

YÜKSEK LİSANS TEZİ ONAY FORMU

Asım AKGÖZ tarafından Yrd. Doç. Dr. Koray YILMAZ yönetiminde hazırlanan “**Polianilin-Pomza Kompozitinin Elektriksel ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi**” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.



Prof. Dr. Veysel KUZUCU
Jüri Başkanı



Yrd. Doç. Dr. Abdullah KAPLAN
Jüri Üyesi



Yrd. Doç. Dr. Koray YILMAZ
Jüri Üyesi (Danışman)

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
.../.../..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Halil KARAHAN
Müdür

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın hazırlanma aşamasında göstermiş olduğu ilgi, yardım ve destekleri için danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Koray YILMAZ' a teşekkür ederim. Güler yüzü ve babacan tavırlarıyla bizleri destekleyen Prof. Dr. Veysel KUZUCU hocama; yardımları ve katkıları için Doç. Dr. Orhan KARABULUT'a; teknik donanımlarıyla her türlü destek sağlayan Süleyman Demirel Üniversitesi öğretim üyeleri Doç. Dr. Mustafa YAVUZ, Yrd. Doç. Dr. Tahir TİLKİ ve Arş. Gör. Mehmet ÇABUK'a teşekkür ederim.

Bu çalışma vesilesiyle kendisiyle tanışmaktan ziyadesiyle memnun olduğum, hiçbir konuda yardımını esirgemeyen, dönem arkadaşım ve kıymetli meslektaşım Bekir BOZ Beyefendi'ye şükranlarımı sunarım.

Çalışmalar süresince varlıklarından destek bulduğum eşim Şadiye AKGÖZ ve oğlum Ahmet Tarık AKGÖZ'e minnettarım.

Bu çalışma Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından 2008FBE007 proje numarasıyla finanse edilmiştir. Yapılan destek için teşekkür ederim.

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğini beyan ederim.

İmza :

Öğrenci Adı Soyadı : Asım AKGÖZ

ÖZET

Polianilin-Pomza Kompozitinin Elektriksel ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi

Akgöz, Asım

Yüksek Lisans Tezi, Fizik ABD

Tez Yöneticisi: Yrd. Doç. Dr. Koray YILMAZ

Ocak 2010, 54 Sayfa

Bu çalışmada polianilin ve polianilin-pomza kompozitlerinin elektriksel iletkenlik, foto-iletkenlik, soğurganlık ve termal özellikleri incelenmiştir. Sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik ve foto-iletkenlik ölçümleri 80 - 400 K sıcaklık aralığında yapılmıştır. Ölçümler sonucunda her üç örneğin de yarıiletken davranışı sergilediği gözlenmiş, polianilin ve %15 pomza eklenmiş kompozit örneğin iletim mekanizmasının hoptama (Hopping) iletimi olduğu tespit edilmiştir. %36 pomza eklenmiş kompozit örneğin yapısının yüksek pomza miktarına bağlı olarak amorf özellik gösterdiği hesaplanan düşük aktivasyon enerjilerinden anlaşılmıştır. Soğurmanın dalgaboyuna bağlı spektrumu 300 - 900 nm aralığında çıkarılmış ve yasak enerji bant aralıklarının pomza oranının artışı ile azaldığı tespit edilmiştir. Termo-gravimetrik analizde her üç örnekte de su kaybına bağlı kütle azalmasının 300 K den sonra başladığı gözlenmiştir. Bu çalışma sonucunda, polianilin ve pomza kompozitlerinin düşük dirence ve yüksek bant aralığına sahip yarıiletken olarak hetero-eklem güneş pili aygıtlarında pencere tabakası olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Polialinin, Kompozit, Elektriksel İletkenlik, Soğurma

ABSTRACT**Investigation of the Electrical and Optical Properties of Polyaniline-Pumice Composite**

Akgöz, Asım

M. Sc. Thesis in Physics

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Koray YILMAZ

January 2010, 54 Pages

In this study, electrical conductivity, photo-conductivity, absorbance and thermal properties of polyaniline and polyaniline-pumice composites were investigated. Temperature dependent conductivity and photo-conductivity measurements were carried out in the temperature range of 80 - 400 K. The measurements revealed that the dominant conduction mechanisms in polyaniline and %15 pumice composites were hopping conduction and all samples have shown semiconductor behavior. The low activation energies calculated for %36 pumice composite indicated that this sample has highly defective and degenerate structure due to the high pumice content. Absorbance spectrum has been taken in the wavelength range of 300 - 900 nm and it was found that the band gap values decreased as the pumice content is increased. Thermo-gravimetric analysis have shown that for all samples, the mass loss has started above 300 K due to the water evaporation in the structures. As a result of this work, it was found that polyaniline and polyaniline-pumice composites had low resistivity and high band gaps and could be used as window layer semiconductors in heterojunction solar cell applications.

Keywords: Polianilin, Composite, Electrical Conductivity, Absorption

İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
TABLolar DİZİNİ	viii
1.GİRİŞ	1
2. KURAMSAL BİLGİLER	3
2.1. Polimer	3
2.2. Polianilin	4
2.3. Katıların Bant Teorisi	5
2.3.1. Katılarda enerji bantları.....	5
2.3.2. İletken, yalıtkan, yarıiletken	6
2.3.3. Katkılı yarıiletkenler (n-tipi, p-tipi)	7
2.4. Optik Soğurma	8
2.5 Doğrudan ve Dolaylı Yarıiletkenler	10
2.6. Yarıiletkenlerde Taşıyıcı Yoğunluğu	13
2.7. Elektriksel İletkenlik.....	15
2.8. Yarıiletkenlerde İletkenlik	17
2.9. Hoplama İletkenlik Mekanizması	19
2.10. Fotoiletkenlik	21
3. MATERYAL VE METOD	23
3.1. Materyal	23
3.1.1. Kullanılan kimyasallar	23
3.1.2. Kullanılan Cihazlar	23
3.2. Metod.....	23
3.2.1. Monomerin saflaştırılması.....	23
3.2.2. Polimer sentezi.....	24
3.2.3. Kompozit sentezi.....	25
3.2.4. Elektriksel iletkenlik ölçümleri.....	26
3.2.5. Fotoiletkenlik ölçümleri	27
3.2.6. Optik soğurma ölçümleri.....	27
3.2.7. Termo-gravimetrik analiz (TGA).....	29
4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA.....	30
4.1. Elektriksel Özellikler	30
4.1.1.Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonuçları	30
4.1.2 Foto-İletkenlik Ölçüm Sonuçları	41
4.2 Optik Özellikler.....	46
4.2.1 Optik Soğurma Ölçüm Sonuçları.....	46
4.3 Termal Özellikler	48
4.3.1 Termo-gravimetrik analiz sonuçları.....	48
5.SONUÇ	50
KAYNAKLAR.....	52
ÖZGEÇMİŞ.....	54

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Polianilin genel yapısı.....	4
Şekil 2.2 Leucoemeraldine ve yükseltgenmiş yapıları	4
Şekil 2.3 Katılarda şematik enerji bantları.....	6
Şekil 2.4 Temel soğurma olayı.....	8
Şekil 2.5 GaAs' ın oda sıcaklığındaki soğurma kenarı	9
Şekil 2.6 (a) Dolaylı bant aralığı, (b) Doğrudan bant aralığı	10
Şekil 2.7 Yarıiletkenlerde doğrudan geçiş olayı, a) soğurma, b) ışımaya	11
Şekil 2.8 Yarıiletkenlerde dolaylı geçiş olayı, a) soğurma, b) ışımaya	11
Şekil 2.9 Bazı polimerlerin iletkenlik değerleri	15
Şekil 2.10 Hoplama ve tünel olayı	20
Şekil 3.1 Anilin polimerizasyon denklemi	24
Şekil 3.2 Van der Pauw metoduna uygun, gümüş pasta ile alınan kontak uçları.....	26
Şekil 3.3 Elektriksel iletkenlik ölçümü deney düzeneği.....	27
Şekil 3.4 Spektrofotometrenin iç yapısı.....	28
Şekil 3.5 Tipik bir soğurma spektrumu örneği.....	29
Şekil 4.1 P64 örneği için oda sıcaklığı I-V grafiği.....	30
Şekil 4.2 PANİ örnek için (a) İletkenlik (b) Özdirenç'in sıcaklığa bağlı değişimi	31
Şekil 4.3 PANİ örnek için üç değişik sıcaklık bölgesinde iletkenlik-sıcaklık değişimi.	32
Şekil 4.4 PANİ örnek için $\ln(\sigma) - (T^{-1/4})$ grafiği	33
Şekil 4.5 P85 kompozit örnek için (a) İletkenlik (b) Özdirenç'in sıcaklığa bağlı değişimi	35
Şekil 4.6 P85 kompoziti için üç değişik sıcaklık bölgesinde iletkenlik-sıcaklık değişimi	36
Şekil 4.7 P85 kompozit örnek için $\ln(\sigma)-(T^{-1/4})$ grafiği.....	37
Şekil 4.8 P64 kompozit örnek için (a) İletkenlik (b) Özdirenç'in sıcaklığa bağlı değişimi	38
Şekil 4.9 P64 kompoziti için üç değişik sıcaklık bölgesinde iletkenlik-sıcaklık değişimi	39
Şekil 4.10 P64 kompozit örnek için $\ln(\sigma) - (T^{-1/4})$ grafiği	40
Şekil 4.11 PANİ, P85 ve P64 kompoziti için iletkenlik-sıcaklık değişiminin karşılaştırılması	41
Şekil 4.12 (a) PANİ, (b) P85 ve (c) P64 kompozit örneklerin değişik ışık şiddetlerinde sıcaklığa bağlı iletkenliğinin değişiminin karanlıktaki iletkenlikle karşılaştırılması..	43
Şekil 4.13 (a) PANİ, (b) P85 ve (c) P64 kompozit örneklerin değişik ışık şiddetlerinde sıcaklığa bağlı foto-iletkenliklerinin değişimi	45
Şekil 4.14 200 K sıcaklıkta örneklerin fotoakım-ışık şiddeti değişimi	46
Şekil 4.15 PANİ, P85 ve P64 örneklerinin soğurma spektrumu	47
Şekil 4.16 (a) PANİ (b) P85 ve (c) P64 kompozit örnekleri için termo- gravimetrik analizler	49

TABLolar DİZİNİ

Tablo 3.1 Pomza taneciklerinin kimyasal bileşimi	2
Tablo 4.1 PANİ örnek için Mott parametreleri.....	34
Tablo 4.2 P85 kompozit örnek için Mott parametreleri	37
Tablo 4.3 P64 kompozit örnek için Mott parametreleri	40

1.GİRİŞ

Polimerler, uzunca bir süre daha çok yalıtkan malzeme olarak kullanılmıştır. Yakın zamana kadar da bir polimerin elektriksel iletkenliğe sahip olabileceği düşünülmemiştir. Bu nedenle elektriksel olarak iletken olan polimerlerin keşfi büyük ilgi uyandırdı ve bilim çevrelerinde konuyla ilgili yeni bakış açıları oluşturdu.

İletken polimerlerle ilgili çalışmalar yetmişli yıllarda sürpriz bir şekilde yüksek elektriksel iletkenliğe sahip yeni bir sınıf polimerin keşfiyle başladı (Inzelt 2008). İletken polimerlerin keşfinde, beraber çalışan üç bilim adamı Alan D Heeger, G Alan G Mac Diarmid ve Hideki Shirakawa büyük rol oynadılar ve bu keşifleriyle beraber Nobel kimya ödölüne layık görüldüler. Shirakawa ve arkadaşları Mc Diarmid ve Heeger öncülüğündeki grup ile beraber poliasetileni katkılayarak, onun iletkenliğini artırmayı başardılar (Saçak 2004).

Polimer maddelerin değişik sistemlere uygulanabilirliği ve korozyona uğramaması, hafif olması, üretim maliyetinin düşük olması gibi nedenler, bu alan üzerine yapılan araştırmaların sayısını artırmıştır.

Polimerler, patlayıcı sistemlerin ve alev almaya müsait sıvıların bulunduğu ortamlarda ya da bilgisayar sistemlerinde ani durgun elektrik boşalmasını engellemek amacıyla anti statik eleman olarak ve iletken yüzeyler arasında yapıştırıcı madde olarak kullanılabilir. Elektromagnetik ortamdan etkilenebilecek sistemlerde elektromagnetik kalkan olarak kullanılan polimerler, elektronik devrelerde bakır kaplama yerine daha kolay bir şekilde uygulanabilmektedir (Margolis 1989). Bunlara ek olarak tıp alanında suni sinir kas olarak kullanılabilir (Alcacer 1987) ve tekstilde iletken kumaş ya da iplik yapımında polimerlerden faydalanılmaktadır (Berkalp 2003).

İletken polimerler sensörlerde kullanılmak için de oldukça uygundur. Bu tür alanlarda kullanılan materyallerin reaksiyon süresince değişik redoks elemanlarla etkileşiminden ya da nem ve sıcaklığa karşı dayanıksız olmalarından dolayı, elektriksel özellikleri değişmektedir. Kimyasal özelliklerinden dolayı polimer malzemeler, bu probleme çözüm olabilecektir. Farklı ve geniş bir kullanım sahasına sahip olması iletken polimerlere yönelen ilginin sebebinin açıklamaktadır.

2. KURAMSAL BİLGİLER

2.1. Polimer

Monomer, birbirine kovalent bağlarla bağlanarak büyük moleküller oluşturabilen küçük mol kütleli kimyasal birimlerdir. Polimer ise; tekrarlanan çok sayıda monomer birimin, birbirine bağlanarak oluşturduğu iri moleküllerdir. Monomer moleküllerinin polimere dönüştüğü reaksiyon ise, polimerizasyon tepkimeleri olarak adlandırılır (Saçak, 2004). Eğer bir polimer, moleküler özellikleri farklı monomer moleküllerin polimerizasyonundan elde ediliyorsa, bu yapıya kopolimer denir. Polimerler, oluşma şekillerine göre doğal polimerler, yapay polimerler ve sentetik polimerler şeklinde üç grupta incelenebilirler. Birinci grup; selüloz, nişasta, proteinler, yün ve ipek gibi tabiatta doğal olarak bulunan polimerlerdir. İkinci grup ise doğal polimerlerin bazı kimyasal işlemlerden geçirilmesiyle elde edilen nitroselüloz, selüloz asetat, gibi ekonomik öneme de sahip polimerlerdir. Diğer grup ise, monomer moleküllerin polimerizasyon tepkimeleriyle elde edilen sentetik polimerlerdir. Fonksiyon ve uygulama alanları bakımından ise, polimerler üç grupta sınıflandırılabilirler.

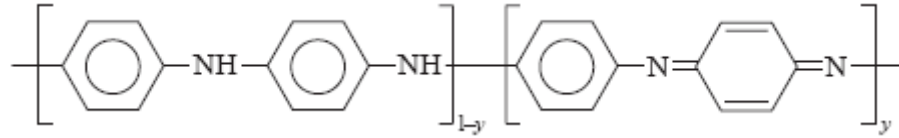
Büyük ölçekte kullanılan polimerler: Günlük üretimi milyon tonlarla ifade edilen, polyetylene, polystyren, poly(vinyl-chloride) gibi ekonomik önemi de fazla olan polimerlerdir.

Teknik polimerler: Metal ve seramik gibi temel yapı elemanlarının yerine kullanılabilen ve mekanik özellik gösteren, polyamide, polyacetal gibi yarıiletkenlerdir.

Fonksiyonel polimerler: Özel uygulamalarda kullanılacak kendine has bir takım özelliklere sahip polimerlerdir. İletken polimerler, foto aktif polimerler, yapıştırıcılar, biyo uyumlu polimerler gibi polimer gruplarıdır (Gnanou ve Fontanille 2002).

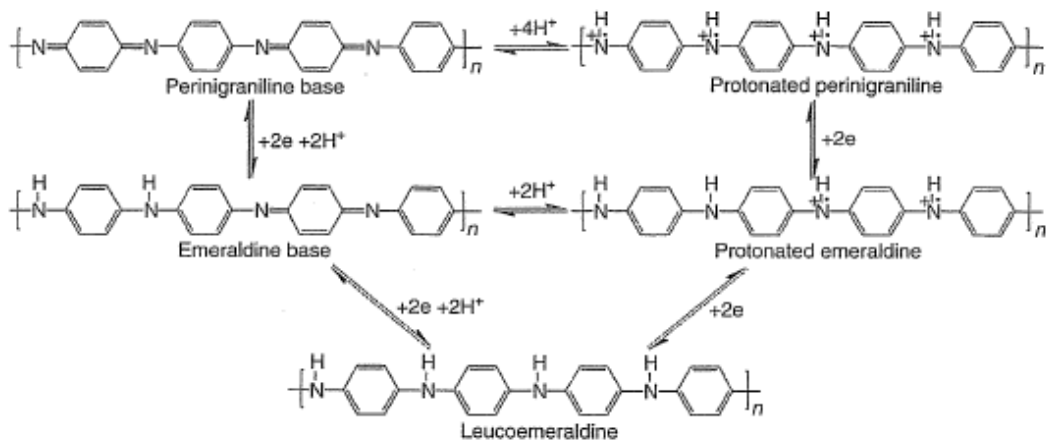
2.2. Polianilin

Anilin siyahı ya da emeraldin adıyla uzun yıllardır bilinen bir polimer olan polianilin, diğer iletken polimerlerde olduğu gibi kimyasal ya da elektrokimyasal olarak sentezlenebilmektedir. Polianilinin sentezinde farklı yöntem ve metotlar bulunmakla beraber, genel olarak polimerizasyonda, proton ayrılmasıyla monomer yapının radikal katyonu bir başka radikal katyonla dimer oluşturur. Uygun yükseltgenme potansiyeli sağlandığında ortamda bulunan dimer ya da oligomerler yükseltgenir ve monomerin radikal katyonu ile tepkimeye girerek anilin zincirini oluştururlar. Polianilinin polimerizasyonu için farklı metotlar uygulanmakla beraber, bu yöntemler için anilinin yükseltgenmesi ilk adımdır. Anilinin genel yapısı Şekil 2.1 de görülmektedir.



Şekil 2.1 Polianilinin genel yapısı

Anilinin yükseltgenmesiyle; Şekil 2.1 de görülen genel yapıda $y=0$ Leucoemeraldine, $y=0,5$ emeraldine, $y=1$ olduğunda, Pernigraniline elde edilir (Şekil 2.2).



Şekil 2.2 Leucoemeraldine ve yükseltgenmiş yapıları (Bloor 2005)

Polianilin kimyasal sentezi yüksek miktarda ürün ortaya çıkması açısından oldukça uygundur, ancak oluşan polimer, erimez ve çözünmez karakterde olduğundan, şekil almaları ya da metal gibi yüzeylere uygulanmaları zordur. Bu açıdan elektrokimyasal sentez yöntemiyle polimer elde edilmesi daha avantajlıdır (Yalçınkaya 2003). Bunun yanında elektrokimyasal sentezde, olası kirlilik (safsızlık) durumları, kimyasal sentezden daha azdır.

Pratik uygulamalar için umut verici özelliklere sahip ticari bir materyal olan polianilin maalesef diğer birçok iletken polimer gibi düşük mekanik özelliklere sahiptir. Bu nedenle mekanik özellikleri destekleyici çalışmalar yapılmaktadır (Sankir vd 2008).

2.3. Katıların Bant Teorisi

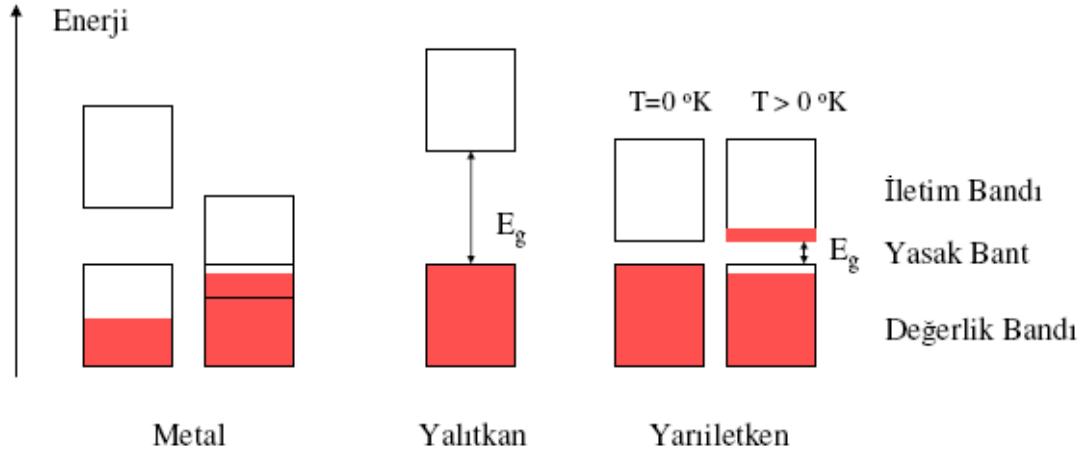
2.3.1. Katılarda enerji bantları

İzole edilmiş atomlar düşünüldüğünde, aralarındaki uzaklık sonsuzken atomlar bağımsızdırlar ve atomik enerji seviyelerine sahiptirler. Atomlar birbirlerine yeteri kadar yaklaştırıldıklarında elektron dağılımları üst üste taşmaya başlar ve Pauli dışarlama ilkesinin sonucu olarak; bir atomda aynı kuantum sayısına sahip iki elektron bulunamadığı gibi, katı içerisinde bulunan elektronlar arasında da aynı kuantum sayısına sahip iki elektron bulunamaz ve bu nedenle, atomik enerji seviyelerinde yarılmalar meydana gelir. Bu şekilde izole edilmiş atomların bulunduğu tek enerji seviyeleri, molekül içinde birbirine çok yakın aralıklı, çok sayıda enerji düzeyini kapsayacak şekilde genişler. Sonlu enerji genişliğine sahip olan bu sürekli enerji düzeyleri enerji bantları olarak adlandırılırlar. Bu enerji bantları arasında yasak bir enerji aralığı vardır. Bu yasak aralıkta elektron bulunmaz. Şekil 2.3'te verilen enerji bantlarından aşağıdaki bant valans (değerlik) bandı, yukarıdaki bant ise iletkenlik bandı olarak adlandırılır.

