

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

**ÇİFT DESARJ YÖNTEMİYLE POLİPİROL İNCE**  
**FİLMLERİNİN HAZIRLANMASI VE**  
**KARAKTERİZASYONU**

**Aylin İŞCAN**

**FİZİK ANABİLİMDALI**

Tezin Sunulduğu Tarih: **05.05.2009**

**Tez Danışmanı:**

**Yrd. Doç. Dr. Hilal GÖKTAŞ**

**ÇANAKKALE**

## YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

Aylin İŞCAN, tarafından Yrd. Doç. Dr. Hilal Göktaş yönetiminde hazırlanan “Çift deşarj yöntemiyle polipirol ince filmlerinin hazırlanması ve karakterizasyonu” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Yrd. Doç. Dr. Hilal GÖKTAŞ

Yönetici

Prof. Dr. İsmet KAYA

Jüri Üyesi

Doç. Dr. Vildan Bilgin

Jüri Üyesi

Sıra No:.....

Tez Savunma Tarihi: 05 /05/ 2009

Prof. Dr. Neşet AYDIN

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

## **İNTİAL (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.**

## TEŞEKKÜR

Danışmanım Yrd. Doç. Dr. Hilal Göktaş'a tüm yüksek lisans eğitimim boyunca bana çok sabırlı bir rehber olduğu için, Prof. Dr. İsmet Kaya ve grubuna çalışmam boyunca sağladıkları destek için teşekkür ederim.

Yüksek lisana yapmamda beni cesaretlendiren, her konuda beni destekleyen ve başaracağıma inanan annem Kadriye İşcan ve babam Süleyman İşcan'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans boyunca en zor günlerimde beni yalnız bırakmayan bana destek olan evini bana açan arkadaşım Elvan Öksüz'e Neriman Varlıklı' ya ve Fatma Gül İnce'ye teşekkür ederim.

Aylin İŞCAN

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

DC	Glow Deşarj
FTIR	Frouier Çevrimli Kıızıl Ötesi Spektroskopisi
XPS	X-ışınları Fotoelektron Spektrometresi
UV-Visible	Morötesi-Görünür Bölge Spektrometresi
XRD	X-ışını kırınımı Spektrometresi
TEM	Tünelleme Elektron Mikroskobu
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
I	Akım
V	Potansiyel Fark
R	Direnç
$R^{-1}$	İletkenlik
$\rho$	Özdiernç
$\sigma=\rho^{-1}$	Öziletkenlik
n	Yoğunluk miktarı
$\mu$	Hareketlilik
$n_e$	Elektron Yoğunluğu
$n_i$	İyon Yoğunluğu
n	Plazma Yoğunluğu
$T_g$	Nötral Atomların Sıcaklığı
$T_u$	Uyarılmış Atomların Sıcaklığını
$T_i$	İyonların Sıcaklığını
$T_e;$	Elektronların Sıcaklığını
$T_a$	Ayrılmış Atom Sıcaklığını
$T_f$	Foton Sıcaklığını
TTD	Toplam Termodinamik Denge de Plazma
$\lambda_D$	Debye Uzunluğu
$A_1$	Anod
$K_1K_2$	Katod
HV	Yüksek Gerilim
RSG	Rotary Spark Gap
FC	Faraday cup
PFL	Pulse Forming Line

R1	Birinci Bölge
R2	İkinci Bölge
R3	Üçüncü Bölge
PPY	Polipirol
ESCA	Kimyasal Analiz İçin Elektron Spektroskopisi
$E_b$	Bağlanma Enerjisi
I	İyot
$E_g$	Optiksel Band Boşluğu
DCM	Diklorometan
CRT	Katot Işın Tüpü

## ÖZET

### ÇİFT DEŞARJ YÖNTEMİYLE POLİPİROL İNCE FİMLERİN HAZIRLANMASI VE KARAKTERİZASYONU

Aylin İŞCAN

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Hilal GÖKTAŞ

05.05.2009, 52

Bu çalışmada çift deşarj plazma polimerizasyonu yöntemiyle polipirol ince film elde edildi. Deneylerde sadece pirol monomeri kullanıldı. Monomer, oda sıcaklığında 1 mbar basınç ve 2 kV DC voltaj ile 5 Hz frekanslı 19 kV darbeleri voltaj altında, düz cam üzerine plazma polimerizasyonu yöntemi ile kaplama yapıldı ve daha sonra iletkenliğini arttırmak için iyot ile dop edildi.

Filmlerin kimyasal yapısını tayin etmek için FTIR ve XPS spektrometreleri; yüzey morfolojisinin belirlenmesi için SEM ve TEM teknikleri; band boşluğu tayini için UV-vis spektrometresi; kristalik yapıda olup olmadığını araştırmak için XRD spektrometresi kullanıldı.

