



SELÇUK  
ÜNİVERSİTESİ

T.C.  
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**DÖNER YATAKLI PLAZMA DESTEKLİ  
KİMYASAL BUHAR BİRİKTİRME YÖNTEMİ  
İLE POLİMERİK NANOKAPLAMALARIN  
SENTEZİ**

**Mehmet GÜR SOY**

**DOKTORA TEZİ**

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Ağustos-2018  
KONYA  
Her Hakkı Saklıdır**

## TEZ KABUL VE ONAYI

Mehmet Gürsoy tarafından hazırlanan “**Döner Yataklı Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi İle Polimerik Nanokaplamların Sentezi**” adlı tez çalışması 10/08/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

### Jüri Üyeleri

#### Başkan

Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ

#### Danışman

Doç. Dr. Mustafa KARAMAN

#### Üye

Prof. Dr. Mustafa TABAKÇI

#### Üye

Doç. Dr. Ayhan Abdullah CEYHAN

#### Üye

Dr. Öğr. Üyesi Yasin Ramanzan EKER

### İmza

The image shows four handwritten signatures in blue ink, each placed over a horizontal dotted line. The signatures are: 1. Mustafa ERSÖZ (Başkan), 2. Mustafa KARAMAN (Danışman), 3. Mustafa TABAKÇI (Üye), and 4. Yasin Ramanzan EKER (Üye). Below these, there is a larger, more stylized signature in blue ink, which is the signature of Prof. Dr. Yakup KARA, the Dean of the Faculty of Engineering (FBE).

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Yakup KARA  
FBE Müdürü

Bu tez çalışması ÖYP tarafından 2014-ÖYP-060 nolu proje ile desteklenmiştir.

## TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

## DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Mehmet GÜRSOY

Tarih: 10.08.2018



## ÖZET

### DOKTORA TEZİ

# DÖNER YATAKLI PLAZMA DESTEKLİ KİMYASAL BUHAR BİRİKTİRME YÖNTEMİ İLE POLİMERİK NANOKAPLAMALARIN SENTEZİ

Mehmet GÜRSOY

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Mustafa KARAMAN

2018, 118 Sayfa

#### Jüri

Doç. Dr. Mustafa KARAMAN

Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ

Prof. Dr. Mustafa TABAKCI

Doç. Dr. Ayhan Abdullah CEYHAN

Dr. Öğr. Üyesi Yasin Ramazan EKER

Bu tez çalışması, döner yataklı plazma destekli kimyasal buhar biriktirme (PECVD) yöntemi ile geliştirilmiş perlit ve karbon nanotüplerin polimerik ince filmler ile kaplanması için en uygun parametrelerin belirlenmesine odaklanmıştır. Elde edilen kaplanmış karbon nanotüpler elektro eğirme fiberlerinde katkı malzemesi olarak kullanılmıştır. Döner yatak plazma reaktörü, kaplamalar esnasında partikülerin etkili bir şekilde çalkalanmasını ve karışmasını sağlamıştır. Hidrofilik poli(hidroksietil metakrilat) (PHEMA) ve hidrofobik poli(heksaflorobutilakrilat) (PHFBA) ince filmleri üretilmiştir. Çalışmalar esnasında, plazma polimerizasyonun en önemli parametrelerinden plazma operasyon modunun ve uygulanan plazma gücünün, PHEMA ve PHFBA ince filmlerinin kaplama hızlarına, kimyasal yapılarına ve ıslanabilirlik özellikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. PHFBA üretiminde en yüksek kaplama hızı (42 nm/dk) 10 W plazma gücünde atımlı modda elde edilmiştir. 20 W plazma gücünde, atımlı plazma modunda elde edilen geliştirilmiş perlitlerin su tutma yüzdesi %70'den, %4 civarına kadar düşürülmüştür.

PHEMA ince film üretiminde, en yüksek kaplama hızı 35 nm/dk ile 40 W plazma gücünde sürekli modda elde edilmiştir. Aynı plazma güçlerinde elde edilen filmlerden, atımlı plazma modunda elde edilenlerin daha hidrofilik olduğu gözlemlenmiştir. En düşük temas açısı (10,7°) ölçülen ve en yüksek tutma yüzdesi değeri (%84,8) elde edilen PHEMA ince filmleri, 50 W plazma gücünde, atımlı plazma modunda üretilmiştir.

Kaplanmamış ve fonksiyonelleştirilmiş karbon nanotüpler katkı malzemesi olarak kullanılarak elektro eğirme poliakrilonitril (PAN) fiberleri üretilmiştir. Fonksiyonelleştirilmiş karbon nanotüplerin, polimer matriste daha homojen bir dağılım göstermiştir. Tüm elektro eğirme fiberleri arasında, en düşük yüzey enerjisi, fonksiyonelleştirilmiş karbon nanotüp katkılı kompozit fiberlerden elde edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Döner yatak, İnce film, Nanokaplama, PECVD, Plazma



## **ABSTRACT**

### **Ph.D THESIS**

# **SYNTHESIS OF POLYMERIC NANO-COATINGS DEPOSITED BY ROTATING BED PLASMA ENHANCED CHEMICAL VAPOR DEPOSITION**

**Mehmet GÜRSOY**

**THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF  
SELÇUK UNIVERSITY  
DOCTOR OF PHILOSOPHY  
IN CHEMICAL ENGINEERING**

**Advisor: Assoc. Prof. Dr. Mustafa KARAMAN**

**2018, 118 Pages**

#### **Jury**

**Assoc. Prof. Dr. Mustafa KARAMAN**

**Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ**

**Prof. Dr. Mustafa TABAKCI**

**Assoc. Prof. Dr. Ayhan Abdullah CEYHAN**

**Asst. Prof. Dr. Yasin Ramazan EKER**

This work was focused on determining the optimum parameters for polymeric thin films coating on expanded perlite and carbon nanotubes by rotating bed plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD). A rotating plasma reactor was used to provide effective agitation and mixing of the particles during the depositions. The obtained carbon nanotubes were used as a filler for production of electrospun fibers. Hydrophilic poly(hydroxyethyl methacrylate) and poly(hexafluoro butil akrilat) thin films were produced. The influences of important plasma polymerization parameters (plasma power and plasma operation mode) on the deposition rates, chemical structures and wettability properties of PHEMA and PHFBA thin films were investigated. The highest deposition rate (42 nm/min) in PHFBA coating was obtained in pulsed mode at plasma power of 10 W. At plasma power of 20 W, in pulsed plasma mode, the water content percentage of expanded perlite was reduced from 70% to below 4% under this conditions.

In PHEMA thin film production, the highest deposition rate was obtained as 35 nm/min in continuous mode at plasma power of 40 W. With the same plasma powers, more hydrophilic thin films were obtained at pulsed plasma mode. PHEMA thin films with the lowest contact angle (10.7°) measured. The highest water percent retention (84.8%) were produced in pulsed plasma mode at plasma power of 50 W.

Uncoated and functionalized carbon nanotubes were used as filler materials to produce electrospun polyacrylonitrile (PAN) fibers. Functionalized carbon nanotubes were more homogeneous dispersed in the polymer matrix. Among all electrospun fibers, the lowest surface energy was measured from functionalized carbon nanotube/PAN composite fibers.

**Keywords:** Nanocoating, PECVD, Plasma, Rotating Bed, Thin film

## ÖNSÖZ

Bana olan yardımlarından dolayı, başta ailem ve tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim. Bana laboratuvarında çalışma imkanı sunan bu süreçte maddi ve manevi yardımlarını benden esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Mustafa KARAMAN'a teşekkürü borç bilirim.

2014-ÖYP-060 nolu proje kapsamında tez çalışmalarım boyunca aldığım maddi desteklerden dolayı ÖYP'ye,

Sunduğu olanaklarından dolayı MCM AR-GE şirketine,

Doktora eğitimim sürecinde aldığım TÜBİTAK 2211 ve 2214-A burslarından dolayı, TÜBİTAK'a şükranlarımı sunarım.

Mehmet GÜRİSOY  
KONYA-2018

## İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ .....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR .....	vi
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
1.1. Yüksek Katma Değerli Ürünlerin Önemi.....	1
1.2. Türkiye'nin Yüksek Katma Değerli Ürünler Pazarındaki Yeri.....	2
1.3. Nanopolimerik Kaplamalar ve Üretim Yöntemleri.....	4
1.4. Sıvı Fazı Kaplama Yöntemleri.....	6
1.4.1. Sıyırma.....	6
1.4.2. Daldırma kaplama.....	7
1.4.3. Sol-Jel .....	8
1.4.4. Elektro eğirme.....	9
1.4.5. Atom transfer radikal polimerizasyonu .....	11
1.5. Gaz Fazı Kaplama Yöntemleri.....	13
1.5.1. PVD .....	13
1.5.2. CVD.....	15
1.6. PECVD Yöntemi .....	18
1.6.1. Plazma.....	18
1.6.2. PECVD tarihi.....	21
1.6.3. PECVD parametreleri .....	22
1.6.4. PECVD kinetik .....	25
1.6.5. PECVD gaz akış dinamiği .....	28
1.6.6. PECVD uygulama alanları.....	31
1.6.7. PECVD polimerizasyonu.....	31
1.6.8. Atımlı plazma modu .....	35
<b>2. KAYNAK ARAŞTIRMASI .....</b>	<b>38</b>
2.1. Genleştirilmiş Perlitlerle İlgili Literatür Bilgileri .....	38
2.2. Karbon Nanotüp Modifikasyonu .....	40
2.3. CVD Yöntemiyle Partiküllerin Kaplanması ile İlgili Literatür Özetleri.....	43
<b>3. MATERYAL VE YÖNTEM.....</b>	<b>52</b>
3.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Malzemeler .....	52
3.2. Döner Yataklı PECVD Sistemi .....	54
3.3. Deney Prosedürü .....	57
3.4. Karbon Nanotüp Sentezi.....	58
3.4.1. Katalizör hazırlanması .....	58
3.4.2. Karbon nanotüplerin sentezi .....	58
3.4.3. Karbon nanotüp saflaştırılma işlemleri.....	59
3.5. Elektro Eğirme ile PAN Fiberlerinin Üretimi.....	59
3.6. PECVD Polimerizasyonu Deneyleri .....	60
3.6.1. HFBA plazma polimerizasyonu.....	60
3.6.2. HEMA plazma polimerizasyonu.....	61
3.7. Karakterizasyon İşlemleri .....	61
3.7.1. X Işınlı Floresans Spektroskopisi (XRF) analizi.....	61

3.7.2. X ışını foto elektron spektroskopisi (XPS) analizi.....	62
3.7.3. Temas açısı ölçüm analizi.....	62
3.7.4. Yüzey serbest enerjisi hesaplanması.....	65
3.7.5. Su tutma deneyleri.....	68
3.7.6. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analizi.....	68
3.7.7. Brunauer, Emmett, and Teller (BET) analizi.....	69
3.7.8. Taramalı elektron mikroskopu (SEM) analizi.....	69
3.7.9. Geçirimli elektron mikroskopisi (TEM) analizi.....	70
3.7.10. Profilometre analizi.....	70
<b>4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....</b>	<b>71</b>
4.1. Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi ile Süperhidrofobik Poli(Heksaflorobütil Akrlat) Nanokaplamaların Gözenekli Yüzeylerde Büyütülmesi.....	71
4.1.1. PECVD ile PHFBA üretimi ve film karakterizasyonları.....	71
4.1.2. Islanabilirlik ve su tutma kapasitesi ölçümleri.....	77
4.2. Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi ile Süperhidrofilik Poli(2-Hidroksietil Metakrilat) Nanokaplamaların Gözenekli Yüzeylerde Büyütülmesi.....	81
4.2.1. PECVD ile PHEMA kaplaması ve film karakterizasyonu.....	81
4.2.2. Islanabilirlik ve su tutma kapasitesi deneyleri.....	86
4.2.3. Morfolojik karakterizasyonlar.....	90
4.3. Karbon Nanotüplerin Üretilip Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi ile Süperhidrofobik Poli(Heksaflorobütil Akrlat) Kaplanıp Elektoreğrilme Poli(Akrlonitril) Kompozit Fiberlerin Üretiminde Katkı Maddesi Olarak Kullanılması.....	92
4.3.1. Katalizör analizi.....	92
4.3.2. Karbon nanotüplerin morfolojik analizleri.....	92
4.3.3. Temas açısı ve Yüzey enerjisi hesaplamaları.....	96
4.3.4. Fiber sonuçları.....	96
<b>5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....</b>	<b>100</b>
5.1. Sonuçlar.....	100
5.2. Öneriler.....	101
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>103</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>116</b>

## SİMGELER VE KISALTMALAR

### Simgeler

atm	: Atmosfer
c	: Çözültideki katı madde konsantrasyonu
d	: Kuru ince film kalınlığı
g	: Bıçak ile alttaş arasındaki uzaklık
h	: Kolon içindeki zamanla yükselen sıvı yüksekliği
L	: Ligand
m	: Düşük oksidasyon basamağı
Mt <sup>m</sup>	: Geçiş metali
nm	: Nanometre
R <sub>eff</sub>	: Etkin gözenek çapı
RF	: Radyo frekansı
rpm	: Dakikadaki dönüş sayısı
W	: Plazma gücü
µm	: Mikrometre
η	: Sıvının dinamik viskozitesi
θ	: Temas açısı
σ <sub>sl</sub>	: Katı yüzey ve sıvı arasındaki arayüzey gerilimi
σ <sub>s</sub>	: Katının toplam yüzey enerjisi
σ <sub>l</sub>	: Sıvının toplam yüzey enerjisi
σ <sub>L</sub> <sup>P</sup>	: Sıvının polar etkileşiminden kaynaklı yüzey enerjisi
σ <sub>L</sub> <sup>D</sup>	: Sıvının dispersif etkileşiminden kaynaklı yüzey enerjisi
σ <sub>S</sub> <sup>D</sup>	: Katı yüzeyin dispersif etkileşiminden kaynaklı yüzey enerjisi
σ <sub>S</sub> <sup>P</sup>	: Katı yüzeyin dispersif etkileşiminden kaynaklı yüzey enerjisi
ρ	: Elde edilen filmdeki malzeme yoğunluğu
γ <sub>L</sub>	: Sıvı yüzey gerilimi

## **Kısaltmalar**

AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu
ATRP	: Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu
CVD	: Kimyasal Buhar Biriktirme
FTIR	: Fourier Transform İnfrared Spektroskopi
GMA	: Glisidil Metakrilat
iCVD	: Başlatıcılı Kimyasal Buhar Biriktirme
iPECVD	: Başlatıcılı Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme
KNT	: Karbon Nanotüp
PECVD	: Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme
PFDA	: Perflorodesil Akrlat
PHEMA	: Poli (Hidroksietil Metakrilat)
PHFBA	: Poli (Heksa Butil Akrlat)
XPS	: X-Ray Fotoelektron Spektroskopi
XRF	: X Işınlı Floresans Spektroskopi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SFE	: Yüzey Serbest Enejisi
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskobu

## 1. GİRİŞ

### 1.1. Yüksek Katma Değerli Ürünlerin Önemi

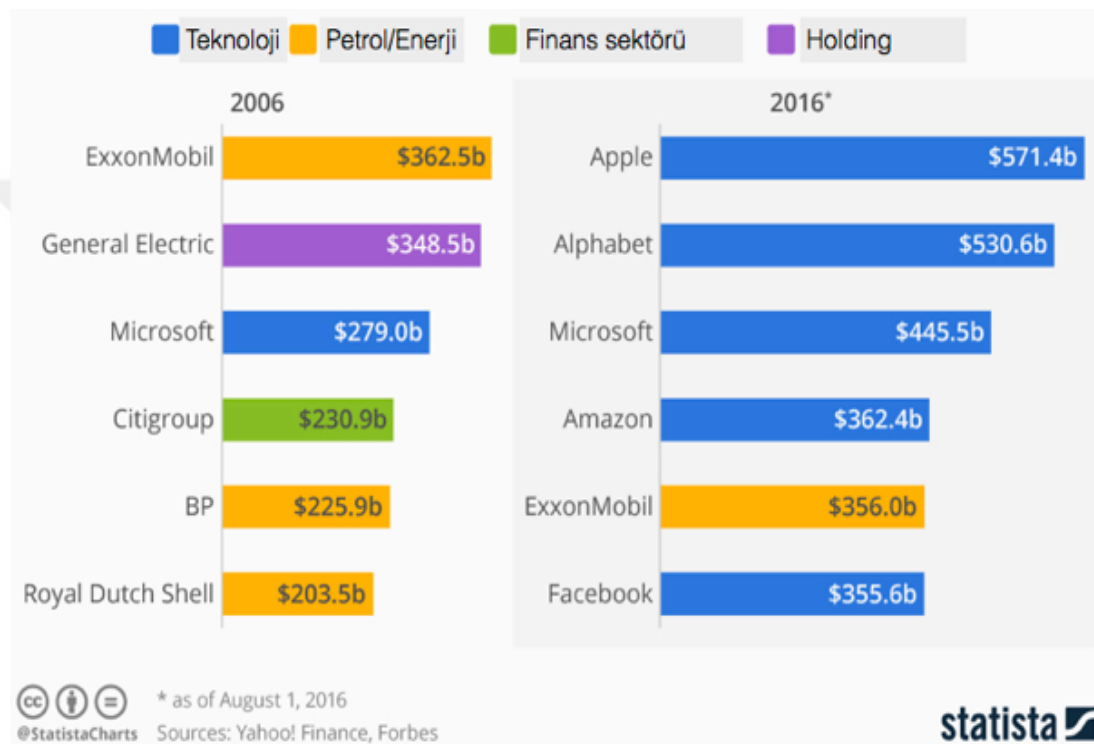
Son yıllarda, tarıma ve jeopolitik kaynaklara dayalı geleneksel iş ve sanayi kollarının ekonomik getirileri azalırken, katma değeri yüksek ürünler/çıktılar üreten ve geliştiren sektörler ekonominin yeni lokomotifleri haline gelmiştir. Gelişen ulaşım, dijital dünya ve internetin yaygınlaşması ile günümüz dünyasında mevcut bilgiye ulaşım oldukça kolaylaşmıştır. Dolayısıyla, geleneksel teknoloji ile üretim yapan şirketler için, söz konusu ürünün kolaylıkla ulaşılabilen üretim bilgisine sahip olan ve bir miktar sermayeye sahip herkes birer potansiyel rakip haline gelmektedir. Rekabete oldukça açık hale gelen bir alanda yüksek kârlardan bahsetmek oldukça güçtür. Şirketler için inovasyon, artık bir tercihten ziyade, piyasada tutunabilmenin olmazsa olmazıdır. Tekelleşmenin olmadığı alanlarda yüksek kârlı ürün üretip, pazarlamak pek mümkün değildir. Dolayısı ile yüksek kârlı ürünler üretebilmek için, üretim prosesinin ya da mevcut ürünlerin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır.

Ürettiği ürünleri geliştiremeyen her şirket rekabetçi piyasanın etkisi ile kârını düşürmeye mecburdur. Rakiplerinin ürettiği daha gelişmiş bir çıktının piyasaya girmesi durumunda da yok olma tehlikesi ile karşı karşıya kalabilirler.

Bir şirket için değer üretebilmek kadar, üretilen değer ne kadarının elde tutulabildiği, yani yüksek kâr elde edebilmek de aynı derece önemlidir. Bu duruma en güzel örneklerden biri, ABD havayolu firmaları ile Google'ın karşılaştırılması olabilir. 2012 yılında ABD Havayolu şirketlerinin tamamı 160 milyar dolar ciro elde etmiştir. Google'ın ise aynı yıldaki geliri 50 milyar dolardı. 2012 yılında, ABD havayolu şirketlerinde bir uçuş ortalama 178 dolara gerçekleşmekteydi ve havayolu şirketleri yolcu başına ortalama 37 sent kar elde edebilmişti. Yani ABD havayolu şirketleri elde ettiği gelirin sadece ortalama %0,21'ini ellerinde tutabilmişlerdi. Google'ın ise aynı yıl gelirlerinin %21'i kendilerine kalmıştı (Thiel ve Masters, 2014). Kâr oranlarındaki bu devasa fark 2 nedene bağlanabilir. Birinci nedeni, ABD havayolu şirketlerinin kendi aralarında rekabet etmek zorunda kalmasından dolayı kâr marjlarının düşmesi olabilir. İkinci sebebi ise, Google'ın AR-GE faaliyetleri ile sürekli katma değeri yüksek ürünler üretip, alanında rakipsiz bir durumda olmasına bağlanabilir.

Şekil 1.1'de 2006 ve 2016 yıllarındaki dünyanın halka açık en değerli altı şirketi ile bu şirketlerin piyasa değerleri verilmiştir (Statista, 2017). 2006 yılındaki ilk

altındaki şirketlerin, üçü petrol/enerji sektörüne, biri finans sektörüne, biri holdinge ve bir tanesi de yüksek teknoloji sektörüne aittir. 10 yıl sonra ise bu sıralamadaki ilk altı şirketin, beş tanesi teknoloji/yüksek teknoloji sektöründen iken, sadece bir tanesi petrol/enerji sektörüne aittir. Bu verilerdeki dikkat çeken bir diğer nokta ise 2016’da sunulan şirketlerin değerlerinin, 2006 yılındakilere kıyasla oldukça büyük olmasıdır. Bu kıyaslamadan yola çıkarak, dünyadaki ekonominin ağırlık merkezinin teknoloji ve yüksek teknoloji sektörlerine kaydığı söylenebilir.



Şekil 1.1. 2006 ve 2016 yıllarındaki dünyanın halka açık en değerli altı şirketi (Statista, 2017)

## 1.2. Türkiye'nin Yüksek Katma Değerli Ürünler Pazarındaki Yeri

Dünya ekonomi sıralamasında üst sıraları hedefleyen ülkeler için katma değeri yüksek ürünler üreten sektörlerle sahip olabilmek oldukça önemli bir hale gelmiştir. Türkiye, IMF (International Monetary Fund) 2016 verilerine göre dünyanın en büyük 18. ekonomisine sahip ülkesi konumundadır (IMF, 2017). 2023 Türkiye İhracat Stratejisi ve Eylem Planı ile 2023 yılında Türkiye'nin dünya ihracatından aldığı payın %1,5'e ulaştırılması ve dünyanın en büyük 10 ekonomisi arasına girmesi amaçlanmaktadır (Ekonomi, 2017). Bunun için katma değeri yüksek ürünler üretilip, pazarlayabilmemiz elzemdir. Bir ürünün, üretim sürecindeki çıktı ile o üründen elde

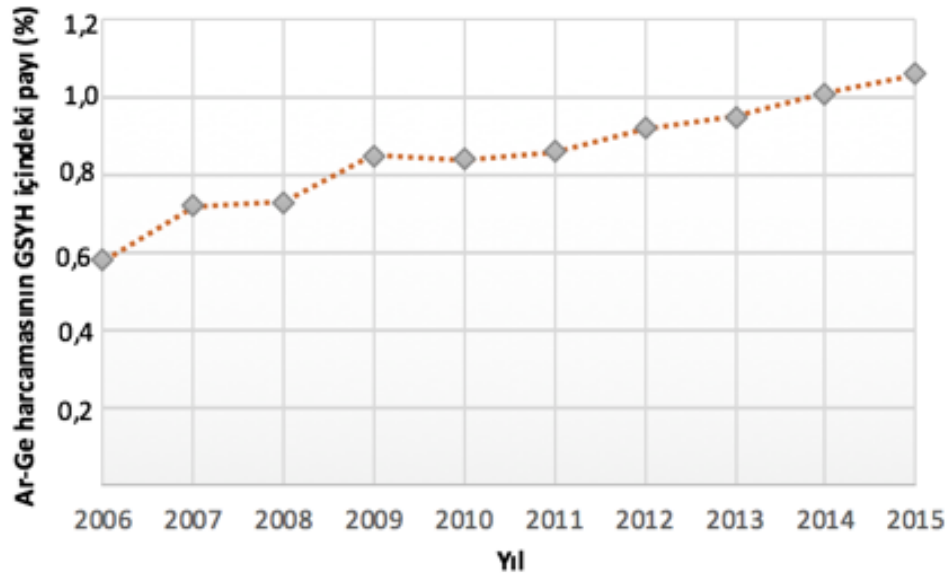


edilen gelir arasındaki fark ne kadar fazla ise, o ürünün katma değeri o kadar yüksektir. Yazılım çıktıları, yeni nesil elektronik ürünler ve yüksek teknolojiye malzemeler başlığı altındaki bir çok ürün katma değeri yüksek ürünler arasında yer almaktadır.

Bir ülkenin, yüksek teknoloji ürün grubundaki yerini ve büyüklüğünü anlamak için, en uygun adres NASDAQ (National Association of Securities Dealers Automated Quotations) olabilir. Dünyanın teknoloji borsası olarak bilinen NASDAQ'da maalesef Türkiye'den hiçbir şirket yer almamaktadır. 11 milyon nüfuslu komşumuz Yunanistan'ın ise NASDAQ'da 20'ye yakın şirketi bulunmaktadır. 8 milyon nüfuslu İsrail' in ise 70' i aşkın şirketi bu borsada yer almaktadır. Bu durum, Yunanistan' ın ve İsrail' in kişi başına düşen milli gelirlerinin sırasıyla neden bizimkinin 2 katından ve 3 katından daha fazla olduğunu açıklamak için kullanılabilir. Dünyanın en büyük 18. ekonomisine sahip olan Türkiye, bir çok insana istihdam sağlayan çok büyük şirketlere sahiptir. Ancak yüksek teknolojiye çıktı üreten şirketlerin piyasa değerleri ile karşılaştırıldığında şirketlerimizin değerleri sönük kalmaktadır (Şirin, 2015).

Ülkelerin inovasyon durumları ile alakalı en önemli veri kaynaklarından biri olan GII (Global innovation index), sadece AR-GE yatırımlarını değerlendirmekle kalmayıp, listeler oluştururken katma değeri yüksek ürün çıktısı gibi çok önemli parametrelerden de faydalanılmaktadır. GII 2016 verilerine göre, inovasyonda 128 ülke arasında 42. sırada yer almaktayız. 2015 yılı verilerine göre Üniversite/Sanayi işbirliği sıralamasında 123 ülke arasında 59. sırada yer almaktayız. 2014 yılı verilerine göre, yüksek teknolojiye ürün ihracatı toplam ihracatımızın yalnızca yüzde 1,18'ini oluşturmaktadır. Bu değer, bizi, bu alandaki sıralamada 121 ülke arasından 62. yapmaktadır. Durum her ne kadar bizler için iç açıcı gözükme de, yine de geleceğe ümitle bakmamız için bir takım veriler de mevcuttur. Bunlardan biri, ülkemizde AE-GE'ye yapılan desteklerdir. Şekil 1.2'de, Türkiye'nin yıllara göre AR-GE harcamasına gayri safi milli hasıladan ayrılan para miktarlarının yüzdesi yer almaktadır (TÜİK, 2016). Grafik incelendiği zaman, devletin AR-GE'ye yaptığı yatırımlarda düzenli bir artış görülmektedir. 2008 yılında, dünya genelinde yaşanan ekonomik krizden sonra dahi AR-GE'ye yapılan yatırımlardan vazgeçmek bir yana, bu alanda yapılan yatırımlar artan bir trend göstermiştir.

Bu tez konusu belirlenirken, ülkemizin inovasyon hedefleri göz önüne alınarak, endüstriye entegre potansiyeli yüksek olan bir çok gündelik ve stratejik alanda kullanımı olan polimerik nanokaplamalar üzerine çalışmalar yapılmıştır.



Şekil 1.2. Türkiye'nin yıllara göre Ar-Ge harcamasına gayri safi milli hasıladan ayrılan para miktarları

### 1.3. Nanopolimerik Kaplamalar ve Üretim Yöntemleri

Malzeme biliminde nanoteknolojinin kullanılması, katma değeri yüksek ürünler elde etmenin en etkili yolları arasındadır. Nanokaplamalar, nanoteknolojinin en önemli alanlarından birisidir. Nano skaladaki mühendislik işlemleri ile malzeme yüzeylerine yapılan nanokaplamalar, malzemelere su iticilik/çekicilik, anti-bakteriyerlik gibi çeşitli fonksiyonel özellikler kazandırılabilir. Nanokaplama pazarı, dünya genelinde oldukça hızlı bir şekilde büyümektedir. Bunun nedeni ilk olarak, kendi kendini temizleyen yüzeyler, anti mikrobiyal kaplamalar gibi ürün özelliklerine karşı tüketicilerdeki, farkındalık ve ilgi olabilir. Diğer nedeni ise, özellikle mekanik ve uzay uygulamalarındaki gelişmelere paralel olarak, bu alanlarda ihtiyaç duyulan malzemelerin ortam şartlarında çalışabilmeleri için gerekli özellikleri kazandırabilmek konusundaki arayıştır. Nanokaplama pazarının, günümüzdeki büyüme trendini devam ettireceği ve 2019 yılına gelindiğinde, dünya genelindeki market büyüklüğünün 14,2 milyar dolara ulaşması öngörülmektedir (Gould, 2015).

Bu tezin çalışma konusu olan nanopolimerik kaplamalar, nanokaplamalar ve polimer başlıkları altında özel bir yere sahiptir. Geleneksel polimerik kaplamalarla kıyaslandığı zaman, nanopolimerik kaplamaların önemli üstünlükleri vardır. Örneğin, geleneksel polimerik kaplamalarla kazandırılması zor olan esneklik, kayganlık,

transparanlık gibi özellikler nanopolimerik kaplamalarla elde edilebilir. Ayrıca, daha az miktarlarda uçucu organik bileşiklerin emisyonuna neden olur.

Nanopolimerik kaplamalar otomotiv, tekstil, havacılık ve elektronik benzeri bir çok endüstri kolunda kullanılmakta olup; kullanımı her geçen gün artarak devam etmektedir. Arzu edilen kimyasal, fiziksel ve morfolojik özelliklere sahip polimerik ince filmleri elde edebilmek için, bir çok üretim yöntemi geliştirilmiştir. Polimerik ince filmleri üretmek için kullanılan yöntemler iki ana başlık altında toplanabilir: Çözelti bazlı yöntemler (ıslak prosesler) ve gaz fazı yöntemler (kuru prosesler).

Atom transferi radikal polimerizasyonu (ATRP), elektrodeğirme, daldırma kaplama, sol-jel, sprey kaplama ve sıyırma (Doctor Blade) teknikleri, çözelti bazlı yöntemlere örnek olarak verilebilir. Islak yöntemlerin uygulanmasının görece olarak daha kolay olması ve genellikle herhangi bir özel ekipmana ihtiyaç duyulmaması, bu yöntemlerin öne çıkan başlıca avantajlarıdır. Buna rağmen, proses esnasında kullanılan kimyasal çözeltiler bir takım problemlere neden olabilmektedir. Örneğin, özellikle boyutları 100 µm'den daha düşük olan parçacıkların kaplanması esnasında, kullanılan sıvıların yüzey gerilimleri parçacıkların birbirine yapışmasına ve bunun neticesinde parçacıkların topaklaşmalarına sebep olabilir (Hilding ve ark., 2003; Chen ve ark., 2005b). Ayrıca, bazı hassas alttaşlar, ıslak kaplama esnasında kullanılan bazı kimyasallar tarafından olumsuz şekilde etkilenebilir. Özellikle, geometrik olarak karmaşık şekillere sahip alttaşların girintili çıkıntılı yüzeylerine, çözeltilerin homojen bir şekilde transferi, yine sıvıların yüksek yüzey gerilimlerinden dolayı kolay değildir. Bu durum, açıklorur kaplama yapılmasını zorlaştırmaktadır (Karaman ve ark., 2017). Ancak, özellikle endüstriyel skaladaki pratik uygulamalarda bu tarz malzemelerin de kaplanabilmesi beklenmektedir.

Gaz fazı yöntemlerde, çözelti kullanılmadığından çözelti fazındaki yaşanan sorunlarla karşılaşılmamaktadır. Bu durum, gaz fazı kaplama yöntemlerine, çözelti bazlı yöntemler karşısında bir takım önemli avantajlar sağlamaktadır. Gaz fazı kaplama yöntemleri ile, sıvı faz yöntemlerinde kaplanması olanaksız olan malzemeler de kaplanabilmektedir. Ayrıca, çözelti kullanılmaması, çözelti kullanımı ile ortaya çıkabilecek çevre ve iş güvenliğini tehdit edebilecek unsurlar önlemiş olur. Sıvı faz kaplama yöntemlerinde sıklıkla karşılaşılan çözeltilerin ortamdaki giderilmesi gibi bir durum, gaz fazı kaplama yöntemlerinde olmayacağı için, çözeltilerin ortamdaki uzaklaştırılması için gereken enerji ve maliyetten tasarruf edilmiş olur. Yine gaz fazı kaplamalar genellikle vakum altında ya da taşıyıcı gaz varlığında gerçekleştirildiği

için, elde edilen kaplamalar oldukça saftır. Safsızlıklardan arıtılmış ortam, kaplamadan arzu edilen özelliklerin başında gelmektedir. Çünkü, kaplamadaki safsızlıklar, elde edilecek malzemelerin, son kullanım uygulamalarında performansı olumsuz bir şekilde etkileyebilecektir. Sıvı kaplama yöntemlerinde, bu tarz safsızlıkların kaplama yüzeylerinde bulunma ihtimali yüksektir. Tüm bu sebeplerden dolayı, gaz fazı uygulamaları sanayide sıklıkla kullanılmaktadır.

#### **1.4. Sıvı Fazı Kaplama Yöntemleri**

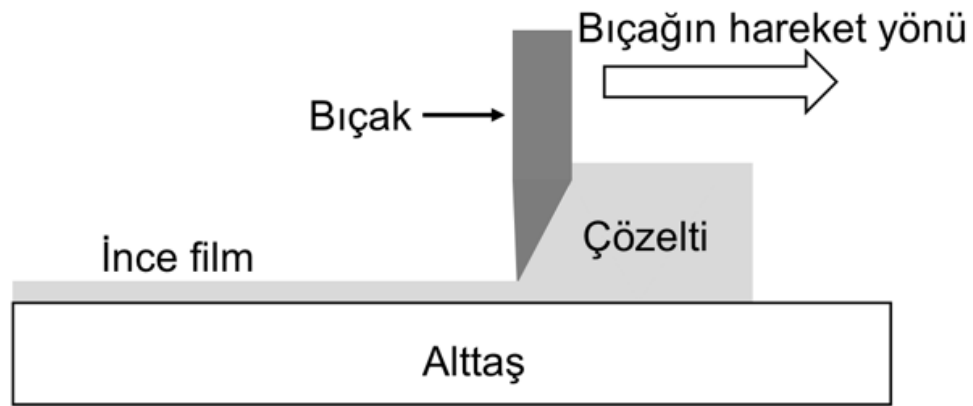
##### **1.4.1. Sıyırma**

Sıyırma tekniği ile ince film üretme tekniği, döner baskı sistemlerinde yürütülen proses esnasında, kullanılmadan arta kalan fazla mürekkebi uzaklaştırmak için kullanılan sistemden esinlenmiştir. Bu amaçla, döner baskı sistemlerindeki gibi, plastik, çelik ya da her herhangi bir sağlam malzemedan üretilen keskin bıçaklar kullanılır.

Sıyırma işleminde ince film üretimi için öncelikle, bıçak alttaştan belli bir mesafe yükseklikte sabitlenir. Şekil 1.3'te sıyırma işlemini anlatan bir şematik gösterim sunulmuştur. Daha sonrasında, ince film kaynağı olan çözelti, bıçağın önüne dökülür. Bıçak çözeltinin üzerinden, sabit bir hızla alttaş yüzeyine paralel bir şekilde hareket ettirilir. Bu hareketin ardından, bıçağın geçtiği noktalarda ıslak film kalır. Kesikli üretim sistemlerinde genel olarak sadece bıçağın hareketi ile sıyırma işlemi gerçekleştirilir. Sürekli üretim (roll-to-roll) sistemlerinde ise genellikle bıçak sabit tutulurken, alttaşın üzerine yerleştiği bantlar hareket eder. Sürekli sistemlerde daha düşük maliyetli ince filmler elde edilebilmektedir. Çözelti kaybı %5 civarına kadar düşürülebilir (Sivula ve ark., 2010).

Sıyırma işlemi ile elde edilen ıslak kaplama, kurumaya bırakılır. Islak kaplama bünyesinde istenmeyen safsızlıklar varsa ayrıca tavlama işlemi uygulanabilir. Örneğin, seramik ince film kaplamalarında, kaplamalar tavlanaarak karbon kaynağı uzaklaştırılır (Sivula ve ark., 2010). Sıyırma işleminde elde edilecek ince filmin kalınlığını ve diğer özelliklerini etkileyen en önemli parametreler:

- Bıçak ile alttaş arasındaki mesafe
- Bıçağın veya alttaşın hareket hızı
- Çözelti özellikleri



**Şekil 1.3.** Sıyırma yönteminde kullanılan düzeneğin şematik gösterimi

Sıyırma işleminde kullanılan çözeltiler genellikle bir çok kimyasalın değişik oranlarda birbirleri ile karışımıyla oluşturulur. Arzu edilen özelliklere sahip ince filmi elde edebilmek için çözelti özelliklerinin uygun bir şekilde belirlenmesi çok önemlidir. Sıyırma prosesindeki deney parametreleri ile elde edilen kuru film kalınlığı arasındaki ilişkiyi veren bir denklem (Denklem 1.1) bulunmaktadır (Krebs, 2009).

$$d = \frac{1}{2} \left( g \times \frac{c}{\rho} \right) \quad (\text{Denklem 1.1})$$

denklemden,

d, kuru ince film kalınlığı

g, bıçak ile alttaş arasındaki uzaklık

c, çözeltilerdeki katı madde konsantrasyonu

$\rho$ , elde edilen filmdeki malzeme yoğunluğu ifade etmektedir.

#### 1.4.2. Daldırma kaplama

Daldırma kaplama yöntemi, en eski ve yaygın olarak ıslak kaplama yöntemlerinden birisidir (Muresan ve ark., 2008; Karaman ve ark., 2017). Daldırma kaplama yöntemi, daldırma, batırma, çıkarma, drenaj ve buharlaşma olmak üzere beş ana basamaktan oluşmaktadır (Şekil 1.4).

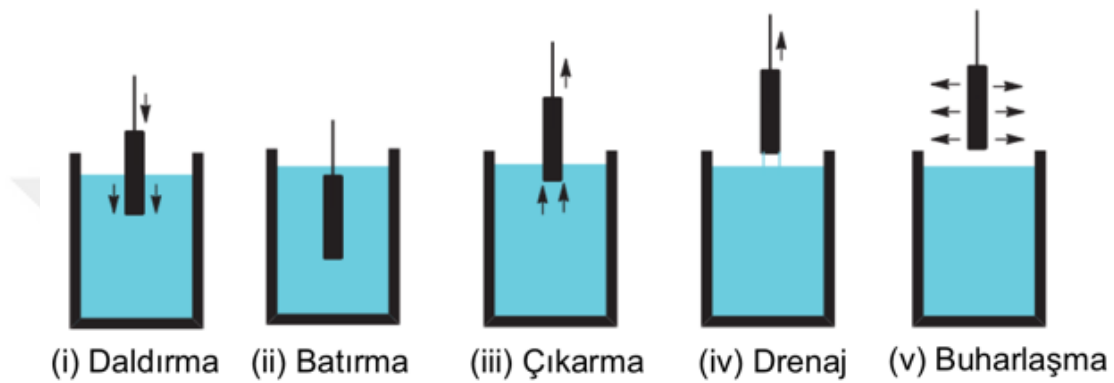
Daldırma: Kaplanacak malzeme, çözeltinin içerisine daldırılır.

**Batırma:** Malzeme, çözeltide bekletilerek, çözeltinin yüzeyine nüfuz etmesi sağlanır.

**Çıkarma:** Kaplama kalınlığını belirlemek için, sabit bir hızla, malzeme çözeltiden çıkarılır.

**Drenaj:** Malzeme yüzeyinde bulunan fazla sıvının uzaklaştırılması, bu aşamada gerçekleşir.

**Buharlaştırma:** Çözücü uzaklaştırılarak, geriye sadece ince film kalır.

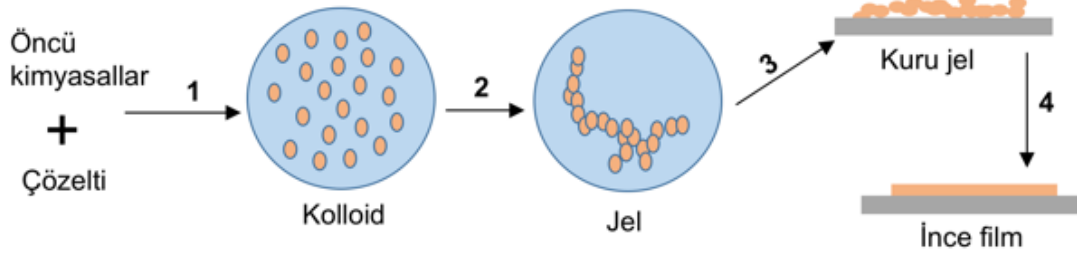


**Şekil 1.4.** Daldırma kaplama yönteminde gerçekleşen beş basamağın şematik gösterimi (Karaman ve ark., 2017)

Yöntemin basitliği, daldırma kaplama yönteminin en öne çıkan avantajıdır. Fakat yoğunluğu düşük malzemelerin daldırma işleminde, yüzeye çıkma eğiliminde olması, bu metotla kaplamaların tüm yüzeylerde aynı kalınlıkta elde edilmesini güçleştirmektedir. Bu durum ise daldırma kaplama yönteminin öne çıkan dezavantajıdır.

### 1.4.3. Sol-Jel

Bu tekniğin ismi solution (çözelti) ve gelation (katılaşma) sözcüklerinden türemiştir. Sol, sıvı fazda kolloidal parçacıklar veya polimerler olarak tanımlanabilir. Jel ise çözeltideki sürekli reaksiyonlar, sıvı faz ile çevrili üç boyutlu katı ağı oluşmasını temsil eder.  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , gibi metal oksitler veya polimerlerin kaplanmasında sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Sol-Jelde kullanılan öncü kimyasallar iki sınıfa ayrılabilir: İnorganik ve alkoksit. Genel olarak Sol-Jel kaplama prosesi Şekil 1.5'teki dört ana aşamadan oluşur (Corriu ve Leclercq, 1996; Muresan ve ark., 2008; Karaman ve ark., 2017).



Şekil 1.5. Sol-Jel yöntemiyle ince film elde etmek için gerçekleştirilen adımların şematik gösterimi

Bu aşamalar sırasıyla:

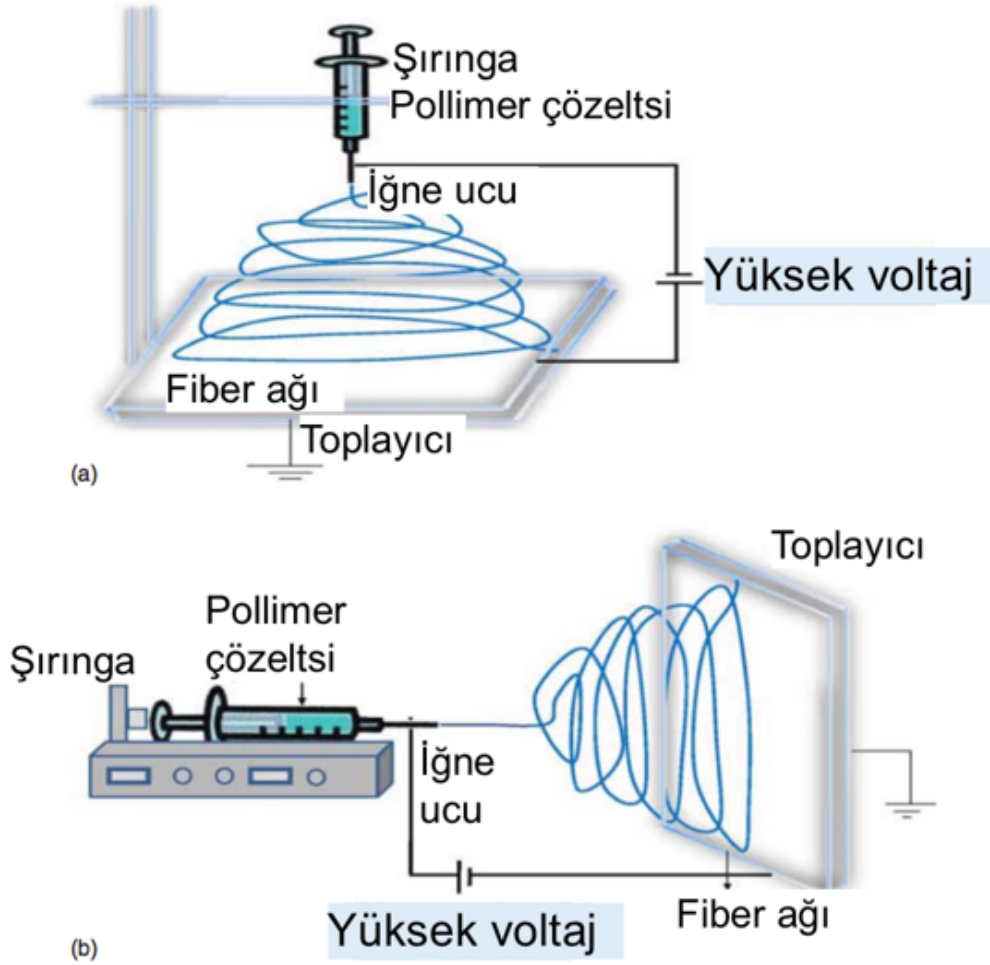
1. Öncü kimyasal ve çözeltinin hidrolizi ya da kondenzasyonu ve bunun neticesinde kolloid bir yapının oluşumu
2. Kolloid yapının jel yapısına dönüşmesi
3. Jel yapının kurutulması
4. Tavlama işlemi sonrası kuru jelin ince film haline dönüşmesi

Elde edilecek son ürün özelliklerinde, proses esnasında gerçekleşen reaksiyonlara bağlı olduğu için, ortam pH değeri, su miktarı gibi parametrelerin belirlenmesi gerekir. Sol-Jel prosesiyle elde edilen malzemelerin özelliklerini etkileyen bir diğer önemli nokta ise kurutma şartlarıdır. Düşük sıcaklıkta gerçekleştirilen bu proses ile kalınlık kontrolü mümkün olup, yüksek optik kaliteli kaplamalar elde edilebilir.

#### 1.4.4. Elektro eğirme

Elektro eğirme yöntemi, sıvı haldeki polimer çözeltisinin milimetre ölçüsündeki nozülde yüksek voltajlı elektrik alanı yardımıyla, fiber üretiminde kullanılmaktadır. Elektro eğirme yönteminde kullanılan sistemler, genel olarak üç ana parçadan oluşmaktadır. Yüksek voltaj kaynağı, metal toplayıcı bölme ve küçük çaplara sahip kapiler tüptür. Elektro eğirme yöntemi, oda sıcaklığında ve atmosferik basınç koşullarında gerçekleştirilmektedir. Enjektör aracılığıyla beslenen polimer çözeltisi damla şeklini alır. Enjektöre uygulanan şarj ile, elektrik enerjisi damlaya aktarılır. Belli bir voltaj değerinden sonra, damla Taylor konisi diye bilinen şekli alır. Birbirine bağlanmış küçük fiberlerden oluşan ağ, toplayıcı bölmeye ulaşır (Bhardwaj ve Kundu,

2010). Genel olarak elektro eğirme yönteminde kullanılan sistemler, dikey ve yatay olarak ikiye ayrılır (Şekil 1.6).



**Şekil 1.6.** Elektro eğirme yöntemi şematik gösterimi a) Tipik dikey kurulum ve b) Tipik yatay kurulum (Bhardwaj ve Kundu, 2010) (Telif hakkı (2010), Elsevier'den izin alınarak basılmıştır)

Elektro eğirme yöntemindeki önemli parametreler; polimerin çözelti özellikleri, elektrik potansiyeli, akış hızı, konsantrasyon, ortam koşulları, enjektör ve kapiler ile toplayıcı bölme arasındaki mesafedir (Karaman ve ark., 2017).