Temel ilke olarak enerji bant modeli moleküllere de uygulanabilir. Eğer; hidrojen molekülleri birbirine yeterince yaklaştırılırsa, komşu moleküller birbirinden etkilenir ve böylece bağ ve anti bağ orbitaller belli bir bant aralığına yayılırlar (Blythe ve Bloor 2005). Benzer bir durum polimerleri de içeren karbon yapıları moleküllerde de görülür. Bir elektronun valans bandından iletim bandına geçebilmesi için bu enerji aralığından daha fazla bir enerji alması gerekir. Bu enerji eşik enerjisidir.

2.3.2. İletken, yalıtkan, yarıiletken

Maddelerin iletken, yalıtkan ve yarıiletken olarak sınıflandırılmasında Şekil 2.3'te şematik olarak gösterilen edilen, bant aralığı enerjisinden yararlanır.



Şekil 2.3 Katılarda şematik enerji bantları

İletkenler kısmen dolu bir valans (değerlik) bandı ve boş bir iletim bandına sahiptirler. İletim bandı boş olduğundan dolayı elektronlar serbest hareket edebilmektedirler. Metallerde üst üste binmiş bant durumu da mevcuttur. Bu yapıda elektronlar kendilerine ayrılan enerji seviyesinden daha aşağıda boş enerji seviyesi var ise, öncelikle oraya giderler (Zor 1991). Bu yapıda örtüşmeden dolayı; dolu olması beklenen valans bandının üst kısmındaki elektronlar, boş olan iletim bandının alt kısımlarına geçerler, böylece elektronların hareket edebilmeleri mümkün olur.

Yalıtkanlarda ise, tamamen dolu bir valans bandı ve boş bir iletim bandı vardır. Ancak, yalıtkanlarda yasak enerji aralığı oldukça geniştir. Bu nedenle; valans bandından iletkenlik bandına elektron geçişi olamayacağından, elektron hareketi görülmez.

Yarıiletkenlerde bant özelliği yalıtkanlarla aynıdır fakat yasak enerji aralığı küçüktür. Yasak enerji aralığının düşük olmasından dolayı elektronların dışarıdan yeterli enerjiyi alarak iletim bandına geçmeleri mümkündür. Bu elektronlar iletkenlik bandı içerisinde hareket ederek, yük taşıyıcı işlemi yapar ve polimer zinciri boyunca

ilerler. Yarıiletkenlerin diğeri bir özelliği ise mutlak sıfır da yalıtkan özellik göstermeleridir (Streetman ve Banerjee 2006).

2.3.3. Katkılı yarıiletkenler (n-tipi, p-tipi)

Mutlak sıfırdan itibaren yarıiletkenin sıcaklığı artırıldığında valans bandındaki elektronlar, bantlar arası enerji aralığını aşp valans bandından iletim bandına geçebilecek enerjiyi alırlar. Sonuçta iletim bandında elektronlar, valans bandında ise deşikler oluşmuş olur. Bu şekilde oluşan elektron ve deşiklere elektron-deşik çifti denir. Valans bandından iletim bandına uyarılma sonucunda, valans bandında birçok boş enerji seviyesi oluşmuş olur. Böylece iletim bandındaki bazı elektronlar bu boş seviyeler aracılığı ile serbest hareket ederek iletkenliğe katkıda bulunurlar.

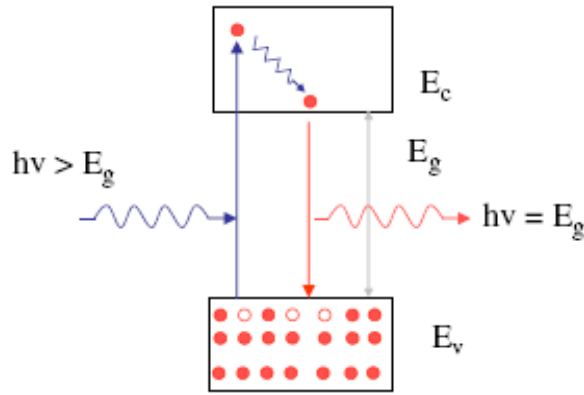
Yarıiletkenlerde uyarılma sonrasında valans bandındaki deşik yoğunluğu ile iletim bandındaki elektron yoğunluğu eşittir. Bu şekildeki yarıiletkenler saf (intrinsic) yarıiletkenler olarak adlandırılırlar. Yarıiletken malzemelerin karakteristikleri, saf yarıiletken malzemeye, bazı katkı atomları eklenerek önemli ölçüde değıştirilebilir. Katkı oranı, çok düşük olsa bile yarıiletkenin bant yapısını değıştirebilir. İletkenliğin dışarıdan katkı atomlarının eklenmesiyle oluşturulduğı yarıiletkenlere de katkı (extrinsic) yarıiletkenler denir.

N-tipi yarıiletken silisyum gibi 4 değerlik elektronuna sahip bir tabana antimon arsenik, fosfor gibi 5 valans elektronuna sahip madde katkılıandığında; katkı atomu ile silisyum kovalent bağ yaparak, fazlalık 1 elektronu kristale verir (donor). Böylece, kristalde negatif yük yoğunluğu artmış olur. Bu şekilde çoğunluk taşıyıcıların elektronlardan oluştuğı yarıiletkenler, n-tipi yarıiletkenlerdir.

P-tipi yarıiletken ise; yine silisyum gibi bir tabana periyodik tabloda 3. grupta yer alan atomlardan, bor eklenirse, kovalent bağ yapıldığında kovalent bağı tamamlamak için yeterli elektron olmadığı görülecektir. Sonuçta; valans bandından 1 elektron alınır ve valans bandında bir boşluk oluşmuş olur (acceptor). Bu şekilde çoğunluk taşıyıcıların deşiklerden oluştuğı yarıiletkenler p tipi yarıiletkenler olarak adlandırılırlar (Boylestad, Nashelsky 2000).

2.4. Optik Soğurma

Bir yarıiletken üzerine foton gönderildiğinde, kırılma, yansıma, saçılma ve soğurma gibi olaylar meydana gelebilir. Yarıiletken malzemeye gelen fotonlarla maddenin atomlarının elektronlarının etkileşmesi sonucu ortaya çıkan enerji kaybı temel soğurma olayıdır. Temel soğurma, yarıiletkenlerin bant yapılarını tayin etmenin en yaygın ve temel bir metodudur (Ilıcan, Çağlar vd 2005).



Şekil 2.4 Temel soğurma olayı

Yarıiletken malzemeye belirli dalga boylarında foton gönderildiğinde; enerjisi bant aralığı enerjisinden büyük fotonların engellendiği, enerjisi bant aralığı enerjisinden küçük fotonların diğer tarafa geçebildiği gözlenir. Burada $h\nu \geq E_g$ olan fotonların yarıiletken tarafından soğurulduğu açıktır (Streetman ve Banerjee 2006).

Soğurma olayı incelendiğinde, valans bandı birçok elektrona sahiptir ve iletim bandı da elektronların uyarılabileceği birçok boş seviyeye sahiptir, bu durumda fotonun soğurulma ihtimali yüksektir. Şekil 2.4 optik soğurmayla iletim bandına uyarılan elektronların başlangıçta, hâlihazırda iletim bandında bulunan bant elektronlarından daha fazla enerjiye sahip olduğunu göstermektedir. Bu şekilde uyarılan elektronlar enerji kaybeder ve diğer bant elektronlarıyla bir denge durumuna ulaşır. Soğurma olayında oluşan elektron ve deşik, ekstra çoğunluk taşıyıcı olarak adlandırılır. Bu şekilde oluşan elektron ve deşikler dengede olmadıklarından, kısa süre de tekrar birleşerek kararlı hale gelirler.

Yarıiletken malzemeye gönderilen $h\nu \leq E_g$ enerjili fotonlar valans bandından elektron uyaramazlar. Saf bir yarıiletkene E_g den daha küçük enerjili fotonlar gönderildiğinde ihmal edilebilir bir soğurma olur. Bu olay, maddelerin neden bazı dalga boyları için şeffaf özellik gösterdiğini açıklamaktadır.

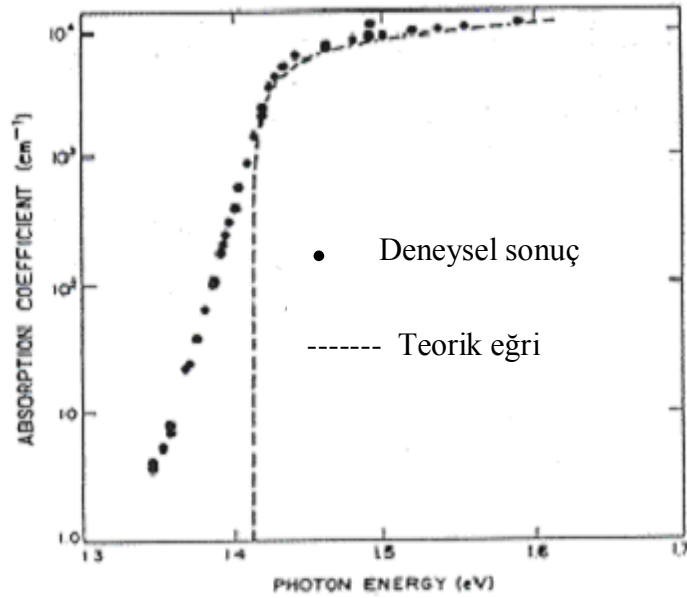
Temel soğurma olayında; maddenin küçük bir dx kalınlığında soğrulan dI şiddetli ışın bu kalınlığa gelen I_0 şiddetli ışınla doğru orantılıdır.

$$dI(x)/dx = -\alpha I(x) \quad (2.1)$$

Denklemin çözümünden,

$$I(x) = I_0 e^{-\alpha x} \quad (2.2)$$

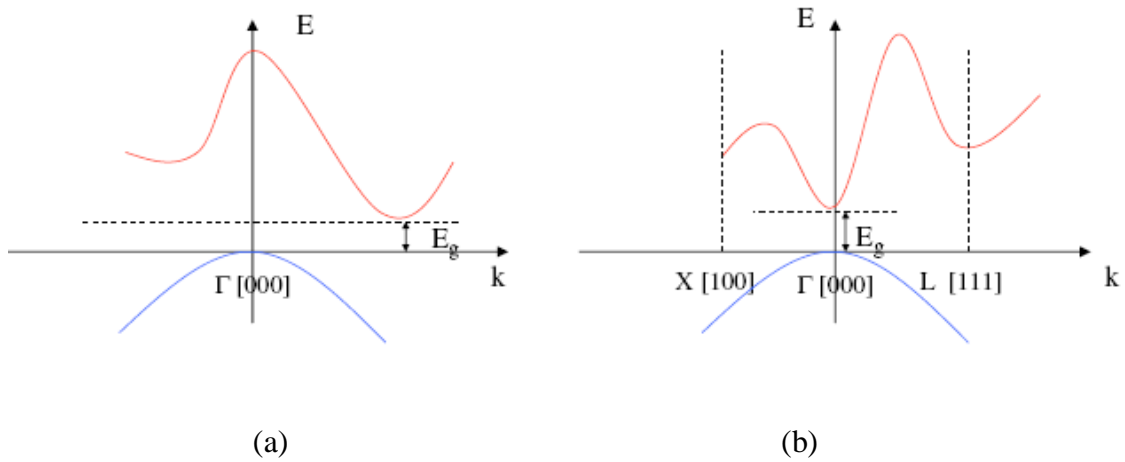
elde edilir. Denklemden α lineer soğurma katsayısı, x malzemenin kalınlığı, I_0 gelen ışın şiddeti, I geçen ışın şiddetidir. Denklemden görüleceği üzere, α soğurma katsayısı fotonun dalga boyuna ve malzemeye bağlıdır. Burada; yarıiletkenin, enerjisi bant aralığına eşit ya da daha fazla olan fotonları soğurur (Streetman ve Banerjee 2006). Temel soğurmanın, dalga boyuna göre grafiği incelendiğinde, soğurma hızlı bir yükselişle kendini belli eder (Bube 1970). Bu durum Şekil 2.5 de görülmektedir.



Şekil 2.5 GaAs'ın oda sıcaklığındaki soğurma kenarı (Pankove 1971)

2.5. Doğrudan ve Dolaylı Yarıiletkenler

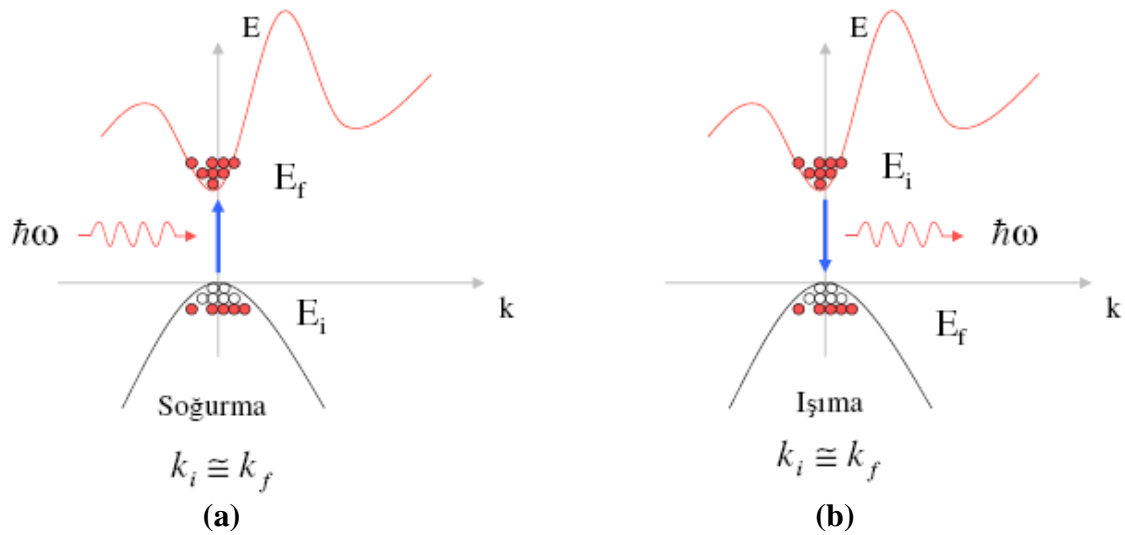
Optik soğurulma sonucu meydana gelen bantlar arası geçişler; doğrudan geçişler ve dolaylı geçişler olmak üzere ikiye ayrılır (Şekil 2.6).



Şekil 2.6 (a) Dolaylı bant aralığı, (b) Doğrudan bant aralığı

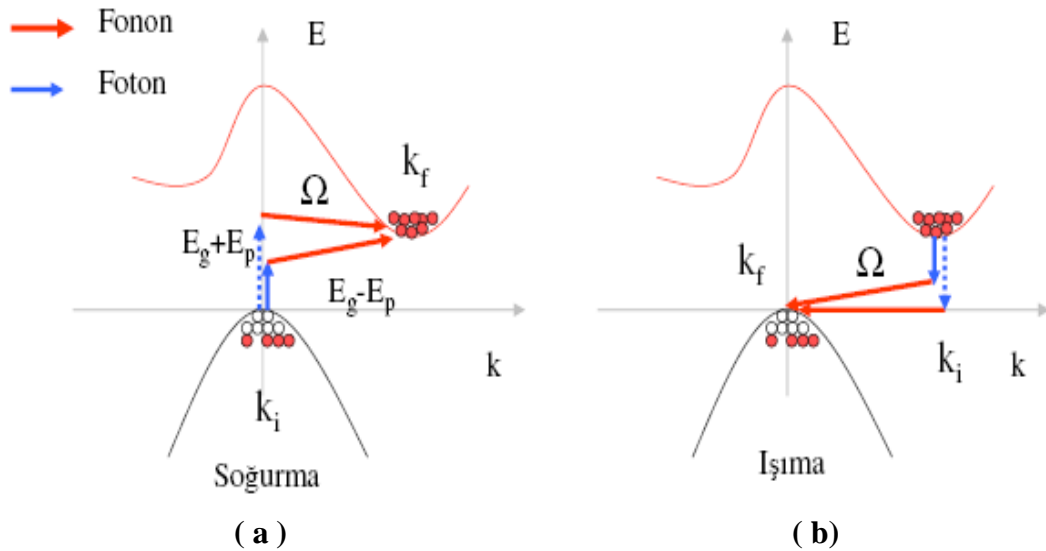
Uzayda ilerleyen serbest elektrona bir k dalga vektörü eşlik eder. GaAs gibi yarıiletkenlerde, iletim bandının minimumu ile valans bandının maksimumu aynı k değerine karşılık gelir, ($\Delta k=0$). Diğer taraftan Si gibi yarıiletkenlerin valans bandının maksimumu, iletim bandının minimumundan farklı bir k değerine sahiptir. Bu nedenle, doğrudan geçişli bir yarıiletkende elektron mümkün olan en küçük enerji ile valans bandına geçer ve k değerinde bir değişiklik olmaz. Diğer taraftan, Si gibi bir yarıiletkende valans bandından iletim bandına geçiş için k vektörünün değişmesi gerekir. Burada iki tür yapıya sahip yarıiletken görülmektedir. Bunlar doğrudan geçişli yarıiletkenler ve dolaylı geçişli yarıiletkenlerdir.

Doğrudan bant aralığına sahip bir yarıiletkende (GaAs gibi) iletim bandındaki bir elektron, şekil 2.7 de görüldüğü gibi E_g enerji farkını, bir foton yayımlayarak verir ve bu şekilde valans bandındaki boş bir seviyeye geçebilir.



Şekil 2.7 Yarıiletkenlerde doğrudan geçiş olayı, a) soğurma, b) ışıma (Sarı 2008)

Diğer taraftan, dolaylı bant aralığına sahip bir yarıiletkende (örnek Si) iletim bandının minimum seviyelerinde bulunan bir elektron doğrudan valans bandının maksimum seviyelerine geçemez, öncelikle momentumunun ve dolayısıyla enerjisinin değişmesi gerekir. Bunun için; şekil 2.8 de görüldüğü gibi, önce elektron yasak enerji aralığındaki bir kusur (defect) seviyeye gidebilir. Elektron, k momentum değişimini içeren bir dolaylı geçiş olayında enerjisinin bir kısmını genellikle ısı olarak örgüye verir ya da bir foton yayımlar.



Şekil 2.8 Yarıiletkenlerde dolaylı geçiş olayı, a) soğurma, b) ışıma (Sarı 2008)

Doğrudan bant geçişi için E_i ilk durumdaki enerji ve E_f son durumdaki enerji seviyesi olmak üzere, geçişle ilgili bağıntı,

$$E_f = h\nu - |E_i| \quad (2.3)$$

şeklinde olur. Buradan,

$$E_f - E_g = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} \quad (2.4)$$

ve

$$E_i = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*} \quad (2.5)$$

Buradan,

$$h\nu - E_g = \frac{\hbar^2 k^2}{2} \cdot \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (2.6)$$

Doğrudan geçişlerde soğurma katsayısı ile ilgili bağıntı α soğurma katsayısı olmak üzere

$$(\alpha h\nu) = A^*(h\nu - E_g)^n \quad (2.7)$$

şeklinde bulunabilir. Burada n değeri, izinli doğrudan geçişler için $\frac{1}{2}$ dir.

Dolaylı geçişlerde ise aşağıdaki ifadeler geçerlidir:

$$h\nu_e = E_f - E_i + E_p \quad (2.8)$$

$$h\nu_a = E_f - E_i - E_p \quad (2.9)$$

Dolaylı geçiş olayında fonon soğruluyorsa; $(h\nu > E_g - E_p)$ durumu için,

$$\alpha_a(h\nu) = A \cdot \left(\frac{h\nu - E_g - E_p}{e} \right) \quad (2.10)$$

ve

$$\alpha_a(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g - E_p)^n}{e^{\frac{E_p}{kT} - 1}} \quad (2.11)$$

olur. Eğer dolaylı geçişte fonon salınımı gerçekleşiyorsa; $(h\nu > E_g + E_p)$ durumunda,

$$\alpha_e(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g + E_p)^n}{1 - e^{-\frac{E_p}{kT}}} \quad (2.12)$$

şeklinde verilir (Pankove 1971).