Plazma polimerizasyonu temel olarak çözücü gerektirmeden ince film büyütme özelliğine ve atomik bir sürece haiz olduğundan, elde edilen ince filmlerin morfolojisi ve moleküler yapısı diğer yöntemlerden farklı olduğu gözlemlendi. Ayrıca plazma parametrelerine bağlı olarak istenilen özellikte ince filmler elde edilebileceği de gözlemlendi. Üretilen ince filmlerin yarı-iletken özelliğe sahip olduğu ve iyot ile dop edilerek optik enerji bant boşluğunun 1.57 eV'a kadar düşürülebileceği gözlemlendi. Bundan dolayı da bu filmlerin farklı kullanım alanlarının olabileceğini göstermektedir.

**Anahtar sözcükler:** Plazma polimerizasyonu, gaz deşarjı, konjuge polimer, polipirol ince film.

## ABSTRACT

### SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYPYRROLE THIN FILMS PRODUCED BY DOUBLE DISCHARGE TECHNIQUE

Aylin İŞCAN

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate School of Science and Engineering

Chain for Physics Thesis of Master of Science

Advisor: Yrd. Doç. Dr. Hilal GÖKTAŞ

05.05.2009, 52

In this study, polypyrrole thin films were synthesized by double discharge technique. At the experiment only pyrrole monomer was used. Thin film coating on glass plates was obtained at room temperature, 1.0 mbar pressure and applied voltages were the DC one, 2 kV and the pulsed one 19 kV at 5 Hz repetition rate. To increase the conductivity iodine doping was applied.

The molecular structure of thin films was investigated by FTIR, XPS and UV-visible; and the morphology of the thin films was investigated by XRD, SEM and TEM.

Plasma polymerization basically is an atomic processes, and doesn't require any solvent so that the molecular structure and the morphology of the thin films obtained is different that of the obtained via other techniques. The synthesized thin films having semi-conducting properties and upon iodine doping the optical band gap drops down to 1,57 eV. That's why those films having potentials to be involved at various applications .

**Keywords:** Plasma polymerization, gas discharge, conjugated polymer, polypyrrole thin film.



<b>İÇERİK</b>	<b>Sayfa</b>
YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU.....	ii
İNTİAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI .....	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	v
ÖZET .....	vii
ABSTRACT.....	viii
<b>BÖLÜM 1-GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>1.2.Polimerlerin Sentezi.....</b>	<b>4</b>
1.2.2. İyonik Polimerizasyon .....	6
1.2.3. Kondenzasyon Polimerizasyonu .....	7
<b>1.3. Organik Moleküllerin Molekül Orbital Teorisine Göre İncelenmesi.....</b>	<b>7</b>
<b>1.4. Polimer iletkenliğinin mekanizması .....</b>	<b>9</b>
1.4.1. Yalıtkan polimerler.....	14
1.4.2. Yarı İletken Polimerler .....	14
1.4.3. İletken Polimerler .....	15
<b>1.5. Plazma.....</b>	<b>19</b>
1.5.1. Plazma Polimerizasyonu .....	24
<b>1.6. Deney Düzeneği .....</b>	<b>25</b>
1.6.1. Numunelerin Hazırlanması.....	27
<b>BÖLÜM 2-ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA .....</b>	<b>28</b>
2.1 Frouier Çevrimli Kızıl Ötesi Spektroskopisi (FTIR).....	28
2.2. X-ışınları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS).....	32
2.3. Morötesi-Görünür Bölge (UV-Visible) Spektroskopi.....	40
2.4. X-ışını Kırınım Spektrometresi (XRD).....	43
2.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	44
2.6. Geçirmeli Elektron Mikroskobu (TEM).....	48
<b>BÖLÜM 3-SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....</b>	<b>50</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>I</b>
<b>ÇİZELGE LİSTESİ.....</b>	<b>III</b>
<b>ŞEKİL LİSTESİ.....</b>	<b>IV</b>

**BÖLÜM 1****GİRİŞ**

Plazma polimerizasyonu organik ve/veya organometalik kimyasal malzemeler içeren çok ince polimer tabakaların (film) (10Å-1µm) üretilebildiği tek tekniktir. Plazma ortamında polimerleştirilmiş ince filmler boşluksuz ve çapraz bağlıdır. Bu sebeple çözünmez, termal dengeli, kararlı ve mekanik dayanımı yüksek yapılarıdır. Ayrıca, plazma polimerizasyon sürecinin atomik bir süreç olmasından dolayı geleneksel yöntemlerle (kimyasal, elektrokimyasal vb.) üretilen ince filmlerden fiziksel ve kimyasal özellikleri bakımından genellikle çok daha farklı olmaktadır (Lin Y.,1996).