Çözeltilerin molekül ağırlığı, yüzey gerilimi, elektriksel iletkenliği, viskozitesi gibi özellikleri elde edilecek fiberlerin morfolojisini etkiler. Örneğin, polimerin molekül ağırlığı daha düşük olduğu zaman, elektro eğirme sonucu küre yapılı fiberlerin oluştuğu gözlemlenmiştir. Polimerlerin molekül ağırlığı arttıkça ise, daha düz fiberlerin elde edilme ihtimali arttığı gözlemlenmiştir. Benzer şekilde, çözelti viskozitesi, fiber morfolojisi üzerinde önemli bir rol oynamaktadır. Çok yüksek viskozite değerlerinde, enjektörden çözeltinin akamaması gibi problemlerle

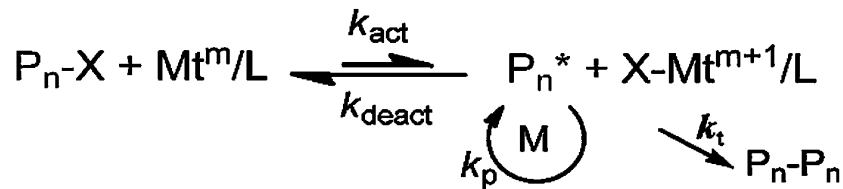


karşılaşılabılır. Çok düşük viskozite değerlerinde ise sürekli ve düz fiberler elde etmek çok zordur. Polimer derişimi çok düşük olduğu zaman, polimerik mikro partiküller elde etme eğilimi artarken. Çözelti derişimi arttığı zamanlarda ise, spiral şekilli fiberler elde edildiği gözlemlenmiştir. Şırıngaya uygulanan kuvvetle akış hızı ayarlanıp, kontrol edilebilmektedir. Akış hızı çok yüksek olduğu zaman, ince çaplı ve düz fiberler yerine, kalın çaplı ve küre yapılı fiberlerin oluşma ihtimali artmıştır. Nem, sıcaklık gibi ortam koşulları fiberlerin çapını ve morfolojilerini etkilemektedir (Macossay ve ark., 2007; Bhardwaj ve Kundu, 2010; Li ve Wang, 2013).

#### 1.4.5. Atom transfer radikal polimerizasyonu

Atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP), fonksiyonel polimerleri üretmek için sıklıkla kullanılan metotlardan biridir. ATRP yöntemi kullanılarak stirenler, akrilatlar, metakrilatlar, viniller ve benzeri diğer monomerlerden, polimerler üretilebilmektedir. Ancak, asidik monomerler katalitik etkiyi azaltabilmektedir (Wang ve ark., 2000).

ATRP reaksiyonları, baskın radikaller ve hareketsiz (dormant) türler arasında, ağırlıklı olarak alkil halür/makromoleküler türlerin ( $P_nX$ ) başlatılması ile oluşturulan bir denge tarafından kontrol edilir. Şekil 1.7’de geçiş metal katalizörünün ( $Mt^m/L$ ,  $Mt^m$ : geçiş metali, m: düşük oksidasyon basamağı, L: ligand) reaksiyona ilave edilen başlatıcı ile indirgenme-yükseltgenme reaksiyonuna girmesi sonucu yükseltgenmiş durumda geçiş metal tuz kompleksi ( $X-Mt^{m+1}/L$ ) meydana gelir. Tuz kompleksinin yanında ayrıca bir radikal ( $P_n^*$ ) de oluşur. Deaktivatör, hareketsiz türleri ve aktivatörü yeniden oluşturmak için yayılan radikal ile bir ters tepkime ( $k_{deact}$ ) reaksiyona girer (Matyjaszewski, 2012).



Şekil 1.7. ATRP denge reaksiyonu

ATRP bir katalitik süreçtir ve birçok redoks-aktif geçiş metali kompleksleri tarafından aracılık edilebilir.  $Cu^I/L$  ve  $X-Cu^{II}/L$  en sık kullanılan geçiş metallere aittir.

Ancak, Ru, Fe, Mo, Os, vb metallerin de ATRP için kullanıldığı gözlemlenmiştir (di Lena ve Matyjaszewski, 2010).

ATRP reaksiyon hızı, yayılma hız sabitine, monomer ve büyüyen radikal konsantrasyonlarına bağlıdır. Radikal konsantrasyonu ise, ATRP denge sabitine ve Denklem 1.2'de gösterildiği gibi, hareketsiz türlerin, aktivatörlerin ve deaktivatörlerin konsantrasyonuna bağlıdır. Ligandların, monomerlerin ve hareketsiz türlerin yapılarının yanı sıra, basınç, sıcaklık gibi reaksiyon koşullarının da hız sabitleri  $k_{act}$  ve  $k_{deact}$  ile onların oranı olan  $K_{ATRP}$  üzerine önemli etkileri vardır. ATRP hızı, katalizör aktivitesi ( $K_{ATRP}$ ) ile artar, fakat bazı koşullar altında radikal sonlandırılması ve bunun sonucundaki düşük  $[Cu^I/L] / [X - Cu^{II}/L]$  oranından dolayı, kalıcı radikal etki yoluyla deaktivatörün konsantrasyonunda birikmeye bağlı olarak, hızda bir azalma gözlemlenebilir (Fischer, 2001; Matyjaszewski ve ark., 2001; Tang ve Matyjaszewski, 2006; Tang ve ark., 2006; Tang ve ark., 2008).

$$R_p = k_p [M][P_n^*] = k_p K_{ATRP} \left( \frac{[P_n X][Cu^I/L][M]}{[X - Cu^{II}/L]} \right) \quad (\text{Denklem 1.2})$$

Denklem 1.3'te ise hızlı başlatma ve zincir sonlandırma veya zincir aktarımı için ideal durum formülize edilmiştir. Burada, ATRP ile hazırlanan polimerlerin moleküler ağırlığı ( $M_w$ ) ve  $M_w/M_n$  dispersiyonu; hareketsiz türlerin konsantrasyonundan ( $P_n X$ ), deaktivatörün konsantrasyonundan ( $X - Cu^{II}$ ), yayılma hızı sabitlerinden ( $k_p$ ), deaktivasyondan ( $k_{deact}$ ) ve monomer dönüşümünden ( $p$ ) etkilenir (Matyjaszewski, 1996; Litvinenko ve Müller, 1997).

$$\frac{M_w}{M_n} = 1 + \frac{1}{DP_n} + \left( \frac{k_p [P_n X]}{k_{deact} [X - Cu^{II}/L]} \right) \left( \frac{2}{p} - 1 \right) \quad (\text{Denklem 1.3})$$

Böylece, aynı monomer için, büyüyen zincirleri daha hızlı deaktive eden bir katalizör daha küçük  $k_p/k_{deact}$  ile sonuçlanıp ve daha düşük bir  $M_w/M_n$  değerinde, daha dar bir  $M_w$  dağılımına sahip polimerler elde edilir. Bu değer, deaktivatörün konsantrasyonunun arttırılması, hareketsiz türlerin konsantrasyonunun azaltılması (daha yüksek  $M_w$  hedeflenmesi) ve daha yüksek dönüşüm elde edilmesi ile azaltılabilir (Matyjaszewski, 2012).

## 1.5. Gaz Fazı Kaplama Yöntemleri

Gaz fazında yapılan kaplama yöntemleri iki ana grup altında toplanabilir:

- Fiziksel buhar biriktirme yöntemi (PVD)
- Kimyasal buhar biriktirme metodu (CVD)

### 1.5.1. PVD

PVD yöntemi, vakum altında lazer, ısıtıcı, elektron bombardımanı ve benzeri bir enerji girdisi ile kaplayıcı malzemenin buhar fazına geçip, kaplanacak malzemeler üzerine ince film halinde kaplanması prensibine dayalı gaz fazı kaplama yöntemlerinden bir tanesidir (Şekil 1.8). PVD kaplamaları genellikle çok düşük basınçta gerçekleştirilir, kaplama malzemesi kaplanacak yüzeye kondense olur. Kaplama malzemesi gaz faza, genellikle buharlaşma, püskürtme (Sputtering) ya da aşındırma işlemleri ile dönüştürülür. Bu işlemler sonucu elde edilen buhar ve onun ardından yüzey üzerine kaplanması sadece fiziksel değişim içerir.

PVD metodunun diğer metotlara göre başlıca avantajları şu şekilde sıralanabilir:

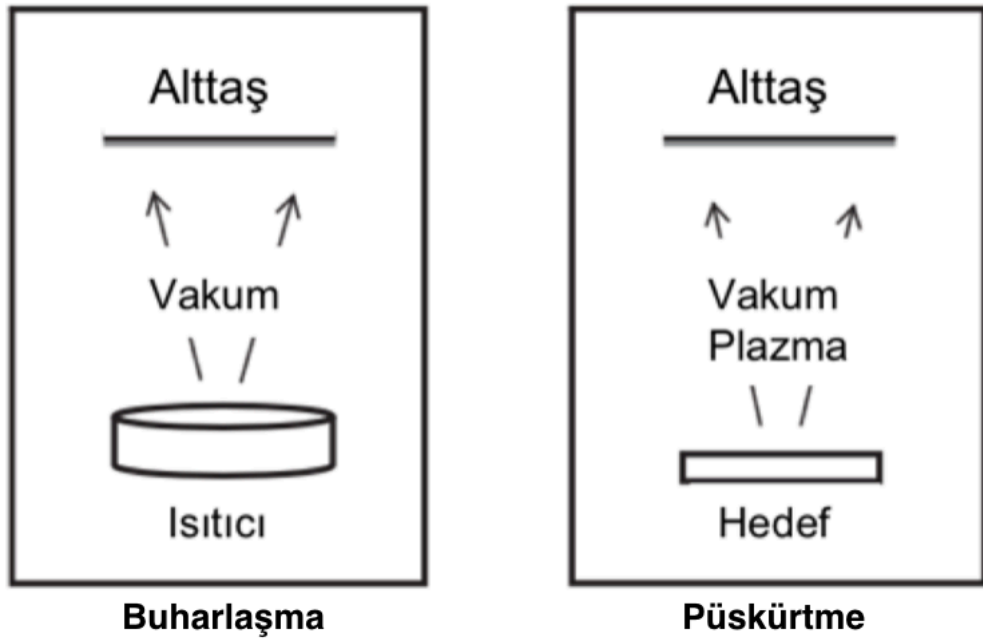
- Yüksek kaplama hızı.
- Başarılı kalınlık kontrolü.
- Yüksek sertlik, aşınma ve korozyon direnci, sürtünme azaltma, özel optik ve özellikler kazanımı.
- Hemem hemen her türlü malzeme alttaş olarak kullanılabilir.
- Geleneksel çözelti bazlı kaplama tekniklerinde kullanılan çözeltilerin neden olduğu problemlerle, PVD metodunda karşılaşmamaktadır.

PVD yönteminin dezavantajları olarak ön plana çıkan yönler ise:

- Vakum çemberi, pompa, soğutucu sistemleri, güç kaynağı gibi maliyeti yüksek ekipmanlara ihtiyaç duyulmaktadır.
- Bir ya da birkaç farklı kaplama malzemesi kullanımına uygun olarak tasarlanması.
- Bazı malzemelerin buharlaştırılma işlemleri sırasında, bir takım kimyasal değişiklikler meydana gelebilmektedir.

PVD ince filmleri, birkaç nanometreden, mikrometre seviyelerine kadar çeşitli kalınlıklarda olabilmektedir. Ayrıca, değişik kaplamalar üst üste yapılarak, çok

katmanlı kaplama yapılar da elde edilebilmektedir. Kaplama kalınlıkları, yani kaplama hızları bir çok faktöre bağlıdır. Bu faktörler arasında kullanılan kaplama malzemesinin kimyasal ve fiziksel özellikleri, farklı buharlaştırma yöntemi, kullanılan reaktör çemberi gibi özellikler sıralanabilir. PVD yöntemi, endüstriyel skaladaki uygulamalar için oldukça olgun bir proses olup, PVD ince filmleri, optik, mekanik ve elektronik gibi bir çok uygulama alanlarında etkin bir şekilde kullanılmaktadır (Karaman ve ark., 2017).



Şekil 1.8. Buharlaşma ve püskürtme PVD proseslerinin basit şematik gösterimi (Karaman ve ark., 2017)

PVD prosesinde kullanılan kaplama malzemesinin gaz faza geçip alttaş yüzeyine transfer mekanizması temelde, buharlaşma ve püskürtme olarak ikiye ayrılabilir (Şekil 1.8). Her iki prosesin ortak özellikleri vakum çemberi ve prosesinin gerçekleşmesi için gereken yüksek vakumdur.

Buharlaşmada, en basit ifade ile kaplanacak olan malzeme ısıtılır ve gaz fazına geçer. Gaz halindeki atom ve moleküller kendi aralarında az ya da hiç çarpışma yaşamadan, alttaş yüzeyine kaplanır. Püskürtme yönteminde ise kaplanacak malzeme enerjik partiküllere maruz bırakılır. Oradan kopan atomlar, alttaş yüzeyine kaplanır. Püskürtmenin gerçekleşebilmesi için, kaplama malzemesini bombardımana tutan partiküllerin kinetik enerjisi, kaplama malzemesinin yüzeyindeki atomları malzeme yüzeyine bağlayan kimyasal bağları kırarak düzeyde olması gerekmektedir. Bu tarz

yüksek enerjili bombardıman, alttaş yüzeylerinde deformasyonlara yol açabilmesi yöntemin dezavantajıdır. Öte yandan, yüksek enerjili partiküller, alttaş yüzeyi ile kaplama arasındaki adezyonu geliştirebilir. Ayrıca, herhangi bir ısı kaynak kullanılmadığı için, sıcaklığa karşı hassas olan malzeme yüzeyleri de rahatlıkla kaplanabilir.

### 1.5.2. CVD

PVD sisteminden farklı olarak, CVD yönteminde kaplamalar yapmak için kimyasal aktif türler oluşturulmalıdır. Gaz fazındaki kimyasal türler, hem gaz fazında gerçekleştirdikleri reaksiyonlar, hem de alttaş yüzeyinde meydana gelen kimyasal reaksiyonlar ile kaplanacak yüzeye tutunurlar.

CVD genel olarak, kaplanacak malzemelerin yüzeyine yakın yerlerdeki veya yüzeyleri üzerindeki gaz fazındaki kimyasalların, gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar sonucu alttaş üzerinde katı hale dönüştüğü bir prosestir. CVD ile ince film kaplamalar, mikro yapılar ve nano parçacıklar elde etmek mümkündür. CVD'nin ilk kullanımı 18. yüzyıla dayanmaktadır. İlk kullanım amacı metalleri temizlemek, aşınma ve korozyon önleyici kaplamalar yapmaktı (Pierson, 1999). Bu uygulama alanları hala endüstride sıklıkla kullanılmaktadır. Günümüzde ise CVD, bir çok farklı alandan yüksek teknoloji ürün üretimi yapan sanayi için son derece önemli hale gelmiştir. Halihazırda CVD çok yaygın bir şekilde kullanılmakta olup büyük bir pazara sahiptir ve 2020 yılına varıldığında CVD kullanılarak üretilen/geliştirilen malzemelerin piyahasının 10 milyar doları aşması beklenmektedir (Markets, 2016).

CVD yönteminde, kaplamalar atomik veya moleküler halde kaplanır. PVD sistemi ile bir çok yönden benzeşmektedir. Ancak PVD'den farklı olarak, kimyasal reaksiyonlar da içermektedir. Kimyasal bağların kırılması sonucu oluşan atom ve moleküller, gerçekleşen reaksiyonlarla, kimyasallar gaz fazından katı faza geçer. CVD kullanımının, PVD ve diğer ıslak kaplama yöntemlerine göre avantaj ve dezavantajları maddeler halinde şu şekilde özetlenebilir.

#### 1.5.2.1. CVD prosesinin avantajları

- Bir çok CVD prosesinde, yapılan kaplama ile kaplanan yüzeyler arasında oluşan kimyasal bağ ile kaplamanın yüzeyde uzun süre kalmasını sağlayacak

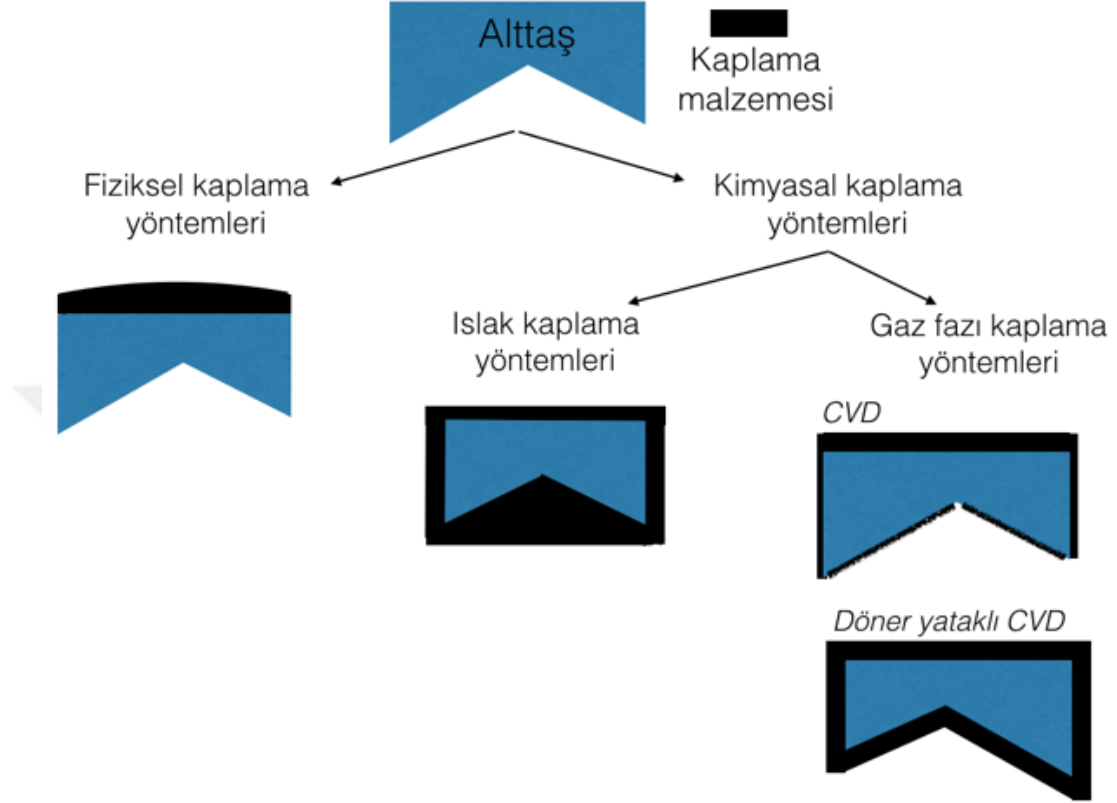
kuvvetle yüzeye tutunmasını sağlar.

- Kısa sürelerde, yüksek hızlarda kalın kaplamalar yapılmasını sağlar. Böylece, endüstride seri üretimlerde sıklıkla tercih edilmesi.
- CVD sistemleri ile özellikle PVD sistemlerinden farklı olarak, ultra yüksek vakum gerektirmeden kaplamalar yapılabilir. Bu da CVD sistemlerinin yatırım maliyetini düşürmektedir. Üstelik, CVD sistemlerindeki kaplamaların gerçekleşmesi için her zaman vakuma ihtiyaç yoktur. Atmosferik şartlarda da gerçekleştirilebilen reaksiyonlar mevcuttur.
- CVD yine PVD sistemlerinde farklı olarak, malzemenin tek bir yüzeyini değil, şekli ne olursa olsun her geometriden malzemenin (gözenekli malzemeler de dahil) uygun şartlar oluşturulduğu takdirde, tüm yüzeylerini kaplanabilmektedir.
- CVD parametreleri ayarlanarak, kaplama hızları, kaplanan malzemenin kimyasal ve morfolojik yapısı değiştirilebilir.
- Aynı proseste aynı anda, farklı kimyasallar kaplanabilir.
- Düşük sıcaklıkta kaplama yapma imkanı bulunmaktadır.
- Hem organik, hem inorganik kimyasallar ve reaktantlar kullanılıp inorganik, organik ya da hibrit kaplamalar yapılabilir.
- Kaplamalara proses sayesinde farklı özellikler kazandırılabilir. Örneğin, plazma destekli kimyasal buhar biriktirme (PECVD) yöntemi ile yapılan polimer kaplamalarda ihtiyaç duyulduğu zaman, PECVD parametreleri belirlenerek çapraz bağlı yapılar elde edilebilir.

#### 1.5.2.2. CVD prosesinin dezavantajları

- Bazı durumlarda her alttaş kullanılamaz. Örneğin, yüksek sıcaklıkta gerçekleşen CVD proseslerinde, sıcaklığa hassasiyeti olan malzemeler alttaş olarak seçilemez.
- Güç kaynağı olarak plazma kullanılan CVD sistemlerinde, plazmaya bağlı olarak kaplanacak yüzeylerde kusurlar oluşabilir.
- CVD sistemlerinde kullanılan reaktantlar ve deneyler esnasında oluşan yan ürünler, zehirli olabilir. Dolayısıyla, bu gazların ortamdan uzaklaştırılması için gerekli ekipmanların kullanılması gerekmektedir.

Şimdiye kadar bahsedilenlerden yola çıkarak, kaplama yöntemlerinin genel olarak uygulandıkları yüzeylere nasıl kaplandığı Şekil 1.9'daki gibi şematik olarak gösterilebilir.



Şekil 1.9. Kaplama yöntemlerinden bazılarının yüzeye nasıl kaplandığının şematik gösterimi

### 1.5.2.3. CVD reaktör çeşitleri

Genel olarak, CVD reaktörleri iki ana kategori altında toplanabilir: Sıcak duvarlı reaktörler ve soğuk duvarlı reaktörler. Sıcak duvarlı CVD reaktörlerinde, kaplanacak olan alttaşlar reaktör içine yerleştirilip, reaktör duvarları arzu edilen sıcaklıklara ısıtıldıktan sonra, reaktant gazlar sisteme beslenir. Soğuk duvarlı CVD reaktörlerinde, alttaşlar reaktör içinde sıcaklığı ayarlanabilir bir platform üzerine yerleştirilir, daha sonra reaktöre kimyasallar beslenir.

Bunun dışında, CVD sistemleri prosesin gerçekleştiği basınç değerlerine göre ya da reaksiyonların başlaması için gerekli olan aktivasyon enerjisini sağlayacak olan güç kaynakları vb. durumlar için de sınıflandırmada bulunmaktadır.

Çizelge 1.1'de bazı CVD çeşitleri, onunla üretilen malzemeler ve uygulama alanları, örnek olarak verilmiştir (Karaman ve ark., 2017).

**Çizelge 1.1.** Bazı CVD çeşitleri, onlarla elde edilen kaplamalar ve kullanım alanları

CVD çeşidi	Elde edilen ürün	Uygulama alanı
Metal organik CVD	Titanyum nitrit	Entegre devrelerde difüzyon bariyer katmanı
Plazma destekli CVD	Elmas benzeri karbon	Aşınma direnci gösteren kaplamalar
Düşük basınçlı CVD	Titanyum karbür	Alet kaplamasında
Metal organik CVD	İridyum	Yüksek sıcaklık korozyon önleyici kaplamalar
Sıcak filamet CVD	Teflon	Hidrofobik uygulamalar
Başlatıcılı plazma destekli CVD	Poli (Hidroksietil metakrilat)	Hidrofilik kaplamalar
Başlatıcılı CVD	Poli (dimetilaminoetil akrilat)	Antibakteriyel kaplamalar
Atmosferik CVD	Optik kaplamalar	Cam endüstrisi

PVD sistem ile yapılan kaplamada, malzemenin sadece bir yüzeyinin kaplandığı gösterilmektedir. Sıvı faz yöntemler ile kaplama yapıldığı zaman kaplanacak malzemenin geometrisi korunamayabilir. CVD yöntemi ile açığorur kaplamalar elde edilebilir, PVD'den farklı olarak malzemenin tüm yüzeyi kaplanabilir. CVD sisteminde uygun reaktör tipi (akışkan yatak, döner yatak vb.) seçilerek, malzemenin tüm yüzeyi üniform bir şekilde, mevcut geometrisi korunarak kaplanması da mümkündür.

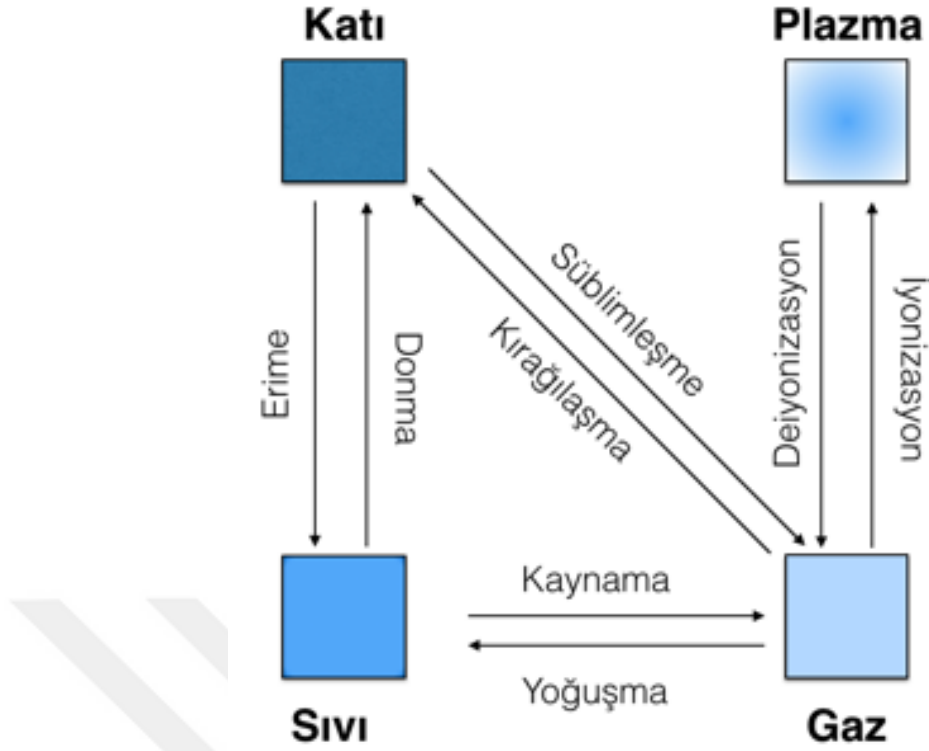
## 1.6. PECVD Yöntemi

PECVD, reaksiyonların gerçekleşmesi için gerekli olan enerjiyi plazma güç kaynağı ile sağlayan bir CVD tekniğidir. Bu bölümde, PECVD prosesinin nasıl gerçekleştiği ile ilgili detaylara, geçilmeden önce, plazmadan bahsedilecektir.

### 1.6.1. Plazma

Plazma, en kısa ifade ile iyonize olmuş gaz olarak tanımlanmaktadır. İyonize olmuş sözcüğü, en az bir elektronu atom ya da molekülle bağ yapmamış, pozitif hale dönüşmüş atom ya da moleküller için kullanılmaktadır. Sıcaklık artıca, moleküller daha enerjik hale gelmektedir. Katı, sıvıya; sıvı, gaza; gaz da plazmaya dönüşmektedir (Şekil 1.10).





**Şekil 1.10.** Kati, sıvı, gaz ve plazmanın dönüşümleri

Plazmanın maddenin dördüncü hali olarak adlandırılmaktadır. Yeryüzünde ender bulunan bir hal olmasına rağmen, evrenin çoğunluğu plazmadan oluşmaktadır (%99 civarında olduğu düşünülmektedir). Nebulalar, yıldızlar ve güneş rüzgarları evrendeki plazma örneklerinden bazılarıdır. Aslında o kadar uzaklara gitmeye gerek yok, yeryüzünden aşağı yukarı 100 km sonra atmosfer güneşin etkisiyle aktifleşmiş iyonlardan oluşmaktadır. Bu noktadan biraz daha uzaya ilerlediğimizde güneşten gelen yüklü parçacıklar dünyanın manyetik alanına hapsolarak, kutuplarda daha yoğun bir şekilde bir araya gelerek kuzey ışıklarını oluşturur. Belki de ilk zamanlardan, medeniyetler kurduğumuz geçen zamandaki en önemli kırılma anlarından biri de şüphesiz insanoğlunun ateşi keşfi ve onu kullanmasıdır. Bu keşif de büyük bir ihtimalle bir başka doğal plazma örneği olan yıldırıma dayanmaktadır. Başka bir ifade ile plazma sadece kimya, fizik ve mühendislik ile uğraşan insanları değil, tüm insanlığı doğrudan etkilemektedir (Fridman, 2008).

Hem doğal hem de yapay yollardan üretilmiş plazmada pozitif yüklü iyonlar ve negatif yüklü elektronlar dengededir. Ancak plazmada tüm partiküllerin iyonize olması gerekmemektedir, mühendislik uygulamaları için kısmi iyonlaşmış olması yeterlidir. Bu oran, iyonizasyon değeri olarak adlandırılmaktadır. İyonizasyon değeri,

matematiksel olarak, iyonize olmuş türlerin, iyonize olmamış türlere oranıdır. İyonizasyon derecesi 1'e yaklaştıkça, bu tarz plazmalar tamamen iyonize plazma olarak adlandırılmaktadır. Tamamen iyonize olmuş plazmalar, termonükleer plazma, stellaratörler, tokomaklar gibi uygulama alanlarında kullanılmaktadır. Bu tezde de kullanılmış olan zayıf iyonize plazma uygulamalarında, iyonizasyon değeri genellikle  $10^{-7}$ – $10^{-4}$  arasında değişmektedir (Fridman, 2008). Bu arada, insan yapımı plazma, sadece fabrikalarda, laboratuvarlarda değil, sayısız uygulaması ile günlük hayatımızın da içindedir. Lazerler, floresan lambalar, cep telefonları, bilgisayarlar ve daha bir çok elektronik cihazda plazmanın uygulamaları kullanılmaktadır. Hatta bazı uygulamalara direk kendi adını bile vermiştir, örneğin plazma TV ismini bu şekilde almıştır. Bu TV'lere plazma denmesinin sebebi, ekranlarının bir çok elektrik yüklü iyonize gazlarla dolu küçük hücrelerden oluşmasıdır.

“Plazma” sözcüğü her ne kadar ilk kez Irving Langmuir tarafından literatüre 1928 yılında kazandırılmış olsa da plazmanın deneylerde kullanımı 1700'lü yılların başlarına kadar uzanmaktadır. Söz konusu yıllarda bilim adamları, elektriği kullanarak vakum altında cam tüplerde ışık üretmişlerdir. 1747 yılında Benjamin Franklin, yıldırımla yaptığı uçurtma deneyleri sonuçları ile paratoneri icat etmeyi başarmıştır. 1831 yılına gelindiğinde Michael Faraday, az miktarda oksijen içeren gaz ile elektriksel boşalımını keşfetmiştir.

Antik Yunan dönemine kadar (belki daha da eski dönemlere kadar) maddenin üç hali olabileceği düşünülmekteydi. Michael Faraday yaptığı deneylerle maddenin dördüncü halinin de olabileceğini gündeme getirmiş oldu. Werner von Siemens 1857 yılında, ilk plazma uygulaması cihaz olan ozon jeneratörünü üretmiştir. Plazma ile yapılan ilk deneylerin ardından yüzden fazla yıl geçmesine rağmen, William Crookes'un 1879 yılında yaptığı çalışmalara kadar bu alanda çok büyük bir gelişme olmamıştır. William Crookes, yaptığı deneyler ile vakum altındaki gazın, elektrik uygulandığında çok daha farklı bir hale dönüştüğünü gözlemledi. Ortaya çıkan maddenin, gaz halinden farklı olduğunu öne sürüp, radyant diye isimlendirdi. Radyant demesinin nedeni ise bu halin parlak olmasından dolayı idi. William Crookes'un ortaya sürdüğü maddenin 4. hali fikri o dönem bilim camiası tarafından çok destek görmedi. 1928 yılındaki Langmuir, “Oscillations in ionized gases” başlıklı yayınıyla plazma ismini literatüre kazandırmasının ardından, plazma ve plazma uygulama çalışmaları ivme kazandı (Langmuir, 1928).

### 1.6.2. PECVD tarihi

Plazma, CVD sistemlerinde ilk kez 1960'lı yıllarda kullanılmaya başlandı (Joyce ve ark., 1968). Kimyasal reaksiyonların gerçekleşebilmesi için gerekli enerjinin plazma ile oluşturulduğu sistemler, plazma destekli kimyasal buhar biriktirme (PECVD) ya da plazma yardımcı kimyasal buhar biriktirme yöntemi (PACVD) olarak adlandırılmaktadır.

Gaz fazındaki reaktantlar, uygulanan yüksek enerji girdileri sonucu, pozitif yüklü iyonlar, negatif yüklenmiş elektronlar ve nötr atomlardan oluşan plazmaya dönüşmektedir (Roth, 1995). Gaz fazını plazmaya dönüştürmek için iki temel yol vardır. Birincisi çok yüksek sıcaklık uygulamak iken, ikincisi ise güçlü elektromanyetik alan uygulamaktır. İlk yöntem için en az 5000 K gibi oldukça yüksek sıcaklıklar gerekmektedir ve bunu gerçekleştirmek uygun teçhizatı bulmak son derece güçtür. Bundan dolayı plazma üretmek için, elektromanyetik alan gücünden yararlanmak çok daha sıklıkla görülmektedir.

PECVD sistemleri için plazma tipleri genel olarak ikiye ayırabilir: Işıma deşarjı (glow-discharge) ve ark deşarjı (arc-discharge). Ark plazma düşük frekanslarda oluşturulur, hem pozitif hem negatif yüklü parçacıklar enerji kazanır ve sıcaklıkları neredeyse eşit olarak artar. Söz konusu parçacıkların tepkileri yavaştır, bu da termal denge oluşmasına izin verir. Bu yüzden bu şartlarda oluşan plazma, izotermal olarak adlandırılır (Karaman ve ark., 2017). Işıma deşarjı ile oluşan plazma ile karşılaştırıldığında, ark deşarjı ile plazma oluşumu daha yüksek basınçlarda gerçekleştirilir. Dolayısıyla ark deşarjında ortalama serbest yol çok daha kısadır. Bunun sonucu olarak, plazma ortamındaki parçacıklar çok daha sık çarpışır ve partiküller daha hızlı ısınır. Yapılan işlem uzadıkça sıcaklık çok yüksek değerlere ulaşır, bu da bir çok uygulama için istenmeyen bir durumdur. Bir çok PECVD uygulamasında ark deşarjı yerine, ışımaya deşarjının seçilmesinin nedeni de budur.

Işıma deşarjı plazma ise yüksek frekanslı elektrik alanında vakum altında oluşturulabilir. Işıma deşarjı plazmayı üretmek için düşük basınçta, yüksek frekanslı elektrik alanı üretilir. Bu elektrik alanı mikro dalga (MW) plazma güç kaynağı ya da radyo frekansı (RF) güç kaynağı ile oluşturulur.

### 1.6.3. PECVD parametreleri

Vakum altında yapılan plazma uygulamaları endüstride hali hazırda bir çok uygulamada kullanılmakta, ayrıca kısa ve uzun vadede yeni alanlarda da kullanımı üzerine planlar yapılmaktadır. Plazmayı daha etkili kullanabilmek adına plazma parametreleri üzerine de çok sayıda araştırma devam etmektedir.

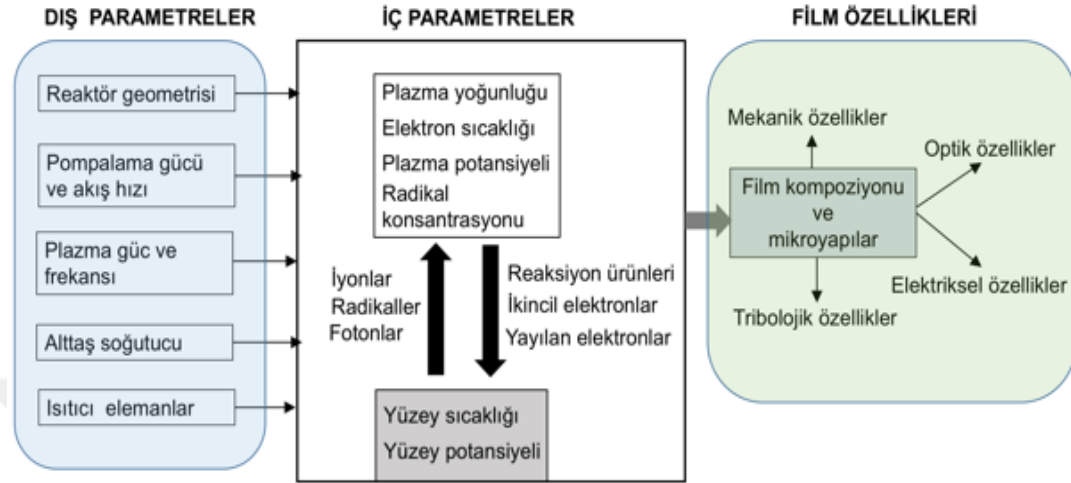
Plazmanın kompleks yapısından dolayı, plazma kullanılarak elde edilen ürünlerdeki yüksek kalite ve tekrarlanabilirliği sağlamak için bir çok plazma parametresinin iyi bir şekilde belirlenebilmesi şarttır. Söz konusu plazma parametreleri, genel olarak iç ve dış parametreler olarak ikiye ayrılabilir (Şekil 1.11). Dış parametreler, reaktör basıncı, kullanılan kimyasalların akış hızları, plazma gücü vb. şeklindedir.

İç parametreler ise, ortamda bulunan reaktantların konsantrasyonu, elektron sıcaklığı, plazma yoğunluğu, elektron erki dağılım fonksiyonu ( $f_e(E)$ ) vb. şeklindedir. Bu parametreler, hem gaz fazında gerçekleşen ve hem de alttaş yüzeyi ile gerçekleşen reaksiyon ve etkileşimleri etkilemektedir. Plazma ortamında gerçekleşen onlarca reaksiyon ile oluşan enerji yüklü kimyasal parçacıkların davranışlarını da yine bu parametreler belirlemektedir. Böylece ortaya çıkan ürünün kimyasal ve fiziksel özellikleri üzerinde önemli bir etkisi olduğu rahatlıkla söylenebilir. Bu yüzden, istenilen son ürünleri elde edebilmek için uygun parametreleri belirleyebilmek son derece önemlidir.

$f_e(E)$ , tüm bu plazma parametreleri arasında önemli bir yere sahiptir ve önemli bilgiler sunar. Örneğin,  $f_e(E)$  elektronların ne kadarının iyonize olacağı ve ne kadarının diğer plazma reaksiyonlarına dahil olacağı hakkında bilgi verir. Tüm dış parametrelerden de etkilenmektedir.  $f_e(E)$ 'yi yani plazma prosesini etkileyen en önemli parametrelerden biri ise deşarj alan frekansıdır -  $f = \omega/2$ . (Martinu ve ark., 2010).

Kaplanacak yüzeylerin elektrikle yüklenmesini önlemek ve plazma ortamının kararsızlığını azaltmak için, hemen hemen tüm dielektrik film PECVD uygulamalarında yüksek frekans uygulanır. Bir başka deyişle,  $f$ 'nin 1 MHz'den yüksek olması istenir. Uluslararası telekomünikasyon birliği ((International Telecommunications Union (ITU)) endüstriyel, bilimsel ve tıpla ilgili olarak 13,56 MHz –RF ve 2,45 GHz – MW değerlerini onaylamaktadır (Pelletier ve Matthieussent,

1992). Federal iletişim komisyonu (Federal Communications Commission (FCC)) ise endüstriyel uygulamalarda RF frekansı için (10-20 MHz) arasına kadar izin vermektedir.



**Şekil 1.11.** PECVD prosesine etki eden iç ve dış parametreler ile etki ettiği film özellikleri (Martinu ve ark., 2010) (Telif hakkı (2010), Elsevier’den izin alınarak basılmıştır)

Yüksek frekans, güç etkinliğini/verimini artırır. Böylelikle yüksek frekansta bir elektron-iyon çifti oluşması için daha düşük enerji yeterli olabilmektedir (Moisan ve ark., 1991b). Dolayısıyla, MW plazmalarında iyonizasyon ve ayrışma hızları RF plazmasındakinden daha yüksek olmasından MW plazmasında yüzeylerin daha yüksek miktar iyon akışına maruz kalması anlamına gelmektedir (Moisan ve ark., 1991a).

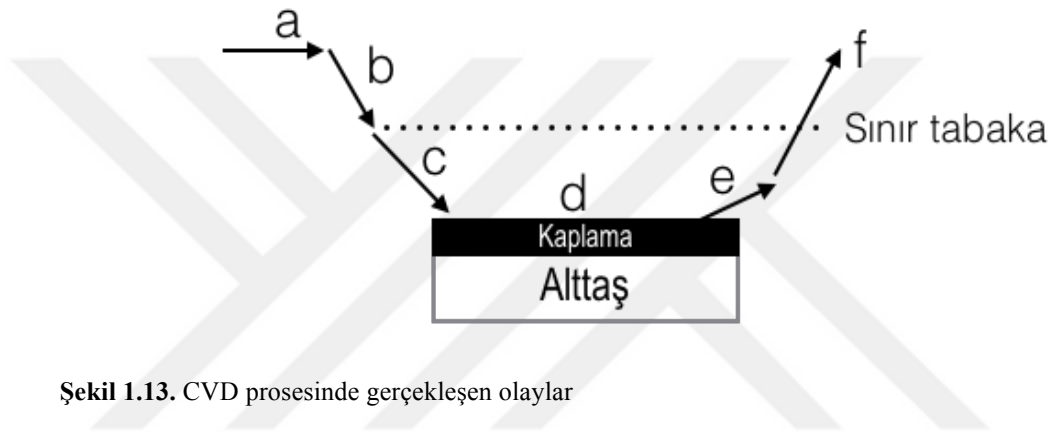
Plazma boşalımı, iyonizasyon derecesi enerjik elektronlar tarafından düşük sıcaklıklı ve göreceli düşük basınçlı gaz olarak tanımlanabilir. Malzeme uygulamalarında kullanılan plazma deşarj konfigürasyonları, plazma reaktör geometrisine ve elektronlara enerji sağlamak için kullanılan elektrotların yerleşimine göre sınıflandırılabilir. Şekil 1.12’de alternatif akım ile plazma oluşturmakta yaygın olarak kullanılan dört elektrot konfigürasyonu gösterilmiştir (Walton ve Greene, 2010). Şekil 1.12a’daki konfigürasyon RF dışında, doğru akım (DC) güç kaynağı ile de çalıştırılabilir. Özellikle plazma polimerizasyonu çalışmalarında silindirik boru tipi cam (payreks ya da kuvars) reaktörler sıklıkla kullanılmaktadır (Gürsoy ve Karaman, 2016; 2018). Bu tarz reaktörlerin etrafları elektrotlarla sarılır, elektrotlar 300 kHz’den mikrodalga seviyesindeki frekans değerlerine kadar çalıştırılabilir. Reaktör etrafına



#### 1.6.4. PECVD kinetik

Klasik bir CVD prosesinde peş peşe bir çok olay gerçekleşir (Şekil 1.13):

- Reaktantlar buhar fazında reaktöre beslenir.
- Sınır tabakaya gaz difüzyonları olur.
- Reaktantlar, alttaş yüzeyine transfer olmaya başlar.
- Alttaş yüzeyinde kaplamalar gerçekleşir.
- Yan ürünler, alttaş yüzeyden ayrılır.
- Ana akıma, ayrılan kimyasallar da eklenerek sınır tabakadan ayrılır.



Şekil 1.13. CVD prosesinde gerçekleşen olaylar

Özellikle belirtilmesi gereken bir nokta ise, bu adımlardan bazıları aynı anda da gerçekleşebilir. Tüm diğer tek yönlü kimyasal reaksiyonlarda olduğu gibi CVD’de de en yavaş basamak, reaksiyon hızını belirler. Hangi basamağın en yavaş olacağını belirlemede CVD proses parametreleri önemli bir etkiye sahiptir. CVD prosesindeki, en önemli hız limiti adımları ise şunlardır (Carlsson ve Martin, 2010):

- Kütle transferi kontrolü: Daha çok yüksek sıcaklık ve yüksek basınç olduğu durumlarda geçerlidir. Reaktör ya da alttaş yüzeyindeki buhar fazındaki prosesleri kontrol etmek için kullanılır.
- Yüzey kinetik kontrolü: Kaplama hızının, reaktöre giren kütle akış hızından daha düşük olduğu durumlarda geçerlidir.
- Termodinamik kontrolü: Burada kaplama hızı daha çok reaktöre giren toplam madde miktarı ile alakalıdır. Bu durum, yüksek sıcaklık, çok düşük akış vb. etkin şartlarda geçerlidir. Termodinamik hesaplamalar baz alınarak, reaksiyon hızı, sıcaklığa bağlı olduğu ortaya konulur.
- Homojen reaksiyon kontrolü: Bazı proseslerde, belirli türlerin gaz fazındaki

oluşum hızlarını, kaplama hızını belirleyebilir.

- Çekirdeklenme kontrolü: Düşük aşırı doygunluk durumunun olduğu proseslerde geçerlidir.

Bu beş yaklaşım arasında, genellikle kaplama hızı üzerinde en önemli etkiye sahip olan yaklaşımlar yüzey kinetik kontrolü ve kütle transfer kontrolüdür.

Bu kontrol mekanizmaları sadece kaplama hızını etkilemekle kalmayıp ayrıca kaplamanın morfolojisi üzerinde de önemli etkisi vardır. Örneğin, kaplama mekanizmasında, yüzey kinetik kontrolü etkin olduğunda daha üniform kaplamalar elde edildiği bilinmektedir (Karaman ve ark., 2017).

Eğer bir CVD tepkimesi yüzey kinetiği kontrolünde gerçekleşiyorsa, kaplama hızı reaktöre beslenen gazların akış hızlarından son derece etkilenir. Yukarıda belirtildiği üzere bu mekanizma daha çok düşük sıcaklık ve basınç altında etkindir. Düşük basınçta ince sınır tabakası oluşur, bu da difüzyonla kütle transferinin hızlı olması anlamına gelmektedir. Öte yandan, düşük sıcaklıklarda yüzey reaksiyon hızı düşüktür. Bu yüzden, bu durumda en yavaş basamak yüzey reaksiyonlarıdır. Basınç ve sıcaklığın daha yüksek olduğu zamanlarda, hız kontrol faktörü, reaktantların ve ürünlerin daha kalın olacak olan sınır tabakası boyunca difüzyonu ile alakalıdır. Sıcaklık arttıkça, her bir molekülün birbirleriyle ve yüzey ile etkileşimi artacağından reaksiyonlar daha hızlı gerçekleşerek difüzyon hız kontrol faktörü haline gelir (Karaman ve ark., 2017). Bu bilgiler ışığında, bir CVD reaksiyonundaki kaplama hızı, sıcaklık, basınç, reaktantların akış hızları ve uygulanan enerji girdileri ile değiştirilebilir.

1889 yılında, Svante Arrhenius'un, aktivasyon enerjisi ve reaksiyon kinetiği arasında kurduğu matematiksel bağlantı, fizikokimyanın en önemli eşitliklerinden birini oluşturmuştur (Arrhenius, 1889) (Denklem 1.4).

