

T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ

ANILIN VE ANILIN İÇERİKLİ KOPOLİMER İNCE FİMLERİN
PLAZMA YÖNTEMİYLE ÜRETİLMESİ VE
KARAKTERİZASYONLARI

Zahide DEMİRCİOĞLU

Fizik Anabilim Dalı

Tezin Sunulduğu Tarih: 12/01/2012

Tez Danışmanı:

Doç. Dr. Hilal GÖKTAŞ

ÇANAKKALE

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

ZAHİDE DEMİRCİOĞLU tarafından **DOÇ. DR. HİLAL GÖKTAŞ** yönetiminde hazırlanan “**ANİLİN VE ANİLİN İÇERİKLİ KOPOLİMER İNCE FİLMLEİN PLAZMA YÖNTEMİYLE ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONLARI**” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Hilal GÖKTAŞ

Danışman

Doç. Dr. Vildan BİLGİN

Jüri Üyesi

Doç. Dr. Elif KAÇAR

Jüri Üyesi

Sıra No :

Tez Savunma Tarihi: 12/01/2012

Prof. Dr. İsmet KAYA

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

Bu çalışma Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından 2010-181 nolu proje olarak desteklenmiştir.

İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

Zahide DEMİRCİOĞLU

TEŞEKKÜR

Kişiliği, başarısı ve çalışma azminden dolayı kendime örnek aldığım ve kendisi ile çalışmaktan onur duyduğum değerli hocam Doç. Dr. Hilal GÖKTAŞ' a tez çalışmam süresince bütün bilgi birikimini benimle paylaştığı için sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Prof. Dr. İsmet KAYA ve Uzman Dilek BAHÇECİ'ye Polimer Analiz Laboratuvarında spektroskopik analiz ölçümlerini almamızda ve kimya ile ilgili takıldığım konularda yardımcı oldukları için teşekkür ederim.

Manevi desteklerini benden esirgemeyen ve her zaman yanımda olan sevgili hocalarım Arş. Gör. Dr. Betül ATALAY'a ve Yrd. Doç. Dr. Melis ULU DOĞRU'ya teşekkür ederim.

Hayatım boyunca maddi ve manevi her türlü konuda yanımda olan, beni destekleyen, doğru yola yönelten ve üzerimde çok büyük emekleri olan her zaman kendileriyle gurur duyduğum mükemmel aile bireylerim abim Taner DEMİRCİOĞLU, annem Gönül DEMİRCİOĞLU ve babam İsmail DEMİRCİOĞLU'na ne kadar teşekkür etsem az olur.

Zahide DEMİRCİOĞLU

SİMGELER VE KISALTMALAR

CVD	Kimyasal Buhar Biriktirme
oCVD	Oksidatif Kimyasal Buhar Biriktirme
RF	Radyofrekansı
DC	Doğru Akım
HCE	Hollow Katot Etkisi
PANİ	Polianilin
EAP	Elektroaktif polimer
AN	Anilin
TH	Tiyofen
PY	Pirol
IUPAC	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
B	Benzenoid Halkası
Q	Quinoid Halkası
LM	Leucoemeraldine
EM	Emeraldine
PNA	Pernigraline
α	Absorbsiyon Katsayısı

ÖZET

ANİLİN VE ANİLİN İÇERİKLİ KOPOLİMER İNCE FİMLERİN PLAZMA YÖNTEMİYLE ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONLARI

Zahide DEMİRCİOĞLU

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman : Doç. Dr. Hilal GÖKTAŞ

12/01/2012, 69

Bu tez kapsamında çift deşarj plazma tekniği kullanılarak anilin ve anilin içerikli kopolimer ince filmler elde edildi. Kuartz camlar üzerinde ince filmler üretmek üzere kullanılan anilin monomerine oda sıcaklığında, herhangi bir çözücü ilave edilmeden, 1.5 kV DC voltaj, 19 kV darbeli voltajda ve 0,5 mbar basınç altında plazma polimerizasyonu uygulandı. Oluşturulan PANİ ince filmlere iyod katkılanarak elektriksel iletkenlikleri artırıldı. Kopolimer ince filmler, anilin+tiyofen (AN+TH) ve anilin+pirol (AN+PY) monomerleri kullanarak oluşturuldu.

Üretilen ince filmlerin yapısal özellikleri hakkında bilgi edinmek için FTIR, optiksel özelliklerini belirlemek için UV-Vis, elemental bileşimi için XPS spektroskopilerinden, yüzey geometrisi ve morfolojisi için SEM elektron mikroskobundan yararlanıldı.

Çift deşarj plazma tekniği kullanılarak elde edilen ince filmler diğer polimerizasyon yöntemleriyle oluşturulan ince filmlerden kimyasal yapısı açısından farklılıklar gösterdi. Plazma polimerizasyonu ile anilin monomerinin parçalanması sonucu, oluşan ince filmlerde, anilin yapısı ve alifatik yapıların da (CH₂ ve CH₃) olduğu FTIR spektroskopisi analiz sonuçlarından görüldü. PANİ ince filmlerin enerji band boşlukları 3.5 - 3.8 eV arasında değerler alırken, bu ince filmlerin iyod ile katkılanması sonucu bu değerler 2.7 - 2.2 eV arasında elde edildi. Anilin içerikli kopolimer ince filmlerin herhangi bir katkılama olmadan hesaplanan enerji band boşlukları 3.1 ile 2.1 eV arasındadır. Bu durum oluşturulan kopolimer ve iyod katkılı PANİ ince filmlerin yarı-iletken özellik kazandığını göstermektedir. Ayrıca deney sisteminde üç farklı bölgeye yerleştirilen kuartz camlar üzerinde üretilen ince filmlerde

bölgelere etki eden farklı plazma enerjisinin ve parçacık yoğunluğundan dolayı da farklılıklar meydana gelmiştir.

Anahtar sözcükler: Plazma polimerizasyonu, Çift desarj plazma metodu, Polianilin ince filmler, Kopolimer

ABSTRACT

SYNTHESIS OF ANILINE AND ANILINE COPOLYMER'S THIN FILMS BY PLASMA POLYMERIZATION TECHNIQUE AND THEIR CHARACTERIZATIONS

Zahide DEMIRCIOGLU

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate School of Science and Engineering

Chain for Physics Thesis of Master of Science

Advisor : Assoc. Prof. Dr. Hilal GOKTAS

12/01/2012, 69

At the scope of this thesis aniline and aniline-containing copolymer thin films were obtained using the technique of double-discharge plasma. Aniline monomer used to produce thin films on quartz glass at room temperature, without addition of any solvent, at 1.5 kV DC voltage, 19 kV pulsed voltage and under 0.5 mbar pressure the plasma polymerization was applied. The optical energy band gap values of the fabricated PANI thin films was decreased with iodine doping. The copolymer thin films were obtained by employing aniline+thiophene and aniline+pyrrole monomers.

The FTIR spectroscopy was used to investigate the structural properties, the UV-Vis spectroscopy was employed to determine the optical properties, the XPS spectroscopy was used to determine the elemental composition, and SEM was used to study the morphology of the produced thin films.

The chemical structure of the thin films which is synthesized by using double-discharge plasma technique are differ from that of the one produced by other methods. The FTIR results revealed that the fragmentation occurred during plasma polymerization process, besides the aniline structure an aliphatic structures also observed such as methyl, and methylene (CH₂, CH₃). The energy band gap values of PANI thin films measured as in between 3.5 - 3.8 eV, and the iodine doped one are in between 2.7 - 2.2 eV. The obtained energy band gaps of the as-grown aniline-containing copolymer thin films are between 3.1 to 2.1 eV. The aniline-containing copolymers and the iodine doped thin films are showed semi-conductive characteristic. In addition, the produced thin films on quartz substrates placed in three

different regions in the experimental system, exhibit differences due to variation of the plasma energy and particle density.

Keywords: Plasma polymerization, Double discharge plasma technique, PANI thin films, copolymers

İÇERİK	Sayfa
TEZ SINAVI SONUÇ BELGESİ.....	ii
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI.....	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	v
ÖZET.....	vi
ABSTRACT.....	viii
BÖLÜM 1 – GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2 – ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	4
2.1. Polimer.....	4
2.1.1. Konjuge Polimerler	6
2.2. Polimer Sentezleme Yöntemleri.....	7
2.2.1. Kimyasal Polimerizasyon.....	8
2.2.2. Elektrokimyasal Polimerizasyon.....	9
2.2.3. CVD.....	10
2.3. Plazma.....	11
2.4. Plazma Polimerizasyonu.....	13
2.5. Anilin.....	15
2.6. Polianilin.....	15
2.6.1. Polianilin sentezlemede yapılan çalışmalar	16
2.7. Katkılama.....	19
2.7.1. Redoks Katkılama.....	19
2.7.2. Redoks Olmayan Katkılama.....	19
2.8. İnce Film Karakterizasyon Yöntemleri.....	20

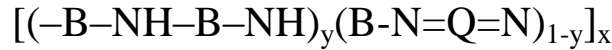
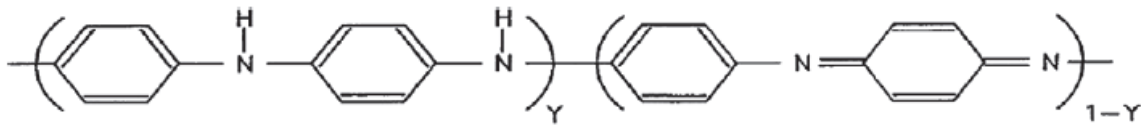
2.8.1. FTIR (Kızılötesi Fourier Dönüşüm) Spektroskopisi.....	20
2.8.2. UV-Vis (Moröresi-Görünür Bölge Spektroskopisi).....	22
2.8.3. XPS (X Işını Fotoelektron Spektroskopisi).....	24
2.9. Elektron Mikroskobu.....	25
2.9.1. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu).....	25
BÖLÜM 3- MATERYAL ve YÖNTEM.....	27
3. 1. Çift Deşarj Plazma Sistemi.....	27
3.2. Deneyin Yapılışı ve Numunelerin Hazırlanışı	28
BÖLÜM 4 – ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	30
4.1. PANİ İnce Filmlerin Karakterizasyonu	30
4.1.1. FTIR.....	30
4.1.2. UV-Vis.....	36
4.1.3. XPS.....	44
4.1.4. SEM.....	47
4.2. AN+TH Kopolimeri İnce Filmlerin Karakterizasyonu	49
4.3. AN+PY Kopolimeri İnce Filmlerin Karakterizasyonu	56
BÖLÜM 5 – SONUÇ VE ÖNERİLER.....	61
KAYNAKLAR.....	64
Çizelgeler.....	I
Şekiller.....	II
Özgeçmiş.....	V

BÖLÜM 1

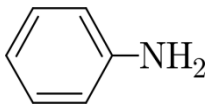
GİRİŞ

Birçok uygulama alanında kendine yer bulan polianilin polimeri çok yaygın olarak çalışılan bir malzemedir. Diğer polimerler arasından anilin polimerinin tercih edilmesinin sebebi düşük maliyeti, redoks özellikleri, kontrol edilebilir elektriksel iletkenliği, kolay üretim süreci ve bileşiklerinin kararlı iletim formu içermesidir. Polianilin yarı-iletkene benzer özellikleriyle esnek bir polimerdir (Farra, 2008, Kang ve ark., 1998).

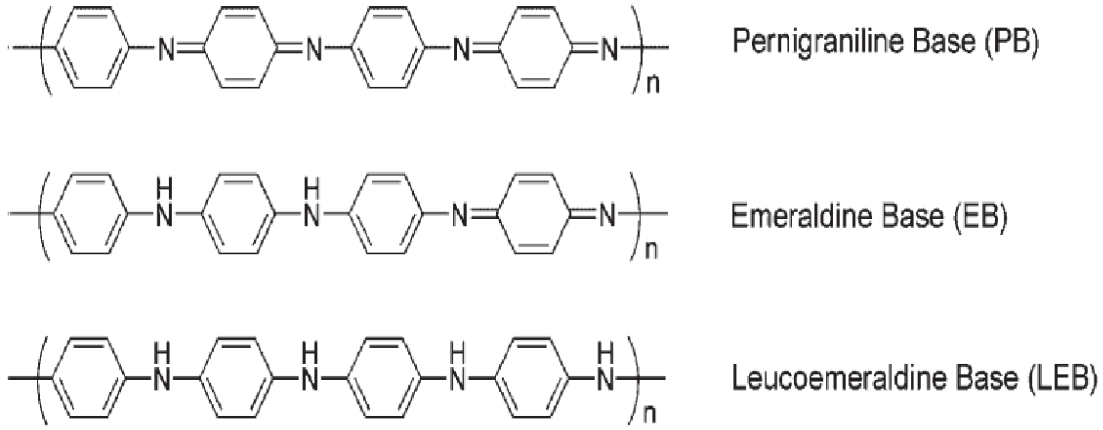
Anilin polimerinin genel formülü



şeklinde. Formülde B benzenoid halkasını, Q quinoid halkasını ifade etmektedir. Polianilin leucoemeraldine (LM), emeraldine (EM) ve pernigraniline (PNA) olmak üzere üç temel formu bulunmaktadır. LM ($y = 1$) tamamen indirgen formdadır ve tüm halkaları benzenoiddir. EM ($y = 0,5$) yarı-indirgen, yarı-yükseltgen formdadır ve her bir quinoid halkası başına üç benzenoid halkası içeren bir tekrar birimi bulunur. PNA ($y = 0$) tamamen yükseltgen formdadır ve her benzenoid halkasından sonra gelen bir quinoid halkası tekrar ünitesi vardır (Chena ve ark., 1999, Dmitrieva ve ark., 2011). Şekil 1. 1'de anilin monomeri ve Şekil 1. 2'de polianilin farklı oksidatif durumları gösterilmektedir.



Şekil 1. 1. Anilin monomeri.



Şekil 1. 2. PANİ oksidatif durumları (Wei ve Faul, 2008).

Çok farklı polimer sentezleme yöntemleri mevcuttur; sıkça kullanılan yöntemler kimyasal, elektrokimyasal, kimyasal buhar biriktirme ve plazma polimerizasyonu olarak verilebilir. Kimyasal polimerizasyon iletken polimerlerin büyük miktarlarda hazırlanması için çok yönlü bir tekniktir. Kimyasal sentez asidik bir ortamda monomer ve bir oksidan içeren bir çözeltide gerçekleştirilmektedir. Kimyasal polimerizasyonun avantajı, aromatik monomerlerin çözünebilir polimer formu oluşturması, dezavantajı ise genellikle kalitesiz polimerler elde edilmesidir. Aşırı oksidasyon sonucu polimerler bozulabilir (Shah, 2007).

Elektrokimyasal polimerleşme sistemi elektroliz hücresi, elektrotlar, elektrolit, monomer ve çözücünden oluşmaktadır. Bu yöntemle indirgenme ve yükseltgenme gerilimleri ölçülebildiği gibi, oluşan elektrot tepkimelerinin tersinir olup olmadığı, tepkimeyi izleyen başka bir kimyasal veya elektrolitik tepkimenin olup olmadığı da anlaşılabilir. Bu işlemde sonra saptanan gerilimde doğrudan elektron transferini amaçlayan elektroliz yapılabilmektedir. Bu tekniğin avantajı daha basit olması, dezavantajı ise çözücü ve elektrolit gibi ortamdaki diğer maddeleri de aktif hale getirmesidir (Basan, 2001).

Kimyasal buhar biriktirme (CVD) ile yüksek sıcaklıkta çeşitli gazların kimyasal reaksiyonları vasıtasıyla yüzey üzerinde ince film oluşturulur (Xu, Yan, 2010). Sistemik olarak ayarlanabilir özellikleri ile hatasız inorganik ince filmler için yaygın olarak kullanılan bir teknolojidir. (Tenhaeff ve Gleason, 2008), (<http://web.mit.edu/gleason-lab/research.htm>). Fakat CVD işleminin yüksek sıcaklıkta gerçekleşmesi nedeniyle birçok polimerik yüzeyde, bu sıcaklıklarda termal olarak kararlı olmaması dezavantajdır (Pierson, 1999).

Plazma polimerizasyonu RF, DC, MW deşarj gibi teknikler kullanılarak herhangi bir çözücüye ihtiyaç duyulmadan, oda sıcaklığında, istenilen her malzeme üzerine ısıl zarar vermeden ve Angström mertebesinde mikron kalınlığına kadar ince film oluşturulabilen

bir yöntemdir. Plazma yöntemiyle sentezlenecek ince filmin kimyasal yapısının önceden tespit edilememesi büyük bir dezavantajdır. Bu nedenle, her monomer ve plazma sistemi için ayrı ayrı üzerinde çalışılması gereken bir tekniktir. Plazmada, polimerize edilen ince filmler genel olarak kimyasal inert, çözünmez, mekanik olarak dayanıklı, termal olarak kararlı, amorf yapıya sahip ve yüksek derecede çapraz bağlıdır. Ayrıca plazma polimerlerin iç bağ niteliği ve kimyasal bileşimi aynı monomer birimlerinden sentezlenen bilinen polimerlerden genellikle farklıdır (Malhotra, 2002).

Tez kapsamında, PANİ ince filmlerin ve anilin içerikli (AN+TH ve AN+PY) kopolimer ince filmlerin üretilmesinde düşük basınçlı DC glow deşarjı ve yüksek voltajlı darbeli deşarjı olarak bilinen iki deşarjın aynı anda oluşturulması esasına dayalı çift deşarj plazma tekniği kullanıldı. Plazma polimerizasyonu ile elde edilen ince filmlerin elemental bileşimi, yüzey geometrisi, yapısal ve optiksel özelliklerinin belirlenmesi için XPS, FTIR ve UV-Vis spektroskopik yöntemlerinden ve SEM elektron mikroskopundan yararlanıldı.

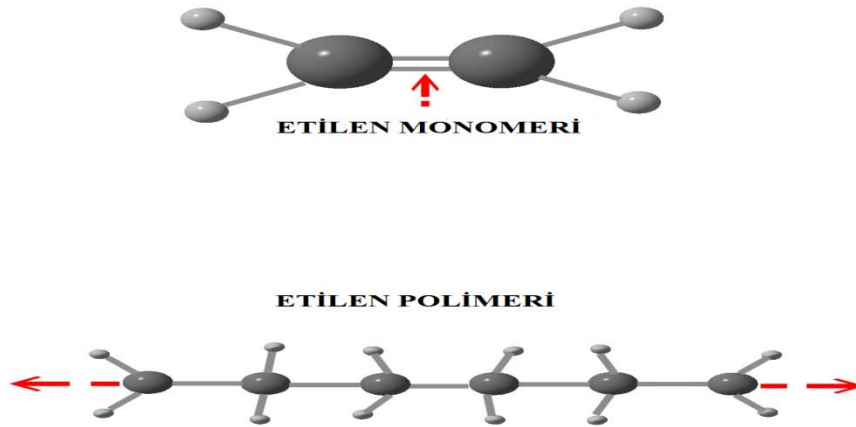
Bu tezin yapılmasındaki amaç, kullanılan çift deşarj plazma tekniğinin üretilen PANİ ince filmlerin kimyasal ve optiksel özelliklerini nasıl etkilediğini görmek, ayrıca iyod katkılanmasının ve anilin içerikli kopolimerlerin hangi yönlerden PANİ ince filmlerden farklı olduğu konusunda karşılaştırma yapmaktır.

BÖLÜM 2

ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Polimer

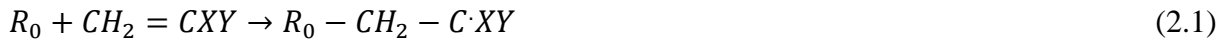
Polimerler çok küçük moleküllerin çok sayıda birbirine bağlanmasıyla oluşan makromoleküllerdir. Polimer molekülünü oluşturmak için birbirine kombine olan küçük moleküller monomer olarak adlandırılır ve onların kombine reaksiyonları polimerizasyon olarak adlandırılır (Ođian, 2003). Radikal polimerizasyonu, anyonik polimerizasyonu, katyonik polimerizasyonu, kondenzasyon polimerizasyonu gibi çeşitli polimerleştirme metodları mevcuttur.



Şekil 2. 1. Etilen monomeri ve polimeri (<http://nerdlypainter.blogspot.com/2011/01/oil-paint-as-polymer-drying.html>).

Kısmen plazma polimerizasyonunu çağrıştırdığı için serbest-radikal polimerizasyonu kısaca özetlenecek olursa; monomerden polimerizasyona (Beşergil, 2003) geçişin temel basamakları:

Başlama: polimerizasyon, serbest bir radikalın monomer ile reaksiyona girmesi ile başlar. Bir başlatıcıdan birincil radikal denilen bir serbest radikal (R_0) çıkarılır ve bir monomere eklenir; böylece oluşan monomer bir aktif merkez devamlı olarak çoğalabilen bir serbest radikal olur,



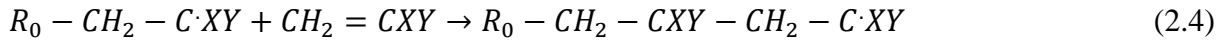
veya birincil radikal monomerin diğer ucuna gelebilir.



Çoğalan radikaller R_r ile gösterilir ve monomer M ile tanımlanırsa, (2. 1) ve (2. 2) denklemleri aşağıdaki şekilde basitleştirilir.

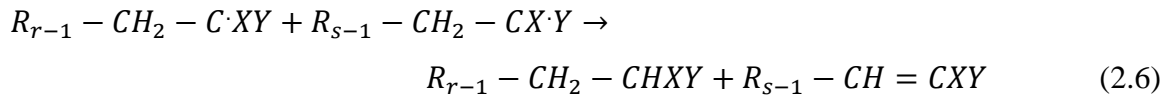
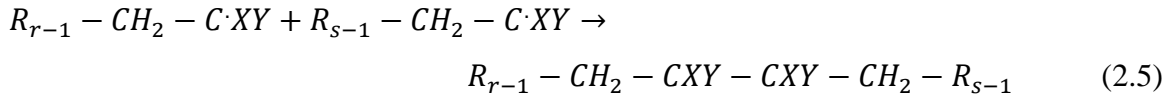


Büyüme: monomer moleküllerin radikal taneciklere hızla katılmasıdır. Olay denklem (2. 3) de görüldüğü gibi çoğunlukla baş-kuyruk katılması şeklinde olur



$$\begin{aligned} R_0 - (CH_2 - CXY)_{r-1} - CH_2 - C \cdot XY &+ CH_2 \\ &= CXY \\ &\rightarrow R_0 - (CH_2 - CXY)_r - CH_2 - C \cdot XY \end{aligned}$$

Sonlanma: sonlanmada polimer zincirlerinin büyümesi, çoğalan radikallerin yok edilmesiyle engellenir. Sonlanma, engelleyici maddelerin bulunmaması durumunda radikallerin birbirleriyle etkileşimi sonucunda gerçekleşir. Bu işlemler radikal birleşmesi (birleşmeyle sonlanma) (2. 5) veya orantısızlaşma (orantısız sonlanma) (2. 6) reaksiyonlarıdır.



Bu denklemlerde R'deki monomer birimlerinin sayısı bir alt (r ve s gibi) ile gösterilmiştir. Orantısız sonlanmada biri doymuş diğeri bir uçta çift bağ içeren iki polimer molekülü oluşur; transfer edilen hidrojen atomunun denklem (2. 6)'da olduğu gibi bir metilen grubundan alınması zorunluluğu yoktur, bir Y veya X substituentinden de alınabilir. Monomerlerin çoğu her iki tip sonlanmayı da gösterir.

Zincir polimerizasyonları için başlama, büyüme ve sonlanma reaksiyon kademelerinin gerekli ve yeterli olmasına karşın polimerizasyon sırasında başka reaksiyonlarda oluşur. Bir radikal ve bir monomer arasında meydana gelebilecek önleme ve gecikme reaksiyonları sözkonusudur (Beşergil, 2003).

Monomer çeşitlerine göre polimerler: homopolimerler ve kopolimerler olarak iki sınıfta incelenir.

Homopolimerler, tek bir cins monomerin polimerleştirilmesiyle elde edilen polimerdir. Homopolistiren, homopolietilen gibi.

Kopolimerler, iki veya daha fazla cinsten monomerin polimerleştirilmesinden oluşan polimerdir. Bunlar üçe ayrılır. A ve B iki ayrı cins monomeri göstermek üzere;

- a. Gelişigüzel kopolimer, iki ayrı cins monomerin polimer zinciri boyunca gelişigüzel sıralanmasıyla oluşmuş polimerlerdir.

A-B-A-A-A-B-A-B-B-B-A-A

- b. Ardarda kopolimer, A ve B monomerinin polimer zinciri boyunca ardı ardına düzenlenerek oluşturduğu polimerlerdir.

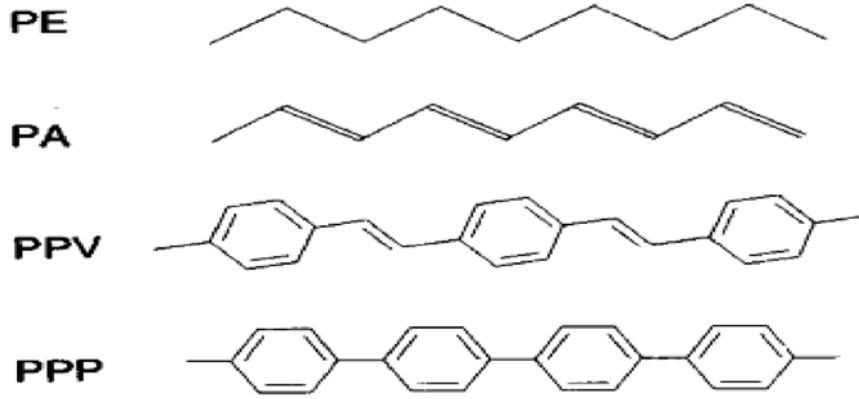
A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A

- c. Blok kopolimer, A monomerinden oluşmuş polimer bloklarının B monomerinden oluşmuş polimer bloklarına bağlı olarak meydana gelen polimerlerdir.

A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B (Hazer, 1993)

2.1.1. Konjuge Polimerler

Tek bağlı lineer polimer molekülleri, sadece bağı içeren ana zincirden oluştuğu için konjuge bir yapı göstermez. Bu polimer malzemelerin elektriksel yalıtımından dolayı σ -sistemi geniş enerji band boşluğuna sahiptir. π -konjuge polimerleri, düzenli olarak birbirini izleyen tek (C-C) ve çift (C=C) band sisteminden oluşur. Delokalize olmuş π -sistemi düşük enerji band boşluğu yaratır. Polimer ana zinciri boyunca tek ve çift bağların birbirini takip etmesi, konjugasyon için gerekli bir koşuldur. Şekil 2. 2'de konjuge polimerlerin geometrik yapısı verilmektedir.



Şekil 2. 2. PE (Polietilen) sadece C-H tek bağ, PA (trans-poliasetilen), PPV (poli-pa-phenylenevinyle) ve PPP (poli-pa-phenylene) çift ve tek bağ sistemi gösterir (Salaneck ve ark., 1996).

Ana zincirin moleküler yapısı düzlemsel olduğu zaman konjuge polimerlerin elektriksel özelliği, π -elektronlarının varlığından kaynaklanmaktadır. Şekil 2. 2'deki π -elektron sisteminin delokalizasyonunu azaltacak olan aromatik grupların birleşerek oluşturduğu alttaki son iki polimer, bağlardaki bükülme açısının çok geniş olmadığına dair bir örnektir. Delokalize olmuş π -elektron sisteminin temel özellikleri, bilinen σ -bandlı polimerleri tipik konjuge polimerlerden şu açılardan ayırmaktadır: (i) Elektriksel (enerji band boşluğu (~1- 3.5 eV) düşük enerjili elektriksel uyarılmalara ve yarı-iletken davranışlara bağlı olarak kısmen küçüktür. (ii) iletken polimerler üretmek için genellikle atomik veya moleküler yük transferi boyunca doping türünde polimer molekülleri daha kolay indirgenebilir yada yükseltgenabilir. (iii) iletkenlik durumunda net yük taşıyıcılarının hareketleri, yüksek elektriksel iletkenliklerde büyük ölçüde fark edilir. (iv) yük taşıyıcıları durumunda serbest elektron ve holler bulunmaz, fakat quasi-parçacık (herhangi bir duruma ve momentuma sahip olan parçacık) olması durumunda malzeme boyunca kısmen serbest hareket edebilir (Salaneck ve ark., 1996).

2.2. Polimer Sentezleme Yöntemleri

Polimer ince filmler çok farklı yöntemlerle üretilebilmektedir. Bunların arasından yaygın olarak kullanılan yöntemler; kimyasal, elektrokimyasal, CVD ve plazma polimerizasyonu yöntemleridir.

2.2.1. Kimyasal Polimerizasyon

Kimyasal polimerizasyon iletken polimerlerin büyük miktarlarda hazırlanması için çok yönlü bir tekniktir. Kimyasal sentez asidik bir ortamda monomer ve bir oksidan içeren bir çözeltide gerçekleştirilebilir. Hidroklorik asit (HCl) ve sülfirik asit [H₂SO₄] kullanılan yaygın asitlerdir. Amonyum persülfat [(NH₄)₂S₂O₄], potasyum dikromat [K₂Cr₂O₇], seriyum sülfat [Ce(SO₄)₂], sodyum vanadate [NaVO₃], potasyum ferricyanide [K₃(Fe(CN)₆)], potasyum iyodad [KIO₃], hidrojen peroksit [H₂O₂] ve bazı Lewis asitler oksidan olarak genellikle kullanılırlar. Oksidatif kimyasal polimerizasyon dop edilmiş ve iletken durumdaki polimerlerin oluşumuyla sonuçlanır. Kimyasal oksidatif polimerizasyonun bir avantajı aromatik monomerlerin çözünebilir polimer formu olmasıdır. Kimyasal oksidatif polimerizasyon genellikle kalitesiz polimerler sonucu çeşitli dezavantajlara sahiptir. Güçlü oksidasyonların kullanımı, aşırı oksidasyona ve sonuç olarak polimerlerin bozulmasına neden olabilir (Shah, 2007).