Farklı yöntemlerle sentezlenen polimerlerin moleküler yapısının farklı oluşu, farklı fiziksel ve kimyasal özellikler göstermesine neden olmaktadır. Bundan dolayı bu tez kapsamında polipirol ince filmler plazma yöntemiyle üretildi. Daha önceleri ya DC (glow deşarj) (Eufinger ve ark.,1996) ya da darbeli deşarj (Zhang ve ark.,1882) ile üretilmiştir. Ancak, aynı anda DC ve darbeli deşarj kullanılıp polipirol ince filmler üretilmemiştir. Bu anlamda, polipirol ince filmler ilk kez bu tez kapsamında çift deşarj yöntemiyle üretildi.

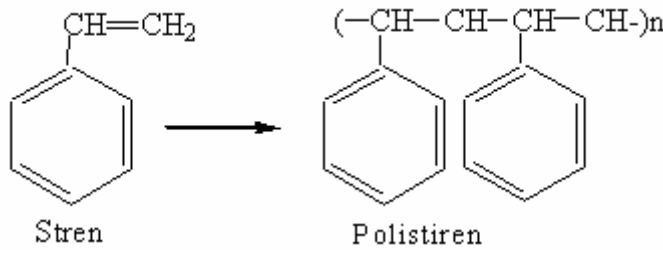
İletken bir polimerin temel özelliği polimerin ana zincir boyunca konjuge (ardışık sıralanmış) çift bağların olmasıdır. Konjugasyonda, karbon atomları arasındaki bağlar birbirini ardı sıra değişen tek ve çift bağlar şeklinde dizilmişlerdir. Pirol (C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>N) 5 atomlu halkalı bir yapıda oluşan ve halkası azot atomu ile kapanan organik aromatik bir moleküldür. Pirol kolay işlenebilirliği, kalıcılığı, polimerleştikten sonra konjuge yapısını koruması açısından bu çalışmada başlangıç monomeri olarak kullanılmıştır (Heeger ve ark., 2000).

İyot, kolay reaksiyona girebildiği ve elektron ilgisi yüksek olduğu için dopant olarak kullanılmıştır.

Üretilen filmlerin karakterizasyonları Frourier Çevrimli Kızıl Ötesi Spektroskopisi (FTIR), X-ışınları fotoelektron spektrometresi (XPS), ve morötesi-görünür bölge (UV-visible) Spektrometresi, X-ışını kırınımı (XRD) spektrometresi, taramalı elektron mikroskopisi (SEM), tünelleme elektron mikroskopu (TEM) yöntemleriyle araştırıldı. Ayrıca üretilen ince filmler belli süre aralıklarıyla dopant olarak iyot ile doplanıp FTIR, XPS ve UV-vis yöntemleriyle incelendi.

## 1.1 Polimerler

Polimerler; çok sayıda molekülün kimyasal bağlarla düzenli bir şekilde bağlanarak oluşturdukları yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. “Poli” Latince bir sözcük olup çok sayıda anlamına gelir. Polimerler “monomer” denilen birimlerin bir araya gelmesiyle oluşmaktadır. Buna basit bir örnek olarak “Polistiren” verilebilir. Polistiren birçok stiren monomerinin bir araya gelmesi ile oluşmuştur.



Şekil 1.1. Stiren ve polistiren gösterimi.

Yukarıda görüldüğü gibi stiren monomerinin polimerizasyonu ile çok sayıda meriçeren polistiren elde edilmektedir.

Polimerler, uzun zincirli moleküllerdir. Bunlara makromolekül de denmektedir. Monomer denen çok sayıda daha basit birimlerin birbirine eklenmesiyle yapılırlar. Polimerlerin hem organik hem de inorganik kimyada son derece geniş bir yayılım alanı vardır. Selüloz, linyit, proteinler veya nükleik asitler organik polimerlerin tipik örneklerindedir. Elmas, kuartz, feldispat gibi bazı maddeler de inorganik polimerlere birer örnek teşkil ederler. Bu maddelere ilave edilmesi gereken polietilen, poliüretan, polikarbonat, vb. gibi önemli sayıda birçok sentetik polimerler de vardır.

Organik kimyacılar on dokuzuncu yüzyılın ortalarında bazı denemelerinde rastlantısal olarak yüksek molekül ağırlıklı maddeler sentezlediler. Bu yüzyılın ikinci yarısından itibaren polimer konusundaki araştırmalar gelişmiş ve yeni polimer türleri geliştirilmiştir. Bu alanın öncüsü Alman kimyager Herman Stauding ilk defa polimerizasyon koşullarının polimer oluşumu üzerine etkisini tanımlamıştır. Stauding kimyanın bu alanında yaptığı çalışmalarla 1953 yılında Nobel ödülünü almıştır. Bu alanda

ilk kez çalışan araştırmacılar doğal polimerleri taklit ederek işe başlamışlar ve 1930 yılında Wallace Carothers Naylonu sentezlemeyi başarmıştır. İkinci dünya savaşından bu yana birçok polimer laboratuvarlarda kurulmuş ve ayrıca birçok polimer endüstriyel ölçekte üretilmeye başlamıştır. Endüstriyel organik kimyacılar ise daha çok polimer kimyası alanına kayarak çalışmalarını bu yönde sürdürmeye başlamıştır. Bunun sonucu olarak günümüzde sayısız polimer türü geniş bir uygulama alanının da çeşitli amaçlar için kullanılmaktadır.