Dolaylı geçiş olayında her iki olay da gerçekleşiyorsa soğurma katsayılarının toplamı alınır.

2.6. Yarıiletkenlerde Taşıyıcı Yoğunluğu

Bir yarıiletkende elektronlar ve deşikler serbest yüklerdir. Yarıiletkenin elektriksel iletkenliği açısından termal dengedeki bu taşıyıcıların sayısı önemlidir. Katkısız yarıiletkenlerde elektron ve boşlukların sayısı eşittir. Bu durumda iletim bandındaki elektronların sayısı şu şekilde verilir;

$$N_e = 2 \left(\frac{(2\pi m_e^* kT)}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{(E_c - E_f)}{kT}} \quad (2.13)$$

Valans bandındaki boşlukların sayısı da benzer şekilde,

$$N_p = 2 \left(\frac{(2\pi m_h^* kT)}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{(E_f - E_v)}{kT}} \quad (2.14)$$

olur (Seeger 1999).

Bu eşitlikte, E_f fermi seviyesi, E_v valans bandının üst sınırı, E_c iletkenlik bandının alt sınırı, m_e^* elektronların etkin kütlesi ve m_h^* deşiklerin etkin kütlesidir. Katkısız yarıiletkende $N_e = N_p$ olacağından denklem,

$$E_f = \frac{1}{2} E_g + \frac{3}{4} kT \ln \frac{m_h^*}{m_e^*} \quad (2.15)$$

olur.

Elektronların etkin kütlesi, deşiklerin etkin kütlesine eşit alınırsa $E_f = E_g/2$ olduğu görülür. Katkısız bir yarıiletkende fermi seviyesi yasak enerji aralığının ortasında bulunur. Bu durumda katkısız yarıiletkende taşıyıcı yoğunluğu,

$$N_i = 2 \left(\frac{kT}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{m_e^*}{m_h^*} \right)^{\frac{3}{4}} e^{-E_g/2kT} \quad (2.16)$$

şeklinde verilir. Bu durumda iletkenlik değeri,

$$\sigma_i = \sigma_0 e^{-E_g/2kT} \quad (2.17)$$

olur. Valans bandının tepesi ile iletkenlik bandının tabanı arasında elektron ve deşikler serbest parçacık gibi hareket ederler. Bu nedenle durum yoğunlukları, serbest parçacığın durum yoğunluğu fonksiyonundan faydalanılarak,

$$g_e(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} (E - E_c)^{\frac{1}{2}} \quad E > E_c \quad (2.18)$$

şeklinde ve valans bandındaki durumların yoğunluğu,

$$g_h(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_h^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} (E_v - E)^{\frac{1}{2}} \quad E < E_v \quad (2.19)$$

şeklinde yazılabilir. Yasak enerji aralığında durum yoğunluğu fonksiyonu sıfır değerini alır. Burada Denklem 2.20'deki $N_e N_h$ çarpımı, E_f Fermi enerjisi ve safsızlıklardan etkilenmez.

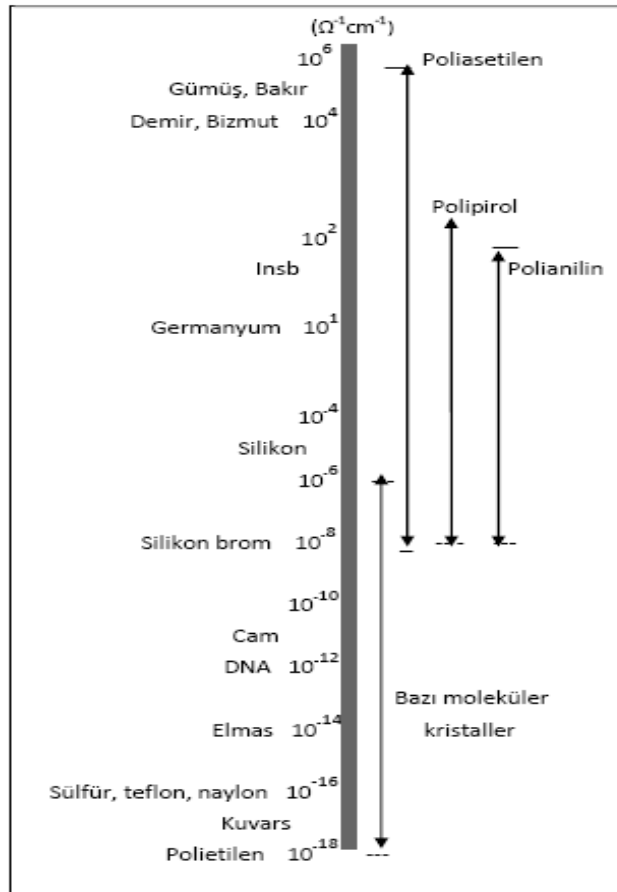
$$N_e N_h = 4 \left(\frac{kT}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-E_g/kT} \quad (2.20)$$

Yarıiletken malzeme katkılandırıldığında (doping), verici (donor) atomların sayısı, alıcı (acceptor) atomlardan fazla olduğu durumda ($N_d > N_a$), elektronlar etkindir ve vericiler düşük iyonlaşma enerjisine sahiptir. Bu durumda tüm vericiler iyonlaştığında elektronlar iletim bandına geçecektir. Böylece elektron ve vericilerin yoğunluğu eşit olur. Bu durumda taşıyıcı yoğunluğu denklem (2.20) ile bulunabilir. Alıcıların sayısının

fazla olduğu diğer durumda ise tüm alıcı atomlar iyonlaşır ve elektron yoğunluğu oldukça düşer, bu durum p-tipi yarıiletken malzemeyi tanımlamaktadır

2.7. Elektriksel İletkenlik

Maddelerin elektriksel iletkenlikleri çok geniş bir değer aralığına sahiptir. Yalıtkanların iletkenlikleri $10^{-12} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ den daha az, yarıiletkenlerin iletkenlikleri $10^{-12} \sim 10 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ aralığında ve iletkenler için $10^{-1} \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ den büyüktür. Organik bileşiklerin iletkenlik değer aralığı da inorganik maddelere benzer bir dağılım gösterir. Bazı iletkenlerin iletkenlik değerleri Şekil 2.9’da gösterilmiştir.



Şekil 2.9 Bazı polimerlerin iletkenlik değerleri (Blythe ve Bloor 2005)

Bir elektrik alan uygulandığı zaman, yük taşıyıcılar üzerine bir elektriksel kuvvet etki eder. Bu kuvvetin etkisiyle ivmelenen yük taşıyıcılar fononlar, safsızlık atomları ve yapısal kusurlarla etkileşerek saçılmaları sonucu kinetik enerjilerini kaybederler ve

böylece dinamik bir denge durumuna erişirler. Ortalama çarpışma zamanı τ olarak alınır, taşıyıcıların ortalama sürüklenme hızı,

$$\langle v \rangle = \frac{qE}{m} \cdot \tau \quad (2.21)$$

olur ve mobilite,

$$\mu = \frac{\langle v \rangle}{E} = \frac{q}{m} \tau \quad (2.22)$$

şeklinde yazılabilir.

Maddenin iletkenliğine özellikle elektron ve deşikler gibi ya da anyon ve katyon gibi farklı tür taşıyıcılardan katkı olabilir. İletkenlikle ilgili teorilerin amacı n ve μ değerlerinin moleküler yapı tarafından nasıl belirlendiğini ve bunların sıcaklığa ve uygulanan alana göre nasıl değiştiğini açıklayabilmektir. Bunlara ek olarak polimerlerde mobilite, numunenin morfolojisinden de etkilenecektir.

Kimyasal olarak doymuş σ -bağlı zincire sahip polimerlerde herhangi bir elektronik iletkenlik gözlemlenmek çok zordur. Buna karşın, yalıtkan olan bu polimerlere toz halinde iletken madde ekleyerek oluşturulan kompozitlerde kullanıma uygun iletkenlik değeri elde edilebilmektedir.

Kimyasal olarak doymamış (konjuge) π -bağlı zincire sahip polimer, gibi polimer yapılarında elektriksel iletkenlik elde etmek mümkündür. Kuvvetli bağ yapısına sahip kristallerin yanında, zayıf bağlı polimerlerden bu seviyede iletkenlik elde edilmesi, dikkatlerin bu tür çalışmalar üzerine çekilmesine sebep olmuştur (Inzent 2008). Bazı polimerlerin iletkenlik değerleri şekil 2.9 da görülmektedir.

Kristal yapılu moleküllerde iletkenlik mekanizması, bant teorisi ile açıklanabilmektedir. Organik ve moleküler bileşiklerdeki elektriksel iletkenlik, alışlagelen metal ya da silikon germanyum gibi inorganik yarıiletkenlere göre bir takım önemli farklılıklar içerse de, bu tamamen farklı olduğu anlamına gelmez. Konjuge polimerlerin iletkenliği de bant teorisiyle açıklanabilmektedir. İdeal bir model içinde bile inorganik ve polimer iletken ve yarıiletkenler arasında dikkate değer farklılıklar

vardır. Özellikle silikon ve germanyumdaki elmas yapı kuvvetli bir yapıdır ve bu yapı eklenen elektronların elektrik alanı nedeniyle bir miktar kusur içerir. Bu nedenle bant yapısı kristal yapı rijid kabul edilerek hesaplanabilir. Ancak; polimerler için bu doğru olmayabilir çünkü polimerler zayıf bağlı olduklarından dışarıdan eklenen elektronlar, yapının deforme olmasına sebep olacaktır ki; bu da hesaba katılmalıdır.

Polimerlerde yük taşıyıcıları arasındaki geçiş inorganik metallere göre daha çok görülür. Bu nedenle elektron-elektron ve elektron-deşik (hole) etkileşimleri daha önemlidir ve elektronik seviyelerde inorganik metallere göre daha çok bir yayılım gösterir. Bant teorisi; bir takım farklılıklar olmasına rağmen iletkenlik mekanizmasını anlama da iyi bir kuramdır (Streetman ve Banarjee 2006). Polimerlerde yük, zincir üzerinde, zincirler arasında ya da parçacıklar arasında taşınabilir.

2.8. Yarıiletkenlerde İletkenlik

Amorf yarıiletkenlerin iletkenlik mekanizması için önerilen farklı modellerin genelinde bant kuyruklarındaki (Tail) lokalize seviyelerle ilgilenilmiştir. Mott-Anderson (1979) modeline göre; amorf yarıiletkendeki düzensizlikler, potansiyel içinde uzaysal dalgalanmalara sebep olur ve böylece lokalize seviyeler oluşur. Bu şekilde normal bandın üzerinde ve altında kuyruklar oluşur.

Mott ve Davis'in (1979) modeline göre, lokalize seviyelerin kuyrukları dardır ve yasak enerji aralığında elektron voltun onda biri kadar bir bant aralığında yayılım gösterir. Mott ve Davis'in modeline göre, amorf yarıiletkenlerin iletkenlik mekanizması farklı sıcaklık aralıklarında üç şekilde gerçekleşir.

- a) Çok düşük sıcaklıklarda termal uyarımla gerçekleşen tünel olayı iletkenliğe sebep olabilir.
- b) Daha yüksek sıcaklıklarda iletkenlik yük taşıyıcıların, hoplama olayı ile bant kuyruğunda ki lokalize seviyelere uyarılmasıyla oluşur. Burada gerçekleşen atlama fononlar yardımıyla olur.
- c) Çok yüksek sıcaklıklarda ise taşıyıcılar mobilite aralığını geçerek daha yukarıdaki lokalize seviyelere yerleşirler.

Genişletilmiş seviyeler için iletkenlik;

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\Delta E/kT} \quad (2.23)$$

ile verilir. Bağlantı da ΔE aktivasyon enerjisi, σ elektriksel iletkenlik, σ_0 bir sabittir.

Bant kıyılarında iletkenlik; eğer dalga fonksiyonu lokalize ise iletkenlik, bant kıyısındaki lokalize seviyelerin kuyruklarında termal uyarımla gerçekleşen, hoptama olayı ile meydana gelir. Bu durumda; mobilitenin sıcaklığa bağlı değişimi,

$$\mu = \mu_0 e^{-W/kT} \quad (2.24)$$

şeklinde yazılabilir. Burada, μ_0 mobilitesi fonon frekansına ve ortalama uzaklığa bağlıdır. Bu şekilde oluşan iletkenlik,

$$\sigma \propto e^{-\frac{(E_a - E_F + W)}{kT}} \quad (2.25)$$

bağıntısı ile verilir. Eşitlikte E_a bant kuyruğunun enerjisidir.

Polikristal yarıiletkenlerde ise iletkenlik; termoyonik emisyon, tünelleme ve hoptama mekanizmaları ile gerçekleşir.

Termoyonik emisyon: Çok yüksek sıcaklıklarda görülür. Sıcaklık artışıyla beraber yeterli enerjiyi alan taşıyıcılar tane sınır bölgesinde oluşan bariyeri aşabilirler. Tane sınırları burada elektron tuzak seviyeleri gibi davranırlar. Böylece yük taşıyıcıları için bir potansiyel bariyer oluşmuş olur. Bu durumda iletkenlik tünelleme ya da termoyonik emisyon ile olur. Gerçekleşen olayla ilgili iletkenlik bağıntısından yola çıkarak taşıyıcıların etkin mobilitesi elde edilebilir.

İletkenlik,

$$\sigma = qn_{av}\mu \quad (2.26)$$

bağıntısı ile verilir.

Bu durumda mobilite,

$$\mu = \mu_0 e^{-\phi_b/kT} \quad (2.27)$$

şeklinde elde edilir. Burada n_{av} ortalama taşıyıcı yoğunluğudur.

Tane sınırlarında bariyer yüksekliği katkılama nedeniyle artarken, mobilite düşmektedir (Mott 1979).

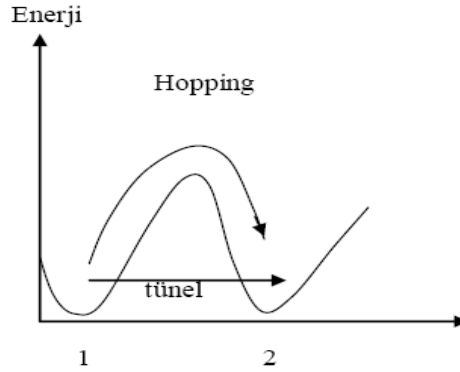
Tünelleme olayı: Eğer tane sınırlarındaki potansiyel bariyer, yüksek fakat dar ise, düşük sıcaklıklarda, taşıyıcılar bariyerin üzerinden aşabilecek yeterli enerjiye sahip olmadıklarından bariyer içerisinden tünelleme yaparak geçerler ve bu şekilde iletkenliğe katkıda bulunurlar.

Hoplama iletkenliği: Bant yapısından kaynaklanan iletkenliğin artık mümkün olmadığı durumlarda yük transferine imkân sağlar.

2.9. Hoplama İletkenlik Mekanizması

Hoplama mekanizmasıyla meydana gelen iletkenlik düşük sıcaklıklarda etkindir. Safsızlık seviyeleri yeterince düşük olduğunda, tuzak seviyelerdeki taşıyıcılar düşük aktivasyon enerjisine sahip olduklarından dolayı iletkenlik gerçekleşmez. Bu durumda iletkenlik düşük aktivasyon enerjisine sahip taşıyıcıların lokalize seviyeler arasında hoptamasıyla gerçekleşir (Mott 1979). İletkenlik mekanizmasında taşıyıcılar, termal uyarımla oluşabilir. Termal etki ile elektronlar, valans bandından alıcı seviyelere, ya da verici seviyelerden iletkenlik bandına uyarılabilirler. Bu şekilde termal etki ile lokalize seviyeler arasında yük hareketi elde edilebilir. Bu tür iletim için elektronun, önündeki enerji engelini aşması gerekir. Elektron bu engeli üzerinden atlayarak aşabilir ya da tünelleme yapar. Şekil 2.10'da şematik olarak gösterilen bu iki olay, engelin şekline, durumlar arası potansiyel farka ve termal enerjiye göre değişir. Durumlar arası hoptama olayında elektronun engeli aşabilmesi için yeterli termal enerjiye sahip olması gerekir (Blythe ve Bloor 2005).

Mott'un hoptama mekanizmasına göre; fermi enerjisine yakın seviyedeki elektronlar, fermi enerjisinin altındaki seviyelere, enerjisini bir fononla değiştirerek atlar.



Şekil 2.10 Hoplama ve tünel olayı

Düşük sıcaklıklardaki iletkenlik için en genel bağıntı,

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{\sqrt{T}} e^{-(T_0/T)^{1/4}} \quad (2.28)$$

şeklinde verilir (Mott 1979). Burada σ_0 sabit bir çarpan, T_0 düzensizliğin ölçüsünü gösteren bir parametredir ve $T_0 = \{\lambda \alpha^3 / kN(E_F)\}$ (Mott 1979) şeklinde verilir. Bu denklemden λ boyutsuz bir sabittir. Hoplama olayının olabilmesi için $W > kT$ ve $\alpha R > 1$ olmalıdır.

Yüksek kalitede kristallerde kusur seviyeleri arası hoplama olayının gerçekleşmesi için kusurların yoğunluğu çok küçük olmalıdır. Eğer kusur seviyeleri, valans ya da iletkenlik bandının enerji seviyelerine yakınsalar bu durumda bu seviyelerden bantlara, ya da bantlardan bu seviyelere geçiş mümkün olur. Aslında bu kusurlar daha sonra bant içerisinde mobilitiyi azaltacak tuzak seviyeleri gibi davranır. Kimyasal ve yapısal kusurlar arttığında Fermi seviyesi kusur seviyelerinin arasında konumlanır ve termal olarak desteklenen hoplama bu şekilde gerçekleşir. Örgüdeki düzensizlik arttığında, elektronik seviyelerin enerji ve uzaysal dağılımı bundan etkilenir. Atomların rastgele dağılımı için elektronik enerji seviyeleri, yasak bölgenin içlerine kesiksiz bir kuyruk şeklinde yayılır ve bu seviyelerdeki elektronlar da lokalize elektronlardır (Blythe ve Bloor 2005).

2.10. Fotoiletkenlik

Bir yarıiletkende elektronlar, valans bandından iletkenlik bandına, fotonların etkisiyle uyarılabiliyorsa, bu tür yarıiletkenlere fotoiletken denir. Yarıiletkene ışık gönderildiğinde valans bandındaki elektronlar, bant enerji aralığını aşabilecek yeterli enerjiyi alarak iletkenlik bandına geçerler ve böylece malzemede yeni taşıyıcılar oluşur. İletkenlikle ilgili ($\sigma = qn\mu$) bağıntısında görüldüğü gibi yarıiletkende, elektronların iletkenlik bandına uyarılma sayıları ne kadar artarsa, iletkenlik de o ölçüde artar.

Bir yarıiletkenin iletkenlik ifadesi,

$$\sigma = q_e \mu_e n_e + q_h \mu_{eh} n_e \quad (2.29)$$

şeklinde verilir.

Burada, q taşıyıcının yükü, n taşıyıcının yoğunluğu ve μ taşıyıcının mobilitesidir. Bağıntıdaki e ve h indisleri elektron ve deşikleri (hole) temsil eder. Malzemeye ışık gönderildiğine iletimdeki değişim $\Delta\sigma$ fotoiletkenlik olarak adlandırılır ve,

$$\Delta\sigma = q_e \mu_e \Delta n_e + q_h \mu_{eh} \Delta n_e \quad (2.30)$$

şeklinde verilir. Burada, n taşıyıcıların yoğunluğu, Δn yoğunluklardaki değişimi ifade eder. Elektronlar ve deşikler çift oluşturduklarından, $\Delta n_e = \Delta n_h$ olur. Bu durumda iletkenlik,

$$\Delta\sigma = q_e \Delta n (\mu_e + \mu_h) \quad (2.31)$$

şeklinde olur.

Dolaylı bant aralığına sahip p-tipi bir yarıiletken incelenecek olursa; yarıiletkenler yeniden birleşme mekanizmaları ve yeniden birleşme merkezleri içerirler. Yarıiletkenin elektronları bu merkeze yakalandıklarında, p tipi bir yarıiletkende deşikler çoğunluk taşıyıcı olduklarından, bir deşikle birleşerek kaybolurlar. Bu mekanizma yarıiletken içerisinde elektronları ya da deşikleri yakalayan tuzak merkezleri gibi işlev görürler. Bu tuzakların varlığı elektron deşik çiftlerinin yeniden birleşme oranını artırır ve enerji örgüye aktarılır. Bu şekilde yarıiletken içerisinde fotonlarla oluşan bu mekanizma taşıyıcı yoğunluğunu, dolayısıyla iletkenliği etkiler. Bir yarıiletkene ışık gönderildiğinde üretilen fotoakımla (I_{ph}), fazlalık taşıyıcı yoğunluğu (ΔP) arasında, $I_{ph} \propto \Delta p n$ bağıntısı vardır (Bube 1970).

3. MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan kimyasallar

Monomer; anilin, 20,44 mmHg ve 66 °C sıcaklıkta vakumda destillenmiştir ve kullanılmaya kadar 0-5 °C de derin dondurucuda saklanmıştır. Başlatıcı; amonyum persülfat, Vakum etüvde kurutularak kullanılmıştır. Diğer Kimyasallar; 1- Metil-2-Prolidon (C₅H₉NO) (d=1.03 g/mL), Hidroklorik asit (HCl) (%37, d= 1.18g/mL), etanol, silikon yağı ($\eta = 2000$ mPas, $d = 0,965$ g/cm³) analitik saflıkta olup, temin edildikleri şekilde kullanılmıştır (Çabuk 2006).

3.1.2. Kullanılan Cihazlar

Sıcaklığa bağlı iletkenlik ölçümü için JANIS RESEARCH marka VPF-700 model kryostat, LAKESHORE marka 331 model Sıcaklık kontrol ünitesi, KEITHLEY 2400 model *I-V* kaynak-ölçüm cihazı, PFEIFFER marka D-35614 model Vakum pompası, Heraeus VT 5042 Rk Model Vakum etüvü, Yüksek gerilim güç kaynağı, Termal Gravimetri Cihazı ve UV spektrometresi kullanılmıştır.

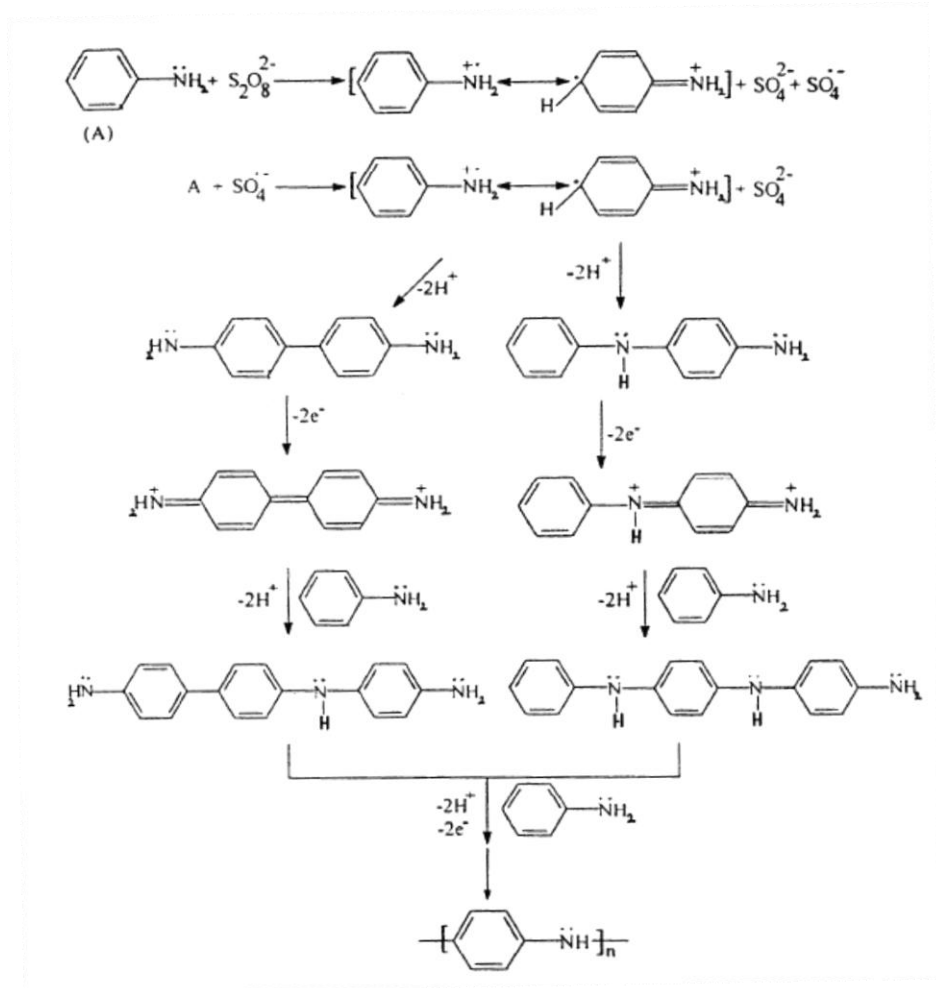
3.2. Metod

3.2.1. Monomerin saflaştırılması

Polianilin ve polianilin-pomza kompozitinin sentez işlemleri, Süleyman Demirel Üniversitesi Kimya Bölümü'nde yapılmıştır. Monomerin saflaştırılması vakum destilasyonu yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Anilinin kaynama noktası 184 °C, destilasyon anında basınç değeri 20.44 mmHg ve ilk destilatın geldiği sıcaklık 66 °C olarak ölçülmüştür.

3.2.2. Polimer sentezi

$n_{\text{monomer}}/n_{\text{tuz}} = 2$ oranında olacak şekilde üç boyunlu balona 3.7 mL anilin ve 250 ml 2 M HCl konulmuştur. Üzerine 4,56 g $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, 2 M HCl de çözülerek hazırlanmış çözelti damlatma hunisinden damla damla ilave edilmiştir. Bu sırada, sisteme azot gazı ilave edilmiştir. Tepkimeye geri soğutucu altında 0-5 °C sabit sıcaklıkta 24 saat boyunca devam edilmiştir. Bu süre sonunda karışım vakum sisteminde süzülerek çözücü uzaklaştırılmıştır. 2 M HCl ve saf su ile yıkandıktan sonra elde edilen polimer, vakum etüvünde 60 °C de 300 mbar basınç altında 2 gün kurutulmuştur. Anilinin amonyum persülfat tuzu kullanılarak polimerleşmesi Şekil 3.1’de verilen denkleme göre gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.1 Anilinin polimerizasyon denklemi (Gök 2002)

3.2.3. Kompozit sentezi

Kompozit hazırlanmasında Kayseri-Talas yöresine ait aşağıda kimyasal bileşimi verilen pomza kullanılmıştır. 2 M HCl üzerine 6 g lineer alkil benzen sülfonik asit (LABSA) ilave edilmiş ve üzerine 15 g pomza yavaş yavaş 10 dakikada ilave edilmiştir. Sistem, düzenli ve iyi bir kolloidal süspansiyon oluşması amacıyla 2 saat karışmaya bırakılmıştır. Bu süre sonunda, sisteme azot gazı verilmeye başlanmış, gaz geçişi esnasında 20 mL 2M HCl de çözünmüş amonyum persülfat ((NH₄)₂S₂O₈) süspansiyon içerisine damla damla ilave edilmiştir. Sistem 5 dakika karıştırıldıktan sonra polimerizasyon sıcaklığı 50 °C ye getirilerek sisteme vakumda damıtılmış olan anilin monomeri (8 mL), balonun diğer kolundan damla damla eklenmiş ve polimerizasyona 8 saat devam edilmiştir. Polimerizasyon tamamlandıktan sonra safsızlıkların uzaklaştırılması amacıyla kompozit sırası ile su ile ön yıkama, LABSA nın ortamdaki uzaklaştırılması için etanol ile karıştırarak 20 dakikada yıkama, tekrar etanol ile yıkama, 2 M HCl ile yıkama son olarak da tekrar su ile yıkama işlemleri yapılmıştır. Yıkanan kompozit 60 °C de normal etüvde saat camı üzerinde 24 saat kurutulmuştur. Daha sonra 60 °C de 300 mbar da vakum etüvünde 2 gün kurutulmuştur.

Pomza ülkemizde sünger taşı, nasır taşı, hışır taşı kürek gibi adlarla bilinmektedir. Pomza volkanik bir kayaç türü olup, asidik ve bazik karakterli volkanik faaliyetlerle oluşmuştur. Volkanik bir cam yapısındadır. Her iki pomza türü de oluşum esnasında ani soğuma ve gazların bünyeyi ani olarak terk etmesi sonucu oldukça gözenekli bir yapı kazanmışlardır. Gözenekler hiç birbirleriyle bağlantılı değildir. Kimyasal olarak tesirsiz ve %75'e varan bir silika muhtevasına sahiptir. Bu çalışmada kullanılan pomzanın kimyasal bileşimi Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1 Pomza taneciklerinin kimyasal bileşimi

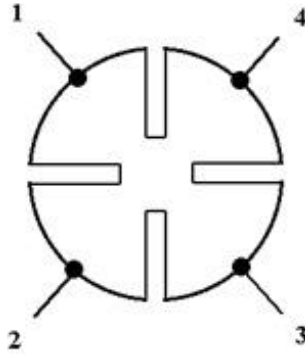
Bileşik	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Diğer
%	74,0	15,6	6,1	2,4	1,9

Pomza çöktükten sonra tekrar dağılabilir fakat sonuçta tabakalaşır ve pekişir. Pomza yarı değişken bir madde olarak tedrici aşınmaya uğrayabilir ve sonuçta iri taneli kile dönüşür. İnorganik kökenli olan pomzanın inert oluşu, gözenekli bir yapıya sahip oluşu ve çevreye zehirli etkisinin olmayışı, taşıyıcı olarak kullanılmasını sağlayan başlıca özellikleridir (Çabuk 2006).

Ölçümler için toz halde olan Polianilin ve Polianilin farklı oranlarda katkılanması ile elde edilen kompozitler ince tablet (pellet) hale getirilmiştir. Ölçümlerimizde Polianilin (PANİ), %85 oranında polianilin ile %15 oranında Pomza'dan oluşan kompozit (P85) ve %64 oranında polianilin ile %36 oranında pomza'dan oluşan kompozit (P64), olarak adlandırılmıştır.

3.2.4. Elektriksel iletkenlik ölçümleri

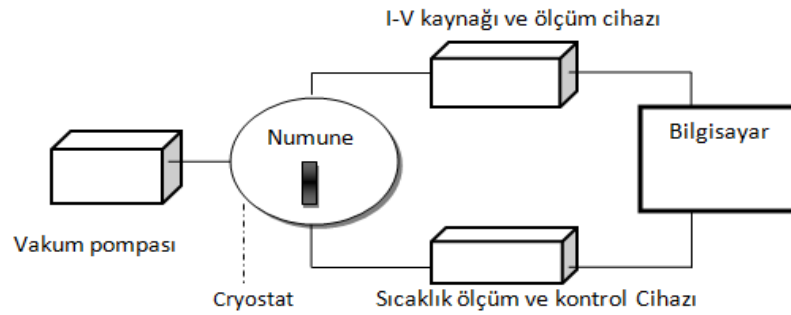
Toz halindeki numune, tablet haline getirilerek iletkenlik için, Şekil 3.2'de gösterilen uçlardan gümüş pasta ile kontak alındı. Van der Pauw metoduna (Pauw 1958) uygun alınan kontakların güvenilirliği örneğin kontak uçları değiştirilerek kontrol edildi ve sonrasında numune kryostat içine yerleştirildi.



Şekil 3.2 Van der Pauw metoduna uygun, gümüş pasta ile alınan kontak uçları

Ölçüm öncesinde oksitlenme, buzlanma gibi istenmeyen durumlarla karşılaşmaması ve ısıl iletkenliğin daha iyi olabilmesi için numunenin bulunduğu ortamın havası 10^{-5} Torr'luk vakum uygulanarak alındı. Sıcaklığa bağlı iletkenlik ölçümleri için numunenin sıcaklığı sıvı azot kullanılarak 80 K sıcaklığa düşürüldü.

Sıcaklık ölçümü 80 K ile 400 K arasında gerçekleştirildi. Yapılan ölçümlerde numunenin bulunacağı ortamın havasını vakumlamak için PFEIFFER marka D-35614 model vakum pompası kullanıldı. Sıcaklık kontrolü LAKESHORE marka 331 model sıcaklık kontrol ünitesi ile yapıldı. Kontak alınan numuneye akım KEITHLEY 2400 model *I-V* kaynak-ölçüm cihazı ile uygulandı. Sıcaklık bağımlı iletkenlik ölçümü için sıcaklık artışı 5 K aralıklarla yapıldı. İletkenlik ölçümleri için kullanılan deney düzeneği Şekil 3.3'te şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.3 Elektriksel iletkenlik ölçümü deney düzeneği

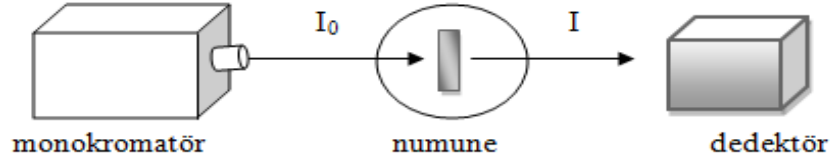
3.2.5. Fotoiletkenlik ölçümleri

Fotoiletkenlik ölçümünde de elektriksel iletkenlik ölçümlerinde kullanılan, Şekil 3.3'teki düzenek kullanıldı. Elektriksel iletkenlik ölçümlerinden farklı olarak LED ışık kaynağı kullanıldı. Numunenin üzerine 20, 35, 55, 80, 115 mW/cm² şiddetlerinde ışık gönderildi. Farklı ışık şiddetleri, kullanılan LED'e 50, 60, 70, 80 ve 90 mA akım uygulanarak elde edildi. Numunelerin sıcaklığa bağlı fotoiletkenlik ölçümleri, 100 - 420 K sıcaklık aralığında yapıldı. PANİ ve P85 örnekleri için 0,01 Volt, P64 örneği için 0,1 volt elektrik alanı uygulandı. Elde edilen veriler karanlık ortam ölçümleriyle karşılaştırıldı. Işık etkisi altında alınan değerler ışıksız ortam değerlerinden çıkartılarak, iletkenlik değerleri hesaplandı.

3.2.6. Optik soğurma ölçümleri

Soğurma ölçümü için tablet halde numunenin kalınlığından dolayı soğurma spektrumu elde etmek mümkün olmadığından, numune dimetil sülfoksit (DMSO) çözelti içerisinde çözülerek ölçümler alındı. Polianilin ve polianilin kompozitleri çözelti halinde düzeneğin yuvasına yerleştirildi. Ölçüm öncesi numunenin soğurmasını

etkileyeceğinden dolayı çözeltilinin, numune dâhil edilmeden soğurması hesap edildi ve sonrasında sisteme ışık gönderilerek ölçüm yapıldı. Ölçümler için; iç yapısı basitçe Şekil 3.4'te şematize edilen, UNICO marka SQ-2802 model UV/VIS spektrofotometre kullanıldı. Spektrofotometre; ışık kaynağı, monokromatör, örneğin konulduğu yuva, dedektör ve ölçümlerin okunduğu ekrandan oluşmaktadır.



Şekil 3.4 Spektrofotometrenin iç yapısı

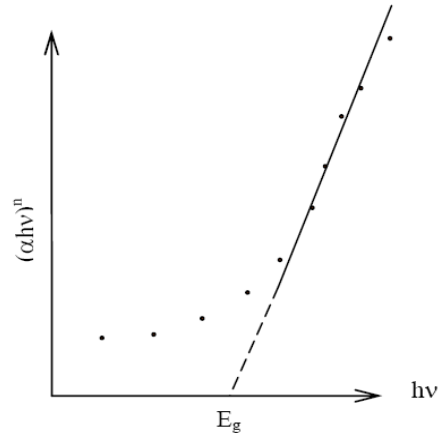
Spektrofotometreye dalga boyu 300 – 900 nm aralığında olan ışık gönderildi. Gönderilen ışık için kaynak olarak döteryum lamba kullanıldı. Numuneden geçen ışınların şiddetleri deney düzeneğinde bulunan dedektör ile tespit edildi. Alınan ölçüm değerlerine göre, $\ln \frac{I_0}{I}$ değeri hesaplandı. Burada I_0 numune üzerine gelen ışının ışık şiddeti ve I numuneden geçen ışının ışık şiddetidir. Sonrasında alınan veriler spektrofotometre ile bağlantılı olan bilgisayara aktarılarak, sonuçlar değerlendirildi.

Soğurma katsayısı (α) ile bant enerji aralığı (E_g) arasında,

$$(\alpha h\nu) = A^*(h\nu - E_g)^n \quad (3.1)$$

bağıntısı vardır (Pankove 1971). Burada A^* geçiş olasılığına bağlı bir sabittir n ise izinli direkt geçişler için $n = \frac{1}{2}$ değerini, yasaklanmış direkt geçişler için $n = \frac{3}{2}$ değerini alır. İzinli dolaylı geçişler için $n = 2$, yasaklanmış dolaylı geçişler için $n = 3$ değerini alır.

$(\alpha h\nu)^n$ 'in $h\nu$ ye göre çizilen grafiği incelendiğinde, grafiğin lineer olduğu kısma karşılık gelen doğrunun $h\nu$ eksenini kestiği nokta yasak enerji aralığı E_g 'yi verecektir. Şekil 3.5'te verilen soğurma grafiği bu durumu ifade etmektedir.



Şekil 3.5 Tipik bir soğurma spektrumu örneği

3.2.7. Termo-gravimetrik analiz (TGA)

Termo-gravimetrik analiz (TGA) işleminde sıcaklık sistematik olarak değiştirilir. Sıcaklık değişimi ile numunenin kütesinde meydana gelen azalmalar, zamanın ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülür. Termo-gravimetri cihazı, sıcaklık değişimini otomatik olarak kaydeden bir bağlantı, fırın, tepkimeye girmeyen gazlı bir temizleyici ve ölçüm sırasında gaz ayarı yapılmasını sağlayan elemanlardan oluşmaktadır. Sistemden alınan verilerle sıcaklık-kütle eğrileri (termogram) oluşturulur.

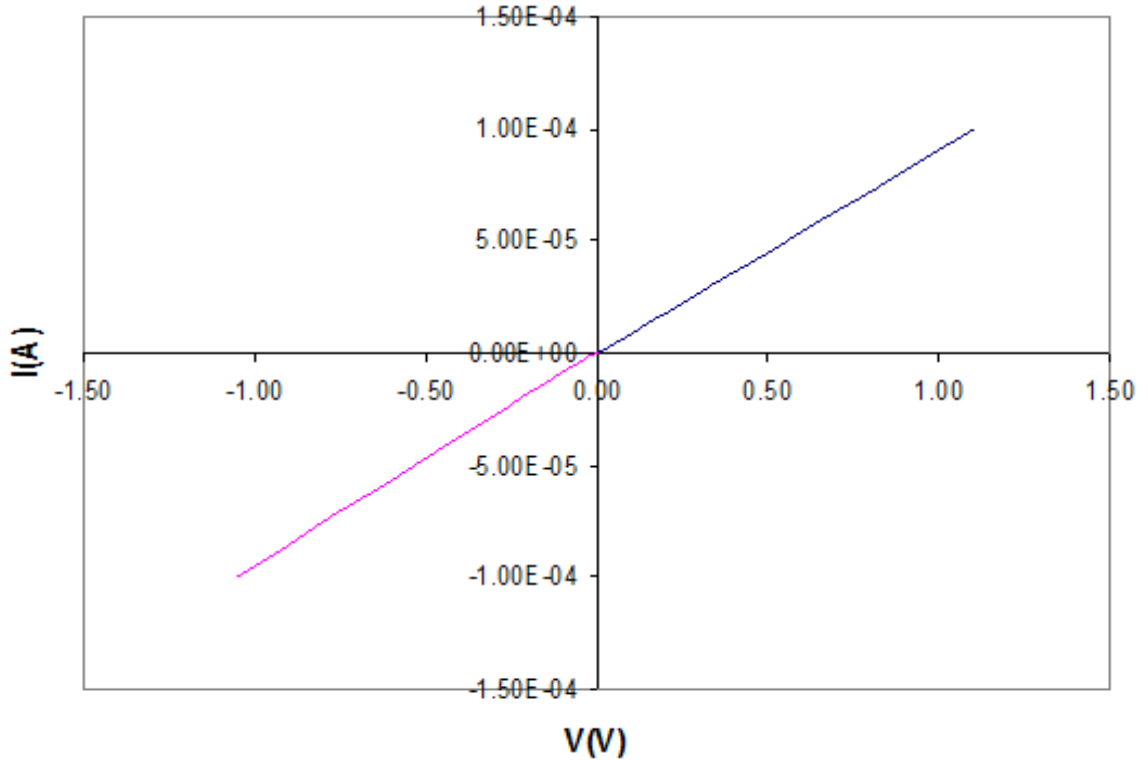
Termo-gravimetrik analiz ile oksidasyon, redüksiyon, korozyon, buharlaşma, süblimleşme gibi özellikler ölçülebilir. Analiz sonuçları polimerin parçalanma mekanizması hakkında bilgi verir.

