

**PLAZMA POLİMERİZASYONU TEKNİĞİ
İLE ELDE EDİLEN NANO BOYUTLARDA
POLIANİLİN İNCE FİMLERİN, ELEKTRONİK
VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Marefat FEIZI KHANGHAH

**Yüksek Lisans Tezi
Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı
Nanomalzeme Bilim Dalı
Prof. Dr. Önder ŞİMŞEK
2014
Her hakkı saklıdır**

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

PLAZMA POLİMERİZASYONU TEKNİĞİ İLE ELDE EDİLEN
NANO BOYUTLARDA *POLİANİLİN* İNCE FİMLERİN,
ELEKTRONİK VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Marefat FEIZI KHANGHAH

NANOBİLİM VE NANOMÜHENDİSLİK ANABİLİM DALI
Nanomalzeme Bilim Dalı

ERZURUM
2014

Her hakkı saklıdır




T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ





TEZ ONAY FORMU

PLAZMA POLİMERİZASYONU TEKNİĞİ İLE ELDE EDİLEN NANO
BOYUTLARDA *POLIANİLİN* İNCE FİLMLEİN, ELEKTRONİK VE OPTİK
ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Prof. Dr. Önder ŞİMŞEK danışmanlığında, Marefat FEIZI KHANGHAH tarafından hazırlanan bu çalışma 06.../11.../2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı – Nano Malzeme Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak oybirliği/oy çokluğu (.../...) ile kabul edilmiştir.


Başkan : Prof. Dr. Abdulhalik KARABULLUT İmza : 

Üye : Prof. Dr. Önder ŞİMŞEK İmza : 

Üye : Yrd. Doç. Dr. M. Tolga YURTKAN İmza : 

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu 11.../12/2014 tarih ve 49/1650... nolu kararı ile onaylanmıştır.



Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

PLAZMA POLİMERİZASYONU TEKNİĞİ İLE ELDE EDİLEN NANO BOYUTLARDA *POLİANİLİN* İNCE FİMLERİN, ELEKTRONİK ve OPTİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Marefat FEIZI KHANGHAH

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı
Nanomalzeme Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Önder ŞİMŞEK

Bu çalışmada, *Anilin* monomerinin RF plazma polimerizasyon yöntemiyle, cam alttaş üzerine polimerleştirilmesiyle elde edilen *Polianilin* ince film kaplamalarının optik ve elektronik özelliklerinin araştırılması amaçlanmıştır. Plazma polimerizasyon tekniği, geleneksel teknikler kullanılarak polimerleştirilemeyen malzemelerin polimerleştirilmesini ve ince film olarak üretilmesini mümkün kılan bir tekniktir. Bu teknikle elde edilen polimer ince filmler büyük alanda üretilebilmiş olup, kimyasal ve fiziksel karalılığa sahip olan yüksek kalitedeki filmlerdir. Biyoelektronik ve organik elektronik gibi yeni teknolojik alanlarının ortaya çıkışı, organik kaynaklardan elde edilen ince polimer filmlerin geliştirilmesine duyulan ilgide büyük bir artışa sebep olmuştur. Malzemelerin iletkenlik özelliğinin araştırıldığı çalışmalarda yaygın olarak kullanılan iletken polimerlerin en önemlilerinden birisi *Polianilin*'dir. Bu çalışmada, alttaş olarak kullanılan camlar, sırasıyla organik çözücü, sıcak distile su ve ultrasonik banyoda yıkayıp temizlendikten sonra, sistemin vakum odasına yerleştirilmiştir. Vakum odasının basıncı 100 *mTorr*'a düşürüldükten sonra *Anilin* monomer'i ortama gönderilmiştir. Vakum odasının basıncı, 500 *mTorr*'da sabitlenmiş ve RF kaynağının gücü 20 Watt olarak belirlenmiştir. Elde edilen ince filmlerin moleküler yapısı, amorf fazı, optik ve yüzey morfolojileri özellikleri sırasıyla FTIR, XRD, UV-VIS spektroskopileri ve SEM kullanılarak araştırılmıştır. Karakterizasyon sonucunda elde edilen ince filmlerin; yüksek derecede çapraz-bağlı, amorf ve yarıiletken özellik gösterdiği ortaya konulmuştur. Enerji aralığı dikkate alındığında, elde edilen ince filmlerin yarıiletken aygıtlar endüstrisinde geniş uygulama potansiyeline sahip olduğu düşünülmektedir.

2014, 59 sayfa

Anahtar Kelimeler: İletken Nanopolimerler, Plazma Polimerizasyonu, *Polianilin*, İnce film.

ABSTRACT

MS Thesis

INVESTIGATION OF ELECTRONIC AND OPTICAL PROPERTIES OF THE OBTAINED NANO SCALE *POLYANILINE* THIN FILMS BY PLASMA POLYMERIZATION TECHNIQUE

Marefat FEIZI KHANGHAH

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Nanoscience ve Nanoengineering
Department of Nanomaterials

Supervisor: Prof. Dr. Önder ŞİMŞEK

The aim of this study is the optical and electronic properties of *Polyaniline* thin film coatings were investigated that obtained of *Aniline* monomer polymerizing on glass substrate by the Plasma Polymerization technique. Plasma polymerization technique is a technique that makes it possible to produce as a thin film and polymerizing of materials that cannot be polymerized using conventional techniques. The obtained polymeric thin films are large area and the films quality is high with physical and chemical stability. The emergence of the new technological areas such as organic electronics and bioelectronic caused to increase the attention to develop the thin polymeric films that are obtained from organic source. *Polyaniline* is one of the most important conductive polymers that are used currently studies in investigating of conductivities of the materials. In this research the glass has used as the basic substrate. Before the locating of the glass in into chamber, at first was washed by organic solvent, Distilled Water and ultrasonic bath respectively. *Aniline* monomer has entranced into the vacuum by vent after the chamber pressure became 100 *mTorr*. Chamber pressure was set at 500 *mTorr* and RF power was fixed at 20 Watt. The chemical structure, optic properties, amorphus pahse and surface morphology of obtained thin films has investigated by FTIR, UV-VIS, XRD and SEM respectively. The ontained thin films indicated semi-conductive, cross-linked and amorphous properties as Results of charachterization. These materials are thought to be have potential applications in semiconductor devices when the Band Gap it is intended.

2014, 59 pages

Keywords: Conductive Nano Polymers, Plasma Polymerization, *Polyaniline*, Thin Film.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma konusunun belirlenmesi, yürütülmesi ve sonuçlanmasında bana yardımcı olup yol gösteren değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Önder ŞİMŞEK'e; Jüri üyeleri, Prof. Dr. Abdulhalik KARABULUT ve özellikle kıymetli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Mustafa Tolga YURTCAN'a; tezimi hazırlamamda benden yardımlarını esirgemeyen arkadaşım Sayın Arş. Gör. Özkan BAYRAM'a; Yüksek Lisans boyunca bana bilgilerini esirgemeyip Nanobilim ve Nanomühendislik öğretim üyelerine, tüm bölüm arkadaşlarıma ve sonunda aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Marefat FEIZI KHANGHAH

Ekim, 2014

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	8
2.1. Monomer.....	8
2.2. Polimer ve Polimerik Malzemeler.....	8
2.3. Polimerlerin Özellikleri	8
2.4. Polimerik Malzemelerin Sınıflandırılması.....	9
2.4.1. Zincir yapısına göre; homopolimer ve kopolimer	10
2.5. Polimerizasyon Mekanizması	11
2.6. İlekten Polimerler	13
2.6.1. İletken polimerlerin yapısı	14
2.6.2. İletken polimerlerin iletkenlik mekanizması.....	15
2.6.3. İletken polimerlerin kullanım alanları	18
2.6.4. İletken polimerler üzerine yapılan çalışmalar	19
2.6.5. İletken polimerlerin sentez yöntemleri	20
2.6.5.a. Kimyasal yöntem	20
2.6.5.b. Elektrokimyasal yöntem	21
2.6.5.c. Piroliz	21
2.6.5.d. Plazma Polimerizasyonu	22
2.7. Plazma polimerizasyonu mekanizması.....	25
2.8. Plazma Polimerizasyon Tekniğinin Üstünlükleri.....	28
3. MATERYAL ve YÖNTEM	30
3.1. <i>Anilin</i>	30
3.2. Plazma polimerizasyonu sistemi	32

3.3. <i>Polianilin</i> ince filmlerin karakterizasyonu	38
3.3.1. FTIR spektroskopisi	39
3.3.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile görüntüleme.....	40
3.3.3. XRD analizi.....	40
3.3.4. UV-visible analizi.....	41
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	43
4.1. FTIR spektroskopisi analizi	43
4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi	45
4.3. X-Işını Difraksiyonu (XRD)	47
4.4. UV-Visible Spektroskopi Analizi	49
5. SONUÇ	51
KAYNAKLAR.....	53
ÖZGEÇMİŞ	599

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

AlCl ₃	Alüminyum klorür
AsF ₅	Arsenik pentaflorür
B	Benzenoid Halkası
C	Karbon
CH ₂	Metilen
cm	Santimetre
Cu	Bakır
CuCl ₂	Bakır II Klorür
eV	elekton Volt
FeCl ₃	Demir (III) klorür
H	Hidrojen
IR	Kızılötesi
<i>k</i>	Boltzman Sabiti
K	Kelvin
K α	Katyonik Radyasyon
Li	Lityum
<i>m</i>	Elektron kütlesi
m	Metre
M	Monomer
M*	Aktif Monomer
mbar	milibar
<i>mmHg</i>	milimetre cıva
<i>mTorr</i>	militorr
N	Nitrojen (Azot)
NH ₂	Amin
°	Derece
O ₂	Oksijen Gazı
P	Basınç
pH	Asitlik derecesi

S	Siemens
T_e	Elektron sıcaklığı
T_g	Parçacık sıcaklığı
v	Elektron hızı
V	Volt
W	Watt
θ	Teta
Ω^{-1}	1/ohm
μm	mikrometre

Kısaltmalar

AC	Alternative Current: Alternatif Akım
CV	Cyclic Voltammetry: Dönüşümlü Voltametri
CVD	Chemical Vapor Deposition: Kimyasal Buhar Biriktirme
DC	Direct Current: Doğru Akım
DRAM	Dynamic Read Access Memory: Dinamik Rastgele Erişimli Bellek
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopi
K.İ.P.	Kendiliğinden İletken Polimerler
LED	Light Emitting Diode: Işık Yayan Diyot
MW	Microwave: Mikrodalga
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition: Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme
RF	Radyo frekansı
RFG	Radio Frequency Generetor: Radyo Frekans Güç Kaynağı
SEM	Scanning Electron Microscope: Taramalı Elektron Mikroskobu
UV-VIS	Ultra Violet-Visible: Ultra Viyole-Görünür
XRD	X-Ray Diffraction: X-Işını Difraksiyonu

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Homopolimer ve kopolimerlerin monomer dizileri.....	10
Şekil 2.2. Polimerizasyon aşamaları.....	11
Şekil 2.3. Polimerizasyon tepkimesi ile oluşan monomer molekülleri	12
Şekil 2.4. Kojuge bağlar	15
Şekil 2.5. Farklı büyüklükteki moleküllerin oluşumunda elektronların buldukları Antibağ ve bağ enerji düzeyleri.....	16
Şekil 2.6. İletken polimerlerde bant kuramı.....	17
Şekil 2.7. İletkenlik derecesine göre değişen bant enerjileri, (a) İletken, (b) Yarıiletken, (c) Yalıtkan.....	17
Şekil 2.8. Plazma oluşumunun 3 aşamalı şematığı	23
Şekil 2.9. Doğada bulunan madde halleri	23
Şekil 2.10. Plazma polimerizasyonunda monomerlerin birikmesi.....	26
Şekil 2.11. (a) Etilen monomerinin modeli (b) polimerinin modeli.....	27
Şekil 2.12. Plazma polimerizasyonu tekniği ile polimerize edilmiş etilen filminin hipotez edilen modeli.....	28
Şekil 3.1. Anilin'in kimyasal yapısı	32
Şekil 3.2. RF Güç kaynağı	34
Şekil 3.3. Eşleştirme ünitesi.....	34
Şekil 3.4. Plazma polimerizasyonu sistemi	35
Şekil 3.5. RF Plazma Polimerizasyonu sisteminin şematik gösterimi	36
Şekil 3.6. Plazma Polimerizasyonu reaktörünün giriş ve çıkışları.....	37
Şekil 3.7. Plazma Polimerizasyonu sonucu kaplanmış alttaş.....	38
Şekil 3.8. FTIR spektroskopisi cihazı.....	39
Şekil 3.9. Taramalı Elektron Mikroskobu	40
Şekil 3.10. X- ışını difraksiyonu cihazı	41
Şekil 3.11. UV-Visible spektroskopisi cihazı	42
Şekil 4.1. Sentezlenen Polianilin ince filminlerin FTIR spektrumu	44
Şekil 4.2. SEM ile alınan ince polimer filmlerin morfolojisi (1500x)	46
Şekil 4.3. SEM ile alınan ince polimer filmlerin morfolojisi (6000x)	46

Şekil 4.4. SEM ile alınan ince polimer filmlerin morfolojisi (12000x)	47
Şekil 4.5. X-Işını difraksiyonu (XRD) spektrumu	48
Şekil 4.6. (a) Elde edilen filmlerin dalgaboylarına göre soğurma değeri. (b) Enerjiye göre soğurma katsayısı. (c) Enerjiye göre soğurma katsayısının karesi	49

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Yaygın bazı monomerler ve polimerleri	13
Çizelge 4.1. Şekil. 4.1'den alınan FTIR spektrumunun bant (cm^{-1}) atamaları.....	45

1. GİRİŞ

Günümüzde herhangi bir malzemenin yüzeyini istenilen özelliklere sahip malzemelerle kaplamak oldukça popüler bir araştırma alanıdır. Örneğin, çeşitli maddelerin yüzeylerinin uygun malzemelerle kaplanması sonucunda hidrofilik, hidrofobik, pürüzlü, pürüzsüz, iletken, yalıtkan ve yarıiletken yüzeylerin elde edilmesi konusunda literatürde oldukça fazla araştırma mevcuttur (Güleç 2004; Yavuz 2007; Christopher *et al.* 2009; Özkan 2011; Keleşoğlu 2011; Bazaka *et al.* 2010; Abdulla and Abbo 2012; Abdolahi *et al.* 2012; Demircioğlu 2012). Özellikle anorganik malzemelerin yüzeylerinin organik malzemelerle kaplanması geniş bir uygulama alanına sahiptir. Hastaların enfeksiyon kapma riskini azaltmak amacıyla vücutlarına yerleştirilen antimikrobiyal aktivitesi yüksek maddelerle kaplanması buna verilebilecek iyi bir örnektir.

Organik moleküllerin yüzeye kaplanması yaygın uygulamalardan birisi, organik moleküllerin yüzeyde polimerizasyonudur. Polimerizasyon, işleyiş mekanizmaları açısından yoğunlaşma (kondensasyon) veya katılma polimerizasyonu şeklinde olabilir. Kondensasyon polimerleri benzer veya farklı yapıdaki monomerlerin reaksiyona girmesi sonucu, küçük moleküllerin oluşması ile elde edilir. Bu tür polimerlere kondensasyon polimerizasyonu (basamaklı polimerizasyon) denir. Bu yöntem çok aşamalı olduğu için ekonomik değildir. Katılma polimerizasyonunda ise monomerler aktif merkeze birer birer katılarak polimer zincirini büyütürler. Zincir reaksiyonları ile monomerler doğrudan doğruya polimer moleküllerine girerler. Bu yöntemin diğer bir adı da Zincir-Büyütme polimerizasyonudur (Dalley and Dalley 2005). Düşük reaktiviteye sahip olan ve ardından biyobozunur (geri dönüşümlü) olmayan bu iki yöntemle her organik molekülün polimerleştirilmesi mümkün değildir. Organik molekülleri polimerleştirmenin diğer bir yolu ise "Plazma Polimerizasyon" tekniğidir. Bu yöntem molekül yapısına bağlı olmaksızın her organik molekülün polimerleştirilmesini mümkün kılmaktadır (Biederman and Kylian 2011).

Plazma polimerizasyonu 1874 yılından beri bilinmektedir. Bununla birlikte bu yöntemle üretilen polimerler başlangıçta arzu edilmeyen yan ürünler olarak düşünüldüğünden,

1950'lere kadar bu tekniğe gereken ilgi gösterilmemiştir. Organik bileşiklerin veya organometalik bileşik olarak adlandırılan Hidrojen ve Karbon atomlarının bir metale bağlı olduğu bileşiklerin plazma ortamındaki polimerizasyonu, geleneksel polimerizasyon reaksiyonlarından son derece farklıdır. Geleneksel yöntemlerle polimerleşmelerin gerçekleşmesi için monomerlerin reaktif gruba sahip olması gereklidir. Buna karşın plazma polimerizasyonu tekniğinde monomerler için böyle bir gereklilik söz konusu değildir. Ayrıca bu yöntemle elde edilen polimer ince filmler, fiziksel özellikler bakımından geleneksel yöntemlerle elde edilenlerden daha üstündür (Gümüşderelioğlu vd 2003).

Plazma polimerizasyonu yönteminin diğer kaplama yöntemleriyle karşılaştırıldığında avantajlarının daha fazla olduğu açıkça görülmektedir. Bir yüzeyin (örneğin metalik yüzey), uygun bir polimerle, geleneksel yöntemler kullanılarak kaplanması için aşağıda belirtilen işlem sırası takip edilmektedir (Gümüşderelioğlu vd 2003);

- Yüze kaplanacak polimerin sentezi;
- Sentezlenen bu polimerin uygun çözücüde çözünmesiyle kaplama çözeltisinin hazırlanması;
- Kaplanacak yüzeyin temizlenmesi;
- Kaplama işleminin gerçekleştirilmesi;
- İşlem sonrası yüzeyin kurutulması ve kaplamada oluşacak gerilimlerin yok edilmesi için ısı işlem uygulanması (kürleşme işlemi).

