KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

POLİİNDOL ESASLI KOMPOZİTLERİN YAPISAL VE ELEKTRİKSEL KARAKTERİZASYONU

ERDAL DOĞAN

KOCAELİ 2020

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

POLİİNDOL ESASLI KOMPOZİTLERİN YAPISAL VE ELEKTRİKSEL KARAKTERİZASYONU

ERDAL DOĞAN

Doç.Dr. Ersel ÖZKAZANÇ Danışman, Kocaeli Üniv.

Prof.Dr. Mahmut ÖZACAR Jüri Üyesi, Sakarya Üniv.

Doç.Dr. Ümüt AY Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv.

.....

Tezin Savunulduğu Tarih: 13.01.2020

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Polimerik kompozitler ise son yıllarda önemi artan bir malzeme grubudur. Polimerik kompozitler, istenilen amaca yönelik olarak farklı maddelerin belirli düzeyde bir araya getirilmesiyle oluşur. Kompozitler farklı materyallerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini tek başına sergileyebilir ve çok geniş alanlarda kullanılabilir.

Bu çalışmada, kütle miktarının ayarlanabildiği ve nispeten düşük maliyetli kimyasal polimerizasyon yöntemi ile PIN/MoO₃ ve PIN/WO₃ kompozitlerini sentezledik. Örneklerin yapısal, morfolojik, termal ve dielektrik karakterizasyonları yapılarak, katkılama işleminin polimer matriksin fiziksel ve kimyasal özellikleri üzerine etkileri incelendi. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FT-IR) spektroskopisi, Ultraviyole ve görünür ışık soğurma (UV-visible) spektroskopisi, Floresans spektroskopisi, X-ışını (XRD), Taramalı elektron mikroskobu (SEM), Atomik kuvvet mikroskobu (AFM), Termogravimetrik (TG) ve LCR metre ölçümleri incelendi.

Çalışma boyunca beni destekleyen başta Danışman Hocam Doç. Dr. Ersel ÖZKAZANÇ'a, desteklerinden dolayı Kocaeli Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimine (Proje No: 2016/25), laboratuar çalışmalarındaki yardımlarından dolayı Doç. Dr. Hatice ÖZKAZANÇ hocama ve son olarak desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen aileme ve eşim Senem DOĞAN' a teşekkürlerimi sunarım.

Ocak - 2020

Erdal DOĞAN

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ	.iv
TABLOLAR DİZİNİ	.vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ÖZET	viii
ABSTRACT	.ix
GİRİŞ	1
1. POLİMERLERİN YAPISI	2
1.1. Kimyasal Yapı	2
1.2. Fiziksel Yapi	3
2. POLİMERLERİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ	4
2.1. Polimerlerin Isıl Özellikleri	4
3. POLİMERİN DİELEKTRİK ÖZELLİKLERİ	5
3.1. Giriş	5
3.2. Dielektrik Malzemeler	5
3.3. Dielektrik Sabiti	5
3.4. Kutuplanabilirlik (Polarizasyon)	5
3.5. Dielektrik Kayıp	7
3.6. Kompleks Dielektrik Sabiti	9
3.7. Dielektrik İletkenlik	11
4. İLETKEN POLİMERLER	12
4.1. Giriş	12
4.2. İletkenlik Mekanizması	13
4.3. İletken Polimerlerin Uygulama Alanları	18
5. POLİİNDOLÜN GENEL YAPISI VE GENEL ÖZELLİKLERİ	21
5.1. Giriş	21
5.2. Poliindolün Uygulama Alanları	22
6. POLİMER ESASLI KOMPOZİTLER	23
6.1. Giriş	23
6.2. Polimerik Nanokompozitler	24
6.3. Polimerik Nanokompozitlerin Kullanım Alanları	25
7. MALZEME VE YÖNTEM	29
7.1. Malzemeler	29
7.2. PIN Sentezi	29
7.3. PIN/WO ₃ ve PIN/MoO ₃ Kompozitlerinin Sentezi	29
7.4. Ölçümler	30
7.4.1. Fourier çevrimli infrared spektroskopisi (FT-IR)	30
7.4.2. UV Görünür bölge spektroskopisi (UV-vis)	30
7.4.3. Floresans (FL) spektroskopisi	31
7.4.4. X-ışını kırınım spektroskopisi	31
7.4.5. Termogravimetrik analiz (TGA)	31
7.4.6. Yüzey morfolojisi	32

7.4.7. AC iletkenlik ölçümleri	
8. BULGULAR VE TARTIŞMA	
8.1. FT-IR Spektroskopisi	
8.2. XRD Spektumlari	
8.3. UV-Vis Spektroskopisi	
8.4. FL Spektroskopisi	
8.5. TG Analizi	
8.6. SEM ve AFM Analizi	
8.7. Yük Transfer Mekanizması	
9. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	
KAYNAKLAR	
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER	
ÖZGECMİS	

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Monomerlerin polimerizasyon ile bağlanarak moleküller	2
$\mathbf{S}_{\mathbf{a}} = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 2 \end{bmatrix}$	Oluşturması	2
Şekii 1.2.	cözünmez	3
Sekil 3.1	Elektriksel devreler	5
Şekil 3.2	Vektör divagramı	8
Şekil 3.2. Sekil 3.3	Kompleks dielektrik sabitinin vektör divagram	10
Şekil 4 1	Koniuge cift hağ	12
Şekil 4 2	Sıcaklığın iletken polimerlerin ve metallerin iletkenlikleri	12
Şekii 1.2.	üzerine etkisi	13
Sekil 4 3	Moleküllerin boyutuna göre enerii düzevleri	13
Şekil 4.4	Yalıtkan varı iletken ve iletken maddelerde hand aralığı	15
Şekil 4 5	Poliasetilen örneğinin indirgenmesi ile oluşan polaron	10
Şekir 1.5.	hinolaron ve soliton cifti vanilarının gösterimi	17
Sekil 4.6	Polimer zincirleri arasındaki yük transferi	17
Şekil 4.7	İletken polimer hibrid alüminyum elektrolit kondansatör	18
Şekil 4.7. Sekil 4.8	Poliasetilen ile vanimus I FD	10
Şekil 4.0.	I ityum-iyon niller	10
Şekil 5.1	Poliindolün kimvasal vanısı	17
Şekil 5.1.	Poliindolün 2 ye 3 karbon atomları üzerinden polimerlesme	21
Şeklî 5.2.	mekanizması	21
Sekil 53	Poliindolün enerii ve sensör uvgulamaları	21
Şekil 6.1	Kompozitlerin sınıflandırılması	22
Şekil 6.1. Sekil 6.2	Kompozitierin sinnanen miasi	25 24
Şekil 6.2. Sekil 6.3	Polimerik nanokompozitlerin uvgulama alanları	27
Şekil 6.4	Ucakların yüzev malzemesindeki polimer kompozit yüzdesi	25
Şekil 6.5	Dis vüzevi nolimer kanlı uzav aracı	20
Şekil 6.6	Bircoğu polimer kompozit olan araba parcaları	20
Şekil 6.7	Polimerden üretilmis snor malzemeleri	27
Şekil 6.7.	Hafif ve sağlam gövdeli surat tekneleri	27
Şekil 6.0.	Polimer malzemeden üretilmis sırıngalar	20
Şekil 7.1	Instruments I to IIK mode $T70 \pm IIV_{vis}$ subtrometre	30
Şekil 7.1.	Agilent Technologies USA model Varians Carv Eclinse	31
Şekil 7.2. Sekil 7.3	Perkin Elmer TGA/000	32
Şekil 7.3.	Nanosurf_naio model AFM	32
Şekil 7.4.	GmbH Germany model ST2826A I CR metre	
Şekil 8.1	DIN ve onun kompozitlerinin, nenometal oksitlerin ET IP	
ŞUNII 0.1.	spektrumları	
Sekil 8.2.	Muhtemel etkilesim mekanizması. A: Mo ve W	
Sekil 8.3	PIN ve onun nanokompozitleri olan MoO ₃ ve WO ₃ icin XRD	
,	spektrumları	
Sekil 8.4.	(a) PIN ve kompozitlerinin. (b) Nanometal-oksitlerin'in UV	
,	spektrumları ve band bosluk eneriileri	
	1 3 J	

Şekil 8.5.	PIN, nanometal-oksitler ve kompozitlerin floresans emisyon	
	spektrumları	38
Şekil 8.6.	Örneklerin TG ve türev eğrileri	39
Şekil 8.7.	Örneklerin yüzüy mikrografileri, (a) PIN, (b) PIN/MO3 ve (c)	
-	PIN/WO ₃ için. Örneklerin yan yüzey mikrografileri (d) PIN, (e)	
	PIN/MO ₃ ve (f) PIN/WO ₃ için	40
Şekil 8.8.	Kaplanmış üç boyutlu topoğrafik ve faz görüntüleri, (a) PIN, (b)	
	PIN/MO ₃ ve (c) PIN/WO ₃ için	41
Şekil 8.9.	PIN ve kompozitlerinin σ ac – frekans değişimleri (a) 200 K ve	
-	(b) 400 K için	43



TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 8.1.	Örneklerin bant yapı parametreleri	
Tablo 8.2.	1 ve 2 nolu frekans bölgeleri için s katsayısının sıcaklıkla	
	değişimleri	43
Tablo 8.3.	Örneklerin 1kHz için sıcaklığa bağlı R _{min} ve AC iletkenlik	
	değerleri	44



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Tg	: Camsı geçiş sıcaklığı, (°C)
T _e	: Erime sıcaklığı, (°C)
3	: Dielektrik sabiti, (F/m)
δ	: Kayıp açı, Faz kayması, (°)
I _R	: Malzemeden geçen akım, (A)
I _C	: Kondansatörden geçen akım, (A)
κ	: Kompleks dielektrik sabiti
E ₀	: Boşluğun elektriksel geçirgenliği, (Nm ² /C ²)
ĸ	: Kompleks dielektrik sabitinin reel kısmı
κ"	: Kompleks dielektrik sabitinin imajiner kısmı
D	: Dielektrik kayıp faktörü
Cp	: Örneğin ölçülen sığası, (F)
G	: Dielektik iletkenlik, (S)
σ	: İletkenlik, (S/m)
ω	: Açısal frekans, (rad/s)
Eg	: Bant boşluğu, (eV)
E _{CB}	: İletkenlik bandı, (eV)
E _{VB}	: Valans bandı, (eV)
$ au_{ m ph}$: Karakteristik fonon frekansı, (Hz)
\dot{W}_{H}	: Aktivasyon enerjisi, (eV)
k _B	: Boltzman sabiti, (eV/K)
$ au_0$: Relaksasyon zamanı, (s)
R_{min}	: Yük taşıyıcılarının minimum zıplama mesafeleri, (Å)
	•

Kısaltmalar

PIN	: Poliindol
MoO ₃	: Molibden Oksit
WO ₃	: Tungten Oksit
FT-IR	: Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Fourier Dönüşümlü
	Kızılötesi Spektroskopisi)
UV-vis	: Ultraviolet-visible Spectroscopy (Ultraviyole Görünür Bölge
	Spektroskopisi)
FL	: Fluorescence Spectroscopy (Floresans Spektroskopisi)
TGA	: Thermogravimetric Analysis (Termogravimetrik Analiz)
AFM	: Atomic Force Microscope (Atomik Kuvvet Mikroskobu)
SEM	: Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)
AC	: Alternative Conductivity (Alternatif İletkenlik)
C ₈ H ₇ N	: İndol
FeCl ₃	: Demir (III) Klorid
CHCl ₃	: Kloroform

POLİİNDOL ESASLI KOMPOZİTLERİN YAPISAL VE ELEKTRİKSEL KARAKTERİZASYONU

ÖZET

Bu çalışmada nanometaloksit katkılanmış PIN esaslı kompozitlerin yapısal, optoelektronik ve yük transfer özellikleri incelenmiştir. Yapısal karakterizasyon calışmaları nanometaloksit parçacıklarının PIN'in optik band genişliğini, flüoresans emisyon şiddetini ve kristalin oranını artırdığnı göstermiştir. Termogravimetrik analizler söz konusu nanopartiküllerin polimer zincirinin bozunma sıcaklığını yaklaşık 45°C artırmıştır. SEM analizlerinde PIN ve kompozitlerinin yüzeyinde farklı boyut ve geometrilerde belirgin topaksı yapıların olduğu gözlenmiştir. AFM ile yapılan faz analizleri polimer matriks yüzeyinde muhtemelen oksitlenmeden kaynaklanan fazlar olduğunu göstermiştir. Ayrıca kompozitlerin yüzeyinde metallerden kaynaklanan farklı fazlar olduğuda belirlenmiştir. Geniş bir sıcaklık aralığında frekansa bağlı yapılan iletkenlik analizleri PIN ve kompozitlerinin correlated barrier hopping (CBH) modeli ile oldukça uyumlu olduğu belirlendi. Yapılan katkılama işlemi polimer matriks içerisindeki yük taşıyıcılarının komşu birimler arasındaki hopping mesafesini artırmıştır. Elde edilen sonuçlar PIN/MoO3 ve PIN/WO₃ kompozitlerinin orta frekans bölgesinde ve nano/mikro ölçekli çeşitli elektronik ve optoelektronik cihazlarda kullanılabilecek düşük maliyetli yarı iletken malzemeler olduklarını göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: İletkenlik Mekanizması, Karakterizasyon, Kompozit, Nanometal-oksit, Poliindol.