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (\text{Denklem 1.4})$$

Burada k; tepkime hız sabiti,  $E_a$ ; tepkimenin gerçekleşmesi için gereken aktivasyon enerjisi (J/mol), R; gaz sabiti (8,314 J/K mol), T; tepkime sıcaklığı (K) ve A ise birimi hız sabitinin birimi ile aynı olan frekans faktörüdür. Bir kimyasal reaksiyonda, farklı sıcaklıklardaki reaksiyon hızları kullanılarak o reaksiyon için gerekli olan aktivasyon enerjisi bulunabilir. Eğer bulunan aktivasyon enerjisi değeri

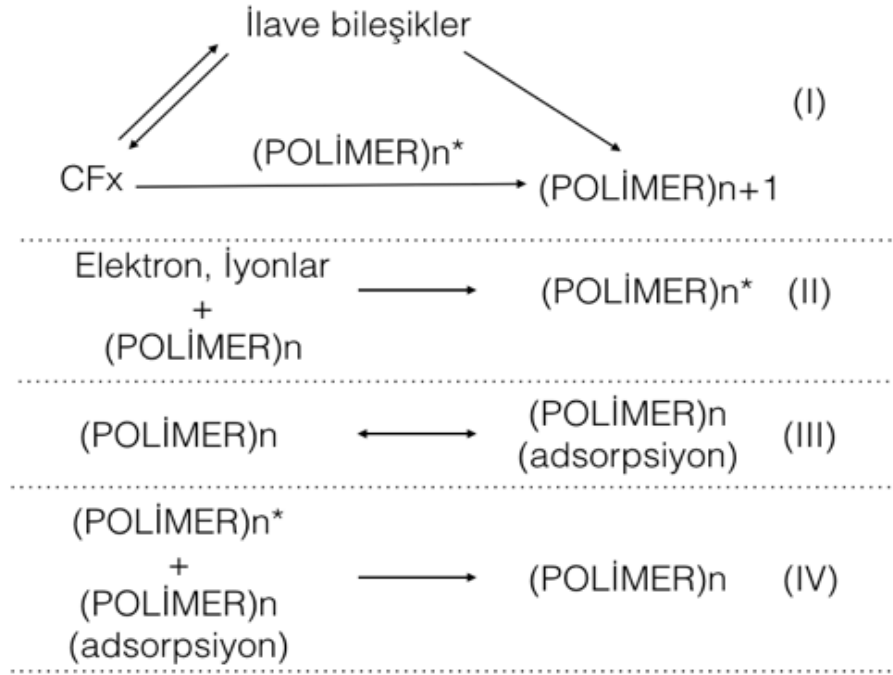


sıfırdan büyükse, gerçekleşen reaksiyon hızının artan sıcaklık ile arttığı sonucuna varılır. Arrhenius eşitliği, çarpışma kuramına dayanır. Çarpma teorisine göre, kimyasal moleküllerin birbirine her çarpması sonucu kimyasal reaksiyon gerçekleşmez. Kimyasal reaksiyonların gerçekleşmesi için parçacıkların belli koşullarda etkileşmesi gerekir. Bu koşulların başında, yeterli aktivasyon enerjisinin sağlanması bulunmaktadır. Reaktant miktarı arttıkça ya da reaksiyon sıcaklığı arttıkça daha fazla çarpışma olacağı ve kimyasal reaksiyonun gerçekleşme ihtimalinin artıp, bunun da reaksiyonun gerçekleşme hızını artıracacağı sonucuna varılabilir. Çünkü sıcaklık arttıkça, moleküller daha hızlı hareket eder ve daha aktif hale gelir. Nitekim, Arrhenius'un yaptığı keşiften çok daha öncesinde de sıcaklık artışında, bir çok kimyasal ve biyolojik reaksiyonların hızının arttığı bilinmekteydi. Bu gözlem günlük hayatta da rahatlıkla görülebilir. Örneğin gıdalar, oda sıcaklığında buzdolabındakilerine göre daha hızlı bozulur. Ancak, PECVD'de gerçekleşen bazı polimerizasyon reaksiyonlarının Arrhenius eşitliği ile uyumlu olmadığı görülmüştür. Bir diğer ifade ile aktivasyon enerjisi negatif bir değere sahip olabilmektedir. Bu durum aslında PECVD için sürpriz olarak kabul edilemez. Daha önceki bölümde de belirtildiği üzere PECVD'de polimerizasyon esnasında sadece kaplama değil aynı anda aşınma da gerçekleşebilir. Dolayısıyla PECVD polimerizasyonu esnasında kimyasal yüzey reaksiyonları ve adsorpsiyon-desorpsiyon birbiriyle yarışmaktadır (d'Agostino ve ark., 1990).

Bu bilgiler ışığında, plazma polimerizasyonu esnasında gerçekleşen adımları, genellikle Arrhenius modeline uymayan floropolimerizasyon ile açıklanabilir. Florokarbonun plazma polimerizasyonu için öne sürülen film büyüme mekanizması için "basitleştirilmiş aktif-büyüme modeli"ne göre genel olarak Şekil 1.14'teki reaksiyonların gerçekleşmesi beklenir (Biederman, 2004; Artemenko, 2013). Bu modele göre, monomerler plazma gücüyle ya da sıcaklık ile gaz fazında aktif parçacıklara dönüşürler. Bu aktif parçacıklar, monomer ve kaplanan yüzey ile homojen ve heterojen reaksiyonlar oluşturur.

Reaksiyon (I)'de CF<sub>x</sub> monomerinin, polimerleşmesinin şematik olarak genel hali gösterilmiştir. Reaksiyon (II)'yi aktivasyon adımı diye adlandırabiliriz. Burada pozitif ve negatif yüklü parçacıklar hem monomer hem de yüzey ile etkileşim halinde olup film yüzeyinde morfolojik ve kimyasal olarak önemli değişikliklere sebebiyet verebilir. Bu adımın, önemli ölçüde polimerleşmenin genel reaksiyon hızını da etkilediği düşünülmektedir. Aktivasyonun ardından, CF<sub>x</sub> radikalleri adsorpsiyon-

desorpsiyon mekanizması ile alttaş yüzeyinde birikmeye başlar, bu durum reaksiyon (III)'te şematik olarak gösterilmiştir. Reaksiyon (IV) uyarınca yüzeye adsorplanmış aktif gruplar, diğer gruplar ile birleşerek polimerleşmeye başlarlar. Yapılan deneylerle de plazma floropolimerleşesinde artan sıcaklığın, genellikle polimerleşme hızını düşürdüğü ve çapraz bağ oluşumunu artırıp; F/C oranında da azalmaya neden olduğu bir çok kez tecrübe edilmiştir (Artemenko, 2013).



Şekil 1.14. Basitleştirilmiş aktif-büyüme modeline göre gerçekleşmesi beklenen polimerleşme.

Özetle, plazma polimerizasyonun hız mekanizması bir çok plazma parametresine ve reaksiyon ortamında bulunan kimyasallara bağlıdır. Eğer aktivasyon enerjisi sıfırdan yüksekse, gerçekleşen polimerizasyon kinetik modele uygun; eğer aktivasyon enerjisi negatif bir değer ise adsorpsiyon modele uygun bir kaplama gerçekleştiği söylenebilir.

### 1.6.5. PECVD gaz akış dinamiği

CVD reaktörüne beslenen gazların hızı ve akış düzeni, CVD'de yapılan kaplamalar üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Gaz durumundaki kimyasallarda bir çok farklı durum gözlenebilir. Moleküler durumda iken moleküllerin ortalama serbest yolları geçtikleri kanalların çaplarından çok daha uzundur. Viskoz durumda iken,

moleküllerin ortalama serbest yolları reaktör kanallarından çok daha kısadır. Viskoz olduğu durumlardaki akış rejimi ikiye ayrılabilir (Carlsson ve Martin, 2010).

- 1) Laminar akış rejimi: Gaz akış hızı düşüktür ve tabakalar birbirine paraleldir.
- 2) Türbülans akış rejimi: Yüksek akış hızlarında görülür.

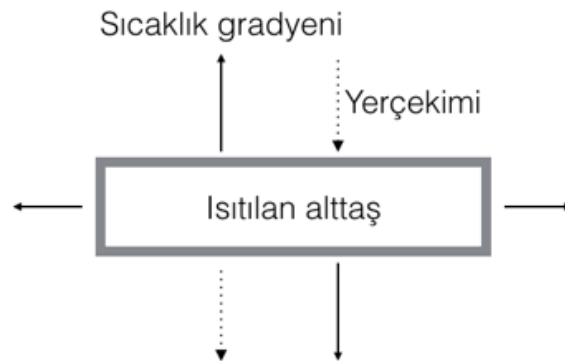
Tüm CVD sistemlerinde olduğu gibi, PECVD’de de akış rejiminin belirlenmesi son derece önemlidir. Çoğunlukla, laminar akışlarda reaksiyonların gerçekleşmesi arzu edilir. Çünkü yüksek akış hızlarında (türbülans gerçekleştiği durumlarda) genellikle reaksiyon verimi düşer. Genellikle laminar akış ile türbülans akış birbirlerinden Reynold sayısına bakılarak ayrılabilir (Denklem 1.5).

$$Re = \frac{\rho V D}{\eta} \quad (\text{Denklem 1.5})$$

Denklemde,  $\rho$ , gazın yoğunluğu;  $V$ , gazın akış hızı;  $\eta$ , gazın viskozitesi;  $D$ , tüpün çapı;  $Re$  ise Reynold sayısı olup, bu değer 1100’den küçükse akışın laminar, 2100’den büyükse türbülans akış olduğu söylenir. Bu değer 1100 ile 2100 arasında bir değer olduğu durum ise geçiş akışı ya da karışık akış olarak isimlendirir.

PECVD reaktörlerinde özellikle substratın ısıtıldığı durumlarda gazın akış rejimi sadece Reynold sayısına bakarak yorumlamak zordur. Çünkü, Reynold sayısı izotermal ortamda gerçekleşen akışlar için oluşturulmuştur. Ancak soğuk duvarlı PECVD reaktöründe altta ısıtıldığında ortama konveksiyon ile yayılan ısı, düşük gaz akış hızlarında bile türbülans akış oluşmasını sağlayabilir. Şekil 1.15.’e bakıldığında, ısıtılan yüzeye yakın bölgede, sıcaklık gradyanının düşük olduğu durumlarda, ona zıt bir yönde oluşan yerçekimi sıcaklık gradyanını yenip; gazın hareketsiz kalmasına neden olabilir. Yüksek sıcaklık gradyanında ise gaz hareket etmeye başlar ve laminar akışı daha uzun süre devam ettiremez. Kısacası, türbülans akış, sadece yüksek akış hızı yüzünden oluşmaz. Ayrıca düşük altta sıcaklık gradyanlarında da her zaman akışın laminar olacağı sonucuna da varılamaz. Örneğin, Şekil 1.15’i yine ele alacak olursak, sıcaklık gradyanı, yerçekimine dik bir konumda da olabilir. Bu durumda, birbirlerine paralel olduğu durumdakine kıyasla daha düşük sıcaklık gradyanlarında türbülans akış oluşabilir. Dolayısıyla, sadece Reynold sayısından yola çıkarak, PECVD’deki akış rejimini açıklamak doğru olmaz. Farklı geometrideki akışların akış

rejimlerini anlayabilmek için Reynold sayısından başka birimsiz sayılara da ihtiyaç duyulmaktadır. Bunlardan biri de Grashof ( $G_r$ ) sayısıdır (Bird ve Phenomena, 1960).



**Şekil 1.15.** Isıtılmış alttaşa yakın bölgede gerçekleşen yerçekimi gücü ve sıcaklık gradyeninin şematik gösterimi

İzotermal ortamlarda  $G_r$  sifıra eşittir ve akış sadece  $R_e$  sayısı ile tanımlanabilir. Ancak, izotermal olmayan durumlarda  $G_r$  sifirdan büyük olur, ayrıca artan sıcaklık gradyanı ile de artar. Gazın akış hızına, karışımına ve sıcaklığına bağlı olarak spesifik bir  $G_r$  değerine ulaşıldığında ise türbülans akış gerçekleşir.

Akışkanlar mekaniği açısından CVD reaktöründe gerçekleşen reaksiyonların bir diğer önemli noktası ise gazların alttaş yüzeyine yakın yerlerde sınır tabakaların oluşmasıdır (Schlichting ve Gersten, 2016). Söz konusu sınır tabakalardaki gaz akış hızı, kimyasalların konsantrasyonu ve sıcaklığı, ana gazdan farklıdır. Dolayısıyla, bir hız sınır tabakası, konsantrasyon sınır tabakası ve termal sınır tabakası gelişir. İlk önce alttaşın hemen üstünde akış hızı sifıra eşittir, daha sonra artarak ana akışın hız değerine ulaşır.

Laminar akışta, sınır tabakasının kalınlığı ( $\delta$ ), Denklem 1.6. ile bulunur.

$$\delta = \alpha(\eta X / \rho V)^{1/2} \quad (\text{Denklem 1.6})$$

Denklemdeki  $\alpha$ , orantı sabiti;  $\eta$ , gazın viskozitesi;  $V$  gazın akış hızı;  $\rho$ , gazın yoğunluğunu;  $X$ , uzunluğu gösterir. Sıcaklık ve basıncın  $\eta$ ,  $V$  ve  $\rho$  değerlerine etkileri göz önüne alındığında, Denklem 1.6'da artan sıcaklık ve azalan basınç ile sınır tabakasının kalınlığı büyür (Bird ve Phenomena, 1960; Schlichting ve Gersten, 2016). Ayrıca, gazın alttaşın yüzeyindeki temas mesafesi arttıkça da sınır tabakasının kalınlığı artar.

### 1.6.6. PECVD uygulama alanları

PECVD bir çok uygulama alanında kullanılmaktadır, bu alanlardan en yaygın olanları Çizelge 1.2’de örnekleri ile verilmiştir.

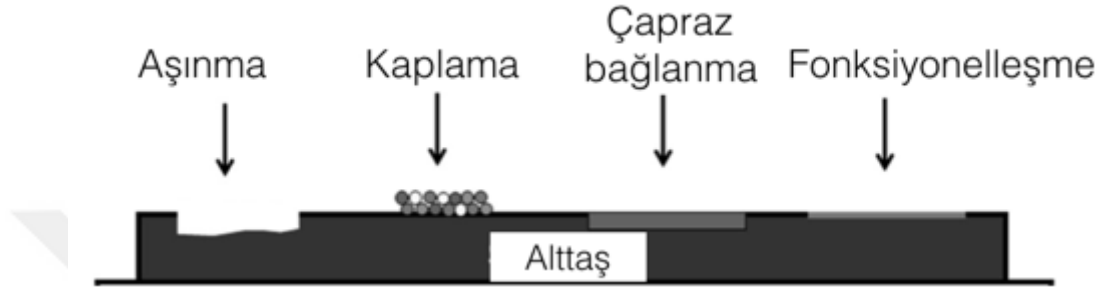
**Çizelge 1.2.** PECVD’nin uygulama alanları

Plazmanın Uygulama Konuları	Plazma Uygulama Örnekleri
Elektronik	Entegre devreler Yarı iletkenler
Elektrik mühendisliği	İzolatörler Yalıtkanlar Galvanik elementler için separatörler
Kimyasal Teknolojiler	Ters ozmotik ayırmalar Yarı geçirgen Membranlar Yağlayıcılar Çözünmez malzemeler Katalizörler Piller Sensörler Kimyasal sentezler
Yüzey modifikasyonu	Yüzeye tutunma özelliklerinin geliştirilmesi Koruyucu kaplamalar Aşınma direnci gösteren kaplamalar Güçlendirici kaplama
Optik	Yansıma önleyici kaplamalar Sisleme önleyiciler Transparan kaplamalar Kontak lensler Optik fiberler
Tekstil	Hidrofilazasyon Su itici kumaşlar Buruşma önleyiciler Boyama geliştiriciler
Biyotıp	Enzim immobilizasyonu İlaç salınımı Sterilazasyon Pastörizasyon Antikoagülanlar

### 1.6.7. PECVD polimerizasyonu

Hem düşük hem de yüksek basınçta, düşük sıcaklıkta gerçekleşen plazma polimerizasyonunda ya da alttaşın polimer olduğu durumlarda malzeme yüzeyinde dört önemli olay gerçekleşebilir: Aşınma, kaplama, çapraz bağlanma ve

fonksiyonelleşme (Şekil 1.16) (Wertheimer, 2014). Aşınma, alttaşın yüzey morfolojisini değiştirmek için ya da bir sonraki prosese hazırlamak için alttaşın yüzeyinde yer alan safsızlıkların ortamdaki atılması için kullanılır. Kaplama, bir veya birden fazla monomerin katı ince film halinde alttaş üzerinde kaplanmasını ifade eder. Çapraz bağlanma ve fonksiyonelleşme ise genellikle aynı anda olur, bu durum genelde yüzey modifikasyonu olarak da ifade edilir.



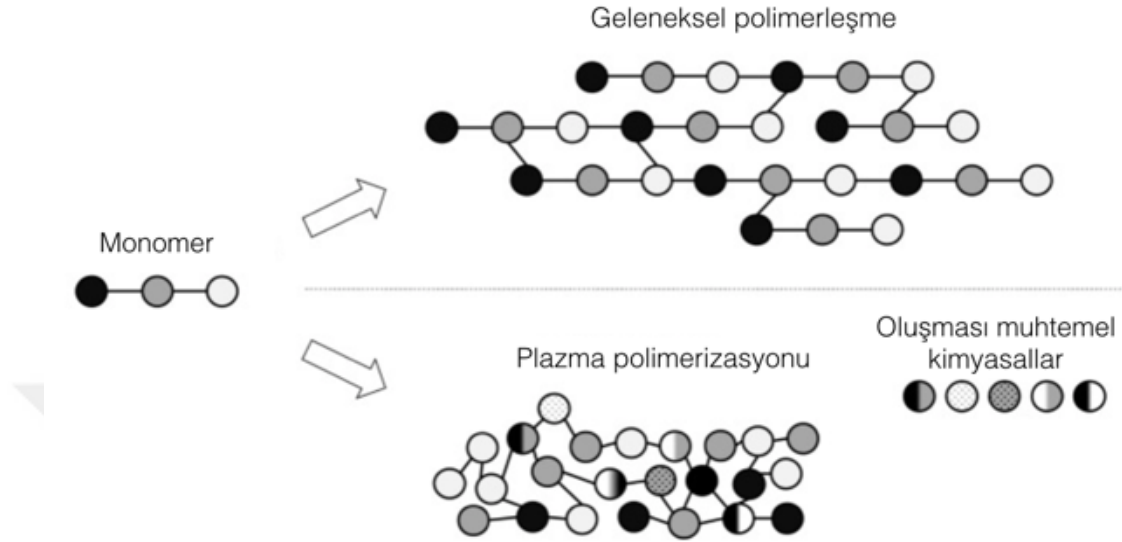
**Şekil 1.16.** Plazma polimerizasyonunda malzeme yüzeyinde gerçekleşen önemli olaylar (Wertheimer, 2014) (Telif hakkı (2014), Springer Nature'den izin alınarak basılmıştır)

PECVD plazma polimerizasyonu esnasında, polimerleşmenin başlayabilmesi için monomerin parçalanıp radikale dönüşmesi şarttır. Polimerizasyon esnasında plazmanın yüksek enerjili ortamda sürekli yeni radikaller oluşur, oluşan çok miktardaki radikal türler sadece polimerleşmeyi sağlamayıp, rastgele birleşmeye devam eder. Her bir zincirde bulunan radikaller, diğer zincirlerle birleşmesi sonucu genellikle çapraz bağlı polimerler elde edilir (Peri ve ark., 2010). Ortaya çıkan polimerler, Şekil 1.17'de gösterildiği gibi geleneksel yöntemlerle elde edilenlere göre farklılık gösterir (Nisol ve Reniers, 2015).

Geleneksel polimerleşme reaksiyonu ve plazma polimerizasyonu sonucunda oluşan polimerler şematik olarak gösterilmiştir (Şekil 1.17). Geleneksel polimerleşmeden farklı olarak, plazma polimerizasyonunda daha çok "rastgele yapıların" ve yan ürünlerin oluştuğu söylenebilir.

Gerek rastgele yapılar gerekse plazma polimerizasyon mekanizmalarını anlamak için bir çok araştırma yapılmıştır ve araştırmalar sonucunda çeşitli açıklama ve modeller ortaya atılmıştır. Bunlar arasında en bilinenleri, Tibbitt modeli (Tibbitt ve ark., 1976), Stille mekanizması (Stille ve ark., 1965), Neiswender-Roskamp mekanizması (Neiswender, 1967) ve Yasuda'nın atomik polimerizasyonudur (Yasuda ve R. Wang, 1985). Bu mekanizmalar arasından, Yasuda'nın atomik polimerizasyonu

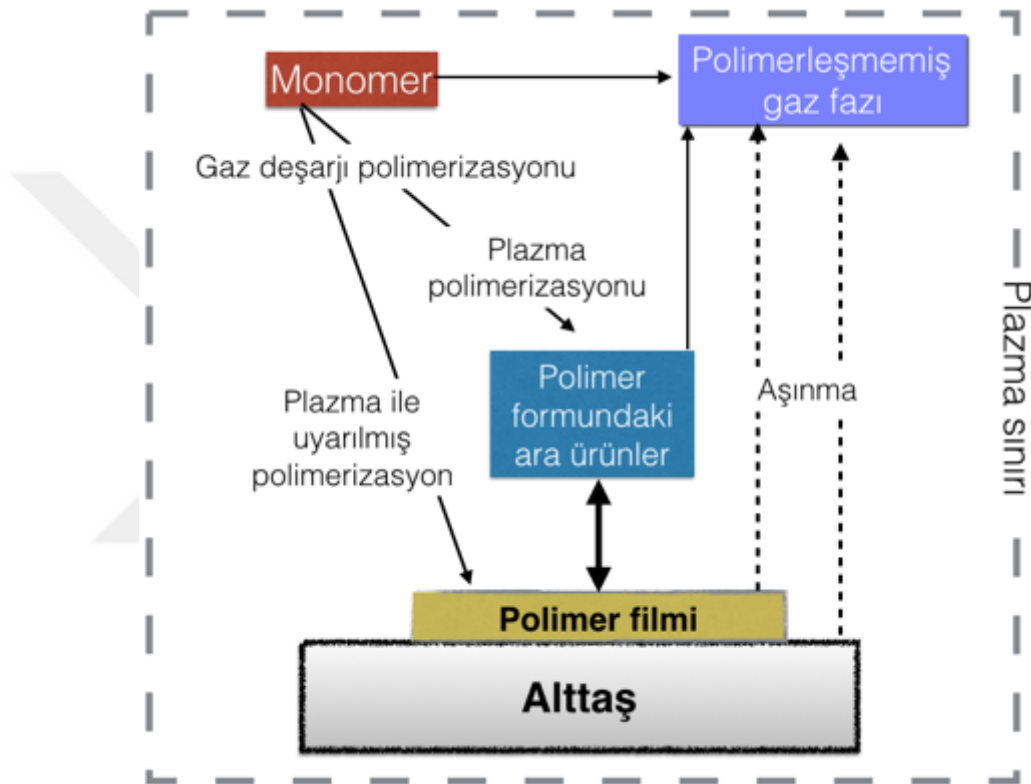
en geçerli olanıdır. Bu yüzden, bu tez çalışmasında da polimerizasyon mekanizması bu bakış açısıyla ele alınmaya çalışılacaktır.



**Şekil 1.17.** Geleneksel polimerleşme ve plazma polimerizasyonundan elde edilen polimerlerin şematik gösterimi (Nisol ve Reniers, 2015) (Telif hakkı (2015), Elsevier'den izin alınarak basılmıştır)

Yasuda, saf öncü gazların düşük basınçtaki plazma polimerizasyon mekanizması ile moleküllerin, radikal kimyasallara ayrılabilceğini belirtmiştir. Bu hipotezini, Hsu ile 1977 yılında yaptığı çalışma ile desteklemiştir. Kendileri yapmış oldukları, söz konusu çalışmada, plazma polimerizasyonu ile yeni kaplanmış yüzeyler üzerinde yaptığı Elektron Spin Rezonans çalışmaları ile (ESR) polimer yüzeyinde uzun ömürlü radikallerin varlığını gösterebilmişlerdir (Yasuda ve Hsu, 1977). Aslında bu çalışmadan çok daha önce Neiswender, asetilen plazması ile yaptığı çalışma ile, elde ettiği kaplamalarda bol miktarda radikal varlığı gözlemlemiştir (Neiswender, 1967). Kendisi, farklı plazma şartlarında yaptığı kaplamaları kıyaslayarak, kaplamalar gerçekleşirken uygulanan enerji miktarının önemini gösteren bilinen ilk kişi olmuştur. Daha sonraki yıllarda, Yasuda bu ilişkiyi geliştirerek, Yasuda faktörü (YF) olarak adlandırılan,  $YF=W/MF$  eşitliğini geliştirilmiştir. Burada W, plazma gücünü; F, monomer akış hızını; M, monomerin molekül ağırlığını göstermektedir. Yasudanın ortaya koyduğu atomik polimerizasyonu, yüksek Yasuda faktörünün olduğu durumlar için geçerlidir. Bu konseptin çıkış noktası, tüm monomer moleküllerinin, yüksek plazma güçlerinde yoğun bir şekilde parçalanarak, çoğunlukla da tek atomlara dönüşmesine dayanır. Bu atomlar ve küçük parçacıklar rastgele bir şekilde yeniden

birleşirler, o anki plazma ortamına göre, yeniden aktive olarak büyüyeceği gibi, tekrardan daha ufak parçalara ayrılabilirler. Bu yüzden plazma polimerizasyonunda, monomerlerin kompozisyonları ve yapıları ortaya çıkacak polimerin yapısı ve kompozisyonunda son derece etkilidir. Yasuda, atomik plazma polimerizasyonundaki bilgiler ışığında, Hsu ile birbiriyle yarışan aşınma ve polimerizasyon mekanizmasını (CAP mekanizması) öne sürmüştür (Yasuda ve Hsu, 1978). Bu mekanizma, şematik olarak Şekil 1.18’de gösterilmiştir.



Şekil 1.18. Birbiriyle yarışan aşınma ve polimerizasyon (CAP) mekanizması

CAP mekanizması göz önüne alındığında plazma polimerizasyonuna dair her şey, plazma ortamında, kimyasallar ve alttaş plazmaya maruz kaldığında gerçekleşmektedir. Reaktörde oluşturulan plazma ortamını; plazma gücü, reaktör basıncı, reaktör sıcaklığı gibi plazma proses parametrelerinin yanı sıra monomerlerin kimyasal yapısı gibi reaktantlara ait özellikler de ciddi bir şekilde etkilemektedir. Bu parametrelerin arasında alttaşın geometrisi, bile yer almaktadır (Masuoka ve Yasuda, 1981; Hynes, 1998). Bu yüzden, plazma olduğu anlarda, gerçekleşen basamakları önceden kestirebilmek çok mümkün değildir. Plazma polimerizasyonu, esnasında plazmanın sürekli olarak uygulanması, bazı dezavantajlara neden olur. Bu



dezavantajlar şu şekilde özetlenebilir (Friedrich, 2011):

- Monomerler, plazma esnasında maruz kaldıkları yoğun plazmadan dolayı neredeyse tamamen parçalanır.
- Yoğun enerji, kimyasalların yeniden düzensiz bir şekilde birleşmesine neden olur.
- Polimerizasyon için, ortamda saf monomerlerin bulunamaması (sürekli plazmaya maruz kalıp, parçalanmasından dolayı).

Plazmanın sürekli bir şekilde uygulandığı bu geleneksel çalışmalar, sürekli plazma modu olarak da adlandırılmaktadır. Bu dezavantajların etkisini azaltabilmek için düşük plazma güçlerinde uygun şartları belirleyip polimerizasyon gerçekleştirilmelidir. Bir diğer yol ise plazmayı sürekli uygulanmayıp, kesikli bir şekilde uygulanması olabilir. Bu da atımlı plazma modu olarak adlandırılır. Bir sonraki başlık altında, atımlı plazma modu detaylı bir şekilde tartışılacaktır.

Plazmanın yoğun enerjik ortamının neden olduğu bu dezavantajları yenmek için çok farklı bir stratejinin daha belirtildiğini belirtmek gerekir. Bu strateji, başlatıcılı kimyasal buhar biriktirme (iPECVD) olarak adlandırılmaktadır. Burada, geleneksel PECVD'den farklı olarak, reaktöre başlatıcılı kimyasal buhar biriktirme (iCVD)'de de olduğu gibi, başlatıcı adı verilen kimyasallar plazma ortamına beslenir. Başlatıcı adı verilen kimyasal bileşikler, sahip oldukları zayıf bağlar sebebi ile düşük enerji girdilerinde bile kolayca parçalanarak reaktif kimyasal türler üretebilirler. Başlatıcılar sayesinde, monomerlerin bağlarını kırmak için gerekli olan minimum enerji miktarı düşürülmüş olur. iPECVD kullanılarak fonksiyonel grupları son derece iyi korunmuş PHEMA ince filmleri sadece 1 W plazma gücü uygulanarak elde edilebilmiştir (Gürsoy ve ark., 2016). Ayrıca yapılan çalışmada, ortama başlatıcı beslenmediği zaman, aynı şartlarda kaplama elde edilemediği de görülmüştür.

#### **1.6.8. Atımlı plazma modu**

Sürekli plazma modunda, sisteme sürekli enerji girdisi olmaktadır. Bu şartlar altında polimerleşme tepkimelerini, PECVD parametreleri ile kontrol edebilmek son derece güç olmaktadır. Uygulanan plazmanın gücü azaltılsa bile, monomerler ufak kimyasallara ayrışmaya ve polimerin yapısını etkilemeye devam eder. Aktif plazma ortamında birbirini takip eden eş zamanlı bir çok reaksiyon gerçekleşmektedir.

Gerçekleşen temel reaksiyonlardan bazıları örnekleri ile birlikte Çizelge 1.3'te gösterilmiştir. Gerçekleşen reaksiyonlar üç ana sınıfta toplanabilir: Elektronlarla gerçekleşen reaksiyonlar, ağır türler arasındaki reaksiyonlar ve malzeme yüzeyi ile gerçekleşen reaksiyonlar. Çizelge 1.3'te, R, radikali; s, yüzeyi ve g, gazı sembolize etmektedir.

Aslında, plazma polimerizasyonun gerçekleşebilmesi için ortama sürekli plazma uygulanması gerekmemektedir. Çok kısa süreli, hatta mikrosaniye skalasında bile plazma uygulandığı, vinil ya da akrilik monomer molekülleri aktive edip; polimerizasyonu başlatacak radikaller oluşturmaya yardımcı olur. Daha sonra plazma kapatıldığında radikaller, ortama beslenen ve/veya ortamda hali hazırda bulunan plazmanın etkilemediği kimyasallar ile reaksiyona girer. Bu şekilde birbirini takip eden plazma açık ve plazma kapalı bir şekilde uygulanan plazma modu, atımlı plazma olarak adlandırılır. Plazmanın açık olduğu sürenin ( $t_{açık}$ ), plazmanın kapalı ( $t_{kapalı}$ ) ve açık olduğu toplam süreye bölünüp yüz ile çarpılmasıyla çalışma döngüsü (duty cycle (DC)) ismi verilen parametre, atımlı plazma modunu ifade etmek için sıklıkla kullanılır (Denklem 1.7).

$$DC = 100 * \frac{t_{açık}}{(t_{açık} + t_{kapalı})} \quad (\text{Denklem 1.7})$$

Teorik olarak, atımlı plazma modundaki sadece bir çalışma döngüsü dahi, radikalleri oluşturup, polimerleşmeyi başlatabilir. Ancak bu durum, sıvı faz ya da yüksek basınç gibi koşullar altında gerçekleşebilir. Öte yandan, PECVD yöntemindeki polimerleşmeler, genellikle düşük basınç altında gerçekleştirilir. Dolayısıyla, vakum altında gerçekleşen polimerizasyonda, ortamdaki taze radikal ihtiyacını karşılayabilmek için plazmanın açık olduğu anlara belli aralıklarla ihtiyaç vardır (Friedrich, 2011).

Atımlı plazma modunda, ideal olarak plazmanın açık olduğu anın olabildiğince kısa, plazmanın kapalı olduğu anda olabildiğince uzun olması durumunda kimyasal olarak daha düzgün polimerler elde edileceği düşünülebilir. Bir başka ifade ile çalışma döngü yüzdesi düşük olması, elde edilecek polimerde daha az kusurla karşılaşılmasını sağlayabilir.

Atımlı plazma modunun öne çıkan bazı avantajları şu şekilde özetlenebilir:

- Reaktör içindeki kimyasal daha az plazmaya maruz kalacağından, iyon ve elektron

bombardımanı gerçekleştiren kaplamayı daha az etkileyecektir.

- Özellikle yüksek plazma güçlerinde gerçekleştirilen reaksiyonlarda, plazmanın sürekli uygulanması sonucu reaktörde ısınmalar olabilmektedir. Bu durum hem kaplama kinetiği mekanizmasını hem de kaplama için sıcaklığa dayanımı düşük alttaş kullanımını için sorun teşkil edebilir. Atımlı plazma modu ile bu sorunların üstesinden gelinebilir.

- Plazmadan kaynaklanan UV emisyonu daha az olacağı için, daha kusursuz polimer filmleri elde edilebilir.

- Polimerizasyon için gerekli olandan fazla radikal üretimine yol açmayı önleyerek, istenmeyen yapıların oluşma ihtimalini azaltabilir.

**Çizelge 1.3.** Aktif plazma ortamında gerçekleşen temel reaksiyonları (Martinu ve ark., 2010) (Telif hakkı (2010), Elsevier'den izin alınarak basılmıştır)

Reaksiyon	Tepkime	Örnek
<b>A. Elektronlarla gerçekleşen reaksiyonlar</b>		
İyonizasyon	$e+A \rightarrow A^+ + 2e$	$e+N_2 \rightarrow N_2^+ + 2e$
Uyarım	$e+A \rightarrow A^* + e$	$e+O_2 \rightarrow O_2^* + e$
Ayrışma	$e+AB \rightarrow A+B+e$	$e+SiH_4 \rightarrow e+SiH_3+H$
Ayrışmalı iyonizasyon	$e+AB \rightarrow 2e+A^++B$	$e+TiCl_4 \rightarrow 2e+TiCl_3^++Cl$
Ek ayrışma	$e+AB \rightarrow A^-+B$	$e+SiCl_4 \rightarrow Cl^-+SiCl_3$
Üç parçalı yeniden birleşmeler	$e+A^++B \rightarrow A+B$	$e+H^++CH_4 \rightarrow H+CH_4$
Işınımsal yeniden birleşmeler	$e+A^+ \rightarrow A+h$	$e+Ar^+ \rightarrow Ar+h$
<b>B. Ağır türler arasındaki reaksiyonlar</b>		
Yük değişimi	$A^++B \rightarrow A+B^+$	$N_2^+(hızlı) + N_2(yavaş) \rightarrow N_2(hızlı) + N_2^+(yavaş)$
Penning iyonizasyonu	$A^++B \rightarrow A+B^++e$	$He^++O_2 \rightarrow He+O_2^++e$
Değişim kaynaklı iyonizasyon	$A^++BC \rightarrow AB^++C$	$N^++O_2 \rightarrow NO^++O$
Birleşme	$A+B \rightarrow AB,$ $AB+CD \rightarrow AC+BD$	$2SiH_3 \rightarrow Si_2H_6,$ $SiH_2+O_2 \rightarrow SiO+H_2O$
<b>C. Yüzeyle girilen tepkimeler</b>		
Adsorpsiyon	$R_g+S \rightarrow R_s$	$CH_2+S \rightarrow (CH_2)_s$
Yarı kararlı ters uyarım	$A^++S \rightarrow A+S$	$N_2^++S \rightarrow N_2+S$
Püskürtüm	$A^++B_s \rightarrow A+B$	$Ar^++H_s \rightarrow Ar+H$
İkincil elektron emisyonu	$A^++S \rightarrow S+e$	$O^++S \rightarrow S+e$

## 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

### 2.1. Genleştirilmiş Perlitlerle İlgili Literatür Bilgileri

Perlit, volkanik kayalarda yaygın bir şekilde bulunan volkanik bir cam çeşidi olarak tanımlanabilir. Perlit cevheri 870°C'den daha yüksek sıcaklarda uygun şartlar altında ısıtıldığında, hacmi 20 katına kadar çıkıp gözenekli bir yapıya sahip olan yapıya dönüşürler (Chandra ve Berntsson, 2002). Bu fiziksel değişim ile, perlitin rengi griden beyaza döner, elde edilen bu gözenekli beyaz yapı genleştirilmiş perlit olarak isimlendirilir. Hafif, steril, yalıtkan ve yanmaz özellikleri, tarım uygulamalarında, genleştirilmiş perlit önemli bir malzemedir (Topçu, 1997; Demirboğa ve ark., 2001).

Hem artan dünya nüfusu hem de küresel ısınma, su kaynaklarının daha hızlı tükenmesine ve tarım için kullanıma ayrılan arazilerin hızla azalmasına sebep olmaktadır. Bu yüzden, son zamanlarda kısıtlı alanlarda daha az su tüketerek bitki üretme yöntemleri üzerine yapılan araştırmalar artmıştır. Topraksız tarım, diğer adı ile hidroponik tarım, söz konusu yöntemlerden birisidir. Hidroponik tarımda, geleneksel tarımdan farklı olarak, bitkiler toprak yerine alternatif ortamlarda yetiştirilir. Bu tarz bitki yetiştiriciliği tarih boyunca bir çok uygarlık tarafından da uygulanmıştır. Deir el Bahari tapınağındaki hiyeroglif kayıtlara göre, topraksız bitki yetiştiriciliği birkaç bin yıl öncesine dayanmaktadır (Raviv ve Lieth, 2007). Günümüzde, yapılan araştırmalar ve gelişen teknoloji ile hidroponik tarım, toprakta yapılan geleneksel tarıma göre birçok avantaja sahip bir konuma gelmiştir. Şu ana kadar, topraksız tarım ile marul (Lin ve ark., 2013), patates (Chang ve ark., 2012), buğday (Page ve Feller, 2016), gül (Samartzidis ve ark., 2005), kavun, biber, çilek (Cantliffe ve ark., 2002), salatalık (Grewal ve ark., 2011) ve domates (Meric ve ark., 2011) gibi bir çok farklı bitki başarıyla üretilebilmiştir.

Geleneksel tarımda, bitkinin kökleri ağır toprak altında yer almaktadır. Sulama suyunun önemli miktarı köklerden ziyade, toprak tarafından adsorplanmaktadır (Jones Jr, 2016). Öte yandan, hidroponik tarımda su ile birlikte besleyici mineraller de doğrudan bitki köklerine verilebilmektedir. Bu sayede, hem su hem de besleyici mineraller boşa harcanmayıp daha verimli bir şekilde kullanılmış olurlar. Örneğin, hidroponik tarımda bir bitki, geleneksel tarımda kullanılan suyun yalnızca %5'ini kullanarak yetiştirilebilir (Sengupta ve Banerjee, 2012). Buna ilaveten, hidroponik tarımda kullanılan su ve besleyici minerallerin tüketimi rahatlıkla kontrol edilebilir.

Bu da ekinler için oldukça iyi bir şekilde su ve besleyici madde dengesini sağlar (Van Patten, 2008).

Topraksız bitki yetiştiriciliğinde, biçer döver, traktör gibi tarım makinalarına ihtiyaç duyulmamaktadır. Bunun sayesinde, topraksız tarımda fosil yakıt tüketiminden kaynaklanan CO<sub>2</sub> emisyonun azalması beklenebilir. Toprak kullanılmadığı için, bitki yetiştirirken toprakta yaşayan zararlılar ile de mücadele etmeye gerek kalmaz. Dolayısıyla topraksız tarımda pestisit ya da benzeri kimyasallara ihtiyaç duyulmaz. Nadas gibi toprağı tarıma daha elverişli hale getiren ama bir yandan da toprakla tarım yapılacak süreyi azaltan, işlemlere gerek duyulmaz. Bunların sonucu olarak, hidroponik tarımda, bitkilerin tohumlanması ve toplanması arasında geçen süre ve masraflar azaltılmış olup, verim önemli ölçüde artar. Yapılan çalışmalarda, topraksız tarımda elde edilen ürünlerin, geleneksel tarımda elde edilenlere oranla daha erken ve daha sağlıklı bir şekilde olgunlaştığı görülmüştür (Roberto, 2003).

Şu ana kadar vermikülit (Wilson, 1983), talaş (Christoulaki ve ark., 2014), kaya yünü (Spillane, 2002) ve genişletilmiş perlit (Asaduzzaman ve ark., 2013) gibi çeşitli malzemeler, bitki yetiştiriciliğinde toprağı alternatif malzeme olarak gündeme gelip, kullanılmışlardır. Genleştirilmiş perlit kendine has üstün özellikleri ile toprak yerine kullanılan tüm bu malzemeler içinde önemli bir yere sahiptir.

Genleştirilmiş perlitin, tarım dışındaki bir diğer önemli kullanım alanı ise yapı sektörüdür. Perlit yapısı gereğı alev almaz ve bu özelliğinden dolayı yanmaz yapı malzemelerin üretiminde sıklıkla tercih edilmektedir. Genleştirilmiş perlit sahip olduğu zengin gözenek yapısı sayesinde beton ya da harç içine katıldığı zaman, binalardaki ısı izolasyon özelliklerinin iyileştiğı gözlemlenmiştir (Demirboğa ve Gül, 2003; Topçu ve Işıkdag, 2007; Pichór ve Janiec, 2009). Son derece düşük yoğunluğu sayesinde, genleştirilmiş perlitler hafif agregalı beton yapılarda da kullanılabilir (Singh ve Garg, 1991; Yasar ve ark., 2003). Ayrıca, kimyasal olarak inerttir, bu özellik genleştirilmiş perlitin çevre dostu ve güvenilir bir malzeme haline getirmektedir.

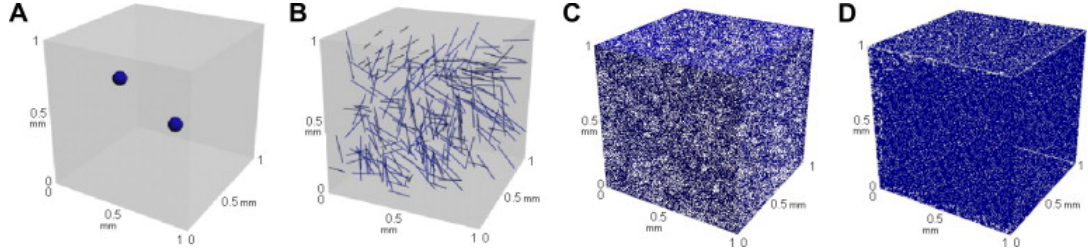
Genleştirilmiş perlitlerin gözenekli bir yapıda olması, ısı ve ses izolasyon yapılarında arzu edilen bir özelliktir. Ancak, yüksek su tutma kapasitesine sahip olması, bu uygulama alanları için sorun teşkil etmektedir. Çünkü, bu tarz yapılar nem tuttuğunda ısı ve ses transfer katsayıları artar, bu da istenmeyen bir durumdur (Budaiwi ve ark., 2002; Yilmazer ve Ozdeniz, 2005). Buna ek olarak, böyle yüksek nem tutan malzemeler, son üründe fiziksel hasarlara da sebebiyet verebilir (Straube, 2002; Al-

Homoud, 2005). Bu sebeple, iyi bir strateji ile perlit partiküllerinin yüzeylerinin modifikasyonu ve fonksiyonelleştirilmesi daha iyi performans gösteren son ürünlerin eldesi için gerekmektedir.

## 2.2. Karbon Nanotüp Modifikasyonu

Karbon nanotüpler, sahip oldukları üstün özellikler sayesinde keşfedildikleri günden beri, çeşitli uygulama alanlarında kullanılmak üzere, bir çok farklı disiplinden araştırmacının ilgisini çekmektedir (De Volder ve ark., 2013). Karbon nanotüplerin, polimer kompozitlerde katkı malzemesi olarak kullanımı da, önemli kullanım alanlarından bir tanesini oluşturmaktadır (Rahmat ve Hubert, 2011; Liu ve Kumar, 2014; Mittal ve ark., 2015). Bu uygulama alanında, karbon nanotüplerin sahip olduğu özelliklerden tam anlamı ile yararlanabilmek için; karbon nanotüplerin, polimer çözeltisi içerisinde homojen bir şekilde dağıtılabilmesi oldukça önemlidir. Ancak, pratikte karbon nanotüplerin çözelti içerisinde, homojen dağılımı ile ilgili bir takım zorluklarla karşılaşmaktadır. Karbon nanotüplerin sahip olduğu yüksek boy/en oranı, söz konusu zorlukların en önemli sebepleri arasında yer almaktadır. Bu yüksek boy/en orranı neticesinde, kendi aralarında sürekli bir araya gelip topaklaşma eğilimindedirler (Hilding ve ark., 2003; Chen ve ark., 2005a). Bu sebeplerden dolayı, karbon nanotüplerin, matris içerisinde topaklaşmadan dağılımı, diğer nano ve mikro yapıdaki malzemelere kıyasla daha zordur. Ma ve arkadaşları, yaptıkları çalışma ile bu durumu destekleyen sonuçlar elde ettiler (Ma ve ark., 2010). Söz konusu çalışmada, katkı maddesi olarak yaygın bir şekilde kullanılan  $Al_2O_3$  (100  $\mu m$  çap), karbon fiber (5  $\mu m$  çap, 200  $\mu m$  yükseklik), grafit nanopelet (45  $\mu m$  uzunluk, 7,5 nm çapı) ve karbon nanotüpün (12 nm çapı, 20  $\mu m$  uzunluk) %0,1'lik hacim yüzdesi ile 1  $mm^3$  polimer matris içerisindeki dağılımlarını kıyaslamıştır. Bu durumda elde edilen malzemelerin şematik gösterimleri, Şekil 2.1'de verilmiştir. A ve B'de mikro skaladaki  $Al_2O_3$  parçacıklarının ve karbon fiberin dağılımı gösterilmektedir. Partiküller birbirinden ayrı bir şekilde gözlemlenebilmektedir. Aynı miktardaki grafit nanopelet ve karbon nanotüpün dağılımı da sırasıyla C ve D'de gösterilmiştir. Görüldüğü üzere, malzeme boyutu nano skala seviyesine düştüğünde, malzemelerin homojen olarak dağılımı daha zordur. Örneğin, yapılan bu çalışmada, birim hacme sadece iki  $Al_2O_3$  parçacığı düşerken, aynı hacimsel yüzdenin karşılığı olarak 442 milyon karbon nanotüp denk gelmektedir. Bu çalışma kapsamında belirtilmesi gereken bir diğer önemli nokta ise

nanoskladaki parçacıkların birbirleri ile olan statik etkileşimleri ve Van der Waals bağları neticesinde, gerçek uygulamalarda, şematik gösterimden çok daha kompleks bir dağılım olması beklenmektedir.



**Şekil 2.1.** Mikro ve nano skladaki karbon nanotüplerin hacimsel olarak %0,1 olarak 1 mm<sup>3</sup> referans matris içindeki dağılımının şematik olarak gösterimi (A: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> partikülü; B: karbon fiber; C: grafit nanopelet; D: karbon nanotüp) (Ma ve ark., 2010) (Telif hakkı (2010), Elsevier'den izin alınarak basılmıştır)

Ayrıca, karbon nanotüp duvarlarında bulunan karbon atomlarının aromatik bağlı yapısından dolayı karbon nanotüpler kimyasal olarak stabil durumdadırlar, bir diğer ifade ile kimyasal olarak inerttirler. İçine katıldıkları polimer matris ile çoğunlukla Van der Waals bağları ile etkileştiklerinden ve bu durumda karbon nanotüp/matris ara yüzeyi boyunca etkili bir yük transferini sağlayamazlar (Ma ve ark., 2010). Bu sorunların üstesinden gelip, karbon nanotüplerin katılmak istendikleri polimer matris içerisindeki homojen dağılımını sağlamak amacı çeşitli stratejiler geliştirilmiştir. Karbon nanotüplerin yüzeylerinin modifikasyonu da bu stratejilerden bir tanesidir. Genellikle yapılan modifikasyonlarla, karbon nanotüplerin ıslanma özellikleri değiştirilerek matris içerisinde dağılımının ve/ya da matris ile adezyonunun geliştirilmesi amaçlanmaktadır. Bununla beraber, yapılan yüzey modifikasyonları ile, karbon nanotüplerin katıldıkları çözeltiler içerisinde yeniden bir araya gelip topaklaşmasının da önüne geçilmesi amaçlanabilir. Ayrıca, sağlam nanokompozitler elde etmek için, polimer matris ile ona katılan nanoparçacıklar arasında Van der Waals fiziksel bağlarından ziyade, çok daha güçlü kimyasal kovalent bağlar tercih edilmektedir (Khosla ve Gray, 2009). Bu açıdan da polimer matrise katılan karbon nanotüplerin fonksiyonelleştirilmesi oldukça önemlidir.