Plazma polimerizasyonu yöntemi ile kaplamada ise tüm bu basamaklar yerine işlem tek basamakta gerçekleşmektedir. Bu nedenle bu yöntem, yüzeylerin plazma modifikasyonu ve polimer ince filmlerin üretimi için son zamanlarda tercih edilen ve oldukça yaygın bir şekilde kullanılan bir metot haline gelmiştir (Gümüşderelioğlu vd 2003; Jacob *et al.* 2008). Diğer tekniklerle karşılaştırıldığında, bu yöntemin üstünlükleri; çevre dostu, temiz ve tekrarlanabilir olması, çoğu organik bileşiğin polimerleştirilebilmesi, yüzey modifikasyonu ile yüzeylere hidrofilik, hidrofobik ve anti bakteriyallik gibi özelliklerin kazandırılması, çok ince (nano boyutlarda) homojen filmlerin elde edilebilmesi şeklinde

sıralanabilir (Flosch *et al.* 1992; Bae *et al.* 2001; Sajeev *et al.* 2006). Plazma Polimerizasyonu tekniği esasen, düşük sıcaklıkta termal dengede olmayan bir plazma içerisinde gerçekleşen ışımali bir CVD (Kimyasal Buhar Biriktirme) metodudur. Plazma polimerizasyonu ile üretilen polimerik filmler; fiziksel ve kimyasal olarak kararlı, çözünmeyen ve büyük alana sahip olan yüksek kalitedeki filmlerdir. Filmlerin özellikleri kaplama şartları değiştirilmek sureti ile kontrol edilebilmektedir. Bu filmler; elektronik, bilgisayar çipleri ve entegre devreleri, fotonik, otomobil motor aksamları, tıbbi implant ve protezler, biyomedikal alanları da içeren birçok alanda, fonksiyonel ince filmler ve koruyucu kaplamalar olarak kullanılmaktadır (Ozansoy 2007). Çizilmelerini engellemek amacıyla gözlük camlarının ve diğer optik malzemelerin kaplanması ve etkinliklerini artırmak amacıyla pencerelerin kaplamansı da bu yöntemin diğer uygulama alanları arasındadır (Gümüşderelioğlu vd 2003).

Katı, sıvı ve gaz halleri maddenin bilinen üç halidir. Plazma ise maddenin dördüncü hali olarak kabul edilmektedir (Akman 1993; Friedrich 2011; Arora *et al.* 2014). “Plazma” terimi ilk kez Çek tıp bilimci Johannes Purkinje tarafından kanın, çeşitli kan hücrelerinden ayrılmasıyla geriye kalan saydam sıvıyı tanımlamak için kullanılmıştır (1787-1869). Daha sonra Amerikalı fiziko-kimyacı Irving Langmuir, 1929 yılında kan plazmasının kırmızı ve beyaz kan hücrelerini taşımasını, elektrikleştirilmiş akışkanın elektronları ve iyonları taşımasına benzetmiş ve iyonlaşmış gazı tanımlamak amacıyla aynı terimi kullanmıştır. Ancak plazma hakkındaki deneysel çalışmalar, ilk olarak 1808 yılında Humpry Davy tarafından kararlı hal DC ark deşarjın incelenmesi ve daha sonra 1830’lu yıllarda, Michael Faraday ve ekibi tarafından yüksek DC voltajlarda elektriksel gaz deşarj tüpünün geliştirilmesi ile gerçekleştirilmiştir. Gazlarda elektriksel deşarj daha sonra William Crookes tarafından incelenmiş ve Crookes 1879 yılında iyonlaşmış bir gazın “maddenin 4. hali” olduğunu ifade etmiştir (İbrahimoglu 2014). Plazma; iyonlar, elektronlar, serbest radikaller, fotonlar, uyarılmış ve uyarılmamış haldeki nötr atomlar ve moleküllerden oluşmaktadır (Friedrich 2011).

Katı bir maddenin sıcaklığının artırılması ile sıvı hale geçtiği, sıcaklık artırılmaya devam edildiği takdirde sıvı halden gaz haline geçtiği bilinen bir gerçektir. Sıcaklık artırılmaya

devam edilirse, yeterli enerjiye sahip olan bazı gaz molekülleri uyarılarak atomlarına ayrıştırılabilmektedir. Eğer sıcaklık daha fazla arttırılacak olursa, gaz atomları veya molekülleri iyonize olmakta ve maddenin dördüncü hali olan "plazma" hali oluşmaktadır. Sonuçta plazma; toplamda nötr olup, içerisinde yüklü parçacıklar barındıran bir yapıya sahiptir. Plazma içerisindeki her bir yüklü parçacık Coulomb kuvvetleri vasıtasıyla birbirleriyle etkileşerek kolektif bir davranış gösterirler (Güleç 2004). Plazmada; iyonizasyon, uyarılma, ayrışma, iyonların birleşmesi, yük transferi, atomların bağlanması gibi çeşitli olaylar meydana gelmektedir. Ayrıca bu olayların yanı sıra, uyarılmış atomlar ve moleküller temel enerji seviyelerine dönerlerken değişik dalgalarda fotonlar yayınlamaları. Plazmadan çoğunlukla dalgalarda elektromagnetik spektrumun görünür bölgesine düşen fotonlar yayınlamakla beraber, dalgalarda morötesi (Ultraviolet) ve kızılötesine (Infrared) düşen fotonlar da yayınlamaktadır. (İbrahimoglu 2014).

Plazma, sıcaklığa bağlı olarak “Yüksek sıcaklık plazması” ve “Düşük sıcaklık plazması” şeklinde sınıflandırılmaktadır (Şir 2009):

- Yüksek sıcaklık plazmasında ortam sıcaklığı 10^6 K'den fazladır. Güneş sisteminde meydana gelen nükleer patlamalar ve kontrollü füzyon reaksiyonları, yüksek sıcaklık plazmasına örnek olarak verilebilir.
- Düşük sıcaklık plazmasında ortam sıcaklığı 10^6 K'den daha düşüktür. Düşük sıcaklık plazması da sıcaklığa bağlı olarak “Sıcak plazma” ve “Soğuk plazma” şeklinde iki gruba ayrılmaktadır.

a) Sıcak plazmada ortam sıcaklığı 1000 K'den daha fazladır. Floresan lamba ışınması, elektrik arkı ve diğer yüksek güç boşalımları sıcak plazmaya örnek olarak verilebilir.

b) Soğuk plazmada ortam sıcaklığı 1000 K'den daha düşüktür. Düşük basınçta gerçekleşen yük boşalım plazmaları, soğuk plazmaya örnek olarak verilebilir.

Plazma ortamına konulan bir materyal yüzeyinde, koşullara bağlı olarak kopmalar (etching) olabileceği gibi birikme (deposition) de meydana gelebilir. Plazma koşullarının ayarlanmasıyla bu iki prosesin birinin etkin olması söz konusudur. Bu proseslerden

birikme işleminde, çeşitli alttaşlar üzerinde çok ince filmler elde edilmesi mümkündür (Flosch *et al.* 1992). Plazma ortamında organik moleküllerin mevcudiyeti durumunda, moleküldeki molekül içi bağların (kovalent bağlar) homolitik (Homolytic) parçalanması sonucu radikaller oluşur. Radikaller, eşleşmemiş elektronlara sahip atom veya moleküllere verilen genel addır. Radikaller eşleşmemiş elektronlarını eşleştirme eğiliminde oldukları için kimyasal olarak aktiftirler ve bir zincir reaksiyona sebep olabilirler. Zincir reaksiyonun bir sonucu olarak polimer oluşumu gözlenebilir. Günümüzde kullandığımız birçok plastik çeşidi bu şekilde elde edilmektedir. Plazma ortamına organik moleküllerin gönderilmesi durumunda, bu moleküllerin polimerleşmesi ve bir altlık yüzeyinde (substrate) ince film oluşturması söz konusudur. Bu teknik “Plazma Polimerizasyonu” olarak adlandırılmaktadır (Friedrich 2011).

Polimerleşme hem plazma içinde, hem de alttaş ile plazma arayüzeyinde gerçekleşmektedir. Yasuda (1985) tarafından Polimerizasyonun mekanizmasını açıklamak amacıyla bir model önerilmiştir (Yavuz 2007). Bu model birçok radikallik basamakları içermektedir. Genellikle, polimer zincirlerinin ortasında veya sonunda radikal noktaların oluşmasıyla polimerleşmenin olduğu düşünülmektedir. Bu radikaller, polimer zincirinden H ayrılması ve C-C bağının kopmasıyla oluşabilmektedir. Genellikle plazma polimerleşmesi yöntemiyle elde edilen ince polimer filmlerin kalınlığı 100 nm veya daha fazla olabilmektedir (Yavuz 2007).

Polimer, tekrarlanan birimlerden meydana gelen, basamaklı veya zincir reaksiyonuyla elde edilen, doğrusal ve/veya dallanmış uzun zincirlerdir. Tekrar eden birimler tek bir tür olabileceği gibi iki veya daha fazla farklı türde de olabilir (homopolimer ve kopolimer). Polimerlerden elde edilen ürünlere verilebilecek en iyi örnek çevremizde yaygın olarak bulunan plastiklerdir. İhtiyaca göre, iki veya daha fazla polimerin karıştırılması ve belirli monomerlerin seçilmesiyle, kristal, yarı-kristal, amorf ve iletken özelliklerde çeşitli polimerler üretilebilir (Beşergil 2014).

Oldukça geniş kullanım alanına sahip olan iletken polimerler, son zamanlarda birçok araştırmacının ilgisini çekmektedir (Arshak *et al.* 2009; Lakshmi *et al.* 2009; Aydın 2012;

Onoda 2014). İletken Polimerlerin sentezlenmesi Kimyasal Polimerizasyon, Elektrokimyasal Polimerizasyon ve Plazma Polimerizasyon gibi çeşitli teknikler kullanılarak gerçekleştirilebilmektedir (Javadi *et al.* 1989; Wang *et al.* 1995; Monika *et al.* 2010). Kimyasal Polimerizasyon tekniğinde polimerler toz halinde hazırlanmaktadır. Fakat bu polimerlerin birçoğu genel organik çözücülerde çözünmezler. Bu durum onların işlenebilme süreçlerini zorlaştırmaktadır. Kimyasal polimerizasyon tekniği ile polimerleştirilemeyen organik bileşenlerin polimerleşmesine imkân sağlaması, iletken polimerler üretimi alanında plazma polimerizasyon tekniğini yaygın olarak kullanılan bir teknik haline getirmiştir (Shi 1996; Lakshmi *et al.* 2009). Bu teknik, yüzeyler üzerine ince ve kaliteli kaplamalar yapmak için kullanılan oldukça kullanışlı bir tekniktir. Aynı zamanda, bir yüzey üzerinde ince film haline getirilecek olan maddenin (monomerin) kimyasal özelliklerini koruyarak, alttaş yüzeyi üzerine kaplanmasını mümkün kılmaktadır. Dolayısıyla monomer maddenin sahip olduğu kimyasal özelliklerin, oluşturulacak olan ince kaplamalarda da gözlenmesi kuvvetle muhtemeldir. Genellikle bu yöntemle elde edilen kaplamalar yüksek derecede çapraz bağlı (Cross-linked) polimerler olup, kararlı fiziksel ve kimyasal özellikler göstermektedirler (Dusek *et al.* 2014; Islam *et al.* 2014).

Biyoelektronik ve organik elektronik başta olmak üzere elektroniğin uygulama alanlarında yeni teknolojik alanlarının ortaya çıkışı, organik kaynaklardan elde edilen ince polimerik filmlerin üretilip geliştirilmesine duyulan ilgide büyük bir artışa sebep olmuştur. Bu nedenle son zamanlarda organik ince filmlerin büyütülmesi ve araştırılması konusunda birçok çalışma yapılmaktadır (Yavuz 2007; Bae *et al.* 2008; Srinivas *et al.* 2012; Abdulla and Abbo 2012; Garcia and Wertheimer 2013; Manaa *et al.* 2014). Organik ince filmler, esnek ve geniş ekranlı elektronik göstergeler, transistörler ve fotovoltailer gibi birçok alette yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

Materyallerin iletkenlik özelliğinin araştırıldığı çalışmalarda, *Polianilin*'nin en önemli iletken polimerlerden biri olduğu ortaya konulmaktadır (Tamirisa *et al.* 2004; Lakshmi *et al.* 2009; Supri and Young 2010; Khasim *et al.* 2011; Abdolahi *et al.* 2012; Srinivas *et al.* 2012; Sharma *et al.* 2014). 1979 yılında *Polifenilen* ve *Polipirol* gibi iletken polimerlerin

sentezlenmesi ile *Benzen* ve *Anilin* gibi monomerlerin polimerleştirilmesine de başlanmıştır (Özaslan 2004). Üstün elektronik ve optik özelliklere sahip olması nedeniyle, *Polianilin* çeşitli uygulamalarda bulk ve ince film olarak kullanılmıştır (Abdulla and Abbo 2012). Polimer filmlerin kompozisyonu, morfolojisi ve fiziksel özellikleri, plazma polimerizasyonu parametreleri olarak adlandırılan, basınç, RF (Radyo Frekans) gücü ve depozisyon zamanı gibi parametrelere bağlı olarak farklılık göstermektedir (Tamirisa *et al.* 2004; Lakshmi *et al.* 2009).

Bu tezde, *Anilin* organik bileşeninden cam alttaşlar üzerinde, plazma polimerizasyonu tekniği kullanılarak, polimerik ince filmler elde edilmiştir. FTIR Spektroskopisi tekniği kullanılarak üretilen ince filmlerin moleküler yapısı, SEM kullanılmak suretiyle yüzey morfolojileri, XRD kullanılarak filmlerin yapıları ve UV-Visible kullanılarak elektronik ve optik özellikleri araştırılmıştır. Elde edilen karakterizasyon sonuçları, düşük maliyetli ve çevre dostu olan organik *Polianilin* ince filmlerin optik, elektronik ve biyomedikal endüstrisi gibi gelişmekte olan birçok teknoloji alanında kullanılma potansiyeline sahip olduğunu ortaya koymaktadır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Monomer

Polimeri oluşturan her bir küçük molekül ise monomer olarak adlandırılmaktadır. Yani monomerler polimerlerin yapıtaşlarını oluşturmaktadırlar. Monomerler bir polimer oluşturmak üzere kendi cinsinden moleküllerle veya benzer türde bir molekülle bağlanarak, moleküler birim oluştururlar (San 2012).

2.2. Polimer ve Polimerik Malzemeler

Polimer, tekrarlanan yapısal kümelerin oluşturduğu yüksek molekül ağırlıklı bileşikler olarak tanımlanmaktadır. Polimer; "poli+meros" (çok+parçalı) kelimelerinin birleşmesiyle oluşan yunanca kökenli bir kelimedir. Diğer bir deyişle, polimer, çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirine bağlanarak oluşturduğu iri moleküldür. Polimerler sonuçta birçok küçük molekülün biraraya gelmesiyle oluştuğundan, bunlara makromolekül de denilmektedir. Polimerlerin moleküler kütleleri de birkaç binden, birkaç milyona kadar değişebilmektedir.

İsteğe ve ihtiyaca bağlı olarak, iki veya daha fazla polimerin karıştırılmasıyla kristal, yarı-kristal ve amorf yapıda çeşitli polimerler üretilebilmektedir. Üretilen polimerler, *Poliester*, *Poliamid*, *Stirenik* v.s. olarak adlandırılan moleküler yapılarda olabilirler. Üretim aşamalarında kazandırılan tüm fiziksel veya yapısal özellikler polimerin işlenebilirlik ve mekanik özelliklerini belirleyen en önemli etkenlerdir (Beşergil 2014).

2.3. Polimerlerin Özellikleri

Polimerlerin, kullanım açısından, metaller ve ağaç malzemeler gibi diğer malzemelere kıyasla, sahip oldukları dezavantajları aşağıdaki gibi özetlenebilir (Kuyulu 2001);

- Dayanıklılıkları (strength) ve bükülmezlikleri (stiffness) daha düşüktür.
- Kullanımlarında, genellikle sıcaklık sınırlaması (sıcak veya soğuk) vardır.
- Uygulanan mekanik testler, örneğin germe-uzama, bunların sürünür (creep), yani özelliklerinin zamana-bağımlı olduğunu ve eriyik halde iken Newtonyen olmayan (non-Newtonian) akışkanlar olduğunu göstermiştir. Bu durum en dikkati çekici mekanik özellikleridir.

Yukarıda sıralanan zaafllara karşılık, polimerlerin sahip oldukları bazı üstünlükler nedeniyle kullanım alanları her geçen gün artmaktadır. Bu üstünlükler şu şekilde sıralanabilir (Kuyulu 2001);

- İster plastik, ister elastomer olsun polimerler kolaylıkla kalıplanabilir. Bu yüzden karmaşık şekilli malzemeler bile, ek bir işlem gerektirmeden, fabrikasyon olarak kolayca üretilirler.
- Yoğunlukları düşüktür. Buna bağlı olarak hafif malzemeler üretilir.
- Kimyasal etki ve korozyona karşı dirençlidir.
- Genellikle polimerler ısıya karşı ve bazı polimerler elektriğe karşı yalıtıcıdır.
- Kendilerinde doğal olarak bulunan esneklik, birçok uygulamada yararlıdır. Bu durum özellikle kauçuklar için daha da doğrudur.
- Polimerlerin dayanıklılık değerleri her ne kadar düşük olsa da, birim ağırlık veya hacim başına genelde uygun olmaktadır. Polimerler, bu yüzden uzay ve havacılık sanayilerinde bile kullanım imkânı bulabilmektedir.
- Kauçukların (lastiklerin) kendilerine has özelliği olan elâstiklik ve sönümlenme (damping) kabiliyeti sayesinde, yaylanma ve enerji depolama gerektiren uygulamalarda da kullanılabilirler.

2.4. Polimerik Malzemelerin Sınıflandırılması

Polimerlerin kimyasal yapılarına, kaynaklarına, fiziksel özelliklerine ve molekül yapılarına göre genel sınıflandırılması yapılabilir. Mevcut polimerlerden bir kısmı bu sınıflandırmanın dışına düşebilir. Bu sınıflandırma aşağıda verilmiştir (San 2012)

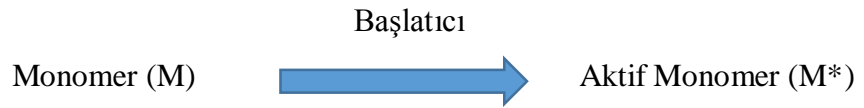
2.5. Polimerizasyon Mekanizması

Monomer birimlerinden başlayarak polimer moleküllerinin elde edilmesine kadar olan reaksiyonlara “polimerizasyon reaksiyonları” denir. Polimerizasyon oluşumu üç kısımdan meydana gelmektedir. Bu üç kısım şematik olarak Şekil 2.2’de gösterilmektedir (San 2012; Demircioğlu 2012).