STRUCTURAL AND ELECTRICAL CHARACTERIZATION OF POLYINDOLE BASED COMPOSITES

ABSTRACT

In this study, the structural, optoelectronic and charge transport properties of nanometal-oxide filled PIN based composites were investigated. Structural characterization studies have shown that nanometal-oxide particles increase the optical band gap, fluorescence emission intensity and degree of crystallinnity of the PIN. Thermogravimetric analysis indicated that these nanoparticals increased the degradation temperature of polymer chains by about 45°C. In SEM analysis, agglomerated structures with different sizes and geometries was observed on the surfaces of the PIN and its composites. AFM phase analyses showed that there was a different phase, originated from the oxidation, on the surface of the polymer matrix. It was also determined that there were different phases arising from molibdenium and tungsten on the surface of the composites. Frequency-dependent conductivity analysis over a wide temperature range revealed that the charge transport mechanism of PIN and its composites was consisted with the correlated barrier hopping (CBH) model. The filling process increased the hopping distance of the charge carriers in the polymer matrix between adjacent units. The results showed that PIN/MoO₃ and PIN/WO₃ composites are highly suitable semiconductor materials with low-cost that can be used and in various nano/micro sized electronic and optoelectronic devices in the medium frequency region.

Keywords: Conduction Mechanism, Characterization, Composite, Nanometal-oxide, Polyindole.

GİRİŞ

"Polimer" kelimesi, Yunancada çok anlamına gelen "polus" ve parça anlamına gelen "meros" kelimelerinden türetilmiş "çok parça" anlamına gelen bir kelimedir. Polimer molekülleri bileşim ve yapı bakımından birbirlerinin aynı olan çok sayıda grupların kendi aralarında kovalent bağlanması ile meydana gelmişlerdir.

Polimerler doğada çok yaygın olarak bulunmalarına ve insanlar tarafından asırlardır her fırsatta kullanılmalarına karşın, yüzyıllarca onların polimerik özelliklerinin farkına varılamamıştır. Ancak, XX. yüzyıl sıralarında bu maddeleri sentezlemek ve özelliklerini incelemek için gerekli yöntemlerin bulunması ile polimerler bağımsız ayrı bir madde grubu olarak kabul edilmişlerdir.

Polimer kimyası, çok büyük bir gelişme göstererek XX. yüzyılda gelişen ve günlük yaşamda bir çok uygulama alanına sahip bir bilim alanına dönüşmüştür. Günümüzde insanlar barınma, beslenme, ulaşım, giyinme, hatta eğlence faaliyetlerinde bile polimerik ürünler kullanmaktadır. Gıda maddelerinin taşınması, depolanması ve pazarlanmasında da mutlaka polimerik bir ürüne rastlanmaktadır [1].

Polimerik kompozitler ise son yıllarda önemi artan başka bir malzeme grubudur ve istenilen amaca yönelik olarak farklı maddelerin belirli düzeyde bir araya getirilmesiyle üretilirler. Kompozit oluşturmadaki ana hedef, farklı maddelerin istenilen özelliklerini tek bir maddede toplamaktır. Polimerik kompozitler; korozyona dirençli, uzun süreli kullanımlara uygun, kolay işlenebilen, karmaşık geometrilerde biçimlendirilebilen, hafif malzemeler olduğundan çok geniş kullanım alanına sahiptir. Polimerlerden elde edilen kompozitler; uzay, havacılık, askeri vb. alanlarda çelik, titanyum gibi metallarin yerine; otomobillerin motor kaputu, tampon gibi parçalarında; ağırlığı azaltma ve titreşimlere dayanma özelliği sayesinde tenis raketleri ve hokey sopaları gibi spor aletlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır [2].

1. POLİMERLERİN YAPISI

1.1. Kimyasal Yapı

Polimerler, monomer olarak bilinen küçük ve basit moleküllerin birbiri ile kimyasal olarak bağlanmasıyla oluşan büyük ve dev moleküllü maddelerdir (Şekil 1.1). Monomer birimlerden başlayarak dev polimer moleküllerinin meydana gelmesini sağlayan tepkimelerin hepsine polimerleşme tepkimesi yada sadece polimerleşme denir [1].



Şekil 1.1. Monomerlerin polimerizasyon ile bağlanarak moleküller oluşturması [3]

Ana zincirini oluşturan atomlara yalnız yan grupların bağlı olduğu polimerler doğrusal polimer olarak adlandırılır. Doğrusal polimerlerin ana zincirleri, kovalent bağlarla başka zincirlere de bağlı değillerdir (Şekil 1.2). Bu polimerler gerekli çözücülerde çözünebilirler ve eritilerek tekrardan şekillendirilebilirler. Bazı polimerlerin ana zincirlerine, kendi kimyasal yapısıyla özdeş olan ve dal şeklinde başka zincirler kovalent bağlarla bağlanmıştır. Bu polimerler doğrusal polimerlerdir. Yan dalların boyları birbirinden farklı olabilir ve bu yan dalların üzerlerinde başka dallarda olabilir. Ayrıca yan gruplar, yan dal olamazlar. Dallanmış polimerlerin özellikleri, doğrusal polimerlerin özelliklerine benzemektedirler. Örneğin; dallanmış polimerler, doğrusal polimerleri çözen çözücülerde çözünebilirler. Fakat, çözeltilerinin viskozitesi ve ışık saçma özellikleri doğrusal polimerlerden farklıdır. Ayrıca, yan dallarının engellenmesinden dolayı kristallenme eğilimlerinin zayıflığı açısından da doğrusal polimerlerden farklıdırlar.



Şekil 1.2. Polimer zincir biçimleri. Ağ-yapılı polimerler erimezler ve çözünmezler [3]

Bazı polimerlerin ana zincirleri birbirlerinden farklı uzunluğa sahip zincir parçalarıyla kovalent bağlarla bağlıdırlar. Bunlar çapraz bağlı polimerler olarak adlandırılır. Çapraz bağın sık olmasından dolayı ağ-yapılı polimer yapısına neden olmaktadır (Şekil 1.2). Ağ-yapılı polimerlerde tüm zincirler birbirlerine kovalent bağlarla bağlı olduğu için sistem tek molekül olarak düşünülebilir. Çapraz bağlı polimerler çözünmezler, fakat uygun çözücülerde belli oranda şişebilirler. Şişme miktarı çapraz bağ oranıyla ilişkilidir. Çapraz bağ oranı yükseldikçe polimerin çözücüdeki şişme derecesi azalır ve yoğun çapraz bağlanma durumunda polimer çözücülerden etkilenmez [3].

1.2. Fiziksel Yapı

Polimer molekülleri küçük moleküllerde gözlenebilecek, tam uzamış, tam büzülmüş ve rastgele konformasyonlarda veya cis-, trans-izomerliği, yapı izomerliği, zincir şekli izomerliği, taktisite gibi konfigürasyonlarda bulunabilirler. Konformasyon, bir molekülün bağ kırılması olmadan tek bağlar etrafından dönmeyle alabileceği geometrilerin hepsini kapsar [3].

2. POLİMERLERİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ

2.1. Polimerlerin Isıl Özellikleri

Polimer zincirleri, kendi örgüleri içerisinde düzenli yer edinerek kristal alanlar oluşturulabilmektedir. Normalde, polimerlerden son ürünler yapılırken uygulanan işlemler sırasında da belli düzeyde kristalleşme gözlenebilir. Ancak bu düzeyde polimer zincirlerinin düzen içerisinde paketlenerek tam kristal bir yapı vermesi beklenemez. Bu nedenle, çeşitli amaçlar için kullanılan endüstriyel polimerlerin çoğu tamamen amorftur ya da amorf ve kristal bölgeleri örgülerinde bulundururlar (yarı-kristal). Polimerlerin ısı karşısındaki davranışı kristal, yarı-kristal ya da amorf olmasıyla yakından ilişkilidir. Amorf polimerler yeterince düşük sıcaklıklarda sert ve kırılgandırlar (cam gibi). Bu polimerler ısıtıldığında camsı geçiş sıcaklığı (T_g) denilen bir sıcaklıkta yumuşayarak kauçuk özellikleri gösterirler [3].

Polimerler ısıtıldıklarında, fiziksel yada kimyasal değişiklere uğrarlar. Katı haldeki termopolastik polimerler ısıtıldıklarında önce yumuşarlar sonra erirler. Termoset polimerler yumaşamadan ısısal olarak bozunurlar. Termoplastik polimer eriyikleri daha yüksek sıcaklıklara kadar ısıtıldıklarında buharlaşması için gereken enerjinin bağ kırılma enerjilerinden büyük olduğu için buharlaşmazlar ama yan gruplar veya ana zincirlerinde kimyasal kopmalar meydana gelir. Bunun sonucu olarak polimerlerde renk değişimi, uçucu ürünlerin oluşması, çift bağ oluşumu, çapraz bağ oluşumu gibi çeşitli değişmeler meydana gelir. Isı ile polimerlerde oluşan farklılıkların hepsi ısısal bozunma tepkimesi olarak adlandırılır [1].

3. POLİMERİN DİELEKTRİK ÖZELLİKLERİ

3.1. Giriş

Günlük hayatta çok önemli olan polimerler değişik özellikler göstermektedirler. Bazı polimerlerin elektriksel özellikleriyle önemli yarar sağlarlar. Bu polimer çeşitleri, elektriksel yalıtkan, dielektrik kapasitörü ya da mikrodalga aygıtlarının parçalarında kullanılmaktadırlar. Polimerlerin dielektrik özellikleriyle ilgili çalışmalar 1958 yılında başlamıştır. Bu özelliklerinin incelenmesi ile ilgili yapılan çalışmalarda genellikle, dielektrik sabiti, dielektrik kayıp gibi değerlerin frekansa ve sıcaklığa bağlı değişimleri incelenmiştir [5].

3.2. Dielektrik Malzemeler

Yapısında serbest yük bulundurmayan tüm gaz, sıvı ve katı maddeler dielektrik maddelerdir. Elektronlar ve atomlar bir dış alan etkisinde yer değiştirmektedirler. Böylece elektrik yük merkezleri kayar. Sonrasında da kutuplanabilirler. Elektriksel dipoller meydana gelir ve buda malzemenin yüzeyinde elektriksel yük birikmesine neden olur. Bu sebeple kondanstör üretiminde kullanılmaktadırlar. Dielektrikler yük transferini engellerler. Bu nedenle yalıtkan olarak görev yapabilirler.