Polimerler yapılarına göre sınıflandırılabilirler. Bir polimer tek bir monomer biriminin tekrarlanmasından oluşuyorsa buna "*homopolimer*" denir. Örnek olarak, etilenden elde edilen polietilen; stirenden elde edilen polistiren adı verilmektedir. Eğer polimer molekülü iki farklı monomerin birleşmesinden oluşuyorsa buna "*kopolimer*" denir.

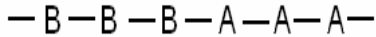
Kopolimerlerin çeşitlerini üçe ayırabiliriz:

**Ardışık kopolimer:**

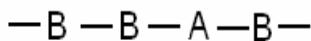
Eğer elimizde iki çeşit polimer yani biri A diğeri B polimeri var ise ve bunlar aşağıdaki gibi dizilmişse böyle polimerlere ardışık kopolimerler denir.

**Blok kopolimer:**

Bu iki çeşit polimer aşağıdaki gibi dizilmişse böyle polimerlere blok kopolimerler denir.

**Düzensiz kopolimer**

Bu iki çeşit polimer aşağıdaki gibi dizilmişse böyle polimerlere düzensiz kopolimerler denir.



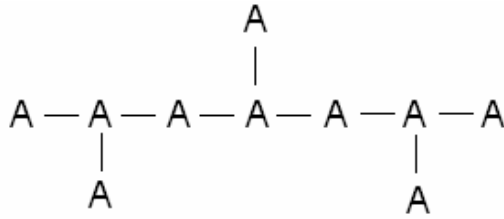
Polimer zincirleri ister homopolimer ister kopolimer olsun, üç farklı formda bulunabilirler.

Bunlar ise;

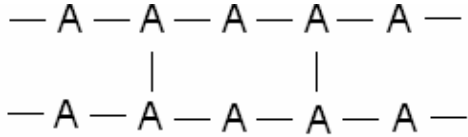
### Doğrusal



### Dallanmış



### Çapraz Bağlı



(Saçak, 2002).

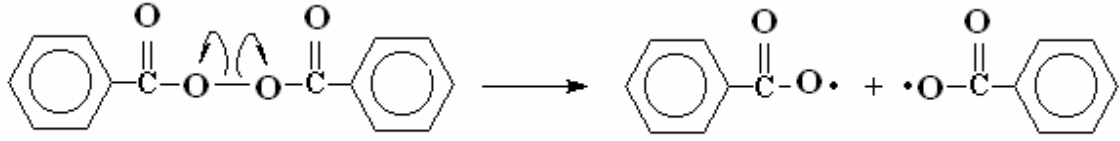
## 1.2. Polimerlerin Sentezi

### 1.2.1. Serbest Radikal Polimerleşmesi

Zincir polimerleşmesinin radikaller üzerinden gerçekleştiği polimer türüdür. Serbest radikal polimerleşmesi üç aşamadan oluşur.

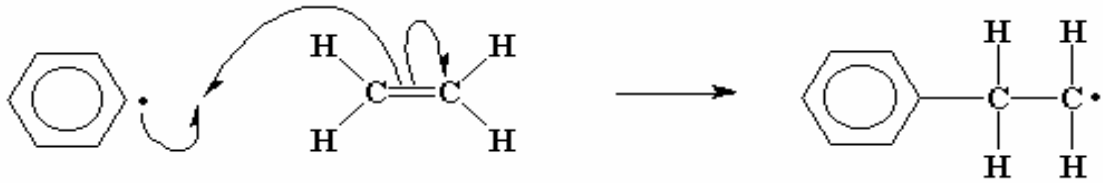
Başlangıçta monomer molekülleri çeşitli yöntemler kullanılarak radikal haline dönüştürülür. Radikal oluşumu; ısı, fotokimyasal, radyasyon veya çeşitli başlatıcılar tarafından sağlanır. Bu amaçla ortamda radikal oluşturmak için en yaygın yöntem ortama dışarıdan bir başlatıcı eklemektir. Başlatıcı, radikal oluşturarak vinil grubundaki çift bağa atak yaparak polimerizasyon işlemini başlatmış olur. Başlatıcı olarak çeşitli peroksitler, diazo bileşikleri ve redoks çiftleri kullanılır.

Peroksit başlatıcılardan en yaygın kullanılanı benzoil peroksittir. Bu başlatıcı ısı ile kolaylıkla parçalanarak serbest radikal oluşturmaktadır. Aşağıdaki şekilde benzoil peroksit ısı etkisi ile parçalanarak iki tane serbest radikale dönüşmektedir.