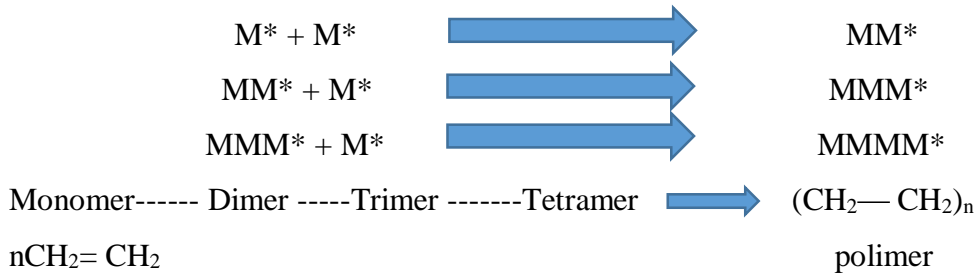


Şekil 2.2. Polimerizasyon aşamaları

Başlama: Başlatıcılar monomerin kimyasal yapısını etkilerler. Monomer içinde bulunan atomlar, başka atomlarla bağ kuracak hale gelirken, monomerler uygun kimyasallarla polimerleşebilecek hale getirilir (San 2012; Demircioğlu 2012).



Çoğalma: Oluşan aktif monomer, başka monomerlerle birleşerek, iki ve daha fazla monomer zinciri oluşturacak şekilde birleşirler.



Sonlanma: Monomer zincirinde bulunan aktif uçlar pasifleşir, yapı daha kararlı hale gelerek polimerleşme sonuçlanır.

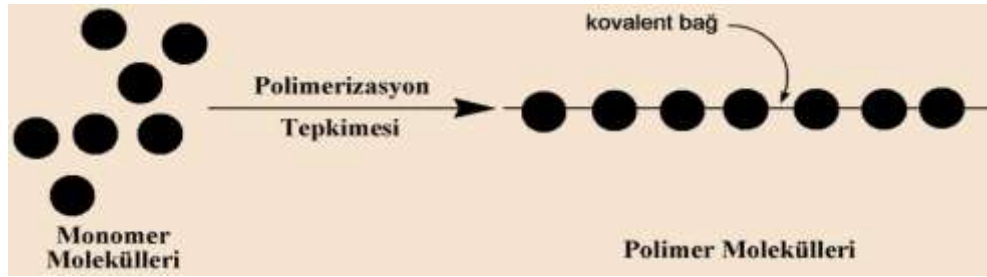


Farklı kimyasal tepkimelerden yararlanılarak farklı polimerler elde edilmektedir. Bu tepkimeler, genel işleyiş mekanizmaları açısından;

- Katılma polimerizasyonu
- Kondensasyon polimerizasyonu (basamaklı)

olmak üzere temel iki polimerizasyon yöntemi altında toplanır (San 2012; Demircioğlu 2012)

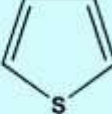

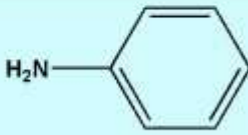
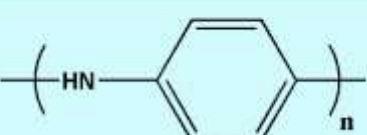
Monomer molekülleri Şekil 2.3.'te basitçe gösterildiği gibi polimerizasyon tepkimeleri üzerinden polimer molekülüne dönüşürler. Bir polimer molekülünde yüzlerce, binlerce monomer bulunabilir. Şekil 2.3.'te görüldüğü gibi monomerler arası bağ, kovalent bağdan oluşmaktadır. İki ametal atomu arasında bağ elektronlarının ortaklaşa kullanılması ile oluşan kimyasal bağa kovalent bağı adı verilmektedir.



Şekil 2.3. Polimerizasyon tepkimesi ile oluşan monomer molekülleri

Uygun monomerler kullanılmak suretiyle, ihtiyaçlar doğrultusunda istenen özelliklere sahip birçok polimerlerin, yukarıda bahsedilen geleneksel yöntemlerle üretilmesi mümkündür. Bazı yaygın monomerler ve onlardan elde edilen polimerlerin kimyasal yapıları Çizelge 2.1'de verilmektedir.

Çizelge 2.1. Yaygın bazı monomerler ve polimerleri (Selçuk 2010)

MONOMER	POLİMER
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ <p>Etilen</p>	$\left(\text{CH}_2-\text{CH}_2 \right)_n$ <p>Polietilen</p>
$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ <p>Asetilen</p>	$\left(\text{HC}=\text{CH} \right)_n$ <p>Poliasetilen</p>
 <p>Tiyofen</p>	 <p>Politiyofen</p>
 <p>Anilin</p>	 <p>Polianilin</p>

2.6. İletken Polimerler

Polimerler metallerle kıyaslandığında, genellikle metallerden daha hafif ve ucuz olduğu, kolay şekil alabildiği ve iletken olmadıkları göze çarpmaktadır. Metallerin ise zor işlenebilen, ağır, pahalı olmalarının yanı sıra, iyi iletken maddeler olduğu bilinmektedir. Metaller ile polimerlerin üstün özellikleri bir araya getirilerek, iletkenlik özelliği taşıyan polimerlerin elde edilmesi mümkün olmuştur. Bu amaçla hazırlanan polimerler, iletken polimerler olarak isimlendirilmiştir (Coşkun 2009).

“İletken polimerler” terimi elektriği dağıtabilen veya iletken özel polimerler olarak geniş anlamıyla tanımlanmıştır. Fakat bu terim, gerçekte tamamıyla farklı iki tür polimeri

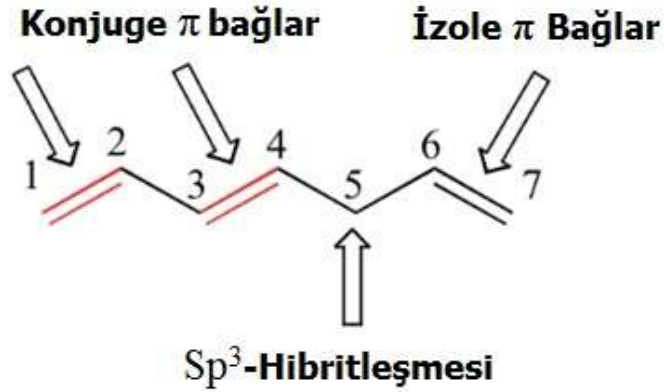
içermektedir. Birinci tür polimerler, karbon siyahı, metal tabakaları ve metal fiberleri gibi iletken maddeleri ile katkılanmış polimerleri içermekte ve bunlar ticari olarak kullanılan polimerlerin çoğunu oluşturmaktadırlar. İkinci tür polimerler ise Kendiliğinden İletken Polimerler (K.İ.P) olup, kimyasal yapıları nedeniyle kendi moleküler zincirleri boyunca elektriği dağıtabilen veya iletebilen polimerlerdir (Kalaycı 2008).

İletken polimerler konusundaki çalışmalar 1950'lerde başlamıştır. İletkenlikleri oda sıcaklığında 10^{-5} S/cm (Siemens (S)= Ω^{-1}) olan yarıiletken polimerler, 1950 ile 1960 yılları arasında üretilmiştir. Günümüzdeki anlayışa uygun iletken polimerler, 1970'lerin sonunda ortaya çıkmaya başlamıştır. Shirakawa yöntemiyle üretilen *poliasetilen*'in, yükseltgen ile katkılanması (dop edilmesi) sonucunda, iletkenliğinin 10^8 kat arttırıldığı görülmüştür (Akbulut 1999).

İletkenlik konusunda en önemli adım, 1979'da Diaz tarafından *Pirol*'ün elektrokimyasal yöntemle yükseltgenmesi sonucu *polipirol*'ün sentezlenmesiyle atılmıştır. *Polipirol* anot üzerinde üretilip daha sonra güçlü bir film olarak yüzeyden çıkarıldığında, iletkenliği 100 S/cm'ye ulaşabilmiştir. Benzer şekilde, elektro-yükseltgenme yöntemiyle, iletken *politiyofen* anot üzerinde üretilenmiştir (Muhammet 2008).

2.6.1. İletken polimerlerin yapısı

Polimerlerin elektronik iletkenlik gösterebilmesi için, polimer örgüsünde, elektronların zincir boyunca taşınmasını sağlayan uygun yerlerin bulunması gerekir. Bu koşulu ana zincirinde konjuge çift bağlara sahip olan polimerler sağlar. İletken polimerleri, diğer polimerlerden ayıran temel özellik, sırayla değişen tek ve çift bağlardan oluşan bir zincir yapısına sahip olmalarıdır. Bu şekilde sırayla değişen bağ yapısına "Konjugasyon" denir. Bu nedenle iletken polimerlere konjuge polimerler de denilmektedir. Konjuge bağlar Şekil 2.4.'te gösterilmektedir.

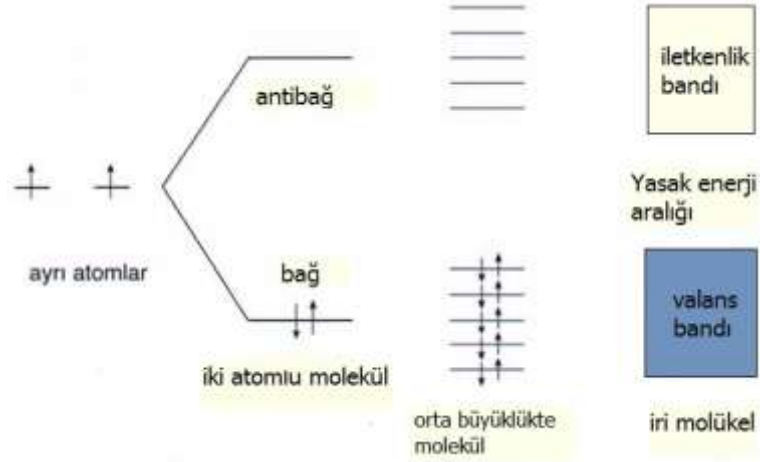


Şekil 2.4. Konjuge bağlar

Konjuge bağlar sayesinde elektronların zincir boyunca taşınması sağlanmaktadır. Sadece konjugasyon ile yüksek derecede iletkenlik elde etmek mümkün değildir. İletkenliğin artırılması için, polimer örgüsüne dışarıdan elektron verilerek elektron yoğunluğu artırılır veya örgüden elektron alınarak polimer yapısında pozitif (+) yüklü boşluklar oluşturulur. Bu işleme katkılama (doping) denilmektedir. Oluşan pozitif (+) yüklü boşluklara başka bir yerden geçen elektronlar, geldiği yerde de pozitif yüklü boşluklar oluşturmakta ve bu işlemin polimer zinciri boyunca devam etmesiyle elektriksel iletkenlik sağlanmaktadır (Saçak 2002; Aydın 2012).

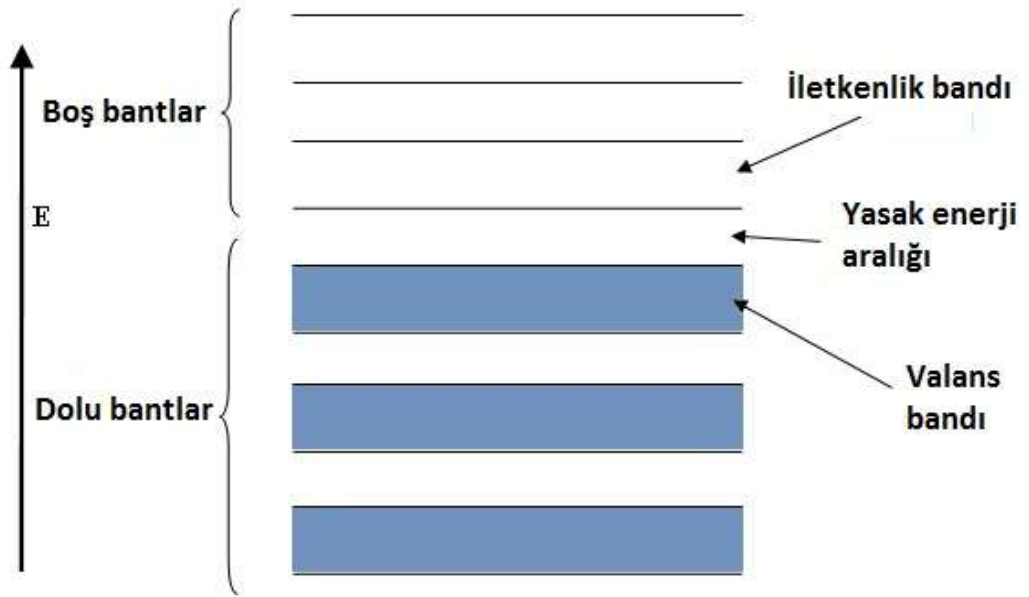
2.6.2. İletken polimerlerin iletkenlik mekanizması

İletken polimerlerin iletkenlik mekanizmasını açıklamak için bant kuramından yararlanılmaktadır. Bağ oluşumu sırasında atom orbitallerinin örtüşmesi ile iki yeni enerji düzeyi oluşmaktadır. Bunlar, Şekil 2.5'te görüldüğü gibi bağ enerji düzeyi ve anti bağ enerji düzeyleridir.



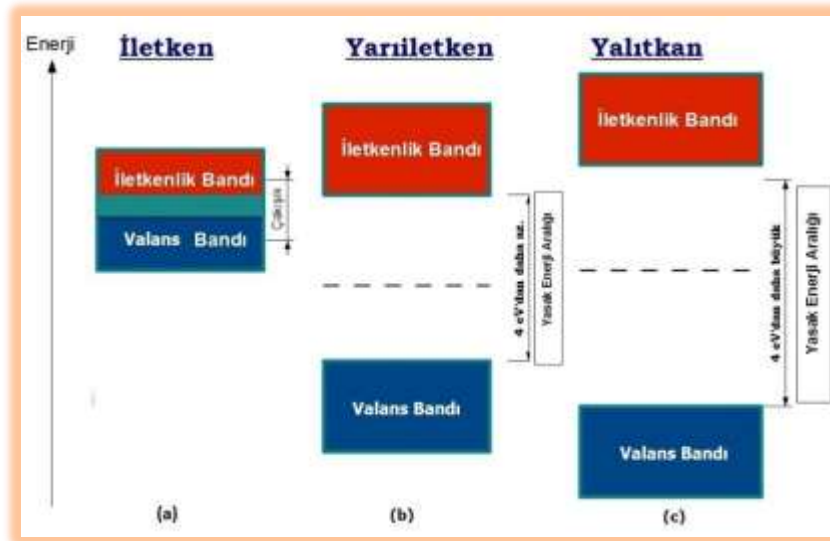
Şekil 2.5. Farklı büyüklükteki moleküllerin oluşumunda elektronların buldukları Antibağ ve bağ enerji düzeyleri (Saçak 2004)

Molekül büyüdükçe bağ ve anti bağ orbitallerinin sayısı artar ve enerji düzeyleri arasındaki fark azalır. Bir noktada birbirinden net ayrılmış enerji düzeyleri yerine, sürekli görünümdeki enerji bantları oluşur. Bu bantlar valans ve iletkenlik bantlarıdır. Atomların en dış yörüngesinde dolaşan elektronların sahip olduğu enerji değerlerinden oluşan banda valans veya değerlik bandı adı verilir. İletkenlik bandı ise valans bandından kopan ve akım taşıyabilecek durumda olan elektronların bulunduğu banttır. Maddeler, elektronlarının bu banda geçmesiyle iletken hale gelirler. Şekil 2.6'da gösterildiği gibi valans bandındaki elektronlar ısı, ışık yada katkılama etkisiyle iletkenlik bandına çıkabilmektedirler (Saçak 2002; Uzun 2006).



Şekil 2.6. İletken polimerlerde bant kuramı (Saçak 2002)

Valans (değerlik bandı) ve iletkenlik bandı arasındaki boşluğa, yasak enerji aralığı ve bu aralığın geçilmesi için gerekli enerjiye de yasak aralık enerjisi adı verilir. Şekil 2.7’de görüldüğü gibi yasak enerji aralığı enerjisinin büyüklüğüne göre, maddeler elektriksel iletkenlikleri açısından yalıtkan, yarıiletken ve iletken şeklinde gruplandırılmaktadırlar (Saçak 2002).



Şekil 2.7. İletkenlik derecesine göre değişen bant enerjileri, (a) İletken, (b) Yarıiletken, (c) Yalıtkan (Saçak 2002)

Polianilin, *Poliasetilen* ve *polipirol* gibi konjuge polimerlerin optik soğurma çalışmaları sonucunda, bu polimerlerin valans bandını iletkenlik bandından ayıran yasak enerji aralığının, yarıiletkenlerde olduğu gibi 1,4 ile 4 eV arasında olduğu tespit edilmiştir (Can 2010).

2.6.3. İletken polimerlerin kullanım alanları

1980'li yıllarda iletken polimerlerin kararlılığı ve işlenmesi konusunda kaydedilen ilerlemelerden dolayı, akademik çevreler ve ticari firmaların bu konuya olan ilgileri artmıştır. İletken polimerlerden *Polianilin* ve *Polipirol* organik metal olarak adlandırılmakta ve polimerler içerisinde iletkenlikleri açısından, önemli bir yer teşkil etmektedirler. Toz, süspansiyon, film veya levhalar halinde ticari üretimi yapılan *Polianilin*, *Polipirol*, *Politiyofen*, *Polifuran* ve *Polikarbazol* (*N-vinil karbazol*) gibi polimerlerin iletken olduğu bilinmektedir (Saçak 2002). İletken polimerler çeşitli elektrokimyasal özelliklerinden dolayı çok değişik alanlarda kullanılabilirler. Özellikle, sensörler, yeniden şarj edilebilen piller, fotokimyasal hücreler, elektrokromik aletler ve iyon seçici elektrotların yapımında kullanım potansiyeline sahip olduğu bilinmektedir (Şenkul 2010).

Polianilin ve *Polipirol* kaplı karbon tozları, ana bileşeni *Polipirol* olan lifler, ticari ürünlere örnek olarak verilebilir. Yarıiletken çipler, entegre devreler, hafif pil bileşenleri, düz televizyon ekranı, güneş ışığı paneli, antistatik kaplamalar ve elektronik aletler (diyot, transistör) iletken polimerlerin diğer kullanım alanlarıdır (Saçak 2002).

İletken polimerlerin en önemli uygulama alanlarından biri yeniden şarj edilebilen pillerdir. Yeniden şarj edilebilen pillerde katot, anot veya aynı pilde hem anot hem de katot elektrot malzemesi olarak iletken polimerler kullanılabilir. Metallerin anot, yükseltgenmiş polimerlerin ise katot elektrot malzemesi olarak kullanıldığı piller en çok tercih edilenlerdir. Bu tür pillerde, iletken polimer olarak kullanılan *poliasetilen*'in iletkenliği yüksek olmasına rağmen, hava ortamında bozunması ve termal kararlılığının

az olması nedeniyle bunun yerine daha kararlı olan *Polianilin*, *Polipirol* ve *Politiyofen* tercih edilmektedir (Uzun 2006).