3.3. Dielektrik Sabiti

Bir dış elektrik alanın dielektrik maddeler üzerindeki etkilerini belirleyen kavramlardan biriside dielektrik sabitidir. Bir malzemenin elektriksel açıdan yalıtkanlığını veren tanım dielektrik sabiti (ε) olarak bilinir. Bir kondansatörün boşluktaki alanının, dielektrik ortamdaki alanına oranı kondansatörün dielektrik sabitini vermektedir [7].

3.4. Kutuplanabilirlik (Polarizasyon)

Polarizasyon, elektriksel olarak yalıtkan malzemelerin özelliğidir. Ayrıca polarizasyon yalıtkan olan bu malzemelerin yapısından kaynaklanmaktadır. Eğer bir

polimer elektrik alanın etkisinde ise, o polimer belirli derecede polarize olabilmektedir.

Polarizasyon derecesi ε (dielektrik sabiti) ile gösterilmektedir. Polarizasyon derecesi, malzemede oluşan ve dış elektrik alanın etkisi ile yönlenen dipollerin yoğunluğuna ve büyüklüğüne bağlıdır [5].

Dielektrikler, polar ve apolar olmak üzere ikiye ayrılırlar. İkisindede kutuplanma mekanizmaları birbirinden farklıdır. Elektrik alanda bulunan maddenin moleküllerinin elektrik dipol momentlerinin elektrik alanla aynı doğrultuda yönelmesi kutuplanabilme kavramıyla verilmektedir.

Moleküllerinin ısısal olarak uyarılması sebebiyle rastgele dağılmış olan pozitif ve negatif yük merkezlerinin doğal olarak çakışık olmadığı asimetrik bir durumun sonucu olarak, üzerinde bir dış alanın olmaması durumunda bile bir dipol momente sahip olan maddeler polar dielektrik maddelerdir. Polar dielektrikler bir elektrik alan içerisine konulduğunda dielektrik içindeki rastgele yönelmiş dipol momentler yönelimlerini dış elektrik alanla aynı yönde yapmaya çalışırlar ve bu durumun sonucu olarak net bir kutuplanma meydana gelir. Yani, bir polar dielektrik madde bir dış elektrik alan içerine konulduğu zamani bu polar dielektrik maddenin moleküllerinde yüklerin yer değiştirmesiyle birlikte, ayrıca dielektrik maddenin kutuplanmasına katkı sağlayan dipol momentin yönlenmesinden kaynaklanan ek bir kutuplanma mekanizması meydana gelmektedir. HCI, H₂O gibi maddeler polar dielektriklere örnektir.

Bir dış elektirik alan olmadığı durumda negatif ve pozitif yük merkezleri hemen hemen çakışık olan bir elektrik maddede doğal bir dipol momentten behsedilemez ve bu tür dielektriklere apolar dielektrikler denilmektedir. Soygazlar apolar dielektriklere iyi bir örnektir. Apolar dielektrikler bir dış alan etkisi altına konulduğu zaman alanın uyguladığı kuvvet etkisi ile pozitif ve negatif yük merkezleri bir miktar birbirinden ayrılır ve bu ayrılma bir dipol moment oluşmasına neden olur. Kutuplanma, uygulanan dış alanın etkisi devam ettikçe devam etmektedir. Yani dış alan kaldırılırsa artık kutuplanmada gözlenmeyecektir.

3.5. Dielektrik Kayıp

Dielektrik malzemeler elektriksel olarak yalıtkan malzemelerdir ve genellikle elektrik devrelerinde yalıtım amaçlı kullanılmaktadırlar. Uygulanan gerilim miktarına bağlı olarak, ideal olmayan bir dielektrik malzemeden akım geçebilmektedir. Buna kaçak akım da denilmektedir. Bu durumda, dielektrik malzeme üzerinde bir güç kaybı veya eneji kaybı meydana gelmektedir. Bu enerji kaybı ısı şeklinde ortaya çıkmaktadır. Bu kayıp dielektrik kayıp olarak adlandırılmaktadır [6].

Dielektrik kaybın meydana gelişi, bir elektrik devresinde omik bir direncin varlığı ile göstreilebilir. İdeal bir dilektrik malzemede böyle bir direnç olmayacağından dolayı kayıp gözlenmez. İdeal olmayan ve bu nedenle omik dirence sahip olan bir dielektrik malzeme için söz konusu elektriksel devre, bir kondansatöre seri veya paralel bağlı direnç ile gösterilmektedir (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Elektriksel devreler

İdeal bir kondansatörde akım (I) ile gerilim (V) arasında 90° farz farkı vardır (Şekil 3.2a). Ancak, ideal olmayan bir kondansatörde yani omik dirence sahip bir dilektrik malzemenin kullanıldığı kondansatörde akım ile gerilim arasındaki faz farkı 90°' den azdır. Faz açısındaki bu fark (δ), kayıp açı olarak adlandırılır (Şekil 3.2b). Bu açının tanjant'ı (tan δ) ise, dielektrik kayıp faktörü şekilinde tanımlanır. C kapasitesine sahip bir dielektirik malzemeye V gerilimi uygulandığında vektör diyagramı Şekil 3.2' teki gibi olmaktadır.



Şekil 3.2. Vektör diyagramı

Dielektrik kayıp faktörü, bir dielektrik malzemenin uygulanan gerilim altında nasıl bir performans sergileyceği hakkında bilgi verir. Kayıp faktörünün gerilim veya akım ile artıp artmadığı, özellikle ısı olarak açığa çıkacak enerji miktarı ile yakından ilgilidir. Çünkü kayıptaki artışa bağlı olarak dielektrik malzemenin fazla ısınması durumunda, bir soğutma sistemine ihtiyaç duyulabilir [6].

Örneğin paralel devreye (Şekil 3.2b) bir sinüzoidal gerilim (V=V₀sinwt=V₀e^{iwt}) uygularsak, kondansatörde biriken yük Q=VC olur. Bu durumda direnç ile kondansatör üzerinden geçen akımlar sırasıyla I_R=V/R ve I_C= $\frac{dQ}{dt}$ =iwC_PV ifadeleriyle verilmektedir. Aslında direnç üzerinden geçen akım kaçak akım, yani dielektrik malzemeden geçen akımdır. Bu durumda kondansatörden geçen akım (I_C) ile malzemeden geçen akım (I_R) arasında faz farkı olacaktır (Şekil 3.2b). Faz kayması, genellikle δ açısı ile gösterilir. Buradan tanδ=D= $\frac{I_R}{I_C} = \frac{1}{wRC_P}$ elde edilmektedir. Bu son ifade dissipasyon faktörü yada kayıp tanjant olarak adlandırılır. Ancak en genel ifade biçimi dielektrik kayıp faktörüdür.

Dielektrik kayıp faktörü, bir dielektrik malzemenin uygulanan gerilim altında nasıl bir performans sergileyeceği hakkında bilgiler vermektedir. Kayıp faktörünün gerilim veya akım ile artıp artmadığı, özellikle ısı olarak açığa çıkacak (veya kaybolan) enerji miktarı ile yakından ilgilidir. Çünkü kayıptaki artışa bağlı olarak dielektrik malzemenin fazla ısınması durumunda, bir soğutma sistemine ihtiyaç duyulabilmektedir. Aksi takdirde dielektrik malzemede delinmeler bile olabilir. Bu da onların kullanım alanlarını sınırlayabilir [6].

Dielektrik kayıp dört tür kaybın toplamında oluşabilmektedir;

1) İletim kaybı : Kaçak akımlardan kaynaklanmaktadır. İyonik ve/veya elektronik iletimin neden olduğu kayıplardır.

2) Polarizasyon (kutuplanma) kaybı : Dipol moleküllere sahip olan bir dielektrik malzemede, uygulanan elektrik alan etkisinde bu dipol moleküllerin yönelmesinden veya kaymasından (polarizasyon akımı) kaynaklananan kayıplardır.

3) Histerezis kaybı : Burada, birbirine temas eden birden fazla dielektrik malzeme söz konusudur. Bir elektrik alanda bu dielektriklerin ara kesit yüzeylerinde yük dengesi kurulana kadar yük hareketlerinden ortaya çıkan kayıplardır.

4) İyonlaşma kaybı : Uygulanan gerilim, belli bir değerin üzerine çıktığında, dielektrik malzeme içerisindeki olası gazların ve/veya hava boşluklarının iyonizasyonundan kaynaklanan kayıplardır. Burada korona kaybı veya deşarj kaybıda söz konusudur.

3.6. Kompleks Dielektrik Sabiti

Bir maddenin boşluğa göre dielektrik sabiti, belirli bir dış alan altında bu madde ile dolu bir kondansatörün kapasitesinin boşluk içindeki kapasitesine oranı (C/C_0) olarak tanımlanmaktadır. Kondansatörün kapasitansı dielektrik bir madde ile doldurulduğunda artacaktır [8].

Bir frekans bölgesinde kompleks dielektrik (κ^*) fonksiyonu, $\kappa^* = \kappa' \cdot i\kappa'' = C/C_0$ ifade edilir. Burada i= $\sqrt{-1}$ dir. κ' ve κ'' ise sırasıyla, kompleks dielektrik sabitinin reel ve imajiner kısımları olup, yine sırasıyla dış elektrik alan etkisinde depolanan ve kaybolan enerji ile ilişkilidir.

Şekil 3.2b ile verilen paralel devreyi ele alalım. Devreden geçen toplam I akımı Denklem 3.1'de;

$$I = I_R + I_C = \left(\frac{1}{R} + iwC_P\right) V \text{ ile verilir.}$$
(3.1)

Denklem (3.1)'de, G=1/R dielektrik iletkenlik ve $C_P = C_0 \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = C_0 \kappa'$ yerlerine yazılırsa, Denklem 3.2'de;

$$I = (G + iwC_0 \kappa') V \text{ bulunur.}$$
(3.2)

Kompleks permitivite ε^* , Denklem 3.3'de, $\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$ ile verilir. (3.3)

Ayrıca $\kappa = \frac{\varepsilon^*}{\varepsilon_0} = \kappa' - i\kappa''$ olduğuna göre, toplam I akımını veren Denklem 3.4'ü

$$I = (iw\epsilon' + w\epsilon'') \frac{C_0}{\varepsilon_0} V = iww_0 \kappa V = iww_0 V (\kappa' - i\kappa'') = (w\kappa'' + iw\kappa')C_0 V$$
(3.4)

şeklinde yazabiliriz.

Denklem 3.2 yeniden düzenlenirse, Denklem 3.5

$$I = \left(\frac{G}{C_0} + iw\kappa'\right) C_0 V \text{ elde edilir.}$$
(3.5)

Denklem 3.4 ve 3.5 karşılaştırılırsa, Denklem 3.6 w $\kappa'' = G/C_0$ elde edilir. (3.6)

 $C_0 = \frac{A}{d} \varepsilon_0$ ifadesi Denklem 3.6'da yazılırsa, kompleks dilektirk sabitinin imajiner kısmı κ", κ"= $\frac{dG}{Aw \varepsilon_0}$ şeklinde ifade edilir. Burada A elektrot alanı ve d dielektrik malzemenin kalınlığıdır.

Kompleks dielektrik sabitinin vektör diyagramı Şekil 3.3' de verilmiştir.



Şekil 3.3. Kompleks dielektrik sabitinin vektör diyagramı

 $\tan \delta = \frac{\kappa}{\kappa'} \text{ ve } \tan \delta = \frac{1}{\text{wRC}_{\text{P}}} \text{ if a delerinden yararlanarak reel ve imajiner kısımlar arasında,}$ $\kappa' = \kappa'' \frac{\text{wC}_{\text{P}}}{\text{G}} \text{ şeklinde bir eşitlik yazılabilir.}$ Burada $\kappa'' = \frac{\epsilon''}{\epsilon_0}$ olduğuna göre, kompleks dielektrik sabitinin reel kısmı ise $\kappa' = \frac{dC_P}{A\epsilon_0}$ şeklinde elde edilir.