4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Elektriksel Özellikler

4.1.1. Elektriksel İletkenlik Ölçüm Sonuçları

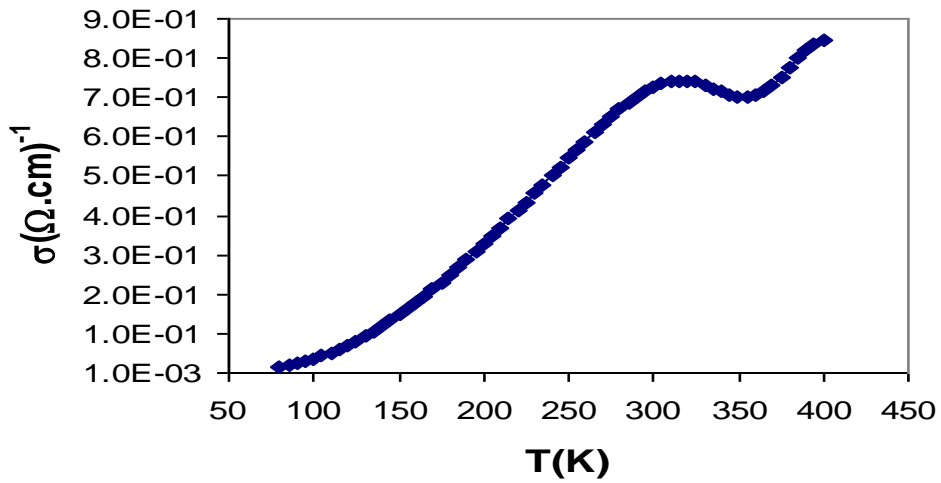
Bu bölümde, PANİ, P85 ve P64 numunelerinin sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik sonuçları verilecektir. Elektriksel iletkenlik ölçümleri için örnekler üzerine alınan gümüş kontakların omik davranış gösterip göstermedikleri çeşitli sıcaklıklarda akım(I)-voltaj (V) ölçümü yapılarak test edilmiştir. Şekil 4.1’de P64 örneği için verilen, I-V ölçümü sonuçları göstermiştir ki, akım voltajla lineer olarak değişmekte ve bu davranış ters bias uygulanması ile de değişmemektedir. Bunun anlamı, gümüş kontakların malzemelere denge değerlerinin ötesinde ekstra direnç eklememesidir; bu da ölçülen iletkenlik değerlerinin sağlıklı sonuçlar vermesini sağlamıştır.



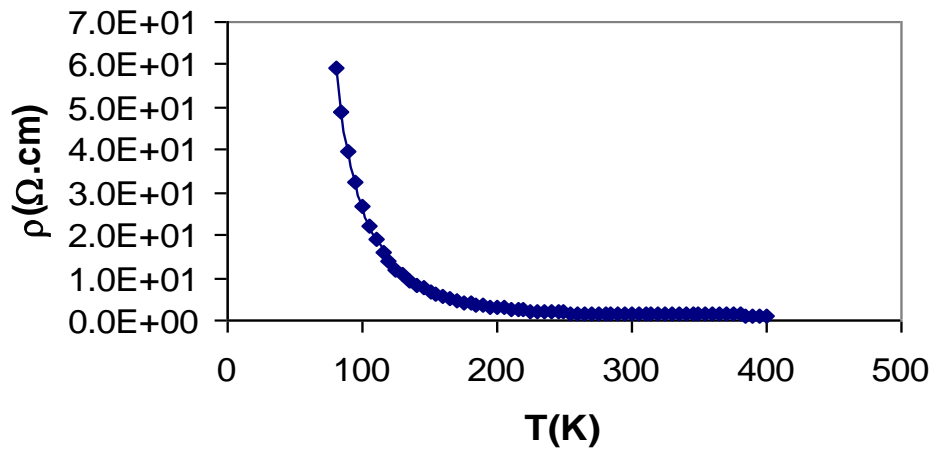
Şekil 4.1 P64 örneği için oda sıcaklığı I-V grafiği

Sıcak ölçü ucu (Hot Probe) tekniği ile kalınlıkları 500 μm civarında olan örneklerin elektriksel iletkenlik tipleri belirlenmiştir (Golan, Axelevitch vd 2006). PANİ ve P85 örneklerinin P-tipi iletkenliğe sahip oldukları öte yandan en yüksek pomza oranına sahip P64 kompozit örneğin N-tipi iletkenliğe sahip olduğu tespit edildi. Sıcaklığa bağlı I-V ölçümleri sonucu; PANİ, P85 ve P64 örneklerin özdirençlerinin sıcaklıkla üstel olarak azaldığı ve her üç örneğinde yarıiletken karakteristik gösterdiği tespit edildi.

PANİ örneğin oda sıcaklığı elektriksel iletkenlik ve özdirenç değerleri sırasıyla $7.28 \times 10^{-1} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ ve $1.37 (\Omega \cdot \text{cm})$ olarak bulundu. Bu örneğin iletkenlik (σ) ve özdirenç (ρ)'lerinin 80-400 K sıcaklık aralığındaki sıcaklığa bağlı değişimleri Şekil 4.2 (a) ve (b)' de verilmiştir.



(a)



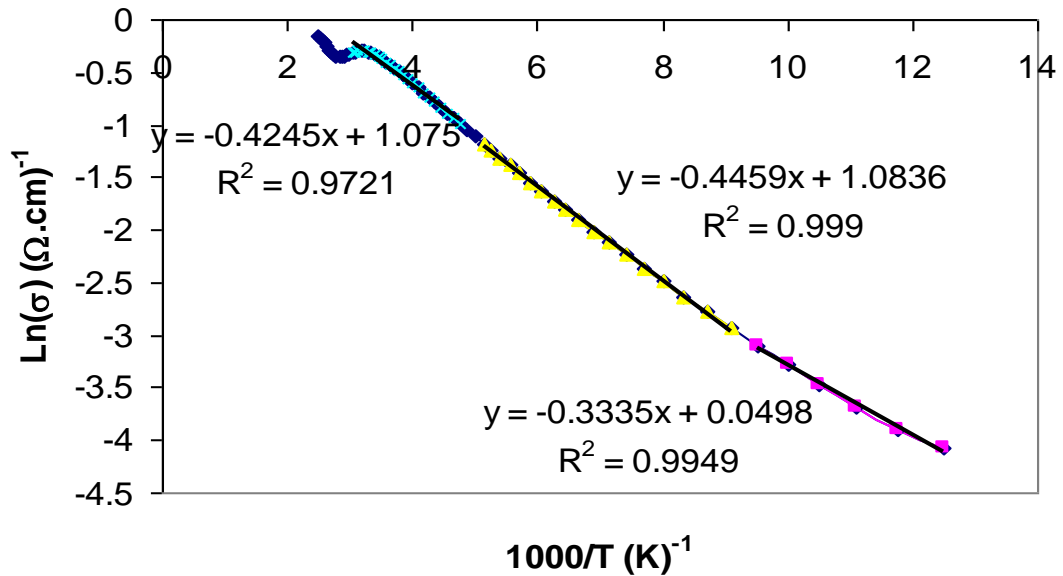
(b)

Şekil 4.2 PANİ örnek için (a) İletkenlik (b) Özdirenç'in sıcaklığa bağlı değişimi

Şekil 4.2.(a)'da görüldüğü gibi, sıcaklık arttıkça PANİ örneğinin elektriksel iletkenliği üstel bir artış göstermekte ve iletkenlikteki bu artış 320 K sıcaklığa kadar sürmektedir. 320 K sıcaklıktan sonra 360 K sıcaklığa kadar PANİ örneğinin iletkenliğinde belirgin bir azalma olmakta, sonra tekrar artışa geçmektedir. Bu davranışın nedeni 320 K civarında polimer yapıdan nemin ayrılmasına bağlanabilir. Nemin yapıda bulunuşu yapıdaki pozitif yük ve anyonlar arasındaki elektrostatik etkileşmeyi azaltmaktadır. Nemin birlikte bulunan yük dağılımı anyonların kutuplanma etkilerini azaltmakta dolayısıyla anyonlara bağlı saçılma tesir kesitini küçültmektedir. Nemin ayrılması ile tesir kesiti büyümekte ve elektronik dalga fonksiyonu lokalize olmakta ve bu şekilde iletkenlikte bir azalma meydana gelmektedir (Mzenda 2002). Bu açıklamaya ek olarak, 320 K sıcaklığında polimerde kütle kaybına bağlı olarak yapısal ayrışmanın başlaması da bu davranışa bir etken olabilir.

PANİ örneğinin 80 - 400 K sıcaklıkları arasında elektriksel iletkenlik değişimi değişik sıcaklık bölgelerinde etkili olan akım mekanizmalarının araştırılması amacıyla incelendi. İletim mekanizmalarının tespiti için iletkenlik verileri, Denklem 4.1 ile verilen genel elektriksel iletkenlik ifadesine göre Şekil 4.3'te görüldüğü gibi analiz edildi.

$$\sigma\sqrt{T} = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (4.1)$$

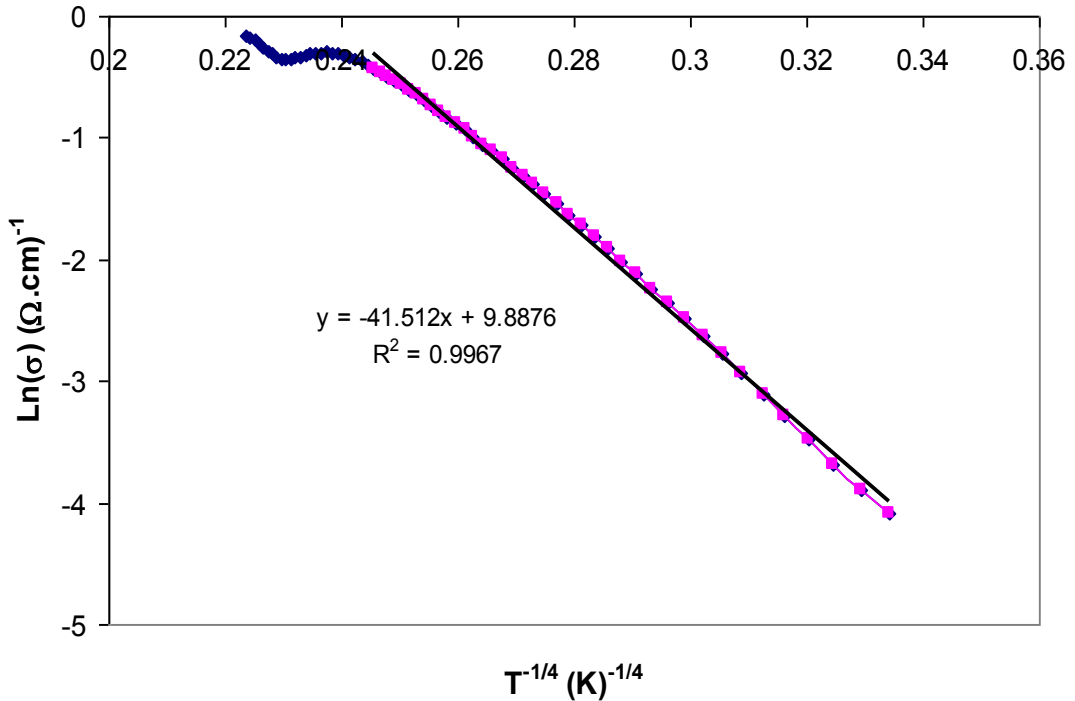


Şekil 4.3 PANİ örnek için üç değişik sıcaklık bölgesinde iletkenlik-sıcaklık değişimi

Burada, E_a aktivasyon enerjisi, σ_0 bir sabit, k Boltzmann sabiti ve T sıcaklıktır. Bu ifadeye göre, $\ln(\sigma) - (1000/T)$ grafiğinin lineer olduğu her değişik sıcaklık bölgesi o sıcaklık aralıklarındaki E_a aktivasyon enerjilerini verecektir. Bu grafiğin Denklem 4.1'e göre analiz edilmesi sonucu 110-195 K ve 210-330 K sıcaklık bölgelerinde aktivasyon enerjisi yaklaşık 38 meV ve 80 - 105 K arası sıcaklıklarda aktivasyon enerjisi 28 meV olarak hesaplanmıştır. Üç sıcaklık bölgesinde hesaplanan aktivasyon enerjilerinin kT değerine göre düşük çıkması polianilinde (PANİ) dominant akım mekanizmasının termal aktivasyondan çok Mott'un hoplama iletim mekanizması olabileceğini göstermiştir. Mott'un teorisine göre hoplama iletim mekanizması aşağıdaki ifade ile verilmektedir (Mott 1979).

$$\sigma\sqrt{T} = \sigma_0 \exp\left(-\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{4}} \quad (4.2)$$

Burada T_0 yapıdaki düzensizlik derecesini gösteren bir parametre ve σ_0 bir sabittir. Bu iki parametrenin değeri Şekil 4.4' te verilen $\ln(\sigma) - (T^{-1/4})$ grafiğinden elde edilebilir. Mott'un hoplama iletimi için gerekli parametreler, T_0 ve σ_0 'dan hesaplanır. Sıcaklığa bağlı iletkenlik değişimi ölçümlerinden hesaplanan Mott parametreleri PANİ örnek için Tablo 4.1' de verilmiştir.



Şekil 4.4 PANİ örnek için $\ln(\sigma) - (T^{-1/4})$ grafiği

$\ln(\sigma) - (1000/T)$ grafiğinden hesaplanan aktivasyon enerjilerinin değişik sıcaklık bölgeleri için birbirine yakın değerler çıkması, neme bağlı iletkenlik azalmasının başladığı sıcaklığa kadar hoplama iletim mekanizmasının geçerli olabileceğini göstermiştir. Bu nedenle Mott parametrelerinin hesabı için kullanılacak $\ln(\sigma) - (T^{-1/4})$ grafiğinin 80-320 K aralığında tek bir bölgeymiş gibi incelenmesi uygundur. Grafikten de görüldüğü gibi bu sıcaklık aralığında lineer bir değişimin olması, PANİ örneğinin 320 K sıcaklığa kadar hoplama iletkenlik mekanizmasına göre davrandığını gösterir.

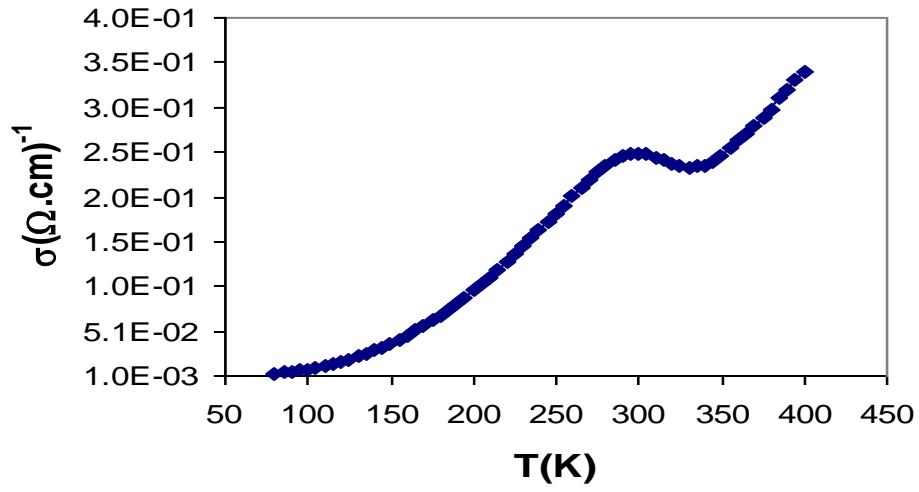
Tablo 4.1 PANİ örnek için Mott parametreleri (Mott 1979)

Örnek	T_o (K)	α (cm ⁻¹)	$N(E_F)$ (cm ⁻³ eV ⁻¹)	R (cm)	W (eV)	αR	kT (eV)
PANİ	2.97E+06	2.30E+09	7.13E+26	1.94E-09	0.046	4.46	0.015

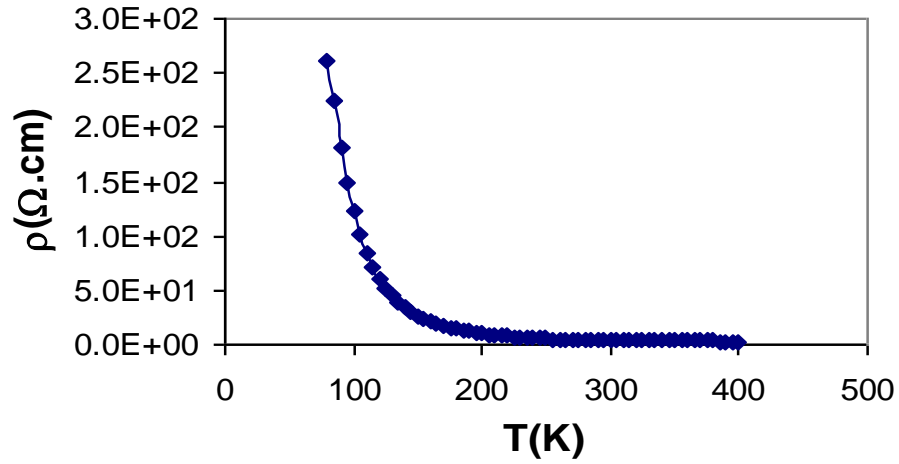
Burada, $N(E_F)$ Fermi seviyesinde lokalize olmuş durumların yoğunluğu, R en yakın seviyeler arası hoplama mesafesi, W ortalama hoplama enerjisi ve α sönüm (decay) sabitidir. Mott'un teorisine göre hoplama iletim mekanizmasının geçerli olabilmesi için $W > kT$ ve $\alpha R > 1$ olmalı ve yapıdaki düzensizlik derecesini gösteren $T_o > 10^3$ olmalıdır. Burada αR parametresi yapıdaki lokalizasyonu gösteren bir parametre ve kT belli bir sıcaklıktaki taşıyıcıların termal enerjisidir. Bu analize göre Tablo 4.1' den de görüldüğü üzere; bu şartların hepsinin birden sağlanması göstermiştir ki, polianilin (PANİ) örnekte akım mekanizması Mott'un hoplama akım mekanizmasıdır. Bu mekanizmaya göre; iletim, taşıyıcıların uzak mesafelerdeki enerji olarak yakın durumlara hoplama yoluyla gerçekleşir. Yapıdaki düzensiz yerleşimli atomlar veya moleküller yasak enerji aralığında oluşan tuzak seviyeleri yaratır. Boş enerji seviyeleri ancak Fermi seviyesinin altındaki dolu durumlardan taşıyıcı yakalayabilir, çünkü değerlik bandında yakalanabilecek serbest taşıyıcı yoktur. Aktivasyon enerjisinin yüksek sıcaklıklara çıkıldığında artması sıcaklıkla yapının daha düzenli hale gelmesi ve bazı tuzak seviyelerinin buna bağlı olarak yok olmasından kaynaklanmaktadır.

P85 olarak adlandırdığımız kompozit malzeme %85 Polianilin ve %15 Pomza içermektedir. PANİ örneğinde anlatıldığı gibi, P85 örneğinin de sıcaklığa bağlı iletkenlik ölçümleri yapılmış ve geçerli akım mekanizmaları araştırılmıştır. P85 örneğinin oda sıcaklığı elektriksel iletkenlik ve özdirenç değerleri sırasıyla 2.49×10^{-1}

$(\Omega.cm)^{-1}$ ve $4.01 (\Omega.cm)$ olarak bulunmuştur. P85 kompozit örneğin sıcaklığa bağlı iletkenlik (σ) ve öz direnç (ρ) ölçümleri Şekil 4.5 (a) ve (b)' de verilmiştir.



(a)



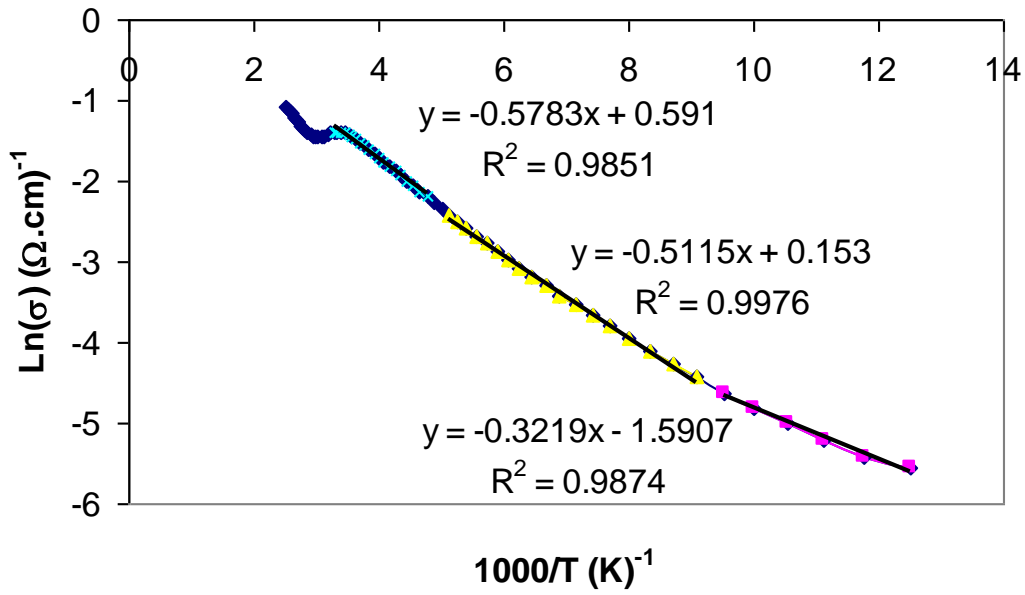
(b)

Şekil 4.5 P85 kompozit örnek için (a) İletkenlik (b) Öz direnç'in sıcaklığa bağlı değişimi

Grafiklerden görüldüğü gibi; PANİ örnekle benzer olarak, sıcaklık arttıkça iletkenlik üstel olarak artmakta yani yarıiletken davranış göstermektedir. PANİ örnekte gördüğümüz iletkenliğin 320 K civarlarındaki azalışı, P85 örneğinde de gözlenmiştir. Polimer yapıdaki ayrışmanın başladığı sıcaklık; P85 örneği için, yine yaklaşık 300-320 K civarlarındadır. Yani PANİ örneğine %15 oranında Pomza eklenmesi ile polimer yapıdaki ayrışma PANİ örneğe göre yaklaşık aynı sıcaklıkta başlamıştır. Daha sonra

verilecek olan TGA ölçümleri de yapıdaki kütle kaybının P85 örneği için 300-320 K civarlarında arttığını göstermektedir ki; bu da bizim bulgularımızı destekler niteliktedir.