Metallerin elektrot malzemesi olarak kullanıldığı yeniden şarj edilebilen piller (kurşun-asitli akü), iletken polimerlerin elektrot malzemesi olarak kullanıldığı pillere göre daha ağır olup, daha düşük enerji yoğunluğuna sahiptir. Bu nedenle iletken polimerlerin kullanıldığı pillerin tercih edilme sebeplerindedir. Ancak bu pillerde polimerlerin aşırı yükseltgenme ile bozunması istenmeyen bir durumdur (Uzun 2006).

İletken polimerlerin bir diğer kullanım alanı ise çiplerdir. Bu çipler, marketlerde elektronik fiyat etiketi ve çamaşır makinelerinde kıyafetlerin tanınmasını sağlayan elektronik markalar olarak kullanılmaktadır. Kullanılan bu çipler; karmaşık işlemler, yüksek sıcaklık, vakumlu ortamlar ve pahalı işlemler gerektirmeden üretilmektedirler (Özaslan 2004). İletken polimerler bu kullanım alanlarının dışında antistatik maddeler, piezoelektrik malzemeler, hafıza elemanları, kimyasal sensörler (pH, O₂, alkole duyarlı), ve elektrokatalizörlerin üretiminde, aynı zamanda fotovoltaik devrelerde ve kontrollü ilaç salınması gibi değişik alanlarda da kullanılmaktadır (Can 1997; Özaslan 2004).

2.6.4. İletken polimerler üzerine yapılan çalışmalar

İletken polimerler üzerine çeşitli alanlarda yapılan çalışmalar devam etmektedir. Bu polimerler gaz sensörü (Martin *et al.* 1993; Kincal *et al.* 1998; Kemp *et al.* 1999), pH sensörü (Talaie 1997) ve biyosensörlerin (Vidal *et al.* 1999) yapımında kullanılmıştır.

İletken polimerlerden elektronik devrelerde; p-n eklemleri, transistör ve bilgi depolamak için hafıza elemanı (DRAM) (Özaslan 2004), ışık yayan diyotlar (LED) (Liu *et al.* 1997), mikroişlemciler ve Schottky diyodu (Bantikassegn and Ingnas 1997; Bozkurt *et al.* 1997; Nguyen and Potje-Kamloth 1999) üretiminde yararlanılmıştır.

İletken polimerlerin elektrik devrelerinde ise kullanımı; yeniden şarj edilebilen piller (Macdiarmid *et al.* 1987; Naoi *et al.* 1987; Genies *et al.* 1989), fotokorozyon önleyici

malzemeler, amperometrik tayinedici malzemeler, elektrokataliz yapımı, televizyonlarda ekran malzemesi (Özaslan 2004), iletken teller (Jerome *et al.* 1999) ve antielektrostatik kaplamalar (Özaslan 2004) olarak sıralanabilir.

2.6.5. İletken polimerlerin sentez yöntemleri

İletken polimerleri sentezlemek amacıyla dört yöntem kullanılmaktadır. Bunlar; kimyasal polimerizasyon, elektrokimyasal polimerizasyon, piroliz polimerizasyon ile plazma polimerizasyon teknikleridir (Aydın 2012).

İletken polimerlerin sentezinde, başlangıçta kullanılan monomerler, sonuçta oluşan polimerin yapısında korunabilen, tipik aromatik veya çoklu konjuge bağ yapısına sahiptirler. Örneğin, *Asetilen*'in polimerizasyonu sonucu, konjuge *Etilen* birimleri içeren *Polietilen* oluşmaktadır. *Benzen*'in polimerizasyonunda ise birbirine kovalent bağlı aromatik zincirli *Polifenilen* (p-fenilen) oluşmaktadır (Aydın 2012).

2.6.5.a. Kimyasal yöntem

Kimyasal yöntemde, uygun bir çözücüde çözülen monomer, bir yükseltgenme veya indirgenme aracı olarak kullanılan bir kimyasal madde ile etkileştirilerek polimerleştirilir. Bu yöntemde yükseltgenme basamağının kontrol edilememesi ve oluşan ürünün saf olmaması dezavantaj oluşturmaktadır. Kimyasal polimerizasyon yönteminin, istenilen miktarda ve makul maliyetle ürün elde etmek gibi avantajları vardır. Kimyasal yöntemde kullanılacak olan katkı maddesi ve katalizörün, elde edilecek iletken polimerin elektriksel iletkenliği üzerinde önemli etkisi bulunmaktadır (Toshima and Hara 1995). Toshima tarafından yapılan *Polifenilen* (p-fenilen)'in sentezi çalışmasında, katkı maddesi olarak CuCl_2 ve katalizör olarak AlCl_3 'ün kullanılması ile elde edilen polimer, elektriksel iletkenlik göstermemiştir. Ancak, katkı maddesi olarak AsF_5 veya Li gibi maddelerin kullanılması ile $0,3\text{-}500 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ arasında değişen iletkenlik gözlenmiştir. Konjuge polimerlerin tümü kimyasal yöntemle sentezlenebilmektedir. Başka bir çalışmada, çözücü olarak *Metanol*, katkı maddesi olarak 2,5 M FeCl_3 kullanılarak *Pirol*'ün kimyasal

yöntemle polimeri hazırlanmış ve iletkenliğinin 190 S.cm^{-1} 'e ulaştığı belirlenmiştir (Toptaş 2006).

2.6.5.b. Elektrokimyasal yöntem

Elektrokimyasal yöntem, iletken polimer sentezinde eskiden beri bilinen bir yöntem olup, değişik tekniklerle beraber günümüzde de sıkça uygulanmaktadır. Bu yöntemde, monomer uygun bir çözücü veya destek elektrolitle beraber polimerleşme hücresine konularak, yapılan elektroliz sonucunda elektrot yüzeyinde veya çözeltide polimer elde edilebilmektedir. Polimerleşme hücresi genellikle, anot, katot ve referans elektrottan oluşan üç elektrotlu bir sistemdir. Hücre içine konulan sulu veya susuz ortamdaki monomer çözeltinin, dönüşümlü (cyclic) voltametri (CV) tekniği ile uygun bir voltamogramı alınarak sabit akım veya sabit potansiyelde polimerleşme gerçekleştirilmektedir. Burada dikkat edilmesi gereken nokta, monomerin yükseltgenme veya indirgenme potansiyelinde çözücü olarak, destek elektrolit ile elektronların reaksiyon vermemesidir. Monomerin indirgenmesi veya yükseltgenmesi ile oluşan radikal anyon veya radikal katyon zinciri büyümekte ve bunlar da iletken polimer zincirleri oluşturmaktadır. Elektrokimyasal polimerleşmede kontrollü potansiyel veya akım uygulanabilmesi (sabit potansiyel ve sabit akım elektroliz), başlangıç ve bitiş basamaklarının kontrol edilebilmesi gibi avantajları vardır. Bu yüzden kimyasal yöntemle göre daha saf, yan ürünlerden ve kirlilikten arınmış ürünler elde etmek mümkündür (Batı 2009).

2.6.5.c. Piroliz

Piroliz, iletken organik materyaller elde etmek için bilinen en eski yöntemdir. Bu yöntemde uzun bir aromatik yapı oluşturmak için ısıtma ile polimerden halojen, oksijen ve azot gibi hetero atomlar uzaklaştırılır. Pirolizin bu aşamasında, yapıda meydana gelen küçük değişimler, karbon atomları üzerinde zincir boyunca devam eder. Böylece taşıyıcı yük hareketliliği artar ve serbest radikalleri oluşturarak yük taşıyıcıların sayısını da artırır. Isısal uyarma ile oluşan radikaller, konjuge yapıda sürekli olarak bulunurlar.

Serbest radikaller katyonlar oluşturmak için elektron verici veya anyonlar oluşturmak için elektron alıcı olarak etki edebilirler. Polimer hidroliz ürünü, piroliz şartlarını içeren kararlı polimerin doğasına ve şekline bağlı olarak bir film, toz veya lif şeklinde olabilmektedir (Macdiarmid *et al.* 1987; Aydın 2012).

2.6.5.d. Plazma Polimerizasyonu

Plazma

Maddenin dördüncü hali olarak kabul edilen plazma, kısmi olarak iyonize olmuş gaz olarak tanımlanabilir. Plazmayı; iyonlar, elektronlar, serbest radikaller, fotonlar, uyarılmış ve uyarılmamış haldeki nötr atomlar ve moleküller oluşturmaktadır (Friedrich 2011).

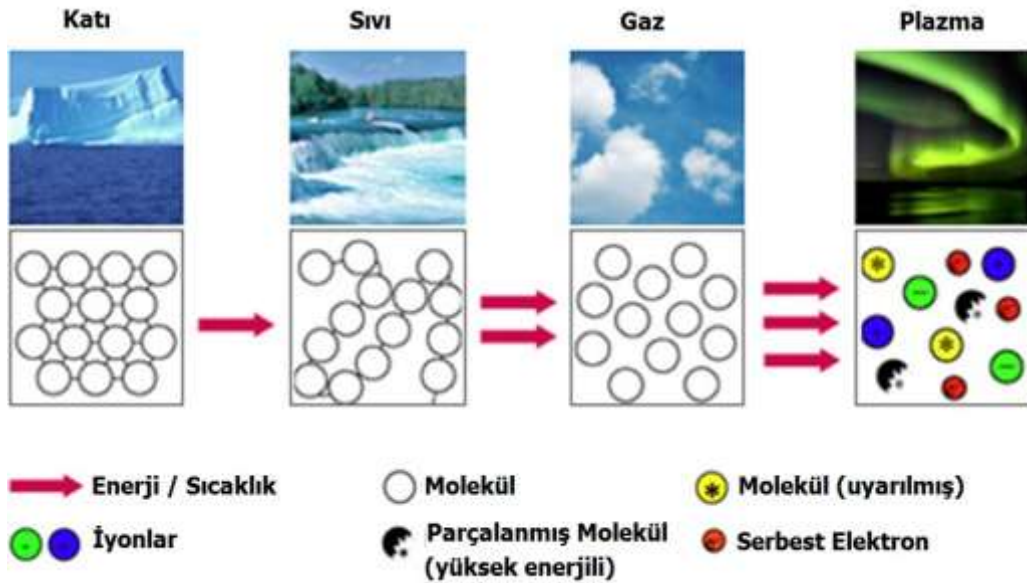
Katı, sıvı ve gaz hali maddenin üç halidir. Bir kap içerisinde bulunan katı bir malzemeye ısı verdiğimizde malzemenin sıcaklığı artacaktır. Erime sıcaklığına ulaştığında katı malzeme sıvı hale geçiş yapacaktır. Malzemeye ısı vermeye devam ederseniz, sıvı malzeme gaz haline geçecektir. Gaz haldeki malzemeye ısı vermeye devam ederseniz, sıcaklık artışı gerçekleşecek ve buna bağlı olarak gaz moleküllerinin kinetik enerjileri artacak ve birbirleriyle çarpışacaklardır. Dolayısıyla enerji bir molekülden diğerine aktarılacaktır. Verilen enerji belli bir sınırı aştığında, moleküllerin aldıkları enerji ortamda bulunan diğer moleküllerin **uyarılmasına** neden olacak ve bunun sonucunda gaz sistemi ışıdamaya başlayacaktır (Glow regime). Plazmanın ışıdamasının nedenini aşağıdaki gibi açıklayabiliriz; Yüksek enerjili elektronlar diğer parçacıklarla elastik olmayan çarpışmalar gerçekleştirebilirler. Bu elektronlar hedef parçacıktaki elektronları bir üst enerji durumuna çıkarırlar. Uyarılmış elektronların tekrar düşük enerjili durumlara geçme ihtimalleri mevcuttur. Elektronlar uyarılmış halden daha düşük enerjili durumlara geçiş yaparken, bir foton salınımı yaparak plazmanın ışıdamasına neden olurlar.

Moleküllere enerji verildikçe, bazı moleküller kendi atomlarına **ayrılabilir**. Diğer bir ifadeyle, ortamdaki yüksek enerjili elektronlar, hedef molekülleri, eşleşmemiş elektronlar üretilecek şekilde kendi atomlarına veya moleküllerine ayırabilir. Bu eşleşmemiş elektronlara radikal adı verilmektedir. Son yörüngelerinde eşleşmemiş elektronlara sahip olan radikaller oldukça aktiftirler. Aktif radikaller, Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme (PECVD) ve aşındırma (etching) reaksiyonları için oldukça önemlidir. Enerji verilmeye devam edildikçe bazı elektronlar atom ya da moleküllerin dış yörüngesinden koparılacaktır ve gaz **iyonize** olmaya başlayacaktır. Böylelikle Plazma oluşması için gerekli olan uyarılma, ayrılma ve iyonizasyon aşamaları gerçekleşmiş olacaktır (İbrahimoglu 2014). Bu durum Şekil 2.8’de gösterilmiştir.



Şekil 2.8. Plazma oluşmunun 3 aşamalı adımı

İyonizasyon başladığında maddenin dördüncü hali denilen plazma oluşmaktadır. Maddenin dört hali sıcaklığa bağlı olarak Şekil 2.9’da gösterilmiştir.



Şekil 2.9. Doğada bulunan madde halleri (İbrahimoglu 2014)

Plazma ortamında genel olarak iyonize edilmiş gaz, elektronlar, fotonlar, uyarılmış atomlar, ayrılmış atomlar, radikaller, metastabil atomlar ve nötral atomlar vardır. Daha da genelleştirilecek olursa plazma, yüklü ve nötral parçacıkların kollektif davranışları ile karakterize edilen kuvazanötr (pozitif ve negatif yüklü parçacıkların dönüştükleri alanın hacim yoğunluklarının eşit olması) gaz olarak tanımlanabilir (İbrahimoglu 2014). İyonizasyon, *iyon-elektron* çiftleri üretir ve bu da plazma durumunu korur. Genelde birçok gaz 10^4 - 10^5 K'de iyonize olmaya başlar. Plazma ortamında elektronların toplam sayısı yaklaşık olarak iyonların sayısına eşittir. Bu sayıya plazma yoğunluğu denir. Plazma yoğunluğu soğuk nötrallerin yoğunluğundan oldukça düşüktür (İbrahimoglu 2014).

Elektrik alanda oluşturulan düşük sıcaklık plazmasında, elektronlar diğer parçacıklara göre daha fazla enerji alırlar ve daha az enerji kaybederler. Dolayısıyla böyle bir plazma sisteminde elektron ortalama sıcaklığı 10^4 - 10^5 K kadar olabilirken, nötral moleküller veya atomlar oda sıcaklığı (300 K) gibi düşük sıcaklıkta kalırlar. Bu tür plazmalara “soğuk plazma” denir. Düşük basınçta gerçekleşen yük boşalım plazmaları, soğuk plazmaya örnek olarak verilebilir. Yüksek basınç sisteminde ise elektron-parçacık çarpışma frekansı artar ve elektronlar belirgin bir derecede enerji kaybedebilirler. Basınç arttıkça elektron sıcaklığı, nötral molekül veya atomların sıcaklığına yaklaşır. Elektron sıcaklığı olan T_e 'nin parçacık sıcaklığı olan T_g 'ye yaklaştığı plazma sistemi “sıcak plazma” olarak adlandırılır. Sıcak plazmaya örnek olarak lamba ışması, elektrik arkı ve diğer yüksek güç boşalımları gösterilebilir.

Elektronun sıcaklığı, aşağıda verilen elektronun kinetik enerjisine ait denklemden elde edilebilir (İbrahimoglu 2014);

$$\frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2} k T_e \quad (2.1)$$

Burada m elektron kütlesi, v hızı, k Boltzman sabiti ve T_e elektron sıcaklığını ifade etmektedir.

Plazma, güç kaynaklarına göre Radyo Frekansı (RF), Doğru Akım (DC), Mikro Dalga (MW) ve alternatif akım (AC) gibi değişik şekillerde oluşturulabilir.

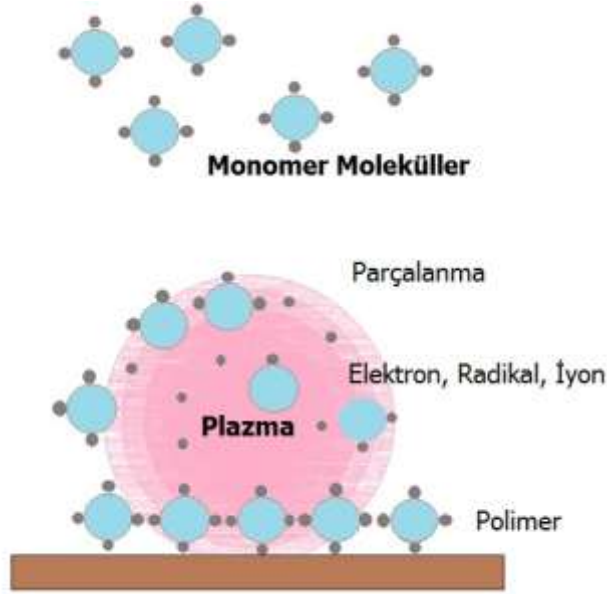
2.7. Plazma polimerizasyonu mekanizması

Plazma polimerleşmesi hem plazma ortamında hem de alttaş ile plazma arayüzeyinde gerçekleşmektedir. İşleyiş mekanizması olarak; serbest radikal reaksiyonu plazma polimerizasyonu için baskın bir süreçtir. Bundan dolayı, plazma-indükleme polimerizasyonu ve plazma-durum polimerizasyonu iki tür reaksiyon olarak kabul edilmektedir. Plazma-indükleme polimerizasyonu doymamış karbon-karbon bağı içeren moleküllerin, serbest radikal indükleme polimerizasyonudur. Plazma-durum polimerizasyonu ise plazma yardımıyla, monomer içeren gaz ortamında ince filmlerin oluşumu ile ilgili polimerizasyondur. Bunun başka adı Plazma Destekli Kimyasal Buhar Biriktirme (PECVD)'dir (Kasih 2007). Plazma Polimerizasyonu terimi ise organik monomerlerin biriktirilmesini vurgulamak için kullanılırken, PECVD anorganik karakterli monomerlerin biriktilmesi için kullanılmaktadır. Plazma polimerizasyonu mekanizması aşağıdaki süreçler ile açıklanabilir;

Monomerin bulunduğu ortama, enerji uygulandıktan sonra, bu monomerler aktif türler, serbest radikaller ve/veya kendi atomlarına ayrılıp parçalanırlar. Aktif türler, hızlı bir aşamalı büyüme mekanizması ile yeniden birleşerek düzenlenirlar. Dolayısı ile birikme, aktifleşmiş türlerin alttaş veya reaktör duvarları ile çarpışmasında kinetik enerjinin kaybı nedeniyle gerçekleşmektedir. Kinetik enerji kaybı, ya aktif türlerin kimyasal etkileşiminden ya da artmış moleküler ağırlıktan kaynaklanmaktadır (Kasih 2007).