3.7. Dielektrik İletkenlik

Şekil 3.2b' deki paralel devre için elde ettiğimiz Denklem 3.4 ifadesindeki I akımı yerine J akım yoğunluğu ve V yerine Ed yazılırsa Denklem 3.8;

$$JA = (iw\varepsilon' + w\varepsilon'') \frac{C_0}{\varepsilon_0} Ed \text{ elde edilir.}$$
(3.8)

Denklem 3.4' de C₀ yerine $C_0 = \frac{A}{d} \varepsilon_0$ yazılırsa Denklem 3.9,

 $J=(iw\epsilon'+w\epsilon'')E$ elde edilir.

J= $\sigma^* E$ ve burada kompleks iletkenlik $\sigma^* = \sigma' + i\sigma''$ şeklinde tanımlanmaktadır. $\sigma' = \sigma_{etkin}$ dir. Buna göre, J= $\sigma^* E$ ve J=(iwɛ'+wɛ'')E eşitliklerinden iletkenlik için $\sigma' = \sigma_{etkin} = w\varepsilon''$ ifadesi elde edilir. (3.10)

(3.9)

Denklem 3.10 bize dielektriğin iletkenliğinin ifadesini vermektedir.

$$\tan \delta = D = \frac{\kappa}{\kappa} = \frac{\varepsilon}{\varepsilon}$$
 formulü bize dielektrik kayıp faktörünü vermektedir. (3.11)

Denklem 3.11'den,
$$\varepsilon'' = D\varepsilon'$$
 denklemini elde ettik. (3.12)

Denklem 3.12'de dielektrik sabitinin reel kısmını yerine koyarsak;

$$\varepsilon'' = D \frac{dC_P}{A\varepsilon_0}$$
 denklemini elde ederiz. (3.13)

Denklem 3.13'ü Denklem 3.10'da yerine yazarsak dielektrik iletkenliğinin kayıp faktörü cinsinden yazımını yani Denklem 3.14'ü elde ederiz [8].

$$\sigma = \frac{wC_{P}dD}{A}$$
(3.14)

4. İLETKEN POLİMERLER

4.1. Giriş

Genel olarak elektriksel yalıtkan karakteristiğe sahip polimerler ve türevlerinin elektriksel iletkenliğini artırmaya yönelik çalışmalarda elde edilen başarılar ve özelliklede yüksek iletkenlik sergileyen polimerlerin sentezinden sonra iletken polimerlere ilgi son derece yüksek düzeyde artmıştır. Bunun sonucunda elektronik, otomotiv ve sağlık gibi çok geniş ve farklı sektörlerde uygulama alanları bulmuştur [3].

İletken polimer kavramı, kendi örgüsü içerisindeki elektronlarla (elektronik) yeterli düzeyde elektriksel iletkenliği sağlayan polimerler için kullanılır.

Polimerlerin elektriksel iletkenlik gösterebilmesi için, polimer örgüsünde, elektronların zincir boyunca taşınmasını sağlayan uygun yerlerin bulunması gerekmektedir. Bu koşulu ana zincirinde konjuge çift bağlar bulunan polimerler sağlamaktadır (Şekil 4.1).



Şekil 4.1. Konjuge çift bağ

Sıcaklığın iletken polimerlerin ve metallerin iletkenlikleri üzerine etkisi Şekil 4.2' de gösterilmiştir. Konjugasyon yüksek seviyede iletkenlik için tek başına yeterli değildir. Konjuge çift bağlı polimerlerin iletkenliği dop işlemiyle artırılmaktadır. Dop işlemiyle polimer yapısına iletkenliği sağlayacak olan elektronlar alınarak veya elektronlar verilerek polimer örgüsünde artı yüklü boşluklar ya da elektron fazlalığı oluşturulur [3].



Şekil 4.2. Sıcaklığın, iletken polimerlerin ve metallerin iletkenlikleri üzerine etkisi [3]

4.2. İletkenlik Mekanizması

- Bant kuramı;

Bu bölümde, elektronik iletkenliğin açıklanması için band kuramı incelenecektir.

Birer elektronu bulunan benzer iki atomun biraraya gelerek oluşturduğu iki atomlu bir bileşiğin (H₂), bağ yapmadan önceki ve bağ yaptıktan sonraki elektron enerji düzeyleri Şekil 4.3'te görülmektedir.



Şekil 4.3. Moleküllerin boyutuna göre enerji düzeyleri[3]

Bağ bandı oluşumunda iki yeni enerji seviyesi oluşur. Bu seviyeler, iki elektronlu olan bağ enerji seviyesi (bağ orbitali) ve boş olan antibağ enerji seviyesidir (antibağ orbitali). Bağ enerji seviyesindeki elektronlar, 1sı veya 1şık etkisiyle gerekli enerjiyi alarak daha yüksek enerjili antibağ enerji seviyesine çıkabilirler.

Polimerlerde molekülün büyüklüğü arttıkça bağ orbitallerinin sayısı artmakta ve orbital enerji seviyeleri arasındaki fark azalmaktadır. Birbirinden net olarak ayrılmış enerji seviyeleri yerine sürekli görünümdeki bir enerji bandı oluşur. Bu band, bağ bandı yada valans bandı olarak adlandırılır. Bağ bandındaki elektronlar band içerisinde kolaylıkla hareket edebilirler.

Antibağ orbitalleri enerji bandı oluşturabilmektedir. Bu enerji bandı iletkenlik bandıdır. Yüksel mol kütleli polimerlerde yüzlerce, binlerce atom bulunacağından dolayı molekül orbitallerinin sayısı oldukça fazladır.

Bağ bandı ve iletkenlik bandı arasındaki mesafeye band eşiği yada band aralığı denilmektedir. Bu mesafenin aşılması için gereken enerji band eşik enerjisi olarak bilinir. Şekil 4.4'te maddelerin yalıtkan, yarı iletken ve iletken şeklinde elektriksel iletkenlikleri açısından gruplandırılmasındaki band eşik enerjisinin büyüklüğünün önemi gösterilmiştir [3].

- Yalıtkanlar;

Yalıtkanlarda değerlik bandı dolu, iletme bandı boştur ve birbirinden belli büyüklükte enerji aralığı ile ayrılmıştır. Yapıda yer alan çiftleşmemiş elektronlar değerlik bandının en üst seviyesinden iletme bandının en düşük seviyesine ancak yeterli enerji sağlandığında atlayarak geçebilirler. İşte yalıtkan materyallerde, bu band aralıkları elektronların sıçramasını engelleyecek büyüklüktedir. Bu nedenle yalıtkanların iletkenlikleri çok düşüktür [9].

- Yarı iletkenler;

Yarı iletkenlerde ise, yalıtkanlardakine benzer şekilde değerlik bandı dolu, iletme bandı boştur. Değerlik bandı ile iletme bandı arasındaki enerji aralığı ısıtmayla verilecek enerji ile aşılabilecek kadar küçüktür. Bu yolla iletme bandına geçen elektronların bıraktıkları boşluklar, bu bantta kalan elektronların bir elektrik alanı etkisinde hareket edebilmelerine olanak sağlamaktadır [9].



Şekil 4.4. Yalıtkan, yarı iletken ve iletken maddeler için band aralığı [3]

Bir polimere elektron verilmesine yada bir polimerden elektron uzaklaştırılmasına doplama yada dop etme denir. Dop işlemiyle yük taşıyıcılarının sayısı artırılır. Eğer polimere elektron verilmiş ise, bu elektron band eşiğinde yeni bir enerji seviyesine yerleşebilir ve band eşik enerjisini düşürür [3].

- İletkenler (Metaller);

Birçok metal atomu tek elektronludur. Komşusu olan başka metal atomuyla da kovalanet bağı mümkün değildir. Bundan dolayı Şekil 4.3' de olduğu gibi metallerin bağ bandı hemen hemen dolu, iletkenlik bandı ise boştur. Elektronun hareketini engelleyen band eşiği de mümkün değildir. Metal elektronları, valans bandın düşük enerji seviyeli orbitallerinde yüksek olasılıkla bulunurlar ve aynı band içerisinde veya aynı band ile örtüşmüş iletkenlik bandında geçebilecekleri daha üst enerji seviyeli boş yerler her zaman vardır. Elektron iletimini kısmen dolu valans ya da iletkenlik bandı üzerinden veya band eşiği geçişiyle kolayca sağlarlar.

Sodyum atomlarının 3s yörüngesi tek elektronludur. Valans bandı boştur. Metalik sodyumda molekül orbitali söz konusu olmadığı için, 3s yörüngesindeki tek elektron, aynı valans band içindeki daha yüksek enerjili boş yerlere kolayca hareket ederek elektrik iletimini sağlar [3].

Metalik iletkenler değerlik bandında, elektronlardan daha fazla enerji seviyelerine sahiptirler. Yarı iletkenler ve yalıtkanlar ise, enerji seviyeleri kadar elektron içermektedirler. Bu durum, metalleri yalıtkanlar ve yarı iletkenlerde ayıran önemli bir özelliktir [9].

- Polaron, bipolaron oluşumları;

Polimerlerde elektrik yüklerinin iletimi, kesin bir açıklamaya kavuşamamıştır. İletkenliğin polaron ve bipolaron yapılar sayesinde oluştuğu düşünülmektedir.

İletken polimerler sahip olduğu uzun ve çift olarak bağlanmış konjuge olan zincirlerden dolayı iletkendirler. Doymamış hidrokarbonlar sp³ hibritine sahip tetragonal bir yapıdadırlar. Karbonun tüm elektronları dört hibrit orbitaline yerleşmiştir. C–C tek bağında elektronları uyaran enerji seviyesi 7-10 eV aralığındadır. Bu sebeple bu bileşikler yalıtkandırlar. sp² ve sp hibriti içeren çift ve üçlü bağlı bileşiklerde hibrit orbitallerin yanında elektron içeren p orbitalleri de vardır. Bu ortiballerin çakışmasıyla π bağı meydana gelir. Bu bağ sayesinde ise metalik iletkenlik meydana gelir.

Üst seviyede bir iletkenlik için sadece konjugasyon yetmez. Konjüge çift bağlı polimerlerde iletkenlik yükseltmek için doplama yapılır. Elektrokimyasal indirgenme sonucu çiftleşmemiş elektron oluşma ihtimali vardır. Bu elektronlar oluştuğunda, iletme bandında en düşük enerji seviyelerine yerleşirler. Bu yerleşme aşamasında ise akım taşıyıcı görevini üstlenirler. Bunun tersi olarak yükseltgenmede, değerlik bandının en dış seviyesindeki elektronlar uzaklaşarak pozitif yükler oluştururlar. Geriye çiftleşmemiş elektronlar kalır. Bu kalan elektronlar da burada akım taşıyıcı görevini üstlenirler [9].

Poliasetilene katkılama yapılarak elektron eklediğimizi varsayalım. Eklenen bu elektron iletme bandına geçemezken band boşluğuna geçebilir. Band boşluğundaki elektron ise elektronik seviyeye geçiş sağlar. Burada bir indirgenme ürünü oluşur. Bu ürün radikal anyondur. Boşluk içindeki enerji seviyesi π bağının iki elektronu ile veya indirgenme ile eklenen bir elektron ile doldurulmuştur. Böyle oluşan yapı "polaron" olarak adlandırılır. Eğer aynı yere ikinci elektron eklenirse yapı dianyon olabilir. Yapı bu şekilde ise "bipolaron" olarak adlandırılır (Şekil 4.5).



Şekil 4.5. Poliasetilen örneğinin indirgenmesi ile oluşan polaron, bipolaron ve soliton çifti yapılarının gösterimi [9]

- Sıçrama (Hopping);

Polimerlerde tam elektriksel iletkenlik olması için zincirler arasında iletim olmalıdır. Farklı zincirlerdeki elektron transferi sıçrama olayıyla açıklanır. Bir nötral solitonun kendisinin bulunduğu polimer zincirine yakın bir zincirdeki yüklü solitonla etkileşir ve solitonun elektronu, etkileştiği zincirdeki kusurlu yere atlar (Şekil 4.6) [3].