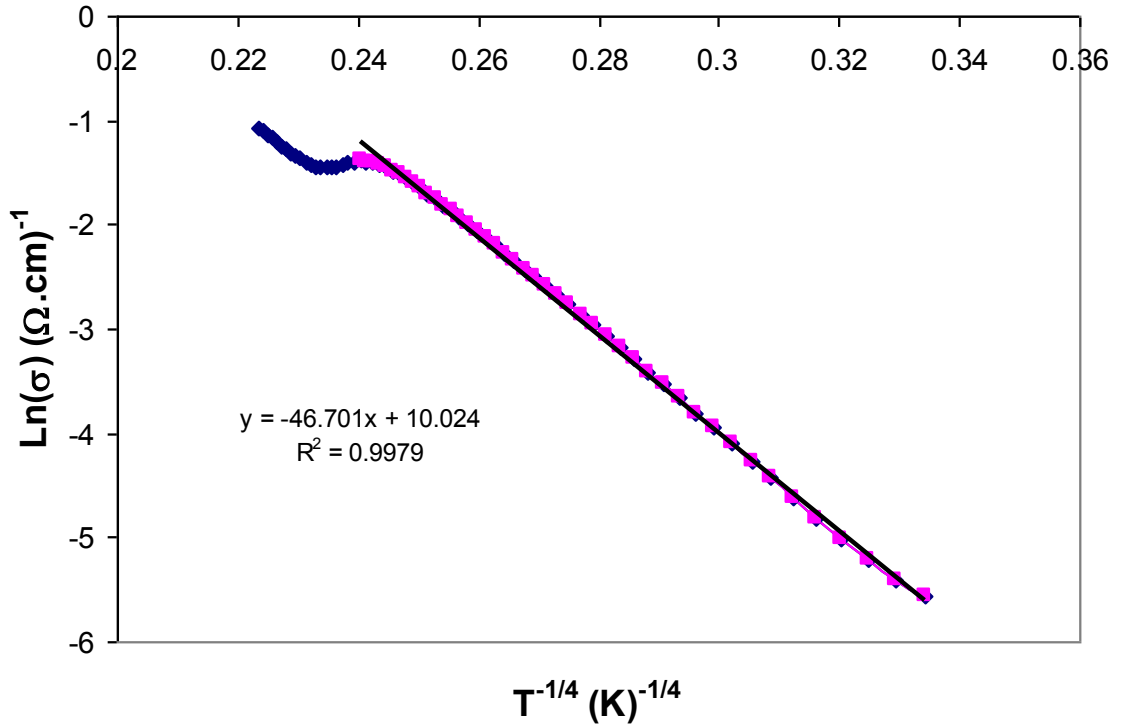
P85 kompozit örneğin 80-400 K sıcaklık aralığındaki iletkenlik değişimi; Denklem 4.1'de verilen genel iletkenlik ifadesine göre incelenerek, geçerli akım mekanizmaları araştırılmıştır. Şekil 4.6, P85 kompozit örnek için $\ln(\sigma) - (1000/T)$ değişimini göstermektedir.



Şekil 4.6 P85 kompoziti için üç değişik sıcaklık bölgesinde iletkenlik-sıcaklık değişimi

P85 kompozitine ait Şekil 4.6 da verilen grafiğin analizi sonucunda, 80 - 105 K, 110 - 195 K ve 210 - 305 K sıcaklık aralıklarında aktivasyon enerjileri sırasıyla 28, 44 ve 49 meV olarak hesaplandı. Bu değerler yaklaşık olarak PANİ örneği için bulunan değerler ile uyumluluk göstermektedir. Bu durum; PANİ örneğinde olduğu gibi, P85 kompozitinde de hoplama iletkenlik mekanizmasının geçerli olabileceğini göstermektedir. Yine, 80 - 300 K arası sıcaklık bölgesinde çizilen $\ln(\sigma) - (T^{-1/4})$ grafiğinden Mott parametreleri hesaplanarak, hoplama iletkenlik mekanizmasının geçerliliği araştırıldı. Şekil 4.7 P85 kompoziti için çizilmiş $\ln(\sigma) - (T^{-1/4})$ grafiğini göstermektedir.

Grafikten görüldüğü gibi, incelenen sıcaklık aralığında lineer bir değişim gözlenmektedir. P85 örneğe ait ölçümler sonucunda hesaplanan Mott parametreleri Tablo 4.2'te verilmiştir.



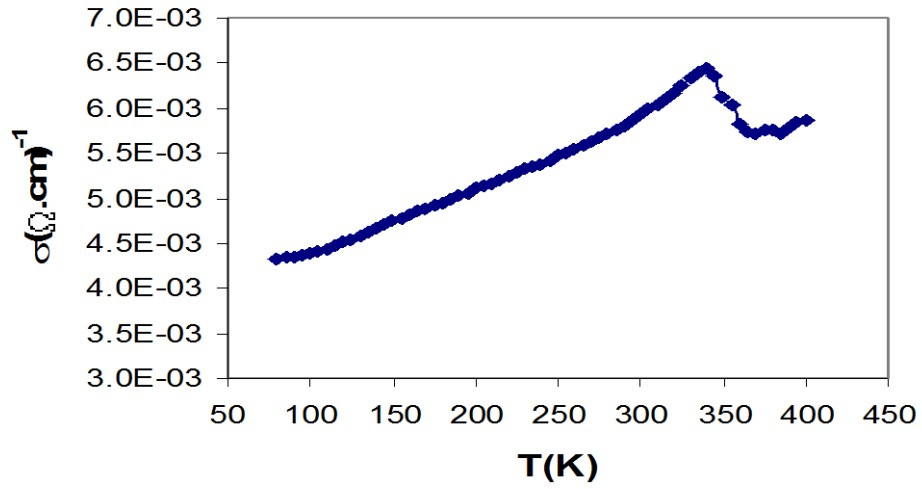
Şekil 4.7 P85 kompozit örnek için $\text{Ln}(\sigma)$ - $(T^{-1/4})$ grafiği

Tablo 4.2 P85 kompozit örnek için Mott parametreleri

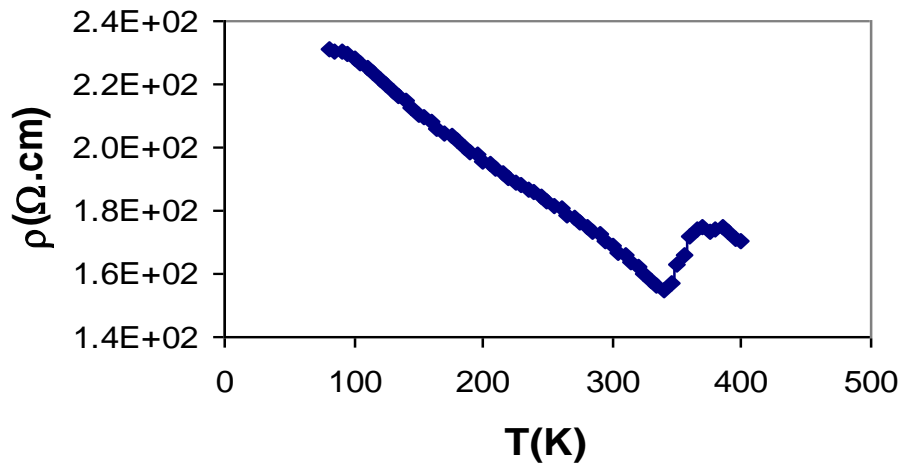
Örnek	T_o (K)	α (cm^{-1})	$N(E_F)$ ($\text{cm}^{-3}\text{eV}^{-1}$)	R (cm)	W (eV)	αR	kT (eV)
P85	4.76E+06	3.34E+09	1.37E+27	1.48E-09	0.054	4.94	0.016

Tablo 4.2’de bulunan değerlere göre, hoplama iletim mekanizmasının geçerli olabilmesi için gerekli $W > kT$ ve $\alpha R > 1$ şartları, yapıdaki düzensizlik derecesini gösteren $T_o > 10^3$ şartı ile birlikte tam olarak sağlanmıştır (Mott, 1979). Buna göre, Polianilin örnekte olduğu gibi, P85 kompozit örnekte de geçerli akım mekanizması taşıyıcıların yasak enerji aralığında bulunan tuzak enerji seviyeleri arasındaki hoplamadır.

Son olarak, %64 PANİ ve %36 Pomza kompoziti (P64) için sıcaklığa bağlı iletkenlik ve etkin akım mekanizması analizleri yapıldı. P64 örneğinin oda sıcaklığı elektriksel iletkenlik ve öz direnç değerleri sırasıyla $5.92 \times 10^{-3} (\Omega.\text{cm})^{-1}$ ve $169 (\Omega.\text{cm})$ olarak bulundu. P64 kompozit örneğin sıcaklığa bağlı iletkenlik (σ) ve öz direnç (ρ) ölçümleri Şekil 4.8 (a) ve (b)’ de verilmiştir.



(a)

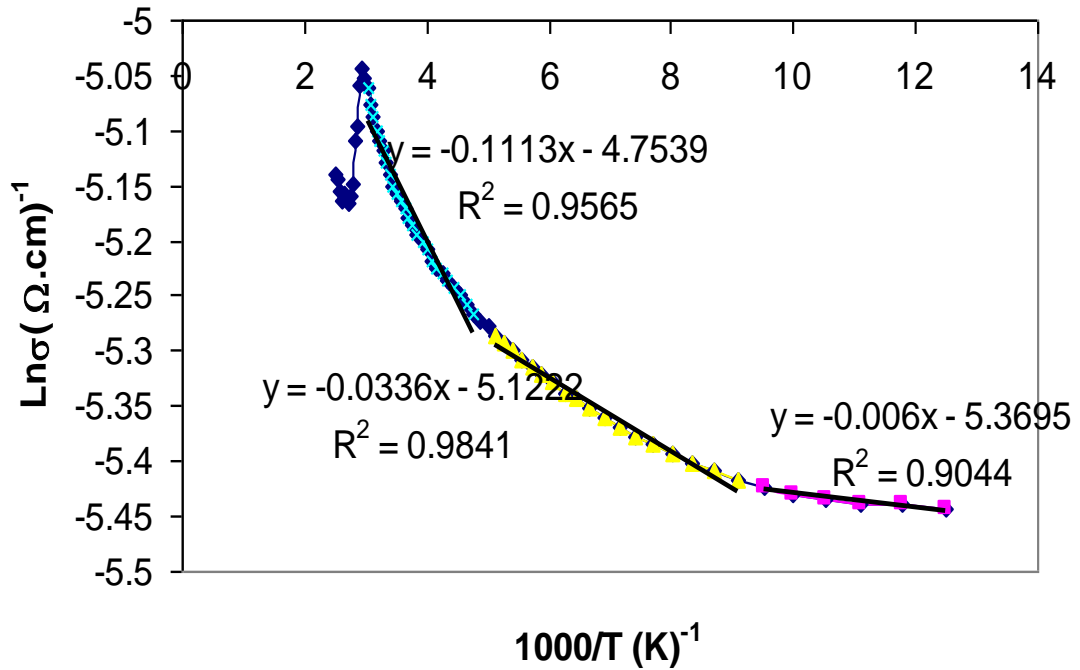


(b)

Şekil 4.8 P64 kompozit örnek için (a) İletkenlik (b) Özdirenç'in sıcaklığa bağlı değişimi

Şekil 4.8 (a)'dan görüldüğü üzere; yine PANİ ve P85 kompozit örneklerde olduğu gibi, sıcaklıkla iletkenlik artışı gözlenmiş fakat bu artışın daha çok lineer bir davranışla olduğu tespit edilmiştir. P64 örneği de yarıiletken davranış göstermesine karşın, yapıya eklenen yalıtkan madde nedeniyle yapıdaki dejenereliğin arttığı daha amorf bir yapı haline dönüştüğü düşünülmektedir. Yapıdaki bu dejenerelik iletkenlik-sıcaklık varyasyonunun çok az olmasından da anlaşılabilir.

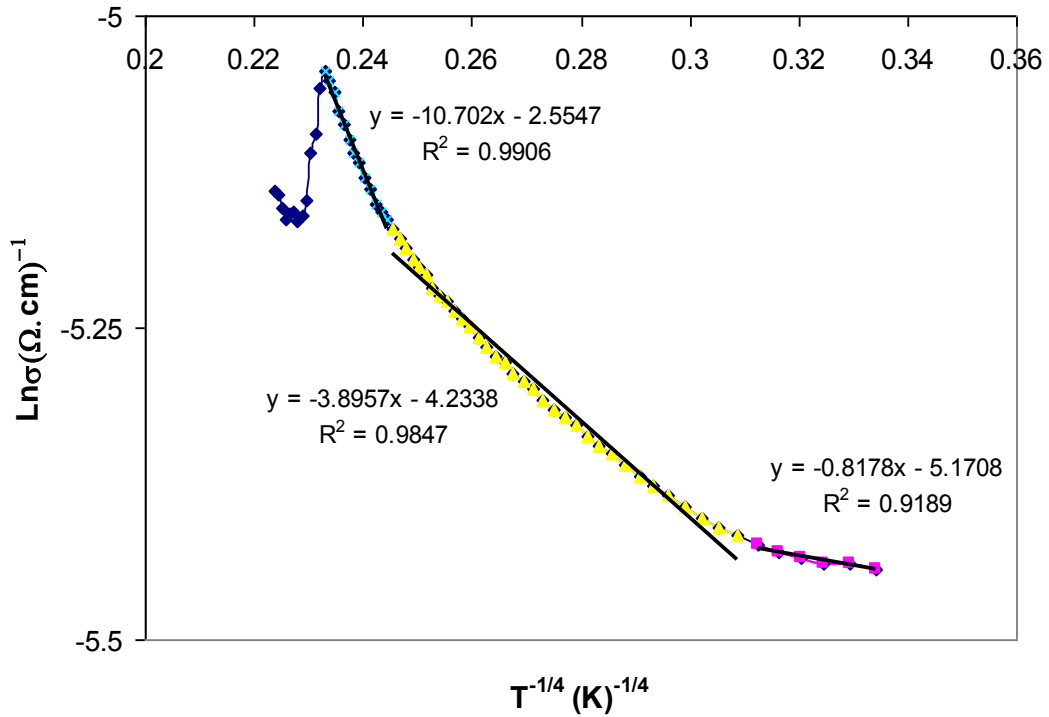
Elde edilen sonuçlarla ilgili dikkat çekici nokta, iletkenliğin azalmaya başladığı yani polimer ayrışmasının başladığı sıcaklığın önceki iki örneğe göre artmış ve 340 K sıcaklıklara kadar çıkmış olmasıdır. Bunun nedeni, yapıda pomza oranının çok olmasından dolayı yapıdaki nemin daha yüksek sıcaklıklara kadar ancak atılabilmesi olabilir. Termo-gravimetrik analizden de görüleceği üzere kütle kaybı bu örnek içinde aslında 300 K civarında başlamaktadır. Şekil 4.9'da verilen $\ln(\sigma) - (1000/T)$ grafiğinden değişik sıcaklık bölgeleri için aktivasyon enerjileri hesaplandı.



Şekil 4.9 P64 kompoziti için üç değişik sıcaklık bölgesinde iletkenlik-sıcaklık değişimi

Şekil 4.9'da bu örneğin iletkenliğinin sıcaklıkla değişiminin yarıiletken karakteristik gösterdiği açıkça görülmektedir. Yinede varyasyonun az olması malzemenin dejenere, düzensiz bir yapıda olduğu sonucunu vermektedir.

P64 örnekle ilgili, 80 – 105, 110 - 195 ve 210 - 330 K sıcaklık bölgelerinde yapılan ölçüm sonucunda hesaplanan aktivasyon enerjileri 10 meV'un altında çıkmıştır. Aktivasyon enerjilerinin düşük olması elektriksel iletkenliğin ısıl uyarım ile olmadığını gösterir. P64 kompozitinin iletkenliğinin hoplama iletkenlik mekanizması ile olduğunun araştırılması için Şekil 4.10'da verilen $\ln(\sigma) - (T^{-1/4})$ grafiği çizilmiş ve Tablo 4.3'te verilen Mott parametreleri üç değişik sıcaklık bölgesi için hesaplanmıştır.



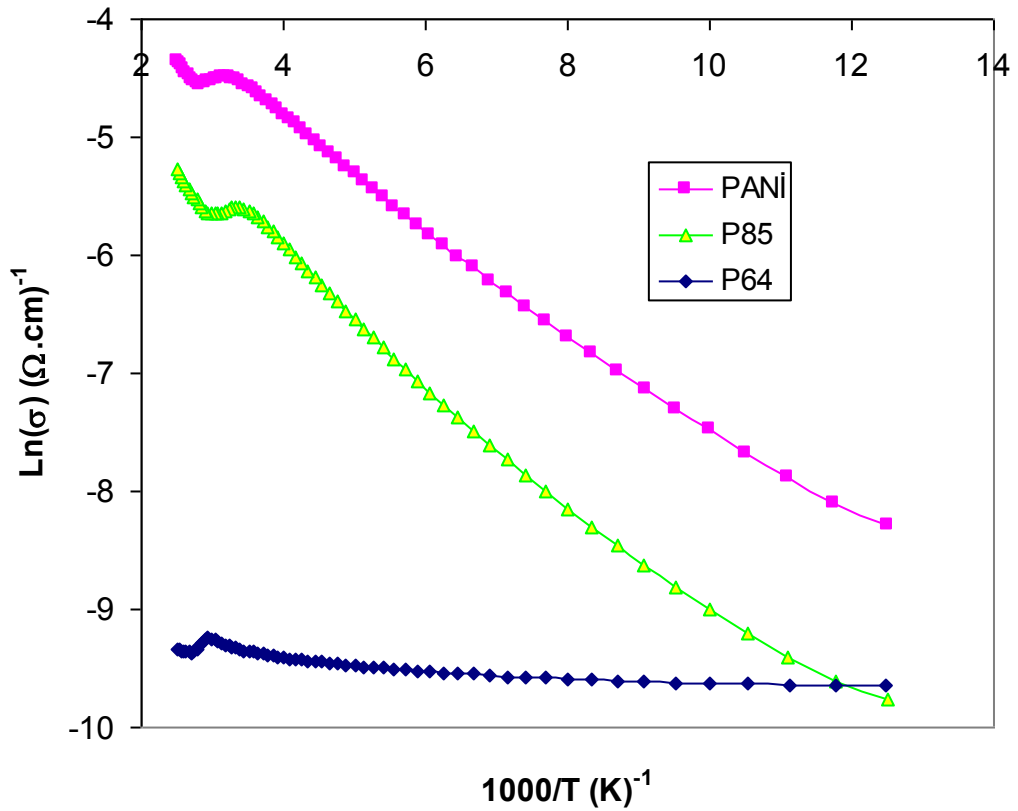
Şekil 4.10: P64 kompozit örnek için $\text{Ln}(\sigma) - (T^{-1/4})$ grafiği

Tablo 4.3 P64 kompozit örnek için Mott parametreleri

Sıcaklık(K) aralığı	T_o (K)	$\alpha(\text{cm}^{-1})$	$N(E_F)$ ($\text{cm}^{-3}\text{eV}^{-1}$)	R (cm)	W (eV)	αR	kT (eV)
80-105	4.30E-01	7.87E+03	1.98E+17	1.3E-05	0.001	0.10	0.008
110-275	2.29E+02	7.09E+04	2.73E+17	5.78E-06	0.005	0.41	0.017
280-340	1.31E+04	1.00E+05	1.33E+16	1E-05	0.018	1.00	0.027

Tablo 4.3'te verilen sonuçlara göre; hoplama iletim mekanizmasının geçerli olabilmesi için gerekli şartlar üç sıcaklık bölgesi için de geçerli değildir. Yapının aşırı derecede düzensizliği, düşük aktivasyon enerjileri bu örnek için akım mekanizması hakkında kesin bir yorum yapmamıza olanak vermemiştir. Yapıdaki yüksek orandaki pomzanın neden olduğu düzensizlik, yasak enerji aralığında sürekli tuzak seviyelerinin

varlığını göstermektedir. PANİ, P85 ve P64 kompozit örneklerinin iletkenlik sıcaklık değişimlerinin karşılaştırılması Şekil 4.11’de verilmiştir.