Film oluşumu için aktif türler, gaz fazında birikmeye başlar ancak gerçek film formasyonu alttaş yüzeyinde ilerler. Biriktirilen türler, son derece kararsız olan eşleşmemiş elektronlara sahiptirler ve moleküller alttaşın yüzeyinde son derece reaktif hale gelirler. Aktifleşme/parçalanma ve yeniden birleşme süreçlerinin tekrarlanması filmin oluşmasını sağlar. Nispeten basit ve tek-aşamalı bir kaplama prosedürü olan plazma polimerizasyonu tekniği kullanılarak, çok yapışkan ve konformal ince filmler birçok alttaş yüzeyinde

biriktirilebilir (Kasih 2007). Plazma polimerizasyonunda monomerlerin polimerik ince film olarak birikmesi, şematik olarak Şekil 2.10'da gösterilmiştir.



Şekil 2.10. Plazma polimerizasyonunda monomerlerin birikmesi

Plazma ortamında polimerize edilen ince filmler, genel olarak kimyasal inert ve çözünmez; mekanik olarak dayanıklı ve yüksek derecede çapraz bağlı; termal olarak ise kararlıdır. Bu yüzden bu filmler geçirgen membranlar, koruyucu kaplama, elektriksel, optik ve litografik uygulamalar, dielektrik özellikli filmler, alevlenmeyi geciktirici yüzeyler ve anti bakteriyel kaplamalar gibi çeşitli biyomedikal uygulamalarda kullanım alanına sahiptir (Demircioğlu 2012).

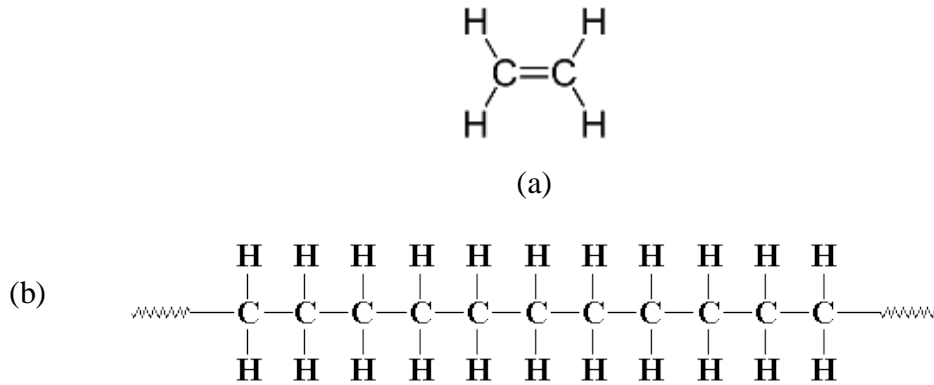
Plazmada polimerize edilen filmler için birikme hızı ile fiziksel ve kimyasal özellikler, aşağıdaki faktörlere bağlıdır (Demircioğlu 2012):

- Reaktör tipi (geometrisi)
- Besleme (feed) gazların kompozisyonu
- Frekans ve uyarma sinyal gücü
- Besleme (feed) gazların akış (flow) hızı

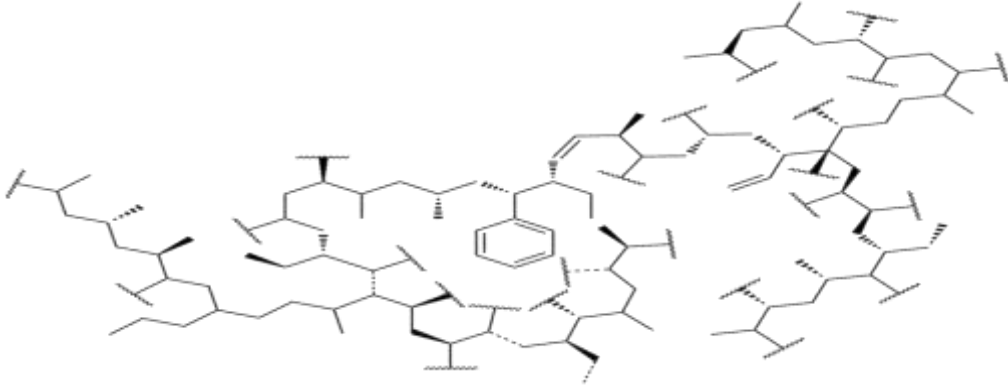
- Plazma sıcaklığı
- Altaş pozisyonu

Plazma polimerizasyon reaksiyonları özellikle verilen güç ve monomer gazlardan etkilenmektedir.

Plazma polimerizasyonu tekniği ile elde edilen polimerik ince filmler, genellikle amorf olarak kabul edilir. Bu polimerlerin iç bağ niteliği ve kimyasal bileşimi aynı monomer birimlerinden sentezlenen polimerlerden genellikle farklıdır. Örneğin; bu teknik ile elde edilen polimerler, doymamış bağlar içerebilirler. Birikme koşulları ve ortaya çıkan kompozisyon yapısı arasındaki ilişki birçok çalışmada incelenmiş ve değerlendirilmiştir (Lakshmi *et al.* 2009; Pal *et al.* 2011; Barman and Pal 2012; Goktas *et al.* 2013). Çoğu plazma polimerizasyon deneyinde elde edilen polimerler yüksek derecede çapraz bağlı olduğundan dolayı, genellikle organik çözücülerde çözünmezler. Plazma polimerlerin karakterizasyonu için bu faktörler oldukça önemlidir (Malhotra 2002). Şekil 2.11. (a)'da *Etilen* monomeri ve (b) polimeri, Şekil 2.12'de plazmada polimerize edilerek oluşturulan çapraz bağlı *Etilen* ince filmi verilmektedir.



Şekil 2.11. (a) *Etilen* monomerinin modeli (b) polimerinin modeli (Demircioğlu 2012)



Şekil 2.12. Plazma polimerizasyon tekniği ile polimerize edilmiş *Etilen* filminin hipotez edilen modeli (Demircioğlu 2012)

Plazma prosesinde kullanılan monomer, *Karbon* ve *Silikon* gibi atomları içeriyorsa, plazma ortamındaki bu monomer molekülleri radikal noktaların oluşmasına neden olarak, polimer zincirlerinin uzamasını ve yüksek çapraz bağlı tabakaların oluşmasını sağlar. Şekil 2.11’de hipotez edilen plazma polimerleşmesi modelinde doymamış gruplar, aromatik gruplar ve yüksek oranda çapraz bağlar ve dallanmalar görülmektedir (Dilsiz 1989; 2000).

2.8. Plazma Polimerizasyon Tekniğinin Üstünlükleri

Plazma polimerleri ile kaplanmış yüzeylerin diğer yöntemlerle elde edilenlere göre birçok üstünlüğü vardır. Bu yöntem anorganik ve organik malzemeler ve de metallere uygulanabildiğinden avantaj sağladığı birçok alan mevcuttur.

Plazma polimerizasyon tekniğinin üstünlükleri aşağıdaki şekilde sıralanabilir (Şir 2009):

- Plazma polimerizasyonu ile kimyasal yapıya bakılmaksızın, tüm organik bileşikler kullanılarak materyal yüzeyleri değiştirilebilir,
- Geleneksel teknikler kullanılarak polimerleştirilemeyen monomerlerin (örneğin: *Methan*, doymuş hidrokarbonlar ve organometallikler) polimerleştirilmesini mümkündür.

- Diğer kaplama yöntemleriyle karşılaştırıldığında, çok ince ve çok daha kaliteli kaplamalar yapılabilir. Bu nedenle plazma polimerizasyonu tekniği ile kaplanmış yüzeyler birçok pratik uygulamada kullanım alanı bulabilmektedirler.
- Diğer yöntemlerde kullanılan çözücü, başlatıcı ve stabilizatör gibi elemanlara plazma polimerizasyon tekniğinde ihtiyaç duyulmadığından, çok saf ürünler elde edilebilmektedir. Bu durum, özellikle tıp uygulamalarında önemli bir avantaj sağlar.
- Diğer geleneksel yöntemlerde, polimerizasyon birçok basamaktan oluşmasına rağmen, plazma polimerizasyonu tekniğinde bu basamaklar yoktur.
- Plazma polimerizasyonu tekniği ile kaplama işlemi, diğer geleneksel yöntemlere kıyasla çok daha kısa sürelerde gerçekleştirilebilmektedir.
- Düşük sıcaklık plazma polimerizasyonu yönteminin en önemli avantajlarından biri de alttaşın sadece en dışta bulunan tabakalarının modifikasyondan etkilenmesidir. Böylece, modifiye edilen alttaşların yığın özellikleri değişmez.
- Bu yöntem ıslak kimya ile kıyaslandığında, atık bırakmadığından çevre dostu olarak tanınmaktadır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

Bu çalışmada, plazma polimerizasyonu yöntemi ile organik yağ bileşeni olan *Anilin* monomerinden, cam alttaş üzerinde polimerik ince filmleri elde edilmesi amacıyla RF güç kaynağı kullanılmıştır.

3.1. Anilin

Anilin ($C_6H_5NH_2$), boya ve türevleri olarak ilaç yapımında kullanılan organik bir bileşiktir. Aromatik sınıfta yer alan primer aminbenzen halkasında bulunan karbonlardan birine bağlı H yerine, NH_2 amin grubu bağlanmasıyla oluşur. *Anilin*'e, *Fenilamin* (phenylamine) ve aminobenzen de denilmektedir (Faheem 2012).

Anilin ilk kez 1826 yılında Unverdorben tarafından İndigo (çivit) adlı bitkisel bir boya maddesinin damıtılmasıyla (distilasyon) elde edilmiştir. 1834 yılında, Friedrich Runge *Kireç klorit* üzerinde işlem yaparken, mavi renk üreten kömür katranından bir madde elde ederek ismini kyanol (cyanol) koymuştur (Faheem 2012).

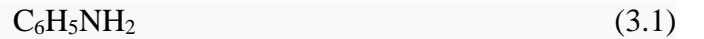
1841 yılında, C. J. Fritzsche, *Kostik Potas* ile indigo'yu işleme tabi tutarak, deney sonucu elde edilen ürüne *Anilin* adını vermiştir. Aynı zamanda N. N. Zinin, Benzidam adını verdiği Nitrobenzen idirgeme işleminde, bir baz oluştuğunu farketmiştir (Faheem 2012). August Wilhelm von Hofmann, hazırlanmış bu çeşitli maddeleri araştırarak (1855) bunların özdeş olduğunu kanıtlamıştır. Bu tarihten sonra bu maddelerin adı *Anilin* veya fenilamin olarak kullanılmıştır. William Henry Perkin tarafından 1856 yılında tesadüfen keşfedilen ve mor *Anilin* olarak bilinen ilk sentetik organik kimyasal boyanın, endüstriyel olarak ilk kullanımı Mauveine tarafından gerçekleştirilmiştir. *Anilin*'in türevlerinden olan *p-Toluidin*, karboksilik asit türevleri hazırlamak için kalitatif analizlerde kullanılmaktadır (Faheem 2012).

Boya endüstrisinde ise *Anilin*, *Nitro benzen*'in ($C_6H_5NO_2$) indirgenmesinden elde edilmektedir. *Anilin* renksiz, kokulu ve toksik etkisi olan bir yağdır. Yoğunluğu $1,022 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Organik kimyada büyük önemi olan *Anilin*'den, boya yapımında kullanılan temel maddeler elde edilmiştir. Bu yüzden deri boyacılığında, fotoğrafçılıkta ve matbaacılıkta kullanılan bu tür boyalar, *Anilin boyalar* olarak adlandırılmaktadır (Faheem 2012).

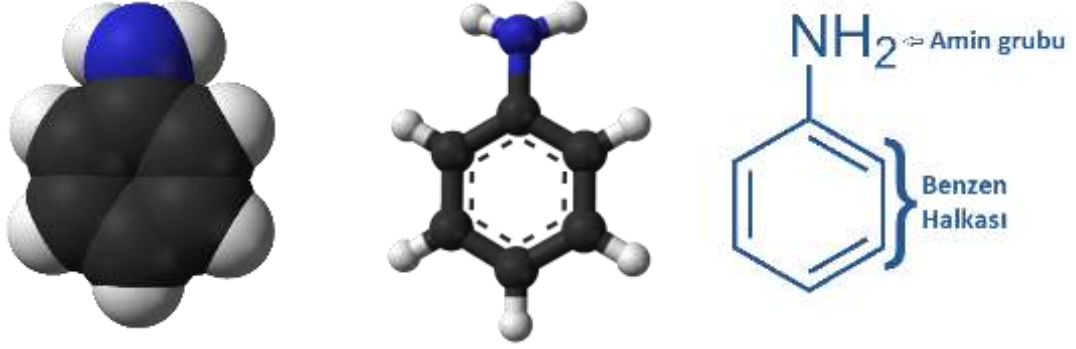
Anilin'nin fiziksel özellikleri aşağıda sıralanmıştır;

- Yeni hazırlanmış *Anilin* renksiz ve hoş olmayan (toprağımsı) karakteristik kokuya sahip sıvı bir yağdır.
- Su içinde çok az çözünürken, *Eter* ve *Alkol* gibi organik çözücülerde kolayca çözünmektedir.
- Doğal olarak toksik olup, zehirlenmelere yol açabilir.
- Alev alabilir.
- Açık renkliliği, safsızlık olması durumunda oksitlenme nedeniyle kahverengine dönüşmektedir.
- 760 mmHg basıncında kaynama noktası $184,1^\circ\text{C}$, donma noktası -6°C 'dir (Kent 2007).
- Molekül ağırlığı $93,126 \text{ g}$ 'dır.

Anilin'in kimyasal yapısı 6 Karbon, 5 Hidrojen atomu ve amin molekülünden oluşmaktadır. *Anilin*'in kimyasal formülü aşağıda verilmiştir.



Benzen halkası içeren *Anilin*'in kimyasal yapısı Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Anilin'in kimyasal yapısı

3.2. Plazma polimerizasyonu sistemi

Laboratuvarımızda mevcut bulunan plazma polimerizasyon sistemi ; Monomer tank, vana, elektrotlar, vakum ölçer, vakum pompası, 13,56 MHz'lik RF güç kaynağı (RFG), Eşleştirme Ünitesi (Matching Unit), vakum odası (reaktör), ve Faraday kafesi bileşenlerinden oluşmaktadır. Bu bileşenler ve bunların işlevleri aşağıda açıklanmıştır.

- **Monomer Tank:**

Monomer olarak seçilen ve vakum odasına gönderilecek olan malzemenin muhafazası için kullanılan haznedir.

- **Vana:**

Monomerden çıkan gaz moleküllerinin akışını kontrol etmek ve reaktördeki basınç seviyesini ayarlamak amacıyla kullanılan valftir.

- **Elektrotlar:**

Plazma oluşumunu sağlamak amacıyla ortama enerjiyi aktaran iletken malzemelerdir. Pozitif elektrot çelik vakum odasının üst tavanına vakum odasıyla yalıtılmış olarak bağlanmışken, negatif elektrot ise reaktörün gövdesine bağlanarak topraklanmıştır.

- **Vakum Ölçer:**

Vakum odasının basınç değerini gösteren cihazdır. Kullandığımız vakum ölçer cihazı, vakum odasının basıncını *Torr (mmHg)* ve *mTorr* birimi cinsinden göstermektedir. Bu çalışmada MDC markalı ve DVM modelli vakum ölçer kullanılmıştır.

- **Vakum Pompası:**

Vakum odasının basıncını düşürmek için kullanılan mekanik pompadır. Bu çalışmada GASBALLAST marka ve D16BCS modele sahip mekanik pompa kullanılmıştır. Bu pompa maksimum 8×10^{-4} mbar= 0.6 *mTorr* basıncına kadar düşebilmektedir.

- **RF Güç Kaynağı:**

Plazma oluşturulması için gerekli gücü elektrotlar yardımıyla vakum odasına uygulayan ünitedir. Bu çalışmada SEREN marka, R301MKII model ve 13,56 MHz'lik frekansa sahip ve gücü, 1-300 Watt aralığında ayarlanabilen bir RF güç kaynağı kullanılmıştır. Kullanılan RF Güç Kaynağı Şekil 3.2'de gösterilmiştir.



Şekil 3.2. RF Güç kaynağı

- **Eşleştirme Ünitesi:**

RF güç kaynağı yardımıyla vakum odasına uygulanan gücün yansımalarını minimuma indirmek için kullanılan elektronik ünedir. Bu çalışmada SEREN markalı ve MC2 modeli eşleştirme ünitesi kullanılmıştır. Eşleştirme ünitesi Şekil 3.3'te gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Eşleştirme ünitesi

- **Vakum odası (Reaktör):**

Vakum pompası yardımıyla ortamdaki yabancı atom veya moleküllerin uzaklaştırılması yoluyla düşük basınçlara ulaşmakta kullanılan, çelik veya camdan yapılmış kapalı bir haznedir. Vakum odası plazmanın oluşturulduğu ve ince filmlerin elde edildiği yerdir.

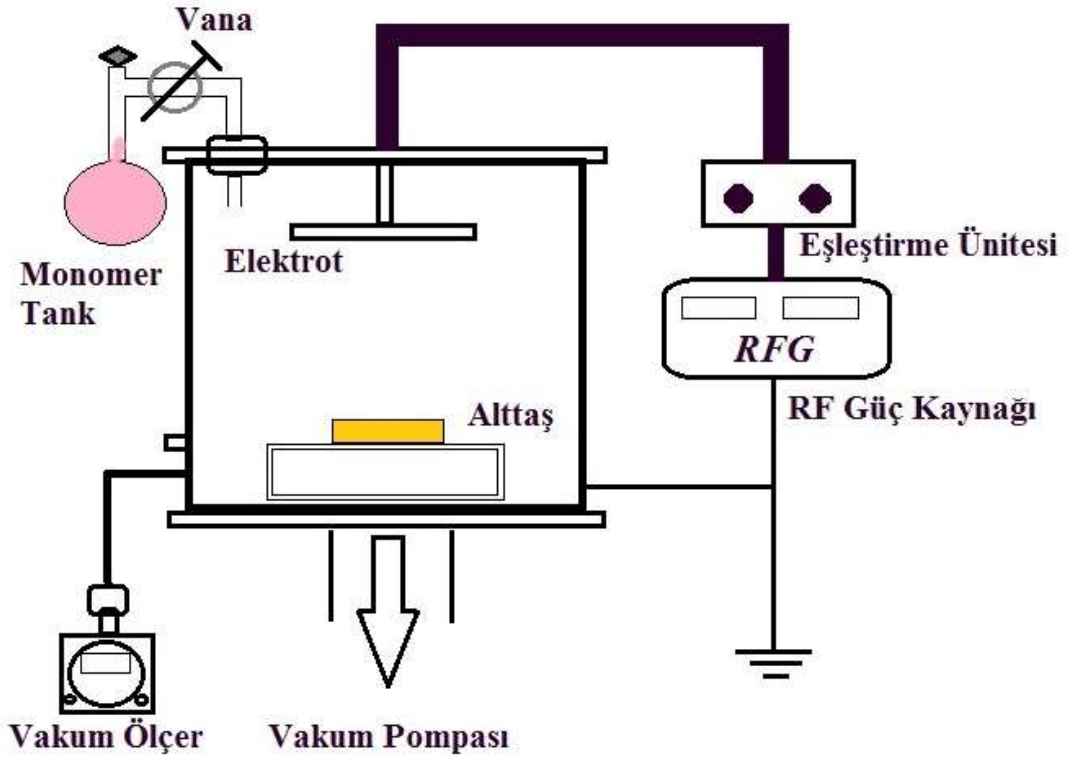
- **Faraday kafesi:**

Gücün reaktöre uygulandığı bölgeyi dış elektrik alanlardan korumak amacıyla kullanılan kafestir.