Şekil 4.6. Polimer zincirleri arasındeki yük transferi. [3]

4.3. İletken Polimerlerin Uygulama Alanları

İletken polimerler elektronikte diyotlar, kapasitörler, alan etkili transistörler ve baskı devrelerinin üretiminde kullanılmalarının yanısıra şarj edilebilir bataryalarda elektrot olarakta kullanılabilmektedir (Şekil 4.7). İletken poliheterosiklikler, elektrokromik monitörler için uygun birer adaydır. Ayrıca polianilin 4MB' lık baryum ferrit disketin anti statik kaplanması için Hitachi Maxell tarafından kullanılmıştır.



Şekil 4.7. İletken polimer hibrid alüminyum elektrolit kondansatör

Poliasetilen, polipirol ve polianilin, yığın iletkenlik ve fotoiletkenlikleri sayesinde şarj edilebilir bataryalarda, sensörlerde, yapay erişim düzeneklerinde ve fotodedektörlerde kullanılmaktadır. Ayrıca elektrokromik görüntü cihazları, metallerin korozyondan korunması, kaynak materyalleri, protein ya da gaz ayırma için polianilin ve polipirol gibi bazı konjuge polimerlerin potansiyel uygulamaları geliştirilmektedir. Bu alanda heyecan verici diğer gelişmeler doğrusal olmayan optik cihazlarda (NLO) iletken polimer kullanımı, plastik transistörler, ışık yayan diyotlar (LED) ve polimerik lazer sistemlerdir. Şekil 4.8' de poliasetilen ile yapılmış bir led gösterilmektedir.



Şekil 4.8. Poliasetilen ile yapılmış LED

İletken polimerler antenlerde, sağlık alanı cihazlarında, askeri alanda da kullanılmaktadır. İletken polimerler dop etme işleminde şişebilirler. Farklı iyonlar polimerlerin yapısına katılabilir. Böylece iskeletlerinde yapısal değişiklikler olabilir. Buda hacimlerinin %30 civarlarına kadar artmasına sebep olabilir. Bu elektromekaniksel özellikler polimer yapılı kasların oluşturulmasına olanak tanır. Polipirolden yapay kas oluşturulmuştur. Şekil 4.9' da bir iletken polimer uygulaması olarak lityum-iyon piller gösterilmiştir.



Şekil 4.9. Lityum-iyon piller

Polianilin, polipirol, politiyofen ve türevleri spektroskopik cihazlarda elektromanyetik girişimi perdeleme etkisini önleme amacıyla kullanılmaktadır. Polianilinin, IBM şirketi tarafından yük dağıtıcı olarak kullanılmıştır. Şirketin amacı yüksek çözünürlükte yazı yazmayı sağlamaktır. Bunun için elektron demeti litografi metodunu kullanmışlardır [10].



5. POLİİNDOLÜN GENEL YAPISI VE GENEL ÖZELLİKLERİ

5.1. Giriş

Poliindol(PIN), çeşitli elektrolitler içinde doğrudan yükseltgenme ile elde edilebilen elektroaktif bir polimerdir. Poliindolü kimyasal ve elektrokimyasal yollarla sentezlemek mümkündür. Anyon miktarına bağlı olarak elektriksel iletkenliği $10^{-3} - 10^{-1}$ Scm⁻¹ aralığında değişmektedir. Şekil 5.1' de kimyasal yapısı gösterilmiştir.



Şekil 5.1. Poliindolün kimyasal yapısı [11]

İndolün elektrokimyasal polimerleşmesi ilk defa Garnier ve çalışma arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Daha sonra indol ile ilgili çalışmalar devam etmiştir. PIN'ün, iyi ısıl kararlılığı, yüksek redoks aktivitesi ve kimyasal kararlılığı gibi birçok önemli özelliği vardır. Şekil 5.2 poliindolün polimerleşme mekanizmasıdır.

Yapılan çalışmalara göre poliindolün yapısı polipirol ve polianiline benzemekle beraber, onunla ilgili daha az çalışma yapılmıştır. Poliindolün ısıl kararlılığının, polianilin ve polipirole göre daha iyi olduğu bilinmektedir [12].



Şekil 5.2. Poliindolün 2. ve 3. karbon atomları üzerinden polimerleşme mekanizması [11]

5.2. Poliindolün Uygulama Alanları

Poliindol diyotlar, sensörler, süperkapasitörler gibi birçok teknolojide kullanılmaktadır. Ayrıca birçok optoelektronik ve fotoelektrik cihazlarda floresans özelliği nedeniyle kullanılmaktadır. Polimer zincirindeki düzensiz yapısından dolayı düşük elektriksel iletkenlik ve elektroaktifliğe sahiptir. Ayrıca işlenebilirliği diğer konjuge polimerlerden daha düşüktür.



Şekil 5.3.Poliindolün enerji ve sensör uygulamaları

Son yıllarda yapılan çalışmalarda poliindol ve metaloksitler den polimer matris kopmozitler elde edilmiş ve bunlar sensörler, süperkapasitörler, güneş pilleri, lityumiyon bataryaları gibi uygulamalarda kullanılmışlardır. Çeşitli poliindol-metaloksit çalışma örnekleri literatürde bulunmaktadır. Rajasudha ve arkadaşları lityum-iyon elektrolit bataryalar için PIN/CuO kompozitlerini kullanmışlardır. Baldwin ve arkadaşları yumuşak çeliğin korozyona karşı korunması çalışmalarında PIN' ün etkili olduğunu belirtmişlerdir.

6. POLİMER ESASLI KOMPOZİTLER

6.1. Giriş

Kompozit malzemeler, farklı karakteristik özelliklere sahip malzemelerin istenilen bir amaca ve uygulamaya yönelik olarak belli bir düzende farklı üretim metodları kullanılarak üretilen malzemelerdir. Aralarındaki fiziksel etkileşim bulunan bileşenlerin birbiri ile temas ettikleri kısımlar göz ile ayırt edilebilir. Aşağıdaki şekilde kompozit malzemelerin sınıflandırılması verilmiştir.



Şekil 6.1. Kompozitlerin sınıflandırılması [13]

Kompozitler, iki bileşenden meydana gelirler. Bunlar matris malzemesi ve takviye malzemesidir.

Matris Malzemesi: kompozit malzemelerde takviye malzemesini bir arada tutan maddeye denir. Kendisine gelen gerilimi takviye malzemesine taşır. Üretilen ürünün kullanım sıcaklığını belirler. Ürünün şeklinin bozulmasını engeller. Kompozitler, matris malzemesinin türüne göre; polimer matrisli kompozitler, seramik matrisli kompozitler ve metal matrisli kompozitler olarak ayrılırlar.

Takviye malzemesi; matris malzemesinin getirdiği gerilimi taşır. Malzemenin mekanik özelliklerinin belirlenmesinde rol alır. Takviye edici malzemenin yapısal özellikleri kompozit malzemenin mekanik özellikleri ile ilişkilidir. Bu özellikler takviye edici malzeme için yapısı, sürekli ve kesikli olması, dağılımı, yönelmesi ve kullanım miktarıdır.



Şekil 6.2. Kompozit malzeme yüzey şeması [14]

Malzemede yerine göre sağlamlık, esneklik, hafiflik, çevre şartlarına (nem,güneş ışınları gibi) dayanıklılık, darbe dayanımı, sertlik gibi günlük yaşamda kullanılan terimlerle ifade edilen özellikler yanında daha bilimsel bir dille ısısal genleşme katsayıları, yorulma, çatlama, kırılma, çekme ve eğme dayanımları ve benzeri değerlerin uygunluğu arandığı için polimer matrisli kompozitler tercih edilmektedir [14].

6.2. Polimerik Nanokompozitler

Polimer matrisler nano boyutlu malzemelerle takviye edilebilmektedirler. Bu yüzden elde edilen kompozit malzemeler nanokompozit malzeme adını alır. Dolgu parçacıkları nanometrik boyutlara sahiptir. Bu durum nanokompozitler için yüksek alan/hacim eşitliğini verir. Düşük yoğunluklar dikkate alınırsa fazlar arası etkileşim alanı genişler. Bu genişlemeden dolayı fiziksel ve mekaniksel özelliklerde artış gözlenebilmektedir.

Nanokompozitler, saf polimerlerle karşılaştırıldığında daha iyi olan özellikler ön plana çıkmaktadır. Bunların başlıcaları mekanik, termal, optik özelliklerdir. Nanokompozitler ve kompozitler birçok ortak özellik sağlarlar. Isıl denge, yanmazlık, fiziksel ve mekanik özellikler bunlardan birkaçıdır. Nanokompozitlerin kompozitlere göre bu özelliklerde daha iyi olduğu bilinmektedir.

Nanokompozitler nanoboyuttaki inorganik katkı maddelerinin ısıl kararlılığını arttırır. Eğer polimerik malzeme farklı sıcaklıklarda ve uzun zamanlı kullanılırsa boyutunu değiştirmeyebilir. Yani bu sağlanırsa ısıl olarak kararlıdır denilebilir [15].

6.3. Polimerik Nanokompozitlerin Kullanım Alanları

Günümüzde polimerlerin yaygın kullanım alanları vardır. Polimerler, kolay işlenebilen, esnek yapıya ve düşük yoğunluğa sahip malzemelerdir. Polimerik nanokompozitlerin çeşitli uygulama alanları Şekil 6.3.'te görülmektedir [15].



Şekil 6.3. Polimerik nanokompozitlerin uygulama alanları [14]

Havacılık ve askeri amaçlı kullanımı; Lif takviyeli kompozitler, hafiflikleri ve birim kütle başına yüksek yük taşıma özellikleri nedeniyle havacılık ve askeri amaçlı uygulamalarda kullanılabilmektedirler. Aramitler ve karbon liflerle takviye edilmiş polimerler; uçak kanatları, gövdeleri ve diğer bazı parçalarında kullanılmaktadır. Uçaklarda en yaygın kullanıma sahip matris polimer epoksilerdir. Karbon ve aramit takviyeli epoksit kompozitleri uçak ağırlığının %70'ine kadar çıkabilmektedir (Şekil 6.4). Ticari ve askeri helikopterlerin pervanelerinin yapımında lif takviyeli epoksit polimerler kullanılmaktadır [10].



Şekil 6.4. Uçakların yüzey malzemesindeki polimer kompozit yüzdesi [16]

Uzay uygulamaları; Lif takviyeli kompozitler uzay araçlarında hafiflikleri ve geniş sıcaklık aralığında boyutsal kararlılığını koruyabilmeleri nedeniyle kullanılmaktadırlar (Şekil 6.5) [10].



Şekil 6.5. Dış yüzeyi polimer kaplı uzay aracı [17]

Otomobil sanayi; Otomobillerde (motor kaputu, kapılarda, tampon parçalarında) hasar direnci ve güzel görüntüsü sebebiyle E-cam lifi takviyeli poliesterler veya vinilesterleren hazırlanan kompozitler kullanılmaktadır. Toyota şirketinin bu konuda bir çok çalışma yapmıştır. Kil-polimer nanokompozitlerini birleştirmişlerdir.

Ve sonuç olarak bu malzemeler saf polimerlerle kıyaslandığında daha iyi mekanik ve termal özellikler ön plana çıkmıştır. Otomobil konusunda yapılan araştırmalarda, polimerik nanokompozitler otomobillerin dış kısımlarında kullanılmaya başlanmıştır (Şekil 6.6). Dış kısımlara şasi panelini örnek verebiliriz [9].



Şekil 6.6. Birçoğu polimer kompozit olan araba parçaları [17]

Spor malzemeleri; Kompozitler spor malzemeler için mükemmel özellikler sunmakatadırlar. Ağırlık azaltırlar, titreşimlere daha dayanıklıdırlar. Bu nedenle günümüzde raketlerde, sörflerde, oltalarda, ve sopa olarak kullanılan daha bir çok spor malzemelerinde kullanılmaktadırlar (Şekil 6.7) [18].