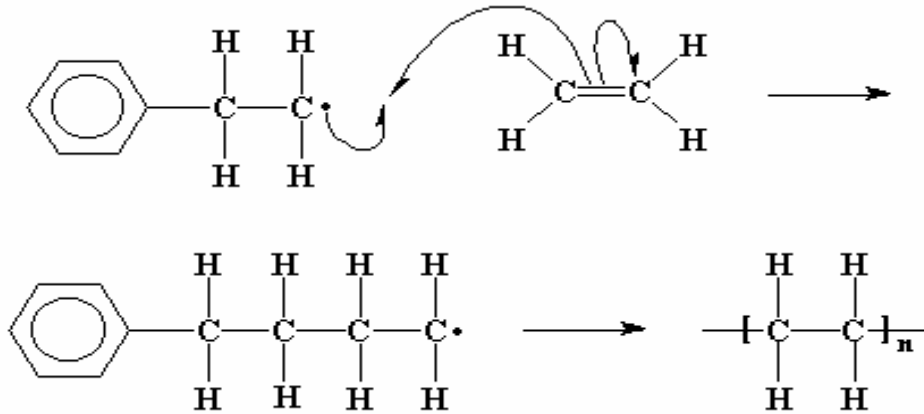
Şekil 1.2. Benzoil peroksitin ısı ile parçalanması.

Daha sonra başlama aşamasında oluşan radikaller monomer molekülündeki çift bağa atak yaparak polimerizasyonu başlatırlar. Şekilde başlatıcıdan oluşan radikaller etilen molekülündeki çift bağdan birini kırıp yeni bir radikal oluştururken böylece polimerizasyon reaksiyonunu da başlatmış olmaktadır.



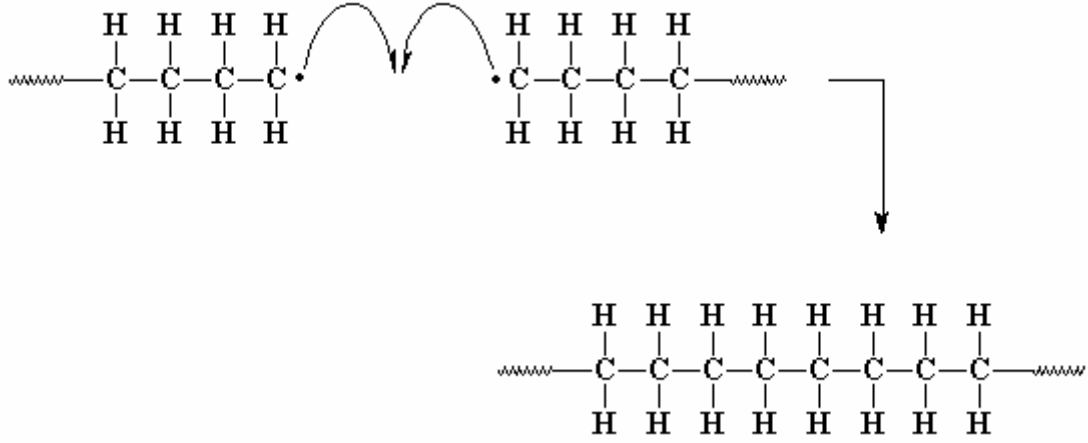
Şekil 1.3. Radikallerin monomer ile reaksiyona girmesi.

Oluşan yeni radikaller ortamda bulunan monomerler ile reaksiyona girerek polimer zincirinin büyümesine neden olurlar.



Şekil 1.4. Büyüyen polimer zinciri.

Polimerizasyon ilerledikçe polimer zinciri büyür ve molekül ağırlığı artar. Polimerizasyonun bu aşamasında artık ortamda monomer sayısı azalmıştır. Bu nedenle ortamdaki radikaller sönmeye başlar.



Şekil 1.5. Polimerizasyon işleminin tamamlanması.

Ortamdaki radikaller çeşitli yollar ile (dallanma yeni çift bağ oluşturma veya bir başka radikal ile reaksiyona girerek) sönmülenir ve polimerizasyon işlemi tamamlanır (Saçak, 2002).

### 1.2.2. İyonik Polimerizasyon

Zincir polimerizasyonu serbest radikaller üzerinden olduğu kadar iyonlar ve koordinasyon kompleks yapıcı ajanlar üzerinden de yürüyebilir. Bir vinil monomerinin hangi mekanizma üzerinden polimerleştirileceği, sübsteye gruba bağlıdır. Örneğin halojenlenmiş viniller (vinilklorür, vb. gibi) ve vinil esterler yalnızca radikallerle polimerleştirilirler. Eğer, vinil monomerine elektron verici gruplar takılmışsa yalnızca katyonik polimerizasyon söz konusudur.

İyonik polimerizasyon genellikle katalizörlerin ayrı bir fazda bulunduğu heterojen sistemleri içerir. Reaksiyon hızı radikal polimerizasyonuna göre çok hızlıdır. Bazı durumlarda reaksiyon hızını kontrol etmek için polimerizasyon işlemi çok düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilir (Saçak, 2002).