Kısacası, karbon nanotüplerin modifikasyonu sadece onların çözelti içerisinde daha homojen dağılmasını sağlamak için değil; aynı zamanda polimer matrise daha iyi tutunması gibi diğer amaçlar için de yapılmaktadır. Ancak, kuvvetli asitlere (Dujardin ve ark., 1998) ya da yükseltgenlerle (Hidefumi ve ark., 1995) yapılan

modifikasyonlarda, karbon nanotüplerin yüzeylerinde fiziksel kusurlar oluşabilmektedir. Özellikle korozif yükseltgenler nanotüplerdeki karbon hibritleşme durumunu  $sp^2$ 'den  $sp^3$ 'e değiştirerek, grafitik bazal düzlemde ciddi hasarlara neden olabilir, bu hasar da özellikle karbon nano partiküllerin elektriksel, termal ve mekanik özelliklerinde ciddi sorunlara yol açabilir (Alam ve ark., 2017). Karbon nanotüp modifikasyonunda kullanılan ıslak kaplama yöntemleri bir çok basamaktan oluşmaktadır ve her basamakta çok miktarda organik çözelti ve enerji kullanılmaktadır. Bu aşamalarda kullanılan kimyasallar insan sağlığını tehdit etmekle birlikte, çevresel sorunlara da sebebiyet verebilmektedir. Buna karşın, gaz fazı kaplama yöntemi olan CVD metodu, tek basamaklı çevre dostu bir yöntem olup, modifiye edilecek karbon nanotüpler için de zararsız bir yöntemdir. Özellikle iCVD (başlatıcılı CVD) ve PECVD yöntemleri ile karbon nanotüpler bu zamana kadar başarıyla modifiye edilmiştir. Örneğin, Shi ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, plazma polimerizasyonu ile oldukça ince pirol filmleri, karbon nanotüp üzerinde homojen bir şekilde oluşturulmuştur (Shi ve ark., 2002). Lau ve Gleason, iCVD yöntemini kullanılarak karbon nanotüpleri, ince poli(glisidilmetakrilat) (PGMA) ince filmi ile kaplamıştır. Yapılan karakterizasyonlar sonucunda, karbon nanotüplerin konformal bir şekilde başarıyla kaplandığı gözlemlenmiştir. Yapılan söz konusu çalışmada, karbon nanotüplerin modifikasyonu döner yatak tipli reaktör kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Lau ve Gleason, 2006). Krushnamurty ve arkadaşları çok duvarlı karbon nanotüpleri, helyum/hava plazması ile modifiye etmiştir. Modifiye edilen karbon nanotüpler, katıldıkları epoksi kompozit ile arayüz uyumluluğu artmış, bu durumda elde edilen epoksinin eğilme ve gerilme kuvvet değerlerinin geliştirildiği gözlemlenmiştir (Krushnamurty ve ark., 2015). Chen ve arkadaşları, mikrodalga plazması ile çok duvarlı karbon nanotüpleri, Ar/H<sub>2</sub>O'ye maruz bırakıp, karbon nanotüplerin suda daha homojen bir şekilde dağılmalarını sağlamışlardır. Elde edilen karakterizasyon sonuçlarına göre, karbon nanotüplerdeki oksijen miktarı önemli ölçüde artarken, yüzeylerinde herhangi bir bozulma görülmemiştir (Ma ve ark., 2010). Gorga ve arkadaşları yaptıkları çalışmada karbon nanotüpleri uygun bir şekilde modifiye ederek, karbon nanotüplerin polimerle yapacakları kompozitlerin mekaniksel özelliklerinin geliştirilmesini hedeflemişlerdir. Bu kapsamda yapılan çalışmalarda, çok duvarlı karbon nanotüpler (ÇDKNT), poli(metil metakrilat) (PMMA) ince filmi ile kaplanmıştır. Yapılan kaplamalar sayesinde ÇDKNT'lerin, organik çözeltilerde mükemmel bir dağılım gösterdiği görülmüştür. Daha sonra hem



kaplanmış hem de kaplanmamış ÇDKNT'lerin PMMA ile hazırlanan kompozitlerinin çekme testleri gerçekleştirilip, çekme gerilimleri ve çekme katsayıları ölçülmüştür. Ayrıca yine hem kaplanmış hem de kaplanmamış ÇDKNT'lerin farklı yüzdelerde hazırlanmış PMMA çözeltilerinin de çekme gerilimleri ve çekme katsayıları incelenmiştir. Yapılan tüm mekanik testler sonucunda, %1 oranında hazırlanan kaplanmış ÇDKNT'lerin, aynı oranda kaplanmamış karbon nanotüpler ile hazırlanan kompozitlere göre, nanotüp ile matris malzemesi arasında daha iyi bir yapışma gösterdiği görülmüştür. Ancak bu sonuca rağmen, yine %1 oranında hazırlanan kaplanmış ÇDKNT/PMMA kompozitlerinin çekme katsayısı, saf PMMA'nın çekme katsayısına göre anlamlı bir üstünlük gösterememiştir. Fakat, yazarlar PECVD parametrelerinin optimizasyonu ile yapılacak yeni kaplamalar sayesinde, modifiye ÇDKNT'lerin polimere ilavesi ile çekme katsayılarının iyileştirilebileceğini öne sürmüşlerdir (Gorga ve ark., 2006).

### 2.3. CVD Yöntemiyle Partiküllerin Kaplanması ile İlgili Literatür Özetleri

CVD yöntemi kuru bir proses olması sayesinde, diğer yöntemlere göre bir takım avantajlara sahiptir. Çözelti bazlı proseslerde özellikle 100 µm'den daha düşük parçacık boyutlarındaki substratların kaplanması sırasında, partiküllerin topaklanması muhtemeldir (Kage ve ark., 2003). CVD prosesi ise kuru bir yöntem olup kaplama gaz atmosferinde gerçekleştiği için topaklaşma olması beklenmemektedir. Bunun yanı sıra herhangi bir çözelti kullanılmaması CVD yöntemini çevre dostu ve güvenilir yapmaktadır (Choy, 2003).

Wang ve arkadaşları, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> nanoçubukları iki adımdan oluşan bir yöntemle elde edilmiştir. İlk etapta, hidrotermal sentez ve tavlama ile Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoçubukları elde edilmiştir. Daha sonraki aşamada elde edilen nanoçubukların üzerine TiO<sub>2</sub> kaplaması PECVD ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen malzemelerinin kimyasal ve morfolojik analizleri yapılp; fotoelektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Yapılan analizler sonucu, 0,6 V'da 900 µA.cm<sup>-2</sup> ışık akım yoğunluğu elde edilmiştir, bu değer aynı şartlarda analiz edilen hidrotermal olarak üretilmiş Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve PECVD ile üretilen TiO<sub>2</sub> ile kıyaslandığında sırasıyla 5 ve 18 kat daha yüksek değere denk gelmektedir. Ayrıca elde edilen Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> nanoçubukları fotoelektrokimyasal olarak 10 saat boyunca PEC su ayırma ölçümlerinde kararlı bir şekilde kalabilmiştir (Wang ve ark., 2015).

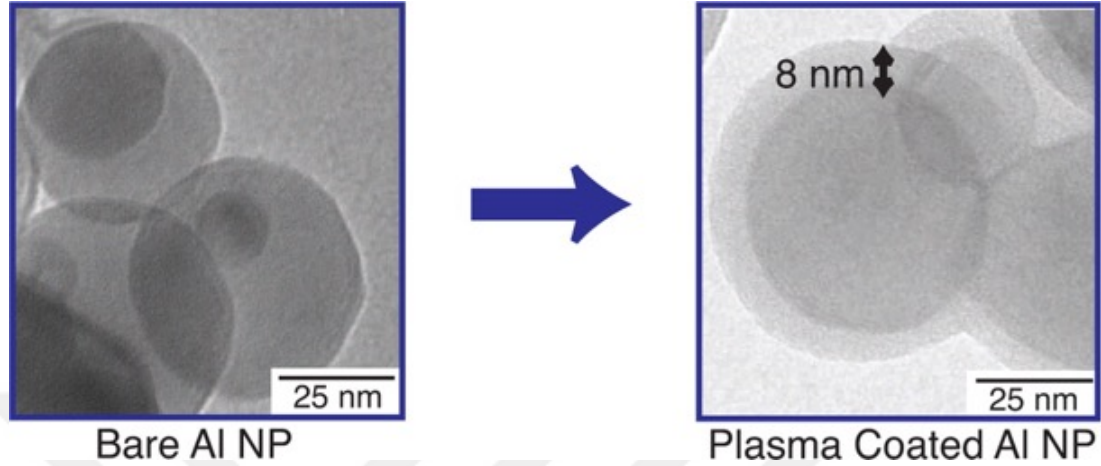
Lau ve arkadaşları, HFCVD yöntemi ile 50 nm kalınlığında düşük yüzey enerjisine sahip poli(tetrafloroetilen)i (PTFE), dikey karbon nanotüp ormanın yüzeyine açığorur bir şekilde başarıyla kaplamıştır. Kaplamanın ardından elde edilen karbon nanotüpler süperhidrofobik özellik sergilemiştir. Yapılan temas açısı ölçümlerinde en yüksek temas açısı değeri ise 170° olarak ölçülmüştür (Lau ve ark., 2003).

CVD yöntemi ile sadece vakum altında değil, atmosferik basınçta da kaplamalar yapılabilmektedir. Ayrıca, atmosferik şartlarda yapılan kaplamalar da mevcuttur. Bunlardan birisi Abadjieva ve arkadaşları tarafından atmosferik PECVD kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Reaktör tipi olarak, akışkan yataklı bir reaktör kullanılmıştır. Bu çalışmada çapları 40 ve 70 µm arasında değişen silika partikülleri 4 farklı kimyasal kullanarak floropolimer ile kaplanmıştır. Kullanılan flor kaynakları oktaflorosiklobütan, heksafloropropilen, trifloroetanol ve heksafloro-2-propanol şeklindedir. Farklı kimyasallar kullanarak kaplanan partiküller, morfolojik olarak incelendiğinde hepsinin birbirine benzer olduğu görülmüştür. Buradan yola çıkarak, bu sistem ile yapılan kaplamalardan elde edilen morfolojik özelliklerin, kaplamada kullanılan kimyasallardan bağımsız olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Kimyasal özellikleri incelendiğinde ise XPS sonuçlarına göre yüzeylerdeki en yüksek flor miktarı, oktaflorosiklobütan kullanılarak gerçekleştirilen deneyde elde edilmiştir (Abadjieva ve ark., 2012).

Susut ve Timmons, yaptıkları çalışmada, 360° dönebilen döner yataklı PECVD sistemi ile asetilsalisilik asit kristallerini yaygın adı ile aspirini, polialil alkol ile kaplamışlardır. Bu amaçla, 13,56 MHz frekansına sahip RF güç kaynağı kullanılmıştır. Ortalama boyutu 30 µm olan aspirin kristallerinden 4 g, silindirik 5 cm çapında 45 cm uzunluğunda payreks cam reaktöre yerleştirilmiştir. Kaplamalar esnasında, reaktörün dönüş hızı dakikada 4 devir olacak şekilde ayarlanmıştır. Farklı çalışma döngüsü, plazma gücü, kaplama süresi gibi önemli PECVD parametrelerinde polialil alkol ile kaplanmış olan aspirinin salınımı incelenmiştir. Tüm deneylerde akış hızı sabit tutulup, basınç 160 mTorr olacak şekilde ayarlanmıştır. Kaplanmış ve kaplanmamış aspirinlerin salınım hızları, pH'ı 1'e ayarlanmış çözelti içinde ölçülmüştür. Yapılan deneyler sonucunda, aspirinin salınım hızının, artan plazma gücü, kaplama süresi ve duty cycle ile azaldığı tespit edilmiştir (Susut ve Timmons, 2005).

Sharavan ve arkadaşları, 80 nm boyutundaki alüminyum partiküllerini pasivize edebilmek amacıyla 3 farklı kimyasal kullanarak PECVD yöntemiyle, partiküllerin

üzerinde 5 ile 30 nm kalınlığında kaplamalar oluşturmuştur. Şekil 2.2’de alüminyum partiküllerinin kaplanmadan önceki ve kaplandıktan sonraki TEM görüntüleri verilmiştir (Shahravan ve ark., 2014).



**Şekil 2.2.** PECVD ile kaplanmış alüminyum partiküllerinin TEM görüntüleri (Shahravan ve ark., 2014) (Telif hakkı (2014), ACS’den izin alınarak basılmıştır)

İzopropil alkol, toluen ve perflorodekalin kimyasalları kaplama yapmak amacıyla kullanılmıştır. Kaplanmış ve kaplanmamış alüminyum parçacıkları %85 oranında neme sahip ortamda 25°C’de 2 ay boyunca bekletilmiştir. Ardından, oksijen varlığında yapılan termogravimetrik analiz sonucunda aktif olan alüminyum miktarı belirlenmiştir. Her 3 kaplamanın da alüminyumunu neme karşı koruduğu gözlemlenmiştir. Kaplamaların gösterdikleri pasivizasyon performansları su ile yaptıkları temas açısına bakılarak, şu şekilde sıralanmıştır: perflorodekalin > toluen > izopropil alkol. Bu sıralama, kaplamaların ile uyumlu bulunmuştur. Bir başka ifade ile, su ile en yüksek temas açısı yapan kaplama en yüksek pasivize performansını göstermiştir. Yapılan çalışmalar sonucu, istenilen yüzeyleri oksidasyondan korumak için PECVD ile ilgili yüzeylerin kaplanmasının etkili bir yöntem olduğu görülmüştür.

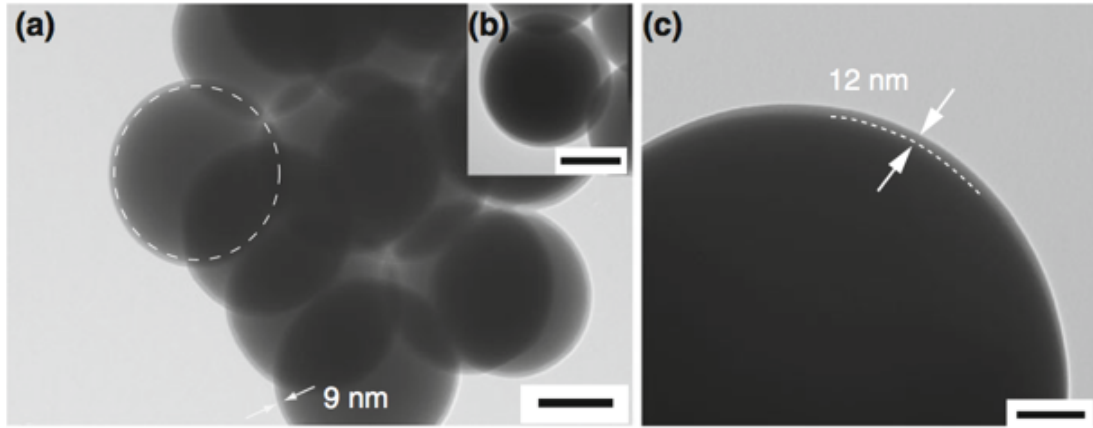
Sanchez ve arkadaşları tarafından, silika ve korindum (alüminyum oksit) parçacıkların aktivitesini artırmak, akışkan yataklı ark tipi PECVD reaktörü kullanılarak üzerlerinde kaplamalar yapılmıştır. Bu amaçla metal klorür, azot ve hidrojen kullanılmıştır. Deneyler atmosferik plazma şartlarında gerçekleştirilmiştir. 85,7 mm iç çapa sahip 500 mm yüksekliğinde paslanmaz çelikten yapılmış reaktör kullanılmıştır. Ortalama 900 µm çaplarına sahip partiküller reaktöre yüklenmiştir. Gerçekleştirilen deneylerle, partikül yüzeylerine TiN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ve SiO<sub>x</sub> kaplamaları,

düşük sıcaklıkta ve atmosferik basınçta başarıyla gerçekleştirilmiştir. Yapılan kaplamaların kalınlıkları 2 ile 10  $\mu\text{m}$  arasında olduğu ve kaplama hızının saatte 5 ile 25  $\mu\text{m}$  olduğu rapor edilmiştir (Sanchez ve ark., 2001).

Jung ve arkadaşları atmosferik basınçta akışkan yataklı PECVD reaktörle 60  $\mu\text{m}$  boyutundaki alüminyum tozlarının üzerini ince organik film ( $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{H}_z$ ) ile kaplamıştır. Bu filmi üretmek için tetraetil ortosilikat (TEOS)/ $\text{O}_2$  plazması oluşturulmuştur. Yapılan film karakterizasyonlarından sonra oksijen miktarı arttıkça, elde edilen filmdeki karbon miktarı azalırken, oksijen ve silikon oranlarının arttığı gözlemlenmiştir. Yapılan kaplamaların kalınlıkları 2 ile 4  $\mu\text{m}$  arasında olduğu rapor edilmiştir (Jung ve ark., 2004).

Sumitsawan ve arkadaşları, özellikle fotokatalitik oksidasyon uygulamalarında yaygın bir şekilde kullanılan titanyum dioksit ( $\text{TiO}_2$ ) parçacıklarını, atımlı plazma ile modifiye etmişlerdir. Bu çalışma için öncelikle ortalama çapları 21 nm olan  $\text{TiO}_2$ 'ler su içerisine dağıtılıp, içerisine cam daldırılmıştır. Daha sonra cam çıkarılıp kurumaya bırakılmıştır ve yaklaşık 8  $\mu\text{m}$  kalınlığında cam üzerinde  $\text{TiO}_2$  kaplamaları elde edilmiştir. Daha sonra elde edilen kaplamalar, 3 cm iç çapında ve 30 cm uzunluğunda, kaplamalar esnasında kendi eksenini etrafında dönebilen silindirik camdan yapılmış reaktöre yerleştirilmiştir. Polimer kaplamasından önce oksijen plazması ile  $\text{TiO}_2$  üzerine daha önce absorplanmış olabilecek karbon bileşiklerinin uzaklaştırılması amaçlanmıştır. Daha sonra atımlı plazma modunda, heksafloropropilen oksit kaplanmıştır. Sonuç olarak, atımlı plazma polimerizasyonu ile  $\text{TiO}_2$ 'in fotokatalitik özelliklerinde gelişme olduğu gözlemlenmiştir (Sumitsawan ve ark., 2011).

Shahravan ve Matsoukas yaptıkları çalışmada silika ve potasyum klorür nanoparçacıklarını izopropanolden elde edilen hidrojen içeren amorf karbon ile kaplanmıştır. Kaplama yöntemi olarak PECVD sistemi kullanılmıştır. Plazma, 13,56 MHz frekanslı RF güç kaynağı ile oluşturulmuştur. 1 inç iç çaplı 10 inç uzunluğunda payreks tüp reaktör kullanılmıştır. İzopropanol su banyosuna konulup, sıcaklık  $34^\circ\text{C}$ 'de sabit tutulmuştur. İzopropanolu reaktöre taşımak için argon gazı kullanılmıştır. İzopropanol akış hızı 0,6 sccm ve argonun akış hızı 6 sccm olacak şekilde ayarlanmıştır. Kaplamalar esnasında 30 W plazma gücü uygulanıp, reaktör basıncı 200 mTorr'a ayarlanıp bu değerinde sabit tutulmuştur. İstenilen kalınlık değerlerine göre çeşitli sürelerde kaplamalar yapılmıştır. Farklı boyutlardaki silikon partiküller üzerine yapılan kaplamalara ait TEM görüntüleri Şekil 2.3'te gösterilmiştir (Shahravan ve Matsoukas, 2012).



**Şekil 2.3.** (a,b) 200 nm çapa sahip kaplanmış silika partiküllerine ait TEM görüntüleri, c) 1000 nm çapa sahip kaplanmış silika partiküllerine ait TEM görüntüleri, Üzerlerindeki kalınlıklar sırasıyla  $9,3 \pm 2,3$ ,  $15 \pm 4,7$ , and  $12 \pm 4,5$  nm. Bar skalası 100 nm'dir. (Shahrvan ve Matsoukas, 2012) (Telif hakkı (2012), Springer Nature'den izin alınarak basılmıştır )

Spillmann ve arkadaşları mikroskobik boyutlardaki laktoz parçacıklarının akış özelliklerini, PECVD kullanılarak yapılan modifikasyon ile geliştirilmiştir. Bu kapsamda kapasitif eşleştirilmiş RF güç kaynaklı sistem kullanılmıştır. Çeşitli kompozisyonlarda  $O_2/Ar/HDMSO$  (heksametildiloksan) plazmaları oluşturulmuştur. Ortalama  $30,9 \mu m$  çaplarına sahip laktoz partikülleri kullanılmıştır. Yapılan kaplamalardan sonra, akış özelliklerinde beklenildiği üzere bir gelişme olmuştur. Ayrıca yapılan bu çalışmada, monomer akış hızı, RF plazma gücü, taşıyıcı gazların monomere oranının akış özelliklerine ve kaplanan yüzeylerin enerjilerine olan etkileri incelenmiştir (Adrian ve ark., 2008).

Karches ve arkadaşları yüksek sıcaklıklarda kesim işlemlerinde kullanabilecek, hem sert hem de yüksek kimyasal dayanıma sahip kesici malzemeler üretmişlerdir. Söz konusu malzeme, ortalama  $150 \mu m$  çapındaki silisyum karbür parçacıklarının akışkan yataklı PECVD kullanılarak alüminyum oksit ince filmleri ile kaplanması sonucu elde edilmiştir. Plazma, mikrodalga güç kaynağı kullanılarak üretilmiştir. Morfolojik analizler sonucu açıklarur olduğu gözlemlenen  $1 \mu m$  kalınlığındaki kaplama, kimyasal reaksiyonlara karşı korumaya yeterli olduğu rapor edilmiştir (Karches ve ark., 2003).

Borer ve Rohr yaptıkları çalışma ile kübik tuz parçacıkları ve silika jel partiküllerinin yüzeylerini  $SiO_x$  ince filmleri ile PECVD metoduyla kaplamayı başarmışlardır. Bu kapsamda  $40 mm$  iç çapına ve  $900 mm$  uzunluğunda kuvars akışkan yataklı reaktör kullanılmıştır. Plazma,  $2,46 GHz$  frekanslı mikrodalga plazma güç

kaynağı ile oluşturulmuştur. SiO<sub>x</sub> kaynağı olarak HMDSO kullanılıp, 30 sccm ile sisteme beslenmiştir. Taşıyıcı gaz olarak argon ve oksijen gazları birlikte kullanılmıştır. Argon 700 sccm, oksijen de 300 sccm hızlarla sistem gönderilmiştir. Kaplamalar esnasında basınç 1,6 mbar'da sabit tutulup, 400 W plazma gücü uygulanmıştır (Borer ve von Rohr, 2005).

Borer ve arkadaşları tarafından yapılan bir diğer çalışmada, silika jel partiküllerini heksametildilsiloksan (HMDSA) ince filmi ile kaplamışlardır. Bu amaçla akışkan yataklı mikrodalga plazma güç kaynağı kullanılan bir PECVD sistemi ile çalışmışlardır. Taşıyıcı gaz olarak 700 sccm argon ve 200 sccm oksijen gazı kullanmışlardır. Kaplamalar esnasında, partiküller plazmaya maruz bırakılmadan önce ısıtılmıştır, sonra plazma kaplamaları gerçekleştirilmiştir. Farklı sıcaklıklarda yapılan plazma öncesi işlemin ve farklı plazma güçlerinde oluşturulan filmlerin morfolojilerine olan etkileri incelenmiştir. Elde edilen filmdeki kusurların, yüksek sıcaklıkta muamele edilen partiküllerde daha az olduğu gözlemlenmiştir (Borer ve ark., 2006).

Gina ve arkadaşları, polimer tozlarını akışkan yataklı atmosferik basınçlı PECVD ile muamele etmişlerdir. Yüksek yoğunluklu polietilen tozları alttaş olarak kullanılmıştır. Reaktör yatağı için geliştirilen özel tasarım sayesinde, partiküllerin sürekli bir şekilde CO<sub>2</sub> ve O<sub>2</sub> deşarjına maruz kalması sağlanmıştır. PECVD kullanımı sonrası yapılan parçacık büyüklüğü dağılımı analizlerinde sadece çok küçük miktarda parçacığın proses esnasında kaybolduğu görülmüştür. Yapılan temas açısı ölçümlerinde modifiye edilmiş parçacıkların temas açılarının, artan plazma muamele süresi ile kademeli bir şekilde düştüğünü gözlemlemişlerdir (Gina ve ark., 2015).

Selçuk ve arkadaşları, soğuk plazmayı kullanarak tahıl ve bakliyat tohumları üzerindeki *Aspergillus spp.* ve *Penicillium spp.* bakterilerini etkisizleştirmeyi ve/veya yok etmeyi hedeflemişlerdir. Bu amaçla hava gazı ve SF<sub>6</sub> plazması kullanılmışlardır. Kesikli sistemde gerçekleştirilen deneyler 5-20 dk. arası sürmüştür. Muamele edilen tohumun yüzeyine, mikrobiyal yoğunluğa, oluşturulan plazma gaz tipine ve süresine bağlı olmak ile birlikte, uygulanan plazma işleminden sonra tohumlara ait enfeksiyon %1'in altına kadar düşmüştür. Bu gerçekleşirken, tohumun çimlenme kalitesinde bir azalma olmadığı da bildirmişlerdir (Selcuk ve ark., 2008).

Karches ve arkadaşları, özel olarak tasarladıkları akışkan yataklı PECVD sistemi ile mikro cam kürecikleri amorf TiO<sub>2</sub> ile kaplayıp; fotokatalitik özelliklerini incelemişlerdir. 1 m uzunluğunda 40 mm iç çapında reaktör kullanılmıştır. Plazma güç

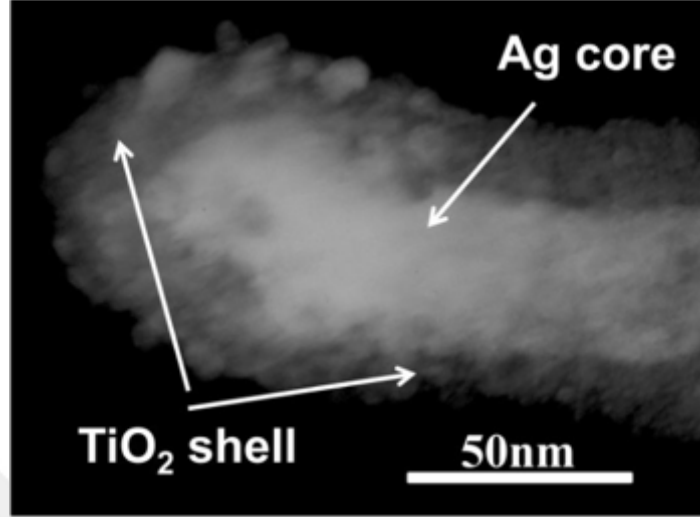
kaynağı olarak hem RF hem de MW kullanılmıştır. Film kalınlıkları 7 ve 120 nm arasında değişen değerlerde kaplanmıştır. Kaplanan silika cam küreciklerinin XPS analizi sonucunda, az miktarda karbon safsızlığı dışında beklenildiği gibi silisyum, sodyum ve toprak alkali elementleri tespit edilmiştir. Kaplanan küreciklerini dikey kesitten yapılan TEM analizleri, ToF-SIMS görüntüleri ve zamana bağlı çözünme deneyleri ile hem her bir taneciğin açıklorur bir şekilde kaplandığını hem de aynı deneyde kaplanan her parçacığın birbirine benzer kalınlıkta kaplandığı gösterilmiştir. Yapılan deneylerle fotokatalitik özellik gösterdiği, yazarlar tarafından bildirilmiştir. Bunun yanında tüm filmler iyi bir adezyon ve aşınmaya karşı iyi bir direnç göstermiştir (Karches ve ark., 2002).

Hackl ve arkadaşları, özel olarak tasarladıkları sürekli termal CVD yöntemi ile 6 mm uzunluğundaki kısa karbon fiberleri açıklorur bir şekilde kaplamışlardır. Piroolitik karbon (pyC), silisyum karbür (SiC) ve titanyum nitrit ince film tabakaları, kilogramlarca fiberin üzerine; büyük skalada üretim için tasarlanmış olan reaktör kullanılarak kaplanmıştır. Yapılan temogravimetrik analizler ve SEM görüntülerinden yola çıkarak, fiber üzerinde yapılan kaplama kalınlıkları 20 ile 100 nm arasında değiştiği görülmüştür. Yapılan gözlemlerde, SiC filmlerinin kristallliğini ve tabakalarının kalınlığını artırmak için filmlerin daha yüksek sıcaklıklarda kaplanması gerektiği sonucuna ulaşmışlardır. Çalışmalarda pyC filmleri hem propan hem de metan kullanılarak oluşturulmuştur. Yapılan analizler sonucu, metan kullanıldığı zaman düz durumdaki kristal yapıların daha küçük olduğu; ancak üç boyutlu yapıların, propan kullanılarak üretilenlere göre daha iyi sıralandığı gözlemlenmiştir (Hackl ve ark., 2006).

Morstein ve arkadaşları yaptıkları çalışma ile metal-organik ((Ti(O<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>) reaktantı kullanılarak ortalama çapı 124,5 µm olan cam tanecikleri, TiO<sub>2</sub> ince filmi ile kaplamışlardır. Bu amaçla akışkan yataklı 40 mm iç çaplı reaktör kullanılmıştır. Plazma güç kaynağı olarak hem RF hem de mikrodalga plazma güç kaynakları kullanılmıştır. Yapılan analizler sonucu, parçacıklar üzerinde açıklorur yoğun titanyum kaplamaları gözlemlenmiştir (Morstein ve ark., 2000).

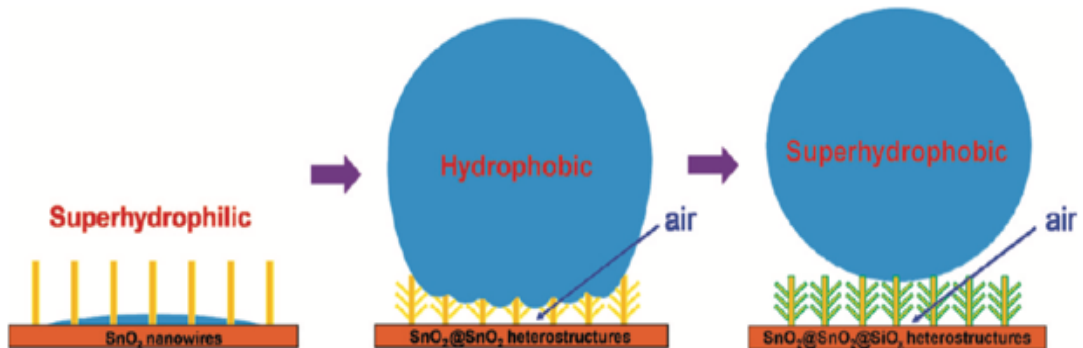
Manuel ve arkadaşları, süperhidrofobikten süperhidrofilige dönüşüm yapabilen metal oksit yüzeyleri PECVD ile gümüş nano çubukların üzerine başarılı bir şekilde kaplamışlardır. Şekil 2.4'te, TiO<sub>2</sub> ince film kaplı gümüş nano çubuklardan oluşan kompozit malzemenin TEM görüntüsü gösterilmektedir. Normalde

süperhidrofobik olan yüzeyler UV ışığına maruz bırakıldığı zaman süperhidrofilik özellik göstermiştir (Manuel ve ark., 2014).



**Şekil 2.4.**  $\text{TiO}_2$  ince film kaplı gümüş nano çubukların TEM görüntüsü (Manuel ve ark., 2014) (Telif hakkı (2014), John Wiley and Sons'dan izin alınarak basılmıştır )

Pan ve arkadaşları hidrofilik  $\text{SnO}_2$  nanoteller ve hidrofobik  $\text{SnO}_2@/\text{SnO}_2$  heteroyapılar üretmişlerdir. Daha sonrasında, HMDSO reaktantı kullanılarak, PECVD metodu ile  $\text{SiO}_x$  filmlerini,  $\text{SnO}_2@/\text{SnO}_2$  heteroyapıların üzerine başarıyla kaplamışlardır. Süperhidrofilik özellik gösteren  $\text{SnO}_2$  nanoteller, önce  $\text{SnO}_2@/\text{SnO}_2$  heteroyapılara dönüştürülüp hidrofobik özellik göstermesi sağlanıp, en sonunda heteroyapılar  $\text{SiO}_x$  ile kaplanıp süperhidrofobik hale getirilmiştir. Söz konusu çalışma Şekil 2.5'te şematik gösterim ile özetlenmiştir (Pan ve ark., 2011).



**Şekil 2.5.** Süperhidrofilikten süperhidrofobikliğe geçiş, şematik olarak gösterilmiştir (Pan ve ark., 2011) (Telif hakkı (2011), ACS'den izin alınarak basılmıştır )



Bir başka çalışmada, Liu ve arkadaşları galyum arsenür ile mikro desenlemiş silikon tabakaları, SiO<sub>2</sub> ile PECVD yöntemi kullanılarak kaplanmıştır. Elde edilen yüzeyler ısıtıldığında, yüzeyler Wenzel durumundan, süperhidrofobik Cassie durumuna geçmişlerdir. Cassie durumu, kendi kendini temizleyen yüzey uygulamaları için arzu edilen bir özelliktir (Liu ve ark., 2011).



### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. DeneYlerde Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Tez çalışmasında kullanılan kimyasal ve kimyasalların kullanım amaçları Çizelge 3.1’de verilmiştir.

**Çizelge 3.1.** DeneYlerde kullanılan kimyasal malzemeler

Kullanılan kimyasal maddeler	Kullanılma amacı
Silikon tabaka (100, p-tipi)	Altaş olarak kullanıldı
Perlit (Tesar Püskürtme Granit)	Altaş olarak kullanıldı
2,2,3,4,4,4-heksaflorobutilakrilat (HFBA) (% 95) (Sigma–Aldrich)	Monomer olarak kullanıldı
2-hidroksietil metakrilat (HEMA) (%97) (Sigma–Aldrich)	Monomer olarak kullanıldı
Azot gazı	Reaktörleri temizlemek amacıyla kullanıldı
Aseton ( $\geq$ %99,5) (Sigma–Aldrich)	Reaktörün temizlenmesinde kullanıldı
Üre %99,5 (merck)	Katalizör sentezi için kullanıldı
Demir (III) nitrat nonahidrat %99 (Sigma–Aldrich)	Katalizör sentezi için kullanıldı
Alüminyum nitrat nonahidrat %98 (Sigma–Aldrich)	Katalizör sentezi için kullanıldı
Asetilen gazı	Karbon kaynağı olarak kullanıldı
Hidrojen gazı	Reaktif gaz olarak kullanıldı
Hidroflorik asit %40 (Sigma–Aldrich)	Katalizörü ayırmak için kullanıldı
Nitrik asit %65 (Sigma–Aldrich)	Katalizörü ayırmak için kullanıldı
Etanol %99,8 (Sigma–Aldrich)	Karbon nanotüpün temizlenmesi için kullanıldı
n-heptan ( $\geq$ %99) (Sigma–Aldrich)	Washburn yönteminde kullanıldı
Poliakrilonitril	Elektroegirme yöntemiyle fiberi elde edildi
Dimetilformamit $\geq$ %99 (Sigma–Aldrich)	Elektroegirme yöntemi için polimerler çözüldü
Diodometan $\geq$ %99 (Sigma–Aldrich)	Yüzey serbest enerjisi hesaplamasında kullanıldı
Etilen Glikol %99.8 (Sigma–Aldrich)	Yüzey serbest enerjisi hesaplamasında kullanıldı

Genleştirilmiş perlitler, Tesar Püskürtme Granit (Konya, Türkiye)'den temin edildi. Genleştirilmiş perlitlere ait kimyasal ve fiziksel özellikler sırasıyla Çizelge 3.2 ve 3.3'te verilmiştir.

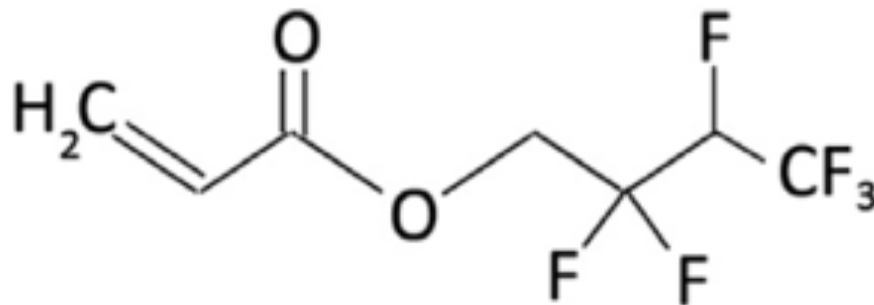
**Çizelge 3.2.** Genleştirilmiş perlite ait kimyasal özellikler

Malzeme içeriği	Ağırlık yüzdesi
Silikon dioksit	71,0-75,0
Aluminyum oksit	12,5-18
Sodyum oksit	2,9-4,0
Potasyum oksit	4,0-5,0
Kalsiyum oksit	0,5-2,0
Demir(III) oksit	0,1-1,5

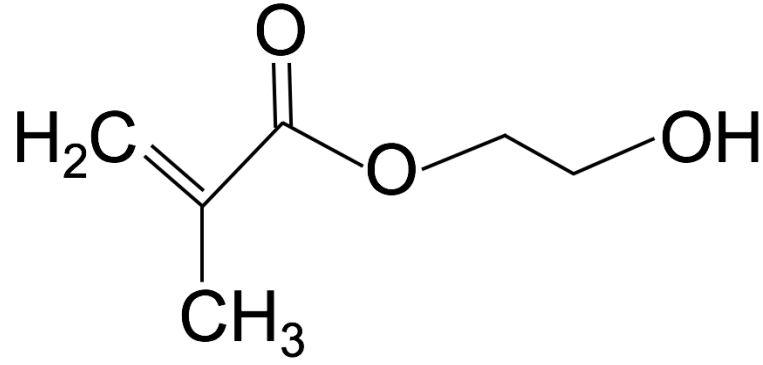
**Çizelge 3.3.** Genleştirilmiş perlite ait fiziksel özellikler

Genleştirilmiş perlitlerin fiziksel özellikleri	
Renk	Beyaz
Yoğunluk	2,2-2,4 g/cm <sup>3</sup>
Isı iletkenliği	0,04-0,06 W/m.K
Erime noktası	~1300°C
Özgül ısı	837 J/Kg.K
Kaba yoğunluk	30-190 Kg/m <sup>3</sup>

Deneyleerde kullanılan HFBA ve HEMA monomerleri, herhangi bir saflaştırma işlemine ve modifikasyona tabi tutulmadan direkt kullanılmıştır. HFBA'nın ve HEMA'nın kimyasal yapılarının şematik çizimi, Şekil 3.1 ve Şekil 3.2'de gösterilmiştir.



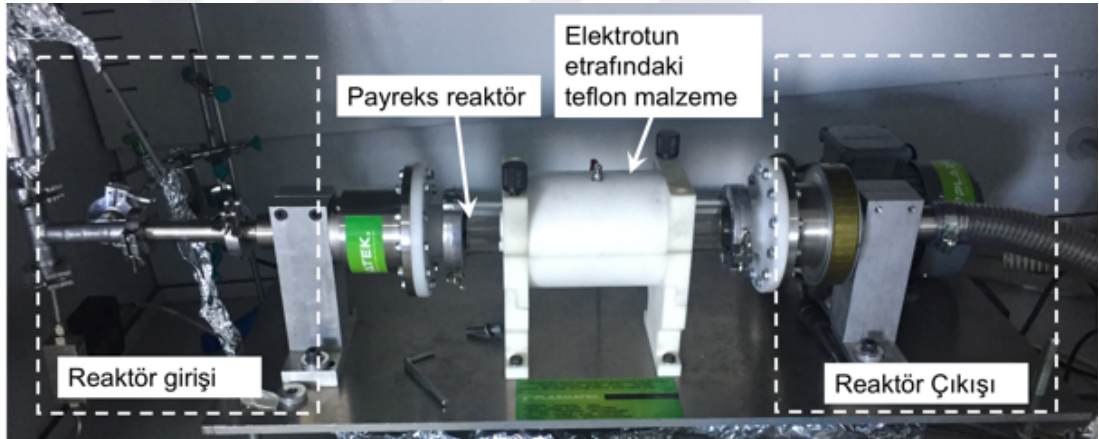
**Şekil 3.1.** HFBA Monomerinin kimyasal yapısının şematik gösterimi



Şekil 3.2. HEMA Monomerinin kimyasal yapısının şematik gösterimi

### 3.2. Döner Yataklı PECVD Sistemi

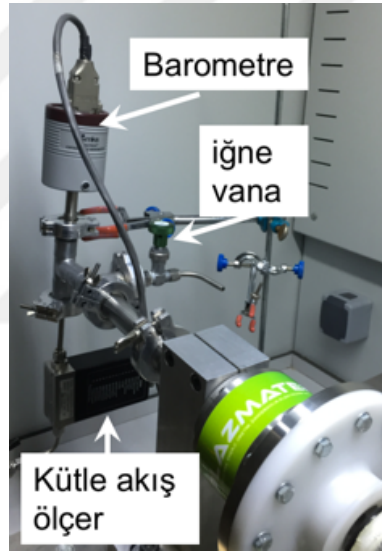
Deneyler, Plazmatek ve MCM ARGE Ltd. ile birlikte tasarlanan ve kurulan döner yataklı PECVD sisteminde gerçekleştirilmiştir. Söz konusu sistemin genel görünümü Şekil 3.3'te gösterilmiştir.



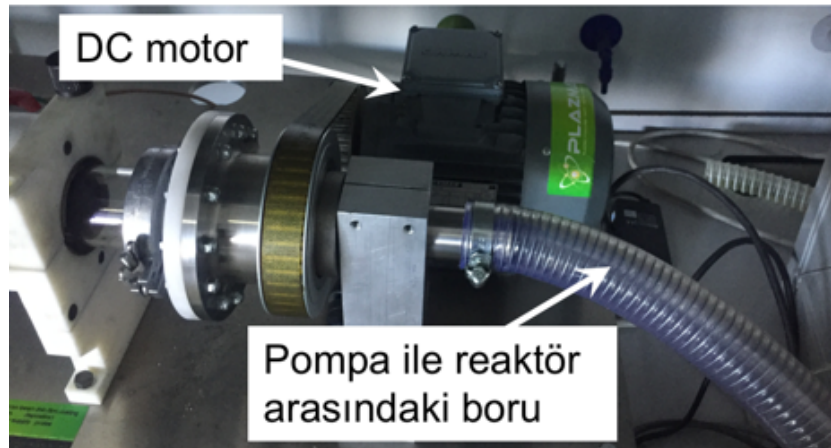
Şekil 3.3. Çalışmalarda kullanılan döner yataklı PECVD sisteminin genel görünüşü

Bu sistemde, 6 cm iç çapında ve 30 cm uzunluğunda payreksten yapılmış bir reaktör kullanılmıştır. Reaktör basıncını düşürüp, gerekli vakum ortamını yaratmak için yağlı tip bir vakum pompası kullanılmıştır. Bu pompa basınca dayanımlı esnek boru ile reaktöre bağlanmıştır. Esnek boru ile pompa arasındaki vana ile basıncın değeri el ile ayarlanmıştır. Reaktörün giriş kısmındaki porta kullanılacak monomer kabının bağlantısı yapılarak, akış hızı el ile iğne vana aracılığı ile yapılmıştır. Azot gazı ise akış kontrolü, bilgisayarda yer alan yazılım ile kontrol edilen elektronik akış ölçerle (marka, model) yapılmıştır. Reaktör basıncını ölçmek için kapasitans tipi MKS Baratron marka bir basınç ölçer kullanılmıştır (Şekil 3.4).

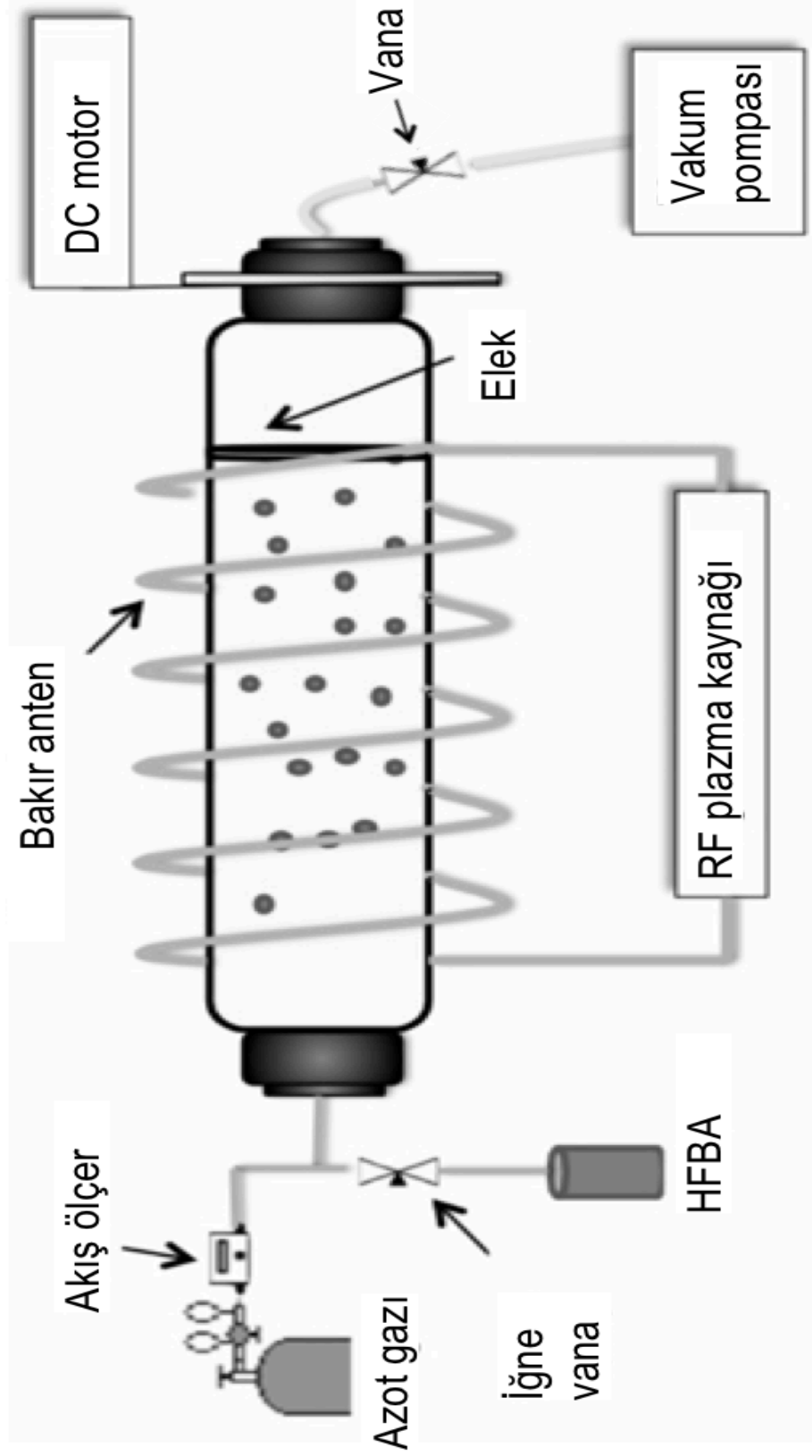
Reaktördeki plazma, endüktif eşleşmiş konfigürasyon ile bakır plakalar aracılığıyla oluşturulmuştur. Reaktör, silindirik iki bakır levhanın arasına yerleştirilmiştir. Plazma güç kaynağı olarak, 600 W gücüne kadar çıkabilen 13,56 MHz radyo frekansına sahip RF tipi KJLC R601 modelindeki (Kurt J. Lesker Company) cihaz kullanılmıştır. Bir adet güç eşleştiricisi, bakır anten ile güç kaynağının arasına konumlandırılmıştır. Vakum altında reaktörün kendi ekseninde dönebilmesi için vakum uyumlu Ferro akışkan (ferrofluidic) döner ekipmanlar payreks reaktörün her iki ucunda yerleştirilmiştir. Bunlardan bir tanesi kademeli motora bağlanarak reaktörün döndürülmesi sağlanmıştır (Şekil 3.5). Şekil 3.6'da deneylerde kullanılan döner yataklı PECVD sisteminin şematik çizimi gösterilmiştir.