Şekil 6.7. Polimerden üretilmiş spor malzemeleri [17]

Deniz araçları; Cam liflerle takviye edilmiş poliester kompozitler deniz araçlarında

ve özellikle tekne gövdelerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Şekil 6.8) [13].



Şekil 6.8. Hafif ve sağlam gövdeli surat tekneleri [17]

Sağlık sektörü; N-izopropil akril amid proteinler, DNA, RNA gibi biyomoleküllerin ayrılması ve saflaştırılması, çeşitli enzimlerin immobilizasyonu amacıyla kullanılmaktadır (Şekil 6.9).



Şekil 6.9. Polimer malzemeden üretilmiş şırıngalar [18]

7. MALZEME VE YÖNTEM

7.1. Malzemeler

Örnek hazırlamada kullanılan, Indol (C₈H₇N), Demir (III) klorid (FeCl₃), kloroform (CHCl₃), Merck (Almanya) firmasından, molibden-oksit (MoO₃) ve tungsten-oksit (WO₃) ise Sigma-Aldrich Chemie GmbH (USA) firmasından temin edilmiştir. Malzemelere herhangi bir işlem yapılmadan kullanılmıştır.

7.2. PIN Sentezi

Poliindolün (PIN) sentezlenmesinde yükseltgeyici/monomer mol oranı 3:1 olarak kullanıldı. Yükseltgeyici olarak kullanılan FeCl₃ (Merck) (0.048 mol) ve yükseltgeyici miktarına bağlı olarak alınan indol (Merck) (0.016 mol) ayrı ayrı 30 mL kloroform içinde magnetik karıştırıcıda 30 dk karıştırılarak çözüldü. Çözelti hacminin 100 mL olması için 40 mL daha kloroform ilave edildi. Oda sıcaklığında indol çözeltisine yükseltgeyici damla damla ilave edilerek polimerizasyon başlatıldı. Polimerizasyon işleminin tamamlanması için oda sıcaklığında karıştırma işlemine devam edildi. Polimerizasyon işlemi argon atmosferinde gerçekleştirildi. Toplam karıştım oda sıcaklığında 24 saat boyunca karıştırıcıda karıştırıldı. Elde edilen çökelekler süzüldü önce 100 mL kloroform sonrada 100 mL sıcak deiyonize su ile yıkandı. 70 °C' de 48 saat vakum etüvünde kurutularak kahverengi renkte poliindol (PIN) elde edildi.

7.3. PIN/WO3 ve PIN/MoO3 Kompozitlerinin Sentezi

Katkılama işleminde Tungsten (VI) oksit (Aldrich) nanopartikülü (partikül boyutu: 100nm) kullanıldı. Yukarıda belirtilen mol oranlarında ve belirtilen sürede kloroformda çözülen indol çözeltilerine (3:1), 40 mL kloroform içinde ultrasonik banyoda 30 dakika karıştırılan WO₃ (2 mmol) ilave edildi. Monomer-nanopartikül karışımı yükseltgeyici eklenmeden önce 15 dakika karıştırıldı. Oluşturulan karışım oda koşullarında karıştırıldıktan sonra kloroform içinde çözülen FeCl₃ damla damla ilave edilerek polimerizasyon işlemi başlatıldı. Polimerizasyon

argon atmosferinde, oda sıcalığında 24 saat karıştırma süresince yapıldı. Oluşturulan kompozitlere yukarıda belirtildiği gibi yıkama, süzme ve kurutma işlemi uygulandı. Kahverengi renkte PIN/WO₃ kompozitleri elde edildi. Aynı işlemler 2 mmol PIN/MoO₃ kompoziti için tekrarlanmıştır.

7.4 Ölçümler

7.4.1. Fourier çevrimli infrared spektroskopisi (FT-IR)

Örneklerin FT-IR spektrumları Agilent Technologies, USA, model Cary 630 spektrometre ile 400-4000 cm⁻¹ aralığında ölçüldü. Ölçümlerde, örnekler potasyum bromür (KBr) ile karıştırılıp 13 mm çaplı dairesel pelet haline getirildi.

7.4.2. UV görünür bölge spektroskopisi (UV-vis)

UV spektrumları 200-700 nm arasında (PG Instruments Ltd., UK, mode T70 + UVvis spektrometre) kloroform çözeltisinde alındı (Şekil 7.1).



Şekil 7.1. Instruments Ltd., UK, mode T70 + UV-vis spektrometre

7.4.3. Floresans (FL) spektroskopisi

Ölçümler 200-700 nm arasında Agilent Technologies, USA, model Varians Cary Eclipse model cihaz ile kloroform çözeltisi içerisinde gerçekleştirildi (Şekil 7.2).



Şekil 7.2. Agilent Technologies, USA, model Varians Cary Eclipse

7.4.4. X-ışını kırınım spektroskopisi

Ölçümler 2θ =10-70° arasında dakikada 0.01° tarama hızında, Rigaku Corp., Japan, model RINT-Ultima model cihaz ile gerçekleştirildi (Cu-K α radyasyon, λ =1.54178 Å).

Örneklerin kristalin oranları $%X_K = A_K(A_K + A_A) \times 100\%$ bağıntısı ile hesaplandı [19]. Burada A_K ve A_A sırasıyla kristalin ve amorf kesire ait alanları göstermektedir.

7.4.5. Termogravimetrik analiz (TGA)

PIN ve kompzozitlerinin termal kararlılıkları 30-900 °C arasında, azot atmosferinde 10 °C/dakika tarama hızında Perkin Elmer TGA4000 cihazı ile incelenmiştir (Şekil 7.3).



Şekil 7.3. Perkin Elmer TGA4000

7.4.6. Yüzey morfolojisi

Örneklerin yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) kullanılarak yapılmıştır (Şekil 7.4). SEM analizleri için örnekler 13 mm çapında pelet şeklinde hazırlandı. JEOL Ltd., Japan, model 50A model cihaz ile yapılan ölçümlerde örneklerin yüzeyine iletken kaplama yapılmasına gerek duyulmadı. AFM ölçümleri için toz haldeki örnekler kloroform içerisinde süspansiyon edilerek spin coating cihazı ile cam yüzey üzerine kaplandı. Analizler nanosurf-naio model AFM ile tapping modda yapılmıştır.



Şekil 7.4. Nanosurf-naio model AFM

7.4.7. AC iletkenlik ölçümleri

Ölçümler Sourcetronic (GmbH, Germany, model ST2826A) LCR metre ile 100Hz-1MHz frekans ve 200-400 K sıcaklık aralığında sıvı azot kullanılarak vakumda (10⁻³ Tor) yapıldı (Şekil 7.5). Sıcaklık, Lakeshore Cryotronics Inc., USA, model 335 sıcaklık kontrol cihazı ile ayarlandı. Örneklerin iletkenliği kapasitans ve dielektrik kayıp faktörü ölçülerek, σ =wC_Pdtanδ/A bağıntısından hesaplandı. Burada, *w* açısal frekans (2πf), d örneğin kalınlığı, ve A elektrotun alanıdır.



Şekil 7.5. GmbH, Germany, model ST2826A LCR metre

8. BULGULAR VE TARTIŞMA

8.1. FT-IR Spektroskopisi

Şekil 8.1' de PIN ve kompozitlerinin FT-IR spektrumları verilmektedir. PIN için 3430, 2922, 1606, 1323 cm⁻¹' de görülen pikler sırasıyla N-H, C-H gerilim titreşimi, C=C gerilme titreşimi ve pirol halkalarının gerilme titreşimleri ile ilişkilidir [20]. 1107, 1189 ve 745 cm⁻¹' de görülen absorbsiyon pikleri yine sırasıyla C-N bağları, düzlem içi CH bükülmesi ve düzlem dışı CH bükülmesi ile ilgilidir [21].



Şekil 8.1. PIN ve onun kompozitlerinin, nanometal-oksitlerin FT-IR spektrumları [28]

Katkılamaya bağlı olarak PIN' ın NH bandında 8 cm⁻¹' lik bir kayma varken, PIN' e C=C bağında ise 20 cm⁻¹' den fazla kayma görülmektedir. FT-IR spektrumunda görülen bu söz konusu kaymalar polimer zincirlerindeki hem π - elektronlarının hem de nitrojen atomunun ortaklanmamış elektron çiftleri ile nanopartiküller arasındaki koordinasyondan kaynaklanabilir (Şekil 8.2).



Şekil 8.2. Muhtemel etkileşim mekanizması. A: Mo ve W [28]

8.2. XRD Spektumları

Şekil 8.3' te PIN' in XRD spektrumunda PIN' in geleneksel amorf doğasından farklı olarak kristalin pikler görülmektedir. Bu kristalin pikler polimer sentezi sırasında yapıdaki kristalinitelerin gelişigüzel yönelmesinden kaynaklanabilir. Kompozitlerin spektrumunda nanopartiküllere ait piklerin bazıları görülürken bazıları PIN' e ait piklerle çakışabilmektedir. Ayrıca katkılama işlemi PIN' in kristalin oranını %25' ten MoO₃ için % 40' a, WO₃ için ise % 65 civarına yükseltmiştir.



Şekil 8.3. PIN ve onun nanokompozitleri olan MoO₃ ve WO₃ için XRD spektrumları [28]

8.3. UV-Vis Spektroskopisi

Şekil 8.4a' da PIN ve kompozitleri için 350 nm civarında görülen absorbsiyon piki π - π^* geçişiyle ilişkilidir [22]. Şekil 8.4a' da verilen bant boşluk değerleri arasında çok fazla fark olmamasına rağmen nanopartiküller bant boşluğunu çok az da olsa artırmıştır. Bu durum optik iletkenlikte sınırlı bir düşüş olduğunu ve aynı zamanda elektriksel iletkenlikle ilişkili olan bant boşluk değişimleri kompozitlerin PIN' e göre biraz daha iletkenliğinin az olabileceğini düşündürebilir. Optik boşluktaki azalma polimer matriks ve metal oksitler arasındaki elektron/boşluk rekombinasyonundan kaynaklanabilir. Bant boşluğu (Eg), iletkenlik bandının (ECB) ve valans bandının (EvB) kıyı potansiyel değerleri yapı içerisinde yük taşıyıcılarının hareketi hakkında önemli bilgiler verebilmektedir.

Samples	E _{CB} (eV)	E _{VB} (eV)	<i>X</i> (eV)	E_g (eV)
PIN	0,76	3,69	6,72	2,93
MoO ₃	-0,24	4,03	6,39	4,27
WO ₃	-0,35	4,53	6,59	4,88
PIN/MoO ₃	0,65	3,65	6,65	3,00
PIN/WO ₃	0,67	3,71	6,69	3,05

Tablo 8.1.Örneklerin bant yapı parametreleri

Hesaplanan bant yapı parametreleri Tablo 8.1'de verilmiştir [23]. Bu sonuçlara göre düşük E_{CB} değerine sahip materyalden yüksek E_{CB} değerine sahip materyale yani nanometaloksitlerden polimer zincirlerine yük transferi söz konusudur.



Şekil 8.4. (a) PIN ve kompozitlerinin, (b) Nanometal-oksitlerin'in UV spektrumları ve band boşluk enerjileri [28]

8.4. FL Spektroskopisi

Şekil 8.5' te hem PIN hemde nanopartiküllerin floresans özellik sergiledeği görülmektedir. Katkılamaya bağlı PIN' in emisyon şiddetinde görülen artışlar metaloksitlerin floresans özelliğinden kaynaklanacağı gibi nanopartiküller ile polimer zincirleri arasında daha önce bahsettiğimiz olası koordinasyonun polimer matriksi daha rijit hale getirmesinden de kaynaklanabilir. PIN için hesaplanan floresans kuantum verimi %9 iken WO₃ ve MoO₃ katkılandığında sırasıyla %11 ve %23' e çıkmıştır. Bu sonuçlar kompozitlerin fotoelektrik cihazlarda rahatlıkla kullanılabilceğini göstermektedir.