Bu çalışmada polimerik ince filmlerin üretilmesi amacıyla kullanılan deney sistemi Şekil 3.4'te, sistemin şematik gösterimi ise Şekil 3.5'te verilmiştir.



Şekil 3.4. Plazma polimerizasyon sistemi



Şekil 3.5. RF Plazma Polimerizasyonu sisteminin şematik gösterimi

Reaktörün vakum odası paslanmaz çelik ile tasarlanmış olup geçitli girişleri ve çıkışları bulunmaktadır. Bunlar:

- Monomer girişi
- 1.Gaz girişi
- 2.Gaz girişi
- Vakum pompası çıkışı
- Havalandırma vanası

Vakum odasına özel giriş-çıkışlar (Feedthrough), kelepçeler yardımıyla (Clamp) sıkı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Kelepçelerin hava sızdırmasını engellemek için içlerinde özel plastik halkalar (O-Ring) kullanılmıştır. Şekil 3.6'da reaktörün giriş ve çıkışları gösterilmektedir.



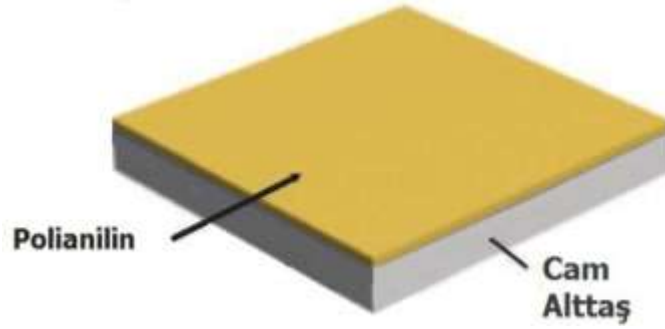
Şekil 3.6. Plazma Polimerizasyonu reaktörünün giriş ve çıkışları

Cam alttaşlar (1,3 x 1,5 cm(lamel)), plazma polimerizasyon sistemine yerleştirilmeden önce, organik kirliliklerden arındırılmak amacıyla ilk olarak *Etanol* ile temizlenmiş, daha sonra sıcak distile su (Distilled Water) ile yıkanmış ve son olarak ultrasonik banyoda temizlendikten sonra kurutulmuştur. Kurutulan alttaşlar vakum odasına yerleştirilmiş ve daha sonra alttaşların yüzeylerini oksijen ve diğer kirlilerden arındırmak ve vakum odasının temizlenmesi için, vakum odasına *Argon* gazı gönderilmiştir. *Anilin* monomerini ortama göndermeden önce vakum odasının taban basıncı bizim için önemlidir. Vakum odasının taban basıncı 100 *mTorr*'a düşürüldükten sonra *anilin* monomeri, monomer tankı tutucusundan ortama bir vana yardımıyla, gaz olarak yavaş yavaş gönderilmiştir. RF güç kaynağı, kontrol ünitesi vasıtasıyla aktif hale getirilerek, üretilen enerji, iki elektrot vasıtasıyla plazması oluşturulacak olan ortama gönderilmiştir.

Uygun kaplama koşulları, literatürdeki mevcut çalışmalar dikkate alınarak (Tamirisa *et al.* 2003; Lakshmi *et al.* 2009; Pal *et al.* 2011; Goktas *et al.* 2013), basınç aralığı 50-200

mTorr, güç aralığı 5-25 W ve kaplama süresi aralığı 45-60 dakika olarak seçilmiştir. Söz konusu aralıklarda yapılan ön çalışmalar sonucunda, basıncın ve gücün optimum değerleri 500 *mTorr* ve 20 Watt olarak belirlenmiştir. Filmlerin elde edilmesi esnasında elektrotlar arası mesafe 13 cm olarak ayarlanmıştır. Vakum odasının basıncı 500 *mTorr* ve RF kaynağının gücü 20 Watt'ta sabitlenerek, 45 dakika süre ile ince filmler üretilmiştir.

Plazma polimerizasyonu yöntemi ile elde edilen ince filmler şematik modeli Şekil 3.7'de da verilmiştir.



Şekil 3.7. Plazma Polimerizasyonu sonucu kaplanmış alttaş

3.3. Polianilin ince filmlerin karakterizasyonu

Bu çalışmada elde edilen ince filmlerin karakterizasyonları, Atatürk Üniversitesi, Fen Fakültesinde mevcut olan aşağıdaki cihazlar vasıtasıyla yapılmıştır.

- Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)
- Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)
- X-Işını Difraksiyonu Spektroskopisi (XRD)
- UV-Visible Spektroskopisi

3.3.1. FTIR spektroskopisi

Fourier Dönüştümlü Kızılötesi Spektroskopi analizinin asıl amacı, *Polianilin* ince filmlerdeki kimyasal fonksiyonel grupları belirlemektir. Farklı fonksiyonel gruplar, IR (Kızılötesi) radyasyonunun farklı karakteristik frekanslarını soğurur. Gok *et al.* (2007) Fonksiyonel gruplarının, iletken polimerlerin iletkenlik ve termal özelliklerinin iyileştirilmesinde önemli rol oynadığını ifade etmiştir (Supri and Young 2010).

Perkin Elmer şirketinin “Spectrum One” markalı FTIR Spektroskopisi kullanılarak, elde edilen iletken polimerin yapısı, özellikle *Polianilin*'in moleküler yapısı, incelenip yüzeye yansıtılan IR ışının ince film tarafından soğurulmasıyla pik değerlerinin polimer malzeme içerisinde hangi fonksiyonel gruba ait olduğu analiz edilmiştir. Kullanılan FTIR Spektroskopisi cihazı Şekil 3.8’de gösterilmiştir.



Şekil 3.8. FTIR spektroskopisi cihazı

3.3.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile görüntüleme

Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Laboratuvarında bulunan FEI marka ve inspect s50 model ile Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) (Şekil 3.8) kullanılarak, kaplamaların büyüme morfolojileri ve kaplanan polimer yüzeyindeki Makro-tanecikli yapılar incelenmiştir. Makro-tanecikli yapıları ölçmek için SEM'den alınan görüntüler dikkate alınarak taneciklerin yaklaşık boyutu ölçülmüştür.

Elde edilen iletken polimerlerin yüzeyi 1500x, 6000x ve 12000x büyütme aralıklarında görüntülenmiştir. Kullanılan SEM Spektroskopisi cihazı Şekil 3.9'da gösterilmiştir.



Şekil 3.9. Taramalı elektron mikroskobu

3.3.3. X-Işını Difraksiyonu (XRD) Analizi

Kaplama prosesi sonucunda oluşan fazların incelenmesi amacıyla GNR APD 2000-PRO markalı XRD cihazı kullanılmıştır. Yapılan XRD incelemelerinde 1.54 nm dalga boyuna sahip $Cu K\alpha$ ışını kullanılmıştır. Taramalar 10 ile 100 derece arasında 0.02 derecelik adım

aralığı kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen veriler literatürdeki mevcut veriler ile mukayese edilerek, oluşan fazlar tespit edilmiştir. Kullanılan XRD Spektroskopisi cihazı Şekil 3.10'da gösterilmiştir.



Şekil 3.10. X- ışını Difraksiyonu cihazı

3.3.4. UV-visible Analizi

Elde edilen filmlerin elektronik Enerji aralığı (band gap) ve optik özelliklerinin ölçülmesi amacıyla Perkin-Elmer şirketi tarafından üretilen Lambda-2s markalı UV-Visible

spektroskopisi kullanılmıştır. Dalgaboyu-Soğurma, Enerji-soğurma katsayısı ve Enerji-oğurma katsayısının karesi verileri elde edilerek grafik çizim programında, eğriler halinde çizilmiştir. Kullanılan UV-visible Spektroskopisi cihazı Şekil 3.11'de gösterilmiştir.



Şekil 3.11. UV-Visible spektroskopisi cihazı

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Anilin'den elde edilen polimerik kaplamaların karakterizasyonu için aşağıdaki analizler yapılmıştır.

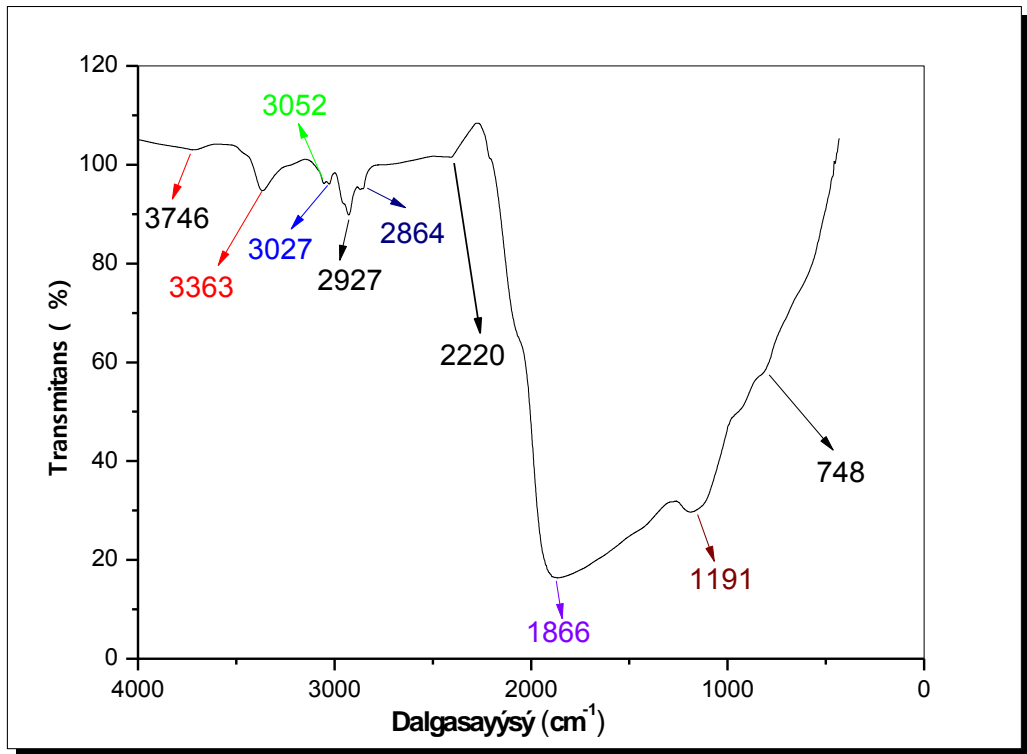
4.1. FTIR spektroskopisi analizi

Sentezlenen *Polianilin* ince filmin FTIR Transmittans spektrumu 4000-400 cm^{-1} dalgasayısı aralığında alınarak, Şekil 4.1'de gösterilmiştir. Ayrıca bu spektrumun bant atamaları Çizelge 4.1'de açıklanmıştır. Şekil 4.1'deki sonuçlar ve aynı zamanda araştırma konusu ile ilgili olan uluslararası indekslerde taranan makalerdeki sonuçlar dikkate alındığında, mevcut filmdeki 3746 cm^{-1} değerine yakın bandın, absorblanan suyun OH gerilmesinden (streç) kaynaklandığı görülmüştür. Pal *et al.* (2011) OH gerilmesini 3448–3855 cm^{-1} aralığında olduğunu tespit etmişlerdir. 3363 cm^{-1} tepe noktası, *Polianilin*'nin ikincil amino grubunun N-H gerilmesine aittir (Pal *et al.* 2011; Barman and Pal 2012). Aynı zamanda Lakshmi *et al.* (2009) ikincil amino N-H gerilmesini 5 cm^{-1} 'lik bir fark ile 3325 cm^{-1} bandında gözlemlemiştir.

Hidrokarbonlar Alifatik ve Aromatik olmak üzere iki hidrokarbonlar grubuna ayrılır. Alifatik hidrokarbonlara (doymuş) *Etan* ve *Metan* gibi alkanlar (C-C: bir bağ içeren) örnek verilebilir. Aromatik hidrokarbonlara (doymamış) ise *Eten* ve *Etin* gibi alkenler ve alkinler (C=C: iki ve üç bağ) örnek verilebilir.

Barman and Pal (2012) doymamış C-H gerilmesini 3052-3028 cm^{-1} aralıklı bantlarda gözlerken, bu çalışmada doymamış (aromatik ve alkenler) C-H gerilmesi 3052 cm^{-1} ve 3027 cm^{-1} 'deki piklerde tespit edilmiştir. Bir başka çalışmada ise, Tamirisa *et al.* (2004) aromatik halkanın C-H gerilmesini 3024,4 cm^{-1} bandında gözlemlemiştir. Buna ek olarak 2927-2864 cm^{-1} aralığındaki pikler doymuş C-H gerilmesinden kaynaklanmaktadır (Supri and Young 2010). Barman and Pal (2012) ise bu özelliği, 2949–2921 cm^{-1} 'de daha geniş bant aralığında tespit etmişlerdir. 2220 cm^{-1} 'deki bant *nitrile* titreşim (vibrasyon)'e

karşılık gelip, aynı zamanda zincir (Halka) sonlandırması (terminasyon) ile ilişkili olması muhtemeldir (Barman and Pal 2012). Buna ilaveten, Tamirisa *et al.* (2004) 1871 cm^{-1} 'ye yakın bantları aromatik halkalardaki düzlem dışı C-H deformasyonlarına karşılık geldiğini ima etmişlerdir. Bu çalışmada ise, bu özellik 748 ve 1866 cm^{-1} 'ye yakın bantlarda gözlenmiştir. Son olarak 1191 cm^{-1} etrafında gözlemlenen bantlar, düzlem-İçi eğilmesinden kaynaklanan (In plane bending vibration) aromatik C-H'ı ortaya koymaktadır (Quillard *et al.* 1994; Gotktas *et al.* 2013).



Şekil 4.1. Sentezlenen *Polianilin* ince filminlerin FTIR spektrumu

Şekil 4.1'de verilen pikler, dalğasayısı (cm^{-1}) ve yapı olarak Çizelge 4.1'de verilmiştir.

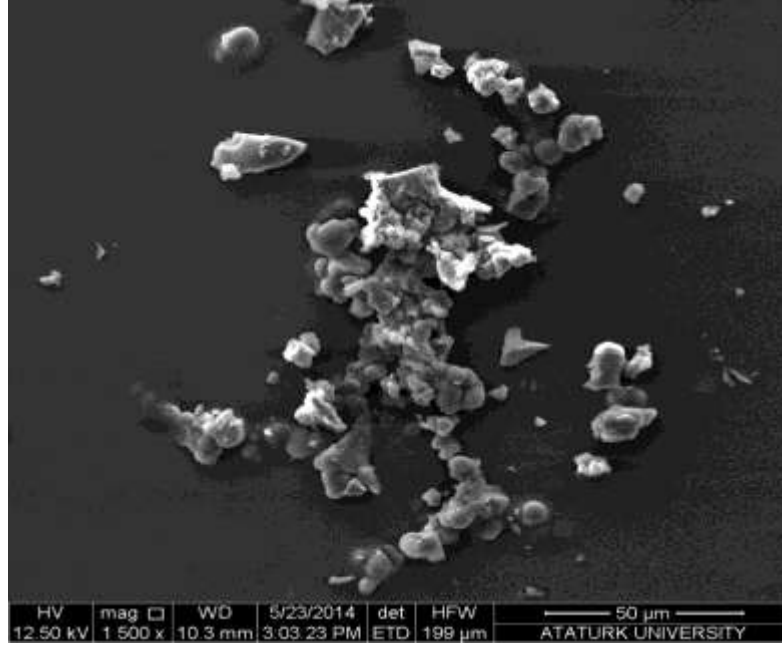
Çizelge 4.1. Şekil 4.1'den alınan FTIR spektrumunun bant (cm^{-1}) atamaları

Dalgasayısı (cm^{-1})	Yapı
3746	Absorblanan suyun OH gerilmesi
3363	<i>Polianilin</i> 'nin İkincil amino N-H gerilmesi
3052, 3027	Doymamış (aromatik and alkenler) C-H gerilmesi
2927-2864	Doymuş C-H gerilmesi
2220	Nitrile titreşim veya Halka sonlandırması
748, 1866	Aromatic halkalarda düzlem dışı C-H deformasyonu
1170 -1091	düzlem içi Aromatik C-H eğilmesi

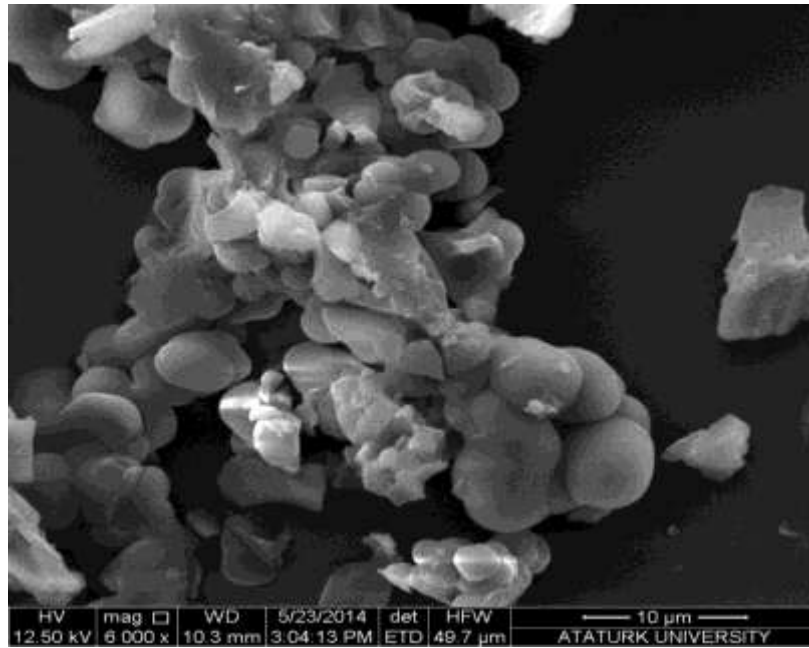
4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