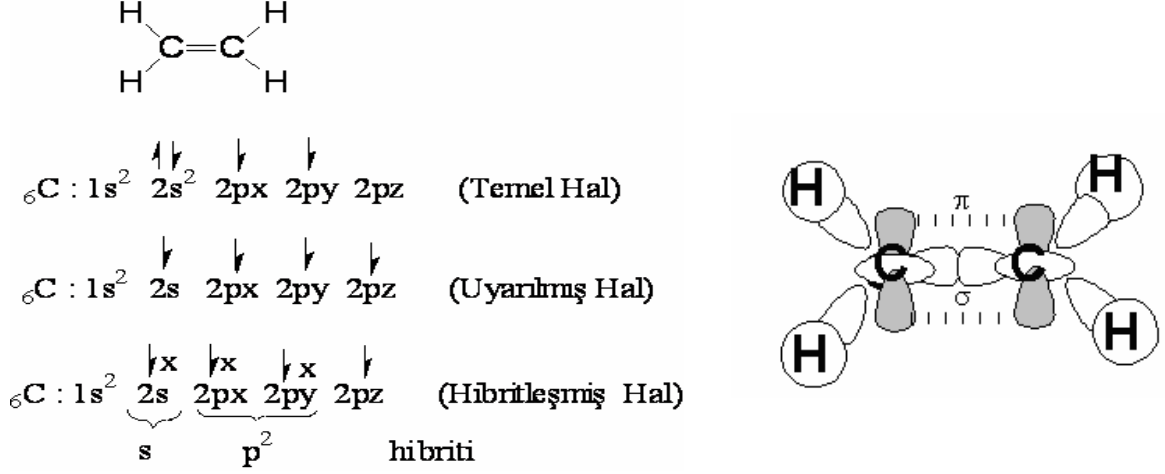
### **1.2.3. Kondenzasyon Polimerizasyonu**

H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> gibi küçük bir grubun ayrılmasıyla oluşan tepkimelere kondenzasyon tepkimeleri denir. Kondenzasyon polimerizasyonunda iki ya da daha çok fonksiyonel grup bulunduran moleküller arasından küçük bir molekül ayrılmasıyla önce dimer oluşur. Sonra trimer, tetramer... şeklinde zamanla bağlanan birim sayısı ve dolayısıyla molekül ağırlığı artar. Bu polimerizasyonda monomerik maddelerin polifonksiyonel olması gerekir. Katılma polimerizasyonundan farklı olarak bu reaksiyonda zamanla polimerin molekül ağırlığında artış gözlenir. Polimerizasyonda –OH, –COOH, –NH<sub>2</sub> gibi fonksiyonel gruplara sahip moleküller arasında esterleşme, amitleşme gibi reaksiyonlar oluşurken su gibi küçük bir molekül ayrılır. Ancak poliüretanların eldesi ve ε-kaprolaktam halkasının açılmasıyla naylon-6'nın oluşumunda monomerlerin katılması esnasında aradan küçük bir grup ayrılmaz. Bununla beraber bu reaksiyonlar da “kondenzasyon polimerizasyonu” içerisinde değerlendirilir (Saçak, 2002).

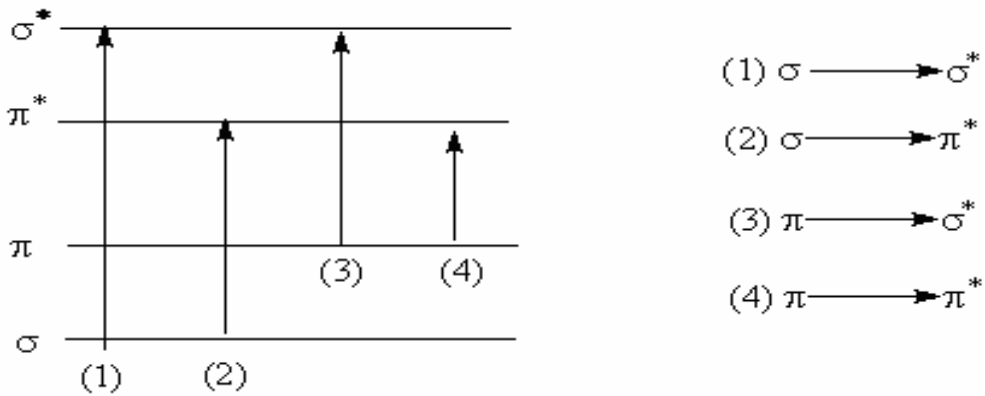
### **1.3. Organik Moleküllerin Molekül Orbital Teorisine Göre İncelenmesi**

Organik molekülleri oluşturan karbon atomu bağ yaparken 4 orbitalini (2s, 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub>, 2p<sub>z</sub>) kullanır. Bu orbitallerde ise 4 tane elektron bulunmaktadır. Karbon atomu bu orbitalleri kullanarak doymuş ve doymamış olmak üzere iki tür bileşik verir. Doymamış bileşikler için iki veya üç atom orbitalinin hibritleşmesinden meydana gelen sp ve sp<sup>2</sup> hibrit orbitallerini, doymuş bileşikler için ise dört atom orbitalinin hibritleşmesinden meydana gelen sp<sup>3</sup> hibrit orbitallerini kullanır. Söz konusu iletken polimer etilene benzediği için burada etilen molekülünün yapısı molekül orbital teorisine göre verilmiştir.