Şekil 8.5. PIN, nanometal-oksitler ve kompozitlerin floresans emisyon spektrumları [28]

8.5. TG Analizi

PIN ve kompozitlerinin TG eğrileri inclendiğinde (Şekil 8.6) birden fazla kayıp süreci olduğu gözlenmektedir. 200°' ye kadar olan süreçler daha çok nem, reaksiyona girmemiş monomer veya katkılayıcılardan kaynaklanabilir. 400° civarında gözlenen sınırlı kütle kayıpları ise oksidant ve zincirler arasına sıkışan büyük su moleküllerinden kaynaklanabilir [23]. Burada asıl önemli olan tüm örnekler için 700° civarında görülen ana zincirin bozulması ile ilgili kütle kaybı sürecidir [24]. Şekil 8.5' ten görüldüğü üzere PIN için 714°' de gerçekleşen büküm noktası (kütle kayıp eğrisinin en belirgin olduğu pik) WO₃ katkılandığında 714°'de kalmakta, MoO₃ katkılandığında 740°'ye yükselmektedir. Buda bize metaloksitler ile polimer matriks arasındaki koordinasyonu polimerin daha yüksek sıcaklıklarda bozunmaya başladığını göstermektedir.



Şekil 8.6. Örneklerin TG ve türev eğrileri [28]

8.6. SEM ve AFM Analizi

- SEM;

Pelet şeklindeki PIN ve kompozitlerinin yüzey morfolojileri genel olarak birbirine benzemekle birlikte, hepsinin yüzeyinde farklı geometri ve boyutlarda topaksı yapılar görülmektedir (Şekil 8.7 (a-b-c)). Fakat peletlerin yan kesit görüntüleri incelendiğinde morfolojik farklılıklar daha net olarak görülmektedir. Topaksı yapılar PIN'in yan kesit görüntülerinde pek gözlenmemektedir. PIN/MoO₃ kompozitinin yan kesit görüntülerinde bütün bir yapının üzerinde farklı boyutlarda beyaz renkli oldukça küçük parçacıklar görülmektedir. PIN/WO₃ kompozitine ait yan kesit görüntülerinde ise granüler yapılar tekrar belirgin hale gelmeye başlamıştır. Ve bu

granüller arasında boşluklar mevcuttur. PIN/WO₃ kompozitinin yüzeyindeki yapılar arasındaki bağlantılar diğer örneklere kıyasla daha zayıf görünmektedir.



Şekil 8.7. Örneklerin yüzüy mikrografileri, (a) PIN, (b) PIN/MO₃ ve (c) PIN/WO₃ için. Örneklerin yan yüzey mikrografileri (d) PIN, (e) PIN/MO₃ ve (f) PIN/WO₃ için [28]

- AFM;

Şekil 8.8' de örneklerin üst üste getirilmiş topoğrafik ve faz görüntüleri üç boyutlu olarak verilmiştir. PIN' e ait görüntülerde hakim renk olan turkuaz polimer fazı göstermektedir. Açık kahve rengi ise yüzeydeki nem veya oksidasyondan kaynaklanabilir. PIN/MoO₃ kompozitinin yüzeyinde görülen yeşil renkteki üçüncü faz MoO₃ parçacıklarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Benzer şekilde PIN/WO₃ kompozitinin yüzeyinde görülen sarımsı renkteki üçüncü fazda WO₃ parçacıklarından kaynaklanabilir. Saf PIN'in AFM görüntülerinde olduğu gibi kompozitlere ait görüntülerdede turkuaz renkli polimer faz ile kahve rengimsi nem veya oksidasyon kaynaklı diğer faz buradada görülmektedir.



Şekil 8.8. Kaplanmış üç boyutlu topoğrafik ve faz görüntüleri, (a) PIN, (b) PIN/MO₃ ve (c) PIN/WO₃ için [28]

8.7.Yük Transfer Mekanizması

İletken polimerler gibi organik yarı iletkenlerin frenkans ve sıcaklığa bağlı olarak belirlenen yük transfer mekanizmalarının belirlenebilmesi çeşitli elektronik ve optoelektronik cihazların geliştrilmesinde veya üretilmesinde oldukça önemlidir. Düzensiz yarıiletkenler, iyonik camsılar ve polimerler gibi birçok malzemenin, belirli bir sıcaklıkta frekansa bağlı iletkenlik davranışları genellikle güç yasası ile incelenmektedir. Güç yasası Denklem 8.1 ile verilmektedir [25];

$$\sigma_{ac} = A\omega^s \tag{8.1}$$

burada, A sıcaklığa bağlı bir sabit ve ω ise açısal frekanstır ve s ise üstel katsayıdır (0 < s < 1).

Farklı sıcaklıklar için denklem 1'e fit edilerek hesaplanabilen üstel 's' katsayısı (üstel frekans), genellikle 0 ile 1 arasında değerler almaktadır. Ayrıca, iletkenlik mekanizması söz konusu 's' katsayısının sıcaklığa bağlı davranışından belirlenebilmektedir.

Bu tarz kompleks sistemler için elde edilen deneysel verileri açıklayabilmek için, farklı teorik modeller öne sürülmüştür. En önemlilerin bir kaçı aşağıda verilmiştir;

1) Elektron tünelleme (ET) modeli (s katsayısı sıcaklıktan bağımsızdır);

Elektron tünelleme, elektron hoping olarak da ifade edilmektedir. Bu modelde bir dış elektrik alan etkisinde elektron'un valans bandından iletkenlik (iletim) bandına hoping'i söz konusudur (Çalışmalarda genellikle en çok 10 nm'e kadar bir hoping mesafesi belirlenmiştir). Bu modelde 's' katsayısı Denklem 8.2;

$$s=1+\frac{4}{\ln(\omega\tau_{ph})}$$
 ile verilmektedir. (8.2)

Burada τ_{ph} , karakteristik fonon frekansıdır.

2) Küçük polaron tünelleme (SPT) modeli (s katsayısı sıcaklığa bağlı olarak artar);

Bu modelde polaron'ların hoping'i söz konusudur ve bu model için 's' katsayısı Denklem 8.3;

$$s=1-\frac{4}{\ln(1/\omega\tau_0)-W_{\rm H}/k_{\rm B}T}$$
 ile verilmektedir. (8.3)

Burada W_H aktivasyon enerjisi, k_B Boltzmann sabiti (86.13 μ eV/K) ve τ_0 relaksasyon zamanıdır.

3) Büyük polaron tünelleme (LPT) modeli (*s* katsayısı sıcaklıktaki artışa bağlı olarak önce azalır daha sonra artar);

Küçük polaron modelinden farkı, burada polaronların üst üste binmesi veya gelişigüzel bir araya gelerek, yapı içerisinde atomik boşluklara göre daha fazla yer kaplamasıdır. Böyle bir durumda Coulomb etkileşiminden dolayı, polaron atlama enerjisinde azalma olur.

4) Bariyer atlama (CBH) modeli (s katsayısı artan sıcaklıkla azalır);

Yük taşıyıcılarının/elektronların, bir potansiyel bariyeri (Coulomb bariyer) üzerinden siteler arasında atladığı öngörülmektedir ve bu model için 's' katsayısı Denklem 8.4;

$$s=1-\frac{6k_bT}{W_H+k_BTln(\omega\tau_0)} \text{ ile verilmektedir [26].}$$
(8.4)

Burada W_H efektif bariyer yüksekliği (W_H burada aktivasyon enerjisidir), k_B Boltzmann sabiti (86.13 $\mu eV/K$) ve τ_0 relaksasyon zamanıdır.

Örneklere ait 's' değerleri Şekil 8.9' da verilen farklı sıcaklıklardaki iletkenlikfrenkans değişimlerinden hesaplanabilir. Şekil 8.9' da görüldüğü üzere yaklaşık 10 kHz üzeri ve sonrası 's' katsayısı için iki ayrı frekans bölgesi söz konusudur (s1 ve s2).



Şekil 8.9. PIN ve kompozitlerinin σ_{ac} – frekans değişimleri (a) 200 K ve (b) 400 K için [28]

PIN		PIN/MoO ₃		PIN/WO ₃		
T(K)	S 1	S ₂	S 1	S 2	S 1	S 2
200	0,74	1,47	0,72	1,44	0,82	1,53
225	0,69	1,41	0,61	1,35	0,77	1,49
250	0,62	1,37	0,52	1,29	0,73	1,47
275	0,55	1,30	0,48	1,22	0,64	1,45
300	0,43	1,22	0,44	1,16	0,59	1,39
325	0,37	1,12	0,37	1,02	0,51	1,03
350	0,29	0,89	0,26	0,80	0,44	0,74
375	0,21	0,67	0,19	0,61	0,42	0,64
400	0,16	0,49	0,17	0,53	0,40	0,53

Tablo 8.2. 1 ve 2 nolu frekans bölgeleri için s katsayısının sıcaklıkla değişimleri

Tablo 8.2'den görüldüğü üzere her örnek için s₁ ve s₂ katsayıları artan sıcaklıkla azalmaktadır. Fakat dikkat edilirse ikinci frekans bölgesinde belirli sıcaklıklarda birden büyük s katsayısı görülmektedir. Bu durum zaman zaman literatür çalışmalarında karşımıza çıkmakla birlikte malzeme içerisindeki yük taşıyıcılarının kusurlu bölgelerle etkileşiminden kaynaklanabilmektedir. 2 nolu frekans bölgesinde 1' den küçük değerler sadece 350, 375 ve 400 °K için görülmektedir. Genel olarak PIN ve kompozitleri için yük transfer mekanizmasının CBH modeli ile uyumlu olduğu söylenebilir. CBH modeli için denklem 8.4' teki ifadeden yararlanarak 1-s ile T değişiminden elde edilecek eğim $6 k_b/W_H$ ' a eşit alınabilir. Ve buradan W_H aktivasyon enerjileri hesaplanabilir. Buna göre 1 nolu frekans bölgesi için hesaplanan W_H değerleri PIN için 0,17 iken PIN/MoO₃ ve PIN/WO₃ için sırasıyla 0,19 ve 0,23 eV olarak hesaplanmıştır. Kompozitler için hesaplanan aktivasyon enerjilerinin daha yüksek olması, kompozitler içersindeki yük taşıyıcılarının komşu birimler arasında zıplama hareketini yapabilmesi için daha fazla enerji gerektiğini, başka bir ifadeylede kompozitlerin daha düşük iletkenliğe sahip olduklarını göstermektedir. Bu sonuçlar Tablo 8.3'de verilen örneklerin iletkenlik değerleri ilede oldukça uyumludur. Ayrıca optik analizlerde kompozitlerin PIN'e kıyasla daha yüksek bant boşluk değerlerine sahip olmasıda bu sonuçları destekleyebilir. Yapı içerisindeki yük taşıyıcılarının minimum zıplama mesafeleri ise Denklem 8.5'te hesaplanabilir [27];

$$R_{\min} = e^2 / \pi \varepsilon' \varepsilon_0 w_{\rm H} \tag{8.5}$$

Burada e elektronik yük $(1.6 \times 10^{-19} \text{C})$, ε_0 boşluğun elektriksel geçirgenliği, ε' kompleks dielektrik sabitinin reel kısmı ve w_H aktivasyon enerjisidir.