Şekil 3.4. Reaktörün giriş kısmı barometre, iğne vana ve kütle akış ölçer



Şekil 3.5. Reaktörün çıkış kısmı pompa ile bağlantısı ve DC moto



Şekil 3.6. Döner yataklı PECVD sistemin şematik çizimi

### 3.3. Deney Prosedürü

Döner yataklı PECVD sistemi ile yürütülen deneylerde kullanılan deney prosedürü, maddeler halinde aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

1. Öncelikle yapılacak kaplama süresi göz önüne alınarak, o miktarda monomer cam tüpe yerleştirilir.
2. Daha sonra monomer kabının, monomerin reaktöre beslenecek olan hat ile bağlantısı yapılır.
3. Kaplanacak olan malzemeler silindirik reaktörün içerisine yerleştirilir. Kaplanacak malzemeler toz ise, reaktör ile aynı çapta plastik bir elekte reaktörün pompaya bağlantı yapılacak kısmına yerleştirilerek, toz parçacıkların vakum gücüyle, pompaya kaçması engellenir.
4. Silindirik reaktör, plazmanın oluşmasını sağlayan yarım silindirik şeklindeki dış tarafı yalıtkan malzeme ile kaplı bakır lehvanın üzerine yerleştirilir. Daha sonra, reaktörün üst tarafı yine yarım silindir şeklindeki dış tarafı yalıtkan malzemedan bakır lehva ile kapatılır. Reaktörün altında ve üstünde yer alan bakır levhalar 4 köşesinden vidalarla tutturulur.
5. Silindirik tüpün bir ucu, pompadan gelen bir boru ile bağlantısı yapılarak, reaktör içindeki gerekli vakumun oluşturulması sağlanır.
6. Reaktörün diğer ucu ise, kimyasalların besleneceği hatta bağlanır. Tüm bağlantılar yapıldıktan sonra, reaktörün kendi eksenini etrafında dönmesini sağlayan DC motoru yönlendiren, taşıyıcı gaza ait olan akış ölçerinin hızını ayarlayan ve barometrenin ölçtüğü basınç değerini gösteren yazılımın yüklü olduğu bilgisayar açılır.
7. Pompa çalıştırılmaya başlanır, pompa ile reaktör arasındaki vana yavaş yavaş açılmaya başlanır.
8. Yazılımdan içerideki basınç değeri gözlemlenir, basınç değeri 10 mTorr'un altına düştükten sonra reaktöre 15 dk. boyunca 20 sccm azot gazı beslenir.
9. Bu esnada, monomer kabının içindeki havanın vakum ile atılması için monomer kabının önündeki vana kısa bir süreliğine açılır. Ardından, azot akışı kesilir.
10. Monomer önündeki vananın pozisyonu ayarlanarak, monomerin akış hızı istenilen değerde sabit tutulur.
11. Daha sonra reaktör basıncı, pompa ile reaktör arasındaki vana yardımıyla istenilen değerde tutulur.

12. Yine bilgisayar aracılığı ile reaktörün kendi eksenini etrafındaki dönüş hızı istenilen değere getirilir.

13. Bu aşamada plazma güç kaynağı ve eşleştiricisi çalıştırılıp, plazma operasyon modu seçilir, eğer atımlı mod seçilirse, çalışma döngüsü de seçilir. Plazma operasyon modu seçildikten sonra, uygulanmak istenilen plazma gücü yazılıp uygulanır.

14. Reaksiyon süresi dolduktan sonra, önce plazma güç kaynağı ve güç eşleştiricisi kapatılır. Plazma kapatıldıktan sonra, monomerin 1 dk. boyunca daha akmasına izin verilir. Bu sayede elde edilen ince filmlerin yüzeylerinde hâlâ aktif olan radikaller varsa sisteme beslenmeye devam eden monomerlerle polimerleşme devam eder. Ardından monomerin önündeki vana kapatılır. 10-15 dk. daha pompa çalıştırıldıktan sonra sistem kapatılır.

15. Vakum kırılır ve reaktör içinden kaplanan malzemeler alınıp; petri kabına konulur. Yapılacak karakterizasyon çalışmaları için bekletilir.

### **3.4. Karbon Nanotüp Sentezi**

#### **3.4.1. Katalizör hazırlanması**

Karbon nanotüpleri üretmek için, Fe/Al katalizörü kullanılmıştır. 90 g üre, 3 g  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ve 450 ml su ile hazırlanan çözelti, manyetik karıştırıcı üzerinde  $80^\circ\text{C}$ 'de karıştırılmıştır. Bir yandan da 3 g  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  ve 3 g  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 80 ml su içerisinde çözdürülüp, ilk çözeltinin içerisine ilave edilmiştir. Elde edilen karışım  $80^\circ\text{C}$ 'de bir gün bekletildikten sonra süzümüştür. Ardından elde edilen katalizörler, fırına yerleştirilip  $500^\circ\text{C}$ 'de 10 s boyunca bekletilmiştir.

#### **3.4.2. Karbon nanotüplerin sentezi**

Karbon nanotüplerin sentezi atmosferik basınçlı CVD sistem kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu sistemde Thermoterm marka fırın kullanılmıştır. Fırının içerisinde 5 cm çapında kuvars reaktör bulunmaktadır. Üretilen katalizörler, reaktörün içine yerleştirilmiştir. Sıcaklık  $500^\circ\text{C}$ 'ye ulaştığında reaktöre argon gazı beslenmeye başlamıştır. Sıcaklık  $750^\circ\text{C}$ 'ye ulaştığında argon gazı kesilip, asetilen ve hidrojen gazları (2:1 oranında) reaktöre beslenip 20 dk. boyunca deney sürdürülmüştür. Reaksiyon süresi dolunca, ortama yeniden bir süre argon gazı verilip safsızlıklar



uzaklaştırılmıştır. Daha sonra, karbon nanotüpler, üzerlerinde oluştukları katalizörler ile birlikte reaktörden dışarı alınmıştır.

### 3.4.3. Karbon nanotüp saflaştırılma işlemleri

Karbon nanotüpleri saflaştırmak için öncelikle %5'lik HF çözeltisi ile 5 dk. oda sıcaklığında muamale edilip özellikle alüminyum kaynaklı safsızlıkların giderilmesi amaçlanmıştır. Ardından karbon nanotüpler sırasıyla saf su ve etanol ile temizlenip etüvde kurutulduktan sonra 4 M nitrik asit ile 50°C'de muamele edilmişlerdir. Bu işlemden sonra özellikle demir içerikli safsızlıkların giderilmesi amaçlanmıştır. Ardından yeniden, sırasıyla saf su ve etanol ile yıkanıp süzülüp kurutulmuştur.

### 3.5. Elektro Eğirme ile PAN Fiberlerinin Üretimi

PAN (150 000 ortalama molekül ağırlığı, Sigma–Aldrich) polimeri kullanılarak elektro eğirme fiberleri hazırlanmıştır. Bu amaçla Şekil 3.7'de yer alan elektro eğirme sistemi (Basic System Electrospinning Equipment model, NANOSpinner inovenso marka) kullanılmıştır. Fiber üretimi yapılan tüm çalışmalarda, alüminyum folyo alttaş olarak kullanılmıştır. PAN, ağırlıkça %10 dimetilformamit (DMF) ( $\geq 99\%$ , Sigma–Aldrich) içerisinde, ısıtmalı karıştırıcı üzerinde, 55°C'de 3 saat boyunca 100 rpm hızla karıştırılarak elde edilen çözelti, fiber üretimi için kullanılmıştır. Saf polimer fiberleri elde etmek için, çözelti hazırlama işlemi bu aşamada sonlandırılmıştır. Kaplanmış ve kaplanmamış karbon nanotüp ile hazırlanan kompozit fiberler oluşturmak için hazırlanan çözeltilerde ise bu aşamadan sonra içlerine karbon nanotüpler katılmıştır. Kaplanmış ve saf haldeki karbon nanotüpler ağırlıkça, kullanılan polimerin %5'i kadar miktarda tartılıp, polimer/DMF çözeltisi içerisine ilave edilmiştir. İlave edildikten sonra, çözelti 30 dk. boyunca aynı şartlarda (55°C'de ve 100 rpm'de) karıştırılmaya devam edilmiştir. Ardından hazırlanan çözeltiler, şırınga içerisine konulmuştur. Şırınga ile alüminyum folyo arasındaki uzaklık tüm çalışmalarda 18 cm'de sabit tutulmuştur. Polimer çözeltisi 3 ml akış hızı ile gönderilip; 16 kV güç uygulanmıştır.



Şekil 3.7. Fiber üretmek için kullanılan elektroğirme cihazı

### 3.6. PECVD Polimerizasyonu DeneYleri

Yapılan çalışmalar kapsamında, geliştirilmiş perlitler hem HFBA hem de HEMA monomerleri ile kaplanırken; karbon nanotüpler ise HFBA monomeri ile döner yataklı PECVD sistemi kullanılarak kaplanıldı.

#### 3.6.1. HFBA plazma polimerizasyonu

Öncelikle, reaktöre kaplanacak olan malzemeler (geliştirilmiş perlit ve karbon nanotüp) yerleştirildi. HFBA monomeri, cam kap içerisine konularak reaktöre bağlandı. Oda sıcaklığındaki HFBA monomeri, reaktöre giden hat üzerindeki iğne vana aracılığıyla akış hızı 1,2 sccm olacak şekilde reaktöre beslendi. HFBA

kaplamalarının hepsi 100 mTorr sabit basınç altında gerçekleştirildi. Reaktörün kendi eksenini etrafındaki dönüş hızı 30 rpm olarak ayarlandı. Genleştirilmiş perlitler ile yapılan deneyler, 10, 20, 30 ve 40 W plazma güçlerinde, hem atımlı modda (%50 çalışma döngüsü) hem de sürekli modda gerçekleştirildi. Karbon nanotüpler ile yapılan deneyler ise 20 W plazma gücünde atımlı plazma modunda yapıldı. Genleştirilmiş perlitlerle yapılan deneyler 10 dk. sürerken, karbon nanotüpler ile yapılan deneyler ise 30 s sürdü.

### **3.6.2. HEMA plazma polimerizasyonu**

Genleştirilmiş perlitler vakum altındaki silindirik payreks bir tüp içine yerleştirildi. Tüm deneylerde reaktörün kendi eksenini etrafındaki dönüş hızı 30 rpm olarak ayarlandı. Cam kap içerisindeki HEMA monomeri ve onu reaktöre bağlayan hat PID tipi sıcaklık kontrol edici bir sistem ile ısıtılıp sırasıyla 50°C ve 60°C sıcaklıklarında sabit tutuldu. Monomerle, reaktöre giden hat arasındaki bir iğne vana aracılığıyla, deneyler esnasında HEMA buharının akış hızı 0,35 sccm olarak ayarlandı. Tüm deneyler esnasında reaktör basıncı 200 mTorrda sabit tutuldu. Deneyler, 30, 40, 50 ve 60 W plazma güçlerinde, hem atımlı modda (%30) hem de sürekli modda gerçekleştirildi.

## **3.7. Karakterizasyon İşlemleri**

### **3.7.1. X Işınlı Floresans Spektroskopi (XRF) analizi**

Karbon nanotüp üretmek için üretilen Fe/Al katalizörünün analizi, XRF spektrumu ile yapılmıştır. XRF, bir malzeme içerisinde bulunan elementlerin hem çeşidini hem de miktarını belirlemede kullanılan etkili bir analizdir. Bu analiz yönteminde, analiz esnasında malzemeye bir zarar gelmemektedir. X ışınları analizi yapılacak malzemenin üzerine gönderilir. Malzeme tarafından absorplanan X ışınları K ve L kabuğunda bulunan elektronları çıkaracak kadar yeterli enerjiye sahiptir. Bu olay gerçekleştikten sonra kararsız iyonlar oluşur. Daha kararlı hale gelirler ve dış kabuklardan iç kabuklara doğru elektron transferi sonucu X ışınları üretimine yol açarlar. Dış katmandan iç katmana elektron transferi esnasında gerçekleşen elektron transferi ile açığa çıkan radyasyon, floresans radyasyonu olarak adlandırılır. X ışını

floresans enerjisi, orbitaller arasında iletilen elektronların enerji farkına bağlıdır. Floresans şiddeti ise, analiz edilen numunedeki elementlerin konsantrasyonu ve miktarına bağlıdır. Plank eşitliği kullanılarak, floresans radyasyonu dalga boyları hesaplanır. XRF analizi sonucunda, enerji piklerinin bir fonksiyonu olarak X ışınlarının şiddet piklerinin grafiği elde edilir. Spektrumda, pik enerjisi elementi tanımlarken, pikin şiddeti ise ilgili elementin miktarını ifade eder (Robinson, 2018).

### 3.7.2. X ışını foto elektron spektroskopisi (XPS) analizi

Bu çalışmada elde edilen polimer kaplamaları kimyasal analizlerini belirlemek için kullanılan yöntemlerden biri de XPS yöntemidir. XPS, malzemelerin yüzeylerinin kimyasal yapılarını açığa çıkarmak için kullanılmaktadır. XPS malzemedeki, elementlerin kompozisyonu ve elementlerin oksidasyon durumu ile ilgili bilgiler verir. Bu teknikte, analizi yapılacak numune, monokromatik X ışını demeti ile uyarılır. Ardından çıkarılan bir fotoelektronun ardından, atomda bir çekirdek deliği oluşur. Diğer kabuktan bir elektronik geçişle, bu delik doldurulursa, kabuktaki delik, bir fotoelektron oluşturur. Açığa çıkan enerji, X ışını fotonu ile ilişkilidir. XPS ile fotoelektronik yoğunluk şiddeti, kinetik enerjinin yoğunluğu olarak ölçülür. Her bir seviyedeki elektronun bağlanması enerji özeldir. Dolayısı ile, çekirdek düzeyindeki fotoelektron piklerinin kinetik enerjileri, ilgili pike ait karakteristik bağlanma enerjileri ile doğrudan ilişkilendirilebilir. Elektronların enerjileri, atomun kimyasal yapısına bağlıdır. XPS'deki bağlanma enerjileri sadece element ile ilgili değil, aynı zamanda kimyasal yapısı hakkında da bilgi vermektedir. Bağ enerjisi, oksidasyon durumu ya da bağın etrafındaki komşuların elektronegatifliği ile artmaktadır (Kelsall ve ark., 2005).

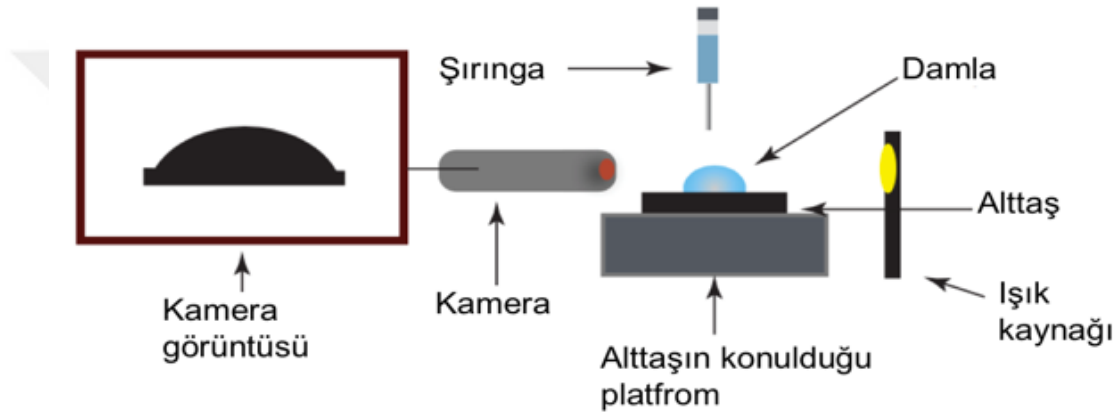
XPS spektroskopisinde, Mg K $\alpha$  (1253.6 eV) ve Al K $\alpha$  (1486.3 eV) yaygın olarak kullanılan X ışını kaynaklarıdır. Bu çalışmada da XPS analizlerinde Al kaynağı kullanılmıştır.

### 3.7.3. Temas açısı ölçüm analizi

Islanabilirlik, hem endüstriyel uygulamalar hem de gündelik uygulamalar için önemli bir parametredir. Bu ölçümler, yüzeylerin ıslanabilirliğini ve ıslanabilirliğin derecesi olan temas açılarını tespit etmek için yapılır. Teorik olarak, temas açısı 0 ile 180° arasında olmalıdır. Eğer temas açısı 90°'den küçük ise, yüzeyler hidrofilik

olarak; eğer  $90^\circ$ 'den büyükse, hidrofobik olarak adlandırılır. Bu değer,  $0^\circ$ 'a yaklaştıkça süper hidrofilik,  $180^\circ$ 'e yaklaştığında ise süper hidrofobik olarak adlandırılır.

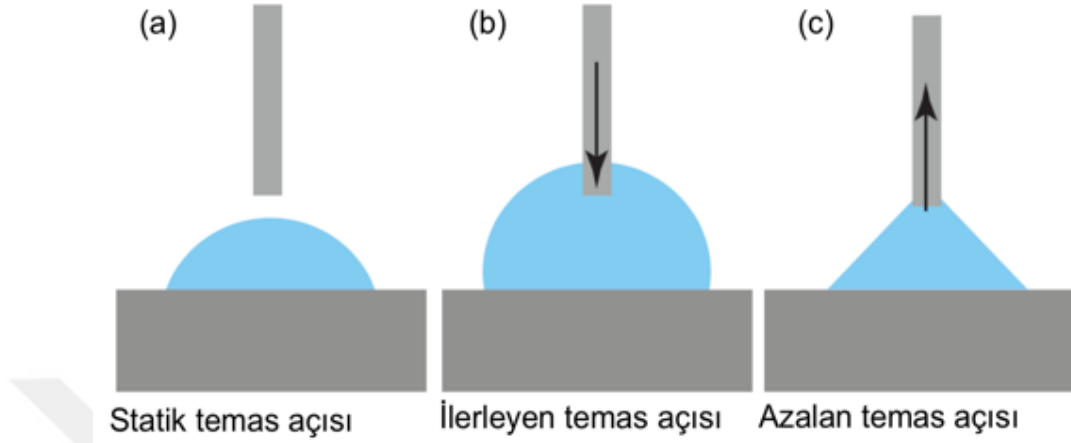
Temas açısı değerleri, yüzeylerin sadece kimyasal yapılarına (Cassie ve Baxter, 1944) bağlı olmayıp aynı zamanda yüzey morfolojilerine de bağlıdır (Wenzel, 1936; Wenzel, 1949). Bu yüzden, temas açısı ölçümleri sadece yüzeylerin ıslanabilirlikleri hakkında bilgi vermeyip, ilgili yüzeylerin diğer kimyasal özellikleri, fizikokimyasal özellikleri ve yüzey morfolojisi hakkında da bilgiler verir. Temas açısı ölçmek için bir çok yöntem mevcuttur, bunlar arasında genyometre tipi temas açısı ölçüm cihazı en yaygın olarak kullanılmaktadır (Şekil 3.8).



Şekil 3.8. Genyometre tipi temas açısı ölçüm cihazının şematik çizimi (Erdogan ve ark., 2017)

Bu yöntemde, analiz edilecek yüzey üzerine şırınga yardımıyla bir damla su damlatılır. Ardından, yüzeyin üzerinde su damlası varken, o anın görüntüsünün fotoğrafı büyütülmüş bir şekilde çekilir. Çekilen fotoğraf üzerinden, sıvı-yüzey ara yüzeyi ve sıvı-hava ara yüzeyi arasındaki açı, bir diğer ifade ile temas açısı yazılım yardımıyla ölçülür. Genyometre tipi temas açısı yöntemi ile kolay, hızlı ve etkili bir şekilde ölçüm yapmaya olanak sağlar. Bu yöntemle sadece statik temas açısının yanında, dinamik temas açısı diye ifade edilen ıslanabilirlik için önemli olan dinamik temas açısı ölçümleri de yapılabilir. Bunun için, yüzeye zaten damlatılmış olan damla üzerine, biraz daha su eklenmeye devam edilip, ulaşabileceği en yüksek temas açısı değerine ulaşılır, bu da “ilerleyen temas açısı” olarak adlandırılır. Yüzey üzerinde bulunan damladan su çekilerek ulaşılabilen en düşük değer ise “azalan temas açısı” olarak adlandırılır (Şekil 3.9). Bu ikisi arasındaki fark ise histerisis olarak adlandırılır. İlerleyen ve azalan temas açıları sırasıyla, temas açısı ölçümü sırasında damlatılan

damlanın hacminin sırasıyla, artırılması ve azaltılması sonucu, damlanın yüzeye temas ettiği temas çizgisinin hareketi baz alınarak temas açıları ölçülmüştür (Erdogan ve ark., 2017).



Şekil 3.9. a) Statik temas açısı, b) ilerleyen temas açısı, c) azalan temas açısı (Erdogan ve ark., 2017)

Bu değer yüzey kimyası, morfolojisi, kimyasal içeriği ve yapışma özellikleri ile ilgili değerli bilgilere ulaşılmasını sağlar. Bu çalışmada da silikon tabaka üzerindeki filmlerden yapılan ölçümlerde, ölçüm cihazı olarak, Model OCA 50 (Data Physics Instruments GmbH) cihazı kullanılmıştır (Şekil 3.10).



Şekil 3.10. Çalışmalarda kullanılan temas açısı ölçüm cihazı

Eğer incelenecek yüzeyin yüzey alanı su damlasından daha küçükse ya da yüzey gözenekli yapıya sahipse genyometre tipi temas açısı ölçüm cihazı kullanılamaz. Bu tarz durumlarda, başka yöntemler kullanılmaktadır, bu çalışmada da perlit ve karbon nanotüp üzerinden doğrudan temas açısı ölçmek mümkün olmadığından, alternatif yöntemlerden biri olan Washburn kapiler yükseklik yöntemi kullanılmıştır. Bu metotta, temas açılarının ölçülmesi istenen partiküller, ucu açık kılcal bir tüp içerisine yerleştirilip, ardından su içerisine daldırılır. Zaman geçtikçe, su kolon içinde yükselmeye başlar. Suyun yükselme hızı, kolon içine konulan parçacıkların ıslanabilirliklerine bağlı olarak değişmektedir. Elde edilen değerler, Washburn eşitliğine yazılarak temas açısı bulunur (Denklem 3.1) (Washburn, 1921).

$$h^2 = \frac{R_{eff}\gamma_L \cos \theta}{2\eta} t \quad (\text{Denklem 3.1})$$

Burada, h kolon içindeki yükselen sıvı yüksekliğini,  $R_{eff}$  etkin gözenek çapını,  $\gamma_L$  sıvı yüzey gerilimini,  $\eta$  sıvının dinamik viskozitesini, t geçen zamanı ve  $\theta$  temas açısını göstermektedir. Temas açısı belirlenmeden önce,  $R_{eff}$  değerinin mutlaka belirlenmesi gerekmektedir. Bunun için temas açısı önceden bilinen bir sıvı kullanılıp, deneysel veriler yazılıp, denklemden  $R_{eff}$  değeri çekilir. Bu amaçla yüzeyi tamamen ıslattığı düşünülen, düşük yüzey enerjisine sahip sıvılar kullanılır. Bu sıvıların, yüzeyi tamamen ıslattığı düşünüldüğü için, yüzeyle yaptığı temas açısı, 0 olarak kabul edilir. Bu çalışmada yapılan Washburn deneylerinde, n-heptan sıvısı kullanılmıştır.  $R_{eff}$  değeri, bulunduktan aynı deney, su ile tekrarlanır ve yine Wenzel eşitliğinden temas açısı değeri elde edilir.

#### 3.7.4. Yüzey serbest enerjisi hesaplanması

Bu çalışmada, Model OCA 50 (Data Physics Instruments GmbH) cihazı yardımıyla, su, diodometan, etilen glikol sıvıları ile yapılan temas ölçümleri sonuçları kullanılarak Owens-Wendt-Rabel-Kaelble (OWRK) yöntemi ile ilgili yüzeylerin yüzey serbest enerjisi (SFE) hesaplanmıştır.

Bir maddenin atom ve molekülleri arasındaki kohezyon kuvvetleri, söz konusu maddenin yüzey enerjisini oluşturur. Bu etkileşimler farklı nedenlerden dolayı olmaktadır ve bunlar dispersif ve polar etkileşimler olarak ikiye ayrılabilir. Atom ve

moleküllerdeki yük dağılımlarının geçici dalgalanmalarından (Van der Waals etkileşimleri) kaynaklanan etkileşimler dispersif olarak adlandırılır. Polar etkileşim ise hidrojen bağları gibi kalıcı etkileşimlerden oluşur.

OWRK metodu, genellikle 2 ya da 3 test sıvısı kullanılarak, her birinin temas açları ile dispersif ve polar gerilimleri bulunur. Bu metoda göre, polar ve dispersif etkileşimlerinin geometrik ortalaması toplam yüzey enerjisini verir (Denklem 3.2) (Owens ve Wendt, 1969).

$$\sigma_{SL} = \sigma_S + \sigma_L - 2 (\sigma_L^D \sigma_S^D)^{1/2} - 2 (\sigma_L^P \sigma_S^P)^{1/2} \quad (\text{Denklem 3.2})$$

Denklem 3.2.'de yer alan ifadeler aşağıda verilmiştir:

$\sigma_{SL}$ , Katı yüzey ve sıvı arasındaki arayüzey gerilimi

$\sigma_S$ , Katının toplam yüzey enerjisi

$\sigma_L$ , Sıvının toplam yüzey enerjisi

$\sigma_L^P$ , Sıvının polar etkileşimlerinden kaynaklanan yüzey enerjisi

$\sigma_L^D$ , Sıvının dispersif etkileşimlerinden kaynaklanan yüzey enerjisi

$\sigma_S^D$ , Katı yüzeyin dispersif etkileşimlerinden kaynaklanan yüzey enerjisi

$\sigma_S^P$ , Katı yüzeyin dispersif etkileşimlerinden kaynaklanan yüzey enerjisi

$\theta$ , Temas enerjisi.

Denklem 3.2, Young denklemi Denklem 3.3 ile birleştirilse, denklem 3.4. elde edilir.

$$\sigma_S = \sigma_{SL} + \sigma_L \cos \theta \quad (\text{Denklem 3.3})$$

$$\frac{\sigma_L(\cos \theta + 1)}{2(\sigma_L^D)^{1/2}} = (\sigma_S^P)^{1/2} \frac{(\sigma_L^P)^{1/2}}{(\sigma_L^D)^{1/2}} + (\sigma_S^D)^{1/2} \quad (\text{Denklem 3.4})$$

Bu denklem lineer formata getirilip,  $y=mx+n$  şeklinde yazılırsa bu denklemdeki değerler şu şekilde ifade edilir;

$$y = \frac{\sigma_L(\cos \theta + 1)}{2(\sigma_L^D)^{1/2}} \quad (\text{Denklem 3.5})$$



$$m = (\sigma_S^P)^{1/2} \quad (\text{Denklem 3.6})$$

$$x = \frac{(\sigma_L^P)^{1/2}}{(\sigma_L^D)^{1/2}} \quad (\text{Denklem 3.7})$$

$$b = (\sigma_S^D)^{1/2} \quad (\text{Denklem 3.8})$$

Deneyde kullanılan sıvıların, hem dispersif hem polar yüzey enerjileri zaten bilinmektedir. Lineer hale getirilen denklem grafiğe aktarıldığında, grafiğin eğiminden katı yüzeyin polar etkileşimlerden kaynaklanan yüzey gerilimini, y ekseninde kestiği noktadan da katı yüzeyin dispersif etkileşimlerden kaynaklanan yüzey enerjisi bulunur.

Bu çalışmada su, diodometan ( $\geq 99,0\%$ , Sigma–Aldrich) ve etilen glikol (99,8%, Sigma–Aldrich) sıvıları kullanılmıştır. Bu test sıvıları kullanılarak, genyometrik temas açısı ölçüm cihazı ((Model OCA 50 (DataPhysics Instruments GmbH)) ile fiberlerin yüzeylerinden, her bir sıvı için temas açıları ölçülmüştür. OWRK metodu ile yapılacak yüzey serbest enerjisi hesaplamaları için elde edilen temas açılarının dışında, test sıvılarına ait toplam, dispersif ve polar yüzey serbest gerilim değerlerine de ihtiyaç duyulmaktadır. Hesaplamalarda kullanılan test sıvılarına ait fizikokimyasal değerler, Çizelge 3.4’te verilmiştir.

**Çizelge 3.4.** OWRK yönteminde kullanılan test sıvılarına ait toplam, dispersif ve polar yüzey serbest gerilim değerleri

Test sıvısı	Yüzey serbest gerilimi (Toplam)	Yüzey serbest gerilimi (Dispersif)	Yüzey serbest gerilimi (Polar)
Su	72,30	18,70	53,60
Diodometan	50,80	49,50	1,30
Etilen glikol	47,70	26,40	21,30

Lineer hale getirilen denklem grafiğe aktarıldığında, grafiğin eğiminden katı yüzeyin polar etkileşimlerden kaynaklanan yüzey gerilimini, y ekseninde kestiği noktadan da katı yüzeyin dispersif etkileşimlerden kaynaklanan yüzey enerjisi bulunur. Bu verilerden sonra, katı yüzeylerin serbest yüzey enerjileri hesaplanabilir. Bu çalışmada, bu hesaplamalar temas açısı ölçüm cihazına ((Model OCA 50 (DataPhysics Instruments GmbH)) ait yüzey enerji hesaplama ile alakalı yazılım

yardımla yapılmıştır.

### 3.7.5. Su tutma deneyleri

Kaplanmamış perlitlerin yanı sıra, farklı koşullarda PHEMA ve PHFBA ile kaplanmış genişletilmiş perlitlerin su tutma kapasiteleri araştırıldı. Bu amaçla, farklı koşullarda kaplanmış ve kaplanmamış genişletilmiş perlitlerden aynı miktarlarda, farklı standart hücrelere yerleştirildi. Daha sonra, her bir hücreye eşit miktarlarda su konuldu. Suyu muamelenin ardından, genişletilmiş perlitler filtre kağıdı ile süzülde. Ardından kalan suyun hacmi mezür yardımı ile ölçüldü.

Kaplanmış ve kaplanmamış genişletilmiş perlitlerin suyun yüzde kaçını tuttıkları Denklem 3.9. ile hesaplanmıştır. Denklem 3.9'da,  $W_A$  hücreye konulan başlangıçtaki su miktarını,  $W_C$  ise muameleden sonradan kalan su miktarını göstermektedir.

$$\text{Su tutma kapasitesi (\%)} = \frac{W_A - W_C}{W_A} \times 100 \quad (\text{Denklem 3.9})$$

### 3.7.6. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analizi

FTIR yöntemi, bir çok farklı uygulamada kullanılan malzemelerdeki atomların kimyasal bağlarını açığa çıkarmak için sıklıkla kullanılmaktadır. Bir çok avantaja sahiptir, örneğin FTIR yönteminde analiz edilecek malzemeye sadece 0,05 ile 0,5 eV arasında foton enerjisi uygulandığından, malzeme yüzeyine zarar vermemektedir. Ayrıca oldukça hızlı bir şekilde kimyasal bağ yapısı hakkında detaylar verebilmektedir. Yapılan bu çalışmada da elde edilen filmlerin kimyasal yapıları, FTIR yöntemi ile aydınlatılmıştır.

FTIR genel olarak, güç kaynağından gönderilen kızılötesi ışınlarının, moleküllerin titreşen elektrik dipol momentleri ile yaptığı etkileşime dayanmaktadır. Kızılötesi radyasyonun dalga boyu aralığı 0,7–500  $\mu\text{m}$  arasındadır. Bu aralık, genellikle üç ana bölgeye ayrılır. 0,78–2,5  $\mu\text{m}$  arası yakın-kızılötesi, 2,5–50  $\mu\text{m}$  arası ara-kızılötesi ve 50–500  $\mu\text{m}$  arası uzak-kızılötesi olarak adlandırılır. Bu çalışmada yapılan tüm FTIR deneyleri, özellikle polimer çalışmalarında yaygın bir şekilde kullanılan ara-kızılötesi bölgesinde yapılmıştır (4000 – 400  $\text{cm}^{-1}$ ). Bruker Vertex 70 FTIR spektrum cihazı ile yapılan çalışmalar 4  $\text{cm}^{-1}$  çözünürlükte, atenü tam yansıtıcı

(ATR) aparatı ile gerçekleştirilmiştir.

### **3.7.7. Brunauer, Emmett, and Teller (BET) analizi**

BET analizi, malzemelerin spesifik yüzey alanlarını hesaplamak için kullanılan en yaygın yöntemdir. Bu yöntemde inert bir gazın çeşitli koşullardaki kısmi buhar basıncına karşı adsorbe ettiği gaz miktarı hesaplanır. BET çalışmalarında, öncelikle ölçümü yapılacak malzemenin içerisindeki nemin ve varsa adsorbe ettiği gazların uzaklaştırılması gerekir. Daha sonra malzeme tartılıp, cihazdaki ilgili yere yerleştirilir. İnert doğasından dolayı, azot gazı analizlerde sıklıkla kullanılır. Analizi yapılacak malzeme, sıvı azota daldırılır. Sisteme gönderilen azot gazı yavaş yavaş numune tarafından adsorbe edilir ve azotun kısmi buhar basıncı, yüzeye tutunan madde hacmine karşı kaydedilir. Sabit sıcaklıktaki, kısmi buhar basıncı ve adsorbe edilen madde miktarı arasındaki bağlantı, adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılır. BET analizlerinde, adsorpsiyon izotermi elde edildikten sonra yapılan yorumlamalar ve hesaplamalar ile malzemenin yüzey alanı ve gözenekli yapısı ile ilgili bilgiler toplanır.

Bu çalışmada da, BET cihazı ((Autosorb-IQ2 instrument (Quantachrome)) yardımıyla kaplanmış ve kaplanmamış mikro ve nano yapıların yüzey alanları hesaplanmıştır.

### **3.7.8. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi**

SEM cihazları, malzemelerin yüzeylerinden yüksek çözünürlüklü 3 boyutlu görüntü almak için sıklıkla kullanılırlar. Bu çalışmada da kaplama yapıldıktan sonraki malzemelerdeki morfolojik değişimler SEM cihazı ile gözlemlenmiştir. SEM analizi esnasında yüzeye gönderilen elektron bombardımanları sonrasında bazı elektronlar yüzeyde kalmaya meyillidir. Bu elektronlar analiz yapılan yüzeyde birikmeye başlar. Elektrostatik şarj birikmesi sonucu sağlıklı görüntü alınamaz. Bu yüzden SEM analizinden önce malzemenin en azından yüzeyinin iletken bir hale dönüştürülmesi gerekmektedir. Bundan dolayı burada yapılan çalışmalarda, SEM analizi yapılacak tüm malzemeler, üzerinde karbon disk bulunan alüminyum iskelete sahip numune tutucu üzerine yerleştirilip, 5 nm altın tabaka ile kaplanmıştır (Model 108 püskürtme kaplama cihazı, Cressington Scientific Instruments Ltd). Daha sonra, SEM (Model LS-10 Zeiss) cihazına konulan altın kaplanmış numunelerin görüntüleri ikincil

elektron modunda, 20 kV güçte gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışma kapsamında, SEM ile numunelerin sadece morfolojik analizleri değil, ayrıca bazı numunelerin kimyasal nitel ve nicel analizleri de, SEM cihazında bulunan enerji dağılımlı X ışını spektroskopisi (EDX) ile yapılmıştır.

### **3.7.9. Geçirimli elektron mikroskopisi (TEM) analizi**

TEM cihazı da SEM cihazı gibi bir çok alanda malzemelerin yapılarını incelemek için kullanılır. TEM cihazının çalışma mantığı, klasik ışık mikroskopuna benzerdir. Işık mikroskobundan farklı olarak, ışık yerine elektronlar; cam lensler yerine manyetik lensler kullanılır. Yüksek enerjili elektronlar numuneden geçer ve malzeme yüzeyi ile olan etkileşimleri floresans ekrandan görüntülenir.

Yapılan bu çalışmada, elde edilen karbon nanotüplerin kaplanmadan önceki ve kaplamadan sonraki morfolojileri JEOL JEM-2100 model TEM cihazı ile gözlemlenmiştir.

### **3.7.10. Profilometre analizi**

Farklı PECVD kaplama koşullarında elde edilen ince filmlerin kaplama hızları, film kalınlıklarından yola çıkarak hesaplanmıştır. Film kalınlıklarını ölçmek için kaplamalar esnasında reaktöre alttaş olarak silikon tabaka da yerleştirilmiştir. Kaplama bittikten sonra, Profilometre (AEP 500LS profilometer) cihazı ile kaplamaların kalınlığı ölçülmüştür.

## 4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

### 4.1. Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi ile Süperhidrofobik Poli(Heksaflorobütül Akrilat) Nanokaplamaların Gözenekli Yüzeylerde Büyütülmesi

Burada yapılan çalışmanın ana amacı, genişletilmiş perlitlerin gözenekli yapıları muhafaza edilerek yüzeylerinin hidrofobik hale dönüştürülmesiydi. Böylelikle, genişletilmiş perlitlerin su tutmasının, engellenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla genişletilmiş perlitlerin yüzeyleri, döner yataklı PECVD yöntemi kullanılarak hidrofobik PHFBA ince filmleri ile kaplandı.

#### 4.1.1. PECVD ile PHFBA üretimi ve film karakterizasyonları

Bu çalışmada yapılan tüm PECVD polimer film kaplama deneylerinde, kaplama esnasında reaktöre genişletilmiş perlit dışında silikon tabaka da yerleştirilmiştir. Si Tabaka üzerine kaplanmış olan PHFBA ince film kalınlıkları profilometre ile ölçülmüştür. Bu verilerden yola çıkarak, PHFBA ince filmlerinin kaplama hızları hesaplanmıştır. Farklı koşullarda üretilen PHFBA ince filmlerinin kaplama hızları Çizelge 4.1’de verilmiştir.

**Çizelge 4.1.** PHFBA ince filmlerinin kaplama hızları

Uygulanan plazma gücü	Kaplama hızı (Sürekli plazma nodu) (nm/dk)	Kaplama hızı (Atımlı plazma nodu) (nm/dk)
10 W	41	42
20 W	40	39
30 W	27	28
40 W	22	23

Yüksek plazma güçlerinde (30, 40 W) üretilen PHFBA ince filmlerine kıyasla, düşük plazma güçlerinde (10, 20 W) daha yüksek kaplama hızlarına ulaşılmıştır. Öte yandan, aynı plazma güçlerinde farklı plazma modlarında (atımlı ve sürekli) birbirlerine çok yakın kaplama hızları gözlemlenmiştir. Genellikle, plazma polimerizasyonlarında, belli bir noktaya kadar, artan plazma gücü ile polimerlerin kaplama hızlarının artması beklenir. Ancak, belli bir noktadan sonra yüksek plazma güçlerinde polimerin kaplanması dışında aşınma mekanizması da devreye girmektedir.

Dolayısı ile, bu durumda kaplama hızlarında bir düşüş beklenir. Çalışmamıza bakıldığında, 30 ve 40 W plazma güçlerindeki kaplama hızlarındaki bu düşüş, yoğun plazma ortamıyla aşınmanın etkisinin artmasına bağlanabilir. Polimerlerin kaplama kalınlıklarını doğrudan genişleştirilmiş perlit üzerinden ölçmek oldukça zor olduğundan, silikon tabaka üzerindeki kalınlıklar ölçüldü. Bu hususta dikkat çekilmesi gereken önemli bir nokta silikon tabaka ve genişleştirilmiş perlit üzerindeki kaplama kalınlıklarının farklı olabileceğidir. Aynı şartlarda kaplanmış olan düz silikon tabaka ile genişleştirilmiş perlitten, yüzey alanı daha geniş olan genişleştirilmiş perlit üzerindeki kaplamanın daha ince olması beklenebilir.

Farklı plazma şartlarında üretilen PHFBA ince filmlerinin (a, b) ve HFBA monomerinin (c) FTIR spektrumları karşılaştırılmıştır (Şekil 4.1). Tüm spektrumlarda pikler,  $1758\text{ cm}^{-1}$ 'deki C=O gerilmesi pikine göre normalize edilip, taban çizgisi referans alınarak düzenlemiştir. HFBA monomerinin spektrumunda'de C=O gerilmesi ( $1758\text{ cm}^{-1}$ ), C=C piki ( $1641\text{ cm}^{-1}$ ), C-H bükülmesi ( $1500 - 1350\text{ cm}^{-1}$  arasında), asimetrik  $-\text{CF}_2-$  piki ( $1297\text{ cm}^{-1}$ ), simetrik  $-\text{CF}_2-$  piki ( $1207\text{ cm}^{-1}$ ) ve  $-\text{CFH}-\text{CF}_3$  piki ( $1114\text{ cm}^{-1}$ ) gözlemlenmiştir (Lin-Vien ve ark., 1991; Tarducci ve ark., 2002; Teare ve ark., 2002). PECVD ile üretilen PHFBA spektrumunda da  $1641\text{ cm}^{-1}$ 'deki C=C bağı hariç diğer tüm pikler bulunmaktadır. Bu pikin monomerde bulunurken, elde edilen polimer filmlerde görünmemesi, polimerleşmenin söz konusu doymamış C=C bağı üzerinden gerçekleştiği çıkarımı yapılabilir. Sürekli plazma modunda elde edilen polimer filmin spektrumlarında yer yer az da olsa pik genişlemeleri görülmektedir (Şekil 4.1b). Bunun nedeni olarak, sürekli plazma modunda, kaplama esnasında ortama devamlı bir şekilde yüksek plazma girdisi ile, istenmeyen reaksiyonların ve çapraz bağlı yapıların meydana gelmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

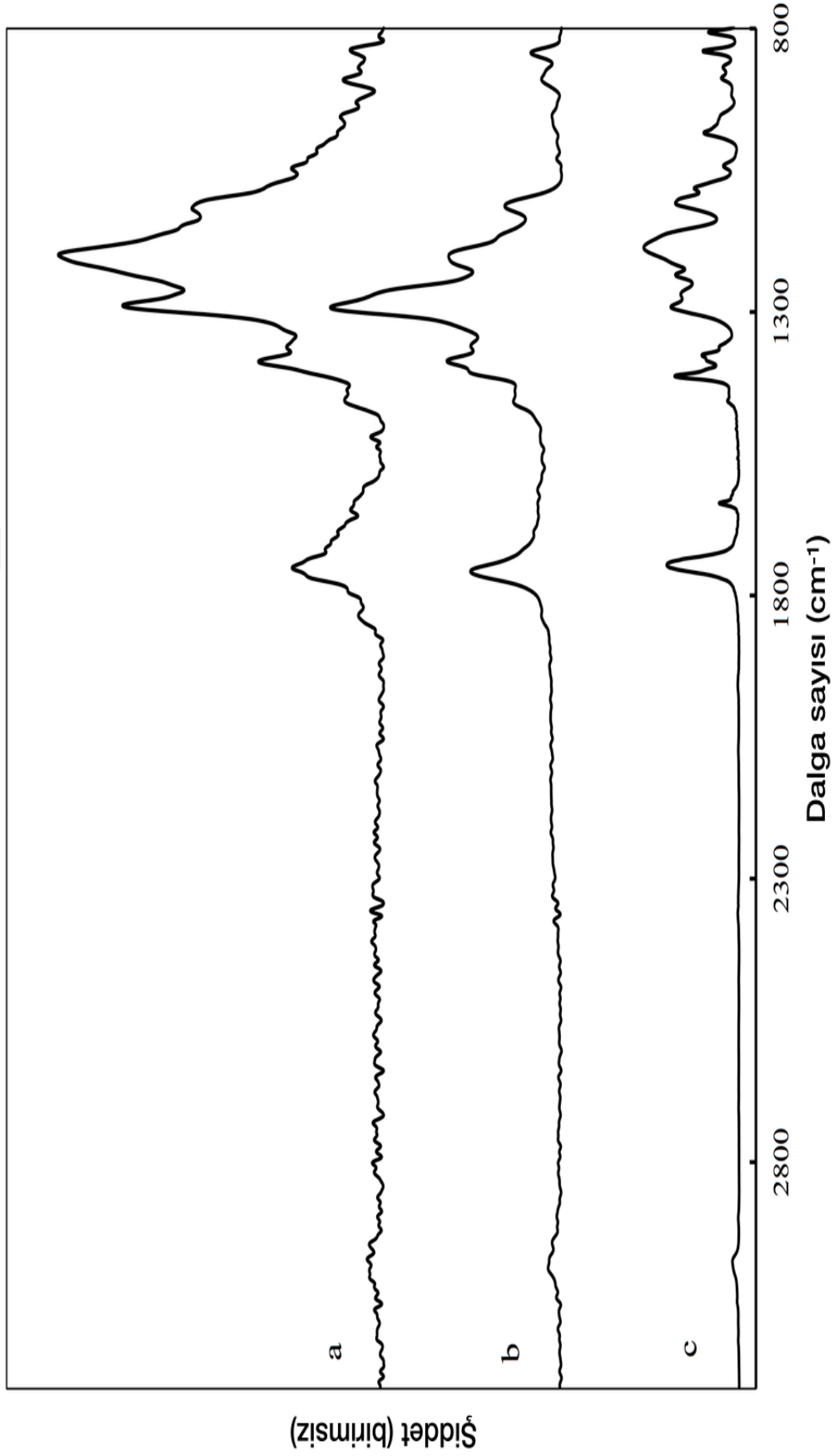
Sürekli plazma modunda gerçekleştirilen deneylerde, polimerizasyon deneyleri esnasında reaktör içindeki her bir kimyasal molekül üzerine daha yüksek miktarda güç düşmektedir. Örneğin, sürekli plazma modunda elde edilen PHFBA spektrumunda  $1845\text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkan pikin, çok büyük bir ihtimalle alkil florürlerin ortamdaki fazla enerji ile yeniden bir araya gelmesinden kaynaklanmaktadır.

Atımlı plazma modunda, elde edilen polimerik filmlerdeki fonksiyonel gruplar, daha iyi korunabilmektedir. Atımlı plazmada, plazmanın açık olduğu anlarda, monomerler plazma gücü ile ayrışması için gerekli olan enerjiyi almış olur, daha sonrasında plazmanın kapalı olduğu anlarda geleneksel polimerizasyon reaksiyonları

gerçekleşerek polimerleşme devam eder (Tarducci ve ark., 2002). Gerçekten de, 20 W plazma gücünde atımlı plazma modunda sentezlenen PHFBA ince filmlerdeki fonksiyonel gruplar, aynı plazma gücünde sürekli plazma modunda elde edilen polimer filmlerine göre çok daha başarılı bir şekilde korunmuştur. Atımlı plazma modunda üretilen PHFBA filmlerinin spektrumlarına bakıldığında, piklerin daha belirgin ve keskin olduğu, aynı zamanda monomere ait spektruma daha çok benzediği görülmektedir. Bunun sebebi atımlı plazma modunda kaplamalar gerçekleştirilirken uygulanan enerji girdisinin daha düşük olmasına bağlanabilir.