Reaksiyonun yapıldığı ortama göre polimerizasyonların davranışında pratik ve çoğunlukla da teorik farklılıklar bulunur. Bu nedenle polimerizasyon ortamına göre yapılan sınıflandırma çok kullanılır. Bunlar kütle, çözelti, süspansiyon ve emülsiyondur. Kütle ve çözelti polimerizasyonunda ortam homojen, süspansiyon ve emülsiyon polimerizasyonunda ortam heterojendir (Beşergil, 2003).

Kütle Polimerizasyonu: Ortamda sadece monomer bulunur ve polimerizasyon başlatıcısı monomerde çözünür. Bu polimerizasyonda polimer konsantrasyonu ve molekül ağırlığı arttıkça ortamın viskozitesi artar, karıştırma verimi ve ısı-transfer hızı azalır. Dönüşüm miktarının sınırlı tutulduğu kütle polimerizasyonunda, reaktör içeriği ikinci bir kaba aktarılarak dönüşüm tamamlanır veya fazla monomer ayrılır. Hacim verimi, kirliliğin çok az olması ve saflaştırma işlemlerine gereksinim duyulmadığından ticari uygulamalarda oldukça yaygın kullanılır.

Çözelti Polimerizasyonu: Ortamda monomer ve monomeri çözen bir çözücü bulunur. Çözelti homojen bir fazdır, viskozitesi polimerin molekül ağırlığı ve konsantrasyonu arttıkça yükselir. Çözelti polimerizasyonunun yapılışı kütle polimerizasyonuna benzer; ancak inert çözücüler bile reaksiyon hızını ve difüzyon hızını etkiler. Seyreltinin inert olmaması durumunda reaksiyon hızı ve polimerin özellikleri önemli derecede değişir. Kullanılan başlatıcı veya katalizör seyrelticide çözünür ya da çözünmez. Çözünmeyen katalizörler monomerle kompleks yaparak onu yönlendirirler, böylece büyüyen polimer zincirleri, dolayısıyla polimer düzgün bir yapıda olur.

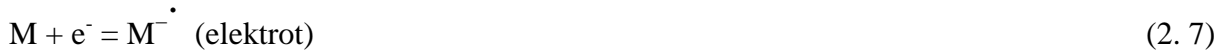
Süspansiyon Polimerizasyonu: Polimer ve girdiler, çözücü olmayan bir ortamda (çoğunlukla suda) dağıtılır. Monomeri küçük damlacıklar halinde dağıtmak ve dağıtılan küçük katı polimer taneciklerini asılı tutmak için kuvvetle çalkalanır. Polimer tanecikleri 0.15 - 5 mm çapındadır ve karıştırma durdurulduğu anda çöker. Başlatıcı çoğu zaman monomerde çözünür; polimerizasyon monomer damlacıkları içinde başlatılır ve minyatür bir kütle reaksiyonu gibi ilerler. Süspansiyon yapıcılar monomerin dağılmasını, monomer damlacıklarının ve polimer taneciklerinin kendi aralarında birleşmelerini önler. Su açığa çıkan ısıyı hemen yutar; akışkan karışım ısıyı reaktör yüzeyine iletir. Süspansiyon polimerizasyonun bir dezavantajı polimerin seyrelticeden ayrılmasını gerektiren ilave bir işlem kademesine ve dolayısıyla cihazlara gereksinim göstermesidir.

Emülsiyon Polimerizasyonu: Çoğunlukla su olan dağıtıcı bir ortam bulunur. Monomer damlacıkları ve polimer tanecikleri, süspansiyon polimerizasyonunda olduğundan çok daha küçüktür. Bir emülsiyon yapıcı ile lateks adı verilen kararlı bir ortam oluşturulur. Başlangıçta karıştırma ile sağlanan monomer damlacıklarının çapı 1-10 µm dir. Emülsiyon yapıcı az bir miktar monomeri miseller denilen kümeler şeklinde dağıtır. Polimerizasyon ilerledikçe 0,1-0,3 µm çapında koloidal olarak dağılmış polimer taneciklerinin büyümesiyle polimer çekirdekleri oluşur. Viskozite oldukça düşüktür (Beşergil, 2003).

2.2.2. Elektrokimyasal Polimerizasyon

Elektrokimyasal polimerleşme sistemi elektroliz hücresi, elektrotlar, elektrolit, monomer ve çözücünden oluşur. Sistemde karşıt elektrot, karşılaştırma elektrodu ve çalışma elektrodu olmak üzere üç tür elektrot vardır. Elektrot akımı verilmeye başlayınca elektrotta tepkime başlar.

Elektron transferi katotdan monomere (M) olursa;



ve elektron desorpsiyon ile çözeltiye verilirse;



yarı tepkimeleri olur.

Tepkime hızını ve elde edilen polimerin mol kütlelerini etkilediği için, burada difüzyon çok önemlidir. Elektrokimyasal polimerleşmede karıştırma polimer zincirlerinin yeteri kadar

büyümeden elektrottan uzaklaşmasına, hatta polimerleşmenin tamamen durmasına neden olabilir. Elektrokimyasal yolla homopolimerleşmeyi doğrudan ya da dolaylı olarak başlatmak mümkündür. Dolaylı başlatmada, sabit akım elektrolizinde iki elektrotlu bir sisteme sabit akım verilir ve gerilimin zamanla değişimi gözlenir. Bu tekniğin avantajı daha basit olması, dezavantajı ise çözücü ve elektrolit gibi ortamdaki diğer maddeleri de aktif hale getirmesidir. Bu yöntem, monomerin aktifleşmesi için gereken gerilimin elektrolit-çözücü çiftinin bozunma geriliminden daha yüksek olduğu hallerde kullanılabilir. Doğrudan başlatmada ise, daha önce monomerin indirgenme ve yükseltgenme gerilimi ölçülür. Dönüşümlü voltametri yönteminde iki elektroda ek olarak birde karşılaştırma elektrodu bulunur. Sisteme bağlanan bir potasyostat ile çalışma elektrodu ile karşılaştırma elektrodu arasındaki gerilim farkı sabit tutulur. Gerilim zamana karşı taranarak akım gerilime karşı kaydedilir. Akımda gözlenen artışın maksimum noktası monomerin elektron transfer gerilimini verir. Bu yöntemle indirgenme ve yükseltgenme gerilimleri ölçülebildiği gibi, oluşan elektrot tepkimelerinin tersinir olup olmadığı, tepkimeyi izleyen başka bir kimyasal veya elektrolitik tepkimenin olup olmadığı da anlaşılabilir. Bu işlemden sonra saptanan gerilimde doğrudan elektron transferini amaçlayan elektroliz yapılabilir. Elektrokimyasal polimerleşme, polimer kimyasına iki önemli katkı yapmıştır. Bunlardan birisi başlama ve sonlanma basamaklarının iyi bir şekilde kontrol edilebilmesi; diğeri ise polimerleşme hızının incelenmesinde hızlı elektrokimyasal yöntemlerin kullanılabilmesidir (Basan, 2001).

2.2.3. Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD)

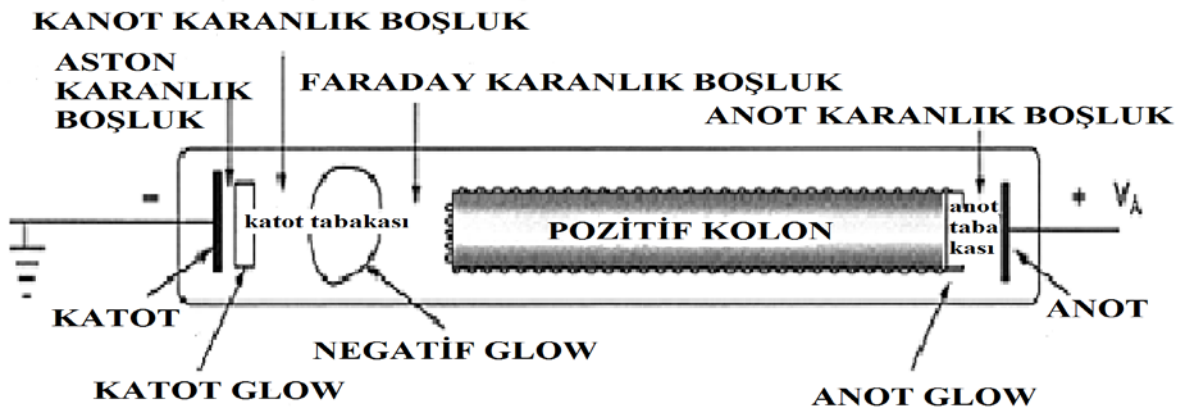
CVD, yüksek sıcaklıkta çeşitli gazların kimyasal reaksiyonlar vasıtasıyla yüzey üzerinde ince filmin oluşturulduğu bir süreçtir (Xu, Yan, 2010). CVD hatasız inorganik ince film üretimi için yaygın olarak kullanılan bir teknolojidir. Ancak, CVD işlemi yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiğinden (1000 ± 200 °C), bu yüksek sıcaklıklarda polimer yapının tamamen parçalanması sonucu istenen moleküler yapı elde edilemediğinden büyük bir dezavantajdır (Pierson, 1999). Bunu önlemek için oCVD (oksidatif kimyasal buhar biriktirme) ve iCVD (initiator; başlatıcılı kimyasal buhar biriktirme) metodları önerilmiştir (Tenhaeff ve Gleason, 2007, 2008). Oksidatif ve başlatıcılı kimyasal buhar biriktirme (oCVD ve iCVD) polimerik malzemelerin olanakları ile CVD işleme faydalarını birleştiren polimer CVD yöntemleridir. oCVD, bir oksidant (Fe_3Cl_2 , $CuCl_2$ gibi) kullanarak kaplanmak istenen buharlaştırılmış monomer ile etkileşerek ince film oluşturulur. iCVD'de ise uçucu bir başlatıcılı co-monomer buharlaştırılarak kaplanmak istenen monomerle radikalik polimerleştirme gerçekleştirilmektedir. Her iki durumda da; Fe_3Cl_2 ve uçucu başlatıcı

molekülü buharlaştırmak için ısıtma işlemine ihtiyaç duyulduğundan (400 ± 150 °C), bu yöntemin bir dezavantajı olarak değerlendirilebilir.

2.3. Plazma

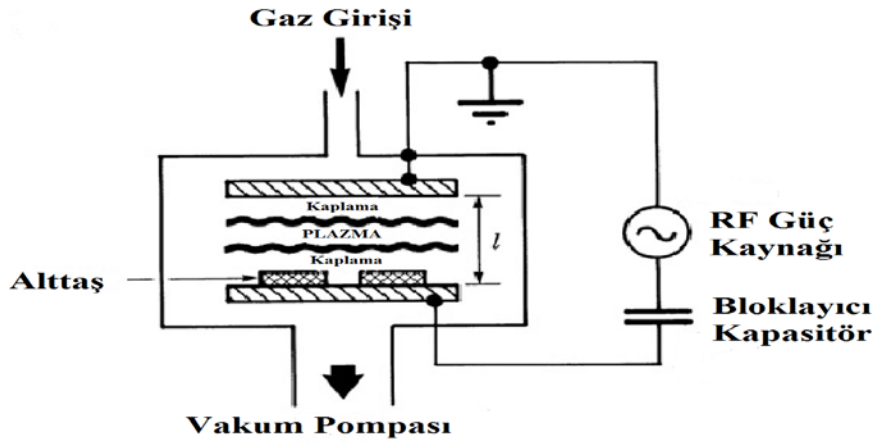
Plazma iyonize bir gazdır ve maddenin dördüncü halidir. İyonize en az bir elektronun atoma veya moleküle bağlı olmadığı, atomların veya moleküllerin pozitif yüklü iyonlara dönüştürüldüğü anlamına gelir. Sıcaklık arttıkça moleküller daha enerjik olur ve madde dönüşümü sırasıyla: katı, sıvı, gaz ve plazmadır. Serbest elektrik yükler -elektronlar ve iyonlar- plazmayı elektriksel olarak iletken, içten interaktif ve güçlü elektromanyetik alanlara duyarlı yaparlar. İyonize gaz genellikle elektriksel olarak nötr (yani elektron yoğunluğu pozitif iyonlar tarafından dengelenir) olduğu ve yeterince elektriksel özelliklerine ve davranışına etki ettiği, elektrik yüklü parçacıkların önemli bir kısmını içerdiği zaman plazma olarak adlandırılır (Fridman, 2008). Plazma, yoğunluk, sıcaklık, güç kaynaklarına göre değişik şekillerde sınıflandırılabilir. Güç kaynaklarına göre radyo frekansı (RF), doğru akım (DC), mikro dalga (MW) ve alternatif akım (AC) gibi gruplandırılabilir.

Deşarj plazma sistemleri farklı geometri ve boyutlarda olacak şekilde tasarlanabilir. Tipik bir DC deşarj, silindirik bir cam tüp içinde soğuk elektrotlar ve çapı daha az olan elektrotlar arasındaki mesafede oluşturulur. Tipik deşarj akımı birkaç mA ve basınç aralığı yüzlerce mTorr ya da birkaç Torr kadardır. Böyle bir deşarjın elektron sıcaklığı 1-4 eV ve plazma yoğunluğu $10^{-12} - 10^{-15} \text{ cm}^{-3}$ civarındadır (Vladimirov ve ark., 2005). DC plazma sistemlerinde gözlemlenen ışımaya glow deşarj olarak adlandırılır. Şekil 2. 3'de DC glow deşarjın genel yapısının şeması verilmektedir.



Şekil 2. 3. Glow deşarjın genel yapısı (Fridman ve Kennedy, 2004).

Glow deşarj ikinci emisyon sonucu çoğunlukla pozitif iyonlar tarafından uyarılan elektronlar yayan soğuk katot olan kendine yeterli sürekli DC deşarjdır. Glow deşarjın genel yapısının kendine özgü önemli bir özelliği 100 ile 500V civarında potansiyel bir düşüş (drop) ile büyük pozitif uzay yükü ve güçlü elektrik alanı ile katot katmanıdır. Katot katman kalınlığı gaz yoğunluğu ve basınç ile ters orantılıdır. Eğer elektrotlar arasındaki uzaklık yeterince büyükse, pozitif kolon denilen yarı-nötr plazma ile düşük bir elektrik alan, katot katmanı ve anot arasında oluşur. Bir glow deşarjın pozitif kolonu için zayıf iyonize, düşük-basınçlı plazma en yaygın örneklerdir. Pozitif kolon anot tabakası ile anodu ayırır. Anot tabakası negatif uzay yükü, biraz daha yüksek elektrik alan ve aynı zamanda özel potansiyel düşüş ile karakterize edilir (Fridman ve Kennedy, 2004).

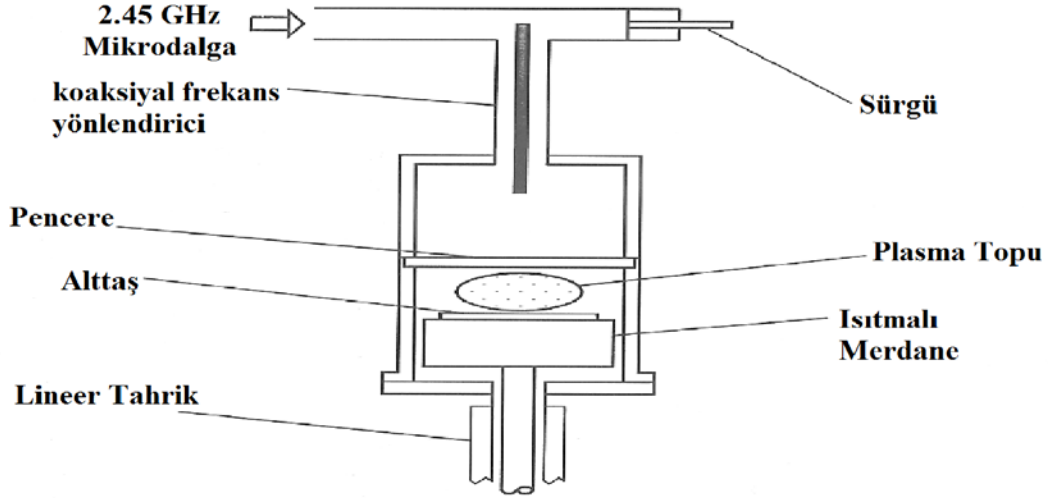


Şekil 2. 4. RF deşarj sistemi (Lieberman ve Gottscho, 1994).

Şekil 2. 4'de verilen tipik bir RF deşarj sistemi, l ($l = 2-10$ cm) kadar mesafeyle ayrılmış iki düzlemsel elektrot içeren bir vakum odasından, RF güç kaynağından (13.56 MHz) ve vakum pompasından oluşur. Alttaşlar bir elektrot üzerine yerleştirilir. RF hareket ettirici (driving) voltaj değeri 100V ile 1000 V arasındadır. Hareketli plazma elektronları, RF hareket ettirici voltaj tarafından oluşturulan anlık elektrik alanlara tepki gösterir ve iyonlar pozitif uzay şarj bulutu içinde ileri ve geri titreşirler. Elektron bulutunun titreşimi, net pozitif yük içeren elektrota yakın bölgelerde kaplama oluşturur (Lieberman ve Lichtenberg, 2005).

Şekil 2. 5'de tipik bir mikrodalga deşarj düzeneği görülmektedir. Mikrodalga deşarj (2.45 GHz), işlem odası ve anten odası bir mikrodalga pencere ile birlikte bir mikrodalga kavite formu tarafından ayrılmıştır. Sistemde 20 ile 100 mb aralığında bir gaz basıncı kullanılır. Bu yüksek basınçta, elektron-nötr çarpışma frekansı elektron (gyro) halka-frekansından daha büyüktür ve bu yüzden de dış manyetik alan hiçbir yarar sağlamayacaktır.

Ancak, 6 kW lık güç bile, mikron kalınlığındaki filmler için saatlerce süren işlem zamanı, bir çok mikroelektronik plazma işlemi için dakikalarla karşılaştırıldığında pahalı bir işlemdir (Dendy, 1996).



Şekil 2. 5. Mikrodalga deşarj sistemi (Dendy, 1996).

2.4. Plazma Polimerizasyonu

Plazma polimerler organik besleme (feed) gazlarının glow deşarj temas yüzeylerinde ince film yada toz olarak biriktirilir. Plazma polimerizasyonu yüzeydeki plazmalar arasındaki ve plazma türleri arasındaki reaksiyonları içeren plazma kimyasının belirli bir tipidir. Bir kaç olası mekanizmalar arasında serbest radikal reaksiyonu plazma depolama için baskın bir süreç olabileceği ifade edilmiştir. 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 iyonların, elektronların ve herhangi bir bağı kırma için yeterli enerjisi olan diğer türlerin varlığına bağlıdır. Plazmada polimerize edilen filmler genel olarak kimyasal inert, çözünmez, mekanik olarak dayanıklı ve termal olarak kararlıdır. Bu yüzden bu filmler geçirgenliği seçici membran, koruyucu kaplama, elektriksel, optiksel ve biyomedikal filmler gibi çeşitli uygulamalarda kullanılmıştır.

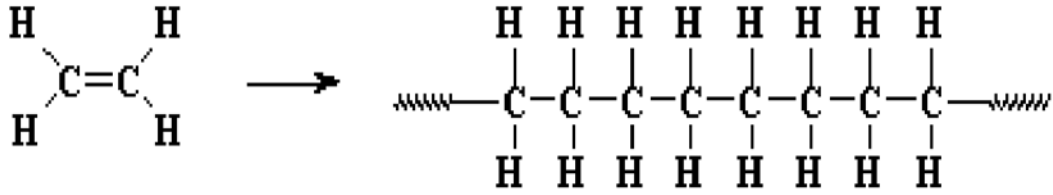
Plazmada polimerize edilen filmler için biriktirme hızı, fiziksel ve kimyasal özellikler aşağıdaki faktörlere bağlıdır:

- Reaktör tipi
- Besleme (feed) gazların kompozisyonu
- Frekans ve uyarma sinyali gücü

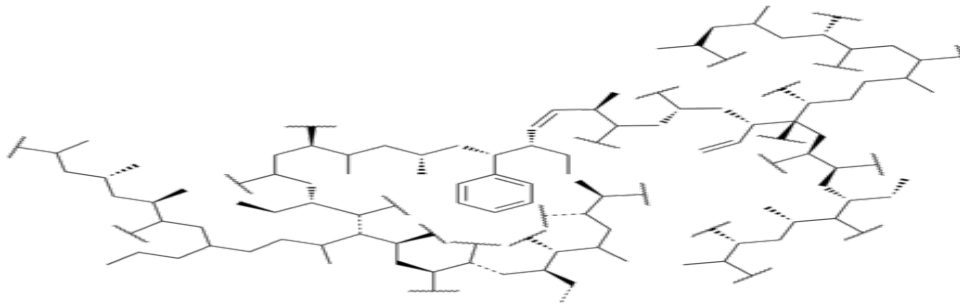
- Besleme(feed) gazların akış hızı
- Plazma sıcaklığı
- Alt tabaka pozisyonu

Plazma polimerizasyon reaksiyonları özellikle verilen güçten ve monomer gazlardan etkilenmektedir.

Plazma polimer filmler genellikle amorf olarak kabul edilir. Plazma polimerlerin iç bağ niteliği ve kimyasal bileşimi aynı monomer birimlerinden sentezlenen bilinen polimerlerden genellikle farklıdır. Plazma polimerler yüksek derecede çapraz bağlı olabilir ve doymamış bağlar içerebilir. Birikme koşulları ve ortaya çıkan kompozisyon yapısı arasındaki ilişki incelenmiş ve değerlendirilmiştir. Çoğu plazma polimerizasyon deneyinde, katı plazma filmlerin miktarı çok azdır ve polimerler yüksek derecede çapraz bağlarından dolayı genellikle organik çözücülerde çözünmezler. Plazma polimerlerin karakterizasyonu için bu faktörler önemlidir (Malhotra, 2002). Şekil 2. 6'da etilen monomeri ve polimeri, şekil 2. 7'de plazmada polimerize edilerek oluşturulan çapraz bağlı etilen ince filmi verilmektedir.



Şekil 2. 6. Etilen monomerinin ve polimerinin modeli (<http://pslc.ws/macrog/pe.htm>).



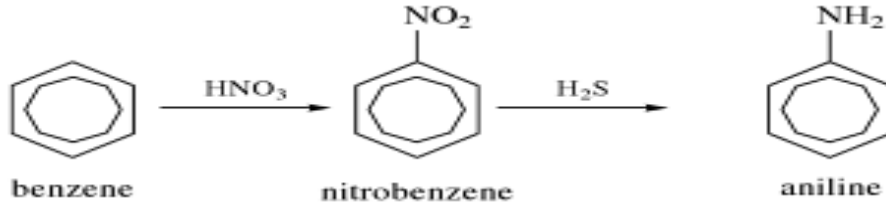
Şekil 2. 7. Plazmada polimerize edilmiş etilen filminin hipotez edilen modeli (http://en.wikipedia.org/wiki/File:Plasma_Polymer_Ethylene_Film.png).

2.5. Anilin



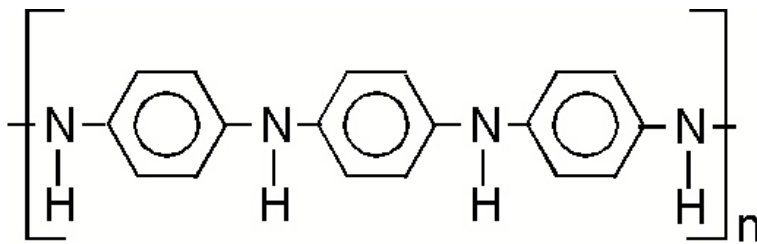
Şekil 2. 8. Anilin ($C_6H_5NH_2$) (Carey, 2000).

Anilin oda sıcaklığında sıvı haldedir ve kaynama noktası $184\text{ }^{\circ}C$, donma noktası $-6\text{ }^{\circ}C$ dir. Sistematik ismi benzenamindir. Anilin, benzenin amino-substituent türevleri için temel IUPAC (Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği) ismidir. Anilinin azot etrafındaki bağlarında bir piramit düzeni vardır. Anilin için ölçülen açının değeri 142.5° dir (Carey, 2000).



Şekil 2. 9. Zin'in anilin hazırlama metodu (Rappoport, 2007).

2.6. Polianilin



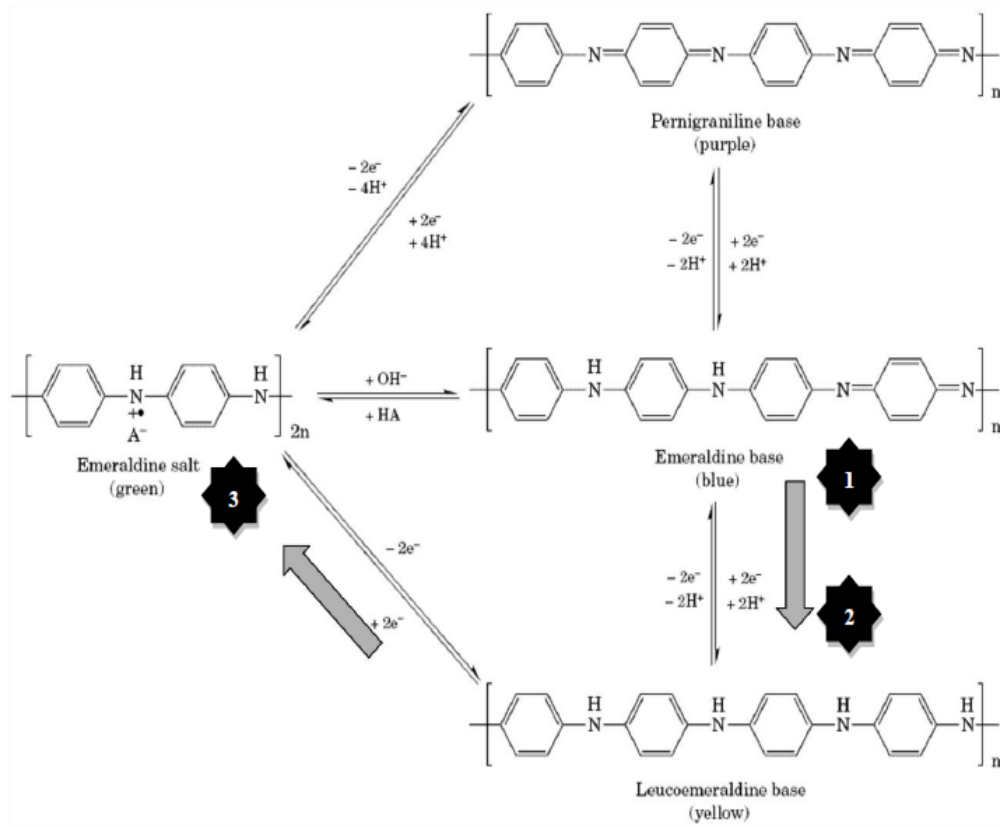
Şekil 2. 10. Polianilin (http://mysite.verizon.net/d_marin/coat/#polyaniline).

Polianilin (PANİ) iyonik EAP (Elektroaktif polimerler)'nin alt grubunda yer alan iletken bir polimerdir. Yarıiletkene benzer özellikleriyle esnek bir polimerdir. Düşük maliyetli olması, kolay üretim süreci ve bileşiklerinin kararlı iletim formu içermesi avantajlarıdır. Düşük elektrokimyasal uzama (strain) ve çoğu çözültide çözünmezliği dezavantajlarıdır (Farra, 2008).

Anilin polimerlerin genel formülü;

$$[(-B-NH-B-NH)_y(B-N=Q=N)_{1-y}]_x, \quad (2.9)$$

şeklinde gösterilmektedir. Formüldeki B benzenoid halkasını, Q, quinoid halkasını ifade etmektedir. Polianilin leucoemeraldine (LM), emeraldine (EM) ve pernigraniline (PNA) olmak üzere üç temel formu bulunmaktadır. LM ($y = 1$) tamamen indirgen formdadır ve tüm halkaları benzenoiddir. EM ($y = 0,5$) yarı-indirgen, yarı-yükseltgen formdadır ve her bir quinoid halkası başına üç benzenoid halkası içeren bir tekrar birimi bulunur. PNA ($y = 0$) tamamen yükseltgen formdadır ve her benzenoid halkasından sonra gelen bir quinoid halkası tekrar ünitesi vardır (Chena ve ark., 1999, Dmitrieva ve Dunsch, 2011). Şekil 2. 11'de polianilin dördü oksidasyon durumunun kimyasal yapıları gösterilmektedir.



Şekil 2. 11. Polianilin oksidasyon durum diyagramı (Farra, 2008).