	200 K		300 K		400 K	
	R_{min} (Å)	σ (S/m)	R_{min} (Å)	σ (S/m)	R_{min} (Å)	σ (S/m)
PIN	0,25	6,70×10 ⁻⁶	0,19	9,91×10 ⁻⁵	0,02	2,53×10 ⁻³
PIN/MoO ₃	0,29	5,86×10 ⁻⁶	0,20	9,74×10 ⁻⁵	0,02	2,31×10 ⁻³
PIN/WO ₃	0,65	1,50×10 ⁻⁶	0,52	1,71×10 ⁻⁵	0,06	5,19×10 ⁻⁴

Tablo 8.3. Örneklerin 1kHz için sıcaklığa bağlı R_{min} ve AC iletkenlik değerleri

Tablo 8.3'te verilen hesapladığımız R_{min} değerleri göz önüne alındığında katkılama işlemine bağlı olarak bir artış söz konusudur. Yani kompozitler içerisindeki yük taşıyıcılarının zıplama mesafeleri saf PIN'e göre daha yüksek olup kompozitlerdeki düşük iletkenlik sonuçları ilede uyumludur. R_{min} mesafesi en yüksek PIN/WO₃ kompozitinde olup bu sonuç morfolojik analizlerlede uyumludur. Çünkü yüzeydeki yapılar arasındaki en zayıf bağlantı PIN/WO₃ kompozitinde gözlenmiştir. Ayrıca kompozitlerin daha yüksek kristalin oranına sahip olmalarından dolayı kristalin bölgelerin yük taşıyıcılarının iletim yollarını bloklama ihtimalide zaman zaman olabilmektedir. Genel olarak yapısal, optik ve morfolojik analiz sonuçları ile örneklerin sergilediği iletkenlik düzeyleri arasında büyük oranda uyum olduğu söylenebilir.

9. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada en önemli iletken polimerler arasında yer alan polipirol ve polianilinin bir çok ilgi çekici bazı özelliklerini bir arada bulundurabilen PIN ile, yine benzer şekilde önemli uygulama alanlarında kullanılan nanometaloksitler kullanılarak PIN esaslı kompozitler üretilmeye çalışılmıştır. Kimyasal yöntem ile sentezlediğimiz PIN ve kompozitlerinin yapısal morfolojik ve termal karakterizasyon çalışmalarının ardından sıcaklığa bağlı dielektrik ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

Yapısal analizler PIN içerisine katkılanan nanometaloksit parçacıklarının pirol halkasındaki nitrojen atonlarının ortaklanmamış elektron çiftleri ve C=C çift bağlarındaki π elektronlarıyla etkileştiğini ortaya koymuştur. UV-vis ve FL analizleri nanometaloksit katkılama işleminin PIN'in optik bant boşluğunu ve FL emisyon şiddetini artırdığını göstermiştir. Ayrıca hesaplanan bant yapı parametreleri metaloksitlerden polimer matrikse elektron aktarımının olduğunu göstermiştir. Bunların yanısıra fotoelektrik cihazlarda kullanılan malzemelerin verimi açısından önemli olan FL kuantum verimi PIN için 0,09 iken W ve Mo katkılandığında bu değer sırasıyla 0,11 ve 0,23'e çıkmıştır. Bu değerler özellikle PIN/MoO₃ kompozitinin diğer örneklere kıyasla daha söz konusu uygulamalar için daha ön planda olduğu söylenebilir.

XRD analizlerinde ise bu çalışmada sentezlenen PIN'in sahip olduğu karakteristik amorf doğasından farklı olarak, yarı-kristalin bir yapıda olduğu belirlenmiştir. Örneklerin XRD spektrumlarında görünen belirgin kırınım pikleri, kristalitelerin kimyasal sentez sırasında gelişigüzel yönelimlerinden kaynaklanabilir. PIN'in %25'lik kristalin oranı MoO₃ katkılandığında %40'a, WO₃ katkılandığında ise %65'e çıkmıştır.

Katkılama işleminin etkileri TG analizlerinde de görülmektedir. TG eğrilerinde genel olarak yaklaşık 3 sıcaklık bölgesinde kütle kayıp süreçleri söz konusudur. İlk iki kütle kayıp süreci genellikle yapı içersinden nem, çözücü, yükseltgeyici ve reaksiyona girmemiş monomer gibi moleküllerin ayrılmasından kaynaklanır. Nispeten daha önemli olan 650 °C civarında başlayan üçüncü kütle kaybı süreci ana zincirin bozulmasından kaynaklanmaktadır. Türev pikleri incelendiğinde PIN için 700 °C'de gerçekleşen bozunma piki WO₃ katkılandığında 714'e MoO₃ katkılandığında ise dahada belirgin bir artış göstererek 740'a çıkmıştır. Bu sonuçlar polimer matrikse ait ana zincirin katkılama sonucu daha yüksek sıcaklarda bozunmaya başladığını göstermiştir.

SEM ve AFM ile yapılan yüzey analizleri katkılama işleminin PIN matriksi içerisindeki tane boyutlarını azalttığını göstermiştir. Ayrıca örneklerin yüzeyinde belirgin polimer faz ve oksit faz net olarak gözlenebilmiştir. Bunların yanısıra nanopartiküllerden kaynaklanan fazlarda görüntülenebilmiştir.

Geniş bir sıcalık aralığında gerçekleştirilen dielektrik ölçümler ve evrensel power yasası kullanılarak yapılan analizler PIN ve kompozitlerinin CBH modeli ile uyumlu olduğunu göstermiştir. Yapılan katkılama işlemi polimer PIN matriksinin elektriksel iletkenliğini bir miktar azalttığını göstermiştir. Kompozitler için hesaplanan yüksek aktivasyon enerji değerleri kompozitlerin içerisindeki yük taşıyıcılarının komşu birimler üzerinden sıçraması için daha fazla enerjiye ihtiyaç olduğunu yani az önce bahsedildiği gibi iletkenliğin kompozitlerde düşük olduğunu doğrulamaktadır.

Bu sonuçları destekleyen bir başka gösterge ise katkılamaya bağlı olarak minimum hopping mesafesinin Tablo 8.3'te görüldüğü gibi arttığı gözlenmektedir.

Daha sonraki aşamada bu tezin tamamlanmasının ardından yapılması planlanan çalışmalar aşağıdaki şekilde özetlenebilir;

- Sentez koşulları değiştirilerek PIN'in morfolojik yapısı değiştirilebilir.
- Hem p tipi hem n tipi birbirinden biraz daha fazla özelliklere sahip farklı nanometaloksitler katkılama amacıyla kullanılabilir.
- Sentezlenecek PIN ve kompozitlerinin antibakteriyel aktiviteleri araştırılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Basan S., *Polimer Kimyası*, 2.baskı, 1-11, 484-485, Gazi Kitabevi, Ankara 2013.
- [2] Saçak M., *Polimer Teknolojisi*, 4.baskı, 77-80, 275-280, Gazi Kitabevi, Ankara, 2005.
- [3] Saçak M., *Polimer Kimyası*, 8.baskı, 1-3, 11-13, 75-77, 87-94, Gazi Kitabevi, Ankara, 2018.
- [4] Stuart B., *Polymer Analysis*, Reprinted with Corrections, 202, John Wiley & Sons Ltd, England, 2003.
- [5] İyibakanlar G., Oktay A., Bazı Polimerlerin Dielektrik Özelliklerinin Frekansla Değişimlerinin İncelenmesi, *Havacılık ve Uzay teknolojileri Dergisi*, 2007, 3(1), 11-19.
- [6] Tager A., Physical Chemistry of Polymers. Mir Publishers, Moscow, 1978, 105-140.
- [7] Özkazanç E., PVDF (Poli (Vinilidin Florür))'de Moleküler Yönelmenin Dielektrik Özellikler ve Relaksasyon Geçişleri Üzerine Etkisi, Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2005, 168812.
- [8] Runt P.J., Fitzgerald J.J., *Dielectric Spectroscopy of Polymeric Materials*, American Chemical Society, America, 1997.
- [9] Taştemürlü A., İletken Polimer Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2010, 408685.
- [10] Erdönmez S., Politiyofen / Bakır(II) Asetil Asetonat Kompozitlerinin Yapısal, Termal ve Dielektrik Özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2012, 323182.
- [11] Koyuncu K., Poli (Vinil Klorür) / Poliindol Kompozitlerin Kolloidal, Elektroreolojik ve Sürünme Özelliklerinin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2010, 303543.
- [12] Eldemir N., Politiyofen ve Poliindol Esaslı Kompozit ve Kopolimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2011, 312809.
- [13] Saçak M., *Polimer Kimyası*, 2.baskı, 78-86, 422-429, Gazi Kitabevi, Ankara, 2002.

- [14] Kaya İ.A., Atık Kağıtlardan Geri Kazanılmış Liflerden Kompozit Malzeme Üretim Olanaklarının Araştırılması, Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 2015, 410848.
- [15] Şen F., Palancıoğlu H., Aldaş K., Polimerik Nanokompozitler ve Kullanım Alanları, Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi, 2010, **7**(1), 111-118.
- [16] https://www.muhendisbeyinler.net/ucak-yapiminda-kullanilan-malzemeler/ (Ziyaret tarihi: 2 Aralık 2019).
- [17] https://www.slideshare.net/CENGZMURATTEKNBR/kompozit-zrhmalzemeleri / (Ziyaret tarihi: 2 Aralık 2019).
- [18] https://slideplayer.biz.tr/slide/6820216/ (Ziyaret tarihi: 2 Aralık 2019).
- [19] Özkazanç H., Novel Nanocomposites Based on Polytiophene and Zirconium Dioxide, *Material Research Bulletin*, 2016, **73**, 226-232.
- [20] Elango M., Deepa M., Subramanian R., Mohamed Musthafa A., Synthesis Characterization of Polyindole/Ag-ZnO Nanocomposites and Its Antibacterial Activity, *Journal of Alloy and Compounds*, 2017, **696**, 391-401.
- [21] Ramesan M.T., Synthesis Characterization of Magnetoelectric Nanomaterial Composed of Fe₃O₄ and Polyindole, *Advances In Polymer Technology*, 2013, 32, 21362.
- [22] Faraz M., Shakir M., Khare N., Highly Sensitive and Selective Detection of Picric Acid Using a One Pot Biomolecule Inspired Polyindole/CdS Nanocomposite, *New Journal Of Chemistry*, 2012, 135, 80-87.
- [23] Zare N.E., Lakouraj M.M., Baghayeri M., Electromagnetic Polyfuran/Fe₃O₄ Nanocomposite: Synthesis, Characterization, Antioxidant Activity, and Its Application as a Biosensor, *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 2015, 64, 175,183.
- [24] Abthagir S.P., Dhanalaskmi K., Saraswathi R., Thermal Studies on Polyindole and Polycarbazole, *Synthetic Metals*, 1998, **93**, 1-7.
- [25] Özkazanç E., PTh/Co₃O₄ Nanocomposites as New Conducting Materials for Micro/nano-sized Electronic Devices, *Polymer Engineering and Science*, 2017, 57, 1168-1178.
- [26] Hajlaoui S., Chaabane I., Guidara K., Conduction Mechanism Model, Impedance Spectroscopic Investigation and Modulus Behaviour of the Organic-inorganic [(C₃H₇)₄N][SnCl₅(H₂O)].2H₂O Compound, *RSC Advances*, 2016, 6, 91649-91657.
- [27] Kahouli A., Sylvestre A., Jomni F., Yangui B., Legrand J., Experimental and Theoretical Study of AC Electrical Conduction Mechanisms of Semicrystalline Parylene C Thin Films, *The Journal of Pyhsical Chemistry A*, 2012, **116**(3), 1051-1058.

[28] Doğan E., Özkazanç E., Özkazanç H., Multifuncitonal Polyindole/Nanometal Oxide Composites: Optoelectronic and Charge Transport Properties, *Synthetic Metals*, 2019, **256**, 116154.



KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

Doğan E., Özkazanç E., Özkazanç H., Multifuncitonal Polyindole/Nanometal Oxide Composites: Optoelectronic and Charge Transport Properties, *Synthetic Metals*, 2019, 256, 116154.



ÖZGEÇMİŞ

1992 yılında Gerede'de doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Kocaeli'de tamamladı. 2010 yılında girdiği Kocaeli Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nden 2015 yılında mezun oldu. Eylül-2016 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nde yüksek lisansa başladı.