Sentezlenen *Polianilin* ince filmlerin morfolojik ve topolojik analizi sonucunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir;

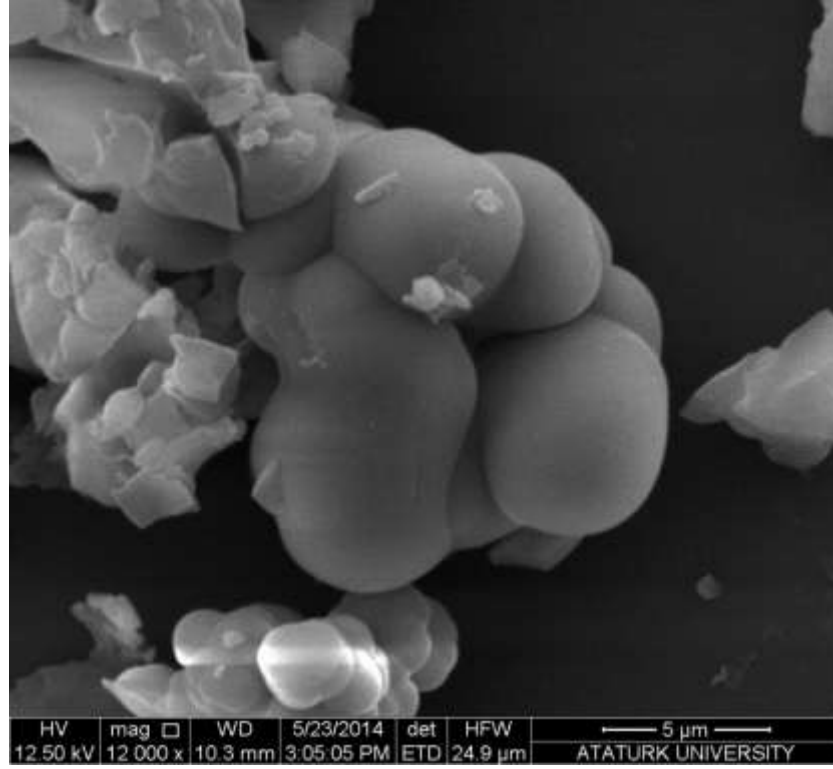
Abdullah and Abbo (2012), çalışmalarında filmlerin yüzeyinin pürüzsüz olmadığını, küçük küresel yapıların (Globular structures) kümelenmesi (Agregasyon) ile oluşturulan makro-tanecikli (granül) yapıları içerdiğini gözlemlemişlerdir. Bu çalışmada elde edilen *Polianilin* ince filmlere ait şekil 4.2'de gösterilen SEM analizi, yukarıda bahsedilen çalışmayı destekler niteliktedir. Yani *Polianilin* ince film yüzeyleri pürüzlü bir yapıya sahip olup makro-tanecikli yapılar içermektedir. Makro-tanecikli yapıların boyutlarını hassas bir şekilde belirlemek için, Şekil 4.2, Şekil 4.3 ve Şekil 4.4 ölçekleri sırasıyla 50 μm , 10 μm ve 5 μm boyutlarına artırılarak, çapları yaklaşık olarak hesaplanmıştır. Hesaplamalar bu taneciklerin çaplarının yaklaşık olarak 500 ile 2000 nm aralığında olduğunu ortaya koymaktadır. Ayrıca bu yapılar şekil olarak karnibahar (Cauliflower) yapısına sahiptirler. Abdullah and Abbo (2012) bu yapıların amorf bir morfolojiye sahip olduklarını vurgulanmıştır. Aynı zamanda, Tamirisa *et al.* (2004) sentezledikleri *Polianilin* filmlerde aynı özelliği gözlemişlerdir. SEM ile alınan farklı ölçeklerdeki görüntüler Şekil 4.2, 4.3 ve 4.4'te gösterilmiştir.



Şekil 4.2. SEM ile alınan ince polimer filmlerin morfolojisi (1500 x)



Şekil 4.3. SEM ile alınan ince polimer filmlerin morfolojisi (6000 x)



Şekil 4.4. SEM ile alınan ince polimer filmlerin morfolojisi (12000 x)

Şekil 4.2, 4.3 ve 4.4'te gösterilen filmlerde taneciklerin ardışık dizilmesi sonucunda oluşan sürekli hatlar açıkça gözlenmektedir. Kulshreshtha (2002), Jadokio (2006) ve Supri and Young (2010) *Polianilin* yüzeyinde bu hatların mevcudiyetinin iletkenliği artırdığını ifade etmişlerdir.

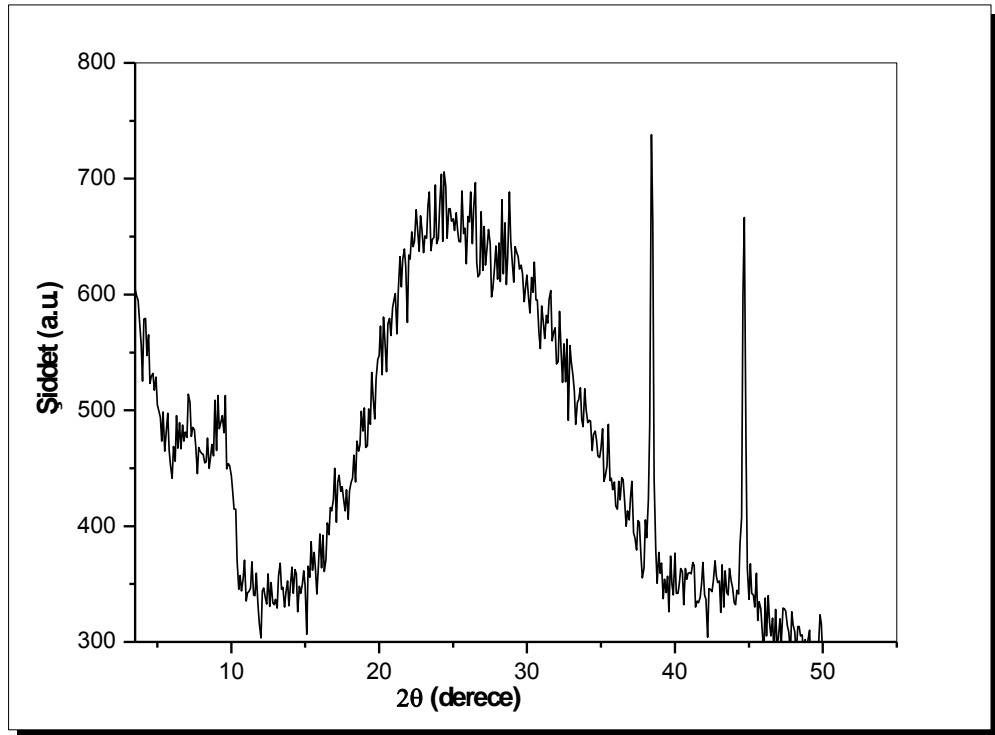
4.3. X-Işını Difraksiyonu (XRD) Analizi

X-Işını Difraksiyonu (XRD), plazma polimerizasyonu tekniği ile elde edilen *Polianilin*'in yapısını karakterize etmek için kullanılmıştır. Bu çalışmada XRD kullanılarak, *Polianilin* ince filmlerinin amorf yapıya sahip olduğu belirlenmiştir. Bu durum Şekil 4.5'te XRD spektumunda gösterilmektedir.

Şekil 4.5'ten görüldüğü gibi, $2\theta = 20^\circ-28^\circ$ aralığındaki geniş pikler *poilianilin*'in amorf halde olduğunu ortaya koymaktadır (Abdolahi *et al.* 2012). Lakshmi *et al.* (2009) ise

Polianilin'in çapraz bağlı polimer olduğunu ve *Polianilin* filmlerin XRD spektrumunun ortasında bir tümsek gözlediği için, bu filmlerin amorf yapıya sahip olduğunu ifade etmiştir.

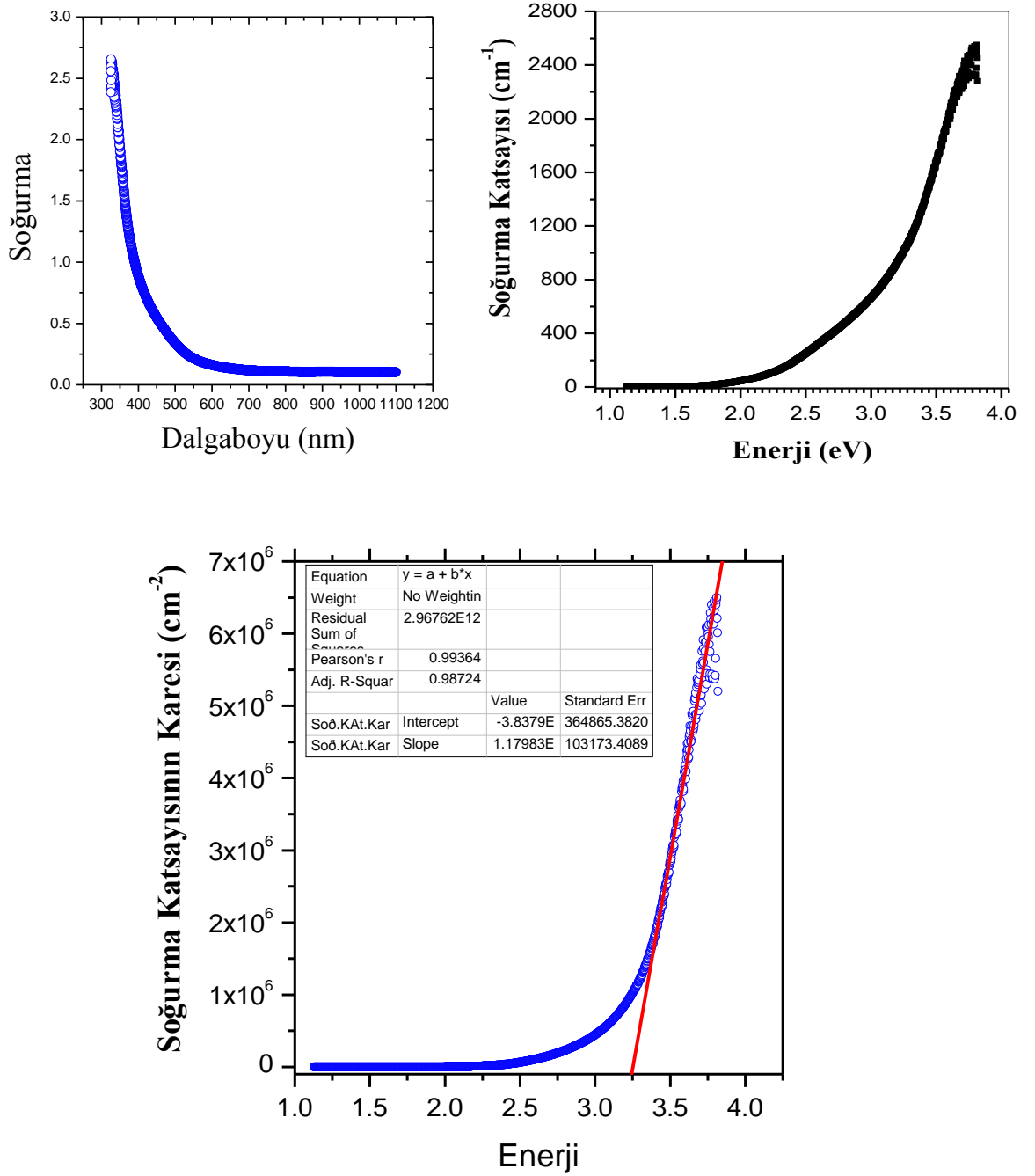
Supri *and* Young (2010) $2\theta = 38^\circ - 44,7^\circ$ bandındaki piklerin, Mexiang Wan *et al* (1994); Abdulla and Abbo, (2012)'nin çalışmalarında da değinildiği gibi, *Polianilin*'in karakteristik piklerinden kaynaklandığını vurgulamıştır. Ayrıca Bu durum Vilela *et al.* (2007) tarafından yapılan çalışmada da gözlenmiştir. Buna ek olarak, $5^\circ-10^\circ$ aralığındaki pikler, iletkenliğe neden olan polimerik zincirlerden kaynaklanmaktadır (Vilela *et al.* 2007).



Şekil 4.5. X-Işını difraksiyonu (XRD) spektrumu

4.4. UV-Visible Spektroskopi Analizi

Elde edilen ince filmlerin elektronik ve optik özelliklerini araştırmak için kullandığımız UV-Visible Spektroskopi sonuçları sırasıyla Şekil 4.6. (a), (b) ve (c)'de gösterilmiştir.



Şekil 4.6. (a) Elde edilen filmlerin dalgaboylarına göre soğurma değeri. (b) Enerjiye göre soğurma katsayısı. (c) Enerjiye göre soğurma katsayısının karesi

Bu spektrumların analizleri aşağıda ifade edilmektedir;

- Şekil 4.6 (a) soğurmanın morötesi (UV) ve görünür bölgeler gibi daha düşük dalga boylarda, büyük değerlere sahip olduğunu göstermektedir. Özellikle 320 nm ile 400 nm aralığında en büyük şiddet değerine sahiptir. Bu ise filmin elektronik orbitallerindeki elektronun morötesi ve görünür bölgede bir üst seviyeye geçişinden kaynaklanmaktadır (Goktas *et al.* 2013). Filmin biraz sarımtırak olması ise filmlerdeki kusurlardan ve Faheem *et al.* (2012) tarafından belirtildiği gibi, filmin içindeki safsızlıklardan kaynaklanmaktadır.
- Şekil 4.6 (b)'de, soğurmanın kalınlık ve diğer parametrelerden bağımsız hale getirilebilmesi için, sepektrum dalgaboyu yerine enerjiye göre çizilmiştir. Bu spektrum enerjiye karşılık soğurma katsayısını göstermektedir.
- Şekil 4.6 (c)'de, soğurma katsayısının karesi alınarak, enerjiye göre fit edilmiş ve böylelikle lineer bölge tespit edilmiştir (Tuzemen *et al.* 2006).

Sonuç olarak yasak enerji aralığını belirlemek için lineer bölgeye bir teğetsel doğru fit edilerek, bu doğrunun enerji eksenini kestiği nokta tespit edilmiştir. Böylece yasak enerji aralığı = 3,25 eV olarak hesaplanmıştır.

5. SONUÇ

Bu tezde, RF plazma polimerizasyonu tekniği kullanılarak cam alttaşlar üzerinde *Polianilin* ince filmler elde edilmiştir. Elde edilen ince filmlerin moleküler karakterizasyonu hakkında bilgi edinmek için FTIR spektroskopisi sonuçları incelenmiştir. FTIR spekturmundaki bantlar incelendiğinde, *Polianilin*'in fonksiyonel grupları belirlenerek, ince filmlerin çapraz bağlı yapılar içerdiği ortaya konulmuştur.

Oluşturulan ince filmlerin yüzey geometrisini ve morfolojisini belirlemek için SEM kullanılmıştır. SEM ile alınan görüntülerde, *Polianilin* ince filmlerinin küçük taneciklerle kümelenmiş yapılara sahip olduğu gözlenmiştir.

İnce filmlerin yapısını belirlemek amacıyla XRD Spektroskopisinden yararlanılmış ve yapılan analizler sonucunda polimerik ince filmlerin amorf yapıya sahip olup *Polianilin*'in karakteristik piklerini taşıdığı belirlenmiştir.

Oluşturulan ince filmlerin elektronik ve optik özelliklerini belirlemek için UV-visible spektroskopisi kullanılmıştır. UV-Visible spketrumlarında, elde edilen ince filmlerin soğurma değerlerinin görünür bölgeye denk geldiği gözlenmiştir. Bant aralığı ise 3,25 eV olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç, *Polianilin* ince filmler ve türevlerinin yarıiletken endüstrisi özellikle FET tranzistörler yapımında kullanılma potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir.

Polianilin organik polimer olup biyobozunur olduğundan çeşitli alanlarda kullanılabilir. rnek olarak biyosensörler ve elektriksel iletken lifler yapımında kullanılmaktadır. Düşük maliyetli olması, kolay üretim süreci bu polimerin diğer polimerlere olan avantajlarıdır. Plazma polimerizasyon yöntemiyle elde edilen *Polianilin* ince filmlerin polimerik yapısında meydana gelen değişikliklerle, iletkenlik ve mekanik özelliklerinin geliştirilebileceği ve buna paralel olarak anti korozyon, elektro-katalizor, pil ve sensör uygulamalarında kullanılabileceği düşünülmektedir.

Polianilin gibi iletken polimerlerin yüzeylerinde çeşitli enerji düzeylerinin mevcut olması nedeniyle, bu polimerler yükseltgenmiş ve indirgenmiş türlerle elektron alışverişinde bulunabilirler. Ayrıca elektronların alttaş ile geçiş hızını artırabilirler. İletken polimerler arasında yer alan *Polianilin* de aynı özelliği göstermektedir. Katkı sırasındaki anyonların, enerji düzeyleri gibi *Polianilin*'in özellikleri üzerindeki etkisine göre, *Polianilin*'nin elektro-katalizör özellik göstermesi amacıyla kaplama koşullarının değiştirilmesi ile, enerji düzeylerini bir özel tür için optimum hale getirmek mümkündür.

Polianilin'nin hava ortamında bozunmaması, termal kararlılığının uygun olması, az hacim ve enerji depolamaya müsait olması nedeniyle, elektrot malzemesi olarak pil üretiminde kullanılmaktadır.

Monomer özelliklerinin modifiye edilmesi ile *Polianilin*'in uygun kimyasal özellikleri, ucuz olması, etkileşime müsait olması, üretilmesi için temiz odalara ihtiyaç duyulmaması, yüksek sıcaklıklara bağlı olmaması ve çeşitli alttaşlara kaplanabilmesi, araştırmacıların bu polimer örgüsüne algılayıcı malzemeler ekleyerek bu polimerden biyolojik, anyonik ve katyonik gibi seçici sensörler yapımında sıkça kullanmalarına neden olmuştur. Ayrıca iletken özelliği, üretimden sonra elektrik tepkisinin kolaylıkla alttaşa aktarılmasına yardımcı olmaktadır.