2.6.1. Polianilin Sentezlemede Yapılan Çalışmalar

Vivekanandan ve arkadaşlarının 2011 yılında kimyasal oksidatif ve elektrokimyasal metodlarla hazırlanmış PANİ ile ilgili yaptıkları çalışmada oksitleyici olarak $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, dopant olarak H_2SO_4 kullanmışlardır. Kimyasal polimerizasyonu 0,1 M anilin, H_2SO_4 asidi, 20 ml

$K_2Cr_2O_7$ oksidantlı sulu çözelti kullanılarak, elektrokimyasal polimerizasyonu ise 0.1 M anilin, 0.1 M H_2SO_4 kullanarak ve farklı voltajlar (2.5 V, 2 V ve 1.5 V) uygulayarak gerçekleştirdiklerini ve her iki yöntemle hazırlanan polimerleri vakum içinde 12 saatte 60 °C'de kurduklarını belirtmişlerdir. UV-Vis spektrumunda anilinin $n \rightarrow \pi^*$ geçişine karşılık olarak 327-365 nm'de ve kinin-imin gruplarının $n \rightarrow \pi^*$ geçişine karşılık gelen 600-620 nm'de absorpsiyonlar gerçekleştiğini ve voltaj arttırıldıkça absorpsiyon piklerinin arttığını görmüşlerdir. FTIR spektrumundan elde edilen absorpsiyon pikleri ve band yapılarıyla ilgili olarakta, 3433 cm^{-1} N-H gerilmesi, 2923 cm^{-1} , 2825 cm^{-1} asimetrik ve simetrik C-H gerilmesi, 1654-1637 cm^{-1} C=C gerilmesi, 1600-1500 cm^{-1} C-H gerilmesi, 1473-1410 cm^{-1} C=N gerilmesi, 1300-1200 cm^{-1} primer aromatik amin C-N gerilmesi, 1111-1137 cm^{-1} C-H eğilmesi, 1000 cm^{-1} mono-substüie oluştuğunu söylemişlerdir (Vivekanandan ve ark., 2011).

Bhadra ve arkadaşlarının 2007 yılında gerçekleştirdikleri çalışmada PANİ'nin elektrokimyasal ve kimyasal sentezlerini karşılaştırmışlardır. Elektrokimyasal sentezi ~ 0.15 M anilin, ~ 1 M HCl kullanarak elektrotlar arasında 0.7 V'luk potansiyel fark uygulayarak 2 saatte, kimyasal sentezi ise ~ 0.15 M anilin, ~ 1 M HCl, 10 ml damıtılmış su içinde çözülmüş amonyum peroksi disülfat (7.6 g) kullanarak oda sıcaklığında 2 saate gerçekleştirmişlerdir. elektrokimyasal sentezlenen PANİ için E_g değerini 2.06 eV, kimyasal sentezlenen PANİ için ise E_g değerini 1.98 eV olarak bulmuşlardır. FTIR spektrumundan 1294 cm^{-1} ve 1136 cm^{-1} 'de C-N-C ve B-NH+=Q (B→benzenoid halkası, Q→ quinoid halkası) gerilme titreşimlerini, 1588 cm^{-1} ve 1494 cm^{-1} 'de quinoid ve benzen halka gerilme titreşimlerinin oluştuğunu söylemişlerdir. PANİ'nin elektrokimyasal sentezlenmesinin, kimyasal sentezlemeye göre daha düşük iletkenlikte, yüksek çözünürlükte, benzenoid halkasının quinoid halkasından daha çok olduğunu, düşük kristallikte, yüksek band enerjisinde ve parçacık boyutunun büyük olduğunu belirtmişlerdir (Bhadra ve ark., 2007).

Lakshmi ve arkadaşlarının 2009 yılında yayınladıkları makalede; 20 W RF gücü ve 0,2-0,08 Torr vakum aralığında yaklaşık 1 saatte RF plazma polimerizasyonu yöntemiyle ürettikleri PANİ ince filmin UV-Vis spektrumu ve Tauc denklemini kullanarak, E_g değerini 2.07 eV olarak bulmuşlardır. FTIR spektrumundan elde ettikleri absorpsiyon pikleri ve band yapıları ilgili ise; 3325 cm^{-1} N-H gerilmesi, 3000 cm^{-1} C-H gerilmesi, 1600 cm^{-1} quinoid halkaların gerilimi, 1403 cm^{-1} ve 1500 cm^{-1} C=C benzoid halkası gerilmesi, 1100 cm^{-1} alkil zincirinin C-C gerilmesi, 606 cm^{-1} ve 730 cm^{-1} aril nitro bileşiklerinden kaynaklanan pikler, 1350 cm^{-1} ve 1450 cm^{-1} çevresindeki zayıf titreşimlerin polimer filmlerin çapraz bağlanmasından kaynaklanabileceğini söylemişlerdir (Lakshmi ve ark., 2009).

Sajeev ve arkadaşlarının 2006 yılında yaptıkları çalışmada, RF ve AC plazmada polimerize edilen PANİ ince filmlerin özelliklerini incelemiştir. 0.1 Torr basınçta, 80 mA akım ve 13,56 MHz frekansta RF plazma polimerizasyonu ile elde edilen PANİ ince filmin UV-Vis spektrumu ve Tauc denklemi kullanılarak elde edilen E_g değeri 2.2 eV iken katkılama sonucu E_g değeri 1.9 eV olarak bulmuşlardır. 0.2 Torr basınçta, 500-800 V potansiyel ve 50 HZ frekansta oluşturdukları PANİ ince filmin E_g değeri 2.3 eV iken katkılama ile E_g değerinin 1.8 eV'a düştüğünü görmüşlerdir. PANİ ince filmlerin FTIR spektrumundan elde ettikleri band yapıları ve pik şiddetleriyle ilgili ise; 1600 cm^{-1} aromatik halka gerilmesi, 1500 cm^{-1} C-C gerilmesi, 1240 cm^{-1} aromatik C-N bağı; RF'de belirgin fakat AC'de belirgin olmayan 3220 cm^{-1} 'de N-H gerilmesi, 3038 cm^{-1} C-H gerilmesi; AC'de 2928 cm^{-1} 'de, RF'de ise 2970 cm^{-1} 'de N-H asimetrik bağı, AC'de 1175 cm^{-1} ve RF'de 1105 cm^{-1} 'de C-H düzlem-içi deformasyonun oluştuğunu belirtmişlerdir (Sajeev ve ark., 2006).

Mathai ve arkadaşlarının 2002 yılında plazmada polimerize edilen anilin ince filmlerin band boşluğuna iyod dopinginin etkisini inceledikleri çalışma, 50 Hz frekansta, 500-800 V yüksek AC voltaj, 40-70 mA akım ve 0.2 Torr basınç altında gerçekleştirilmiştir. UV-Vis spektrumu ve Tauc denklemi kullanılarak bulunan E_g değeri 3.04 eV iken iyod katkılanması sonucu E_g değerinin 2.42 eV'a düştüğünü görmüşlerdir. FTIR spektrumundn ise; 1600 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} ve 1450 cm^{-1} 'de aromatik halkaların, 752 cm^{-1} ve 694 cm^{-1} 'de düzlem-dışı deformasyon, 3020 cm^{-1} 'de C-H gerilmesi, 3370 cm^{-1} 'de N-H gerilmesi, 1310 cm^{-1} ve 1250 cm^{-1} 'de aromatik amin C-N gerilmesi band yapılarını ve absorpsiyon piklerini elde etmişlerdir (Mathai ve ark., 2002).

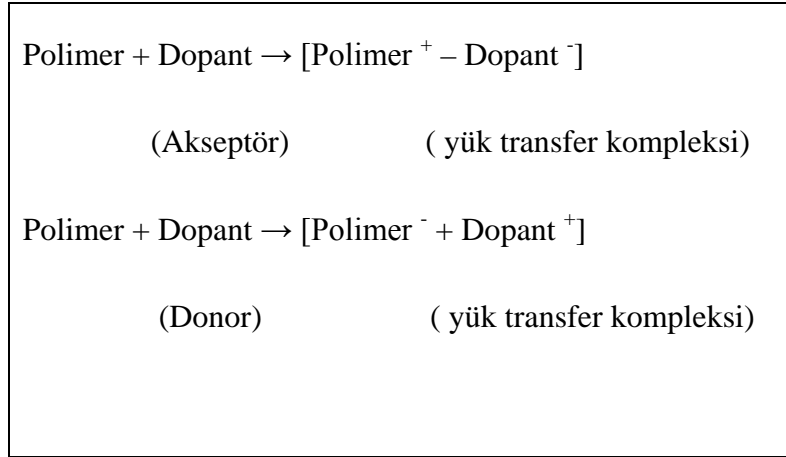
Kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyon yöntemleriyle sentezlenen PANİ ince filmlerin enerji band boşlukları 2 eV civarında değerler alırken, plazma polimerizasyonu ile sentezlendiğinde 2 ile 3 eV arasında değerler almaktadır. Kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyon yöntemleri ile daha düşük E_g değerleri elde edilmektedir fakat sentezleme uzun bir süreçte gerçekleşmekte ve her malzeme üzerinde ince film oluşturulamamaktadır. Plazma polimerizasyonu yöntemi ile ise istenilen her malzeme üzerine, oda sıcaklığında, herhangi bir çözücü kullanılmadan istenilen kalınlıkta (Angström ile mikron mertebesinde) ince film elde edilebilmektedir. Bu nedenle, ince film sentezlemek için plazma polimerizasyon yöntemi kullanıldı.

2.7. Katkılama

Katkılama elektronun eklenmesi yada çıkarılmasıdır. Katkılama süreci polimerin elektriksel, manyetik, optiksel ve yüzeysel özelliklerini değiştirir. Genellikle iletken polimerlerde p-tipi katkılama bir elektron akseptörle (alıcı), n-tipi katkılama donör (verici) ile yapılır.

2.7.1. Redoks Katkılama

Redoks katkılama oksidatif (indirgenme) katkılama olarak bilinir. Tüm iletken polimerlerde polimer backbone değişimiyle elektronun sayısındaki artış sırasında kimyasal yada elektrokimyasal süreçler tarafından redoks p- katkılama yada n- katkılamaya geçerler. Dopantlar ya yükseltgen yada indirgen etmendir. Katkılamada ya pozitif yada negatif yük taşıyıcılar olur.



Şekil 2. 12. Polimerdeki bir dopnatın etkisi.

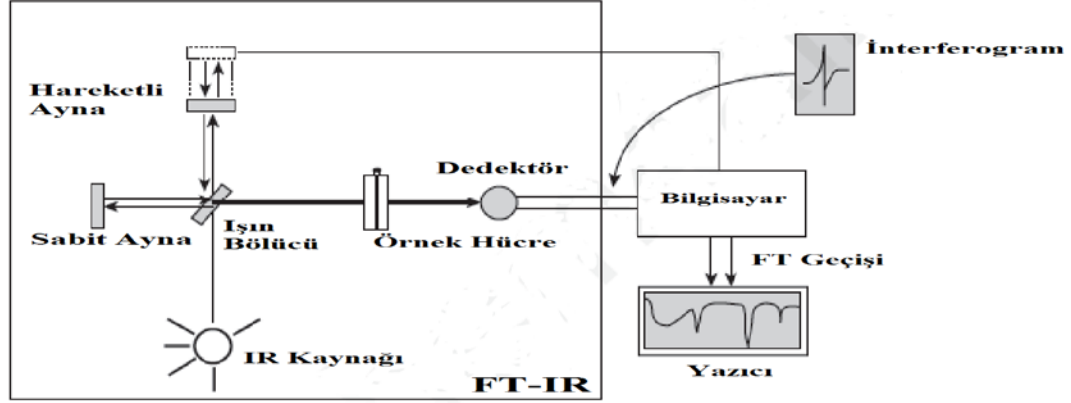
2.7.2. Redoks Olmayan Katkılama (asit katkılanması yada proton katkılanması)

Katkılama süreci boyunca polimer backbone ile birleşen elektron sayısı değişmez. Oksidatif doplama süresiyle doplanan polimer bir adımda üretilebilir. Asitin (HA) varlığı nitrojen atomlarının protonasyonu ile sonlanır.

Katkılama süreci iletken polimerlerin bağlanma sisteminde yük transferine yol açar. Akseptör yada donör moleküllerinin katkılanması kısmi yükseltgenme yada indirgenmeye neden olur. Katkılama şartları önemli rol oynar. Elektriksel iletkenlik yük taşıyıcıların konsantrasyonundaki artıştan dolayı katkılama seviyesi ile artar. Yük taşıyıcıların hareketliliğindeki hızlı artış iletkenlikteki yüksek oranda artışa neden olur (Sharma, 2006).

2.8. İnce Film Karakterizasyon Yöntemleri

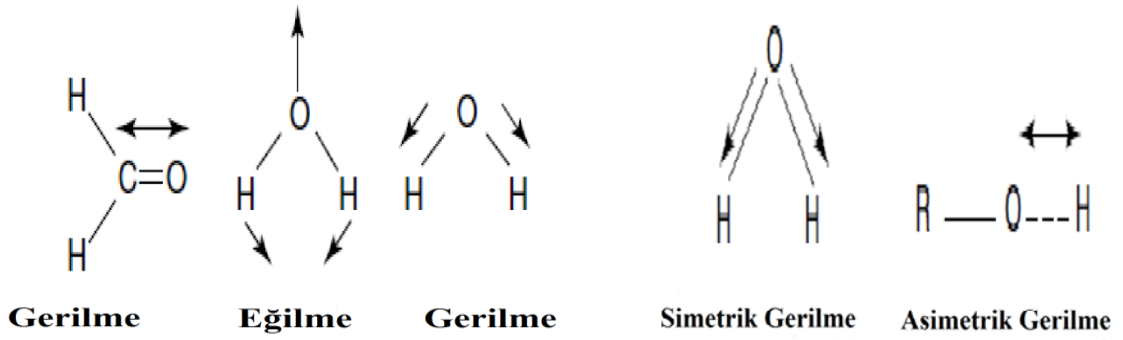
2.8.1. FTIR (Kızılötesi Fourier Dönüşüm) Spektroskopisi



Şekil 2. 13. FTIR için Michelson interferometresinin optiksel şeması (Pavia ve ark., 2001).

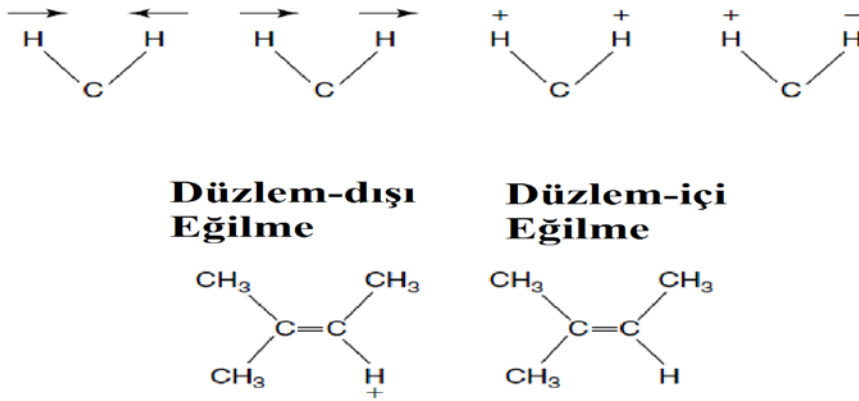
FTIR en yaygın kullanılan titreşimsel spektroskopik bir tekniktir. FTIR, Fourier dönüşümü metodunun aynı anda dalga sayılarının bir dizisinde kızılötesi spektrumunu elde etmek için kullanıldığı bir kızılötesi spektroskopisidir. FTIR sisteminde anahtar bileşen şekil 2. 13’de gösterilen Michelson interferometresidir. Bir kaynaktan kızılötesi radyasyonu, bir ışın-bölücü ve iki aynadan oluşan Michelson interferometresine girer. Işın-bölücü (splitter) kaynaktan kızılötesi ışınlarının yarısını iletir diğer yarısını da yansıtır. İkiye bölünen ışınlar sırasıyla sabit bir aynaya ve hareketli bir aynaya ulaşır. Aynalardan yansıdıktan sonra, ikiye bölünen ışınlar dedektör tarafından alınmadan önce yeniden ışın-bölücüde (splitter) birleşirler. Hareketli aynanın işlevi ikiye bölünmüş ışınlar arasında ışıktan girişim oluşturmak için optik yol uzunluğunu değiştirmektir (Leng, 2008). FTIR aletinin avantajı bir saniyeden daha az sürede interferogram elde etmesidir. (Optik yol modelinin ürettiği desene interferogram denir). Böylece aynı örneğin interferogramının onlarcasını toplamak ve bilgisayarın hafızasına biriktirmek mümkündür. Bir Fourier dönüşümü birikmiş interferogram toplamı üzerinde gerçekleştirildiği zaman, daha iyi sinyal-gürültü oranlı bir spekturum çizilebilir. FTIR aleti bu yüzden daha fazla hız ve daha fazla hassasiyet yeteneğine sahiptir. IR spekturumu bir molekül hakkındaki yapısal bilgileri belirlemek için kullanılır (Pavia ve ark., 2001).

Kızılötesi ışınla etkileşen moleküllerde band uzunluğunda (gerilme) yada band açısında (eğilme) titreşim hareketleri meydana gelmektedir. Bazı bandlarda da simetrik gerilme yada asimetrik gerilme oluşabilir. Şekil 2. 14’de bahsedilen titreşimler gösterilmektedir.



Şekil 2. 14. Molekülde oluşan gerilme ve eğilme titreşimleri (Stuart, 2004).

Şekil 2. 15'de görüldüğü gibi eğilme titreşimlerinde de düzlem üzerinde hidrojen atomlarının aynı yönde yada zıt yönde hareket ettiği düzlem-içi ve düzlem-dışı eğilmeleri oluşur (Stuart, 2004).



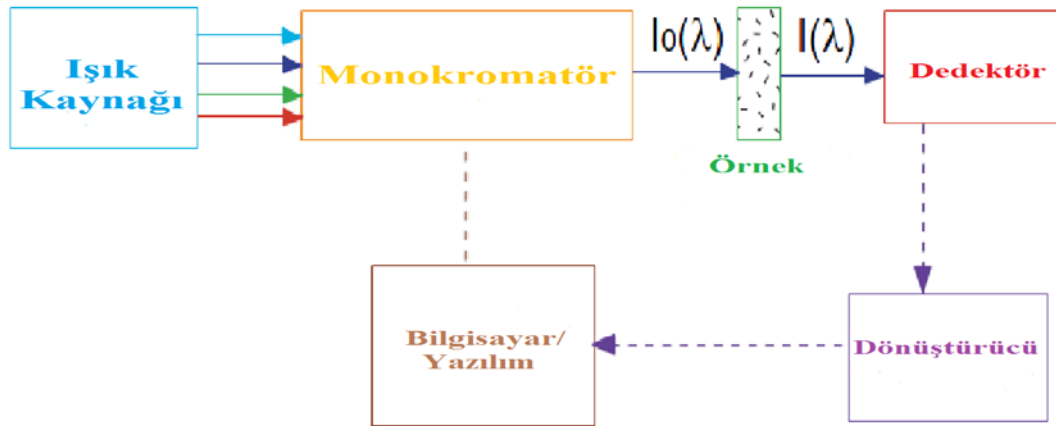
Şekil 2. 15. Düzlem-dışı ve düzlem-içi eğilme titreşimleri (Stuart, 2004).

FTIR spektrumundan elde edilen band absorpsiyon aralıkları şekil 2. 16'da verilmektedir.

FREKANS (cm^{-1})								
4000	2500	2000	1700	1600	1370	1000	800	650
O-H	$\text{C}\equiv\text{N}$	$\text{C}=\text{O}$	$\text{C}=\text{C}$	$\text{N}-\text{O}$	$\text{C}-\text{O}$	$\text{C}-\text{Cl}$	$\text{C}-\text{Br}$	$\text{C}-\text{I}$
N-H	$\text{C}\equiv\text{C}$	$\text{C}=\text{N}$	$\text{N}-\text{H}$	$\text{C}-\text{H}$	$\text{C}-\text{N}$	$\text{C}-\text{F}$		
C-H	$\text{X}=\text{Y}=\text{Z}$ (C,O,N,S)				$\text{C}-\text{H}$			
Gerilme			Eğilme		Düzlem-içi Eğilmesi		Düzlem-dışı Eğilmesi	

Şekil 2. 16. FTIR spektrumu için absorpsiyon band aralıkları (Pavia ve ark., 2001 kaynağından yararlanılarak çizilmiştir).

2.8.2. UV-Vis (Morötesi-Görünür Bölge) Spektroskopisi

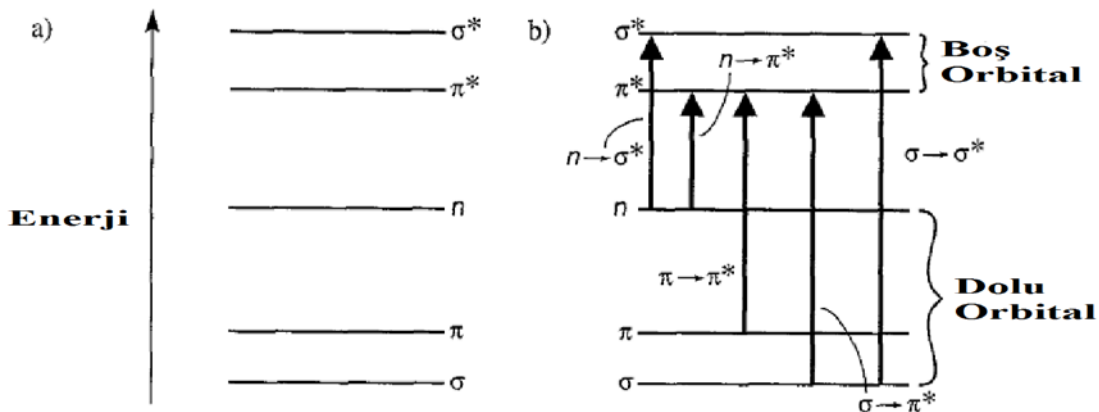


Şekil 2. 17. UV-Vis spektroskopisinin temel unsurlarının şematik diyagramı (Zhang, 2009).

Elektronik absorpsiyon yada UV-Vis spektroskopisi nanomalzemelerin optiksel ve elektronik özelliklerini çalışmak için en kullanışlı ve basit optiksel tekniklerden biridir. Bu teknik örnek tarafından absorpsiyon edilen ışığın ölçümüne dayanmaktadır. Beer yasasına dayanarak; $A = \log I_0/I = \epsilon lc = \alpha c$ denkleminde, A- absorbans, I_0 -gelen ışığın yoğunluğu, I-geçen

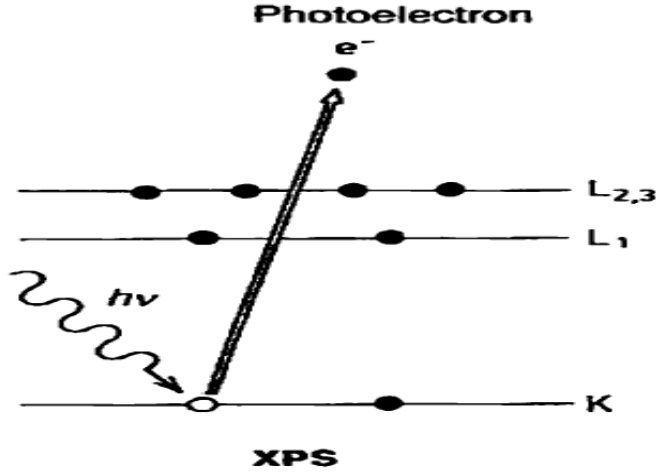
ışığın yoğunluğu, c-çözelti örneğinin konsantrasyonu, ϵ -absorpsiyon katsayısı, ϵ -molar soğurganlık, l örneğin yol uzunluğunu gösterir. Katı örnekler için c konsantrasyonun anlamı yoktur ve benzer ifade örneğin kalınlığı bakımından elde edilebilir. Katı örneğin yeterince absorpsiyon doygunluğunu önlemek için ince olması gerekir. Şekil 2. 17'den de görüldüğü gibi bir lamba gibi bir ışık kaynağından gelen ışığın şiddeti fotodiyot, fotomultiplikator tüp (PMT) yada yük çiftleşimli (coupled) dedektör (CCD) gibi bir ışık dedektörü ile ölçülür. Eğer örnek bazı dalgalarda ışığı soğursa, geçen ışık azalır. Geçen ışığın şiddeti ışığın dalga boyunun fonksiyonu olarak çizildiğinde örnek absorpsiyonunun bir spektrumunu verir. Çoğu spektrometre yaklaşık 200 nm – 800 nm aralığındaki dalgalaboyunu kapsar (Zhang, 2009).

UV-Vis spektrumunda bir molekül tarafından ışımının soğrulması, elektronik uyarılmaya yol açar ve bir elektron düşük enerjili bir elektronik düzeyden daha yüksek enerjili bir düzeye geçer. En olası uyarılma, yani temel düzeyden uyarılmış düzeye geçiş, basitçe en düşük enerjili boş bir molekül yörüngesinden (LUMO) en yüksek enerjili dolu bir molekül yörüngesine (HOMO) geçişe karşılık gelir. Atom gruplarında soğurma yapan 3 tür değerlik elektronu bulunur. Bunlar bağ yapmış σ (sigma), π (pi) ve bağ yapmamış n elektronlarıdır. Simge üzerinde yer alan * işareti uyarılmış enerji düzeylerini ifade eder. Temel ve uyarılmış enerji düzeyleri ve bu düzeyler arasındaki geçişler şekil 2. 18'de gösterilmiştir. Çoğu molekül için π enerji düzeyleri, σ enerji düzeylerinden daha yüksektir ve bağ yapmamış n elektronları σ elektronlarından daha yüksek enerji düzeyinde bulunurlar. Temel ve uyarılmış düzeyler arasındaki enerji farkı ΔE ile gösterilirse; $\Delta E \sigma \rightarrow \sigma^* > \Delta E n \rightarrow \sigma^* \sim \Delta E \pi \rightarrow \pi^* > \Delta E n \rightarrow \pi^*$ olmak üzere düzeyler arasındaki enerji farkları sıralanabilir (Erdik, 1993).



Şekil 2. 18. Elektronik enerji seviyeleri ve geçişler (Pavia ve ark., 2001).

2.8.3. XPS (X Işını Fotoelektron) Spektroskopisi



Şekil 2. 19. Bir X ışınının kabuklarda elektron koparması (Pethrick, 2007).

XPS yada bazen de kimyasal analiz için elektron spektroskopisi olarak adlandırılan ESCA, malzemenin 10-30 ⁰A üzerindeki elemental birleşiminin karakterizasyonunu verir. Yüksek vakum tekniği olması onun dezavantajıdır ve bu nedenle vakum uygulaması için duyarlı olmayan yapı malzemelerinin çalışmalarında kullanılabilir. Teknik X-ışınlarının ince bir ışını ile örneğin ışınlanmasını içerir. X-ışınları fotoelektronlar olarak yayınlanan ve enerjileri analiz edilen çekirdek elektronları iyonize eder (Şekil 2. 19). X-ışınları çekirdek kabuğundaki bir elektronu aşağıdaki denklemle verilen enerjiyi yayınlamak için iyonize edebilir.

$$E_k = hv - E_b - e\phi \quad (2. 10)$$

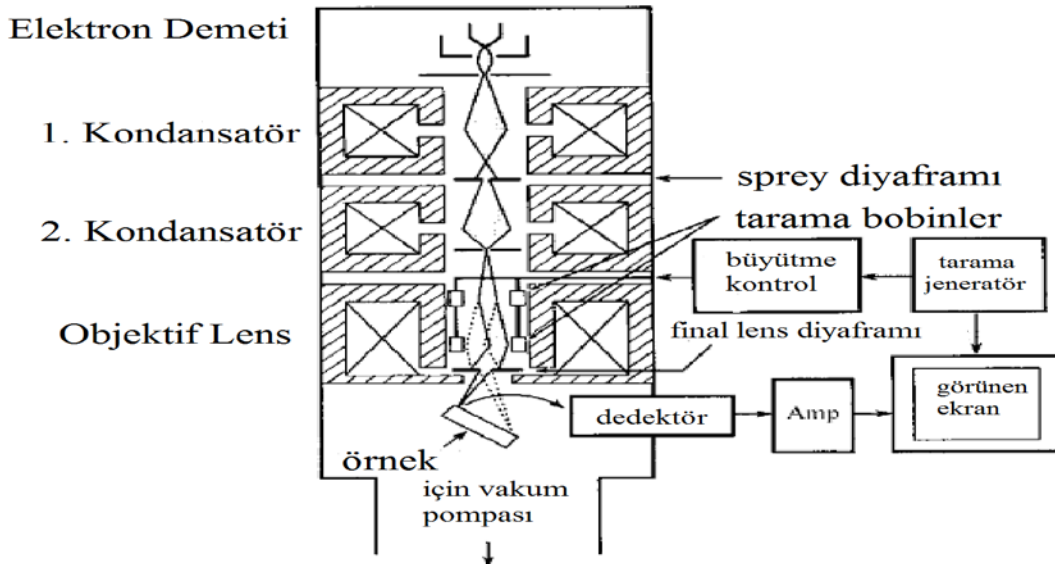
E_k elektronun kinetik enerjisi, E_b çekirdek elektron bölgesinin bağlanma enerjisi, $h\nu$ X-ışını enerjisi, yüzeyden kaçan elektronun dahil olduğu enerji için bir düzeltme gerekiyor bu da $e\phi$ belirler ve kesin değeri örnek ve spektrometreye bağlıdır (Pethrick, 2007).