Şekil.1.6. CH<sub>4</sub> hibritleşmesinin şematik gösterimi.

Bağlanmada kullanılan 12 elektronun 10 tanesi  $\sigma$  bağları için 2 tanesi de  $\pi$  bağları için kullanılmıştır. Bu molekül kısaca  $(\sigma)^{10}$  ve  $(\pi)^2$  şeklinde gösterilebilir. Bu molekülde 4 tane elektronik geçiş gözlenir.

Şekil 1.7. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (etilen) molekülünde meydana gelen elektronik geçişler.

Bunlardan en uzun dalga boylu  $\pi \longrightarrow \pi^*$  geçiştir. Bu geçiş 165 nm'lik ışına denk gelir ve enerjisi 174 kcal/mol'dür.

**1.4. Polimer iletkenliğinin mekanizması**

Bir metalde, bağıl olarak düşük bağlanma enerjisine sahip yüksek yoğunluklu elektronik durumlar vardır ve uygulanan bir elektrik alanı altında serbest elektronlar atomdan atoma kolayca hareket edebilirler. Malzemenin iletkenliği standart prosedürlerle ölçülebilir. Metalik bakır için bu değer  $10^8 \text{ S m}^{-1}$  olarak ölçülmüştür.

Bir maddenin elektrik özellikleri onun elektronik yapısı ile belirlenir. Bir metalde, yalıtkan moleküllerinkine benzer bir biçimde moleküler orbitaller oluşturmak için, atomların orbitalleri bütün yönelimlerdeki komşu atomların eşdeğer orbitalleri ile üst üste binerler. N tane etkileşen orbital N tane moleküler orbital oluşturur. Ancak, metalde ya da herhangi bir sürekli katı-hal yapıda, N çok büyük olacaktır ( $1 \text{ cm}^3$  bir metal parçası için bu değer tipik olarak  $10^{22}$  dir.). Belli bir enerji aralığında moleküler orbitallerin birlikte yer alması, görünüşte enerjilerin sürekli bir bandını oluşturur (Şek.1.8). Bir metal atomunda, örneğin bir soy gaz atomunun aksine, valans (değerlik) orbitalleri dolu değildir. Bu yüzden N moleküler orbitalden oluşan band tamamen doldurulmayacaktır. Fakat bütün moleküler orbitallerin enerji düzeylerinin üstünde bir düzey de boş olacaktır. Elektronların olduğu en yüksek enerjili band ile elektronların olmadığı en düşük enerjili band arasındaki enerji boşluğuna band boşluğu denir. Elektronların olmadığı en düşük enerji bandına iletkenlik bandı, elektronların olduğu en yüksek enerji bandına da valans band denir. Metallerin iletkenliği ya kısmen dolu valans veya iletkenlik bandları, ya da sıfıra yakın band aralığından dolayıdır. Zayıf bir elektrik alanla bile elektronlar kolaylıkla dağılırlar. Elektronlar hollere göre daha yüksek enerji düzeyindedir. Bu durum yüklerin hızlı bir şekilde taşınması için idealdir. Makroskobik boyutlar üzerine delokalize (yayılmış) olmuş bir iletkenlik orbitalinde belli bir konuma enjekte edilen bir elektron, bu orbital uzayının başka herhangi bir noktasındaki aynı orbitali ani olarak terk edebilir (Heeger ve ark., 2000).



Şekil 1.8. Bir yalıtkan, bir yarıiletken ve bir metal arasındaki farkı açıklayan basit bant resmi (Heeger ve ark., 2000).