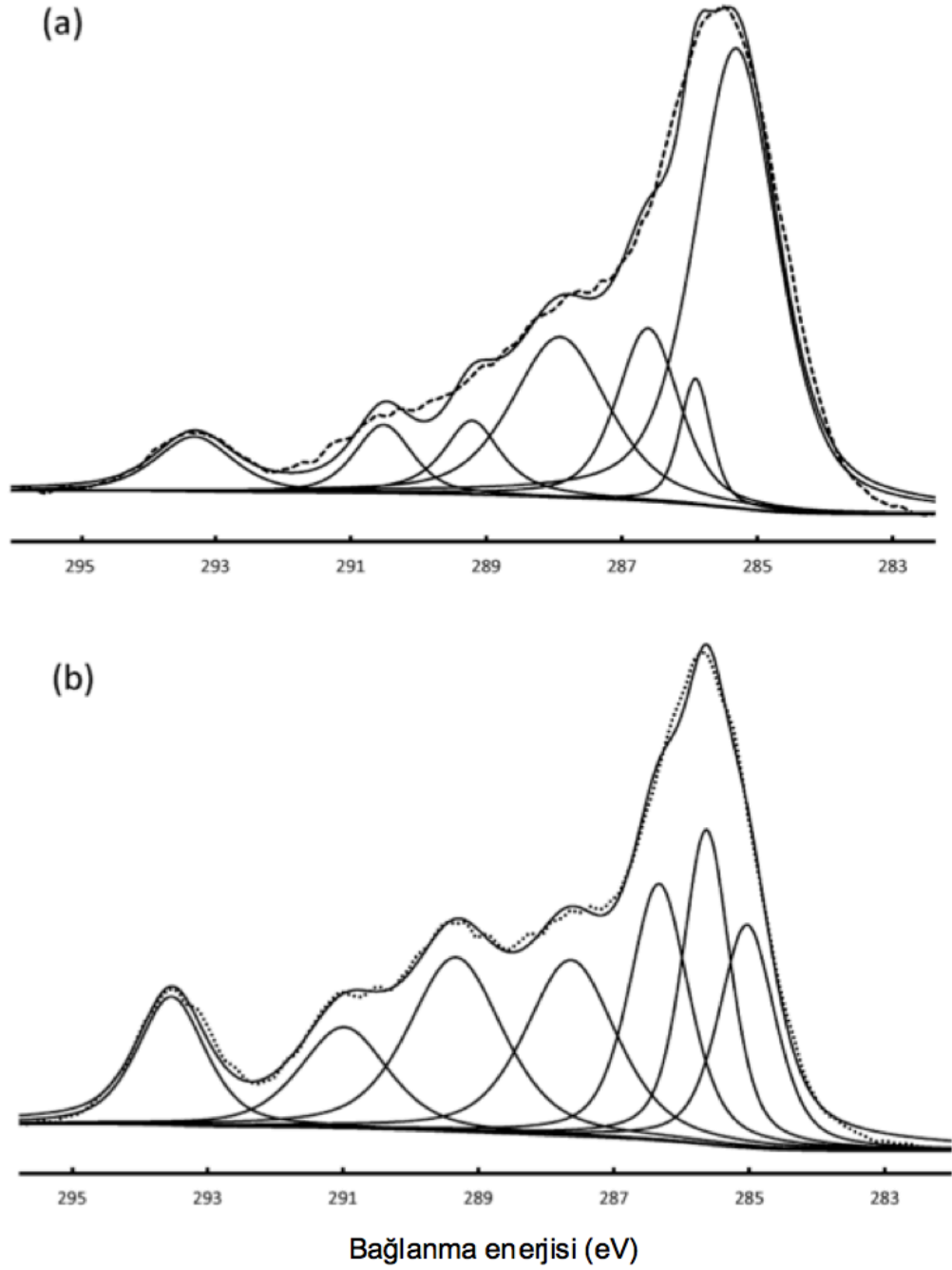
Atımlı plazma modunda elde edilen PHFBA ince filmlerinde, HFBA monomerindeki kimyasal grupların korunduğu, aynı zamanda XPS analizi ile de açığa çıkarılmıştır. Yapılan elementsel analizlerde sürekli plazma modunda elde edilen PHFBA ince film yapısındaki flor atomlarının toplam atomik yüzdesi, %25,9 olarak bulunmuştur. Atımlı plazma modunda üretilen PHFBA filmindeki flor atomik yüzdesi ise teorik değere (%40) daha yakın bir değer olan %35,7 olarak bulunmuştur. Şekil 4.2a ve b'de sırasıyla sürekli ve atımlı plazma modunda üretilen PHFBA ince filmlerine ait yüksek çözünürlüklü C1s spektrumları göstermektedir.

Her iki plazma modunda da elde edilen PHFBA ince filmlerine ait spektrumlarda görülen ortak piklerin temsil ettiği bağ enerjilerinin ait olduğu kimyasal bağlar:  $-C^*F_3$  (293,4 eV),  $-C^*F_2-$  (290,9 eV),  $-C^*=O$  (289,2 eV) ,  $-CH_2-CF_2-C^*HF-$  (287,5 eV) ,  $-O-C^*H_2-$  (286,2 eV),  $-C^*H-CO-$  (285,5 eV) ,  $-C-C^*H_2-C-$  (285 eV) şeklindedir (Gupta ve Gleason, 2006). Atımlı plazma modunda elde edilen polimere ait C1s spektrumu şiddetli perfloroalkil (290,9 ve 293,4 eV) gruplarına sahipken, sürekli plazma modunda üretilen polimer düşük konsantrasyonlu florlu gruplar içerirken, çok daha yüksek şiddette hidrokarbon bileşik (285 eV) içermektedir. Sonuç olarak, hem XPS hem de FTIR analizleri ile atımlı plazma modunda üretilen PHFBA ince filmlerinde perfloro fonksiyonel grupların daha iyi korunduğu anlaşılmıştır.



**Şekil 4.1.** a) Sürekli plazma modunda elde edilen PHFBA ince filmi, b) Atımlı plazma modunda elde edilen PHFBA ince filmi, c) HFBA monomerine ait FTIR spektrumları



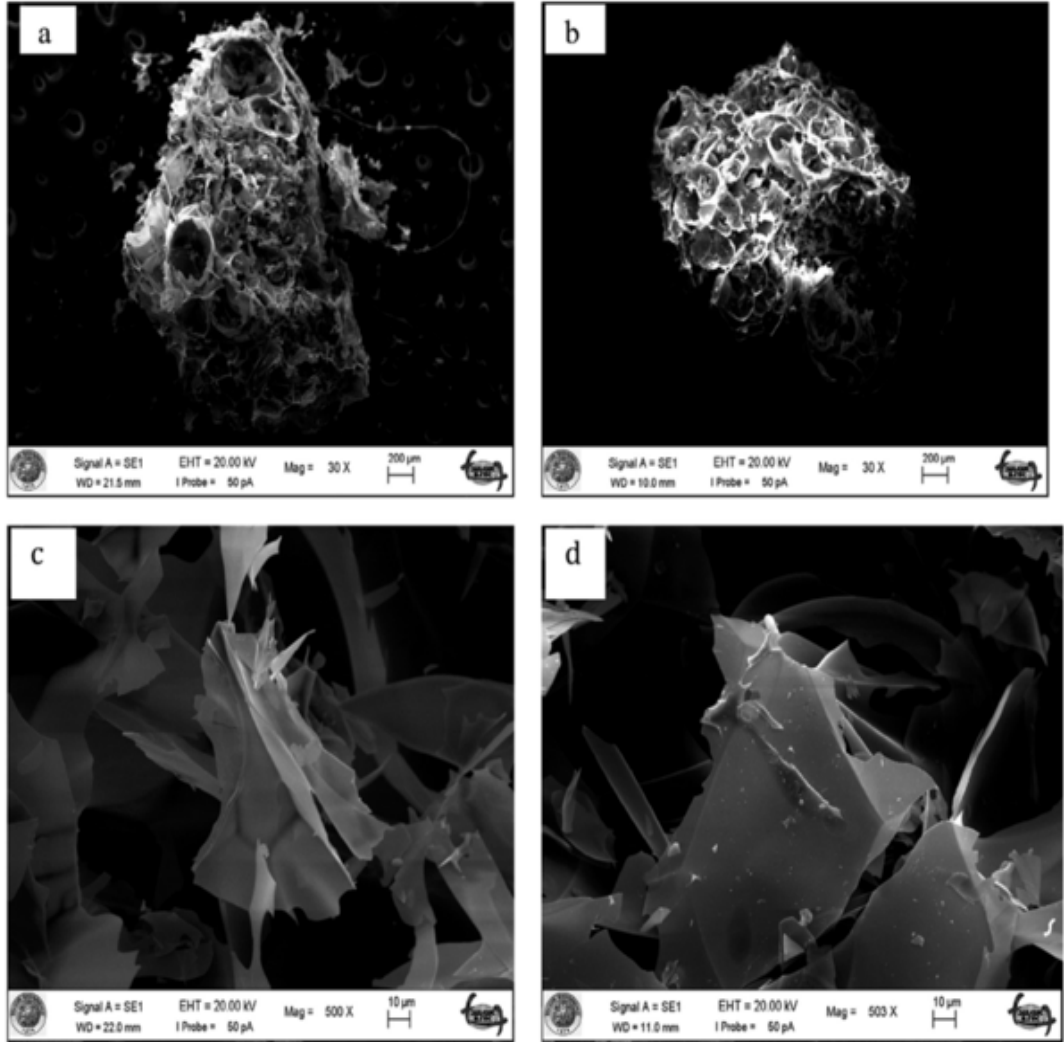


**Şekil 4.2.** a) Sürekli ve b) atımlı plazma modunda üretilen PHFBA filmlerine ait yüksek çözünürlüklü C1s spektrumları

Şekil 4.3'te PHFBA ince film kaplama öncesi ve sonrası geliştirilmiş perlitlere ait SEM görüntüleri verilmiştir. SEM deneyleri esnasında ayrıca yapılan, EDX analizleri ile kaplama sonrası yüzeylerdeki kimyasal değişim açığa çıkarılmıştır.

Döner yataklı PECVD yönteminin açığa çıkarıcı özellikte kaplamalar yapabilmesi özelliğinden beklenildiği üzere, kaplama sonrası geliştirilmiş perlit partiküllerinin morfolojilerinde genel olarak neredeyse bir değişiklik meydana gelmemiştir.

Morfolojilerinde gözle görünür bir değişiklik olmamasına rağmen, öte yandan dikkat çekici tek fark yüzey kimyalarında meydana gelmiştir.



Şekil 4.3. Kaplanmamış (a,c) ve PHFBA kaplı genişletilmiş perlitlere (b,d) ait SEM görüntüleri

Çizelge 4.2’te yer alan EDX sonuçlarına göre kaplama yapılmamış olan genişletilmiş perlitte öne çıkan elementler, oksijen, silikon, alüminyum, sodyum ve potasyum şeklindedir. PHFBA ince film kaplaması yapılmış olan genişletilmiş perlitler, flor kaplamasını doğrular nitelikte yüzeylerinde %18,5 oranında flor tespit edilmiştir. Bu bağlamda, döner yataklı plazma kaplaması ile bir yandan yüzey kimyası değiştirilirken, öte yandan inşaat malzemelerinde tercih edilmesinin en büyük nedenlerinden biri olan gözenekli yapısı da korunmaktadır.

**Çizelge 4.2.** Kaplama öncesi ve PHFBA kaplaması sonrası genişletilmiş perlitlere ait EDX sonuçları

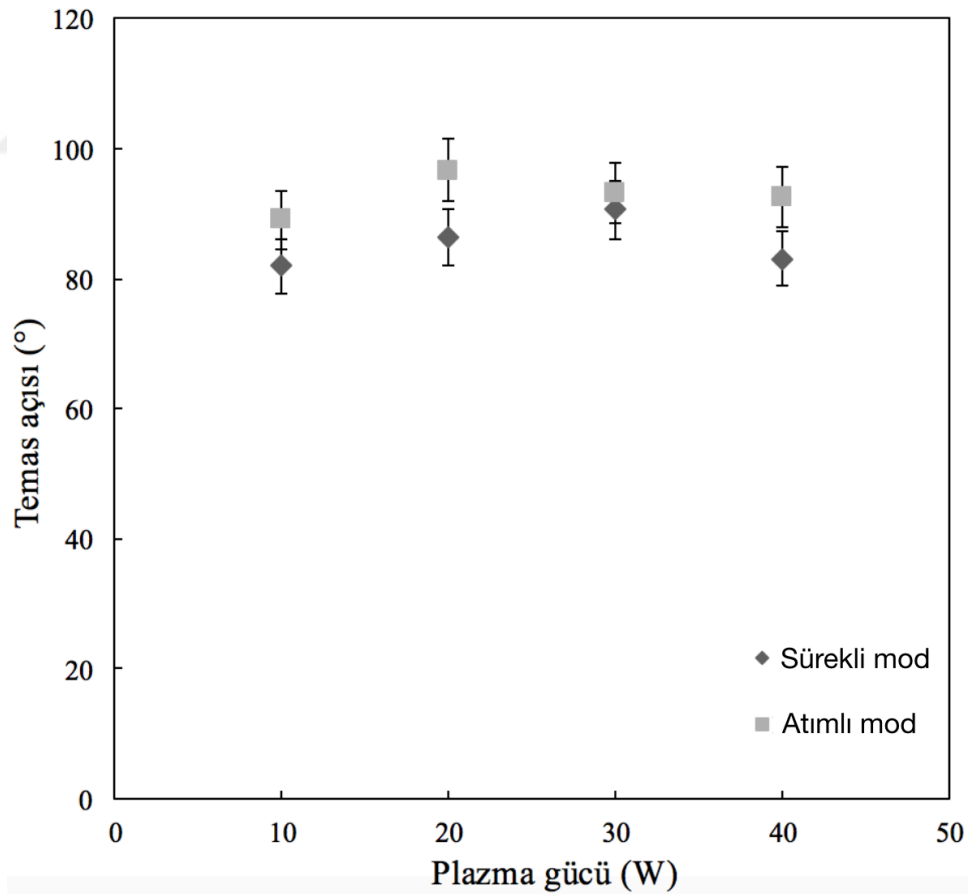
Elementler	Atom. % [Kaplanmamış]	Atom. % [PHFBA kaplı]
Oksijen	67,61	52,98
Silikon	16,95	17,89
Aluminyum	4,54	4,58
Sodyum	3,1	2,65
Potasyum	1,53	2,11
Flor	0	18,44
Diğer elementler	6,27	1,35

#### 4.1.2. Islanabilirlik ve su tutma kapasitesi ölçümleri

Plazma operasyon modunun yüzeylerin ıslanabilirlikleri üzerine etkisinin incelenmesi amacı ile yüzeylerin aynı plazma güçlerinde, aynı basınçta ve aynı monomer akış hızında, sürekli ve atımlı modlarda PHFBA polimer ince filmleri ile kaplanmıştır. Bu amaçla, yüzeyler üzerinden temas açısı ölçümleri 2 farklı yaklaşım ile yapılmıştır. Bunlardan birinde gonyometre tipi temas açısı ölçüm cihazı kullanılarak farklı koşullarda PHFBA ince filmleri kaplanmış ve kaplanmamış silikon tabakalar üzerinden ölçüm yapılırken, Washburn metodu yardımıyla da kaplanmış ve kaplanmamış genişletilmiş perlitlerin üzerinden ölçümler yapılmıştır. Şekil 4.4'te silikon tabakalar üzerine farklı plazma güçlerinde kaplanmış olan PHFBA ince filmler üzerinden alınmış olana temas açıları gösterilmektedir. Söz konusu şekilde de görüldüğü üzere, atımlı plazma modunda üretilen floropolimerlerin, sürekli plazma modunda üretilenlere göre, dört farklı plazma gücünde de daha yüksek temas açısına sahip olduğu gözlemlenmiştir. Bu bulgu, literatürde daha önce yapılan çalışmalarla örtüşmektedir. Daha önce yapılan çalışmalarda atımlı plazma modunda elde edilen floropolimer filmlerin, aynı kaplama koşullarında sürekli plazma modunda üretilen floropolimerlerden çok daha yüksek su temas açısı değerleri ölçülmüştür (Yasuda ve Hsu, 1977; Virendra ve ark., 2010a). Bu yüksek temas açısı, uzun perfloroalkil zincirlerin düşük plazma enerji girdilerinde daha iyi korunduğuna bağlanabilir.

Atımlı ve sürekli plazma modlarında gerçekleşen polimerleşme mekanizmaları birbirlerinden oldukça farklıdır (Cicala ve ark., 2003). Geleneksel plazmada enerji yüklü bir ortam yaratılarak, ortamına sürekli bir şekilde enerji beslenmesi ile, ortama beslenen monomer moleküllerinin parçalanması sağlanır (Virendra ve ark., 2010b).

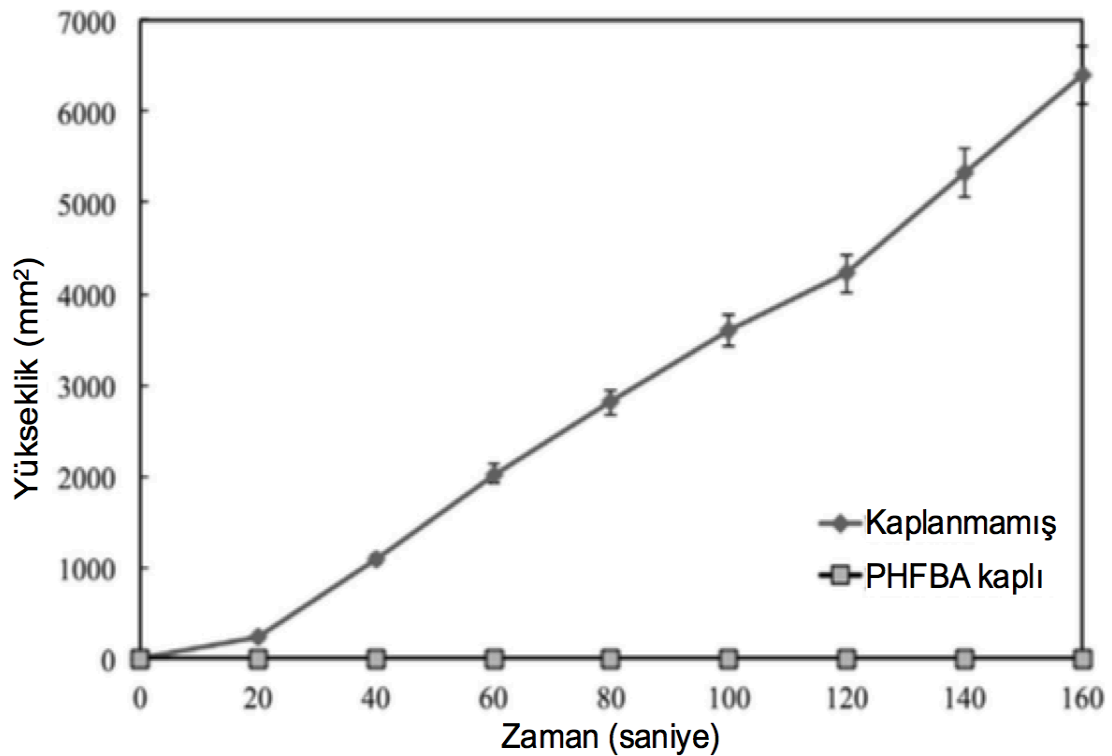
Polimerleşme reaksiyonlarının PECVD’de sürekli plazma ile gerçekleşmesinden ziyade, atımlı plazma modunun kullanmasının mantığı: Sürekli plazmaya maruz kalıp, iyon, elektron, UV bombardımanına, üretilen polimer yüzeylerini maruz bırakmamak için plazmanın belli anlarda kapalı olmasıyla bu sorunun üstesinden gelmeyi amaçlamaktır. Bu sayede, atımlı plazma modu ile istenmeyen kimyasal türlerin birleşmesi ya da ayrışmasının önüne geçilip, yüksek oranda arzu edilen kimyasal grupların üretilmesi ve korunması sağlanabilmektedir (Ryan ve ark., 1996; Labelle ve ark., 1997; Lau ve Gleason, 1997; Badyal, 2001). Böylece, herhangi bir kusura sahip olmayan polimer ince filmleri istenilen yüzeye kaplanabilmektedir. Bizim çalışmamızda, yapılan FTIR analizleri ile atımlı plazma modunda üretilen polimerlerin fonksiyonel gruplarının başarı ile korunduğu gösterilmiştir. Bu bulgular, literatürde belirtilen atımlı plazma modu ile elde edilen polimer filmlerindeki fonksiyonel grupların, sürekli plazma modunda elde edilenlere göre daha iyi olduğu fikrini destekler niteliktedir (Kinmond ve ark., 2005).



**Şekil 4.4.** Silikon tabakalar üzerine farklı plazma gücü ve plazma modunda kaplanmış olan PHFBA ince filmler üzerinden alınan temas açıları

Geleneksel temas açısı ölçüm metotları ile geliştirilmiş perlit gibi çok küçük ve gözenekli parçacıklar üzerinden temas açısı ölçmek mümkün değildir. Bu sebeple, farklı koşullarda üretilen PHFBA ince film kaplamalarının geliştirilmiş perlitin ıslanabilirliği üzerine etkileri, Washburn metodu kullanılarak partikül yüzeylerindeki temas açıları ölçülmüştür.

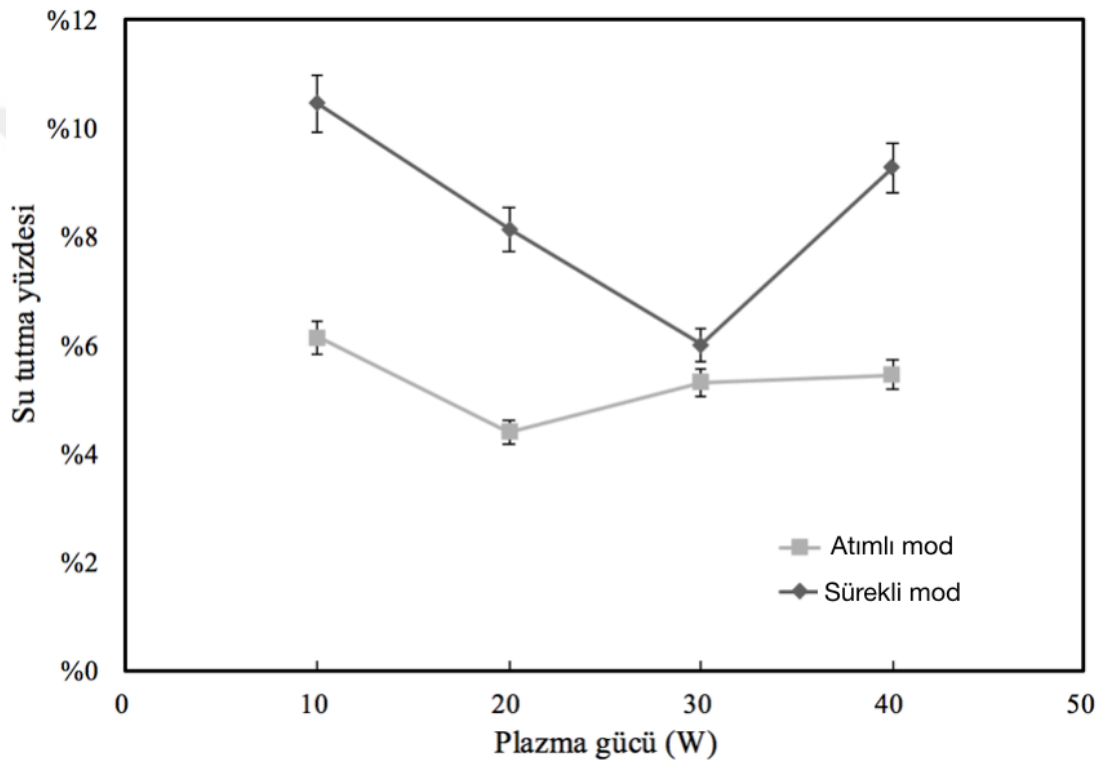
Şekil 4.5 ve Denklem 3.1 eşitliği kullanılarak kaplanmamış geliştirilmiş perlitlerin temas açısı  $41,9^\circ$  olarak bulunmuştur. Beklenildiği üzere geliştirilmiş perlitlerin oldukça hidrofilik olduğu bulunmuştur. Öte yandan, PHFBA ince film kaplanmış geliştirilmiş perlitler, kapiler boru içerisine yerleştirildiğinde su seviyesi hiçbir şekilde yükselmemiştir. 12 saat geçtikten sonra bile su seviyesinde bir yükselme olmamıştır. PHFBA ince film kaplı perlit partikülleri hiçbir şekilde ıslanmamıştır. Daha sonrasında ise tüpteki su tamamen buharlaşmıştır. Buradan yola çıkarak, PHFBA ince film kaplanmış geliştirilmiş perlitlerin süper hidrofobik olduğu çıkarımı yapılabilir.



Şekil 4.5. Kılcal tüp içerisindeki kaplanmamış ve PHFBA kaplı geliştirilmiş perlitlerin zamana karşı suyun yüksekliğinin karesinin grafiği

Genleştirilmiş perlit parçacıkların yüzeylerine çeşitli kaplama koşullarında

yapılan hidrofobik kaplamalarının, parçacıkların su tutma kapasitelerine olan etkileri, bu amaç ile kullanılan bir hücre yardımı ile yapılan testlerle bulunmuştur. Kaplanmamış genişletilmiş perlit için su tutma yüzdesi %70 olarak bulunmuştur. Şekil 4.6'da farklı koşullarda yüzeylerine PHFBA ince filmleri kaplanmış genişletilmiş perlitlerin su tutma yüzdeleri verilmiştir. Şekil 4.6'da görüldüğü üzere kaplama sonrası perlitlerin su tutma yüzdeleri neredeyse %4'e kadar düşürülmüştür. Yine, Şekil 4.6'ya bakıldığında genişletilmiş perlitlerin su tutma kapasitesinin, artan hidrofobiklik ile düştüğü de görülmektedir

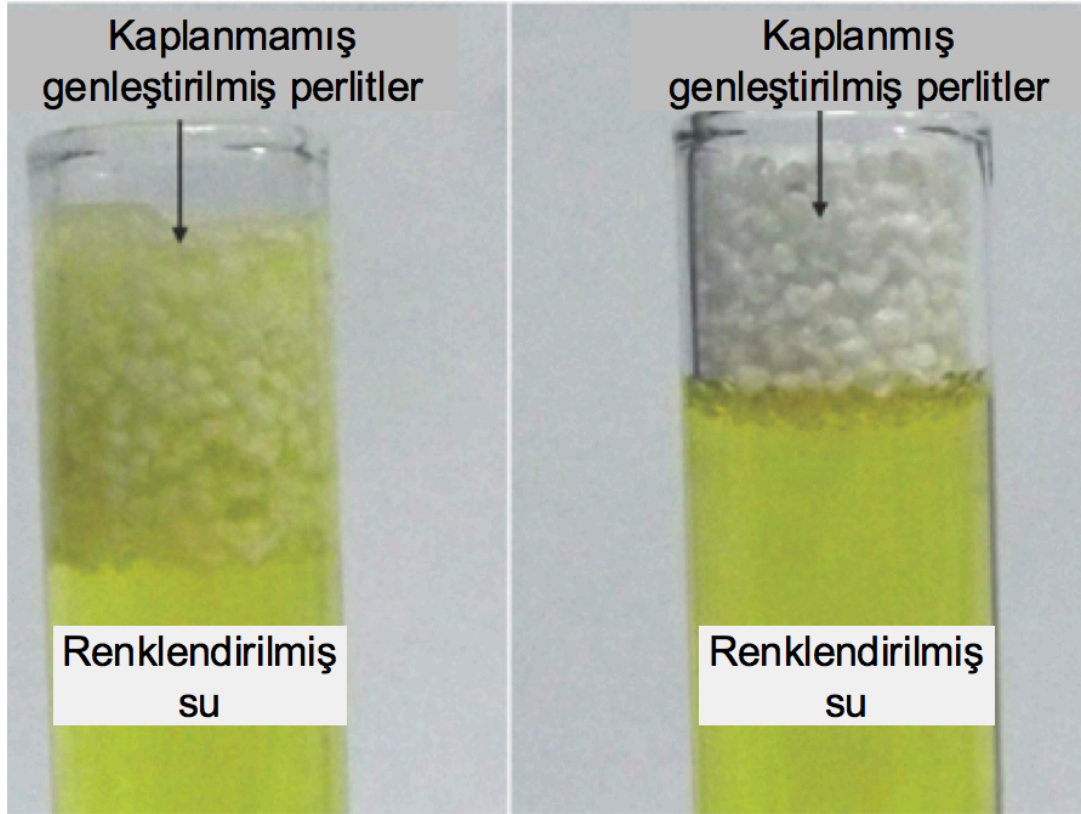


Şekil 4.6. Farklı PECVD koşullarında kaplanmış genişletilmiş perlitlerin su tutma yüzdeleri

Elde edilen su tutma deney sonuçları, temas açısı sonuçları ile iyi bir şekilde örtüşmektedir. En düşük su tutma yüzdesine sahip genişletilmiş perlitin aynı zamanda en yüksek temas açısına sahip perlit olduğu gözlemlenmiştir.

Kaplanmış ve kaplanmamış genişletilmiş perlitlerin ıslanabilirlikleri arasındaki fark, çıplak gözle dahi gözlemlenebilecek kadar büyüktür. Şekil 4.7'de kaplanmış ve kaplanmamış genişletilmiş perlitlerin renklendirilmiş su içerisindeki görüntüleri gösterilmiştir. Üzerinde polimer kaplaması olmayan perlitlerin ıslandığı görülmektedir ve zamanla su yukarı yükselip perlitlerin üzerine kadar çıkmaktadır.

Yapılan kaplamalar sonucunda ise, genişletilmiş perlit hiçbir şekilde ıslanmamaktadır. Zaman geçtikçe su buharlaşıp ortamdan uzaklaştığı gözlemlenmiştir.



**Şekil 4.7.** Kaplanmış ve kaplanmamış genişletilmiş perlitlerin renklendirilmiş su içerisindeki görüntüleri

#### **4.2. Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi ile Süperhidrofilik Poli(2-Hidroksietil Metakrilat) Nanokaplamaların Gözenekli Yüzeylerde Büyütülmesi**

Bu bölümdeki çalışmanın amacı ise, genişletilmiş perlitlerin mevcut hidrofilik özelliklerini daha da geliştirmektir. Böylelikle modifiye edilen genişletilmiş perlitler bitki yetiştirmek için çok daha etkili birer toprak alternatifi malzeme haline getirilmesi hedeflenmiştir.

##### **4.2.1. PECVD ile PHEMA kaplaması ve film karakterizasyonu**

Farklı plazma parametrelerinde silikon tabakalar üzerine kaplanan PHEMA

ince filmlerinin kaplama hızları, film kalınlıklarından yola çıkarak hesaplanmıştır. Farklı koşullarda elde edilen PHEMA ince filmlerinin kalınlıkları Şekil 4.8'de gösterilmiştir. Hem atımlı hem sürekli plazma modda 30 W'dan 60 W'a kadar dört farklı plazma gücünde PHEMA ince filmleri üretilmiştir. Elde edilen sonuçlarda görüldüğü üzere, aynı plazma güçlerinde atımlı plazma modlarında PHEMA ince film kaplama hızlarında bir düşüş gözlemlendi. Atımlı plazma modunda elde edilen kaplama hızlarındaki bu düşüş, plazmanın kesikli bir şekilde (çalışma döngüsü %30) uygulanabilmesine bağlanabilir. Plazma kesikli bir şekilde uygulandığı durumlarda, reaktöre beslenen gerçek plazma gücü, sürekli plazma modunda uygulanan plazma gücüne kıyasla daha düşüktür. Dolayısıyla, reaktöre düşük enerji girdisi sonucu, atımlı plazma modunda kaplama hızlarında düşüş beklenebilir. Daha önce literatürde yapılan çalışmalarda da atımlı plazma modunda elde edilen polimerlerin kaplama hızlarının, aynı plazma gücünde sürekli plazma modunda sentezlenenlere göre daha düşük olduğu gözlemlenmiştir (Yasuda ve Hsu, 1977). Bu kapsamda, bu çalışmadaki PHEMA ince filmlerinin kaplama hızları, literatürdeki sonuçlar ile uyum içerisindedir.

Uygulanan plazma gücü 30 W'dan 40 W'a yükseltildiğinde hem sürekli hem de atımlı modda PHEMA ince filmlerinin kaplama hızlarının arttığı gözlemlendi.

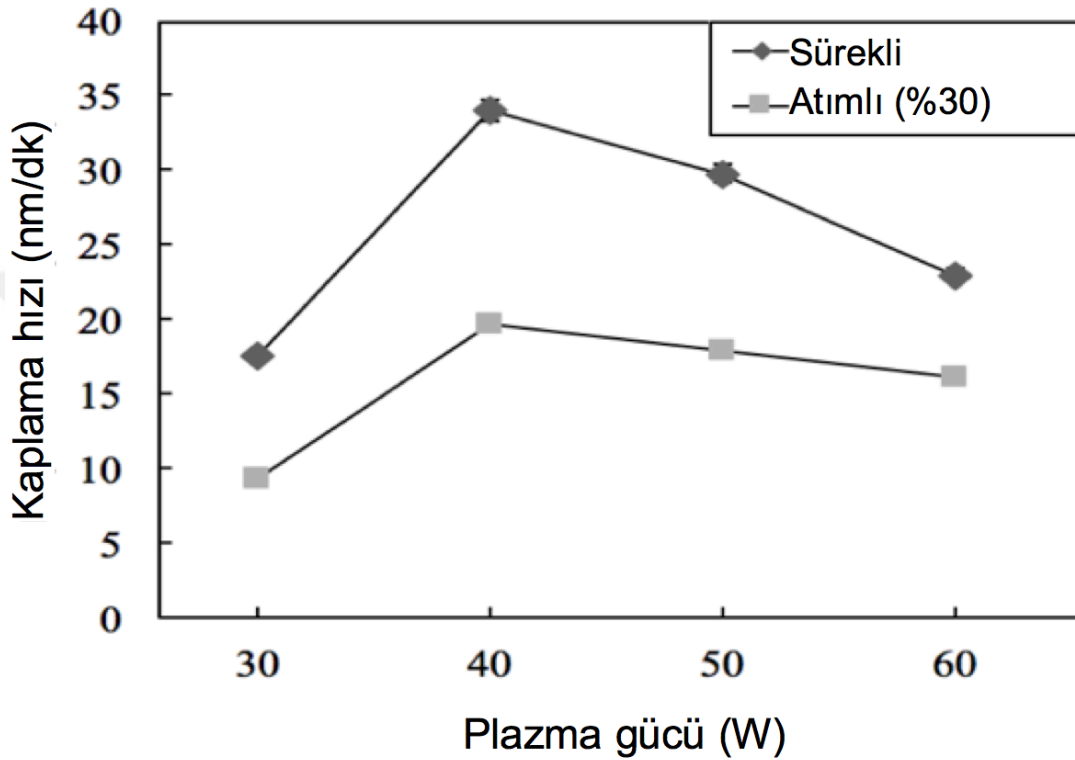
PECVD yöntemi kullanılarak yapılan polimer üretimlerinde, uygulanan plazma gücü, oldukça önemli bir parametredir. Uygulanacak plazmanın gücü belirlenirken, monomer gazının akış hızı ve molekül ağırlığı dikkate alınmalıdır. Bu parametrelerin, kaplama hızıyla ilişkisi Yasuda Faktörü (YF) ile açıklanmıştır (Yasuda ve R. Wang, 1985).

Bu eşitliğe göre, kaplama hızı, aynı monomer kullanıldığında ve aynı monomer akış hızlarının da, uygulanan plazma gücü ile doğru orantılıdır. Ancak, bizim çalışmamızda 40 W'dan sonra uygulanan plazma gücü arttıkça, PHEMA ince film kaplama hızlarında düşüş gözlemlenmiştir. Kaplama hızlarında meydana gelen bu düşüş, belli bir plazma gücünü aşınca meydana gelen aşınma mekanizması ile açıklanabilir. PECVD prosesinde, polimer kaplaması esnasında, aynı anda hem kaplama hem de aşınma gerçekleşmektedir. Yaptığımız çalışmada, PHEMA kaplamasında uygulanan plazma gücü 40 W'ı aştığında, aşınma mekanizmasının, kaplama mekanizmasına oranla, daha etkin rol aldığı çıkarımında bulunulabilir.

Farklı plazma koşullarında elde edilen PHEMA ince filmlerinin kimyasal yapısı, FTIR ile açığa çıkarılmıştır. Şekil 4.9'da farklı plazma modlarında elde edilen PHEMA ince filmlerinin, HEMA monomeri ile karşılaştırılmalı spektrumları



verilmiştir. Şekil 4.11.a'da gösterilen HEMA monomeri şu pikleri içermektedir: O-H gerilmesi ( $3650-3000\text{ cm}^{-1}$ ), akrilat C-H gerilmesi ( $3050-2850\text{ cm}^{-1}$ ), C=O gerilmesi ( $1723\text{ cm}^{-1}$ ), C=C gerilmesi ( $1635\text{ cm}^{-1}$ ), C-H bükülmesi ( $1515-1350\text{ cm}^{-1}$ ), C-O gerilmesi ( $1300-1200\text{ cm}^{-1}$ ), C-C gerilmesi ( $1178\text{ cm}^{-1}$ ), C-O-C asimetrik bağı ( $1085\text{ cm}^{-1}$ ) ve C-O-C simetrik bağı ( $1031\text{ cm}^{-1}$ ) (Gürsoy ve Karaman, 2015).



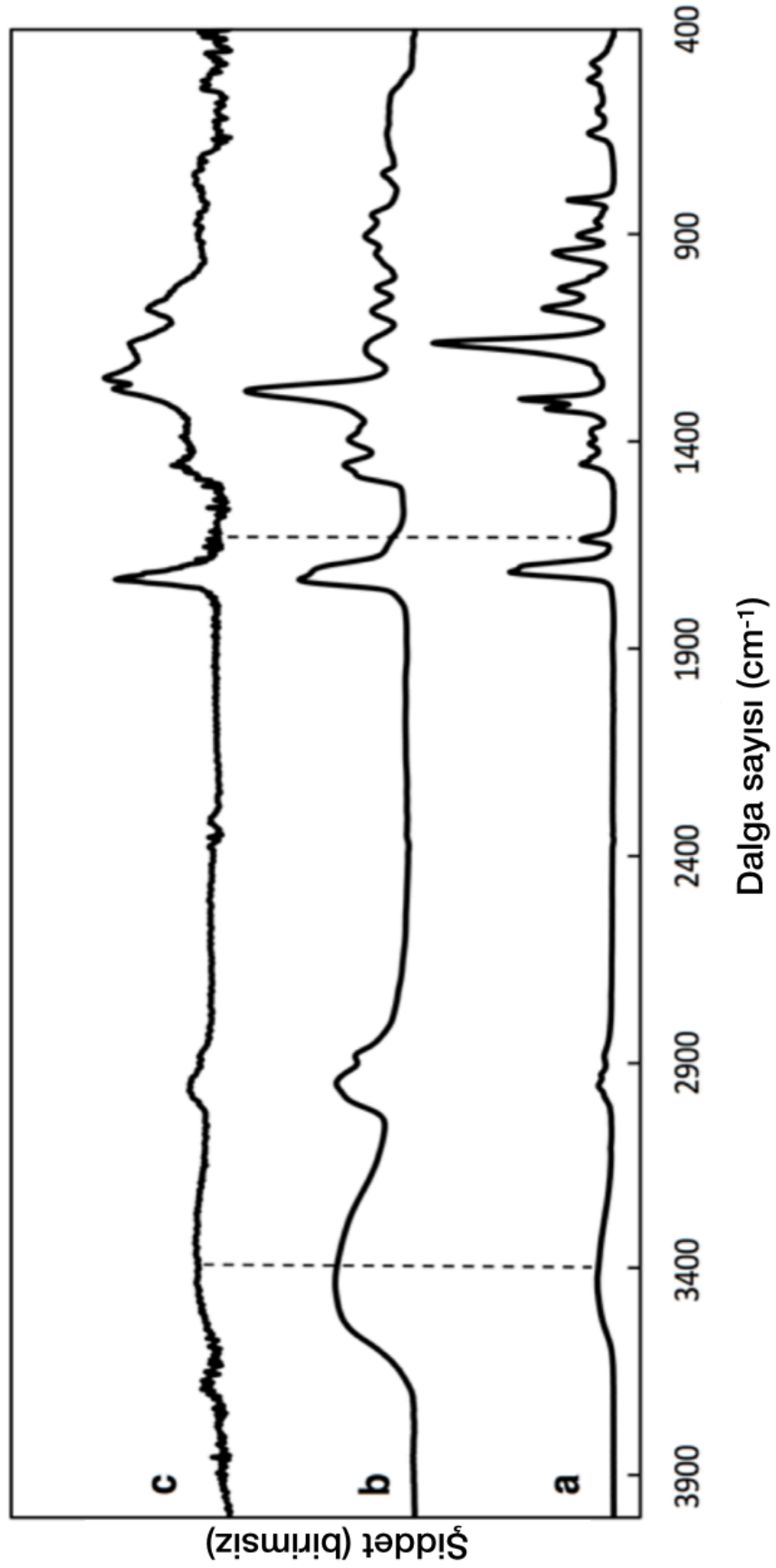
**Şekil 4.8.** Her iki plazma modunda, farklı plazma güçlerinde elde edilmiş PHEMA ince filmlerin kaplama hızları

Her iki plazma modunda da elde edilen PHEMA ince filmlerinin spektrumları, HEMA monomerinde gözlenen C=C gerilmesi dışındaki, diğer fonksiyonel grupları benzer bir şekilde barındırmaktadır. Bu pikin monomerde bulunurken, elde edilen polimer filmlerde görünmemesi, polimerleşmenin söz konusu doymamış C=C bağı üzerinden gerçekleştiği çıkarımı yapılabilir. Şekil 4.9b'deki atımlı plazma modunda elde edilen PHEMA ince filmine ait spektrumlardaki pikler oldukça keskin ve belirgin bir şekilde görülmektedir. Bu da atımlı plazma modunda üretilen PHEMA ince filminde, monomerdeki fonksiyonel grupların korunduğunu göstermektedir. Öte yandan, sürekli plazma modunda elde edilen PHEMA ince filmlerinde yer yer az da olsa pik genişlemeleri görülmektedir (Şekil 4.9c). Bunun nedenin, sürekli plazma modundaki, PHEMA filmlerinin kaplanması esnasında ortama devamlı bir şekilde yüksek plazma

gücü girdisi ile, istenmeyen reaksiyonların ve çapraz bağlı yapıların meydana gelmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. FTIR sonuçlarına bakıldığında, atımlı plazma modunda karbonil ve hidroksil grupların daha iyi korunduğu görülmüştür.

Sürekli plazma modundan farklı olarak, atımlı plazma modunda, plazma kesintisiz bir şekilde uygulanmaz. Bunun yerine, plazma belli aralıklarla açılıp, kapatılarak birbirini takip eden döngülerle uygulanır. Plazmanın açık olduğu sürenin, toplam süreye (plazmanın açık ve kapalı olduğu anların toplamı) oranına çalışma döngüsü adı verilir. Plazma polimerizasyon esnasında, plazmanın açık olduğu kısa bir süre (birkaç milisaniye) öncü kimyasallar aktive edilir. Bunun sonucunda elde edilen radikaller, polimerizasyonu başlatmak için yeterlidir. Plazmanın açık olduğu süre uzadıkça, sadece radikallerin oluşturmasından ziyade, kaplanan polimerlerin aşınması ile istenmeyen grupların ve çapraz bağlı yapıların oluşmasına da neden olma ihtimali artar (Li ve ark., 2009). Bir diğer ifadeyle, sürekli plazma modunda gerçekleştirilen PECVD deneylerinde, polimerizasyon deneyleri esnasında reaktör içindeki her bir kimyasal molekül üzerine daha yüksek miktarda güç düşmektedir. Atımlı plazma modu uygulandığında ise, plazmanın açık olduğu anlardan sonra, ardından bir süreliğine (genelde açık olduğu süreden daha uzun bir süre) plazma gücü uygulanmaz. Böylelikle, aşırı enerji girdileriyle radikallerin düzensiz bir şekilde birleşmesi ve iyon bombardımanı önlenmiş olur. Bu sayede, atımlı plazma modundaki çalışma döngüsü elde edilen filmlerdeki yüzey kusurlarını azaltıp, monomerdeki kimyasal grupların korunumunu sağlar (Dai ve ark., 2009; Friedrich, 2011). Bu çalışmada, bu sebeple atımlı plazma modu göreceli düşük çalışma döngüsü (%30) ile gerçekleştirilmiştir.

En yüksek temas açısı değeri ve en yüksek su tutma değerlerinin elde edildiği PHEMA ince filmine XPS analizi yapılmıştır. Bu sayede, içerdikleri elementlerin yüzde miktarları ile teorik değerler kıyaslanmıştır. Bu amaçla, atımlı plazma modunda 50 W plazma gücü uygulanarak elde edilen filmler analize gönderilmiştir. Elde edilen XPS sonuçlarındaki değerler, teorik değerlerle kıyaslanarak Çizelge 4.3'te sunulmuştur.



Şekil 4.9. FTIR Spektrumları a) HEMA monomeri, b) atımlı plazma modunda elde edilmiş PHEMA ince filmleri, c) sürekli plazma modunda elde edilmiş PHEMA ince filmleri

Çizelge 4.3'te gösterildiği gibi atımlı PECVD modunda elde edilen PHEMA ince filminde %67,6 oranında karbon, %29,1 oranında oksijen olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Geri kalan %3,3 oranında da alttaştan kaynaklanan, safsızlıklar tespit edilmiştir. Elde edilen bu değerlerin, karbon ve oksijen için olması beklenen teorik değerlere sırasıyla %66,7 ve %33,3'e oldukça yakın olduğu gözlemlenmiştir.

**Çizelge 4.3.** Atımlı plazma modunda elde edilen PECVD PHEMA filmlerinin XPS sonuçları ile beklenen teorik değerler

Polimer	% C (atomik)	% O (atomik)
Teorik	66,6	33,3
PECVD PHEMA	67,6	29,1

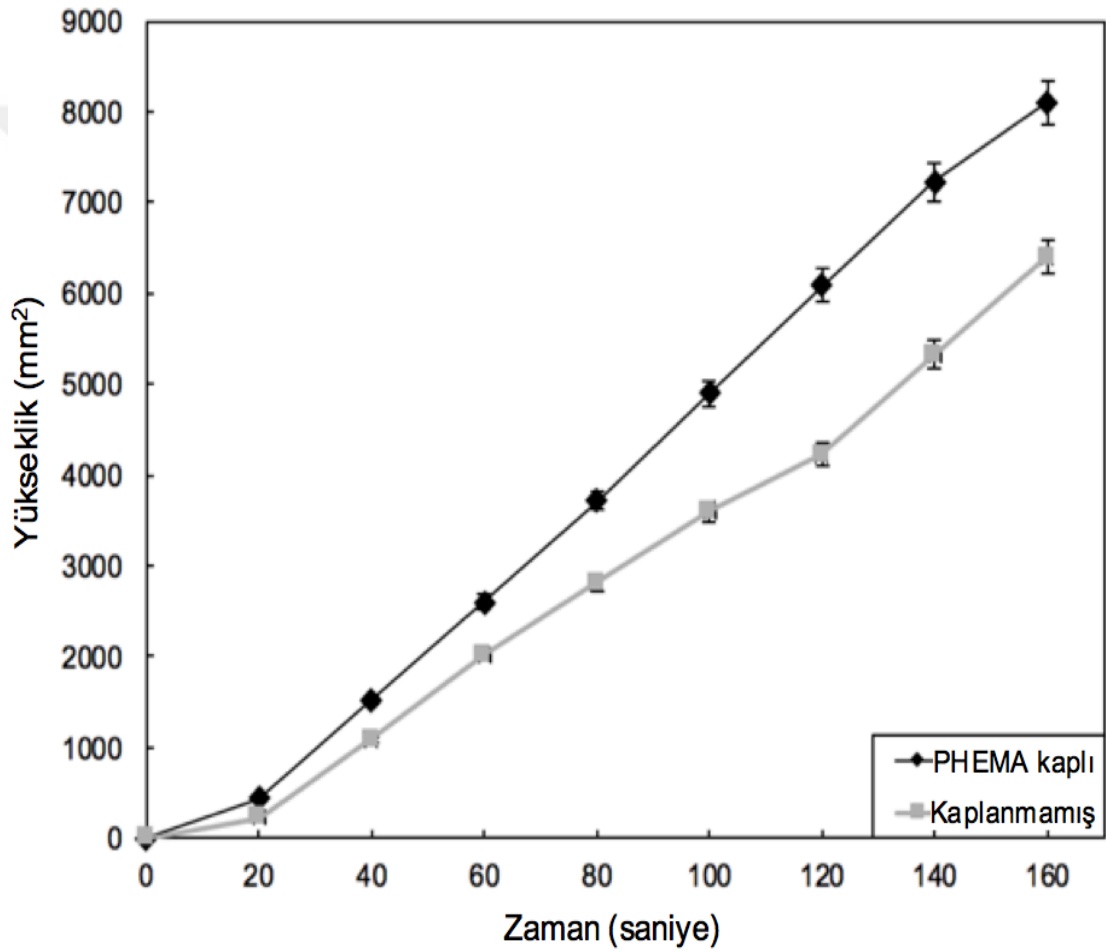
#### 4.2.2. Islanabilirlik ve su tutma kapasitesi deneyleri

Farklı plazma operasyon modları ve plazma güçlerinde üretilen PHEMA kaplı geliştirilmiş perlitlerin ve silikon tabakaların, ıslanabilirlikleri incelenmiştir. Bu amaçla iki farklı temas açısı ölçüm metoduna başvurulmuştur. Bunlardan birinde gonyometre tipi temas açısı ölçüm cihazı kullanılarak, PHEMA ince film ile kaplanmış ve kaplanmamış silikon tabakalar üzerinden su ile temas açısı ölçümleri yapılmıştır. Bu çalışmada kullanılan bir diğer temas ölçüm metodu olan Washburn kapiler yükseklik yöntemi yardımıyla ise, farklı PECVD koşulları altında PHEMA ince filmleri ile kaplanmış ve kaplanmamış geliştirilmiş perlitlerin üzerinden ölçümler yapılmıştır.