XPS tekniğinin avantajları genel olarak iyi bir yüzey hassasiyeti, oldukça basit elemental ve kimyasal durum analizi ve verilerin ölçümünün güvenilirliğidir. XPS tekniği metal, seramik yada polimer örnekler için kullanılabilir, ancak örnekler katı ve vakuma dayanıklı olmalıdır (Verma, 2007).

2.9. Elektron Mikroskobu

2.9.1. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu)

Bir taramalı elektron mikroskobu (SEM) elektron demeti ve elektromanyetik lens dizisinden oluşur. Elektron demeti elektron silahı tarafından yayılır. Bir SEM optik yolu bir objektif lens ve kondansatör lenslerini içeren çeşitli elektromanyetik lenslerden geçer. İki kondansatör lens elektron ışınının karşıya geçme çapını azaltır, sonra objektif lens nanometre ölçeğinde bir prop (probe) olarak elektron ışınını odaklar. Objektif lens SEM’de üçüncü bir kondansatör lens olarak düşünülmelidir. Prop tarama SEM’de objektif içinde birleştirilip bir ışın saptırma sistemi tarafından işletilmektedir. Saptırma sisteminde bir çizgi boyunca örnek yüzeyi üzerinde prop hareket eder ve sonra tarama için bir sonraki çizgideki bir pozisyonda prop yer değiştirir, böylece dikdörtgen bir raster örnek yüzeyinde oluşturulur. Örnekten yayılan sinyal elektronlar bir dedektör tarafından toplanır, örnek üzerinde taranan noktalar ile katot ışın tüp (CRT) ekranı yada likit kristal ekrandaki resim noktaları arasındaki birebir ilişkiye göre görüntü yeniden yapılandırılması amacıyla kullanılır. Elektron propun saptırma sistemi iki çift elektromanyetik bobin tarafından kontrol edilir. Bobinin ilk çifti, mikroskobun optik eksenini kapalı kirişte bükülür. Bobinin ikinci çifti, taramalı bir eksen(pivot) noktasında eksen sırtındaki kirişte bükülür. Şekil 2. 20’de gösterildiği gibi SEM diyaframı, optik yolda elektron ışınının sapmasını sınırlandırmak için kullanılır (Leng, 2008).



Şekil 2. 20. SEM yapısı (Reproduced with kind permission of Springer Science and Business Media from J.I. Goldstein et al, Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis, 2nd ed., Plenum Press, New York. © 1992 Springer Science).

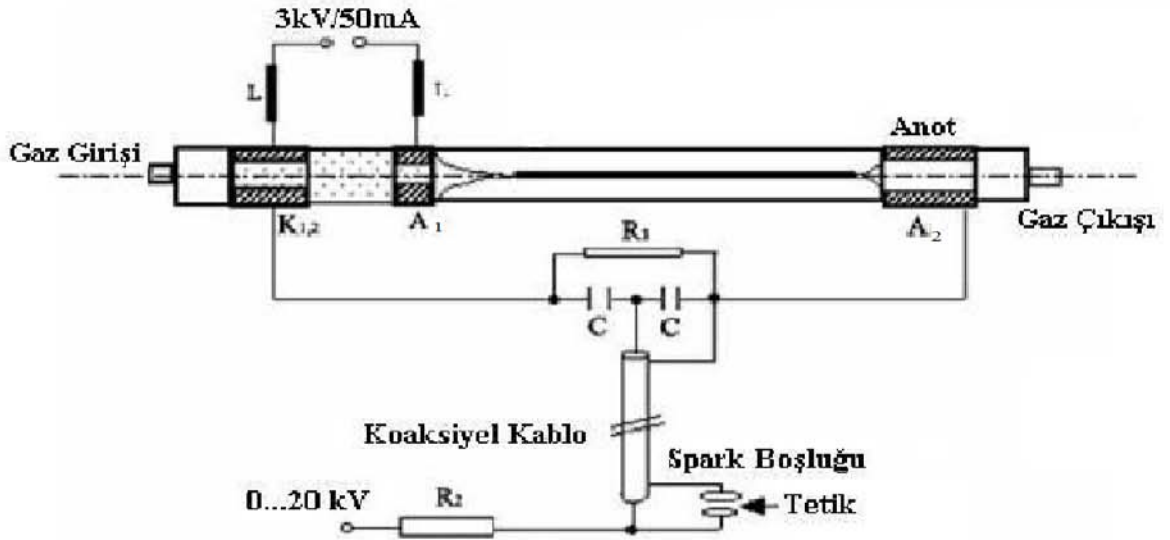
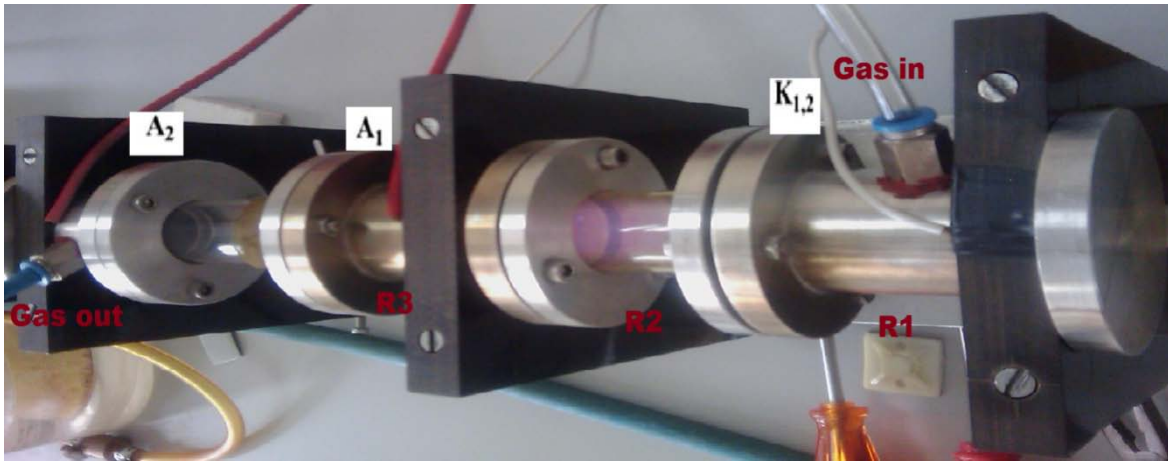
SEM 1 nm kadar çözünürlüğe sahip hemen hemen her malzemenin yüzeyini görüntülemek için güçlü ve popüler bir tekniktir. SEM tarafından oluşturulan görüntü çözünürlüğü sadece elektron probunun özelliğine değil aynı zamanda örneğin elektron probunun etkileşimine de bağlıdır. SEM yüzey geometrisi, morfolojisi ve kimyasal bileşeni hakkında bilgi verir (Zhang, 2009).

BÖLÜM 3

MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Çift Deşarj Plazma Sistemi

PANİ ve anilin içerikli (AN+TH ve AN+PY) kopolimer ince filmlerin üretilmesinde düşük basınçlı DC glow deşarjı ve yüksek voltaj darbeli deşarj olarak bilinen iki deşarjın aynı anda oluşturulması esasına dayalı çift deşarj plazma tekniği kullanıldı. Şekil 3. 1'de çift deşarj plazma tekniğinde kullanılan düzeneğin kendisi ve şematik çizimi verilmektedir.



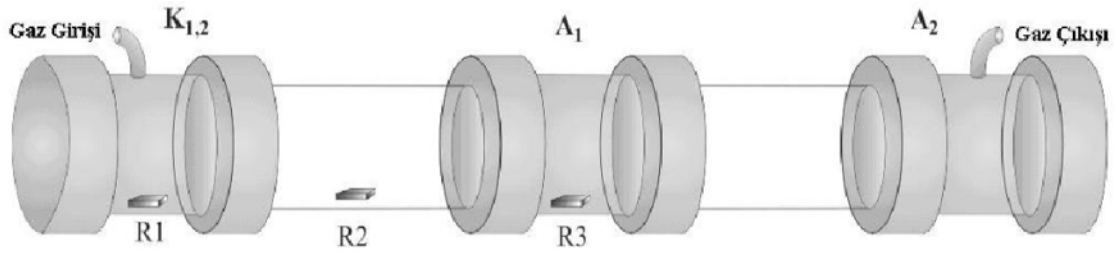
Şekil 3. 1. Çift deşarj plazma sistemi ve bu sisteme ait devre şeması (Göktaş ve ark., 2005).

Çift deşarj plazma sistemi, 500 mm uzunluğunda, üç silindirik içi boş (hollow) elektrottan $K_{1,2}$, A_1 , A_2 ve elektrotlar arasında 30 mm çapında iki quartz tüpten oluşur. İlk elektrot $K_{1,2}$ DC ve darbeleri deşarjların her ikisi için katot olarak davranır, diğerleri de anot olarak davranır. A_1 , DC glow deşarj ve A_2 ise darbeleri deşarj oluşturmak için kullanılan anottardır. Katot ile A_2 arasındaki mesafe 50 mm ve A_1 ile A_2 arasındaki mesafe ise 150 mm' dir. $K_{1,2}$ ve A_1 arasında, 3 kV potansiyel farkı ile doğru akım (DC) glow deşarj oluşturulur. Glow deşarj sürerken, $K_{1,2}$ ve A_2 arasında, 19 kV potansiyel farkı uygulanarak R_1 direnci üzerinden şarj edilen düşük indüktanslı C seramik kapasitörlerin (SG) kıvılcım boşluğu üzerinden hızla boşaltılmasıyla bir darbeleri deşarj elde edilir. Bu iki deşarjın süper pozisyonu sonucu A_1 ve A_2 arasında, kaynağı DC glow deşarj olan filamental deşarj oluşur. Normal bir düşük basınç glow deşarj hollow katot $K_{1,2}$ ve A_1 arasında etki ederken, yüksek darbeleri voltaj 5 Hz tekrarlama oranıyla $K_{1,2}$ ve A_2 de uygulanır. Akım ve basıncın belirli değerleri için 2 mm çaplı bir filamental darbeleri deşarj, tüpün simetrik ekseni boyunca oluşur (Göktaş ve ark., 2005). Filamanlı deşarj süresi 0.5 μ s den daha kısadır. Cam yüzeyler reaktörde üç farklı bölgede bulunmaktadır: bunlardan biri glow deşarj rejiminde mevcut olan hollow katot (R_1) içinde yer almaktadır ve diğerleri glow ve filamental deşarjın etkisini belirlemek için $K_{1,2} - A_1$ (R_2) ve A_1 (R_3) içinde bulunmaktadır. Asıl deşarj hollow katot deşarj olarak dikkate alınmıştır, pseudo-spark deşarja benzer hollow katot etkisi (HCE) görülür. Hollow katot etkisi (HCE), glow deşarj katot bölgesinde hızlı elektronlar tarafından üretilen güçlü iyonizasyonun bir etkisidir (Petre ve ark., 2004). Dolayısıyla, daha yüksek plazma yoğunlukları ve enerjileri R_1 bölgesinde tespit edildi (Göktaş ve ark., 2009).

3.2.Deneyin Yapılışı ve Numunelerin Hazırlanışı

İnce filmleri oluşturmak için kuartz cam altaş olarak kullanıldı. Deney düzeneğine yerleştirmeden önce kuartz camlar su ve etil alkol yardımıyla temizlendi ve oda sıcaklığında kurutuldu. Şekil 3. 2'de gösterildiği gibi kuartz camlar reaktöre yerleştirildi ve reaktör civatalar yardımıyla hava almayacak şekilde kapatıldı. Düzeneğin gaz giriş ve çıkış kısımlarına şeffaf hortumları takıldı. Monomer, gaz fazında reaktöre gaz girişi kısmından ulaşmaktadır. Vakum pompasına bağlı olan Gaz çıkışı bölümü, deneyden önce ve sonra oluşturulmak istenen vakum ortamını sağlayan kısımdır. Bu işlemlerden sonra reaktörün içinde kalan hava vakum pompasının çalıştırılmasıyla boşaltıldı. Başlangıç basıncı 0.2 mbar' a düşürüldükten sonra cam balonda bulunan monomer ısıtıcı yardımıyla buhar fazına geçirildi ve iğneli vana yardımıyla kontrollü bir biçimde reaktöre bırakıldı. Bu aşamada DC ve Pulsed gerilimleri de uygulandı. İnce filmler oluştuktan sonra uygulanan çift deşarj gerilimlerinin

kapatılmasıyla deney sonlandırıldı. Kaplama işlemi bittikten sonra vakum pompası içeride kalan gaz fazındaki monomer kalıntılarını sistemden uzaklaştırmak için çalıştırılmaya devam edildi. Bütün uygulamalarda DC voltajı 1.5 kV, Pulsed gerilimini ise 19 kV değerlerinde tutuldu. PANİ ince filmleri 0,5 mbar basınçta 16 dakikada, AN+TH kopolimer ince filmleri 0,8 mbar basınçta 21 dakikada, AN+PY kopolimer ince filmleri ise 0,9 mbar basınçta 27 dakikada elde edildi. Sistemde oluşan plazmanın enerjisi 1.5 ile 2.8 eV arasında, elektron yoğunluğuda 10^{15} cm^{-3} civarında değişmektedir.



Şekil 3. 2. Kuartz camların reaktördeki pozisyonu (Göktaş, 2009)

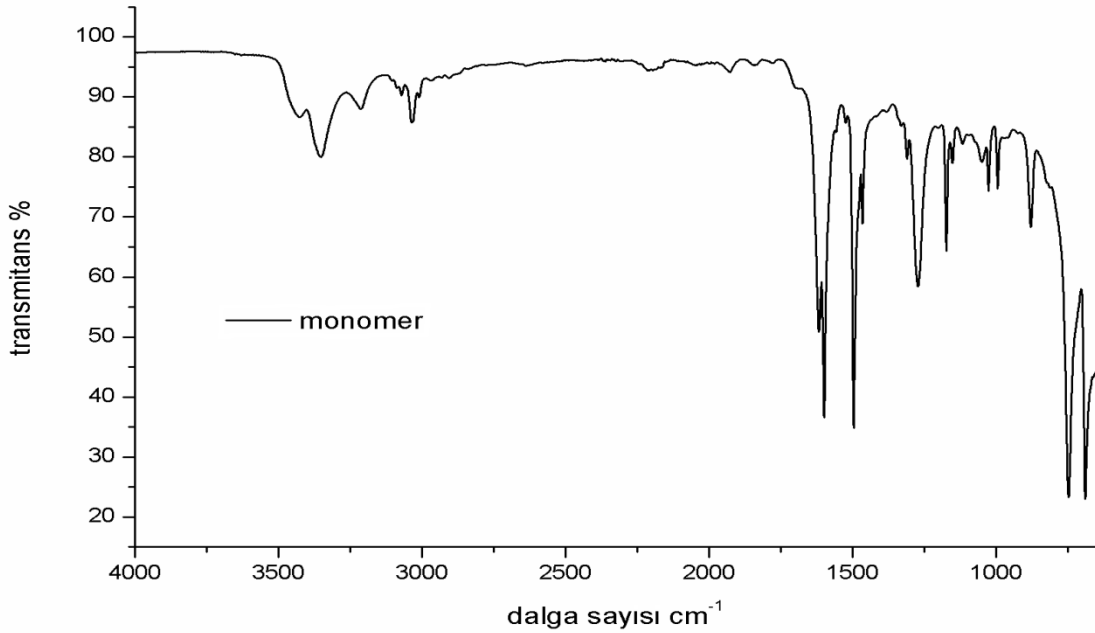
Hollow katot etkisinin olduğu R₁ bölgesinde yüksek plazma enerjisi ve parçacık yoğunluğu meydana gelmektedir. R₂ den R₃ bölgesine doğru gidildikçe filmlere etki eden plazma enerjisi ve parçacık yoğunluğu azalmaktadır. Filamental deşarj bölgesi olan R₃'de gaz fazında polimerleştirme olmaktadır. Bu sebeplerden dolayı her üç bölgede oluşan ince filmlerde farklılıklar meydana gelir.

BÖLÜM 4**ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA****4.1. PANİ İnce Filmlerin Karakterizasyonu**

Çift deşarj plazma tekniği kullanılarak elde edilen ince filmlerin elemental bileşimi, yüzey geometrisi, yapısal ve optiksel özelliklerinin belirlenmesi için XPS, FTIR ve UV-Vis spektroskopik yöntemlerinden ve SEM elektron mikroskobundan yararlanıldı.

4.1.1. FTIR (Kızılötesi Fourier Dönüşüm) Spektroskopisi

FTIR spektroskopisi, oluşturulan ince filmler hakkındaki yapısal bilgileri belirlemek amacıyla kullanıldı. FTIR spektrumu 4000 – 650 cm^{-1} aralığında PERKIN ELMER FTIR spektrum cihazıyla Kimya Bölümü, Polimer Analiz Laboratuvarında alındı. Şekil 4. 1’de anilin monomerinin FTIR spektrumu ve Çizelge 4. 1’de oluşan bandlar verilmektedir. İnce film oluşturmak için kullandığımız anilin monomerinden elde edilen FTIR spektrumu ve oluşan bandlar NIST (Nist chemistry webbook) FTIR spektrumu ile uyumludur. Anilin monomerinde oluşan pikler ve band yapıları şu şekilde sıralanabilir; 3441 cm^{-1} , 3354 cm^{-1} ve 3210 cm^{-1} ’de primer N-H gerilmesi, 1618 cm^{-1} ’de primer N-H eğilmesi, 3087 cm^{-1} ve 3010 cm^{-1} ’de aromatik =C-H gerilmesi, 1600 cm^{-1} , 1496 cm^{-1} ve 1465 cm^{-1} ’de aromatik C=C halka gerilmesi, 1310 cm^{-1} ve 1273 cm^{-1} ’de aromatik C-N gerilmesi, 1174 cm^{-1} ve 1153 cm^{-1} ’de aromatik C-H ya da N-H eğilmesi titreşimi, 1050 cm^{-1} , 1027 cm^{-1} ve 995 cm^{-1} ’de aromatik C-H düzlem-içi eğilmesi, 748 cm^{-1} ’de C-H düzlem-dışı eğilmesi, 690 cm^{-1} de C=C düzlem-dışı eğilmesi, 1928 cm^{-1} , 1840 cm^{-1} ve 1780 cm^{-1} ’de düzlem-dışı aromatik C-H gerilmesine ait olması gereken bantlar gözlemlendi. Yapının mono-sübstütye olduğunu, 690 cm^{-1} ve 748 cm^{-1} ’deki şiddetli bantlarla beraber zayıf kombinasyon ve overtonlarına karşılık gelen 1928 cm^{-1} , 1840 cm^{-1} ve 1780 cm^{-1} ’de gözlenen zayıf piklerden anlaşılmaktadır (Pavia ve ark., 2001, Stuart, 2004).



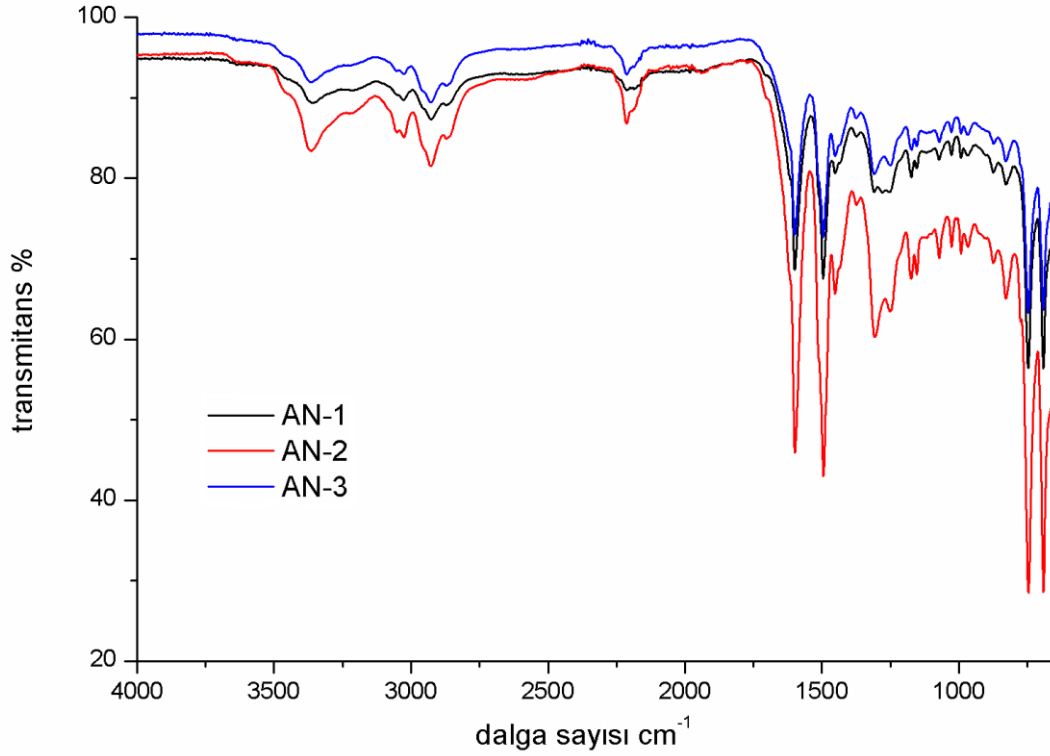
Şekil 4. 1. Anilin monomerinin FTIR spektrumu.

Üç farklı bölgede bulunan AN-1 (R1 bölgesi), AN-2 (R2 bölgesi) ve AN-3 (R3 bölgesi) örnekleri için plazmada polimerize edilen anilin FTIR spektrumu Şekil 4. 2’de gösterilmektedir. Ve bu spektruma bağlı PANi ince filmlerin FTIR absorpsiyon piklerinin band yapıları da Çizelge 4. 1’de verilmektedir.

Plazma polimerizasyonu sırasında orjinal molekül (anilin monomeri) polimerize olmuş film oluşturmak için plazmada parçalanmaktadır. (Hitchon, 1999). FTIR spektrum bandları plazma polimerizasyonu nedeniyle oluşan dallanma ve çapraz bağlardan dolayı genişlemektedir (Biederman, 2004). Bu nedenlerden dolayı plazma polimerlerin iç bağ doğası ve kimyasal bileşimi geleneksel yöntemlerle sentezlenen polimerlerin aynı monomer birimlerinden farklıdır (Malhotra, 2002). Plazma polimerizasyonundan dolayı 2215 cm^{-1} de oluşan yeni pik X=Y=Z bağı göstermektedir (Şekil 4. 3). Bu bağdaki X,Y,Z ile C,O veya N elementleri temsil edilmektedir (Silverstein ve Visoly-Fisher, 2002).

Şekil 4. 2 ve 4. 3’de görüldüğü gibi, polianilin yapısında sekonder amin (RNH) grubu baskındır, fakat primer amin grubu az da olsa gözlemlenmiştir. 3372 cm^{-1} ’deki pik sekonder N-H gerilmesi baskın iken, bu bandta omuz veren 3460 cm^{-1} ve 3215 cm^{-1} ise primer N-H gerilmesini göstermektedir. Ayrıca, 1618 cm^{-1} ’de omuz veren band primer N-H eğilmesi olduğundan polimerik yapıda primer amin bulunduğunu göstermektedir (Mathai ve ark.,

2002, Cruz ve ark.,1997, Morales ve ark., 2002, Pavia ve ark., 2001, Stuart 2004, Debarnot ve ark., 2011, Zaharias ve ark., 2006).



Şekil 4. 2. PANİ ince filmlerin FTIR spektrumu.

Aromatik yapının korunduğunu, 3085 cm^{-1} ve 3010 cm^{-1} deki bantlarla beraber ($=\text{C-H}$ gerilmesi) 1480 cm^{-1} deki omuz ve 1495 cm^{-1} ve 1600 cm^{-1} deki piklerden (aromatik $\text{C}=\text{C}$ halka gerilmesi) anlaşılmaktadır (Pavia 2001, Debarnot 2011, Tamirisa 2004). Her ne kadar pikler anilin monomerine göre pik pozisyonunda kayma olmuşsa da, monomerde şiddetli absorpsiyon pikleri verdiği için dolayı FTIR spektrumundan yapıda quinoid halkasının olup olmadığı ile ilgili kesin bir şey söylenemez. Bu konu UV-Vis spektrumundaki absorpsiyon piklerine göre tekrar değerlendirilecektir. Ayrıca, 1174 cm^{-1} ve 1154 cm^{-1} deki pikler aromatik C-H yada N-H eğilmesi titreşiminden oluşmaktadır. Aromatik C-N gerilmesinden dolayı 1308 cm^{-1} , 1280 cm^{-1} ve 1250 cm^{-1} de absorpsiyon pikleri meydana gelmektedir (Pavia ve ark., 2001, Stuart 2004, Subramanian ve Padiyan, 2008).

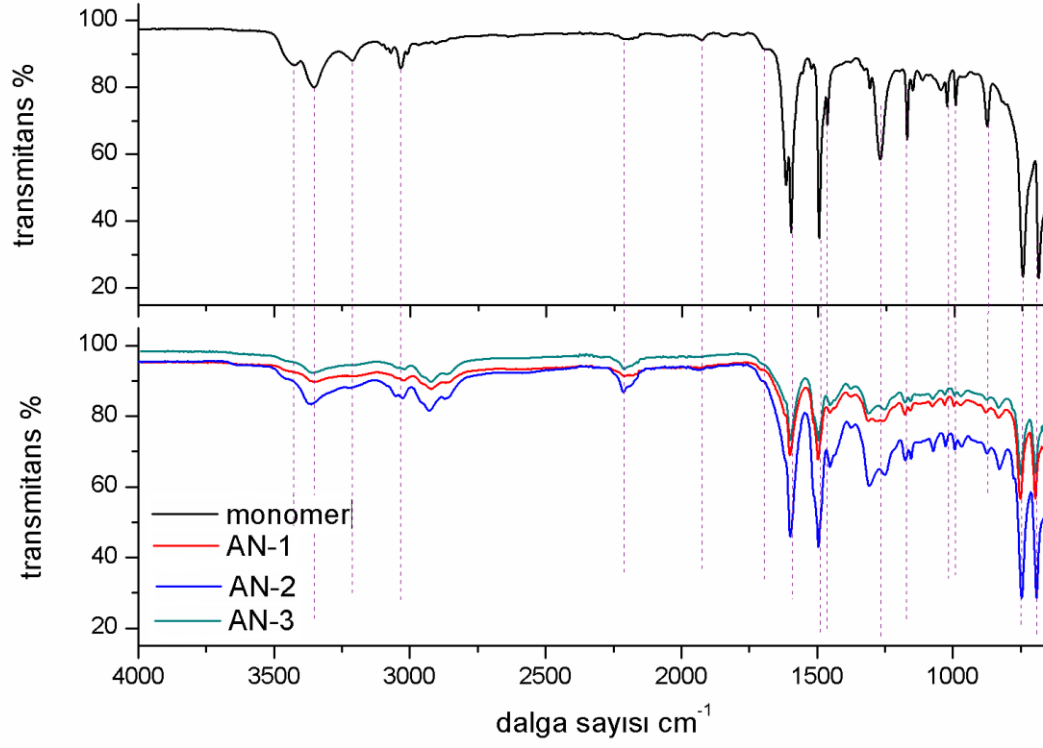
Aromatik C-H düzlem-içi eğilmesi titreşimleri 1072 cm^{-1} , 1027 cm^{-1} ve 994 cm^{-1} de absorpsiyon piklerini oluşturur (Pavia ve ark., 2001).

Dolayısıyla, 3010-3085 cm^{-1} , 1072-1027-994 cm^{-1} , 1495-1480 cm^{-1} ve 1618 cm^{-1} pikleri benzen halkasının, aromatik yapının korunduğunu göstermektedir.

Aromatik yapıya ilaveten alifatik yapının oluştuğu gözlemlendi. 2960 cm^{-1} , 2926 cm^{-1} ve 2870 cm^{-1} 'deki pikler, alifatik CH_2 ve CH_3 gerilmelerini, 1453 cm^{-1} ve 1376 cm^{-1} 'de oluşan pikler de sırasıyla CH_2 ve CH_3 eğilmelerini göstermektedir. Bu alifatik yapının oluşturulan ince filmlerde gözlenmesinin nedeni, monomerin plazmada parçalanmasıdır (Mathai ve ark., 2002, Pavia ve ark., 2001, Stuart 2004, Tamirisa ve ark., 2004, Cruz ve ark., 1997, Debarnot ve ark., 2011).

747 cm^{-1} 'de C-H düzlem-dışı eğilmesinden ve 692 cm^{-1} 'de C=C düzlem-dışı eğilmesinden dolayı pikler oluşmaktadır (Mathai ve ark., 2002, Pavia ve ark., 2001, Stuart, 2004). Bu bölgedeki bandların yoğunlukları ve pozisyonları aromatik halkadaki substitue (substitution pattern) desenine bağlıdır (Dmitrieva ve Dunsch, 2011). Anilin monomerinde düzlem-dışı deformasyon aromatik C-H bandından kaynaklanan 1928 cm^{-1} , 1840 cm^{-1} ve 1780 cm^{-1} 'deki mono-substitue pikler polianilinde görülmemektedir. Şekil 4. 3'de görüldüğü gibi anilin monomerinde 2000 -1800 cm^{-1} arasındaki overtonlar ve 748 cm^{-1} ve 690 cm^{-1} 'de gözlemlenen bandlar mono-substitue olduğunu gösterirken, polanilin filmlerindeki bu bandlardaki farklılıklar yapının mono-substitue olmadığına işaret etmektedir. Bunun nedeni plazma polimerizasyonu sonucu çapraz bağların oluşması, benzen halkasının farklı yerlerinde dallanmalar olması ve yapıdaki genişlemeden dolayı piklerin kaybolmasıdır. Sadece ince filmlerde gözlemlenen 830 cm^{-1} 'deki yeni band ve 747 cm^{-1} , 692 cm^{-1} 'deki piklerle beraber 2000 - 1800 cm^{-1} arasındaki zayıf overtonlardan, para (1-4 disubst), meta (1-3 disubst.) ve orto (1-2 disubst.) disubstitue olduğu anlaşılmaktadır (Pavia ve ark., 2001, Stuart 2004).