Polianilin'in mekanik özelliklerinden dolayı esnek elektrotlar ve elektronik göstergelerin üretiminde kullanım alanı bulabilmektedir.

Plazma polimerizasyonu tekniği ile iletken ince polimerik filmlerin organik monomerlerden elde edilmeleri nedeniyle atık maddesi türetmeksizin bu polimerlerin temiz ve çevre dostu olması beklenmektedir.

KAYNAKLAR

- Abdolahi, A., Hamzah, E., Ibrahim, Z., Hashim, S., 2012. Synthesis of Uniform Polyaniline Nanofibers through Interfacial Polymerization. *Materials*, 5, 1996-1944.
- Abdullah, H.S., Abbo, A. I., 2012. Optical and Electrical Properties of Thin Films of Polyaniline and Polypyrrole. *International Journal of Electrochemical Science*, 7, 10666–10678.
- Akbulut, U., 1999. İletken Polimerlerle Transduser Hazırlanması. *Biyosensörler, Telefoncu A., Biyokimya Lisans Üstü Yazokulu, Kuşadası*, 10-16.
- Akman, M. A., 1993. Mechanical properties of plazma surface modified Calcium Carbonat/PP Composite, MS thesis, The graduate school of natural and applied science, Middle East technical University, Ankara.
- Arora, V., Nikhil, V., Suri, N.K., Arora, P., 2014. Cold Atmospheric Plasma (CAP) in Dentistry. *Dentistry*, 4: 189.
- Arshak, K., Velusamy, V., Korostynska, O., Stasiak, K. M., Adley, C., 2009. Conducting Polymers and Their Applications to Biosensors: Emphasizing on Foodborne Pathogen Detection. *IEEE Sensors Journal*, 9, (12).
- Aydın, Y., 2012. İletken Polimerlerin İçerisinde Enzim Tutuklaması ile Yapılan Biyosensörler. Y.Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi.
- Bae, B., Chun, B. H. ve Kim, D., 2001. Surface characterization of microporous polypropylene membranes modified by plasma treatment, *Polymer*, 42 (18), 7879-7885.
- Bae, S., Jung, C. K., Cho, S. J., Song, Y. H., Boo, J. H., 2008. A comparative study of plasma polymerized organic thin films on their electrical and optical properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 449, 393–396.
- Bantikassegn, W., and Inganas, O., 1997. Electronic properties of junctions between aluminium and neutral or doped poly[3-(4-octylphenyl)-2,2'-bimiofene]. *Synthetic Metals*, 87, 5-10.
- Barman, T., Pal, A.R., 2012. Pulsed DC discharge for synthesis of conjugated plasma polymerized aniline thin film. *Applied Surface Science*, 259, 691–697.
- Batır, G.G., 2009. 3-[(2,5-Dimetil-4-Brom)Fenil] Tiyofenin Elektrokimyasal Polimerizasyonu, Karakterizasyonu ve Glikoz Biyosensörü Olarak Geliştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta.
- Bazaka, K. ve Jacob, M., 2009. Synthesis of radio frequency plasma polymerized non-synthetic Terpinen-4-ol thin films. *Materials Letters*, 63 (18), 1594-1597.
- Bazaka, K., Jacob, M. V., Truong, V. K., Wang, F., Pushpamali, W. A. A., Wang, J. Y., Ellis, A. V., Berndt, C. C., Crawford, R.J., Ivanova, E. P., 2010. Plasma-Enhanced Synthesis of Bioactive Polymeric Coatings from Monoterpene Alcohols: A Combined Experimental and Theoretical Study. *Biomacromolecules*, 11, 2016–2026
- Beşergil, B., 2007. Hampetrolden Petrokimyasallara. Gazi Kitabevi, 780 s, Ankara, Türkiye.

- Biederman, H., Kylian, O., 2011. Some Remarks to Macroscopic Kinetics of Plasma Polymerization, *Plasma Processes and Polymers*, 8 (6), 475-477.
- Bozkurt, A., Ercelebi, C., and Toppare, L., 1997. Electronic properties of polypyrrole/polyindene composite/metal junctions. *Synthetic Metals*, 87, 219-223.
- Can, F., 2010. Glukoz Oksidaz Enziminin İletken Polimerlere İmmobilizasyonu ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mustafa Kemal Üniversitesi, Hatay.
- Can, M., 1997. İletken Politiyofen Filminin Susuz Ortamda Elektropolimerizasyon ile eldesi ve Özelliklerinin Elektrokimyasal ve Spektroskopik Yöntemlerle İncelenmesi. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
- Christopher D. Easton, Mohan V. Jacob, Robert A. Shanks., 2009. Fabrication and characterisation of polymer thin-films derived from cineole using radio frequency plasma polymerisation, *Polymer*, 50, 3465–3469
- Coşkun, K., 2009. Kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle İletken polimerlerin sentezi ve Membran Uygulamaları . Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta
- Daley, R.F., Daley, S. J., 2005. *Organic Chemistry*. Daley Press, 395p, California, Dallas, TX, U.S.A.
- Demircioğlu, Z., 2012. Anilin ve Anilin İçerikli Kopolimerler ince filmlerin Plazma Yöntemiyle Üretilmesi ve Karakterizasyonları. Y.Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Çanakkale.
- Dilsiz, N., 2000. Plasma surface modification of carbon fibers: a review. *J. Adhesion Sci. Technol*, 14, 975 –987.
- Dilsiz, N., 1989. Plasma Modified Carbon Fiber-Epoxy Composite Systems. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara.
- Dusek, K., Choukourov, A., Duskova-Smrckova, M., Biederman, H., 2014. Surface Attached Polymer Networks through Thermally Induced Cross-Linking of Sulfonyl Azide Group Containing Polymers. *Macromolecules*, 47 (13), 4417–4427.
- Faheem., Alshomer, A., Almuneefi, Y., Alawadhi, A., Taleb, H., Taleb, H., 2012. Production of Aniline. Kuwait University, College of Engineering & Petroleum, Chemical Engineering Department.
- Flosch, D., Clarotti, G., Geckeler, K. E., Schue, F. ve Gopel, W., 1992. Characterization Of Plasma-Treated Poly(Hydroxybutyrate) Membrane Surfaces By Esca And Contact-Angle Measurements, *Journal of Membrane Science*, 73 (2-3), 163-172.
- Friedrich, J., 2011. Mechanisms of Plasma Polymerization - Reviewed from a Chemical Point of View, *Plasma Processes and Polymers*, 8(9), 783-802.
- Garcia, A. C., Wertheimer, M. R., 2013. Low-Pressure Plasma Polymerization of Acetylene–Ammonia Mixtures for Biomedical Applications . *Plasma Chem Plasma Process*, 33,147–163.
- Genies, E., Hany, P., and Santier, Ch., 1989. Secondary organic batteries made with thick free standing films of electrochemically prepared polyaniline. *Synthetic Metals*, 28, 647-654.

- Gok, A., Omastora, M. & Prokes, J. 2007. Synthesis and characterization of red mud/polyaniline composites: Electrical properties and thermal stability. *Eur. Polym. J.*, 43(6), 2471–2480.
- Goktas, H., Demircioglu, Z., Sel, K., Gunes, T., Kaya, I., 2013. The optical properties of plasma polymerized polyaniline thin films. *Thin Solid Films*, 548, 81–85.
- Güleç HA, 2004. Plazma Polimerizasyonu ile Modifiye Yüzeylerde Islanabilirlik ve Yüzey Enerji Seviyesinin Ölçümü, Y.Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Hacettepe Üniversitesi.
- Gümüşderelioğlu, M., Türkoğlu, H., 2003. Plazma Teknolojisi. Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği ve Biyomühendislik Anabilim Dalları, Ankara.
- Islam, S., Lakshmi, G. B. V. S., Zulfequar, M., Husain, M., Siddiqui, A. M. 2014. RF plasma polymerization and electrical, optical and structural properties of thin films of poly(o-toluidine). *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, 52 (7), 486-490.
- İbrahimoğlu, B, 2014. Plazma Teknolojileri. Ürün Yayınları, Ankara, 228s, Ankara.
- Jacob M.V., Easton C.D., Woods G.S., Berndt C.C., 2008. Fabrication of a novel organic polymer thin film, *Thin Solid Films*, 516 (12), 3884-3887.
- Javadi, H.H.S., Cromack, K.R., MacDiarmid A.G., Epastine A.J., 1989. Microwave transport in the emeraldine form of polyaniline. *Phys Rev B*, 39 (6), 3579.
- Jerome, C., Labaye, D., Bodart, I., ve Jérôme, R., 1999. Electrosynthesis of polyacrylic/polypyrrole composites: Formation of polypyrrole wires. *Synthetic Metals*, 101, 3-4.
- Kalaycı, G., 2008. Polianilin/Aktif Karbon Kompozit Maddesinin Sentezi, Karakterizasyonu ve İletken Film Yapımı. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Kahramanmaraş.
- Kasih, T. P. 2007. Development of Novel Potential of Plasma Polymerization Techniques For Surface Modification. Ph.D Thesis, Graduate School of Engineering Gunma University, Japan.
- Keleşoğlu, E., 2011. Sert Kaplamalar. İstanbul, 131s, İstanbul.
- Kemp, N.T., Fianagan, G.U., Kaiser, A.B., Trodahl, H.J., Chapman, B., Partridge, A.J., ve Bujkley, R.G., 1999. Temperature-dependent conductivity of conducting polymers exposed to gases. *Synthetic Metals*, 101, 434-435.
- Kent, J. A., 2007. Kent and Riegel's Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology. Springer 11th ed, 1793p, Morgantown, West Virginia USA.
- Khasim, S., Raghavendra, S. C., Revanasiddappa, M., Sajjan, K. C., Lakshmi, M., Faisal, Muhammad., 2011. Synthesis, characterization and magnetic properties of polyaniline/ γ -Fe₂O₃ composites. *Bull. Mater. Sci.*, 34 (7), 1557–1561.
- Kincal, D., Kumar, A., Andrew, D., Child, D., ve Reynolds, C.R., 1998. Conductivity switching in polypyrrole-coated textile fabrics as gas sensors. *Synthetic Metals*, 92, 53-56.
- Kulshreshtha, A. K., 2002. Handbook of polymer blends and composites. 1st ed, vol. 2. Smithers Rapra Technology, 758 p, UK.
- Kuyulu, A., (2001). Polimerlerin İşlenmesi. Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü.
- Lakshmi, G.B.V.S., Anju Dhillon b, Azher M. Siddiqui, M. Zulfequar, D.K. Avasthi., 2009. RF-plasma polymerization and characterization of polyaniline. *European Polymer Journal*, 45, 2873–2877.

- Liu, Y.Q., Jiang, X.Z., Li, Q.L., Xu, Y., ve Zhu, D.B., 1997. Electroluminescence devices made with poly(alkylthiophenes). *Synthetic Metals*, 1985, 1285-1286.
- Macdiarmid, A.G., Yang, L.S., Huang, W.S., ve Humphrey, B.D., 1987. Polyaniline: Electrochemistry and application to rechargeable batteries. *Synthetic Metals*, 18, 393-398.
- Malhotra B. D., 2002. *Handbooks of Polymers in Electronics*. Rapra Technology Limited, Shawbury, Shrewsbury, Shropshire. SY4 4NR, UK. 277-278-282 p.
- Manaa, C., Lejeune, M., Von Bardeleben, H.J., Zellama, K., Bouchriha, H., Benlahsen, M., 2014. Effect of the defects on the optical and electronic properties of plasma polymerized organic thin films. *Solid State Communications*, 188, 36–39.
- Martin, C.R., Liang, W., Menon, V., Parthasarathy, R., ve Parthasarathy, A., 1993. Electronically conductive polymers as chemically-selective layers for membrane-based separations. *Synthetic Metals*, 57, 3766-3773.
- Monika, M., Kumar, R., Chauhan, R.P., Kumar, R., Chakarvarti, S. K., 2010. Synthesis of Conductive polymers and their characterization. *Indian journal of pure and Applied Physic*, 48, 524-526.
- Muhammet, S.M., 2008. Kolesterol Tayini İçin Biyosensör Hazırlanması. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gazi Üniversitesi, Ankara.
- Naoui, K., Sakai, H., Ogano, S., ve Osaka, T., 1987. Application of electrochemically formed polypyrrole in lithium secondary batteries: Analysis of anion diffusion process. *Journal of Power Sources*, 20, 237-242.
- Nguyen, My T., Paul Kasai, James L. Miller, Arthur F. Diad, 1994. Synthesis and Properties of Novel Water-Soluble Conducting Polyaniline Copolymers, *Macromolecules*, 27, 3625-3631.
- Onoda, M., 2014. Morphological Control of Conductive Polymers Utilized Electrolysis Polymerization Technique: Trial of Fabricating Biocircuit. *Appl Biochem Biotechnol*, 174, 897–910.
- of Fabricating Biocircuit
- Ozansoy, B., 2007. Biyosensör Olarak Kullanılacak Kuartz Kristal Yüzeylerin Plazma Polimerizasyonu İle Hazırlanması Ve Karakterizasyonu, Y.Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
- Özaslan, H., 2004. Pirol Monomerinin Değişik Ortamlarda Kimyasal Olarak Polimerizasyonu. Y.Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Tokat.
- Pal, A.R., Sarma, B. K., Adhikary, N.C., Chutia, J., Bailung, H., 2011. TiO₂/polyaniline nanocomposite films prepared by magnetron sputtering combined with plasma polymerization process. *Applied Surface Science*, 258, 1199–1205.
- Quillard, S., Louarn, G., Lefrant, S., Macdiarmid, A. G., 1994. Vibrational analysis of polyaniline: A comparative study of leucoemeraldine, emeraldine, and pernigraniline bases. *Physical Review B*, 50, 12496.
- Saçak, M., 2002. İletken polimerler, *Polimer Kimyası*, Ankara Üniversitesi, Gazi Kitabevi, Ankara.
- Saçak, M., 2004. *Polimer Kimyası*. Gazi Kitabevi, 525 s, Ankara.
- Sajeev, U. M. C., Saravanan, S., Ashokan, R., Venkatachalam, S., Anantharaman, M. Bull. , 2006. *Materials Science.*, 29 (2), 159–163.

- San, V., 2012. 3 3-Metoksibenzil Metakrilat'ın Serbest Radikal Polimerizasyonu, Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP) ve Termal Davranışı. Y.Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fırat Üniversitesi, Elazığ, Türkiye.
- Selçuk, S., 2010. İletken Zeolit/Polipirol Kompozitinin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Nem İle Sıcaklığa Karşı Sensör Özelliğinin İncelenmesi. Y.Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara Üniversitesi.
- Sharma, I.D., Sood, K.N., S.K. Sharma., 2014. Synthesis and Characterization of Dodecylbenzenesulfonic Acid Doped Polyaniline. *International Journal of Applied Engineering Research*, 9 (1), 29-34.
- Shi, F.F., 1996. Recent advances in polymer thin films prepared by plasma polymerization Synthesis, structural characterization, properties and applications. *Surface and Coatings Technology*, 82, 1-15.
- Srinivas, CH., Srinivasu, D., Kavitha, B., Narsimlu, N., Siva Kuma, K., 2012. Synthesis and Characterization of Nano Size Conducting Polyaniline. *IOSR Journal of Applied Physics (IOSRJAP)*, 1,(5), 12-15.
- Supri, A., Young, H. C. 2010. Conductive Polymer Based on Polyaniline-Eggshell Powder (PANI-ESP) Composites. *Journal of Physical Science*, 21 (2), 81–97.
- Şenkul, S. ,2010. Anilin ve 3-Metil Tiyofen Monomerlerinden İletken Polimer Sentezlenmesi, Spektroskopik Yöntemlerle ve İletkenlik Ölçümleriyle Karakterizasyonu. Y.Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Tokat.
- Şir, N., 2009. Plazma Polimerizasyonu Tekniği ile Desenlenmiş Polimerik Membran Yüzeylerde İletkenlik ve Biyomolekül Tutuklama Özelliklerinin Belirlenmesi, Y.lisansn tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
- Talaie, A., 1997. Conducting polymer based pH detector: A new outlook to pH sensing technology. *Polymer*, 38, 1145-1150.
- Tamirisa, P. A., Liddell, K. C., Pedrow, P. D., Osman, M. A., 2004. Pulsed-Plasma-Polymerized Aniline Thin Films. *Journal of Applied Polymer Science*, 93, 1317–1325
- Toptaş, N., 2006. Anilin ve Poliakrilonitril Kullanarak Kimyasal Polimerizasyon Yöntemi İle İletken Kompozit Lif Hazırlanması. Y.Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara Üniversitesi, Ankara.
- Toshima, N. ve Hara, S., 1995. Direct synthesis of conducting polymers from simple monomers. *Progress in Polymer Science*, 20, 155-183.
- Tuzemen, S., Gür, E., Yıldırım, T., Xiongb, G., William, R. T., 2006. An investigation of control mechanisms of the excitonic behavior in reactively sputtered ZnO on (0001) Al₂O₃. *Journal of Applied Physics*, 100, 103513.
- Uzun, S., 2006. Anilin, 3-Metiltiyofen ve Pirel Monomerlerinin Asidik Ortamlardaki Davranışları ve Kimyasal Polimerizasyonları. Y.Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, Tokat.
- Vidal, J.C., Garcia, E., ve Castillo, J.R., 1999. In situ preparation of overoxidized PPy/oPPD bilayer biosensors for the determination of glucose and cholesterol in serum. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 57, 219-226.
- Vilela, S. O., Soto-Oviedob M. A., Albersc, A. P.F., Faezd, R., 2007. Polyaniline and Mineral Clay-based Conductive Composites. *Materials Research*, 10 (3), 297-300.

- Wang, Y.G., Joo J., Hsu C.H., Epastine A.J., 1995. Charge transport of camphor sulfonic acid-doped polyaniline and poly (*o*-toluidine) fibers: role of processing. *Synthetic Metals* 68, 207-211.
- Yasuda, H.K., 1985. Plasma polymerization. Chapt 10, Academic press: Orlando, FL.
- Yavuz, H., 2007. Plazma Polimerizasyonu Yöntemiyle Polimerik Malzemelere Yanmazlık Özelliğinin Kazandırılması. Y.Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gazi Üniversitesi, Ankara.

ÖZGEÇMİŞ

1987 yılında İran-Ardebil’de doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Ardebil’de tamamladı. 2006 yılında girdiği Urmia Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Elektronik Bölümü Önlisans Programı’ndan 2009 yılında mezun oldu. Ardından Tohid Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Elektronik Teknolojisi Mühendisliği Bölümünü 2010 yılında başarıyla bitirerek Lisans Belgesini almaya hak kazandı. 2012 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalında lisansüstü öğrenim görmeye başladı.