Yapılan deney sonucu elde edilen veriler ile heptanın dinamik viskozitesi ve yüzey gerilimi de Washburn denkleminde yerlerine konulmuştur. 20°C sıcaklıkta, heptanın dinamik viskozitesi ve yüzey gerilimleri sırasıyla 0,6 cp ve 20,14 mN/m olarak alınmıştır. Ardından denklemden bilinmeyen  $R_{eff}$  değeri çekilmiş ve bu değer 1,5044 mm olarak bulunmuştur. Daha sonra, bulunan  $R_{eff}$  değeri, su ile yapılan deneylerde de kullanılarak, farklı plazma parametrelerinde PHEMA kaplanmış geliştirilmiş perlit yüzeylerinin temas açıları bulunmuştur. Su ile yapılan deneylerde, 20°C sıcaklıkta, heptanın dinamik viskozitesi ve yüzey gerilimleri sırasıyla 1,002 cp ve 72,75 mN/m olarak alınmıştır.

Şekil 4.10'daki grafikte, PHEMA ince filmi ile kaplı ve kaplanmamış geliştirilmiş perlitlerin kılcal borular içerisine yerleştirilip, su dolu kaba konulduktan

sonraki zaman karşı, kılcal borulardaki yükseliş eğrileri gösterilmiştir. Bu doğruların eğimleri, PHEMA ince film kaplı ve kaplanmamış genişletilmiş perlitler için sırasıyla 53,68 ve 40,63  $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. Daha yüksek eğim değeri olan yüzeyler, daha çok ıslanır. Bu eğim değerleri, Washburn denkleminde yerine yazılarak farklı plazma koşullarında PHEMA ince filmi ile kaplanmış yüzeylerin temas açıları yazılmıştır. En düşük temas açısı 50 W plazma gücünde, atımlı plazma modunda  $10,7^\circ$  olarak bulunmuştur. Kaplanmamış genişletilmiş perlitin temas açısı ise  $41,9^\circ$  olarak bulunmuştur.



**Şekil 4.10.** PHEMA kaplı (50 W, atımlı) ve kaplanmamış genişletilmiş perlitlerin, kapiler tüpteki sıvı yüksekliğinin karesinin zamana karşı grafiği verilmiştir.

Farklı PECVD parametrelerinde PHEMA ince film ile kaplanmış silikon tabaka ve genişletilmiş perlitlerin temas açıları sırasıyla Çizelge 4.4 ve Çizelge 4.5'te verilmiştir. Bu sonuçlara göre, hem plazma gücünün hem de plazma operasyon modunun PHEMA ince filmlerinin ıslanabilirlikleri üzerinde önemli bir etkiye sahip

olduğu açıkça görülmektedir.

Temas açısı sonuçları incelendiği zaman, tüm plazma güçlerinde, atımlı modda elde edilen polimerik ince filmlerin, aynı plazma gücünde sürekli modda elde edilen polimerik ince filmlere göre daha hidrofilik olduğu görülmüştür. Bu durum, atımlı plazma modunda elde edilen polimerdeki hidroksil grupların, sürekli modda elde edilen filmlerdekine göre daha iyi korunmuş olmasına bağlanılabilir. Bu bulgu, literatürde daha önce Badyal ve arkadaşları tarafından rapor edilmiş olan PECVD ile PHEMA kaplaması çalışması ile uyum içindedir (Tarducci ve ark., 2002). Çalışmamızda en düşük temas açıları, 50 W plazma gücünde atımlı plazma modunda PHEMA ince filmleri ile kaplanan genişletilmiş perlit ve silikon tabaka üzerinden elde edilmiştir. Bu değerler sırası ile 10,7° ve 20,1° olarak bulunmuştur.

**Çizelge 4.4.** Farklı plazma modu ve plazma güçlerinde PHEMA ince filmler ile kaplanmış silikon tabakaların su ile yaptığı temas açıları

Plazma Modu	Silikon Tabakanın Su ile Yaptığı Temas Açıları / °			
	30 W	40 W	50 W	60 W
Sürekli	51,2 ± 0,2	46,8 ± 1,0	44,0 ± 1,1	50,2 ± 1,3
Atımlı	40,4 ± 1,0	28,9 ± 1,0	20,1 ± 0,8	38,2 ± 0,7

**Çizelge 4.5.** Farklı plazma modu ve plazma güçlerinde PHEMA ince filmler ile kaplanmış genişletilmiş perlitlerin su ile yaptığı temas açıları

Plazma Modu	Genleştirilmiş Perlitin Su ile Yaptığı Temas Açıları / °			
	30 W	40 W	50 W	60 W
Sürekli	30,6	29,1	28,5	31,0
Atımlı	26,0	16,4	10,7	25,3

Bir diğer dikkat çekici nokta ise, aynı koşullarda PHEMA ince polimerik film ile kaplı silikon tabaka ve genişletilmiş perlitler arasındaki bu temas açısı farkı Wenzel modeli yardımıyla açıklanabilir (Wenzel, 1936; Wenzel, 1949). Temas açısı ile yüzey pürüzlülüğü arasındaki ilişkiyi ifade etmek için kullanılan modellerden biri de Wenzel formülüdür. Söz konusu eşitlik, Denklem 4.1'de verilmiştir.

$$\cos\theta = R_f \cos \theta_0 \quad (\text{Denklem 4.1})$$

Denklemdeki,  $\theta$ , pürüzlü yüzeydeki temas açısını;  $\theta_0$ , düz yüzeydeki temas

açısını ve  $R_f$  yüzey pürüzlülük faktörünü göstermektedir. Yüzey pürüzlülük faktörü, gerçek yüzey alanının geometrik yüzey alanına oranını ifade etmektedir. Eğer yüzey düz ise  $R_f$  değeri bire eşit olur, pürüzlü yüzeylerde bu değer birden büyük olmak zorundadır. Hidrofilik yüzeylerde  $\theta_0$ ,  $90^\circ$ ' den küçük olmak zorundadır, yani  $R_f$  değeri arttıkça, temas açısı azalır (Wenzel, 1949). Genleştirilmiş perlitin yüzeyinin, silikon tabaka yüzeyinden çok daha pürüzlü olduğu rahat bir şekilde söylenebilir. Üzerlerinde aynı PECVD şartları altında üretilmiş PHEMA ince polimerik film kaplaması bulunan genleştirilmiş perlitlerin, PHEMA ince film ile kaplanmış silikon tabakadan daha hidrofilik olması, Wenzel modeli ile uyum içerisinde.

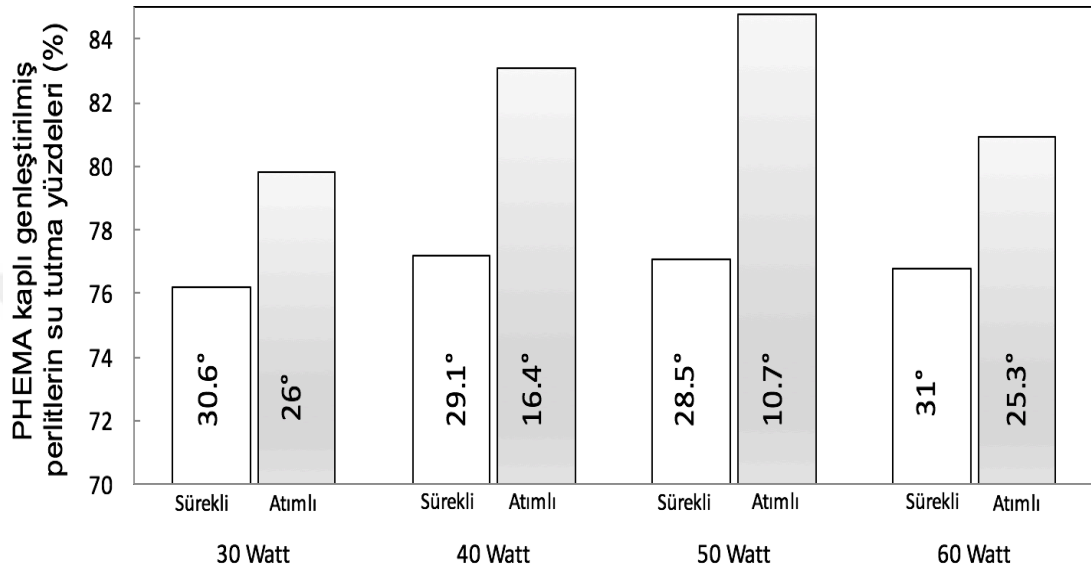
Genleştirilmiş perlitlerin su tutma kapasitesine, farklı PECVD parametreleri altında elde edilen PHEMA ince film kaplamalarının etkisi araştırılmıştır. Farklı koşullarda üretilen PHEMA ince film kaplı genleştirilmiş perlitlerin su tutma yüzdeleri Şekil 4.11'de gösterilmiştir.

Yapılan test ile kaplanmamış genleştirilmiş perlitin su tutma kapasitesi %70 olarak bulunmuştur. Plazma ile modifiye edilen genleştirilmiş perlitlerden en yüksek su tutma değerini, 50 W ve atımlı plazma modunda kaplanan genleştirilmiş perlit göstermiştir. Bu değer %84,8 olarak bulunmuştur. Bu sonuç, kaplanmamış genleştirilmiş perlitlere kıyasla, PHEMA ince film kaplaması sayesinde genleştirilmiş perlitlerin su tutma kapasitesinde, %20'den fazla bir artış olduğu anlamına gelmektedir.

Ayrıca, elde edilen sonuçlardan yola çıkarak, hidrofiliklik ve su tutma kapasitesi arasında, beklenildiği üzere kuvvetli bir ilişki olduğu gözlemlenmiştir. Öyle ki, yapılan bu çalışmada genleştirilmiş perlitlerin hidrofilikliği arttıkça, su tutma kapasitelerinin de arttığı gözlemlenmiştir. En çok hidrofilik özellik gösteren genleştirilmiş perlit partikülleri, yapılan su tutma deneyleri sonucunda da en yüksek su tutma kapasitesini göstermiştir.

Belirtilmesi gereken bir diğer nokta ise, sürekli plazma modunda elde edilen PHEMA ince filmlerinin, aynı şartta atımlı plazma modunda elde edilenlere göre daha kalın olduklarıdır (bkz. Şekil 4.8). Bu nedenle, sürekli plazma modunda üretilen PHEMA ince filmi ile kaplı genleştirilmiş perlitler daha fazla su emici polimere sahip olduklarından dolayı, su tutma deneylerinde daha iyi performans sergilemesi beklenebilir. Ancak bu durumun tam tersi bir şekilde, daha ince PHEMA polimerik ince filmle atımlı plazma modunda kaplanmış olan genleştirilmiş perlitler, çok daha yüksek miktarlarda su toplamışlardır. Gözlenen bu durum, iki olası sebebe

bağlanabilir. İlk sebep, kalın polimer kaplaması genişleştirilmiş perlitin yüzey alanını azaltmış olabilir. İkinci sebep ise, atımlı plazma modunda sentezlenen PHEMA ince filmlerindeki hidroksil gruplar daha iyi korunması, daha hidrofilik özellikler sergilemesini sağlamış olabilir. Bu sayede, su, genişleştirilmiş perlitlerin küçük deliklerinden daha kolay girerek, iç yüzeyinin tamamını ıslatmış olabilir.



Şekil 4.11. Farklı plazma gücü ve operasyon modlarında sentezlenen PHEMA ince film kaplı genişleştirilmiş perlitlerin su tutma yüzdeleri ve temas açıları

### 4.2.3. Morfolojik karakterizasyonlar

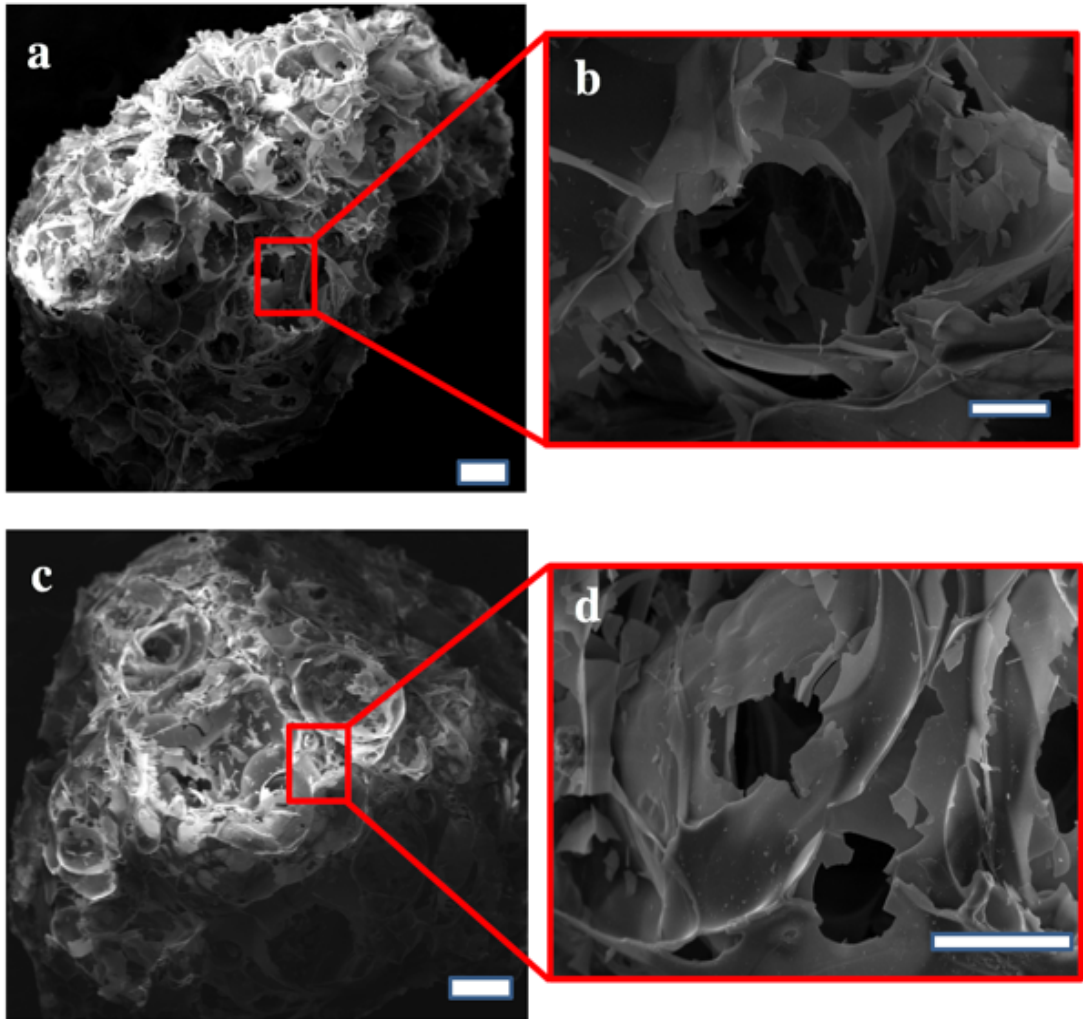
Yüzey alanı ve gözeneklilik derecesi, gözenekli parçacıkların gaz ve su adsorpsiyonunu etkileyen en temel fiziksel özelliklerin başında gelmektedir. Dolayısıyla, gözenekli malzemelerin sahip olduğu boşlukların, yüzey modifikasyonundan sonra da korunabilmesi, bu parçacıkların bazı uygulama alanlarında kullanılabilmesi açısından son derece önemlidir. Gözenekli yapılar, klasik ıslak kaplama teknikleri ile kaplandığı zaman, partiküllerin gözeneklerinin kapanmasına ya da üniform olmayan kaplamalara neden olabilirler.

Öte yandan, doğası itibari ile gaz fazı kaplama yöntemleri sayesinde parçacıkların gözenekleri kapanmadan, açıkta bir kaplama gerçekleştirilebilir. Bu durum, bu çalışmada CVD yönteminin, kaplama yöntemi olarak seçilmesinin en önemli nedenleri arasındadır. PHEMA ince film kaplamasının, genişleştirilmiş perlitin gözenekleri üzerine etkisi SEM analizi ile incelenmiştir. PHEMA ince filmi ile



kaplanmadan önceki ve sonraki genişletilmiş perlitlerin SEM görüntüleri Şekil 4.12'de gösterilmektedir. Şekilde görüldüğü üzere, PHEMA ince film kaplamasından sonra, parçacıkların sahip olduğu gözenekli yapı başarıyla korunmuştur. Plazma kaplamasından sonra genişletilmiş perlit parçacıklarının yüzey morfolojisinde hemen hemen hiçbir değişiklik olmamıştır.

Genleştirilmiş perlit partiküllerinin PHEMA kaplamasından önceki ve sonraki yüzey alanları arasındaki farkın nicel tayini, azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri kullanılarak BET cihazı ile yapılmıştır. BET analizi sonuçlarına göre, kaplanmamış ve PHEMA ince film ile kaplı genişletilmiş perlitlerin yüzey alanları sırasıyla 4,04 ve 3,38 m<sup>2</sup>/g olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar açık bir şekilde, PHEMA kaplamasından sonra, genişletilmiş perlitin yüzey alanında ciddi bir düşme olmadığını göstermektedir.



**Şekil 4.12.** Kaplanmamış (a, b) ve PHEMA ince film kaplı genişletilmiş perlit parçacıklarının (c, d) SEM görüntüleri. Ölçek (a, c) 200 µm ve (b, d) 60 µm.

### **4.3. Karbon Nanotüplerin Üretilip Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi ile Süperhidrofobik Poli(Heksaflorobütil Akrilat) Kaplanmış Elektoreğrilme Poli(Akrilonitril) Kompozit Fiberlerin Üretiminde Katkı Maddesi Olarak Kullanılması**

Bu çalışmada, döner yataklı PECVD sistemi kullanılarak, karbon nanotüplerin yüzeylerine zarar vermeden açığorur bir şekilde, yüzeyleri PHFBA ince filmi ile kaplanmıştır. Kaplanan karbon nanotüpler ve kaplanmamış olan karbon nanotüpler katkı malzemesi olarak kullanılarak, elektro eğirme yöntemi ile PAN kompozit fiberleri hazırlanmıştır. Fonksiyonelleştirilmiş ve saf karbon nanotüplerin elde edilen kompozit fiberlerdeki dağılımları incelenmiştir. Ayrıca, kompozit fiberlerin ve saf fiberlerin ıslanabilirlik özellikleri karşılaştırılmıştır.

#### **4.3.1. Katalizör analizi**

Karbon nanotüp için üretilen katalizörün kimyasal içeriği yapılan XRF analizi ile açığa çıkarılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre katalizördeki alüminyum miktarının demir miktarına oranı 1,2 olarak bulunmuştur.

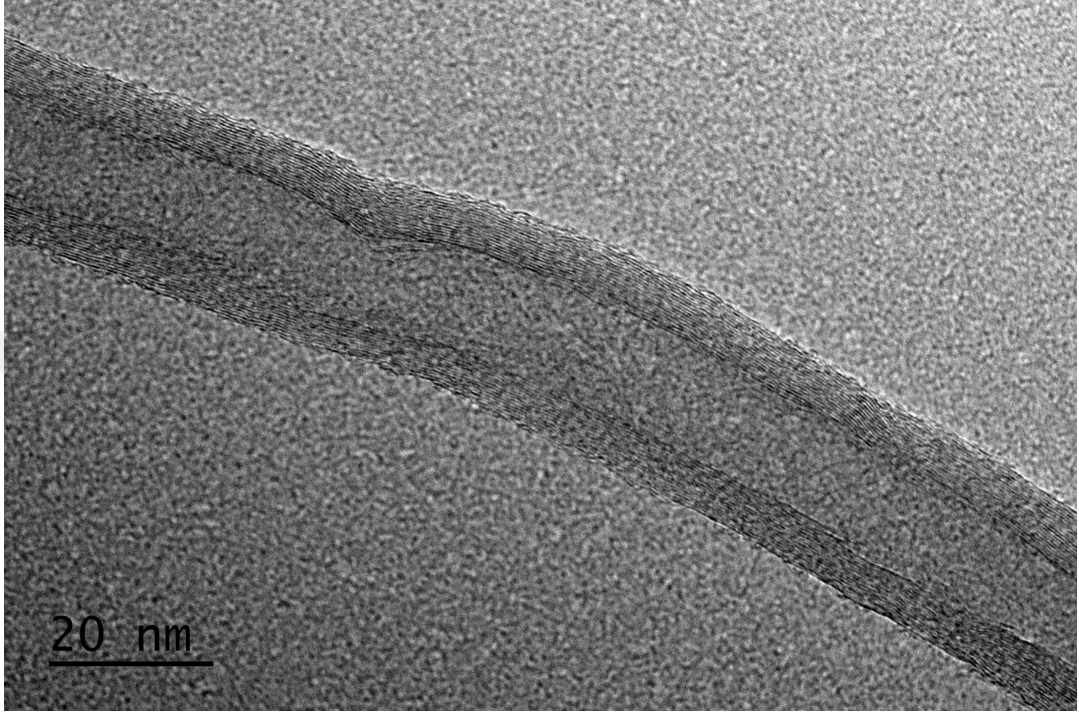
#### **4.3.2. Karbon nanotüplerin morfolojik analizleri**

Üretilen karbon nanotüplerin morfolojik özellikleri TEM cihazı ile açığa çıkarılmıştır. Şekil 4.13'te karbon nanotüpe ait TEM görüntüsüne bakıldığı zaman elde edilen karbon nanotüplerin duvar sayısı bakımından çok duvarlı oldukları ve iç çaplarının da 10 nm civarında olduğu görülmektedir.

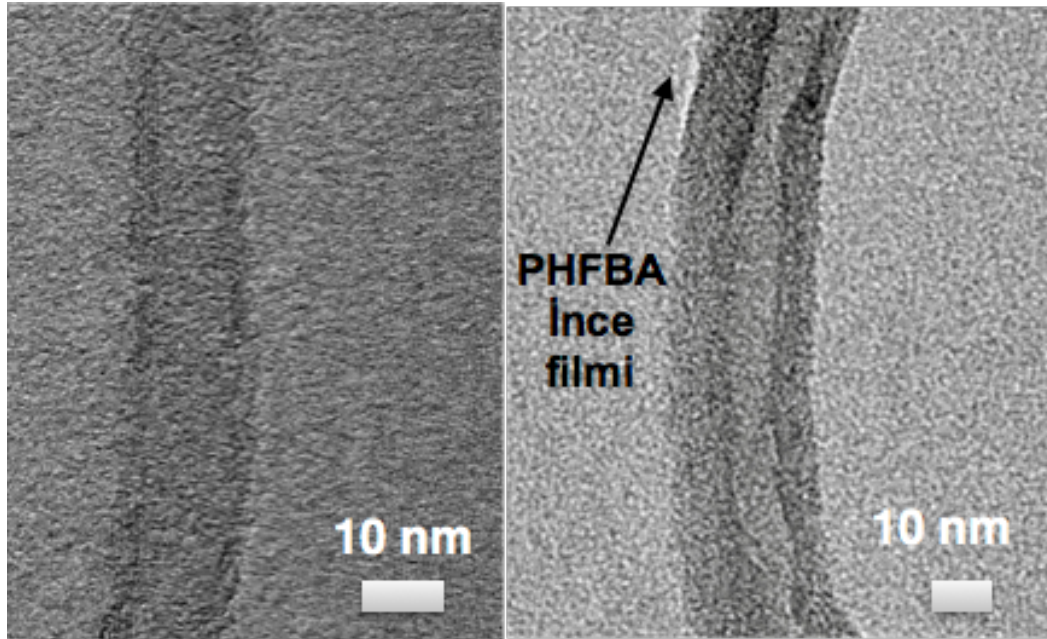
Plazma polimerizasyonu yardımıyla 30 s boyunca PHFBA ile kaplanmış karbon nanotüpler ile kaplanmamış karbon nanotüplerin karşılaştırmalı TEM görüntüleri Şekil 4.14'te verilmiştir. Burada, PHFBA ince filmi ile kaplanmış karbon nanotüplerin etrafında, 10 nm kalınlığındaki polimer tabakası görülmektedir. PECVD sonrası karbon nanotüp üzerinden elde edilen tabakanın kimyasal yapısını açığa çıkarmak için, XPS analizi yapılmıştır.

Kaplanmamış ve kaplanmış karbon nanotüplerin geniş taramalı XPS sonuçları, sırasıyla Şekil 4.15 ve Şekil 4.16a'da gösterilmiştir. Elementel sonuçlara göre, kaplanmamış karbon nanotüplerin %99,2 Karbon ve %0,8 Oksijen atomu içerdiği

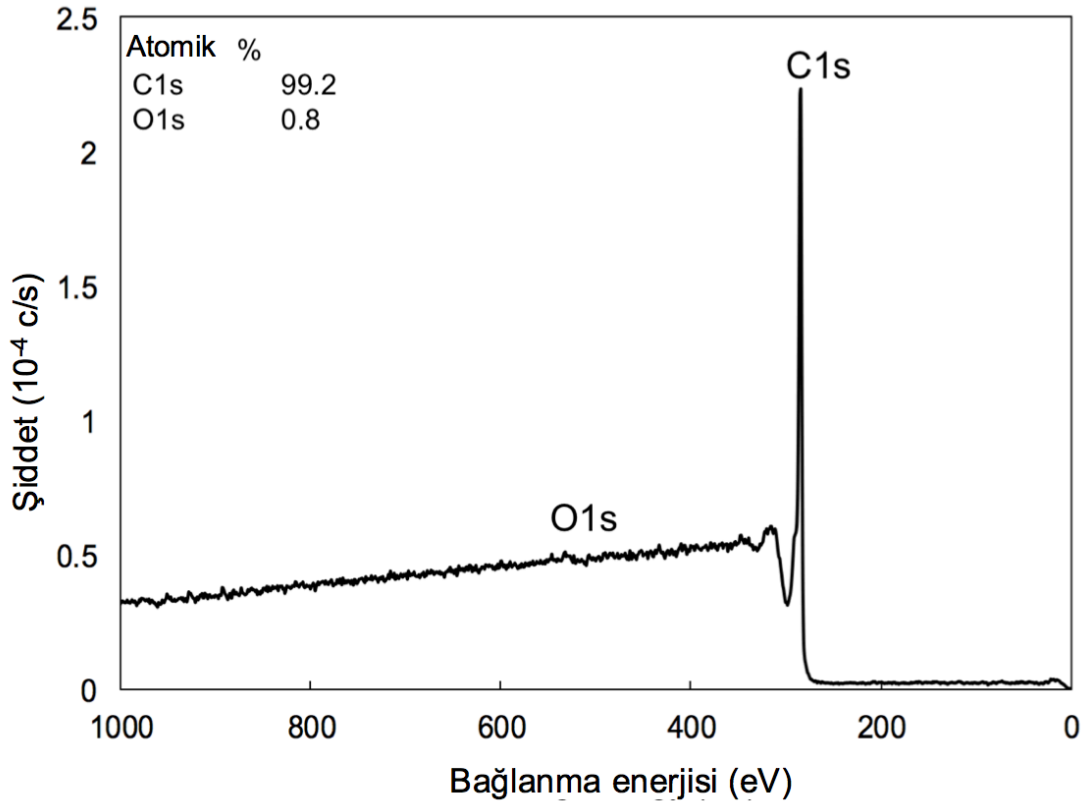
görülmüştür. Kaplanmış karbon nanotüplerde ise bu yüzdeler, karbon, oksijen ve flor için sırasıyla %53,1, %12,5 ve %34,4 olarak bulunmuştur. Elde edilen bu sonuçlar, PHFBA'nın yapısındaki teorik değerlere oldukça yakındır. Söz konusu teorik değerler, karbon, oksijen ve flor için sırasıyla %46,7, %13,3 ve %40 şeklindedir.



Şekil 4.13. Üretilen karbon nanotüpe ait TEM görüntüsü



Şekil 4.14. Kaplanmamış ve PHFBA ince film ile kaplı karbon nanotüplerin TEM Görüntüsü



Şekil 4.15. Karbon nanotüpe ait geniş taramalı XPS sonuçları

Ayrıca, PHFBA ince film kaplı karbon nanotüpler için yüksek çözünürlük modunda XPS analizi de yapılmıştır (Şekil 4.16b). Yüksek çözünürlüklü C1s spektrumu içerisinde, 293,3; 291,1; 289,2; 286,8; 286,4; 285,7 ve 285,0 eV bağlanma enerjilerinde toplamda yedi tane pik yazılmıştır. Bu değerlere karşılık gelen gelen bağların sırasıyla şu şekilde olduğu ön görülmektedir:  $-C^*F_3$ ,  $-C^*F_2-$ ,  $-C^*=O$ ,  $-CH_2-CF_2-C^*HF$ ,  $-O-C^*H_2-$ ,  $-C^*H-CO-$  ve  $-C-C^*H_2-C-$  (Beamson, 1993; Gupta ve Gleason, 2006). O1s spektrumu da 532,8 ve 534,1 eV bağlanma enerjisine sahip iki ana pikten oluşturulmuştur. Bu değerlere karşılık gelen kimyasal grupların sırasıyla  $-C=O^*$  ve  $-O^*-CH_2$  olduğu düşünülmektedir (Karaman ve Yenice, 2015). Hem C1s hem de O1s spektrasında gözlemlenen bağlanma enerjileri, ait olduğu düşünülen gruplar ve onlara ait teorik bağlanma enerjileri Çizelge 4.6'da verilmiştir. Elde edilen XPS sonuçları, karbon nanotüplerin PHFBA ince filmleri ile kaplandığını kanıtlar niteliktedir.

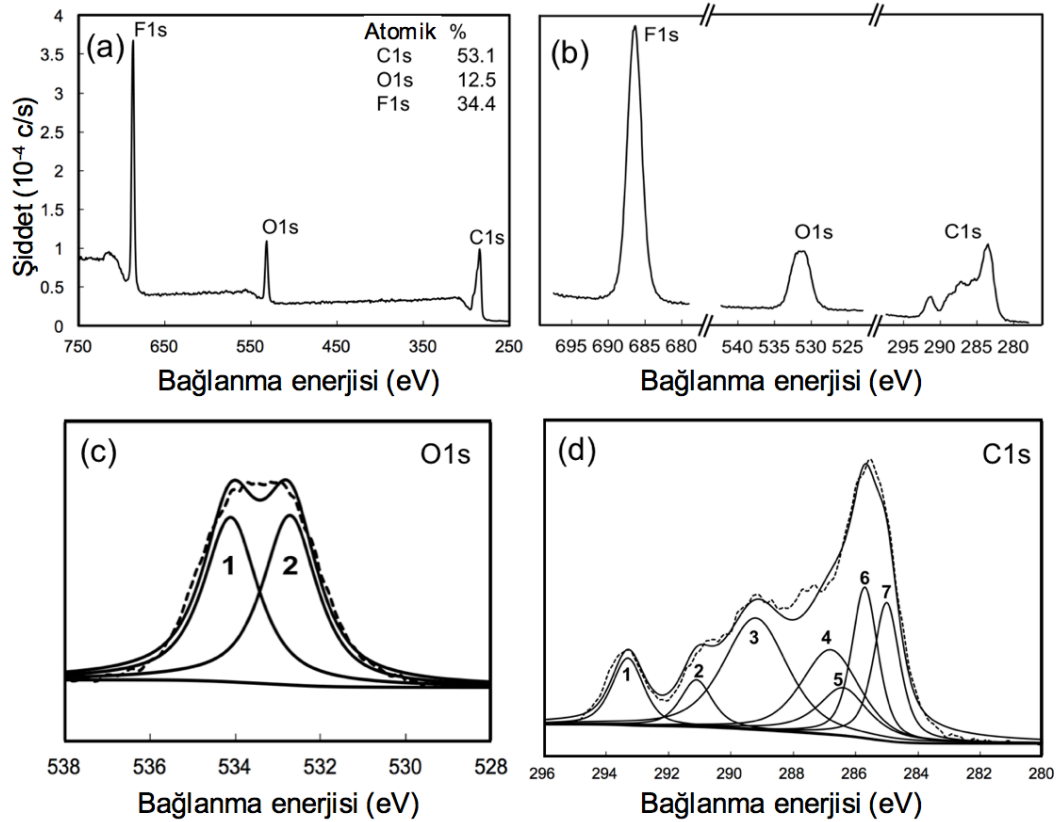
Karbon nanotüp için yapılan kaplamanın, karbon nanotüp morfolojisi üzerindeki değişikliklerini anlamak için ayrıca BET analizi yapılmıştır. BET analizi sonuçlarına göre, kaplanmamış ve kaplanmış karbon nanotüplerin yüzey alanları sırasıyla 202,2 ve 212,9  $m^2/g$  olarak bulunmuştur. Elde edilen bu sonuca göre, kaplama



sonrası karbon nanotüpün yüzey alanında önemli bir değişiklik olmadığı sonucuna ulaşılabilir.

Çizelge 4.6. Kaplanmamış ve PHFBA ile karbon nanotüplere ait XPS sonuçları

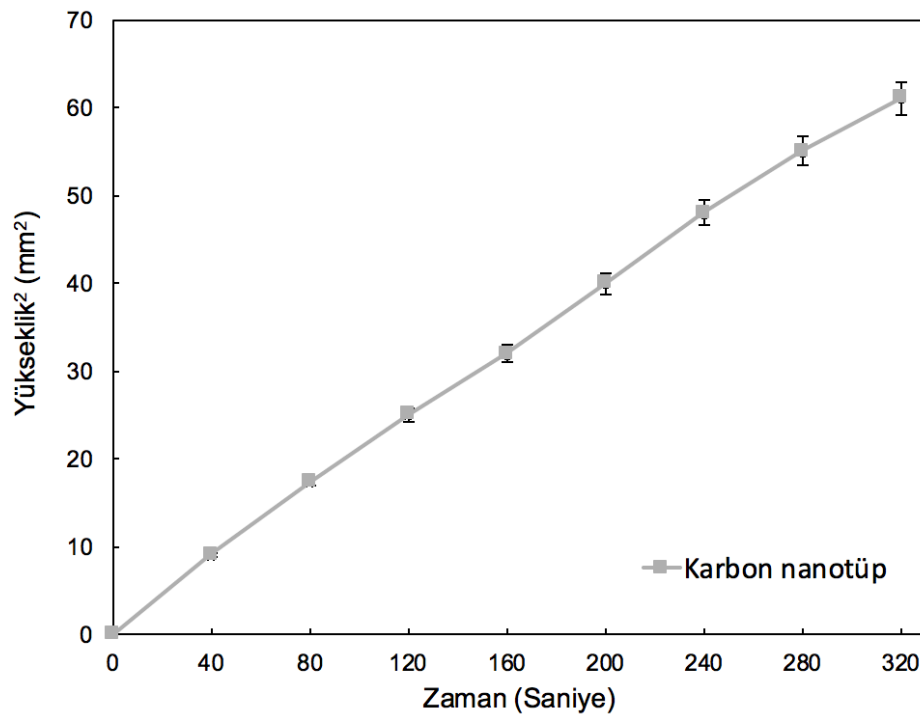
C1s			
	Kimyasal grup	Bağlanma Enerjisi (eV) Teorik	Bağlanma Enerjisi (eV) Deneysel
1	-C*F <sub>3</sub>	293,3	293,3
2	-C*F <sub>2</sub> -	291,2	291,1
3	-C*=O	289,2	289,2
4	-CH <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> -C*HF	286,8	286,8
5	-O-C*H <sub>2</sub> -	286,7	286,4
6	-C*H-CO-	285,7	285,7
7	-C-C*H <sub>2</sub> -C-	285,0	285,0
O1s			
1	-C=O*	532,2	532,8
2	-O*-CH <sub>2</sub>	533,7	534,1



Şekil 4.16. (a) PHFBA ince film kaplı karbon nanotüpe ait geniş taramalı XPS spektrumu (b) PHFBA ince film kaplı karbon nanotüpe ait yüksek çözünürlüklü XPS spektrumu (c) Çözümlemiş 2 piki ile yüksek çözünürlüklü O1s spektrumu (d) Çözümlemiş 7 piki ile yüksek çözünürlüklü C1s spektrumu

### 4.3.3. Temas açısı ve Yüzey enerjisi hesaplamaları

n-heptan sıvısı kullanılarak yapılan ölçümler ve hesaplamalar sonunda,  $R_{eff}$  değeri  $2,55 \times 10^{-2}$  mm olarak bulunmuştur. Bu değer, su ile yapılan Washburn ölçümlerinde kullanılmıştır, suyun  $20^{\circ}\text{C}$ 'deki yüzey gerilimi ve dinamik viskozitesi sırasıyla,  $72,75$  mN/m ve  $1,002$  cp olarak alınmıştır. Kaplanmamış karbon nanotüp ile yapılan deney sonucunda elde edilen veriler yardımıyla, Şekil 4.17'deki grafik oluşturmuştur ve çizilen grafiğin eğim değeri  $(0,1908)$  kullanılarak, karbon nanotüpün su ile yaptığı temas açısı,  $78,1^{\circ}$  olarak bulunmuştur. Aynı çalışma, floroploimer ince film kaplı karbon nanotüpler ile yapıldığında su seviyesinde herhangi bir yükselme gözlemlenmemiştir. Bu sonuçtan yola çıkarak, bu çalışmada floropolimer kaplı karbon nanotüplerin süperhidrofobik olduğu çıkarımı yapılmıştır.



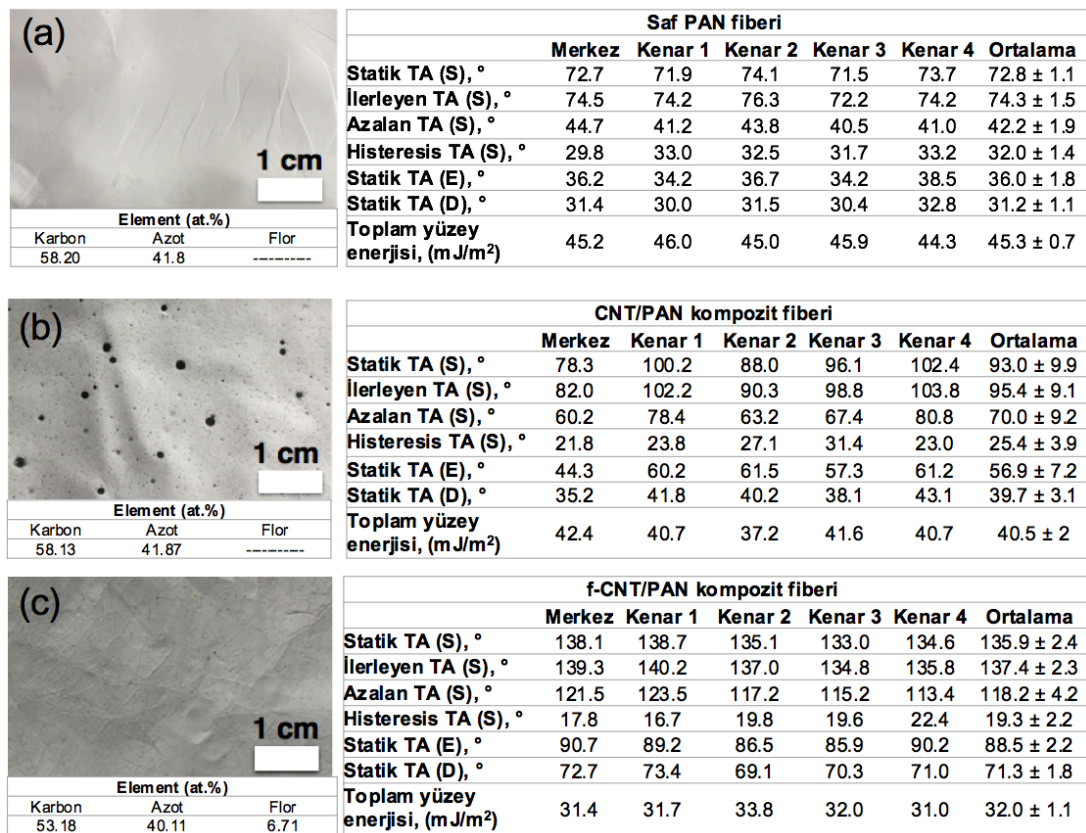
Şekil 4.17. Washburn yönteminde test edilen karbon nanotüplerin bulunduğu kapiler tüpteki suyun zamana karşı yükselme grafiği

### 4.3.4. Fiber sonuçları

Saf PAN fiber ile kaplanmamış ve kaplanmış karbon nanotüplerle yapılan PAN kompozit fiberlere ait fotoğraflar, temas açısı ve yüzey enerji sonuçları ile birlikte Şekil 4.18'de verilmiştir. Temas açıları,  $5 \times 5$  cm'lik fiberlerin merkezinden ve her bir

köşesine yakın dört farklı noktadan olmak üzere toplam beş farklı noktadan yapılmıştır. Temas açısı sonuçlarına göre, hem kaplanmamış hem de kaplanmış karbon nanotüp katkılı PAN kompozit fiberleri, saf PAN fiberlerden hem daha yüksek temas açısı hem de daha düşük temas açısı histerisis değerleri sergilemiştir.

Karbon nanotüpün kompozit fiberlerin bünyesine katılması ile elde edilen fiberlerin çap boyutları genellikle azalmaktadır (Ra ve ark., 2005; Kaur ve ark., 2016). Bu çalışmada da aynı trend gözlemlenmiştir (Şekil 4.19). Daha ince fiberlerde, fiber yüzeyleri ve su damlası arasındaki temas alanı azalacağından, daha yüksek temas açısı değerlerinin ölçülmesi beklenebilir. Ayrıca, karbon nanotüp varlığında daha yüksek temas açısı değerlerinin elde edilmesinin bir diğer sebebi de karbon nanotüplerin yüzeyde heterojen yüzey etkisine neden olması olabilir (Kim, 2008; Park ve ark., 2009). Karbon nanotüplerin, polimer kompozitlerin yapılarına katılması ile kompozit yüzeylerinden elde edilen temas açılarının yükseldiği diğer çalışmalarda da gözlemlenmiştir (Rungraeng ve ark., 2012; Tijing ve ark., 2013; Kaur ve Thirugnanam, 2016).



**Şekil 4.18.** Fiberlere ait fotoğraflar, temas açısı, yüzey enerjisi ve EDX sonuçları a) Saf PAN fiberleri, b) CNT/PAN kompozit fiberleri, c) f-CNT/PAN kompozit fiberleri (W: Su, E: Etilen glikol, D: diodometan)

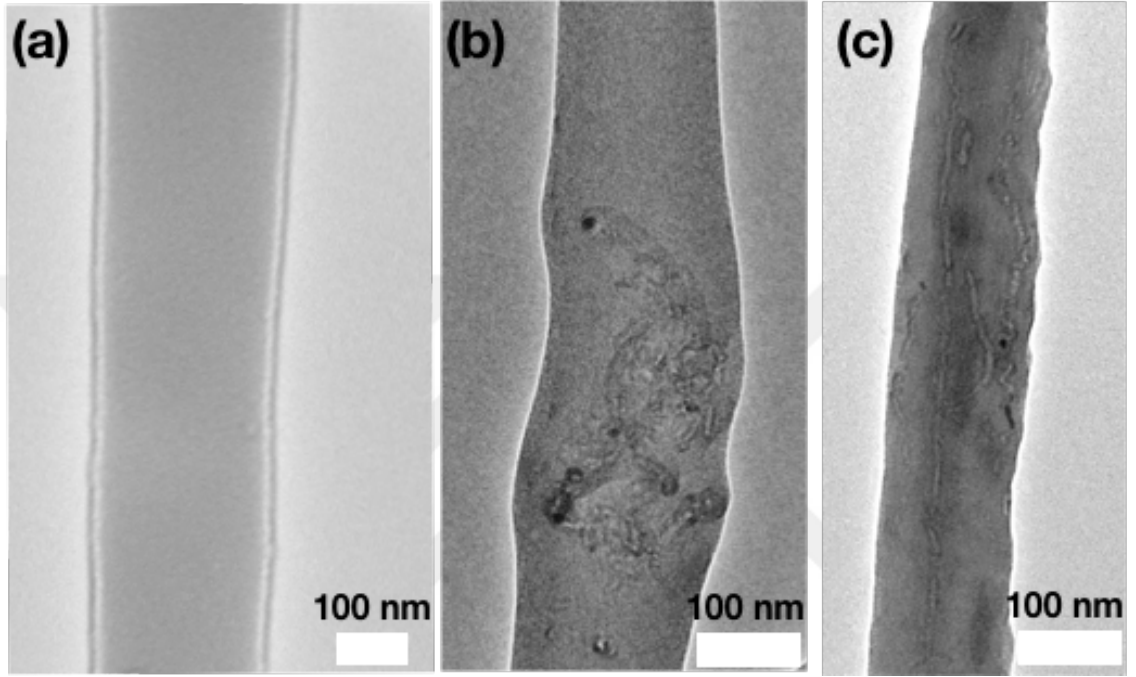
Tüm fiberler arasında, en yüksek temas açısı, PHFBA kaplı karbon nanotüp ile yapılan kompozit fiber yüzeyinden elde edilmiştir. Tüm fiberlerin yüzeyleri SEM/EDX ile analiz edilmiştir. Beklenildiği üzere, PHFBA kaplı karbon nanotüp ile yapılan kompozite ait SEM/EDX sonuçlarında, diğer iki fiberde gözlemlenen oksijen ve karbon elementlerinin yanı sıra flor elementi de gözlemlenmiştir. Gözlemlenen Flor, PHFBA'nın yapısında bulunan düşük yüzey enerjili  $CF_3$  gruplarının varlığını doğrular niteliktedir. Fiberlerin yüzey enerjileri kıyaslandığında, beklenildiği üzere temas açısı ölçümlerine tamamen zıt bir trend sergilenmiştir. Fiberlerden ölçülen yüzey enerjileri, yüksekten alçağa şu şekilde sıralanmıştır: Saf PAN polimer fiberleri, karbon nanotüp ile yapılan PAN kompozit fiberleri ve kaplanmış karbon nanotüp ile yapılan PAN kompozit fiberleri.