Plazma polimer zincirleri kısa, rastgele dallanmış ve yüksek derecede çapraz bağlanma ile sonlandığı için çoğu durumda çok sayıda serbest radikal ağ içinde sıkışıp kalmaktadır. Bu radikaller hızlı bir şekilde tekrardan birleşemezler ve bu yüzden plazma polimerler, açık hava basıncına maruz bırakıldığında oksijen ve su buharıyla reaksiyona girerler (Biederman, 2004). Bundan dolayı anilin monomerinde oksijen olmamasına rağmen XPS'te bahsedileceği üzere, oluşan polianilin yapısında çok zayıf şiddette hem C=O gerilmesi (1702 cm^{-1} 'de omuz şeklinde) hem de O-H gerilmesi (3630 cm^{-1} 'de) gözlemlendi (Pavia ve ark., 2001, Stuart, 2004).



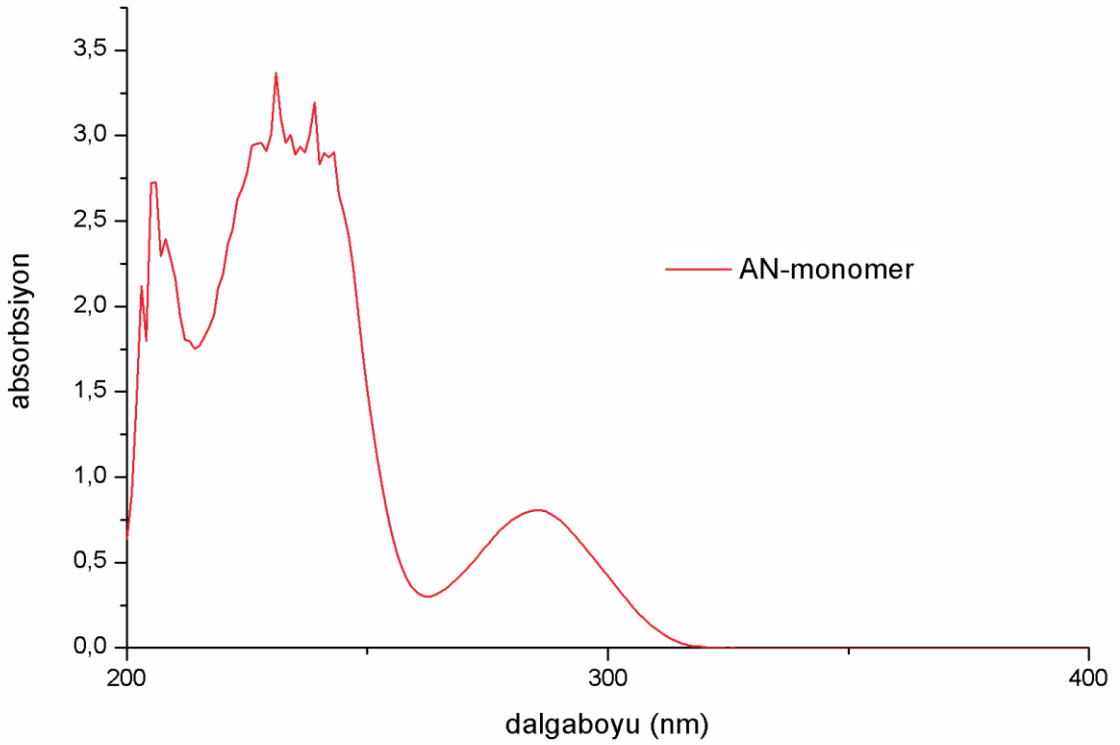
Şekil 4. 3. Anilin monomeri ve AN-1, AN-2, AN-3 örneklerine ait FTIR spektrumları.

Çizelge 4. 1. Anilin monomeri ve Pani ince filmler için FTIR absorpsiyon pikleri ve band yapıları

Monomer (Dalgasayısı cm^{-1})	AN-1, AN-2, AN-3 (Dalgasayısı cm^{-1})	Yapı	Referanslar
	3630	O-H gerilmesi	Pavia, 2001, Stuart, 2004
3441,3354, 3210	3460, 3215(omuz)	primer N-H gerilmesi	Pavia, 2001,Stuart, 2004
	3372	sekonder N-H gerilmesi	Mathai, 2002, Cruz, 1997, Morales, 2002, Pavia, 2001,Stuart, 2004, Debarnot, 2011, Zaharias, 2006
3087, 3010	3085, 3010	Aromatik =C-H gerilmesi	Mathai, 2002, Pavia, 2001,Stuart- 2004, Tamirisa, 2004
	2960, 2926, 2870	Alifatik C-H; CH_2 , CH_3 gerilmesi	Mathai, 2002, Cruz, 1997, Pavia, 2001, Debarnot, 2011
	2215	X=Y=Z X,Y,Z ile C,O yada N temsili edilir	Silverstein, 2002
1928, 1840, 1780 mono-subst		Düzlem-dışı deformasyon, aromatik C-H gerilmesi	Stuart, 2004
	1702	C=O gerilmesi	Pavia, 2001, Stuart, 2004
1618	1618, (omuz)	primer N-H eğilmesi	Pavia, 2001
1600, 1496, 1465	1600, 1495,1480(omuz)	C=C, halka gerilimi	Pavia, 2001, Debarnot, 2011, Tamirisa, 2004
	1453	CH_2 eğilmesi	Pavia, 2001
	1376	CH_3 eğilmesi	Pavia, 2001
1310, 1273	1308, 1280,1250	C-N gerilimi (aromatik halka)	Pavia, 2001, Stuart, 2004, Subramanian, 2008
1174, 1153	1174, 1154	Aromatik C-H yada N-H eğilmesi	Cruz, 1997,
1050, 1027, 995	1072, 1027, 994	Aromatik C-H düzlem-içi eğilmesi	Pavia, 2001
880	875	C-H düzlem-dışı eğilmesi meta-disubstitute (1,3 disubst.)	Pavia, 2001
	830	C-H düzlem-dışı eğilmesi 1,4 disubst. (para-disubst.)	Pavia, 2001, Stuart, 2004
748	747	C-H düzlem-dışı eğilmesi	Mathai, 2002 Pavia, 2001, Stuart, 2004
690	692	C=C düzlem-dışı eğilmesi	Pavia, 2001

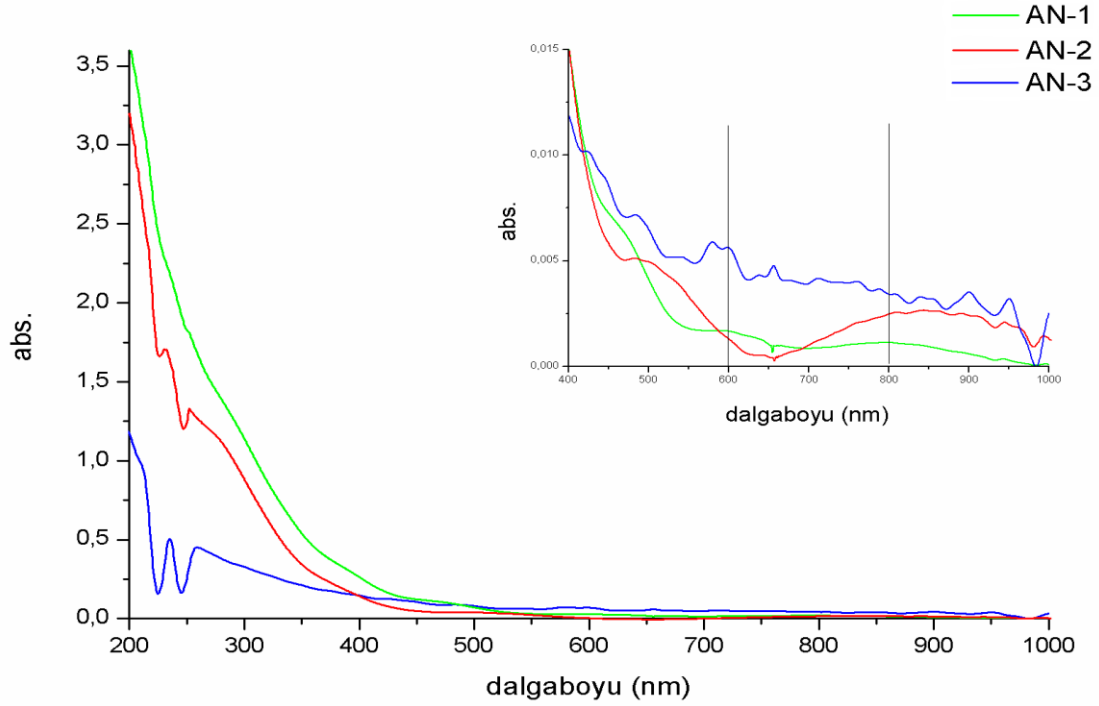
4.1.2. UV-vis (Morötesi-Görünür Bölge) Spektroskopisi

UV-vis spektroskopisi ince filmlerin optiksel özelliklerini belirlemek için kullanıldı. UV-vis spektrumu, ANALYTIKJENA SPECORD S600 spektrometresiyle, Polimer Analiz Laboratuvarında alındı. Şekil 4. 4’de anilin monomerinin UV-vis spektrumu verilmektedir. Benzen halkasında $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerini ifade eden 184 nm, 202 nm ve 255 nm değerlerinde maksimum absorpsiyon pikleri oluşmaktadır (Pavia ve ark., 2001). Benzen halkasına $-NH_2$ bağlı olduğunda oluşan anilin monomerindeki maksimum absorpsiyon pikleri sırasıyla 205 nm, 231 - 239 nm ve 285 nm değerlerine kaymaktadır.



Şekil 4. 4. Anilin monomerinin UV-Vis spektrum.

Şekil 4. 5’de üç farklı bölge için, AN-1, AN-2 ve AN-3 örneklerinin UV-vis spektrumu verilmektedir. Anilin monomeri için 320 nm de absorpsiyon sonlanırken, oluşan polimerlerde ise daha büyük dalga boylarında soğrulma gerçekleşmektedir. Bu da oluşan ince filmlerdeki zincir uzunluğunun arttığını göstermektedir.



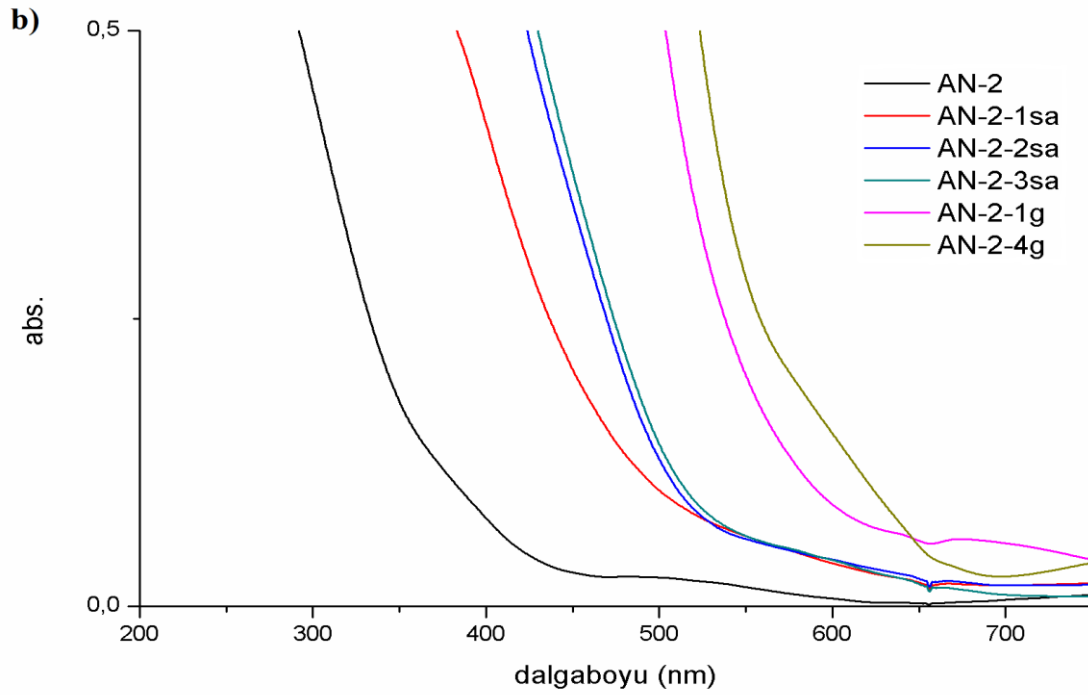
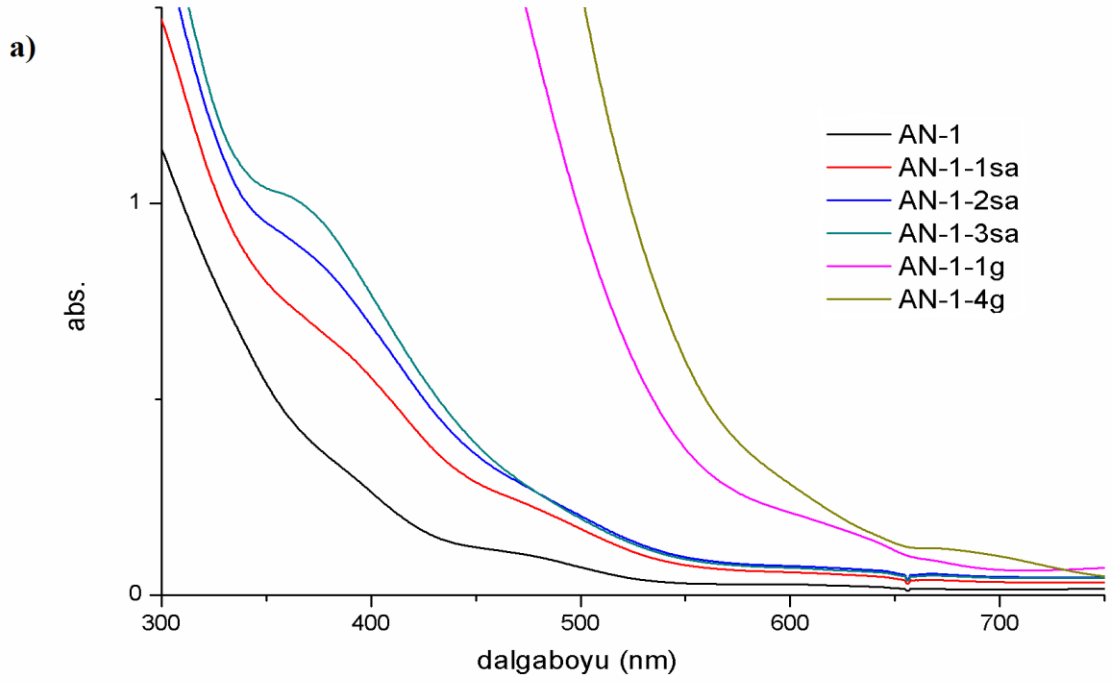
Şekil 4. 5. AN-1, AN-2 ve AN-3 örnekleri için UV-vis spektrumu.

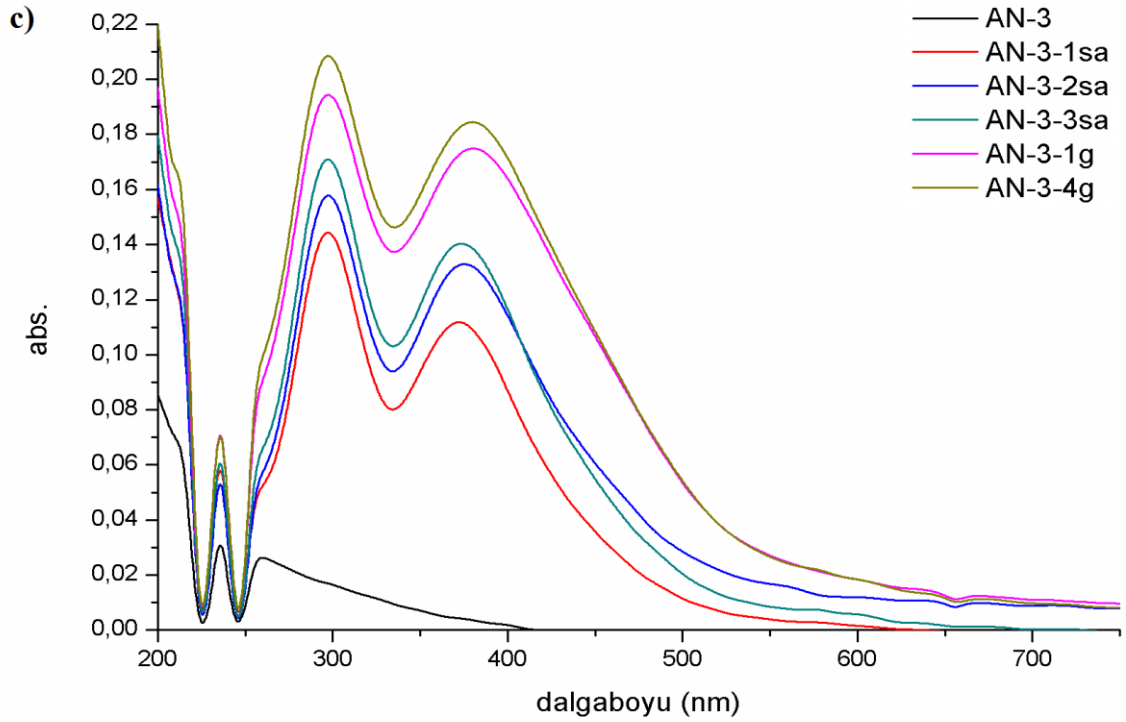
Anilin monomeri ve PANİ ince filmlerde oluşan absorpsiyon pik değerleri Çizelge 4. 2'deki gibidir. Bu pikler benzen halkasının varlığını gösterdiği için ince filmlerde genel olarak leucoemeraldine yapısı baskındır. Fakat Şekil 4. 5'de eklenen grafikte görüldüğü gibi 600 nm ve 800 nm civarında oluşan çok düşük şiddetli absorpsiyon piklerinin varlığı, yapıda çok az miktarda quinoid halkası olduğunu göstermektedir (Debarnot ve ark., 2011).

Çizelge 4. 2. Anilin monomeri ve PANİ ince filmler için absorpsiyon pikleri

	Monomer	AN-1	AN-2	AN-3
Dalğaboyu (nm)	205	-	-	-
	231-239	233	232	235
	-	252	253	259
	285	274	276	284

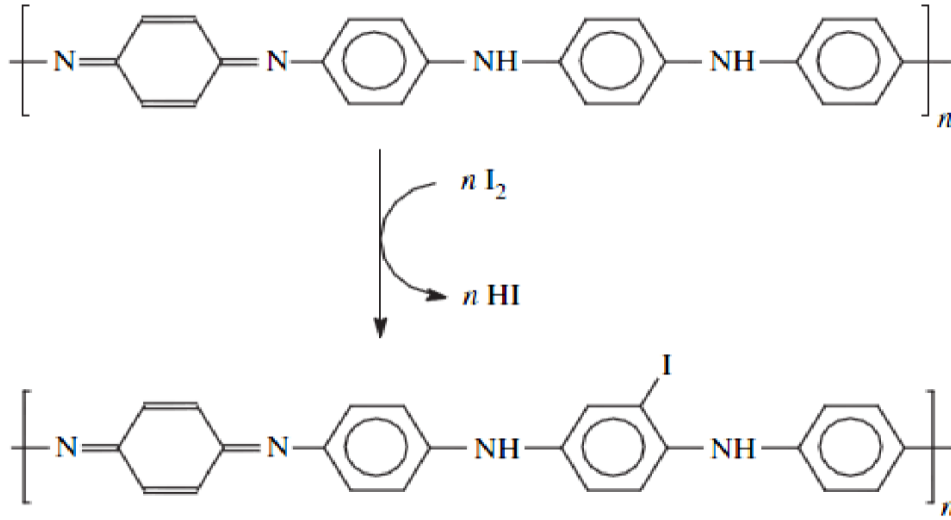
Şekil 4. 6'da iyod katkılanmış PANİ ince filmlerin UV-vis spektrumları verilmektedir





Şekil 4. 6. İyod katkılanmış Pani ince filmler için UV-Vis spektrumları a) AN-1, b) AN-2, c) AN-3 örneklerini göstermektedir.

Şekil 4. 6'dan PANİ ince filmlere uygulanan iyod katkılama süresi arttıkça absorpsiyonun daha büyük dalga boylarına kaydığı görülmektedir. Yüksek elektronegatifliğe sahip iyod elementi, polimerin yükseltgenmesine neden olur ve ana zincir boyunca yük taşıyıcılar oluşur. Elektriksel iletkenlik, yük taşıyıcıların konsantrasyonundaki artıştan dolayı katkılama seviyesi ile artar. Yük taşıyıcıların hareketliliğindeki artış iletkenlikte yüksek oranda artışa neden olur (Sharma, 2006). Şekil 4. 7'den de görüldüğü gibi reaksiyon süresince iyod benzen halkasındaki hidrojen atomlarıyla yer değiştirir. Daha sonra hidrojen atomları iyod ile birleşerek proton eklenen bir yan ürün olan hidriyodik asiti oluşturur (Stejskal ve ark., 2008).



Şekil 4. 7. İyodun PANİ ile etkileşimi (Stejskal ve ark., 2008).

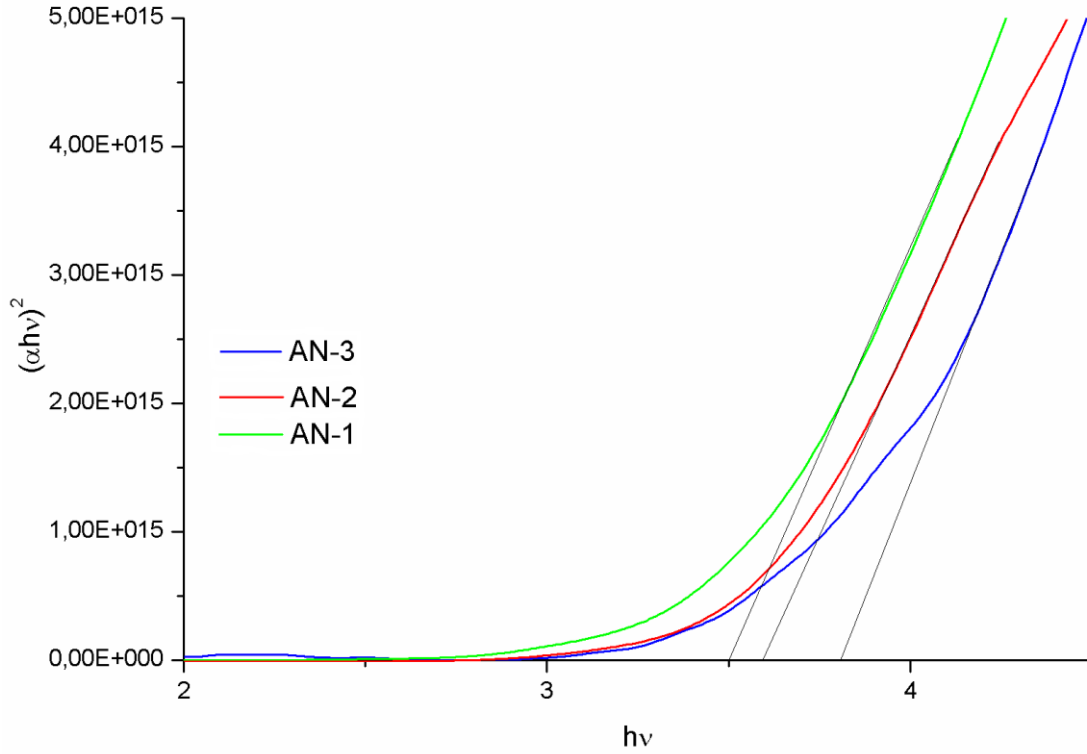
İnce filmlerin optiksel bant aralıkları aşağıda yazılan Tauc denklemi kullanılarak belirlendi.

$$(\alpha h\nu) = B(h\nu - E_g)^n \quad (4. 1)$$

Denklemdaki E_g optiksel enerji band aralığını, $h\nu$ foton enerjisini göstermektedir. B , foton enerjisinden bağımsız fakat malzemeye bağlı bir sabittir. α absorpsiyon katsayısıdır. n optiksel geçiş tipine bağlı bir sabittir. İzinli direk geçişlerde n 1/2 değerini alırken yasaklanmış direk geçişlerde 3/2 değerini alır. İzinli indirek geçişlerde n 2 değerini alır fakat yasaklanmış indirek geçişlerde 3 değerini alır.

Tüm örnekler için n değeri, çizilen $\ln(\alpha h\nu)$ karşı $\ln(h\nu - E_g)$ grafik eğiminin lineer fitinin alınmasıyla bulunur (Jain ve ark., 2007, Duley, 2005, Singh, 2003-2006, Saravanan ve ark., 2008, Yakuphanoglu ve Şenkal, 2008). Elde edilen grafikten n değeri 1/2 civarında hesaplandı. Kristal yarı-iletkenlerde direk ve indirek geçişler olurken amorf yarı-iletkenlerde sadece direkt geçiş olur (Singh, 2006). Oluşturulan ince filmler de amorf yapıya sahip olduğundan direk geçiş özelliğini gösterir, zaten n değeri de 1/2 olarak hesaplandığından beklenen n değeri elde edilmiştir.

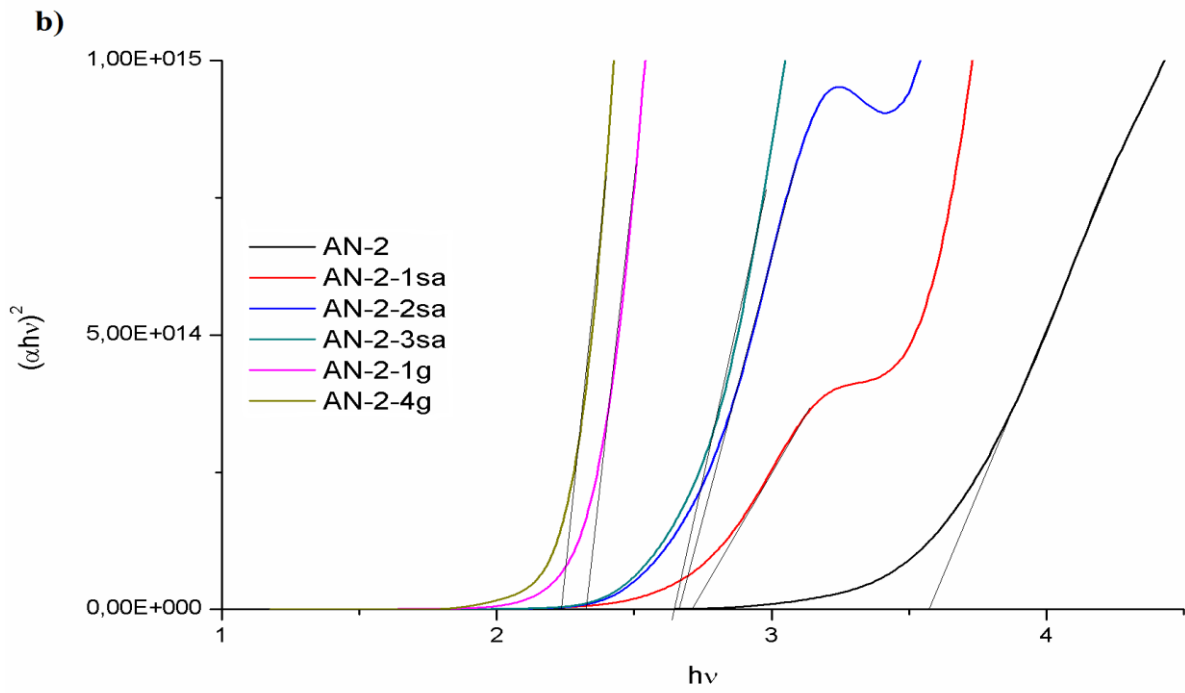
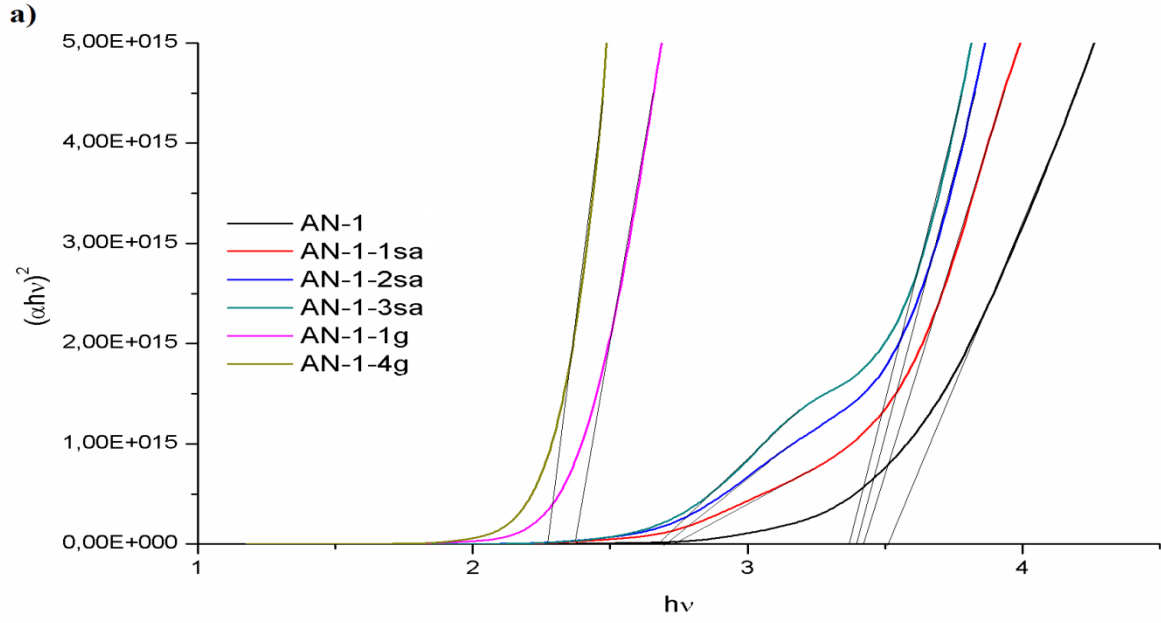
Optiksel band aralığının değeri $(\alpha h\nu)^2=0$ için $(\alpha h\nu)^2$ karşı $h\nu$ alınarak çizilen grafiğin düz-çizgi kısmının $h\nu$ eksenini kestiği noktalar bulunarak elde edilir (Jain ve ark., 2007). AN-1, AN-2 ve AN-3 örnekleri için Tauc denklemine bağlı $(\alpha h\nu)^2$ karşı $h\nu$ grafiğinden bulunan optiksel band aralıkları Şekil 4. 8'de gösterilmektedir. AN-1, AN-2 ve AN-3 örnekleri için E_g değerleri sırasıyla 3.50 eV, 3.58 eV ve 3.81 eV olarak bulundu.

