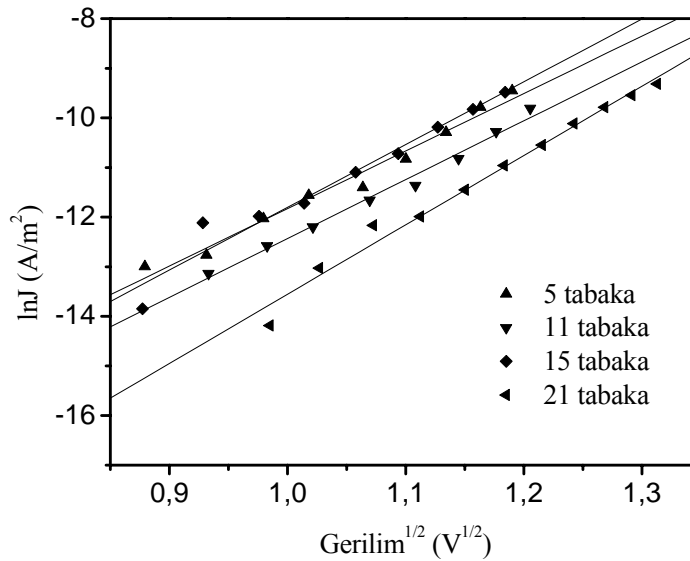
LB filmlerin elektriksel özellikleri, oda sıcaklığında I-V ölçümleri alınarak araştırıldı. Şekil 6, incelenen bütün örneklerin I-V eğrilerini göstermektedir. Eğriler incelendiğinde bütün

örneklerin I-V eğrilerinin simetrik olduğu ve akımın gerilimle üstel olarak değiştiği görülmektedir.



Şekil 6: Oda sıcaklığında ölçülen I-V eğrileri

LB filmlerin I-V eğrilerinden faydalanarak elektron iletim mekanizmasını daha iyi anlayabilmek için  $V^{1/2}$ 'ye karşı akım yoğunluğunun doğal logaritması  $\ln J$  alınarak analiz edilebilir. Şekil 7, bütün örneklerin yeniden hesaplanan  $\ln J - V^{1/2}$  grafiklerini göstermektedir. Görüldüğü gibi bütün örnekler için bu ilişki doğrusal özellik göstermektedir. Bu doğrusal ilişki, iletim mekanizmasının Poole-Frenkel veya Schottky mekanizmasına uyduğunu söylemektedir (9). Bu çalışmada kullanılan IBI organik molekülü yeni sentezlenmiş olduğundan dolayı bu malzemenin dielektrik sabiti, tuzak yoğunluğu, mobilite veya filmlerin gerçek kalınlığı gibi parametreler hakkında yeterli bilgiye henüz sahip olmadığımızdan, bu iki mekanizmadan hangisinin olacağı konusunda kesin bir ayırım yapamayız. Bununla birlikte elimizdeki sonuçlardan bazı öngörülerde bulunulabilir.



Şekil 7: Farklı katmanlar için  $\ln J$ 'nin  $V^{1/2}$ 'ye göre değişimi

İletkenliğin Schottky iletim mekanizasına uyduğu düşünülürse I-V ilişkisi,

$$I = M . A . T^2 \exp\left(\frac{-e\varphi}{kT} + \beta V^{1/2}\right) \quad (2)$$

şeklinde yazılabilir (9). Burada,  $e$  elektron yükü,  $A$  metal elektrot alanı,  $T$  sıcaklık,  $k$  Boltzmann sabiti,  $\varphi$  potansiyel bariyeri,  $M$  Richardson sabiti,  $V$  uygulanan gerilim ve  $\beta$  Poole-Frenkel alan-azaltma katsayısıdır ve açık şekilde

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

şeklinde ifade edilir. Burda da  $\epsilon_r$  filmin dielektrik sabiti,  $\epsilon_0$  boş uzayın elektriksel geçirgenliği,  $d$  ise LB filmin kalınlığıdır.