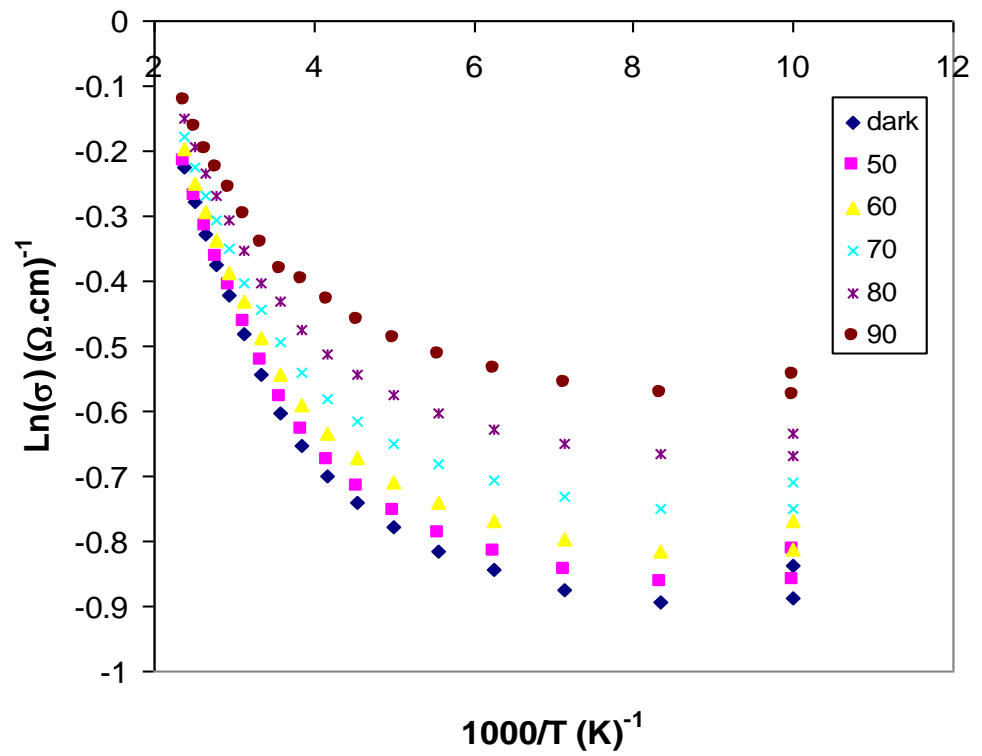


Şekil 4.11 PANİ, P85 ve P64 kompoziti için iletkenlik-sıcaklık değişiminin karşılaştırılması

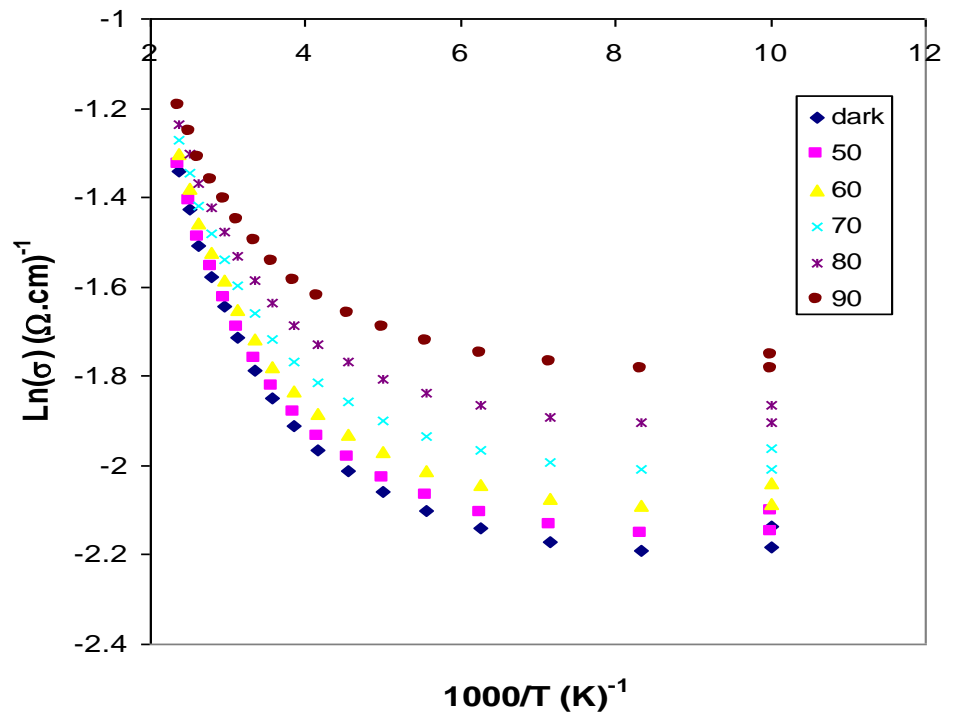
Grafikten görüldüğü üzere, polianilin malzemeye eklenen yalıtkan pomza oranının artması ile beklendiği gibi malzemenin iletkenliğinde azalma olmaktadır. Ayrıca eklenen pomza, malzeme yapısındaki düzensizliği artırmakta ve daha dejenere hale geçmesine neden olmaktadır.

4.1.2. Foto-İletkenlik Ölçüm Sonuçları

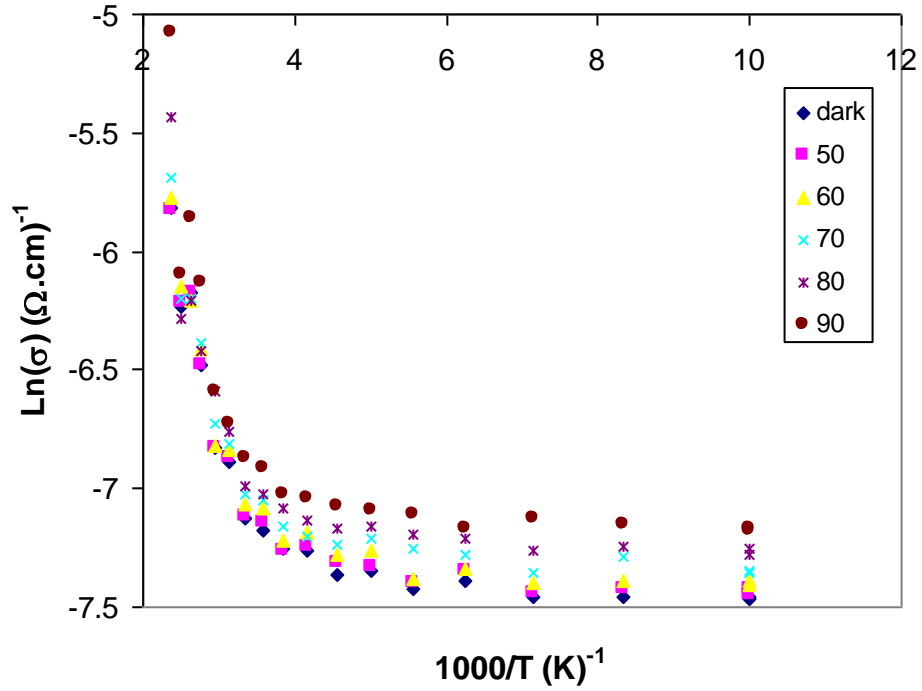
PANİ, P85 ve P64 kompozit örneklerin sıcaklığa bağlı foto-iletkenlik ölçümleri 100-420 K sıcaklık aralığında yapılmıştır. Ölçümlerde PANİ ve P85 örnekleri için $V=0.01$ Volt, P64 örneği için ise, $V= 0.1$ Volt elektrik alan uygulanmıştır. Kullanılan ışık şiddetleri; 20, 35, 55, 80 ve 115 mW/cm^2 'dir. Bu değişen ışık şiddetleri kullanılan LED'e 50, 60, 70, 80 ve 90 mA akım uygulanması ile elde edilmiştir. Şekil 4.12 (a), (b) ve (c)'de sırasıyla PANİ, P85 ve P64 kompozit örneklerin iletkenliklerinin sıcaklığa bağlılığı $Ln(\sigma) - (1000/T)$ grafiği olarak değişik ışık şiddetlerinde verilmiştir.



(a)



(b)

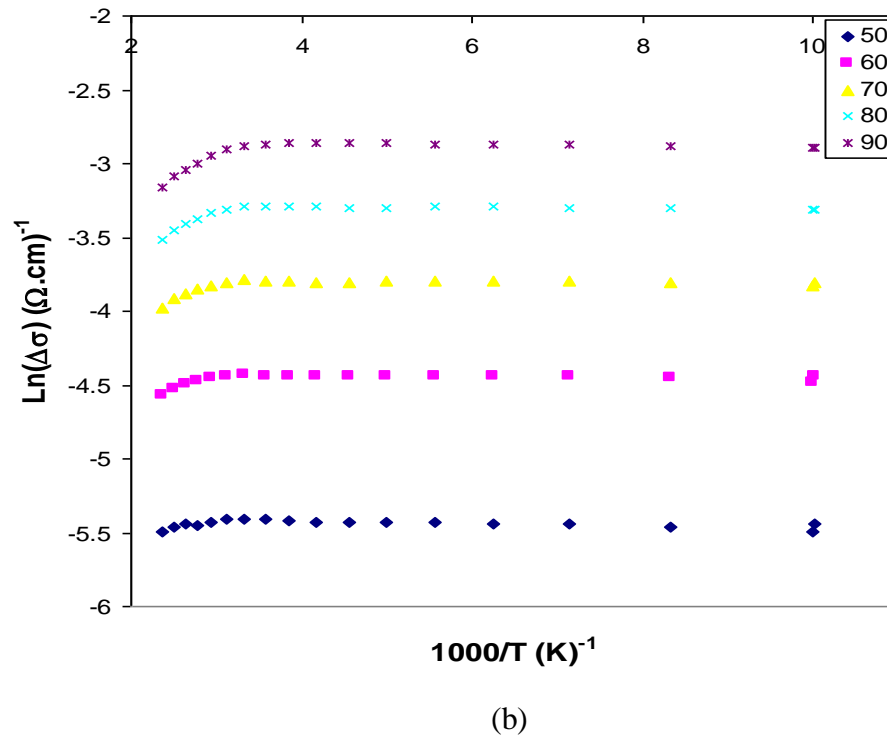
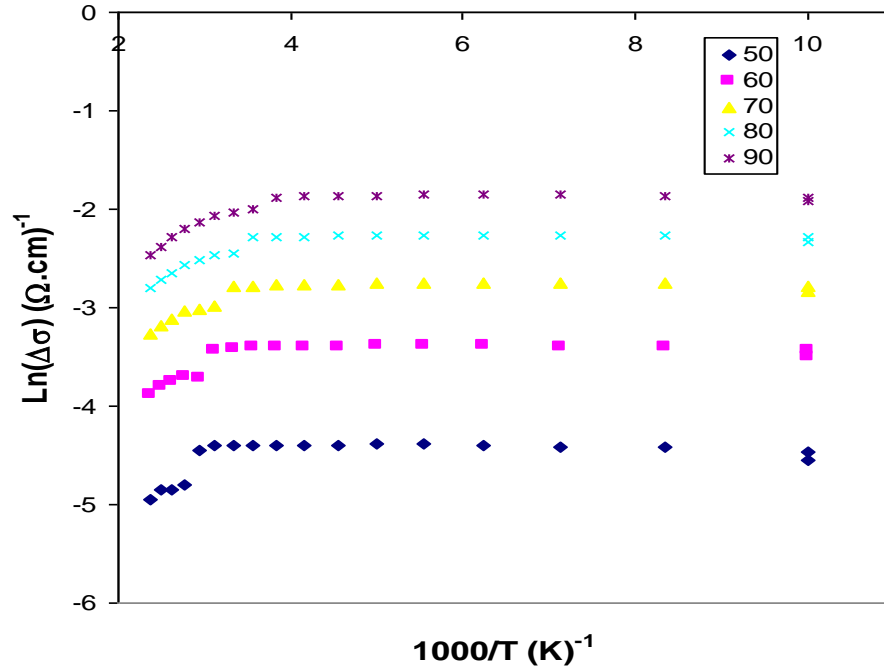


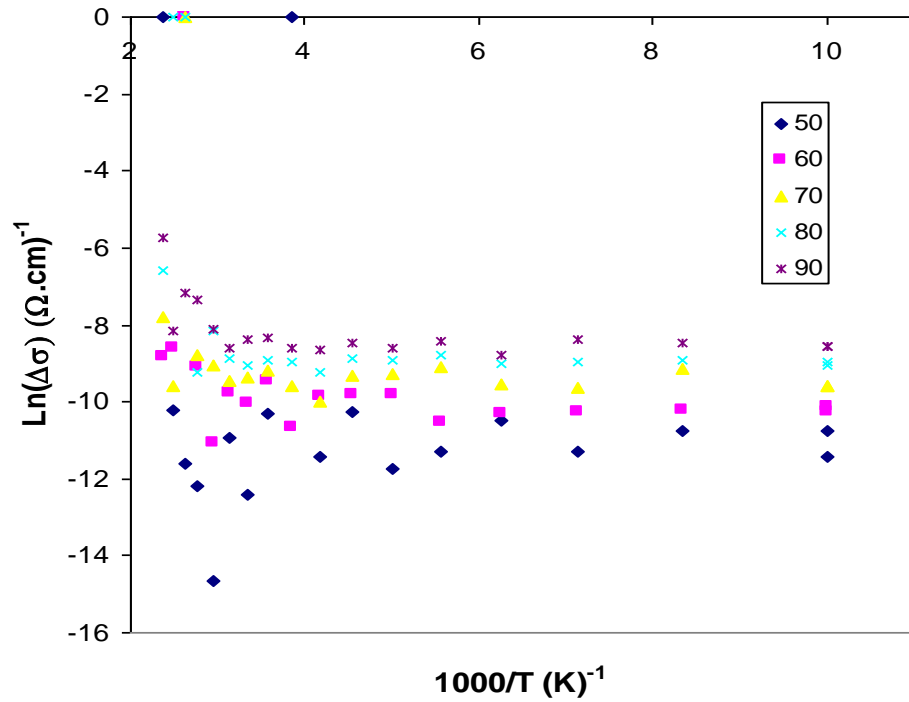
(c)

Şekil 4.12 (a) PANİ, (b) P85 ve (c) P64 kompozit örneklerin değişik ışık şiddetlerinde sıcaklığa bağlı iletkenliğinin değişiminin karanlıktaki iletkenlikle karşılaştırılması

Bu grafiklerden görüldüğü gibi, her üç örnek için de yarıiletken davranışa uygun olarak iletkenlik sıcaklıkla üstel olarak artmaktadır. Ayrıca, ışık şiddeti arttıkça bütün örneklerin iletkenlik değerlerinde artış gözlenmektedir. Foto-termal aktivasyon enerjileri değerlendirildiğinde; PANİ ve P85 örneklerinde aktivasyon enerjileri 260 K üzerindeki yüksek sıcaklık bölgesinde ışık şiddeti ile azalmış, fakat bu sıcaklığın altındaki düşük sıcaklık bölgesinde sıcaklıktan hemen hemen bağımsız bir değişim göstermiştir. Foto-termal aktivasyon enerjisinin yüksek sıcaklıklarda ışık şiddeti ile azalması PANİ ve P85 kompozit örneklerde bulunan safsızlık seviyelerinin varlığını göstermektedir. Işık şiddeti ve sıcaklık arttıkça iyonize olan bu seviyeler foto-termal aktivasyon enerjisinin azalmasını sağlar. PANİ ve P85 kompozit örneklerde olduğu gibi P64 örneğinde de düşük sıcaklıklarda aktivasyon enerjisi sıcaklıktan hemen hemen bağımsızdır. Yüksek sıcaklıklarda ise, foto-termal aktivasyon enerjisi değişik ışık şiddetleri için birbirine yakın değerler vermektedir. Bu, P64 yapısındaki sürekli safsızlık seviyelerinin bir göstergesidir. Yapı öylesine dejenere bir yapıdır ki ışık şiddetinin artmasıyla iletkenliklerde çok fazla bir değişim gözlenmemektedir.

Fotoiletkenlik $\Delta\sigma$, karanlık ölçülmüş iletkenliğin aydınlıktaki iletkenlikten çıkarılması ile bulunur. Şekil 4.13 (a) PANİ, (b) P85 ve (c) P64 kompozitlerinin fotoiletkenliğinin sıcaklığa göre değişimini değişik ışık şiddetleri için göstermektedir.





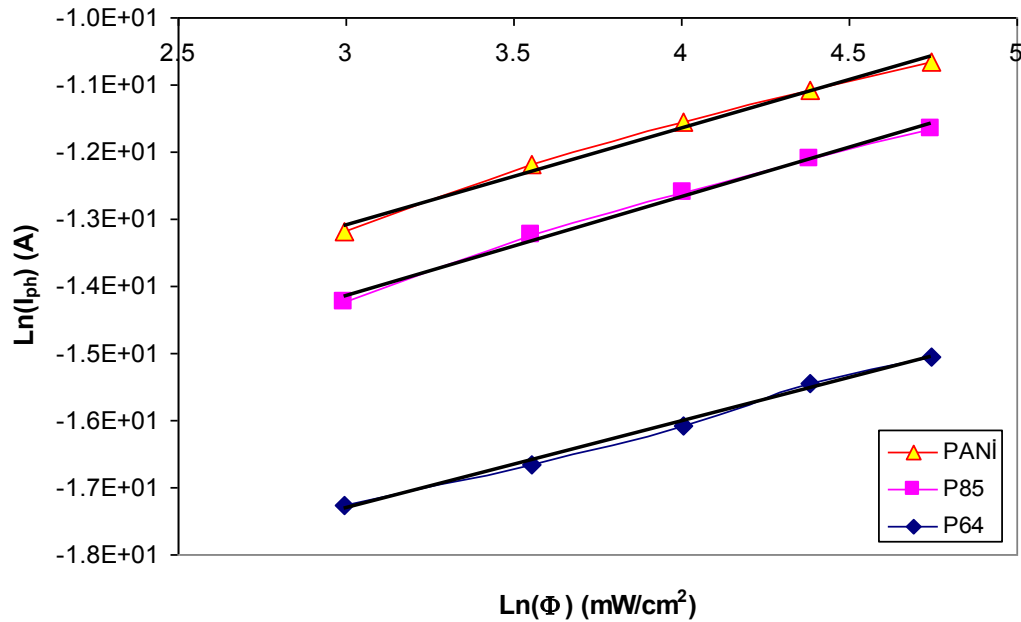
(c)

Şekil 4.13 (a) PANİ, (b) P85 ve (c) P64 kompozit örneklerin değişik ışık şiddetlerinde sıcaklığa bağlı foto-iletkenliklerinin değişimi

Şekil 4.13 (a), (b) ve (c)'den görüldüğü gibi, foto-iletkenlik tüm örnekler için ışık şiddeti ile artmaktadır. PANİ ve P85 örneklerinde dikkat çeken bir nokta; sıcaklık artıkça her bir ışık şiddeti için iletkenliğin artması gerekirken yaklaşık 300 K civarında azalmaya başlamasıdır. Bu durum, daha önceki iletkenlik ölçümlerinde gözlenen yapı ayrışmasının bu sıcaklık civarında başlamasıyla açıklanabilir. Yine PANİ ve P85 örnekleri için ışık şiddeti arttıkça foto-iletkenlik değerleri arasındaki fark azalmaktadır. Bu da yine yapıdaki safsızlık seviyelerinin varlığını göstermektedir. Safsızlık seviyeleri iyonize oldukça foto-iletkenlik değerleri birbirine yaklaşmaktadır. Bu analiz, bu iki örnekte foto-iletkenliğin yapıdaki safsızlık veya yeniden birleşme merkezleri tarafından kontrol edildiğini göstermektedir. P64 örneği ise özellikle yüksek sıcaklıklarda yapısındaki dejenereliği foto-iletkenlik değişiminde de göstermiştir. Sıcaklık artıkça dejenerelik artmakta ve ışık şiddetinin iletkenliğe çok fazla bir katkısı olmamaktadır.

Fotoiletkenliğin ışık şiddetine bağımlılığı dengede olmayan foto-taşıyıcıların yeniden birleşme mekanizmaları ile açıklanır. Bu yeniden birleşme merkezlerinin karakteristiği, fotoakım-ışık şiddeti bağımlılığının değişik sıcaklıklarda ölçülmesi ile

elde edilebilir. Fotoakım-Işık şiddeti değişimi; PANİ, P85 ve P64 örnekleri için 200 K sıcaklığında karşılaştırmalı olarak Şekil 4.14'te verilmiştir. Teoride, fotoakımla ışık şiddeti arasındaki bağıntı $I_{ph} \sim \phi^n$ olarak verilir (Bube, 1970). Burada n kuvveti, dengede olmayan taşıyıcıların yeniden birleşme mekanizmasının bir fonksiyonudur. Grafikten hesaplanan eğimlerden n değerleri bulunabilir. 200 K'de PANİ, P85 ve P64 örnekler için n değerleri 1.28-1.46 aralığında bulunmuştur. Eğim değerlerinin birden büyük olması, yani fotoakımın ışık şiddetine süper lineer bağlılığı, yasak enerji aralığında lokalize olmuş safsızlık durumlarının sürekli veya yaklaşık sürekli bir dağılımını gösterir.