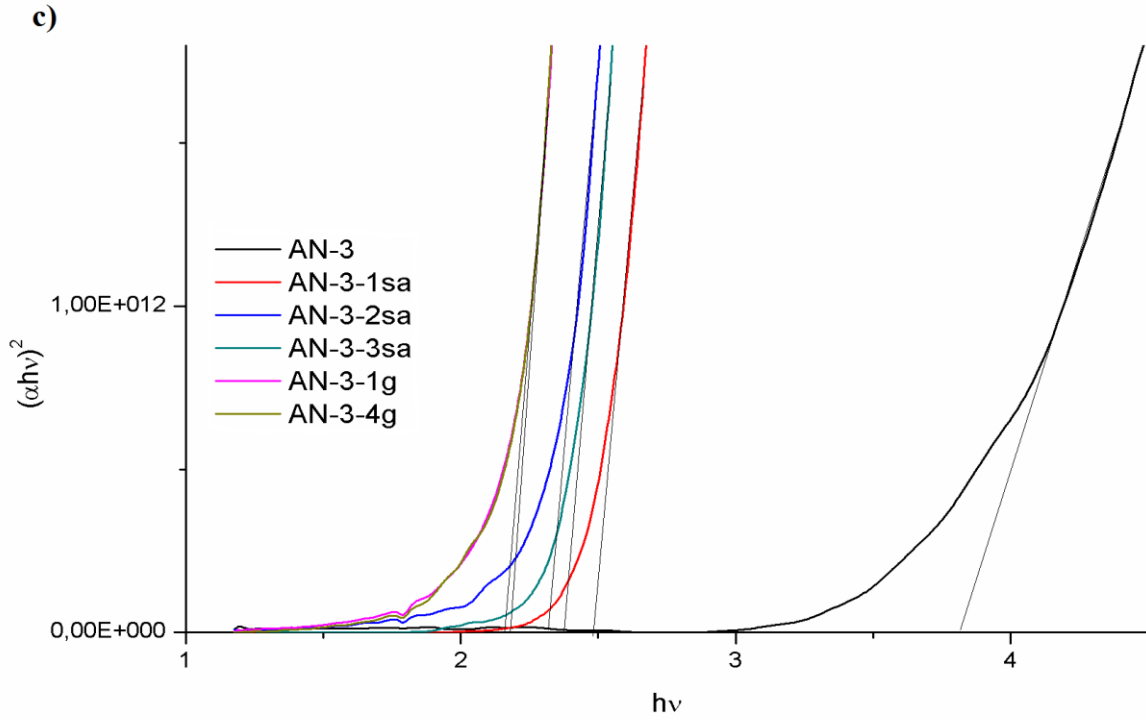


Şekil 4. 8. AN-1, AN-2 ve AN-3 örnekleri için $(\alpha h\nu)^2$ karşı $h\nu$ grafiği.

Hollow katot etkisinin oluştuğu bölgede bulunan AN-1 örneğinde diğer iki bölgede bulunan AN-2 ve AN-3 örneklerine göre daha düşük E_g değerinin oluşması, AN-1 örneğinin bulunduğu bölgede daha yüksek plazma yoğunluğunun ve enerjisinin meydana geldiğini göstermektedir. Diğer bölgelerinde bulunan örneklere etki eden plazma enerjisi ve parçacık yoğunluğu AN-2 den AN-3 e doğru azalmaktadır (Göktaş ve ark., 2009)

İyod katkılanmış polianilin ince filmler (AN-1, AN-2 ve AN-3) için $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisine ($h\nu$) göre çizilmiş grafikleri Şekil 4. 9'de gösterilmektedir. AN-1, AN-2 ve AN-3 örnekleri için katkısız ve 1, 2, 3 saat ile 1 ve 4 gün katkılanma sonucu elde edilen E_g değerleri Çizelge 4. 3'de verilmektedir.





Şekil 4. 9. İyod katkılanmış Pani ince filmler için UV-Vis spektrumları a) AN-1, b) AN-2, c) AN-3 örneklerini göstermektedir.

Çizelge 4. 3. İyod katkılanmış Pani ince filmlerin E_g değerleri

Doping Time	AN-1 (eV)	AN-2 (eV)	AN-3 (eV)
0 (as-grown)	3.50	3.58	3.81
1 hour	3.42-2.74	2.71	2.48
2 hours	3.39-2.71	2.66	2.38
3 hours	3.37-2.68	2.64	2.32
1 day	2.37	2.33	2.18
4 days	2.27	2.24	2.16

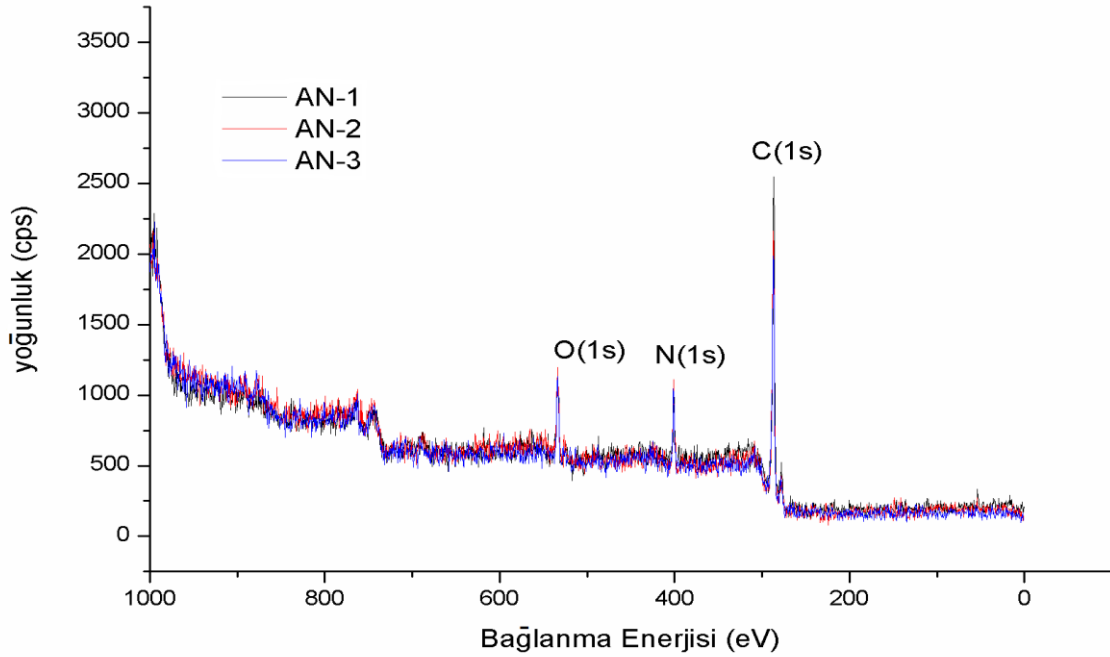
Çizelge 4. 3 ve grafiklerden iyod katkılanma süresi arttıkça E_g değerlerinin azaldığı görülmektedir. Enerji band aralığındaki kısılmaların artması iletkenliğin yükseldiğini ve zincir uzunluğunda büyüme olduğunu göstermektedir

XPS ölçümlerinden elde edilen derinlik analizindeki X_C/X_N oranının AN-3 bölgesindeki değeri diğer bölgelerdeki değerinden daha düşük olduğu için doplama sonucu oluşan

dalgaboylarındaki kırmızıya kaymaya daha yüksek ve böylece E_g değerlerinde katkılama sonucunda daha hızlı bir düşüş kaydedilmiştir

4.1.3. XPS (X Işını Fotoelektron) Spektroskopisi

PANİ ince filmlerin elemental birleşiminin karakterizasyonunu belirlemek için XPS spektroskopisi kullanıldı. XPS analizleri SPECS EA 200 sistemiyle Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarında alındı. Sistemdeki ölçüm 279 W Mg K_{α} X-ışın kaynağı kullanılarak elde edildi. Şekil 4. 10. PANİ ince filmlerin XPS spektrumunu göstermektedir. Karbon C (1s), nitrojen N (1s) ve oksijen O (1s) için bağlanma enerji değerleri ve elemental yüzdeleri sırasıyla Çizelge 4. 4 ve Çizelge 4. 5’de listelenmiştir. Çizelge 4. 4’den görüldüğü üzere elementlerin atom sayısı arttıkça bağlanma enerji değerleri de yükselmektedir (Verma, 2007); E_B (O 1s) > E_B (N 1s) > E_B (C 1s).



Şekil 4. 10. AN-1, AN-2 ve AN-3 örnekleri için PANİ’ nin XPS spektrumu.

Çizelge 4. 4. PANİ için bağlanma enerjisi değerleri

Element	Binding Energy (eV)
C (1s)	284.7
N (1s)	400.0
O (1s)	534.5

Çizelge 4. 5. PANİ ince filmlerin yüzeydeki elemental yüzdeleri

	AN-1(%)	AN-2(%)	AN-3(%)
X_C	82.3	76.5	77.6
X_N	8.8	11.5	12.7
X_O	8.9	12	9.7
$X_{C/N}$	9.3	6.6	6.1

Anilin monomerinde karbonun nitrojene oranı (C/N) 6:1'dir. Çizelge 4. 5'den görüldüğü gibi ince filmlerin yüzeyindeki X_C/X_N (X_i : i elemanlarının yüzdesini gösterir.) oranı AN-2 ve AN-3 örnekleri için yaklaşık 6 iken AN-1 için 9,3'dür. Monomer yapısındaki bulunan bağlar arasında en düşük bağ enerjisine sahip olan C-N'nin (bağ enerjileri C-H için 415 kJ/mol [3.70 eV], N-H için 391 kJ/mol [3,49 eV], C-C için 344 kJ/mol [3.07 eV], C-N için 292 kJ/mol [2.60 eV] dür.) plazma (sistemde oluşan plazmanın enerjisi 2 eV ile 2.8 eV arasındadır [Göktaş ve ark., 2008].) tarafından bağı kırıldığı için N 3. bölgeye doğru vakumla alınmaktadır. Böylece C/N oranı 3. bölgeye doğru düşmektedir.

Oksijen atomu içermeyen hidrokarbonların tüm plazma polimerleri, ince film yüzeyinde oksijen atomu gösterir. Plazma polimerleri hava ortamına maruz kaldığında oksijen yüzeyde bulunan serbest radikallerle yada oksijen erişimi olan radikallerle reaksiyona girer. XPS analizi, çeşitli hidrokarbonlardan elde edilen hemen hemen tüm plazma polimerlerin yüzeyinde oksijen varlığını ortaya koymaktadır (Yasuda, 2005). Bu nedenle, ince filmlerin yüzeyinde % 10'a yakın O konsantrasyonu gözlemlendi.

Çizelge 4. 6, Çizelge 4. 7 ve Çizelge 4. 8 sırasıyla AN-1, AN-2 ve AN-3 örnekleri için yüzeyden derine doğru indikçe C, N ve O atomlarının yapıda bulunma yüzdelerindeki değişimler verilmektedir.

Çizelge 4. 6. AN-1 için film derinliği ile elementel yüzde değişimi

Zaman	X _C (1s)	X _N (1s)	X _O (1s)	X _{C/N}
0	82.4	8.9	8.7	9.3
120	91.2	6.2	2.6	14.7
240	92.6	5.9	1.5	15.7
360	92.0	6.0	2.0	15.3
480	92.2	5.9	1.9	15.6
600	92.9	5.5	1.6	16.9
720	92.5	5.6	1.9	16.5
840	92.3	5.8	1.9	15.9
960	92.8	5.7	1.5	16.3
1080	91.4	6.0	2.6	15.2

Çizelge 4. 7. AN-2 için film derinliği ile elementel yüzde değişimi

Zaman	X _C (1s)	X _N (1s)	X _O (1s)	X _{C/N}
0	77.0	11.6	11.4	6.6
120	89.2	6.9	3.9	13.0
240	93.0	5.7	1.3	16.3
360	92.3	5.9	1.7	15.4
480	92.0	7.0	1.0	13.1
600	92.6	6.3	1.1	14.7
720	93.2	6.0	0.8	15.5
840	92.5	6.4	1.1	14.5
960	92.6	5.9	1.5	15.7
1080	93.0	5.5	1.5	16.9

Çizelge 4. 8. AN-3 için film derinliği ile elementel yüzde değişimi

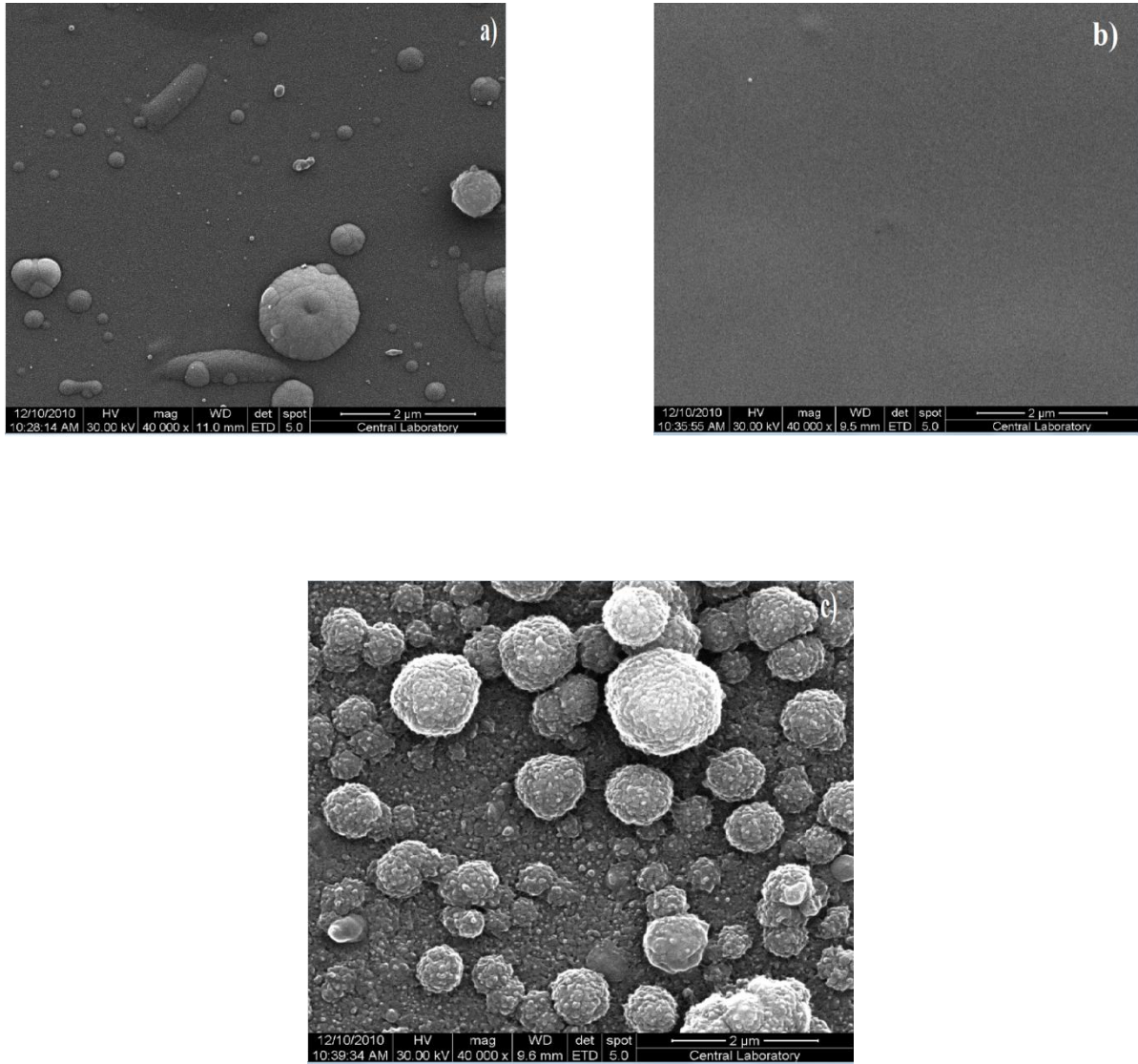
Zaman	X _C (1s)	X _N (1s)	X _O (1s)	X _{C/N}
0	77.6	12.8	9.6	6.1
120	90.9	7.3	1.8	12.4
240	92.2	6.4	1.4	14.4
360	92.0	6.4	1.6	14.3
480	91.0	7.0	2.0	13.0
600	91.1	6.3	2.6	14.5
720	94.2	4.2	1.6	22.4
840	91.0	7.1	1.9	12.8
960	91.0	6.5	2.5	14.0
1080	90.7	6.7	2.6	13.5

PANİ ince filmlerin hepsinde yüzeyden dibe doğru inildikçe O yüzdesinde büyük oranda düşüş meydana gelirken C yüzdesinde ise artış görülmektedir. AN-1 den AN-3 doğru gidildikçe N yüzdesinde artış olmaktadır. AN-1, AN-2 ve AN-3 için X_C/X_N oranlarının ortalaması sırasıyla 15.1, 14.2, 13.7 olmasından N değerindeki artış görülmektedir. N oranının korunmaması şu şekilde açıklanabilir; daha önce belirtildiği üzere, C-N bağının kırılması ve N'nin büyük oranda vakum yoluyla sistem dışına atılmasıdır. Bu nedenle N değerini korunmak için sisteme nitrojen gazı verilmelidir.

Ayrıca yüzeydeki N oranının yüksek olmasının sebebi ise oksijende olduğu gibi, hava ortamına alınan ince filmler havadaki N (havadaki gaz oranı %78 N ve % 21 O) ile etkileşmesi sonucu yüzeyde daha yüksek bir oranda gözlenmiştir (Göktaş ve ark., 2009).

4.1.4. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu)

SEM oluşturulan PANİ ince filmlerin yüzey geometrisini belirlemek için kullanıldı. SEM görüntüleri, FEI QUANTA 400 F SEM sistemiyle Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarında alındı. Şekil 4.11 de AN-1, AN-2 ve AN-3 örnekleri için 40000'lik büyütme ile elde edilen SEM görüntüleri verilmektedir.



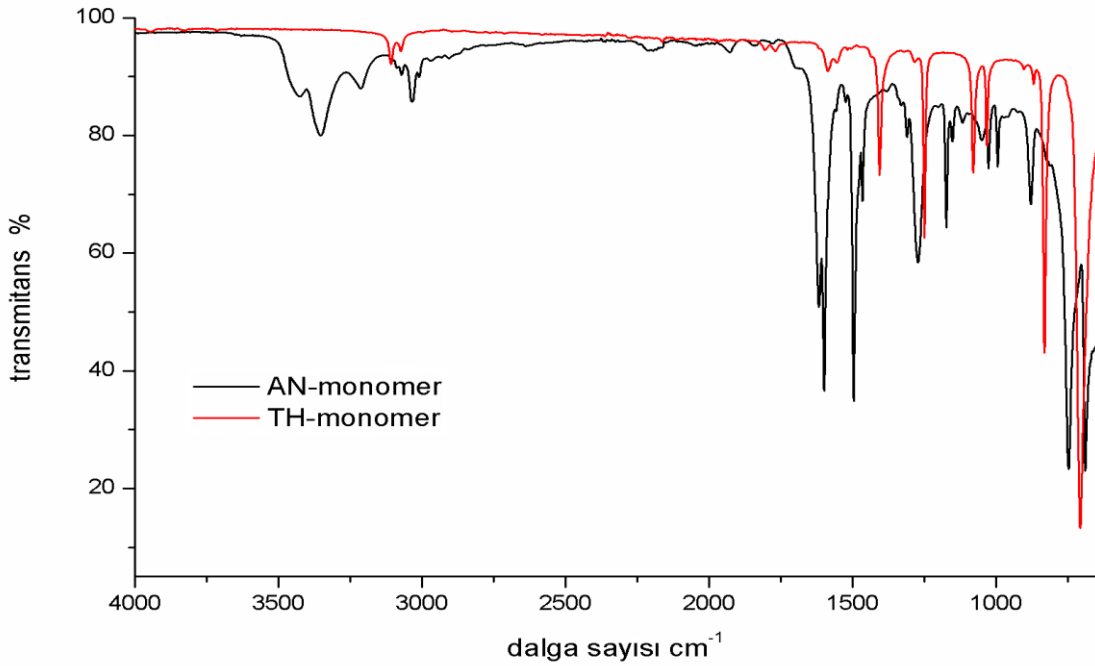
Şekil 4. 11. a) AN-1 b) AN-2 c) AN-3 örnekleri için SEM görüntüleri.

Üç farklı bölgede bulunan örneklerde sırasıyla AN-1 den AN-2 ye ve AN-2 den AN-3'e doğru gidildikçe plazma enerjilerinde azalma olduğundan oluşan PANİ ince filmlerin SEM görüntülerinde farklılıklar meydana gelmektedir.

Hollow katot etkisinin olduğu bölgede bulunan AN-1 örneğinde, yüksek enerjili elektron ve iyonların alttaş yüzeyinde çarpışmalar sonucunda ısıtma etkisiyle spheridizasyona neden olduğu düzgün granül yapılar oluşmuştur. AN-2 örneği morfolojik olarak stabildir ve yüzey uniform bir yapı göstermektedir. Plazma enerjisinin en az olduğu AN-3 örneğinde plazma polimerizasyonu gaz fazında gerçekleştiğinden düzgün olmayan bir yapı vardır.

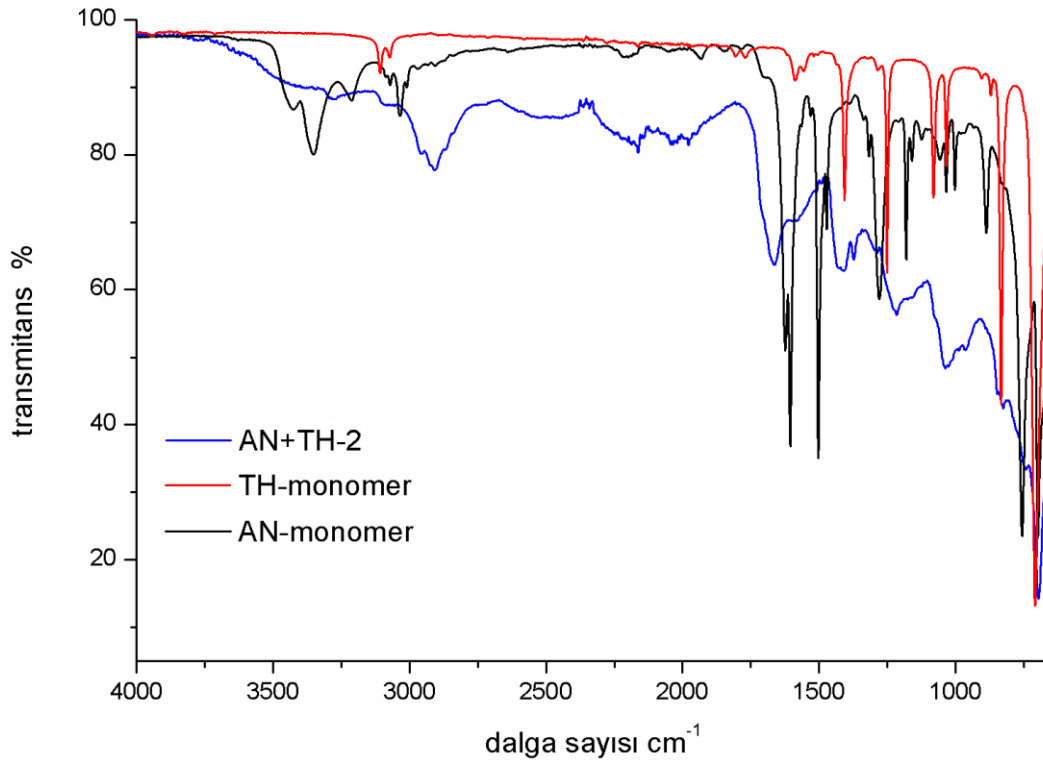
4.2. AN-TH Kopolimer İnce Filmlerin Karakterizasyon

Şekil 4.12 anilin ve tiyofen monomerlerinin FTIR spektrumunu göstermektedir. Tiyofen monomerinde, 3107 cm^{-1} ve 3068 cm^{-1} 'de $=\text{C-H}$ gerilmesi, (1802 cm^{-1} ve 1763 cm^{-1} de overtone C-H gerilmesi) 1587 cm^{-1} ve 1554 cm^{-1} 'de C=C gerilmesi, 1404 cm^{-1} 'de $\text{CH}_2\text{-S}$ (C-H gerilmesi), 1255 cm^{-1} , 1078 cm^{-1} ve 1023 cm^{-1} 'de C-H düzlem-içi eğilmesi, 824 cm^{-1} , 829 cm^{-1} ve 702 cm^{-1} 'de C-H düzlem-dışı eğilmesi band yapıları ve pikleri oluşmaktadır.



Şekil 4.12. Anilin ve tiyofen monomerlerinin FTIR spektrumu.

Karşılaştırma yapabilmek amacıyla, örnek olarak AN+TH-2 ince filmi, AN ve TH monomerlerinin FTIR spektrumunun verildiği Şekil 4.13'den de görüldüğü gibi plazmadan kaynaklanan dallanma ve çapraz bağlanmalardan dolayı pikler genişlediği için AN ve TH monomerlerinde oluşan piklerin bazıları kaybolmakta ve pik şiddetlerinde azalma veya artma gerçekleşmektedir.

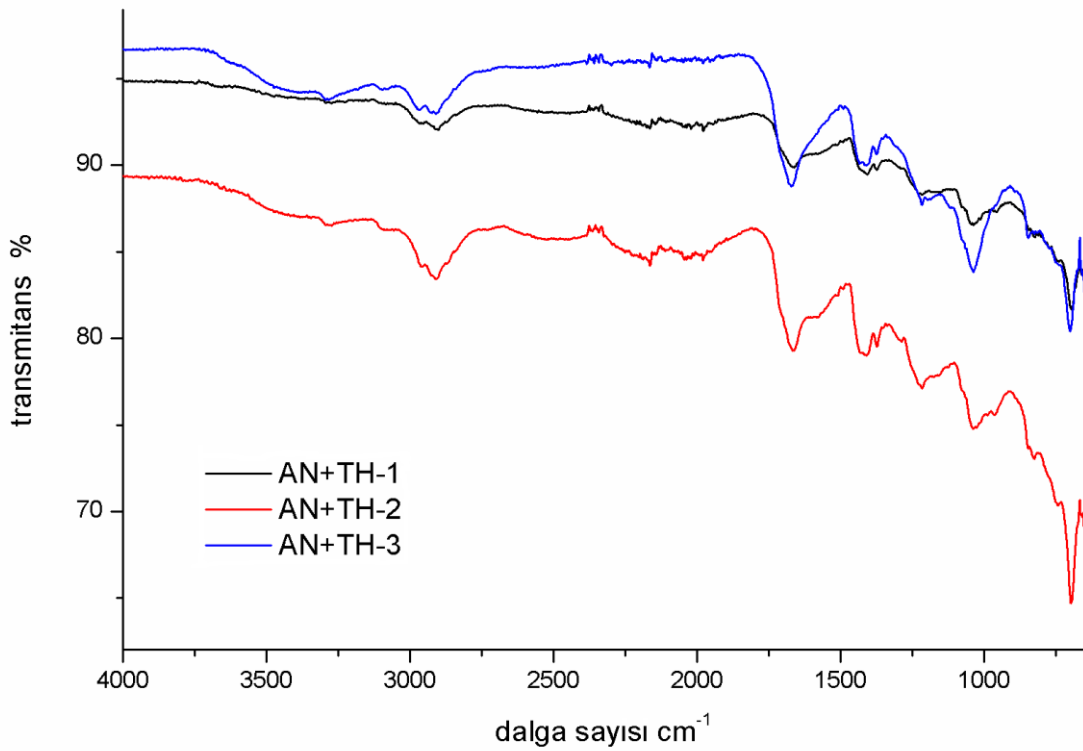


Şekil 4. 13. Anilin ve tiyofen monomerleri ile AN+TH ince filmi FTIR spektrumu.