Şekil 7’de çizilen  $\ln J - V^{1/2}$  grafiğinin  $V=0$  daki  $\ln J$  değerleri ve eşitlik 2’den yararlanarak engel yüksekliği ( $\varphi$ )

$$\ln J(V = 0) = \ln(MT^2) - \left(\frac{e}{kT}\right)\varphi \quad (4)$$

bulunabilir. Richardson sabitini serbest elektron için alıp eşitlik 5 kullanılarak, değişik tabaka sayıları için bariyer yüksekliği bulunabilir. LB filmi için hesaplanan bariyer yükseklikleri ve hesaplamada kullanılan detaylar Tablo 1’de verilmiştir. Görüldüğü gibi 5, 11, 15 ve 21 tabaka filmler için elde edilen engel yükseklikleri arasında iyi bir uyum vardır. LB film/alüminyum engel yüksekliğinin hesaplanan ortalama değeri 1.0 eV olarak verilebilir. LB filmlerin engel yüksekliğini bulmak için benzer çalışmalar farklı bilim adamları tarafından da kullanılmıştır. Örneğin Geddes ve arkadaşları, LB tekniği ile M/I/M şeklinde ürettikleri farklı kalınlıklardaki 22-trikosenoik asit organik bileşiğinin engel yüksekliğini filmlerin  $\ln J - V^{1/2}$  eğrilerinden faydalanarak hesaplamışlardır (9).

**Tablo 1:** Bariyer yüksekliği için hesaplanan değerler

Tabaka sayısı	$\ln J (V=0)$	Engel yüksekliği $\varphi$ (eV)
5	-13.54	0.98
11	-14.18	1.00
15	-13.67	0.99
21	-15.61	1.04

#### 4- Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada, IBI olarak adlandırılan 1,3-bis-(*p*-iminobenzoik asit) indan (IBI) organik molekülü, LB film tekniği ile ilk kez 5, 11 ve 15 tabaka olarak katı alttaş üzerinde büyütüldü. Filmlerin katı bir yüzey üzerine düzenli bir şekilde transferinin sağlandığı QCM yöntemi ile

ölçüldü ve her tabakada 237 ng maddenin depolandığı hesaplandı. Filmlerin optik özelliği, UV soğurma spektrumu incelenerek, soğurma miktarının tabaka sayısı ile doğrusal olarak arttığı görüldü. Filmlerin I-V grafiklerinden, LB film/metal engel yüksekliği, Schottky mekanizması varsayılarak hesaplandı ve ortalama bariyer yüksekliği 1.0 eV olarak bulundu.

### Kaynaklar

- (1) W. Jones (Editor), “**Organic Molecular Solids**”, CRC Press, New York (1997)
- (2) M. C. Petty, “**Langmuir-Blodgett Films: An Introduction**”, ISBN 0 521 41396 6 (1996).
- (3) A. V. Nabok, B. Iwantono, A. K. Hassan, A. K. Ray, T. Wilkop, **Materials Science and Engineering C**, 22: 355-358, (2002).
- (4) L. S. Li, L. Qu, R. Lu, X. Peng, Y. Zhao, T. J. Li, **Thin Solid Films**, 327-329: 408-411, (1998).
- (5) X. M. Yang, G. M. Wang, and Z. H. Lu, **Supramolecular Science**, 5:549-552, (1998).
- (6) A. V. Nabok, T. Richardson, C. McCartney, N. Cowlam, F. Davis, J. M. Stirling, A. K. Ray, T. Gacem, A. Gibaud, **Thin Solid Films**, 327-329: 510-514, (1998).
- (7) V. S. J. Craig, M. Plunkett, **J. of Colloid and Interface Science**, 262: 126-129, (2003)
- (8) A. K. Ray, A. V. Nabok, A. K. Hassan, J. Silver, P. Marsh, T. And Richardson, **Philosophical Magazine B**, 79: (7) 1005-1019, (1999).
- (9) N. J. Geddes, J. R. Sambles, W. G. Parker, N. R. Couch, and D. J. Jarvis, **J. Phys. D. Appl. Phys.**, 23: 95-102, (1990).