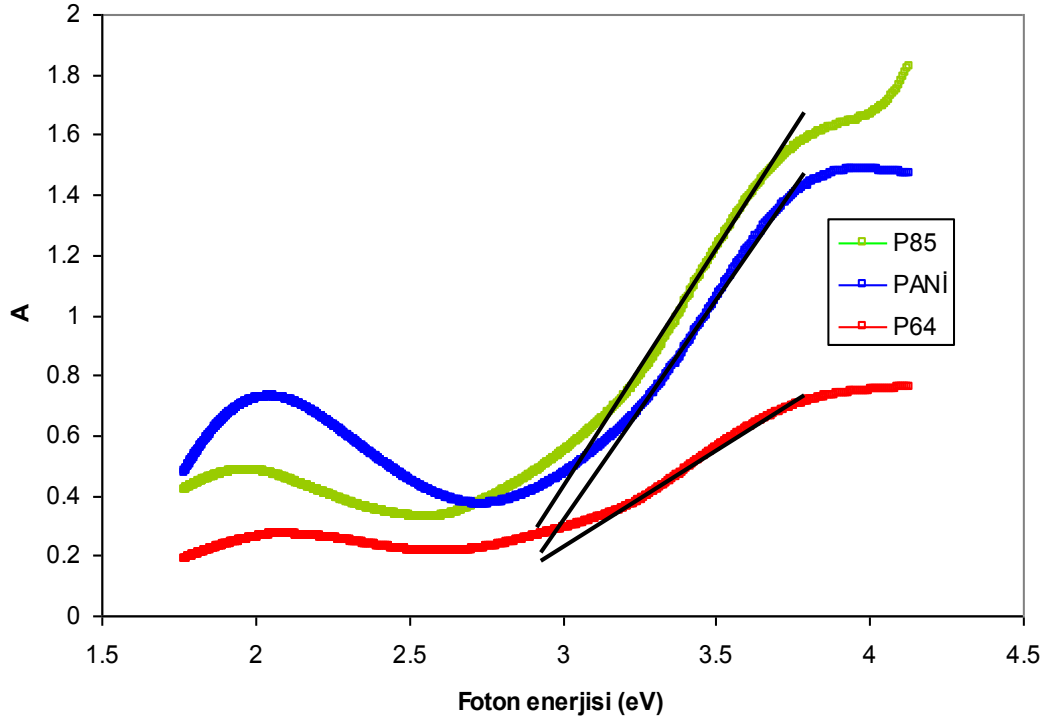
Şekil 4.14 200 K sıcaklıkta örneklerin fotoakım-ışık şiddeti değişimi

4.2. Optik Özellikler

4.2.1. Optik Soğurma Ölçüm Sonuçları

Yarıiletken karakteristiği gösteren örneklerin optik bant aralıklarını belirlemek üzere 300-900 nm aralığında, dalgaboyuna bağlı soğurma ölçümleri yapıldı. Örneklerin tablet olarak soğurma spektrumunu elde etmek, kalınlık faktöründen dolayı mümkün olmadığından, örnekler kimyasal bir çözücü, dimetil sülfoksit (DMSO) içerisinde çözülerek soğurma spektrumu alınmıştır. Şekil 4.15 de PANİ, P85 ve P64 kompozit

örneklerin gelen foton enerjisine bağlı olarak soğurma spektrumu verilmiştir. Şekil 4.15'te, gelen foton enerjisi arttıkça belli bir eşik değerinden sonra absorbansın belirgin bir şekilde arttığı görülmektedir.



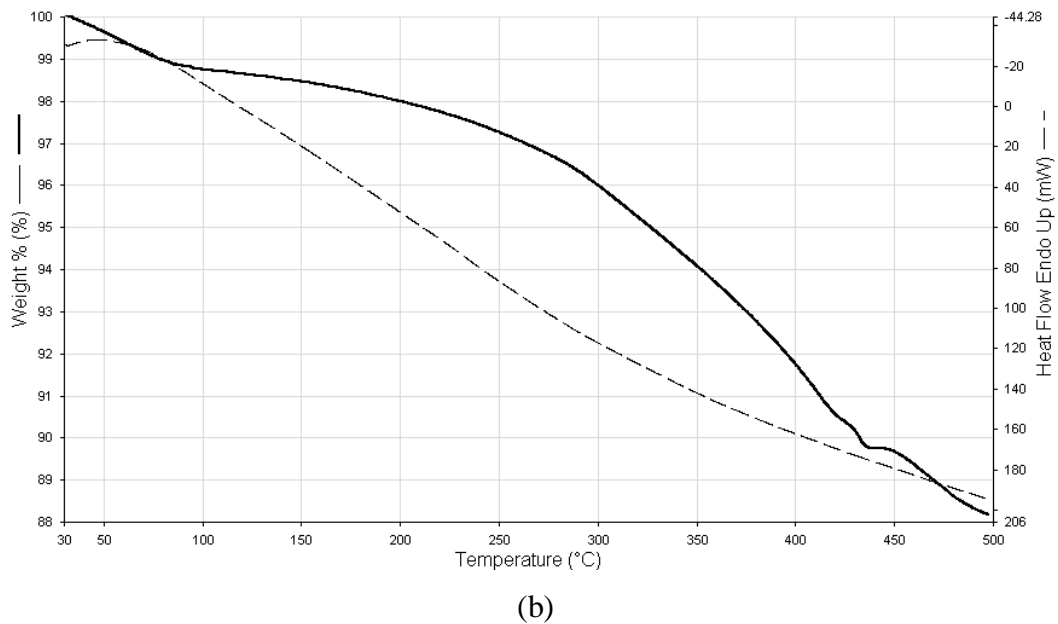
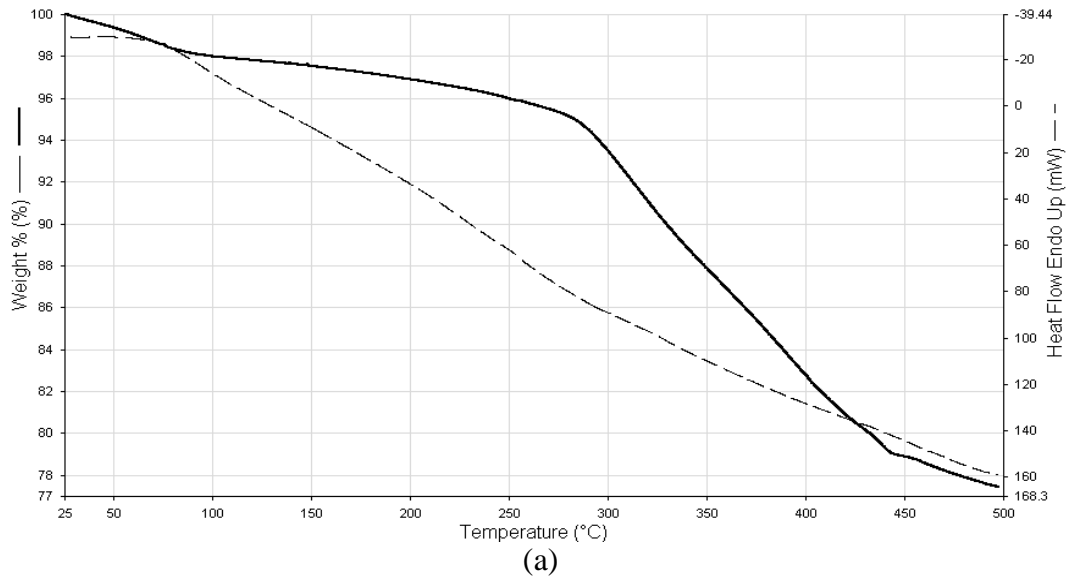
Şekil 4.15 PANİ, P85 ve P64 örneklerinin soğurma spektrumu

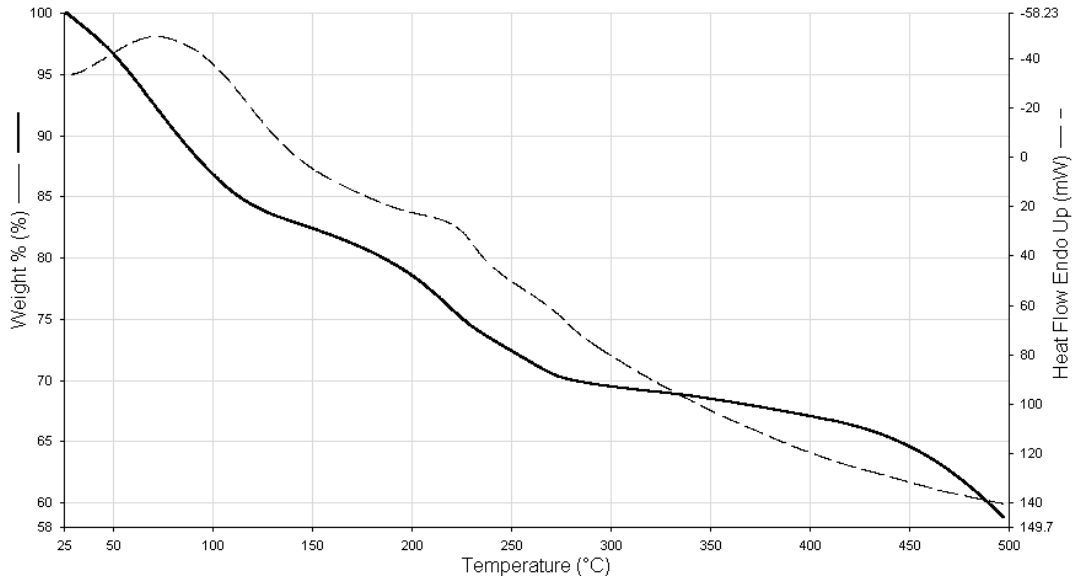
Grafikte, PANİ ve P85 kompozit örneklerin soğurganlıklarının birbirine yakın değerlerde olduğu gözlenmiştir. Değerlik bandından iletim bandına geçişlerin başladığı ve soğurma yüzdelerinin arttığı lineer bölgelerden örneklerin yasak enerji aralıkları tespit edilmiştir. PANİ, P85 ve P64 örneklerinin yasak enerji aralıkları sırasıyla 2.79, 2.74 ve 2.67 eV olarak bulundu. Bu değerler, yapıdaki pomza oranının artmasıyla yasak enerji aralığının azaldığını göstermektedir. Genel olarak, yapıdaki düzensizliğin ve kusurların azalması ile optik bant aralığının artması gerekir. Burada bulunan sonuçlar teoriyle uyumludur. Önceki çalışmalarda yapılan X-ışınları kırınımı ölçümleri; Polianilin malzemeye Pomzanın eklenmesi ile yapının giderek daha amorf hale geldiğini göstermiştir (Çabuk 2006). Bu çalışmada yapılan soğurma ölçümleri, X-ışınları kırınımı ölçümleri ile de uyumludur.

4.3. Termal Özellikler

4.3.1. Termo-gravimetrik analiz sonuçları

Termo-gravimetrik analiz, bir malzemedeki kütle kaybı veya kazanç yüzdesini sıcaklığa bağlı olarak ölçen basit bir analitik yöntemdir. Malzemeler ısıtıldıkça kuruma ya da kimyasal reaksiyonlarla gaz salımı gibi sebeplerle kütle kaybedebilirler. Bu yöntemle, yapıdaki su kaybı (nem), yapısal ayrışma, oksitlenme miktarı ve gaz salım miktarı gibi özellikler belirlenebilir. PANİ, P85 ve P64 örnekleri için yapılan termo-gravimetrik analiz sonuçları Şekil 4.16 (a), (b) ve (c)'de verilmiştir.





(c)

Şekil 4.16 (a) PANİ (b) P85 ve (c) P64 kompozit örnekleri için termo- gravimetrik analizler

PANİ, P85 ve P64 kompozit örneklerinin TGA eğrileri incelendiğinde, her üç örneğinde kütle kaybının yaklaşık 300 K (~ 30 °C) civarlarında başladığı görülmektedir. 30 - 100 °C arası suyun uzaklaştığı basamak olarak düşünüldüğünde; elektriksel iletkenlik ölçümlerini yaptığımız sıcaklık aralığında yapıdaki suyun ayrışarak yapıdan uzaklaştığı ve kütle kaybının oluştuğu, buna bağlı olarak polimer yapının bozulmaya başladığı düşünülebilir. Yapıdaki pomza miktarı arttıkça kütle kaybının sıcaklıkla daha hızlı ve çok miktarda olduğu gözlenmektedir ki, bu da pomza eklenmesiyle yapı içerisinde daha fazla su bulunduğunu gösterir. İletkenlik ölçümlerinin yapıldığı maksimum sıcaklık olan 130 °C civarında P64 örneğinde kütle kaybı %15'ler civarındayken, PANİ ve P85 örneklerinde kütle kaybı %5'lerin altında kalmıştır. TGA analizlerinden çıkan bulgular, iletkenlik ölçümlerinde 300 K lere başlayan iletkenlik azalışını açıklar niteliktedir.

5.SONUÇ

Bu çalışmada Polianilin ve Polianilin-Pomza kompozitlerinin elektriksel, optik ve termal özellikleri incelenmiştir. Kompozit örnekler, (PANİ) Polianilin'e %15 (P85) ve %36 (P64) oranlarında pomza eklenmesi ile elde edilmiştir.

PANİ ve P85 örneklerinin iletkenlikleri P-tipi, P64 örneğinin iletkenliği ise N-tipi olarak tespit edilmiştir. İletkenlik değerlerine göre; beklendiği gibi, en yüksek iletkenlik Polianilin örnekte bulunmuş ve yapıya eklenen pomza oranı arttıkça iletkenliğin düştüğü gözlenmiştir. Her üç örnekte de iletkenliğin sıcaklığa bağımlılığı yarıiletken davranış göstermektedir. Oda sıcaklığı iletkenlik değerleri PANİ, P85 ve P64 için sırasıyla $7.28 \times 10^{-1} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, $2.49 \times 10^{-1} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ ve $5.92 \times 10^{-3} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ olarak bulunmuştur. Her üç örnek içinde yaklaşık 300 K üzerinde iletkenlikte azalmanın meydana gelmesi, yapıdaki nemin yapıdan ayrılması sonucu anyonların saçılma tesir kesitlerinin büyümesi ile ilgilidir. İncelenen sıcaklık aralığında; PANİ ve P85 örneklerinin akım mekanizmasının, yasak enerji aralığındaki safsızlık enerji seviyeleri arasında hoplama (hopping) ile olduğu tespit edilmiştir. Pomza oranının en yüksek olduğu P64 içinse, hesaplanan aktivasyon enerjilerinin çok düşük çıkması yapının aşırı dejenere, amorf olduğunu göstermiştir. 80 - 400 K sıcaklıklar arasında yapılan fotoiletkenlik ölçümleri, her üç yapıda da foto-iletimin yasak enerji aralığına dağılmış kusur seviyeleri aracılığıyla olduğunu göstermiştir. Foto-akımın ışık şiddetine göre değişimi bu safsızlık dağılımının pomza oranı arttıkça sürekli hale geldiğini düşündürmektedir.

Optik soğurma ölçümleri 300 - 900 nm dalga boyu aralığında gerçekleştirilmiştir. Yapıya pomza eklendikçe optik bant aralığı azalmakta, yani yapı düzensizleştikçe yasak enerji bant aralığı daralmaktadır. Bu değerlik ve iletim bandı civarında yapı kusurlarından dolayı oluşan kuyruk seviyelerinden (Tail states) kaynaklanmaktadır. PANİ, P85 ve P64 örnekler için yasak enerji bant aralıkları sırasıyla 2.79, 2.74 ve 2.67 eV olarak tespit edilmiştir.

Son olarak, yapılardaki kütle kaybının sıcaklıkla değişimini tespit etmek amacıyla termo-gravimetrik analiz yapılmıştır. Her üç örnekte de yapıdaki suyun sıcaklıkla buharlaşmasına bağlı kütle kaybı 300 K den sonra olmaktadır ve kütle kaybı sıcaklıkla P64 için hızlı ve çok miktarda, PANİ ve P85 için ise daha yavaş ve daha az miktarda olmaktadır.

KAYNAKLAR

- Alcacer, L.(1987) Conducting Polymers Special Applications, *D. Reidel Publishing Company*.
- Berkalp, Ö. (2003) Yapı sektöründe tekstillerin kullanımı, *Uluslararası Nonwoven-Teknik Tekstil Teknoloji Dergisi*, Sayı 3.
- Blythe, T. and Bloor, D. (2005) Electrical Properties of Polymers, *Cambridge University Press*, 494s.
- Boylestad, R. and Nashelsky, L. (2000) Electronic Devices and Circuit Theory, *Prentice Hall*, 1020s.
- Bube, R. H. (1960) Photoconductivity of Solids, *John Wiley & Sons*, New Jersey, 460s.
- Çabuk, M., (2006) Polianilin-Pomza Kompozitinin Elektroeolojik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Isparta, 48s.
- Gnanou, Y. and Fontanille, M. (2002) Organic and Physical Chemistry of Polymers, *Jhon Wiley & Sons*, Dunod, Paris, 623s.
- Golan, G., Axelevitch, A., Gorenstein, B. and Manevych, V.(2006) Hot-Probe method for evaluation of impurities concentration in semiconductor, *Microelectronics journal*, volume 37, issue 9, s 910-915.
- Gök, A. (2002) Süstitüe polianilin/polifuran iletken kompozitlerinin sentezi ve karakterizasyonu, Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi*, Ankara.
- İlıcan, S., Çağlar, Y. ve Çağlar, M. (2005) CdZnS ve ZnO Yarıiletken filmlerinin yasak enerji aralıkları, *SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 9.Cilt, 1.Sayı, s 48-55.
- Inzelt, G. (2008) Conducting Polymers A New Era in Electrochemistry, *Springer-Verlag*, Berlin Heidelberg, 282s.
- Margolis, J. (1989) Conductive Polymers and Plastics, *Chapman and Hall*, 121s
- Metanomski, W. V., Leigh, G. J., Favre, H. A. (1988) Principles of Chemical Nomenclature, *Blackwell Science*, 133s.
- Mott, N. F. and Davis, E. A. (1979) Electronic Processes in Non-Crystalline Materials, *Clarendon Press*, Oxford, 590s
- Mzenda, V. M., Goodman, S. A., Auret, F. D., Prinsloo, L.C (2002) "Characterization of electrical charge transfer in conducting polyaniline over the temperature range 300 < T(K) < 450 .", *Synthetic Metals*, Volume 127, Issues 1-3, 26 March 2002, s 279-283.

- Pankove, J. I. (1971) Optical Processes in Semiconductors, **Prentice-Hall**, New Jersey, 422s.
- Saçak**, M. (2004) Polimer Kimyası, **Gazi Kitabevi**, Ankara.
- Sankir, N., Sankir, D., Parlak, M. (2009) Electrical properties and photoconductivity of polyaniline/sulfonated poly(arylene ether sulfone) composite films, **Appl phys A. Springer-Verlag**, Berlin.
- Sarı, H. (2008) Yarıiletkenler ve optik özellikler, Yüksek Lisans Ders Notları, **Ankara Üniversitesi Fizik Mühendisliği Bölümü**, Ankara.
- Seeger, K. (1999) Semiconductor Physics, **Springer-Verlag**, Berlin, 521s.
- Streetman, B. G. and Banerjee, S. K. (2006) Solid State Electronic Devices, **Prentice-Hall**, 581s.
- Van der Pauw, L. J. (1958) A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shap, **Philips Research Reports**, 13: 1–9.
- Wang, F. M and Ingalls, R. (1998) Iron bcc-hcp transition: local structure from x-ray-Absorption Fine Structure.
- Yalçinkaya, S. (2008) Poli (pirol-ko-toluidin)'in elektrokimyasal sentezi karakterizasyonu ve demirli malzemeler üzerinde korozyon performansının belirlenmesi, Doktora Tezi, **Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Adana.
- Zor, M. (1991) Modern Fizik, **Anadolu Üniversitesi Yayınları**, s 91-103.

ÖZGEÇMİŞ

1977 yılı Isparta doğumlu olan Asım Akgöz ilk ve ortaöğrenimini Ankara ve Isparta'da tamamladı. 1995-99 yılları arasında Atatürk Üniversitesi Kazım Karabekir Eğitim Fakültesi Fizik Bölümü'nde lisans eğitimi aldı. 1999 yılında M.E.B. bünyesinde başladığı görevini farklı okullarda sürdüren Akgöz mesleğine Denizli'de devam etmektedir.