Üç farklı bölgede bulunan AN+TH-1, AN+TH-2 ve AN+TH-3 örnekleri için plazmada polimerize edilen tiyofen ve anilin FTIR spektrumu Şekil 4. 14'de gösterilmektedir. Ve bu spektruma bağlı olarak oluşan ince filmlerin FTIR absorpsiyon piklerinin band yapıları da Çizelge 4. 9'da verilmektedir.

AN+TH ince filmde meydana gelen pikler ve band yapılarıyla ilgili şunlar söylenebilir. 3289 cm^{-1} 'de oluşan pik anilin monomerinde de bulunan sekonder N-H gerilmesini göstermektedir (Pavia ve ark., 2001, Stuart 2004). 3095 cm^{-1} 'teki $=\text{C-H}$ iken, 2952 cm^{-1} , 2908 cm^{-1} ve 2869 cm^{-1} 'deki pikler parçalanmadan dolayı oluşan alifatik C-H gerilmesine karşılık gelir (Pavia ve ark., 2001, Stuart 2004). AN ve TH monomerlerinin her ikisinde de oluşan aromatik C=C gerilmesinden dolayı 1664 cm^{-1} ve 1576 cm^{-1} 'de pikler oluşur (Pavia ve ark., 2001, Debarnot ve ark., 2011, Tamirisa ve ark., 2004). 1415 cm^{-1} ve 1371 cm^{-1} 'deki pikler TH monomerindeki $\text{CH}_2\text{-S}$ ' den (C-H gerilmesi) dolayı meydana gelir (Silverstein 2002, Pavia 2001). 1216 cm^{-1} ve 1156 cm^{-1} 'de C-O ve S-O gerilmeleri oluşur (Silverstein 2002). 1078 cm^{-1} , 1034 cm^{-1} ve 962 cm^{-1} 'deki C-H düzlem içi eğilmesi ve 829 cm^{-1} , 746 cm^{-1} 'deki C-H düzlem dışı eğilmesi bandları AN ve TH monomerlerinin ikisinden de kaynaklanmaktadır (Mathai ve ark., 2002, Pavia ve ark., 2001, Stuart, 2004).

697 cm^{-1} 'de AN monomerinden kaynaklanan C=C düzlem-dışı eğilmesi meydana gelmektedir (Pavia-2001). Plazma polimerizasyonundan dolayı 2161 cm^{-1} 'de X=Y=Z bandı oluşur (X,Y ve Z ile C,O,N veya S elementleri temsil edilmektedir) (Silverstein ve Visoly-Fisher, 2002). Parçalanmadan dolayı, yapıda substitue olduğu görülmekle beraber, 2000-1700 cm^{-1} arasındaki bölgede net bir şey gözlenmediğinden ve 960-650 cm^{-1} bölgesindeki pik şiddetleri zayıfladığından hangi tür substitue olduğunu söylemek zordur. Ancak meta-, para- ve orto-disubstitue kombinasyonu var olduğu söylenebilir.

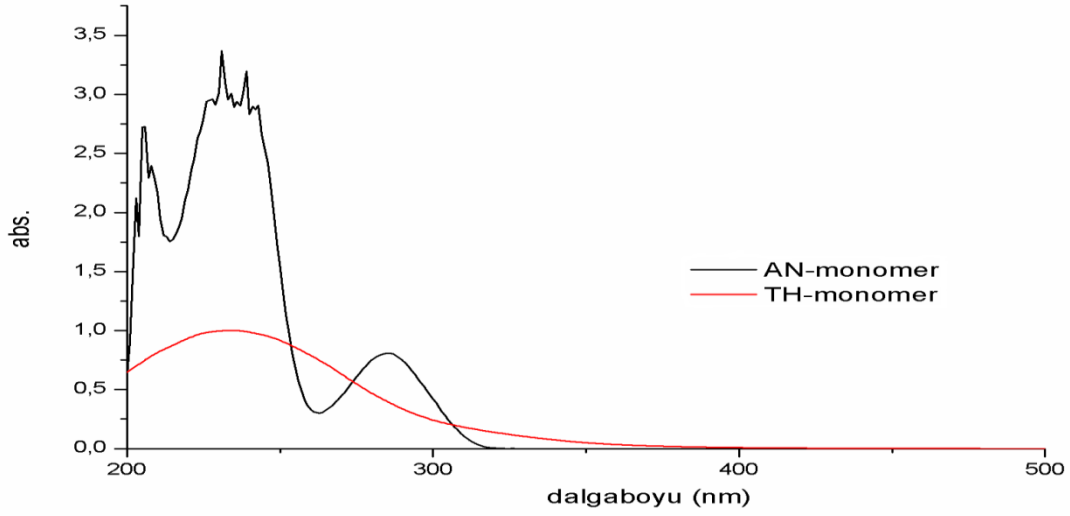


Şekil 4. 14. AN+TH ince filmlerinin FTIR spektrumu.

Çizelge 4. 9. Anilin (AN) monomeri, tiyofen (TH) monomeri ve AN+TH ince filmler için FTIR absorpsiyon pikleri ve band yapıları

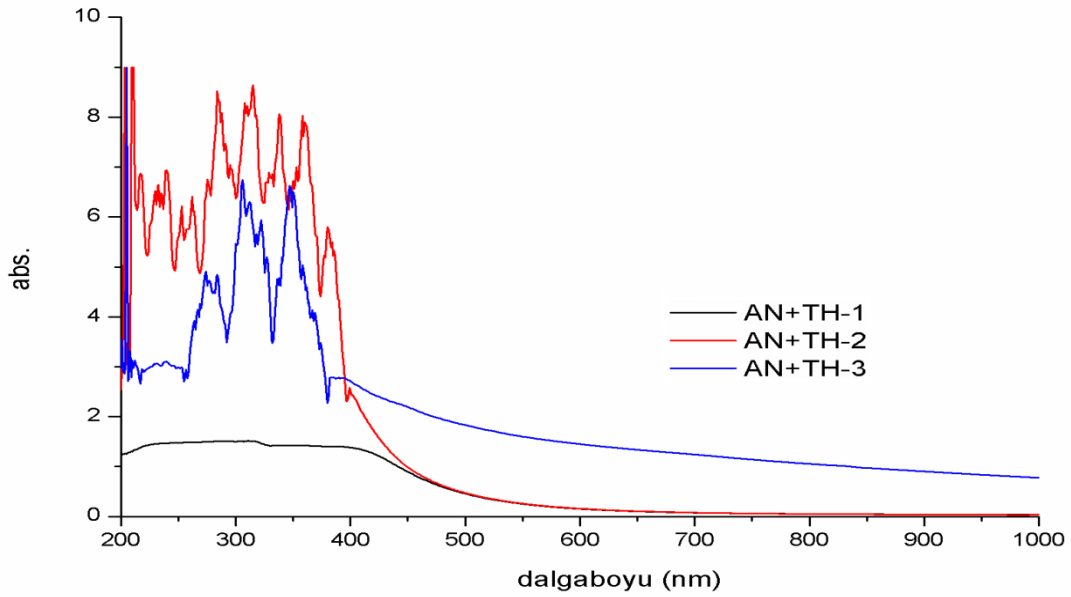
Anilin monomeri (Dalgasayısı cm^{-1})	Tiyofen monomeri (Dalgasayısı cm^{-1})	AN+TH (Dalgasayısı cm^{-1})	Yapı	Reference
3441			Primer N-H gerilmesi	Pavia, 2001
		3289	Sekonder N-H gerilmesi	Pavia, 2001, Stuart, 2004
3087, 3010	3107, 3068	3095,	=C-H gerilmesi	Mathai, 2002, Pavia, 2001, Stuart, 2004, Tamirisa, 2004
		2952, 2908, 2869	Alifatik, C- H; CH_2 , CH_3	Pavia 2001, Stuart 2004
		2161	X=Y=Z X,Y,Z ile C,O,S yada N temsil edilmektedir	Silverstein, 2002
1928, 1840, 1780 mono-subst.			Düzlem-dışı deformasyon, aromatik C-H gerilmesi	Stuart, 2004
	1802, 1763		Overtone C-H gerilmesi	Stuart, 2004
1618			Primer N-H eğilmesi	Pavia, 2001
1600, 1496, 1465	1587, 1554	1664, 1576	Aromatik C=C gerilmesi	Pavia, 2001, Debarnot, 2011, Tamirisa, 2004
	1404	1415, 1371	CH_2 -S (C-H eğilmesi)	Silverstein,2002 Pavia, 2001
1310, 1273			C-N gerilimi (aromatik halka)	Pavia, 2001, Stuart, 2004, Subramanian, 2008
		1216, 1156	C-O veya S-O gerilme	Silverstein, 2002
1174, 1153			Aromatik C-H yada N-H eğilmesi titreşimi	Cruz, 1997
1050, 1027, 995	1255,1078, 1023	1078, 1034, 962	C-H düzlem-içi eğilmesi	Pavia, 2001 Stuart, 2004
880			C-H düzlem-dışı eğilmesi meta-disubstitute (1,3 disubst.)	Pavia, 2001
748	874, 829, 702	829, 746	C-H düzlem-dışı eğilmesi para-disubst. (1,4), orto-disubst. (1,2)	Mathai, 2002 Pavia, 2001, Stuart, 2004
690		697	C=C düzlem-dışı eğilmesi	Pavia, 2001

Anilin ve tiyofen monomerlerinin UV-Vis spektrumu Şekil 4. 15’de görüldüğü gibidir.



Şekil 4. 15. Anilin ve tiyofen monomerlerinin UV-Vis spektrumu.

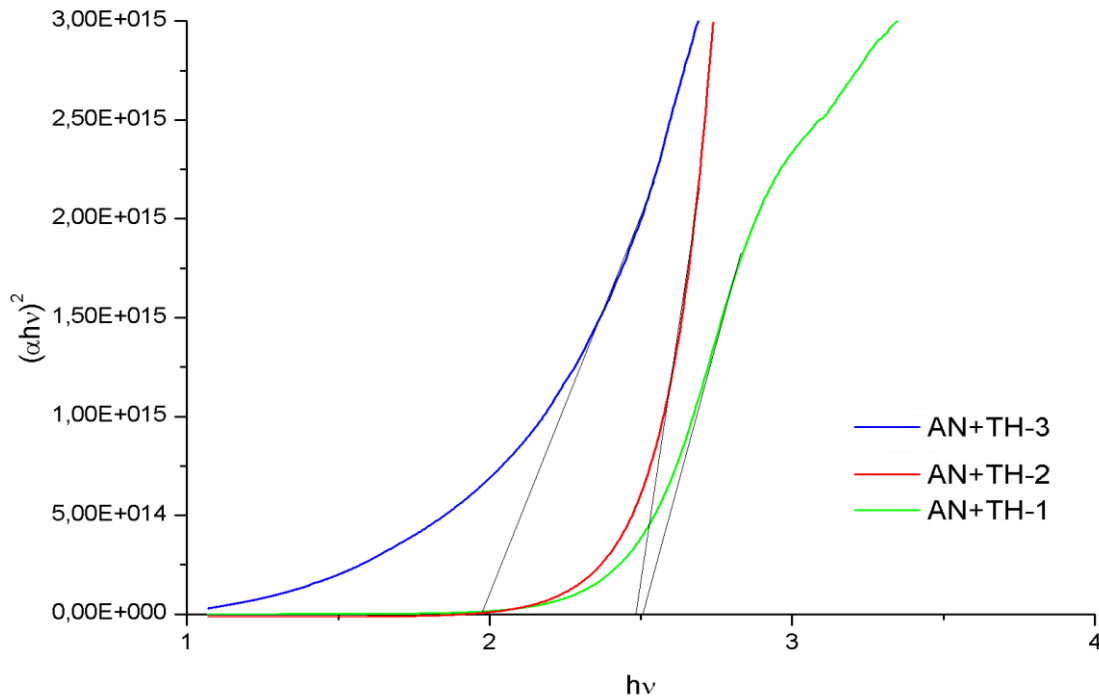
Üç farklı bölgede oluşturulan AN+TH ince filmlerin UV-Vis spektumu Şekil 4. 16’da verilmektedir. Anilin monomeri 285 nm de tiyofen monomeri ise 235 nm maksimum soğurma dalgaboyları (λ_{\max}) gösterirken plazma polimerizasyonu sonucu oluşturulan kopolimer ince filmlerin λ_{\max} değerlerinin daha büyük dalgaboylarına doğru kaydığı Şekil 4. 16’dan da görülmektedir.



Şekil 4. 16. AN+TH ince filminin UV-Vis spekturumu.

AN+TH-1, AN+TH-2 ve AN+TH-3 örnekleri için Tauc denklemine bağlı $(\alpha h\nu)^2$ karşı $h\nu$ grafiğinden bulunan optiksel band aralıkları (E_g) Şekil 4. 17’de verilmektedir. AN+TH-1, AN+TH-2 ve AN+TH-3 örnekleri için Tauc denklemini kullanarak hesaplanan E_g değerleri, sırasıyla 2,51 eV, 2,47 eV ve 2,13 eV olarak bulundu. E_g değerlerinin ilk bölgeden üçüncü bölgeye doğru gidildikçe düşmesi beklenen bir sonuçtur.

E_g değerlerinin 1 eV ile 3 eV arasında olması ince filmlerin yarı-iletken özellikte bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir.



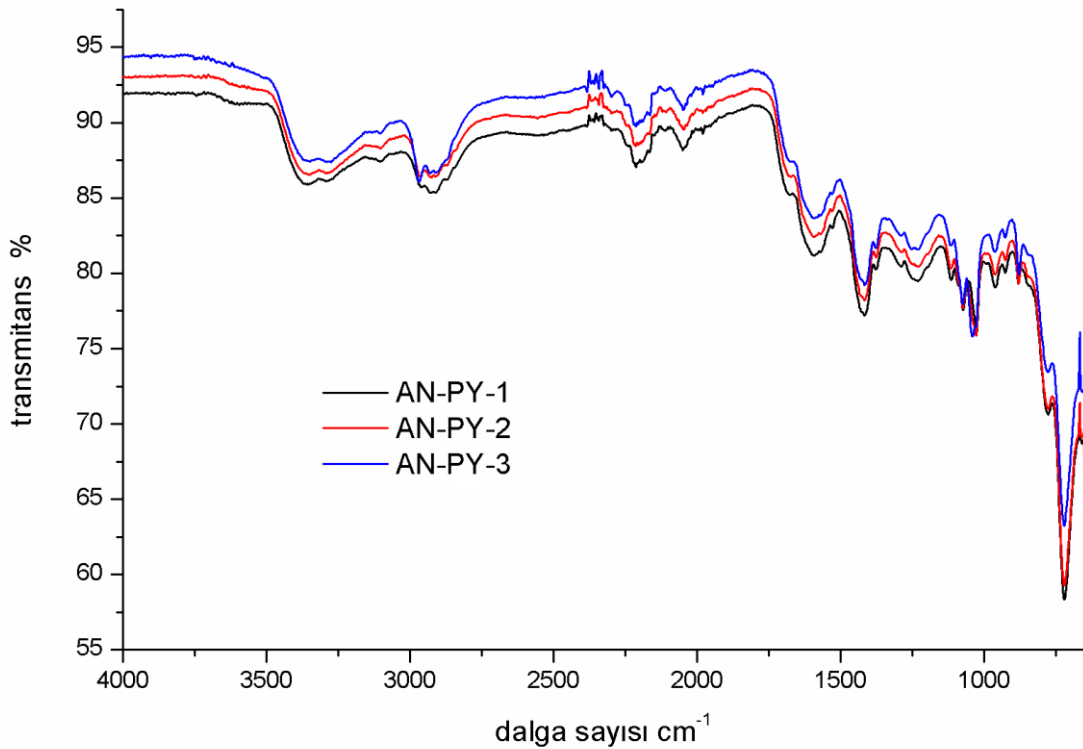
Şekil 4. 17. AN+TH-1, AN+TH-2 ve AN+TH-3 örnekleri için $(\alpha h\nu)^2$ karşı $h\nu$ grafiği.

AN+TH-3 bölgesinde absorpsiyonun sıfırda sonlanmamasının nedenlerinden biri oluşan ince filmin çok kalın olmasıdır, başka hangi sebeplerden kaynaklandığını açıklayabilmek için bu ince filmin daha ayrıntılı olarak üzerinde çalışılması gerekmektedir.

4.3. AN+PY Kopolimer İnce Filmlerin Karakterizasyonu

Pirol monomerinde 3400 cm^{-1} civarında N-H gerilmesi, 3100 cm^{-1} ve 3025 cm^{-1} 'de =C-H gerilmesi, 1580 cm^{-1} 'de C=C gerilmesi, 1425 cm^{-1} C-N gerilmesi, 1075 cm^{-1} , 1045 cm^{-1} ve 1015 cm^{-1} 'de C-H düzlem-içi eğilmesi, 860 cm^{-1} ve 725 cm^{-1} 'de C-H düzlem-dışı eğilmesi beklenmektedir (NIST).

Şekil 4.18'de oluşturulan AN+PY ince filmlerin FTIR spektrumu, ve Çizelge 4.10'da absorpsiyon pikleriyle birlikte band yapıları verilmektedir.



Şekil 4. 18. AN+PY ince filmlerin FTIR spektrumu.

AN+PY ince filmlerdeki absorpsiyon pikleri ve band yapıları şu şekilde oluşur. Pirol ve anilin monomerlerinden dolayı 3360 cm^{-1} ve 3288 cm^{-1} 'de primer N-H gerilmesi oluşmaktadır (Pavia ve ark., 2001, Stuart, 2004). Anilin ve pirol monomerlerinin ikisinde de meydana gelen =C-H gerilmesi 3102 cm^{-1} 'de pik verir (Mathai ve ark., 2002, Pavia ve ark., 2001, Stuart 2004, Tamirisa ve ark., 2004). 1683 cm^{-1} , 1590 cm^{-1} ve 1533 cm^{-1} de C=C veya C=N gerilmesi görüldü. 2960 cm^{-1} , 2920 cm^{-1} , 2865 cm^{-1} deki alifatik C-H gerilmeleri; CH_3 , CH_2 ve 1450 cm^{-1} civarında beklenen CH_2 eğilme bandı, 1420 cm^{-1} 'deki C-N bandı geniş olduğundan net olarak gözlemlenemedi ancak 1376 cm^{-1} 'deki CH_3 eğilmesi bandı

görülmektedir (Pavia ve ark., 2001, Stuart 2004). 2291 cm^{-1} , 2210 cm^{-1} ve 2043 cm^{-1} 'de plazma polimerizasyonundan kaynaklanan X=Y=Z bandı oluşmaktadır. X,Y,Z ile C,O,N veya S elementleri temsil edilmektedir (Silverstein ve Visoly-Fisher, 2002). 1295 cm^{-1} , 1231 cm^{-1} ve 1191 cm^{-1} 'de aromatik C-N gerilimi anilin monomerinde dolayı oluşmaktadır (Pavia ve ark., 2001, Stuart 2004, Subramanian ve Padiyan, 2008). 1110 cm^{-1} , 1070 cm^{-1} , 1023 cm^{-1} , 959 cm^{-1} ve 925 cm^{-1} 'deki C-H düzlem-içi eğilmesi ve 884 cm^{-1} , 780 cm^{-1} ve 722 cm^{-1} 'deki C-H düzlem-dışı eğilmesi anilin ve pirol monomerlerinden kaynaklanmaktadır (Mathai ve ark., 2002, Pavia ve ark., 2001, Stuart, 2004). 960 cm^{-1} ile 720 cm^{-1} arasında gözlemlenen şiddetli ve orta şiddetteki pikler benzen halkasında substitue grupların oluştuğunu göstermektedir.

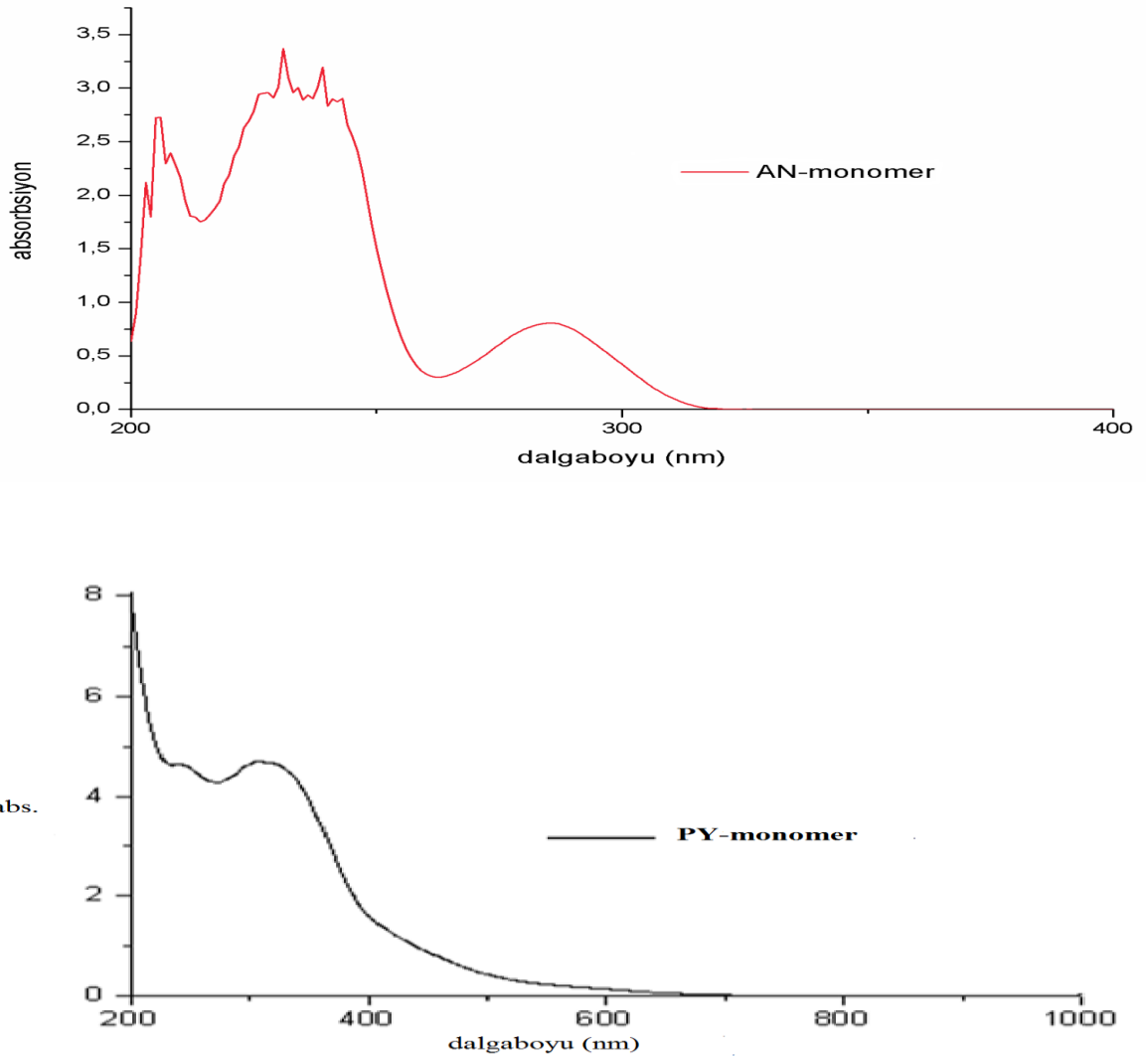
Çizelge 4. 10. Anilin (AN) monomeri, pirol (PY) monomeri ve AN-PY ince filmler için FTIR absorpsiyon pikleri ve band yapıları

Anilin monomeri (Dalgasayısı cm^{-1})	Pirol monomeri (Dalgasayısı cm^{-1})	AN+PY (Dalgasayısı cm^{-1})	Yapı	Referance
3441	3400	3360 3288	Primer N-H gerilmesi	Pavia, 2001
3087, 3010	3100, 3025	3102	=C-H gerilmesi	Mathai, 2002, Pavia, 2001, Stuart, 2004, Tamirisa, 2004
		2960, 2920, 2865	Alifatik C-H gerilmesi CH ₃ , CH ₂	Pavia, 2001, Stuart, 2004
		2291, 2210, 2043	X=Y=Z X,Y,Z ile C,O,S yada N elementleri temsil edilmektedir	Silverstein, 2002
1618			Primer N-H eğilmesi	Pavia, 2001
1600, 1496, 1465	1580		Aromatik C=C gerilmesi	Pavia, 2001, Debarnot, 2011, Tamirisa, 2004
		1683, 1590, 1533	C=C veya C=N gerilmesi	Erdik, 1993
	1425	1420	C-N gerilmesi	Pavia, 2001
		1376	CH ₃ eğilmesi	Erdik, 1993
1310, 1273		1295, 1231, 1191	C-N gerilimi (aromatik halka)	Pavia, 2001, Stuart, 2004, Subramanian, 2008
1174, 1153			Aromatik C-H yada N- H eğilmesi titreşimi	Cruz, 1997
1050, 1027, 995	1075, 1045, 1015	1110, 1070, 1023, 959, 925	C-H düzlem-içi eğilmesi	Pavia, 2001 Stuart, 2004
880			C-H düzlem-dışı eğilmesi meta-disubstitute (1,3 disubst.)	Pavia, 2001
748	860, 725	884, 780, 722	C-H düzlem-dışı eğilmesi	Mathai, 2002 Pavia, 2001, Stuart- 2004
690			C=C düzlem-dışı eğilmesi	Pavia, 2001

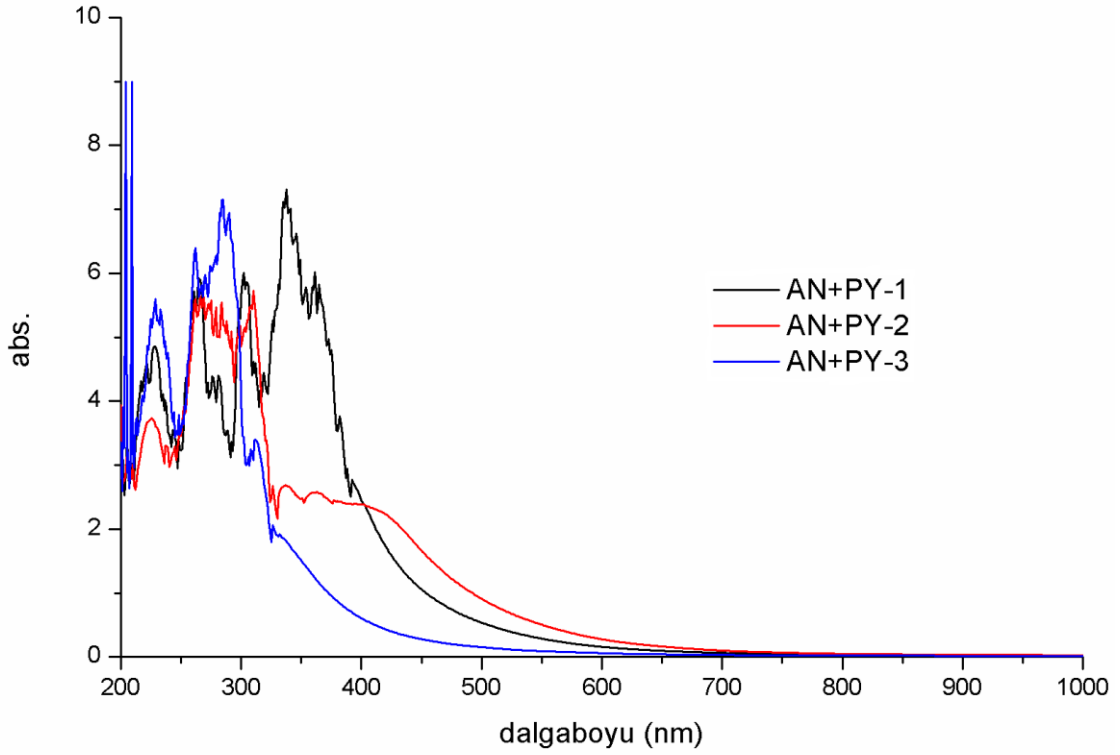
Pirol ve anilin monomerinin UV-Vis spektrumu Şekil 4. 19'da verilmektedir. Pirol monomerinde $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinden kaynaklanan maksimum soğurma dalga boyu (λ_{\max}) 312 nm değerindedir.

Şekil 4. 20'de üç farklı bölgede oluşturulan AN+PY ince filmlerin UV-Vis spektrumu görünmektedir. Pirol monomerinin λ_{\max} dalgaboyu 312 nm ve anilin monomerinin λ_{\max} dalgaboyu 285 nm iken Şekil 4. 20'den de görüldüğü üzere plazma polimerizasyonu ile oluşturulan ince filmlerin λ_{\max} soğurma dalgaboyu kırmızıya kayma göstermektedir ve ilk soğurma daha yüksek dalgaboylarında başladığı gözlemlenmektedir. Buda elde edilen ince filmlerin zincir uzunluğunun arttığına bir göstergesidir.