Fiberlere ait fotoğraflarda görüldüğü üzere, görünüşlerindeki farklılıklar çıplak göz ile bile fark edilecek kadar belirgindir. Karbon nanotüplerle yapılan kompozit fiberlerin yüzeyinde, karbon nanotüplerin bir araya gelip topaklaşmasından kaynaklandığı düşünülen siyah noktalar görülmektedir. Bu büyüklükteki siyah noktalar, kaplanmış karbon nanotüpler ile üretilen PAN kompozit fiberlerde görülmemektedir. Bu gözlem, fonksiyonelleştirilmiş karbon nanotüpler ile kaplanmamış karbon nanotüplerin polimer matriks içinde birbirlerinden farklı şekilde dağılmalarına bağlanabilir. Karbon nanotüpler, etraflarındaki diğer karbon nanotüpler ile Van der Waals bağlarıyla bir araya gelip, topaklaşıp kümeleşme eğilimi gösterirler. Floropolimer kaplaması, karbon nanotüpler arasındaki Van der Waals etkileşimini azaltmada katkıda bulunmuş olabilir (Yang ve ark., 2017), ayrıca Florun sahip olduğu sterik itme de karbon nanotüplerin bir araya gelme eğiliminin azalmasında önemli rol oynadığı bilinmektedir (Lagow ve Wei, 2002). Öte yandan, karbon nanotüplerin floropolimer ile kaplanması ile karbon nanotüplerin polimer matriks ile etkileşimi artıp (Kim, 2008), karbon nanotüplerin topaklaşma eğilimi azalmış olabilir. TEM görüntülerine (Şekil 4.19) göre, fonksiyonelleştirilmemiş karbon nanotüplerin fiber içerisinde bir araya gelerek topaklandığı görülmektedir. Öte yandan, fonksiyonelleştirilmiş karbon nanotüplerin, fiberlerin içerisinde topaklaşmadan dizildiği görülebilmektedir.

Her iki polimer kompozit fiberlerinin farklı noktalarından elde edilen temas açısı sonuçları birbirleri ile karşılaştırıldığında, fonksiyonelleştirilmiş karbon nanotüpler ile kaplanmamış karbon nanotüplerin polimer matris içerisindeki dağılımdaki farklılık, temas açısı sonuçlarına da yansımıştır. Fonksiyonelleştirilmiş



karbon nanotüplerin kompozit fiberlerinden elde edilen temas açısı değerleri, kaplanmamış karbon nanotüple elde edilmiş kompozit fiberlerden elde edilen temas açılara oranla, birbirlerine çok daha yakındır. Bu karşılaştırma da fonksiyonelleştirilmiş karbon nanotüplerin, polimer matriste daha homojen bir dağılım gösterdiğine kanıt olarak sunulabilir.



**Şekil 4.19.** TEM görüntüleri a) PAN elektro eğirme fiberi, b) CNT/PAN kompozir fiberi, c) f-CNT/PAN kompozir fiberi

## 5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

### 5.1. Sonuçlar

Bu tez kapsamında yapılan çalışmalarla, döner yataklı PECVD yöntemi kullanılarak, kompleks geometriye sahip ve gözenekli geliştirilmiş perlitler ile yüksek boy/en oranına sahip karbon nanotüplerin yüzeyleri polimerik ince filmler (PHEMA ve PHFBA) ile kaplanmıştır. Çalışmalar esnasında, plazma polimerizasyonun en önemli parametrelerinden plazma operasyon modunun ve uygulanan plazma gücünün, PHEMA ve PHFBA ince filmlerinin kaplama hızlarına, kimyasal yapılarına ve ıslanabilirlik özellikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır.

PHFBA kaplamalarında, daha düşük plazma güçlerinde (10 ve 20 W), yüksek plazma güçlerine (30 ve 40 W) göre daha yüksek kaplama hızları elde edilmiştir. Aynı plazma güçlerinde, farklı plazma modunun kaplama hızına ciddi bir etkisi olmadığı gözlemlenmiştir. En yüksek kaplama hızı 10 W plazma gücünde atımlı modda elde edilmiştir. Öte yandan, aynı plazma güçlerinde atımlı plazma modunda daha yüksek temas açıları elde edilmiştir. En yüksek temas açısı 20 W plazma gücünde, atımlı plazma modunda elde edilmiştir. Bu şartlarda kaplanan geliştirilmiş perlitlerin su tutma yüzdesi %70'den, %4 civarına kadar düşürülmüştür. Bu çalışma ile elde edilen hidrofobik geliştirilmiş perlitlerin özellikle yapı endüstrisinde önemli bir yer bulabileceği ve geliştirilmiş perlit için yeni kullanım alanları da açabileceği düşünülmektedir.

PHEMA ince film üretiminde ise aynı plazma güçlerinde gerçekleştirilen deneylerde, sürekli plazma modunda, çok daha yüksek temas açıları elde edilmiştir. En yüksek kaplama hızı 35 nm/dk ile 40 W plazma gücünde sürekli modda elde edilmiştir. Aynı plazma güçlerinde elde edilen filmlerden, atımlı plazma modunda elde edilenlerin daha hidrofilik olduğu gözlemlenmiştir. En düşük temas açısı (10,7°) ölçülen ve en yüksek tutma yüzdesi değeri (%84,8) elde edilen PHEMA ince filmleri, 50 W plazma gücünde, atımlı plazma modunda üretilmiştir. Gözenekli yapıları korunarak, çok daha hidrofilik hale dönüştürülen geliştirilmiş perlitlerin, özellikle tarımda ilgili alanlarda kullanımı için, kendisine yer bulabileceği düşünülmektedir.

CVD yöntemiyle üretilen çok duvarlı karbon nanotüplerin yüzeyleri, geliştirilmiş perlitte yapılan çalışmalarda, PHFBA üretimi için optimize edilen PECVD parametreleri kullanılarak, PHFBA ince filmleri ile kaplanıp; süper

hidrofobik karbon nanotüpler elde edilmiştir. Kaplanmamış ve fonksiyonelleştirilmiş karbon nanotüpler katkı malzemesi olarak kullanılarak, üretilen elektro eğirme PAN fiberleri kendi aralarında karşılaştırıldığında:

- (i) PHFBA ince filmi ile kaplı karbon nanotüplerin, kaplanmamış karbon nanotüplere oranla daha homojen bir şekilde polimer matris içinde dağıldığı gözlemlenmiştir.
- (ii) Fonksiyonelleştirilmiş karbon nanotüp ile hazırlanan PAN kompozit fiberleri, yapılarında bulunan florlu gruplar sayesinde en düşük yüzey enerjisi değerini göstermiştir.
- (iii) Fonksiyonelleştirilmiş karbon nanotüplerin kompozit fiberlerin farklı noktalarından elde edilen temas açısı değerleri, kaplanmamış karbon nanotüple elde edilmiş kompozit fiberlerden elde edilen temas açısına oranla, birbirlerine çok daha yakın olduğu görülmüştür. Bu durum da fonksiyonelleştirilmiş karbon nanotüplerin, polimer matriste daha homojen bir dağılım gösterdiğine kanıt olarak sunulabilir
- (iv) TEM analizleri, kaplanmamış karbon nanotüplerin fiber içerisinde bir araya gelerek topaklandığını açığa çıkarmıştır. Öte yandan, fonksiyonelleştirilmiş karbon nanotüplerin, fiberlerin içerisinde topaklaşmadan dizildiği görülebilmektedir. Buradan da fonksiyonelleştirilmiş karbon nanotüplerin, polimer matriste daha homojen bir dağılım gösterdiği, çıkarımı yapılabilir.

Yapılan analizler ışığında, genişletilmiş perlitlerin ve karbon nanotüplerin döner yataklı PECVD ile yapılan polimerik ince film kaplamaları ile deforme olmadan, açıklorur bir şekilde başarıyla kaplandığı gözlemlenmiştir. Kaplamalar esnasında ve sonrasında, ıslak kaplama yöntemlerinde parçacıkların bir araya gelerek topaklanması gibi sorunlarla karşılaşılmaştır. Ayrıca, yapılan kaplamalar sonucunda genişletilmiş perlitlerin gözenekli yapılarının korunduğu gözlemlenmiştir.

Her iki polimerik ince film üretiminde de arzu edilen kimyasal ve ıslanabilirlik özellikleri atımlı plazma modunda elde edilmiştir.

## 5.2. Öneriler

Tek basamaklı, verimli ve çevre dostu bir yöntem olan döner yataklı PECVD metodu ile, diğer mikro ve/veya nano parçacıkların yüzeyleri de burada çalışılan

polimerlerle ya da başka polimerlerle fonksiyonelleştirilebilir. Polimer kaplamalarının yanı sıra, çeşitli metal oksit kaplamalarına yönelik çalışmalar da yapılabilir. Ayrıca, flor ile karbon nanotüplerin kaplanması, diğer bir çok fonksiyonelleştirmenin de ilk basamağını oluşturduğundan, PHFBA kaplamaları bu amaç doğrultusunda da kullanılabilir.

Döner yataklı PECVD sisteminde yapılan kaplamalar esnasında, partiküllerin tüm yüzeylerinin reaktif gaza homojen bir şekilde maruz kalabilmesi için reaktör eksenini etrafında döndürülmüştür. Bunun yerine akışkan yataklı bir reaktörle de, reaktif gazlar tüm parçacık yüzeylerine ulaşabilir.

PECVD sistemlerinde, polimerizasyon kinetiğine etki eden önemli parametrelerden biri de alttaş sıcaklığıdır. Bu çalışma kapsamında kullanılan reaktör konfigürasyonunda, alttaşın sıcaklığını değiştirebilmek mümkün olmadığından, tüm kaplamalar oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Yeni bir tasarım ile alttaşın sıcaklığının da PECVD parametresi olarak çalışılması, mümkün kılınabilir.

Döner yataklı PECVD sistemi kullanılarak kopolimerizasyon kaplamalarının da gerçekleştirilebileceği düşünülmektedir. Bu amaca yönelik çalışmalar yapıp, çeşitli kopolimerler üretilebilir.

Mevcut döner yataklı PECVD sistemi, in-situ karakterizasyon yapmaya olanak sağlayan cihazlar ile güncellenerek, çok daha detaylı reaksiyon kinetiği ve mekanizması ile ilgili çıkarımlar yapılabilir.

**KAYNAKLAR**

- Abadjieva, E., van der Heijden, A. E., Creighton, Y. L. ve van Ommen, J. R., 2012, Fluorocarbon Coatings Deposited on Micron-Sized Particles by Atmospheric PECVD, *Plasma Processes and Polymers*, 9 (2), 217-224.
- Adrian, S., Axel, S. ve Philipp, R. v. R., 2008, Effect of Surface Free Energy on the Flowability of Lactose Powder Treated by PECVD, *Plasma Processes and Polymers*, 5 (8), 753-758.
- Al-Homoud, D. M. S., 2005, Performance characteristics and practical applications of common building thermal insulation materials, *Building and Environment*, 40 (3), 353-366.
- Alam, A., Wan, C. ve McNally, T., 2017, Surface amination of carbon nanoparticles for modification of epoxy resins: plasma-treatment vs. wet-chemistry approach, *European Polymer Journal*, 87, 422-448.
- Arrhenius, S., 1889, Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 4 (1), 226-248.
- Artemenko, A., 2013, XPS analysis of plasma polymers and nanocomposite films without breaking vacuum, *Charles University*.
- Asaduzzaman, M., Kobayashi, Y., Mondal, M. F., Ban, T., Matsubara, H., Adachi, F. ve Asao, T., 2013, Growing carrots hydroponically using perlite substrates, *Scientia Horticulturae*, 159, 113-121.
- Badyal, J. P., 2001, Beyond the surface Cold plasmas are streamlining the surface coatings industry, *Chemistry In Britain*, 37 (1), 45-46.
- Beamson, G. B., D., 1993, High Resolution XPS of Organic Polymers: The Scienta ESCA300 Database, *Journal of Chemical Education*, 70 (1), A25.
- Bhardwaj, N. ve Kundu, S. C., 2010, Electrospinning: a fascinating fiber fabrication technique, *Biotechnology advances*, 28 (3), 325-347.
- Biederman, H., 2004, Plasma polymer films, World Scientific, p. 25-35.
- Bird, R. ve Phenomena, T., 1960, by RB Bird, WE Stewart, EN Lighthfoot, Toronto: John Wiley and Sons.
- Borer, B. ve von Rohr, R., 2005, Growth structure of SiO<sub>x</sub> films deposited on various substrate particles by PECVD in a circulating fluidized bed reactor, *Surface and Coatings Technology*, 200 (1), 377-381.
- Borer, B., Sonnenfeld, A. ve Rudolf von Rohr, P., 2006, Influence of substrate temperature on morphology of SiO<sub>x</sub> films deposited on particles by PECVD, *Surface and Coatings Technology*, 201 (3), 1757-1762.

- Budaiwi, I., Abdou, A. ve Al-Homoud, M., 2002, Variations of Thermal Conductivity of Insulation Materials Under Different Operating Temperatures: Impact on Envelope-Induced Cooling Load, *Journal of Architectural Engineering*, 8 (4), 125-132.
- Cantliffe, D., Funes, J., Jovicich, E., Paranjpe, A., Rodriguez, J. ve Shaw, N., 2002, Media and containers for greenhouse soilless grown cucumbers, melons, peppers, and strawberries, *VI International Symposium on Protected Cultivation in Mild Winter Climate: Product and Process Innovation 614*, 199-203.
- Carlsson, J.-O. ve Martin, P. M., 2010, Chemical vapor deposition, In: *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings (Third Edition)*, Eds: Elsevier, p. 314-363.
- Cassie, A. ve Baxter, S., 1944, Wettability of porous surfaces, *Transactions of the Faraday society*, 40, 546-551.
- Chandra, S. ve Berntsson, L., 2002, 7 - Physical Properties of Lightweight Aggregate Concrete, In: *Lightweight Aggregate Concrete*, Eds: Chandra, S. ve Berntsson, L., *Norwich, NY: William Andrew Publishing*, p. 167-229.
- Chang, D. C., Park, C. S., Kim, S. Y. ve Lee, Y. B., 2012, Growth and tuberization of hydroponically grown potatoes, *Potato Research*, 55 (1), 69-81.
- Chen, C., Chen, X., Xu, L., Yang, Z. ve Li, W., 2005a, Modification of multi-walled carbon nanotubes with fatty acid and their tribological properties as lubricant additive, *Carbon*, 43 (8), 1660-1666.
- Chen, C. S., Chen, X. H., Xu, L. S., Yang, Z. ve Li, W. H., 2005b, Modification of multi-walled carbon nanotubes with fatty acid and their tribological properties as lubricant additive, *Carbon*, 43 (8), 1660-1666.
- Choy, K., 2003, Chemical vapour deposition of coatings, *Progress in materials science*, 48 (2), 57-170.
- Christoulaki, M., Gouma, S., Manios, T. ve Tzortzakis, N., 2014, Deployment of sawdust as substrate medium in hydroponically grown lettuce, *Journal of plant nutrition*, 37 (8), 1304-1315.
- Cicala, G., Milella, A., Palumbo, F., Favia, P. ve d'Agostino, R., 2003, Morphological and structural study of plasma deposited fluorocarbon films at different thicknesses, *Diamond and Related Materials*, 12 (10), 2020-2025.
- Corriu, R. J. ve Leclercq, D., 1996, Recent developments of molecular chemistry for sol-gel processes, *Angewandte Chemie International Edition in English*, 35 (13-14), 1420-1436.

- d'Agostino, R., Cramarossa, F., Fracassi, F. ve Illuzzi, F., 1990, Plasma polymerization of fluorocarbons, *Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers*, 2, 95-162.
- Dai, X. J., Plessis, J. d., Kyrtzis, I. L., Maurdev, G., Huson, M. G. ve Coombs, C., 2009, Controlled amine functionalization and hydrophilicity of a poly (lactic acid) fabric, *Plasma Processes and Polymers*, 6 (8), 490-497.
- De Volder, M. F., Tawfick, S. H., Baughman, R. H. ve Hart, A. J., 2013, Carbon nanotubes: present and future commercial applications, *science*, 339 (6119), 535-539.
- Demirboğa, R. ve Gül, R., 2003, Thermal conductivity and compressive strength of expanded perlite aggregate concrete with mineral admixtures, *Energy and Buildings*, 35 (11), 1155-1159.
- Demirboğa, R., Örüng, İ. ve Gül, R., 2001, Effects of expanded perlite aggregate and mineral admixtures on the compressive strength of low-density concretes, *Cement and Concrete Research*, 31 (11), 1627-1632.
- di Lena, F. ve Matyjaszewski, K., 2010, Transition metal catalysts for controlled radical polymerization, *Progress in Polymer Science*, 35 (8), 959-1021.
- Dujardin, E., Ebbesen, T. W., Krishnan, A. ve Treacy, M. M., 1998, Purification of single-shell nanotubes, *Advanced Materials*, 10 (8), 611-613.
- Ekonomi, 2017, 2023 İhracat hedefleri ve ihracat stratejisi, [http://www.ekonomi.gov.tr/portal/content/conn/UCM/path/ContributionFolders/web/İhracat/2023%20İhracat%20Stratejisi/2023-İhracat\\_stratejisi.pdf;jsessionid=3dO-wZYqjBUjtB6LV5JAccaxJu-0CWS5gGY47ecVt\\_YCYKObpZ4i!75674881](http://www.ekonomi.gov.tr/portal/content/conn/UCM/path/ContributionFolders/web/İhracat/2023%20İhracat%20Stratejisi/2023-İhracat_stratejisi.pdf;jsessionid=3dO-wZYqjBUjtB6LV5JAccaxJu-0CWS5gGY47ecVt_YCYKObpZ4i!75674881));
- Erdogan, G., Güler, G., Kiliç, T., Kiliç, D. O., Erdogan, B., Tosun, Z., Kivrak, H. D., Türkan, U., Özcan, F. ve Gürsoy, M., 2017, Surface characterization techniques, *Surface Treatments for Biological, Chemical and Physical Applications*, 67-108.
- Fischer, H., 2001, The Persistent Radical Effect: A Principle for Selective Radical Reactions and Living Radical Polymerizations, *Chemical Reviews*, 101 (12), 3581-3610.
- Fridman, A., 2008, Plasma chemistry, Cambridge university press, p.185-240
- Friedrich, J., 2011, Mechanisms of plasma polymerization—reviewed from a chemical point of view, *Plasma Processes and Polymers*, 8 (9), 783-802.
- Gina, O., Thomas, G. A., Lukas, K., Christian, R. ve Philipp, R. v. R., 2015, Polymer Powder Treatment in Atmospheric Pressure Plasma Circulating Fluidized Bed Reactor, *Plasma Processes and Polymers*, 12 (3), 285-292.

- Gorga, R. E., Lau, K. K., Gleason, K. K. ve Cohen, R. E., 2006, The importance of interfacial design at the carbon nanotube/polymer composite interface, *Journal of Applied Polymer Science*, 102 (2), 1413-1418.
- Gould, J., 2015, Learning from nature's best, *Nature*, 519 (7544 S1), S2-S2.
- Grewal, H. S., Maheshwari, B. ve Parks, S. E., 2011, Water and nutrient use efficiency of a low-cost hydroponic greenhouse for a cucumber crop: An Australian case study, *Agricultural Water Management*, 98 (5), 841-846.
- Gupta, M. ve Gleason, K. K., 2006, Initiated Chemical Vapor Deposition of Poly(1H,1H,2H,2H-perfluorodecyl Acrylate) Thin Films, *Langmuir*, 22 (24), 10047-10052.
- Gürsoy, M. ve Karaman, M., 2015, Effect of substrate temperature on initiated plasma enhanced chemical vapor deposition of PHEMA thin films, *physica status solidi (c)*, 12 (7), 1006-1010.
- Gürsoy, M. ve Karaman, M., 2016, Hydrophobic Coating of Expanded Perlite Particles by Plasma Polymerization, 284, 343-350.
- Gürsoy, M., Uçar, T., Tosun, Z. ve Karaman, M., 2016, Initiation of 2-hydroxyethyl methacrylate polymerization by tert-butyl peroxide in a planar PECVD system, *Plasma Processes and Polymers*, 13 (4), 438-446.
- Gürsoy, M. ve Karaman, M., 2018, Improvement of wetting properties of expanded perlite particles by an organic conformal coating, *Progress in Organic Coatings*, 120, 190-197.
- Hackl, G., Gerhard, H. ve Popovska, N., 2006, Coating of carbon short fibers with thin ceramic layers by chemical vapor deposition, *Thin Solid Films*, 513 (1), 217-222.
- Hidefumi, H., W., E. T. ve Katsumi, T., 1995, Opening and purification of carbon nanotubes in high yields, *Advanced Materials*, 7 (3), 275-276.
- Hilding, J., Grulke, E. A., George Zhang, Z. ve Lockwood, F., 2003, Dispersion of Carbon Nanotubes in Liquids, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 24 (1), 1-41.
- Hynes, A., 1998, The application of pulsed plasmas towards controlled surface functionalisation, *Durham University*.
- IMF, 2017, IMF Report for Selected Countries and Subjects, <http://www.imf.org/external/pubs/ft/weo/2016/01/weodata/weorept.aspx?sy=1980&ey=2021&scsm=1&ssd=1&sort=country&ds=.&br=1&pr1.x=44&pr1.y=16&c=186&s=NGDPD%2CNGDPDPC%2CPPPGDP%2CPPPPC%2CPPSH%2CLUR%2CLP&grp=0&a=>:



- Jones Jr, J. B., 2016, Hydroponics: a practical guide for the soilless grower, CRC press, p. 20-55.
- Joyce, R., Sterling, H. ve Alexander, J., 1968, Silicon oxide and nitride films deposited by an rf glow-discharge, *Thin Solid Films*, 1 (6), 481-494.
- Jung, S. H., Park, S. M., Park, S. H. ve Kim, S. D., 2004, Surface Modification of Fine Powders by Atmospheric Pressure Plasma in a Circulating Fluidized Bed Reactor, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43 (18), 5483-5488.
- Kage, H., Abe, R., Hattanda, R., Zhou, T., Ogura, H. ve Matsuno, Y., 2003, Effect of solid circulation rate on coating efficiency and agglomeration in circulating fluidized bed type coater, *Powder technology*, 130 (1-3), 203-210.
- Karaman, M. ve Yenice, E., 2015, Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition of Poly (2, 2, 3, 4, 4, 4-hexafluorobutyl acrylate) Thin Films, *Chemical Vapor Deposition*, 21 (7-8-9), 188-195.
- Karaman, M., Gürsoy, M., Kus, M., Özel, F., Yenel, E., Sahin, Ö. G. ve Kivrak, H. D., 2017, Chemical and Physical Modification of Surfaces, *Surface Treatments for Biological, Chemical, and Physical Applications*, 23-66.
- Karches, M., Morstein, M., Rudolf von Rohr, P., Pozzo, R. L., Giombi, J. L. ve Baltanás, M. A., 2002, Plasma-CVD-coated glass beads as photocatalyst for water decontamination, *Catalysis Today*, 72 (3), 267-279.
- Karches, M., Morstein, M. ve Rudolf von Rohr, P., 2003, Encapsulation of abrasive particles by plasma CVD, *Surface and Coatings Technology*, 169-170, 544-548.
- Kaur, N., Kumar, V. ve Dhakate, S. R., 2016, Synthesis and characterization of multiwalled CNT-PAN based composite carbon nanofibers via electrospinning, *SpringerPlus*, 5 (1), 483.
- Kaur, T. ve Thirugnanam, A., 2016, Tailoring in vitro biological and mechanical properties of polyvinyl alcohol reinforced with threshold carbon nanotube concentration for improved cellular response, *RSC Advances*, 6 (46), 39982-39992.
- Kelsall, R., Hamley, I. W. ve Geoghegan, M., 2005, Nanoscale science and technology, John Wiley & Sons, p.1-54.
- Khosla, A. ve Gray, B. L., 2009, Preparation, characterization and micromolding of multi-walled carbon nanotube polydimethylsiloxane conducting nanocomposite polymer, *Materials Letters*, 63 (13), 1203-1206.
- Kim, S. H., 2008, Fabrication of Superhydrophobic Surfaces, *Journal of Adhesion Science and Technology*, 22 (3-4), 235-250.

- Kinmond, E. J., Coulson, S. R., Badyal, J. P. S., Brewer, S. A. ve Willis, C., 2005, High structural retention during pulsed plasma polymerization of 1H,1H,2H-perfluorododecene: an NMR and TOF-SIMS study, *Polymer*, 46 (18), 6829-6835.
- Krebs, F. C., 2009, Fabrication and processing of polymer solar cells: a review of printing and coating techniques, *Solar energy materials and solar cells*, 93 (4), 394-412.
- Krushnamurthy, K., Srikanth, I., Rao, G. H., Prasad, P. S. R., Ghosal, P. ve Subrahmanyam, C., 2015, Fast and clean functionalization of MWCNTs by DBD plasma and its influence on mechanical properties of C-epoxy composites, *RSC Advances*, 5 (77), 62941-62945.
- Labelle, C. B., Limb, S. J. ve Gleason, K. K., 1997, Electron spin resonance of pulsed plasma-enhanced chemical vapor deposited fluorocarbon films, *Journal of applied physics*, 82 (4), 1784-1787.
- Lagow, R. J. ve Wei, H.-C., 2002, Direct Fluorination of Polymers, In: Fluoropolymers 1: Synthesis, Eds: Hougham, G., Cassidy, P. E., Johns, K. ve Davidson, T., Boston, MA: Springer US, p. 209-221.
- Langmuir, I., 1928, Oscillations in ionized gases, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 14 (8), 627-637.
- Lau, K. ve Gleason, K., 2006, Particle Surface Design using an All-Dry Encapsulation Method, 18, 1972-1977.
- Lau, K. K., Bico, J., Teo, K. B., Chhowalla, M., Amaratunga, G. A., Milne, W. I., McKinley, G. H. ve Gleason, K. K., 2003, Superhydrophobic carbon nanotube forests, *Nano letters*, 3 (12), 1701-1705.
- Lau, K. K. S. ve Gleason, K. K., 1997, Structural Correlation Study of Pulsed Plasma-Polymerized Fluorocarbon Solids by Two-Dimensional Wide-Line Separation NMR Spectroscopy, *The Journal of Physical Chemistry B*, 101 (35), 6839-6846.
- Li, L., Dai, X. J., Xu, H. S., Zhao, J. H., Yang, P., Maurdev, G., du Plessis, J., Lamb, P. R., Fox, B. L. ve Michalski, W. P., 2009, Combined continuous wave and pulsed plasma modes: For more stable interfaces with higher functionality on metal and semiconductor surfaces, *Plasma Processes and Polymers*, 6 (10), 615-619.
- Li, Z. ve Wang, C., 2013, Effects of working parameters on electrospinning, In: One-dimensional nanostructures, Eds: Springer, p. 15-28.
- Lin, K.-H., Huang, M.-Y., Huang, W.-D., Hsu, M.-H., Yang, Z.-W. ve Yang, C.-M., 2013, The effects of red, blue, and white light-emitting diodes on the growth, development, and edible quality of hydroponically grown lettuce (*Lactuca sativa* L. var. capitata), *Scientia Horticulturae*, 150, 86-91.

- Lin-Vien, D., Colthup, N. B., Fateley, W. G. ve Grasselli, J. G., 1991, CHAPTER 6 - Alkenes, In: *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*, Eds: Lin-Vien, D., Colthup, N. B., Fateley, W. G. ve Grasselli, J. G., *San Diego*: Academic Press, p. 73-94.
- Litvinenko, G. ve Müller, A. H., 1997, General kinetic analysis and comparison of molecular weight distributions for various mechanisms of activity exchange in living polymerizations, *Macromolecules*, 30 (5), 1253-1266.
- Liu, G., Fu, L., Rode, A. V. ve Craig, V. S. J., 2011, Water Droplet Motion Control on Superhydrophobic Surfaces: Exploiting the Wenzel-to-Cassie Transition, *Langmuir*, 27 (6), 2595-2600.
- Liu, Y. ve Kumar, S., 2014, Polymer/carbon nanotube nano composite fibers—a review, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6 (9), 6069-6087.
- Ma, P.-C., Siddiqui, N. A., Marom, G. ve Kim, J.-K., 2010, Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 41 (10), 1345-1367.
- Macossay, J., Marruffo, A., Rincon, R., Eubanks, T. ve Kuang, A., 2007, Effect of needle diameter on nanofiber diameter and thermal properties of electrospun poly (methyl methacrylate), *Polymers for Advanced Technologies*, 18 (3), 180-183.
- Manuel, M.-M., Ana, B., Pablo, R.-G., Jose, C., Fabian, F. ve R., G.-E. A., 2014, Plasma Deposition of Superhydrophobic Ag@TiO<sub>2</sub> Core@shell Nanorods on Processable Substrates, *Plasma Processes and Polymers*, 11 (2), 164-174.
- Markets and markets, 2016, Vapor Deposition Market Reports, <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/vapor-deposition-market-151839918.html>
- Martinu, L., Zabeida, O. ve Klemberg-Sapieha, J., 2010, Plasma-enhanced chemical vapor deposition of functional coatings, In: *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings (Third Edition)*, Eds: Elsevier, p. 392-465.
- Masuoka, T. ve Yasuda, H., 1981, Plasma polymerization of tetrafluoroethylene. III. Reproducibility and effects of substrate and reactor materials, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 19 (11), 2937-2946.
- Matyjaszewski, K., 1996, The importance of exchange reactions in controlled/living radical polymerization in the presence of alkoxyamines and transition metals, *Macromolecular Symposia*, 47-61.
- Matyjaszewski, K., Paik, H.-j., Zhou, P. ve Diamanti, S. J., 2001, Determination of activation and deactivation rate constants of model compounds in atom transfer radical polymerization, *Macromolecules*, 34 (15), 5125-5131.

- Matyjaszewski, K., 2012, Atom transfer radical polymerization (ATRP): current status and future perspectives, *Macromolecules*, 45 (10), 4015-4039.
- Meric, M., Tuzel, I., Tuzel, Y. ve Oztekin, G., 2011, Effects of nutrition systems and irrigation programs on tomato in soilless culture, *Agricultural Water Management*, 99 (1), 19-25.
- Mittal, G., Dhand, V., Rhee, K. Y., Park, S.-J. ve Lee, W. R., 2015, A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 11-25.
- Moisan, M., Barbeau, C., Claude, R., Ferreira, C., Margot, J., Paraszcak, J. ve Sá, A., 1991a, Sauvé G and Wertheimer MR, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 1991, 9.
- Moisan, M., Barbeau, C., Claude, R., Ferreira, C., Margot, J., Paraszcak, J., Sá, A., Sauvé, G. ve Wertheimer, M., 1991b, Radio frequency or microwave plasma reactors? Factors determining the optimum frequency of operation, *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, 9 (1), 8-25.
- Morstein, M., Karches, M., Bayer, C., Casanova, D. ve von Rohr, P. R., 2000, Plasma CVD of ultrathin TiO<sub>2</sub> films on powders in a circulating fluidized bed, *Chemical Vapor Deposition*, 6 (1), 16-20.
- Muresan, L., Popovici, E., Tomsa, A., Silaghi-Dumitrescu, L., Barbu-Tudoran, L. ve Indrea, E., 2008, Preparation by dip coating method and characterisation of WO<sub>3</sub> thin films, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 10 (9), 2261-2264.
- Neiswender, D. D., 1967, Polymerization of benzene in a radio-frequency discharge, *Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem., Prepr. (United States)*, 11 (CONF-670401-P2).
- Nisol, B. ve Reniers, F., 2015, Challenges in the characterization of plasma polymers using XPS, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 200, 311-331.
- Owens ve Wendt, 1969, Estimation of the surface free energy of polymers, *Journal of Applied Polymer Science*, 13 (8), 1741-1747.
- Page, V. ve Feller, U., 2016, Light intensity selectively influences the distribution and further redistribution of macro-and micronutrients in hydroponically grown wheat (*Triticum aestivum* L.), *Journal of plant nutrition*, 39 (3), 428-437.
- Pan, J., Song, X., Zhang, J., Shen, H. ve Xiong, Q., 2011, Switchable Wettability in SnO<sub>2</sub> Nanowires and SnO<sub>2</sub>@SnO<sub>2</sub> Heterostructures, *The Journal of Physical Chemistry C*, 115 (45), 22225-22231.
- Park, J.-M., Wang, Z.-J., Jang, J.-H., Gnidakoung, J. R. N., Lee, W.-I., Park, J.-K. ve Lawrence DeVries, K., 2009, Interfacial and hydrophobic evaluation of glass

fiber/CNT–epoxy nanocomposites using electro-micromechanical technique and wettability test, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 40 (11), 1722-1731.

- Pelletier, J. ve Matthieussent, G., 1992, Homogeneity in multipolar discharges: the role of primary electrons Microwave Excited Plasmas *Amsterdam*, Elsevier, p. 100-150.
- Peri, S. R., Habersberger, B., Akgun, B., Jiang, H., Enlow, J., Bunning, T. J., Majkrzak, C. F. ve Foster, M. D., 2010, Variations in cross-link density with deposition pressure in ultrathin plasma polymerized benzene and octafluorocyclobutane films, *Polymer*, 51 (19), 4390-4397.
- Pichór, W. ve Janiec, A., 2009, Thermal stability of expanded perlite modified by mullite, *Ceramics International*, 35 (1), 527-530.
- Pierson, H. O., 1999, 2 - Fundamentals of Chemical Vapor Deposition, In: Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD) (Second Edition), Eds: Pierson, H. O., *Norwich, NY: William Andrew Publishing*, p. 36-67.
- Ra, E. J., An, K. H., Kim, K. K., Jeong, S. Y. ve Lee, Y. H., 2005, Anisotropic electrical conductivity of MWCNT/PAN nanofiber paper, *Chemical Physics Letters*, 413 (1), 188-193.
- Rahmat, M. ve Hubert, P., 2011, Carbon nanotube–polymer interactions in nanocomposites: a review, *Composites Science and Technology*, 72 (1), 72-84.
- Raviv, M. ve Lieth, J. H., 2007, Soilless culture: theory and practice, Elsevier, p. 50-75.
- Roberto, K., 2003, How-To Hydroponics, Futuregarden, Inc., p. 90-116.
- Robinson, J. W., 2018, Handbook of spectroscopy, CRC press, p. 196-224.
- Roth, J. R., 1995, Industrial plasma engineering, *Institute of Physics Publishing*, 1, 366-367.
- Rungraeng, N., Cho, Y.-C., Yoon, S. H. ve Jun, S., 2012, Carbon nanotube-polytetrafluoroethylene nanocomposite coating for milk fouling reduction in plate heat exchanger, *Journal of Food Engineering*, 111 (2), 218-224.
- Ryan, M. E., Hynes, A. M. ve Badyal, J. P. S., 1996, Pulsed Plasma Polymerization of Maleic Anhydride, *Chemistry of Materials*, 8 (1), 37-42.
- Samartzidis, C., Awada, T., Maloupa, E., Radoglou, K. ve Constantinidou, H.-I., 2005, Rose productivity and physiological responses to different substrates for soil-less culture, *Scientia Horticulturae*, 106 (2), 203-212.

- Sanchez, I., Flamant, G., Gauthier, D., Flamand, R., Badie, J. M. ve Mazza, G., 2001, Plasma-enhanced chemical vapor deposition of nitrides on fluidized particles, *Powder technology*, 120 (1), 134-140.
- Schlichting, H. ve Gersten, K., 2016, *Boundary-layer theory*, Springer, p. 1-173.
- Selcuk, M., Oksuz, L. ve Basaran, P., 2008, Decontamination of grains and legumes infected with *Aspergillus* spp. and *Penicillium* spp. by cold plasma treatment, *Bioresource Technology*, 99 (11), 5104-5109.
- Sengupta, A. ve Banerjee, H., 2012, Soil-less culture in modern agriculture, p. 103-108.
- Shahravan, A. ve Matsoukas, T., 2012, Encapsulation and controlled release from core-shell nanoparticles fabricated by plasma polymerization, *Journal of Nanoparticle Research*, 14 (1), 668.
- Shahravan, A., Desai, T. ve Matsoukas, T., 2014, Passivation of Aluminum Nanoparticles by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition for Energetic Nanomaterials, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6 (10), 7942-7947.
- Shi, D., Lian, J., He, P., Wang, L., van Ooij, W. J., Schulz, M., Liu, Y. ve Mast, D. B., 2002, Plasma deposition of ultrathin polymer films on carbon nanotubes, *Applied Physics Letters*, 81 (27), 5216-5218.
- Singh, M. ve Garg, M., 1991, Perlite-based building materials — a review of current applications, *Construction and Building Materials*, 5 (2), 75-81.
- Sivula, K., Zboril, R., Le Formal, F., Robert, R., Weidenkaff, A., Tucek, J., Frydrych, J. ve Gratzel, M., 2010, Photoelectrochemical water splitting with mesoporous hematite prepared by a solution-based colloidal approach, *Journal of the American Chemical Society*, 132 (21), 7436-7444.
- Spillane, M., 2002, Reusing rockwool: economical and environmental solutions for commercial growers, *The Growing Edge*, 11, 74-80.
- Statista, 2017, Most valuable companies, <https://www.statista.com/chart/5403/most-valuable-companies-2006-vs-2016/>:
- Stille, J., Sung, R. ve Kooi, J. V., 1965, The Reaction of Benzene in a Radiofrequency Glow Discharge, *The Journal of Organic Chemistry*, 30 (9), 3116-3119.
- Straube, J., 2002, Moisture in buildings, p. 15-19.
- Sumitsawan, S., Cho, J., Sattler, M. L. ve Timmons, R. B., 2011, Plasma Surface Modified TiO<sub>2</sub> Nanoparticles: Improved Photocatalytic Oxidation of Gaseous m-Xylene, *Environmental Science & Technology*, 45 (16), 6970-6977.

- Susut, C. ve Timmons, R. B., 2005, Plasma enhanced chemical vapor depositions to encapsulate crystals in thin polymeric films: a new approach to controlling drug release rates, *International journal of pharmaceutics*, 288 (2), 253-261.
- Şirin, S., 2015, Yol Ayrımındaki Türkiye, *Doğan Egmont Yayıncılık, İstanbul*.
- Tang, W. ve Matyjaszewski, K., 2006, Effect of Ligand Structure on Activation Rate Constants in ATRP, *Macromolecules*, 39 (15), 4953-4959.
- Tang, W., Tsarevsky, N. V. ve Matyjaszewski, K., 2006, Determination of Equilibrium Constants for Atom Transfer Radical Polymerization, *Journal of the American Chemical Society*, 128 (5), 1598-1604.
- Tang, W., Kwak, Y., Braunecker, W., Tsarevsky, N. V., Coote, M. L. ve Matyjaszewski, K., 2008, Understanding Atom Transfer Radical Polymerization: Effect of Ligand and Initiator Structures on the Equilibrium Constants, *Journal of the American Chemical Society*, 130 (32), 10702-10713.
- Tarducci, C., Schofield, W. C. E., Badyal, J. P. S., Brewer, S. A. ve Willis, C., 2002, Monomolecular Functionalization of Pulsed Plasma Deposited Poly(2-hydroxyethyl methacrylate) Surfaces, *Chemistry of Materials*, 14 (6), 2541-2545.
- Teare, D. O. H., Spanos, C. G., Ridley, P., Kinmond, E. J., Roucoules, V., Badyal, J. P. S., Brewer, S. A., Coulson, S. ve Willis, C., 2002, Pulsed Plasma Deposition of Super-Hydrophobic Nanospheres, *Chemistry of Materials*, 14 (11), 4566-4571.
- Thiel, P. A. ve Masters, B., 2014, Zero to one: Notes on startups, or how to build the future, *Broadway Business*, p. 1-120.
- Tibbitt, J., Shen, M. ve Bell, A., 1976, Structural characterization of plasma-polymerized hydrocarbons, *Journal of Macromolecular Science—Chemistry*, 10 (8), 1623-1648.
- Tijing, L. D., Park, C.-H., Choi, W. L., Ruelo, M. T. G., Amarjargal, A., Pant, H. R., Im, I.-T. ve Kim, C. S., 2013, Characterization and mechanical performance comparison of multiwalled carbon nanotube/polyurethane composites fabricated by electrospinning and solution casting, *Composites Part B: Engineering*, 44 (1), 613-619.
- Topçu, İ. B., 1997, Semi lightweight concretes produced by volcanic slags, *Cement and Concrete Research*, 27 (1), 15-21.
- Topçu, İ. B. ve Işıkdag, B., 2007, Manufacture of high heat conductivity resistant clay bricks containing perlite, *Building and Environment*, 42 (10), 3540-3546.
- TÜİK, 2016, Türkiye Gayri Safi Milli Hasıla harcamaları, <http://www.tuik.gov.tr/PreHaberBultenleri.do?id=21782>:

- Van Patten, G. F., 2008, Gardening Indoors with Soil & Hydroponics, Van Patten Pub., p. 145-225.
- Virendra, K., Jerome, P. ve Farzaneh, A.-K., 2010a, Fluorocarbon Coatings Via Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition of 1H,1H,2H,2H-perfluorodecyl Acrylate-1, Spectroscopic Characterization by FT-IR and XPS, *Plasma Processes and Polymers*, 7 (11), 939-950.
- Virendra, K., Jerome, P., Hubert, R., Ilaria, M., Francois, R. ve Farzaneh, A.-K., 2010b, Fluorocarbon Coatings Via Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition of 1H,1H,2H,2H-perfluorodecyl Acrylate - 2, Morphology, Wettability and Antifouling Characterization, *Plasma Processes and Polymers*, 7 (11), 926-938.
- Walton, S. G. ve Greene, J., 2010, Plasmas in deposition processes, In: Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings (Third Edition), Eds: Elsevier, p. 32-92.
- Wang, M., Pyeon, M., Gönüllü, Y., Kaouk, A., Shen, S., Guo, L. ve Mathur, S., 2015, Constructing Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> core-shell photoelectrodes for efficient photoelectrochemical water splitting, *Nanoscale*, 7 (22), 10094-10100.
- Wang, X.-S., Jackson, R. ve Armes, S., 2000, Facile synthesis of acidic copolymers via atom transfer radical polymerization in aqueous media at ambient temperature, *Macromolecules*, 33 (2), 255-257.
- Washburn, E. W., 1921, The Dynamics of Capillary Flow, *Physical Review*, 17 (3), 273-283.
- Wenzel, R. N., 1936, Resistance of solid surfaces to wetting by water, *Industrial & Engineering Chemistry*, 28 (8), 988-994.
- Wenzel, R. N., 1949, Surface Roughness and Contact Angle, *The Journal of Physical and Colloid Chemistry*, 53 (9), 1466-1467.
- Wertheimer, M. R., 2014, Plasma processing and polymers: a personal perspective, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 34 (3), 363-376.
- Wilson, G., 1983, Use of vermiculite as a growth medium for tomatoes, *International Symposium on Substrates in Horticulture other than Soils In Situ 150*, 283-288.
- Yang, Y., Dai, J., Li, Y., Jia, M. ve Huang, X., 2017, Less defective fluorine-containing graphene with good dispersity: Preparation, characterization, and application in transparent conductive thin film, *Carbon*, 115, 285-292.
- Yasar, E., Atis, C. D., Kilic, A. ve Gulsen, H., 2003, Strength properties of lightweight concrete made with basaltic pumice and fly ash, *Materials Letters*, 57 (15), 2267-2270.



- Yasuda, H. ve Hsu, T., 1977, Some aspects of plasma polymerization investigated by pulsed RF discharge, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 15 (1), 81-97.
- Yasuda, H. ve Hsu, T., 1978, Plasma polymerization investigated by the comparison of hydrocarbons and perfluorocarbons, *Surface Science*, 76 (1), 232-241.
- Yasuda, H. ve R. Wang, C., 1985, Plasma polymerization investigated by the substrate temperature dependence, p. 87-106.
- Yilmazer, S. ve Ozdeniz, M. B., 2005, The effect of moisture content on sound absorption of expanded perlite plates, *Building and Environment*, 40 (3), 311-318.



## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER

**Adı Soyadı** : Mehmet Gürsoy  
**Uyruğu** : T.C.  
**Doğum Yeri ve Tarihi** : Sivas 15.11.1988  
**Telefon** : 0555 552 8070  
**Faks** :  
**e-mail** : mt.gursoy@gmail.com

### EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Sivas Fen Lisesi	2005
Üniversite	: Selçuk Üniversitesi	2010
Yüksek Lisans	: Gazi Üniversitesi	2013
Doktora	: Selçuk Üniversitesi	2018

### İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2009-2010	Selçuk Üniversitesi	Öğrenci asistanlığı
2013-2014	Boğaziçi Üniversitesi	Araştırma Görevlisi
2013'ten beri	Selçuk Üniversitesi	Araştırma Görevlisi

### UZMANLIK ALANI

İnce film, nanokaplamalar

### YABANCI DİLLER

İngilizce

### YURTDIŞI ARAŞTIRMALAR

2014: Global Biomimetic Water Harvesting Project, Durham Üniversitesi, İngiltere  
 2017: Plasma Deposition and Modification of Metal Oxides for Energy Harvesting, Köln Üniversitesi, Almanya

### YAYINLAR

#### Kitap & Kitap bölümleri

M. Gürsoy ve M. Karaman, "Surface Treatments for Biological, Chemical and Physical Applications", John Wiley & Sons, 2017 ISBN: 978-3-527-34083-5

G. Erdogan, G.Güler, T. Kiliç, D.O. Kiliç, B. Erdogan, Z. Tosun, H.D. Kivrak, U. Türkan, F. Özcan, M. **Gürsoy\*** ve M. Karaman, 2017. Surface Characterization Techniques. Surface Treatments for Biological, Chemical and Physical Applications.

M. Karaman, M. **Gürsoy\***, M. Kus, F. Özel, E. Yenel, Ö.G. Sahin, ve H.D. Kivrak, 2017. Chemical and Physical Modification of Surfaces. Surface Treatments for Biological, Chemical, and Physical Applications, pp.23-66.

M. **Gürsoy\*** ve M. Karaman, 2017. Surface in Natures. Surface Treatments for Biological, Chemical and Physical Applications, pp. 1-22.

### **Makaleler**

M. **Gürsoy** ve M. Karaman, "Improvement of wetting properties of expanded perlite particles by an organic conformal coating", *Progress in Organic Coatings*, 120 (2018): 190-197 (Doktora Tezinden)

M. **Gürsoy**, M. T. Harris, A. Carletto, A. E. Yaprak, M. Karaman, ve J. P. S. Badyal. "Bioinspired Asymmetric-Anisotropic (Directional) Fog Harvesting Based on the Arid Climate Plant *Eremopyrum orientale*." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 529 (2017): 959-965.

M. **Gürsoy**, M. T. Harris, J. O. Downing, S. N. Barrientos-Palomo, A. Carletto, A. E. Yaprak, M. Karaman, ve J. P. S. Badyal. "Bioinspired Fog Capture and Channel Mechanism Based on the Arid Climate Plant *Salsola crassa*." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 529 (2017): 195-202.

M. Karaman, M. **Gürsoy**, F. Aykül, Z. Tosun, M. D. Kars D., M, ve H. B. Yıldız, "Hydrophobic coating of surfaces by plasma polymerization in an RF plasma reactor with an outer planar electrode: synthesis, characterization and biocompatibility." *Plasma Science and Technology* 19.8 (2017): 085503.

S. Kocaman, M. Karaman, M., M. **Gürsoy** ve G. Ahmetli, "Chemical and plasma surface modification of lignocellulose coconut waste for the preparation of advanced biobased composite materials." *Carbohydrate polymers* 159 (2017): 48-57.

**M. Gürsoy** , T. Uçar, Z. Tosun, ve M. Karaman, "Initiation of 2-Hydroxyethyl Methacrylate Polymerization by Tert-Butyl Peroxide in a Planar PECVD System." *Plasma Processes and Polymers* 13, no. 4 (2016): 438-446.

**M. Gürsoy** ve M. Karaman "Hydrophobic coating of expanded perlite particles by plasma polymerization." *Chemical Engineering Journal* 284 (2016): 343-350. (Doktora Tezinden)

**M. Gürsoy** ve M.Karaman, "Effect of substrate temperature on initiated plasma enhanced chemical vapor deposition of PHEMA thin films." *physica status solidi (c)* 12, no. 7 (2015): 1006-1010.