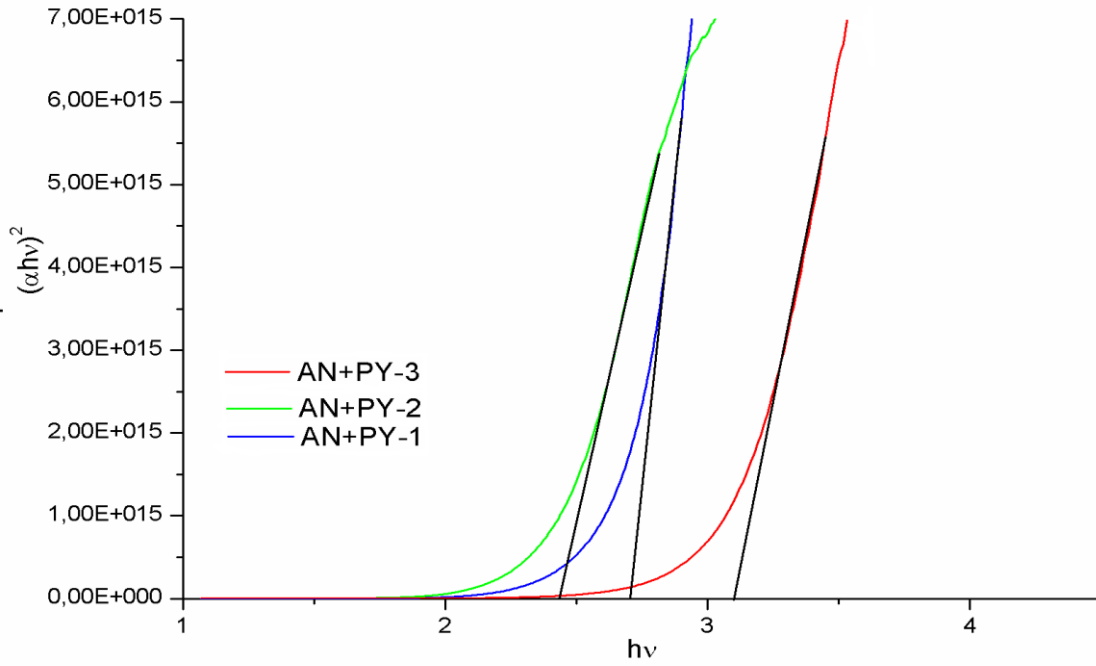
AN+PY-1, AN+PY-2 ve AN+PY-3 örnekleri için Tauc denkleminin $(\alpha h\nu)^2$ karşı $h\nu$ grafiğinden bulunan optiksel band aralıkları Şekil 4. 21'de gösterilmektedir.



Şekil 4. 19. Anilin ve pirol monomerlerinin UV-Vis spektrumları.



Şekil 4. 20. AN+PY-1, AN+PY-2 ve AN+PY-3 örnekleri için UV-Vis spektrumu.



Şekil 4. 21. AN+PY-1, AN+PY-2 ve AN+PY-3 örnekleri için $(\alpha h\nu)^2$ karşı $h\nu$ grafiği.

AN+PY-1, AN+PY-2 ve AN+PY-3 örnekleri için Tauc denklemi kullanılarak E_g değerleri sırasıyla 2.70 eV, 2.44 eV, ve 3.10 eV olarak hesaplandı. Anilin ince filmlerin E_g değerleri 3.5 eV'un üzerindeyken anilin-pirol kopolimerlerin değerleri ise daha düşük olduğu gözlemlendi. AN+PY kopolimerinin E_g değerlerinden yarı-iletken bir özellik gösterdiği anlaşılmaktadır.

BÖLÜM 5**SONUÇ VE ÖNERİLER**

Tez kapsamında çift deşarj plazma tekniği kullanılarak PANİ ince filmler ve anilin içerikli kopolimer ince filmler üretildi. Oluşturulan anilin içerikli kopolimerlerin ve iyod katkılanmasıyla elde edilen sonuçların PANİ ince filmlerden kimyasal ve optiksel özellikleri açısından farkı araştırıldı.

Elde edilen ince filmlerin yapısal karakterizasyonu hakkında bilgi edinmek için FTIR spektroskopisi sonuçları incelendi. Plazma polimerizasyonu sırasında anilin monomeri polimerize olmuş ince film oluşturmak için plazmada parçalandığından, FTIR spektrum bandları oluşan dallanma ve çapraz bağlardan dolayı genişlemiştir. Bu nedenlerden dolayı plazma polimerlerin iç bağ doğası ve kimyasal bileşimi geleneksel yöntemlerle sentezlenen polimerlerin aynı monomer birimlerinden farklıdır. PANİ ve anilin içerikli kopolimer ince filmlerin hepsinde 2300 cm^{-1} ile 2000 cm^{-1} arasında plazmadan kaynaklanan X=Y=Z bağı temsil eden yeni pikler oluşmuştur. Üç farklı bölgede oluşturulan ince filmlerin pik şiddetlerinde farklılıklar oluşmuştur. Bunun nedeni her bir bölgedeki plazma koşulunun birbirinden farklı olmasıdır. İlk bölgede hollow katot etkisinden dolayı oluşan yüksek enerjili plazma üçüncü bölgeye doğru gittikçe azalarak gaz fazında polimerleşme sonucu anilin yapısının korunmasını sağladı.

Oluşturulan ince filmlerin optiksel özelliklerini belirlemek için UV-vis spektroskopisi sonuçlarından yararlanıldı. Üretilen PANİ ve anilin içerikli kopolimer ince filmlerin (AN+TH ve AN+PY) hepsinde maksimum absorpsiyon pikleri monomerlerinininkine göre daha büyük dalgaboylarına kaydı. Buda elde edilen ince filmlerin zincir uzunluğunun arttığına bir göstergesidir. Elde edilen PANİ ince filmlerin 230 nm, 250 nm ve 280 nm civarında oluşan absorpsiyon pikleri benzen halkasının varlığını gösterdiği için ince filmlerde genel olarak leucoemeraldine yapısı baskındır. Fakat 600 nm ve 800 nm civarında oluşan çok düşük şiddetli absorpsiyon piklerinin varlığı, yapıda çok az miktarda quinoid halkası olduğunda göstermektedir. Üç farklı bölgede bulunan AN-1, AN-2 ve AN-3 örneklerinin Tauc denkleminin $(\alpha h\nu)^2$ karşı $h\nu$ grafiğinden (optiksel band aralıkları) E_g değerleri sırasıyla 3,50 eV, 3,58 eV ve 3,81 eV olarak bulundu.

AN-1, AN-2 ve AN-3 örneklerine uygulanan iyod katkılanma süresi arttıkça E_g değerleri azalmaktadır. Yüksek elektronegatifliğe sahip iyod elementi polimerin

yükseltgenmesine neden olur ve ana zincir boyunca yük taşıyıcılar oluşur. Elektriksel iletkenlik yük taşıyıcıların konsantrasyonundaki artıştan dolayı doping seviyesi ile artar.

Üç farklı bölgede oluşturulan AN+PY-1, AN+PY-2 ve AN+PY-3 örnekleri için Tauc denklemi kullanılarak hesaplanan E_g değerleri sırasıyla 2,70 eV, 2,44 eV, ve 3,10 eV olarak, AN+TH-1, AN+TH-2 ve AN+TH-3 örnekleri için ise E_g değerleri, sırasıyla 2,51 eV, 2,47 eV ve 2,13 eV olarak bulundu. Anilin ince filmlerin E_g değerleri 3.50 eV'un üzerindeyken anilin-pirol ve anilin-tiyofen kopolimerlerin değerleri ise daha düşük olduğu gözlemlendi. Kopolimerlerin E_g değerlerinin 1 eV ile 3 eV arasında olması yarı-iletken özellikte bir yapıya sahip olduklarını göstermektedir. . Sonuç olarak, iyod katkılanmış PANİ ince filmler ve anilin içerikli kopolimer ince filmlerin yarı-iletken teknolojisinde kullanım alanı bulabileceği görüldü.

Üretilen PANİ ince filmlerin elemental birleşiminin karakterizasyonunu belirlemek için XPS spektroskopisi kullanıldı. AN-3 ve AN-2 örnekleri için yüzeydeki X_C/X_N yüzde oranları beklendiği gibi 6 civarında çıkarken AN-1 örneğinde bu değer 9 civarındadır. Fakat, yüzeyden aşağıya doğru yapılan derinlik (depth profile) analizlerde X_C/X_N yüzde oranları %15 - % 13 aralığında olduğu görüldü. Bunun nedeni anilin monomer yapısında bulunan bağlar arasında en düşük bağ enerjisine sahip olan C-N'nin plazma tarafından bağı kırılması ve N'nin AN-3 bölgesine doğru büyük oranda vakum yoluyla sistem dışına atılmasıyla N oranının daha düşük olmasına neden olmuştur. Bu nedenle, N değerini korunmak için sisteme nitrojen gazı verilmelidir.

O atomu içermemesine rağmen oluşturulan ince filmlerin yüzeyinde O atomu bulunmasının nedeni, plazma polimerlerinin hava ortamına maruz kaldığında oksijen yüzeyde bulunan serbest radikallerle yada oksijen erişimi olan radikallerle reaksiyona girmesidir. Aynı şekilde yüzeydeki N oranında yüksek olması O da oluşu gibi ince filmlerin havadaki N atomlarıyla etkileşmesidir.

Oluşturulan ince filmlerin yüzey geometrisini ve morfolojisini belirlemek için SEM kullanıldı. Üç ayrı bölgeye ait ince film kaplı örneklerin morfolojik açıdan incelenmesi sonucunda, hollow katot etkisinin olduğu bölgede bulunan AN-1 örneğinde küresel yapılar oluştuğu, AN-2 örneğinin morfolojik olarak stabil ve yüzeyinin uniform bir yapı gösterdiği ve plazma enerjisinin en az olduğu AN-3 örneğinde plazma polimerizasyonu gaz fazında gerçekleştiğinden düzgün olmayan bir yapı meydana geldiği tespit edilmiştir.

Üç farklı bölgede bulunan örneklerde sırasıyla AN-1 den AN-2 ye ve AN-2 den AN-3 e doğru gidildikçe plazma enerjilerinde azalma olduğundan dolayı oluşan PANİ ince filmlerin

SEM görüntülerinde ve FTIR, UV-Vİs ve XPS ölçüm sonuçlarında meydana gelen farklılıkların birbiriyle uyum içinde olduğu görülmüştür.

Anilin ve anilin içerikli plazma polimerleştirilmiş ince fimler sentezlerken, düzgün bir kimyasal yapı elde etmek ve yapının stokyometrisinin korunması için monomerler dışında sisteme N gazı verilmelidir. Ayrıca, üretilen ince filmlerin yarı-iletken uygulamalarında, istenilen enerji band boşluğunu tespit ettikten sonra katılama yapılmalıdır. Katılama sürelerini belirlemek için de çalışma yapılmalıdır.

KAYNAKLAR

- Odian G., 2004. *Principles of Polymerization*. Fourth Edition. Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey. 1p.
- Basan S., 2001. *Polimer Kimyası*. Cumhuriyet Üniversitesi Yayınları, Sivas. 142-143 s.
- Tenhaeff W. E., Gleason K. K., 2008. Initiated and Oxidative Chemical Vapor Deposition of Polymeric Thin Films: iCVD and oCVD. *Advanced Functional Materials*, 18, (7), 979-992.
- Tenhaeff W. E., Gleason K. K., 2007. Initiated Chemical Vapor Deposition of Alternating Copolymers of Styrene and Maleic Anhydride. *Langmuir*, 23: (12), 6624-6630.
- All WebCo Design & Hosting ©Site Design 2006. ©Copyright 2007. MIT All Rights Reserved, Karen K. Gleason Lab., <http://web.mit.edu/gleason-lab/research.htm>.
- Fridman A., 2008. *Plasma Chemistry*. Cambridge University Press, New York, 1-233 p.
- Beşergil B., 2003. *Polimer Kimyası*. Gazi Kitabevi, Ankara, 49-52,160-162 s.
- Baki H., 1993. *Polimer Teknolojisi*. Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon. 19 s.
- Shah A. A., 2007. Electrochemical Synthesis and Spectroelectrochemical Characterization of Conducting Copolymers of Aniline and *o*-Aminophenol. Doctorate thesis. Chemnitz University of Technology, Germany.
- Vladimirov S.V., Ostrikov K., Samarian A.A., 2005. *Physics and Applications of Complex Plasmas*. Imperial College Press, London. 97-98-102-103 p.
- Fridman A. A. , Kennedy L. A., 2004. *Plasma Physics and Engineering*. Taylor & Francis Books, Inc, New York. 449 p.
- Malhotra B. D., 2002. *Handbooks of Polymers in Electronics*. Rapra Technology Limited, Shawbury, Shrewsbury, Shropshire. SY4 4NR, UK. 277-278-282 p.
- Farra N., 200. Development and Characterization of Conductive Polyaniline Fibre Actuators. (thesis). Department of Mechanical and Industrial Engineering University of Toronto.

- Göktaş H., Udrea M., Oke G., Alacakir A., Demir A., Loureiro J., 200. Development of Double Discharge Pulsed Electron Beam Generator and its Preliminary Applications in Material Processing. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 38: 2793.
- Goktas H., Ince F., Iscan A., Yildiz I., Kurt M., Kaya I., 2009. The Molecular Structure of Plasma Polymerized Thiophene and Pyrrole Thin Films Produced by Double Discharge Technique. *Synthetic Metals*, 159.
- Leng Y., 200. *Materials Characterization Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods*. John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd, 2 Clementi Loop, # 02-01, Singapore. 129809, 267-121-122 p.
- Pavia D., Lampman G., Kriz G., Vyvyan J., 2001. *Introduction to Spectroscopy*. Copyright 2009, 2001. Brooks/Cole, Cengage Learning, USA. 17-25 p.
- Zhang J. Z., 2009. *Optical Properties and Spectroscopy of Nanomaterials*. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 5 Toh Tuck Link, Singapore. 596224, 12-13-52-53 p.
- Pethrick R., 2007. *Polymer Structure Characterization From Nano to Macro Organization*, Published by The Royal Society of Chemistry. Thomas Graham House, Science Park, Milton Road, Cambridge. CB4 0WF, UK. 253 p.
- Verma H.R., 2007. *Atomic and Nuclear Analytical Methods*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 241 p.
- Carey F.A. , 2000. *Organic Chemistry*. Copyright. © 2000, 1996, 1992, 1987 by The McGraw-Hill Companies, Inc., USA. 407-859-862-864-1147 p.
- Rappoport Z., 2007. *The Chemistry of Anilines*. John Wiley & Sons Ltd., England. 3 p.
- Chena Y., Kanga E.T., Neoha K.G., Tan K.L., 1999. Chemical Modification of Polyaniline Powders by Surface Graft Copolymerization', *Polymer 41*: 3279–3287.
- Dmitrieva E. and Dunsch L., 2011. How Linear Is “Linear” Polyaniline?. *J. Phys. Chem. B*, 115: 6401–6411.
- Jain S. C., Willander M., Kumar V., 2007. *Conducting Organic Materials and Devices: Semiconductors and Semimetals*. Volume 81, Copyright ©2007 Elsevier Inc. All rights reserved, UK.

- Duley W. W., 2005. *UV Lasers: Effects and Applications in Materials Science*. Cambridge University Press, UK.
- Singh J. and Shimakawa K., 2003. *Advances in Amorphous Semiconductors*. Taylor & Francis Inc, New York.
- Singh J., 2006. *Optical Properties of Condensed Matter and Applications*. John Wiley & Sons Ltd, England.
- Yakuphanoglu F. and Şenkul B. F., 2008. Electrical Transport Properties Of An Organic Semiconductor On Polyaniline Doped by Boric Acid. *Polym. Adv. Technol.*; 19: 1876–1881.
- Saravanan S., Anantharaman M.R., Venkatachalam S., Avasthi D.K., 2008. Studies On The Optical Band Gap and Cluster Size of The Polyaniline Thin Films Irradiated With Swift Heavy Si ions. *Vacuum* 82: 56–60.
- Petre A. R., Băzăvan M., Covlea V., Oprea I., Andrei H., 2004. Characterization of a DC Plasma with Hollow Cathode Effect. *Romanian Reports in Physics*, Vol. 56: No. 2, P. 271-276.
- Hitchon W.N.G., 1999. *Plasma Processes for Semiconductor Fabrication*. Cambridge University Press, UK.
- Biederman H., 2004. *Plasma Polymer Films*. Imperial College Press, London.
- Silverstein M.S., Visoly-Fisher I., 2002. Plasma Polymerized Thiophene: Molecular Structure and Electrical Properties. *Polymer* 43: 11-20.
- Stuart B., 2004. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons, Ltd ISBNs: 0-470-85427-8 (HB); 0-470-85428-6 (PB).
- Cruz G.J., Morales J., Castillo-Ortega M.M., Olayo R., 1997. Synthesis of Polyaniline Films by Plasma Polymerization. *Synthetic Metals* 88: 213–218.
- Mathai C. J., Saravanan S., Anantharaman M, R., Venkitachalam S. and Jayalekshmi S., 2002. Effect of Iodine Doping on the Bandgap of Plasma Polymerized Aniline Thin Films. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 35: 2206–2210.

- Morales J., Olayo M. G., Cruz G. J., Olayo R., 2002. Synthesis by Plasma and Characterization of Bilayer Aniline–Pyrrole Thin Films Doped with Iodine. *J Polym Sci Part B: Polym Phys* 40: 1850–1856.
- Zaharias G. A., Shi H. H., Bent S. F., 2006. Characterization of Polyconjugated Thin Films Synthesized by Hot-wire Chemical Vapor deposition of aniline. *Thin Solid Films* 501 (2006): 341 – 345.
- Debarnot D., Me´rian T., Poncin-Epaillard F., 2011. Film Chemistry Control and Growth Kinetics of Pulsed Plasma-Polymerized Aniline. *Plasma Chem Plasma Process*, 3: 217–231.
- Tamirisa P. A., Liddell K. C., Pedrow P. D., Osman M. A., 2004. Pulsed Plasma Polymerized Aniline Thin Films. *J Appl Polym Sci* 93: 1317–1325.
- Subramanian S., Padiyan D. P., 2008. Effect of Structural, Electrical and Optical Properties of Electrodeposited Bismuth Selenide Thin Films in Polyaniline Aqueous Medium. *Materials Chemistry and Physics* 107: 392–398.
- Yasuda H., 2005. *Luminous Chemical Vapor Deposition and Interface Engineering*. Marcel Dekker, New York.
- Goto H., 2011. A Possibility for Construction of an Iodine Cleaning System Based on Doping for π -Conjugated Polymers. *Polymers*, 3: 875-885; doi:10.3390/polym3020875.
- Erdik E., 1993. *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*. Gazi Kitabevi, Ankara.
- Stejskal J., Trchov, M., Blinova N. V., Konyushenko E, N.,Reynaud S., Prokes J., 2008. The Reaction of Polyaniline with Iodine *Polymer* 49: 180e185.
- Sharma H., 2006. Conducting Polymers: Its State of The Art and Applications. (Master Thesis), Deemed University, India.
- National Institute of Standards and Technology. <http://www.nist.gov/index.html>.
- <http://nerdlypainter.blogspot.com/2011/01/oil-paint-as-polymer-drying.html>.

Xu Y., Yan X. T., 2010. *Chemical Vapour Deposition: An Integrated Engineering Design for Advanced Materials*. Springer London Dordrecht Heidelberg New York, 1 p.

Pierson H. O., 1999. *Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD) Principles, Technology, and Applications, Second Edition*, Copyright by Noyes Publications, William Andrew Publishing, LLC Norwich, New York.

Wei Z., Faul C. F. J., 2008. *Aniline Oligomers – Architecture, Function and New Opportunities for Nanostructured Materials*. *Macromol. Rapid Commun.*, 29, 280–292, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

History & Coating Applications of Conductive Polymers. *Report for Chemistry 446*, Spring 2002 by Jason Shaw & Derek Marin, Polyaniline
http://mysite.verizon.net/d_marin/coat/#polyaniline.

Lieberman M. ., Lichtenberg A. J., 2005. *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*. Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 14-15 p.

Copyright © 2005, Polyethylene, Polymer Science Learning Center, *Macrog*,
<http://pslc.ws/macrog/pe.htm>.

20 March 2011, *Wikipedia*, Description: Proposed structure for plasma polymerized ethylene film, http://en.wikipedia.org/wiki/File:Plasma_Polymer_Ethylene_Film.png.

Dendy R., 1996. *Plasma Physics: An Introductory Course*. Cambridge University Press 361-362.

Salaneck W. R., Stafstrom S., Bredas J.-L., 1996. *Conjugated polymer surfaces and Interfaces*. Cambridge University Press, 51-52 p.

Bhadra S., Singha N. K., Khastgir D., 2007. Electrochemical Synthesis of polyaniline and Its Comparison with Chemically Synthesized Polyaniline. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 104: 1900–1904 (2007) VVC 2007 Wiley Periodicals, Inc.

- Vivekanandan J., Ponnusamy V., Mahudeswara A. and Vijayanand P. S., 2011. Synthesis, Characterization and Conductivity Study of Polyaniline Prepared by Chemical Oxidative and Electrochemical Methods. *Archives of Applied Science Research*, 3 (6):147-153.
- Lakshmi G., Dhillon A., Siddiqui A. M., Zulfequa, M., Avasthi D.K., 2011. RF-Plasma Polymerization and Characterization of Polyaniline. *European Polymer Journal* 45: 2873–2877.
- Sajeev U. S., Mathai C. J., Saravanan S., Ashokan R. R., Venkatachalam S. and Anantharaman M. R., 2006. On the Optical and Electrical Properties of RF and A.C. Plasma Polymerized Aniline Thin Films. *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 29: No. 2, April 2006, pp. 159–163. © Indian Academy of Sciences.
- Göktaş H., Kaçar E., Demir, A., 2008. Spectroscopic Investigation of Aa Double Discharge Pulsed Electron Beam Generator. *Spectroscopy Letters*, 41: 189–192, Taylor & Francis Group, LLC.
- Kang E. T., Neoh K. G. and Tan K. L., 1998. Polyaniline: A Polymer With Many Interesting Intrinsic Redox States. *Prog. Polym. Sci.*, Vol. 23: 211-324.

ÇİZELGELER

Sayfa No

Çizelge 4. 1. Anilin monomeri ve Pani ince filmler için FTIR absorpsiyon pikleri ve band yapıları	35
Çizelge 4. 2. Anilin monomeri ve PANİ ince filmler için absorpsiyon pikleri	37
Çizelge 4. 3. İyod katkılanmış Pani ince filmlerin E_g değerleri	43
Çizelge 4. 4. PANİ için bağlanma enerjisi değerleri	45
Çizelge 4. 5. PANİ ince filmlerin yüzeysel elemental yüzdeleri	45
Çizelge 4. 6. AN-1 için film derinliği ile elemantel yüzde değişimi	46
Çizelge 4. 7. AN-2 için film derinliği ile elemantel yüzde değişimi	46
Çizelge 4. 8. AN-3 için film derinliği ile elemantel yüzde değişimi	47
Çizelge 4. 9. Anilin (AN) monomeri, tiyofen (TH) monomeri ve AN-TH ince filmler için FTIR absorpsiyon pikleri ve band yapıları	52
Çizelge 4. 10. Anilin (AN) monomeri, pirol (PY) monomeri ve AN-PY ince filmler için FTIR absorpsiyon pikleri ve band yapıları	57

ŞEKİLLER

Sayfa No

Şekil 1. 1. Anilin monomeri.....	1
Şekil 1. 2. PANİ oksidatif durumları.....	2
Şekil 2. 1. Etilen monomeri ve polimeri.....	4
Şekil 2. 2. PE (Polietilen), PA (trans-poliasetilen), PPV (poli-pa-phenylenevinyle) ve PPP (poli-pa-phenylene).....	7
Şekil 2. 3. Glow deşarjın genel yapısı.....	11
Şekil 2. 4. RF deşarj sistemi.....	12
Şekil 2. 5. Mikrodalga deşarj sistemi.....	13
Şekil 2. 6. Etilen monomeri ve polimeri.....	14
Şekil 2. 7. Plazmada polimerize edilmiş etilen filminin hipotez edilen modeli.....	14
Şekil 2. 8. Anilin (C ₆ H ₅ NH ₂).....	15
Şekil 2. 9. Zin'in anilin hazırlama metodu.....	15
Şekil 2. 10. Polianilin.....	15
Şekil 2. 11. Polianilinin oksidasyon durum diyagramı.....	16
Şekil 2. 12. Polimerdeki bir dopnatın etkisi.....	19
Şekil 2. 13. FTIR için Michelson interferometresinin optiksel şeması.....	20
Şekil 2. 14. Molekülde oluşan gerilme ve eğilme titreşimleri.....	21
Şekil 2. 15. Düzlem-dışı ve düzlem-içi eğilme titreşimleri.....	21
Şekil 2. 16. FTIR spektrumu için absorpsiyon band aralıkları.....	22
Şekil 2. 17. Uv-Vis spektroskopisinin temel unsurlarının şematik diyagramı.....	22
Şekil 2. 18. Elektronik enerji seviyeleri ve geçişler.....	23

Şekil 2. 19. Bir X ışınının kabuklarda elektron koparması.....	24
Şekil 2. 20. SEM yapısı.....	25
Şekil 3. 1. Çift deşarj plazma sistemi ve bu sisteme ait devre şeması.....	27
Şekil 3. 2. Kuartz camların reaktördeki pozisyonu.....	29
Şekil 4. 1. Anilin monomerinin FTIR spektrumu.....	31
Şekil 4. 2. PANİ ince filmlerin FTIR spektrumu.....	32
Şekil 4. 3. Anilin monomeri ve AN-1, AN-2, AN-3 örneklerine ait FTIR spektrumları.....	34
Şekil 4. 4. Anilin monomerinin UV-Vis spektrum.....	36
Şekil 4. 5. AN-1, AN-2 ve AN-3 örnekleri için UV-vis spektrumu.....	37
Şekil 4. 6. İyod katkılanmış Pani ince filmler için UV-Vis spektrumları a) AN-1, b) AN-2, c) AN-3 örneklerini göstermektedir.....	38
Şekil 4. 7. İyodun PANİ ile etkileşimi.....	40
Şekil 4. 8. AN-1, AN-2 ve AN-3 örnekleri için $(\alpha h\nu)^2$ karşı $h\nu$ grafiği.....	41
Şekil 4. 9. İyod katkılanmış Pani ince filmler için UV-Vis spektrumları a) AN-1, b) AN-2, c) AN-3 örneklerini göstermektedir.....	42
Şekil 4. 10. AN-1, AN-2 ve AN-3 örnekleri için PANİ' nin XPS spektrumu.....	44
Şekil 4. 11. a) AN-1 b) AN-2 c) AN-3 örnekleri için SEM görüntüleri.....	48
Şekil 4. 12. Anilin ve tiyofen monomerlerinin FTIR spektrumu.....	49
Şekil 4. 13. Anilin ve tiyofen monomerleri ile AN+TH ince filmi FTIR spektrumu.....	50
Şekil 4. 14. AN+TH ince filmlerinin FTIR spektrumu.....	51
Şekil 4. 15. Anilin ve tiyofen monomerlerinin UV-Vis spektrumu.....	53
Şekil 4. 16. AN+TH ince filminin UV-Vis spekturumu.....	53
Şekil 4. 17. AN+TH-1, AN+TH-2 ve AN+TH-3 örnekleri için $(\alpha h\nu)^2$ karşı $h\nu$ grafiği.....	54

Şekil 4. 18. AN+PY ince filmlerin FTIR spektrumu.....	55
Şekil 4. 19. Anilin ve pirol monomerlerinin UV-Vis spektrumları.....	58
Şekil 4. 20. AN+PY-1, AN+PY-2 ve AN+PY-3 örnekleri için UV-Vis spektrumu.....	59
Şekil 4. 21. AN+PY-1, AN+PY-2 ve AN+PY-3 örnekleri için $(\alpha h\nu)^2$ karşı $h\nu$ grafiği.....	59

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER:

ADI SOYADI: Zahide Demircioğlu

EĞİTİM DURUMU:

LİSANS EĞİTİMİ : Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi (Fizik Bölümü)

YÜKSEK LİSANS EĞİTİMİ : Çanakkale Onsekiz Mar Üniversitesi (Fizik Anabilim Dalı)

BİLDİĞİ YABANCI DİLLER: İngilizce, Almanca

BİLİMSEL FAALİYETLERİ:

PROJELER:

‘Anilin ve anilin içerikli kopolimer ince filmlerin plazma yöntemiyle üretilmesi ve karakterizasyonları’ 2010-181 nolu BAP projesi.

KONFERANSLAR:

1. H. Goktas, T. Gunes, Z. Demircioğlu, D. Mansuroğlu, I. Kaya, “Plasma Polymerized Polyaniline Thin Films by Double Discharge Technique” 20th International Symposium on Plasma Chemistry, July 24-29, 2011, Philadelphia, USA.

2. H. Goktas, Z. Demircioğlu, T. Gunes, I. Kaya, “Plasma polymerized composite thin films produced by double discharges technique”, IEEE 37th International Conference on Plasma Science, p. 79, June 20-24, 2010, Norfolk, Virginia, USA.

İLETİŞİM

E-POSTA ADRESİ: alpdruck_z@hotmail.com