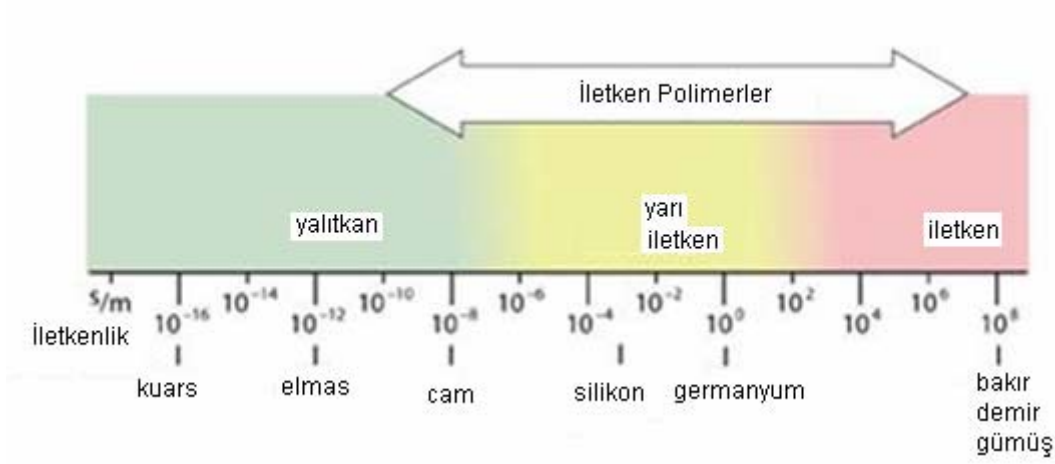
İletkenlik ohm kanunu ile tanımlanır:

$$V = RI \quad (2.1)$$

Burada  $I$  bir dirençten geçen akımdır (Amper biriminde).  $V$  de direncin uçları arasındaki potansiyel farktır (Volt biriminde). Orantı sabiti  $R$  de Ohm ( $\Omega$ ) biriminde iletkenin “direnç” dir.  $R$  direncini bulmak için direncin uçları arasına bilinen bir voltaj uygulanır geçen akım ölçülür. Direncin tersine ( $R^{-1}$ ) iletkenlik denir. Ohm kanunu deneye dayalı bir kanundur ve tersinmez termodinamikle ilişkilidir. Potansiyel gradyanının bir sonucu olarak  $I$  akımı harcanan enerjiye belirler ( $RI^2$ , Joule  $s^{-1}$ ). Bütün maddeler Ohm kanununa itaat etmez. Gaz boşalması, vakum tübler, yarıiletkenler ve bir boyutlu iletkenler (lineer polien zinciri gibi) genellikle Ohm kanunundan saparlar. Ohmik maddede direnç numunenin  $l$  uzunluğu ile doğru orantılı ve numunenin kesit alanı  $A$  ile ters orantılıdır:

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (1.2)$$

Burada  $\rho$ ,  $\Omega \text{ cm}$  (SI biriminde  $\Omega \text{ m}$ ) biriminde öz dirençtir. Bunun tersi,  $\sigma = \rho^{-1}$  dir ve buna da iletkenlik denir. İletkenlik birimi Siemens ( $S = \Omega^{-1}$ ) dir. Öziletkenliğin birimi ise  $S \text{ m}^{-1}$  dir (Heeger ve ark., 2000).

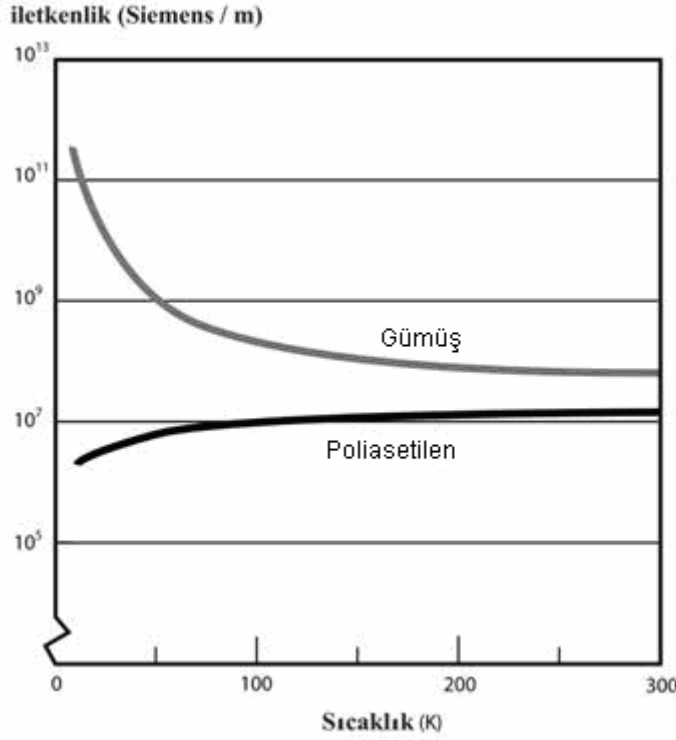


Şekil 1.9. Quartzdan (yalıtkan) bakıra (iletken), diğer maddelerinkiyle polimer iletkenliğinin kıyaslanması. Yarıiletkenlerinkine karşılık gelen iletkenliğe polimerler de sahip olabilir.

Öziletkenlik yük taşıyıcıların yoğunluk miktarına ( $n$ ) ve onların madde içinde ne kadar hızlı hareket edebildiğine ( $\mu$  hareketlilik) bağlıdır. Bu bağıllık aşağıdaki gibi formülleştirilir.

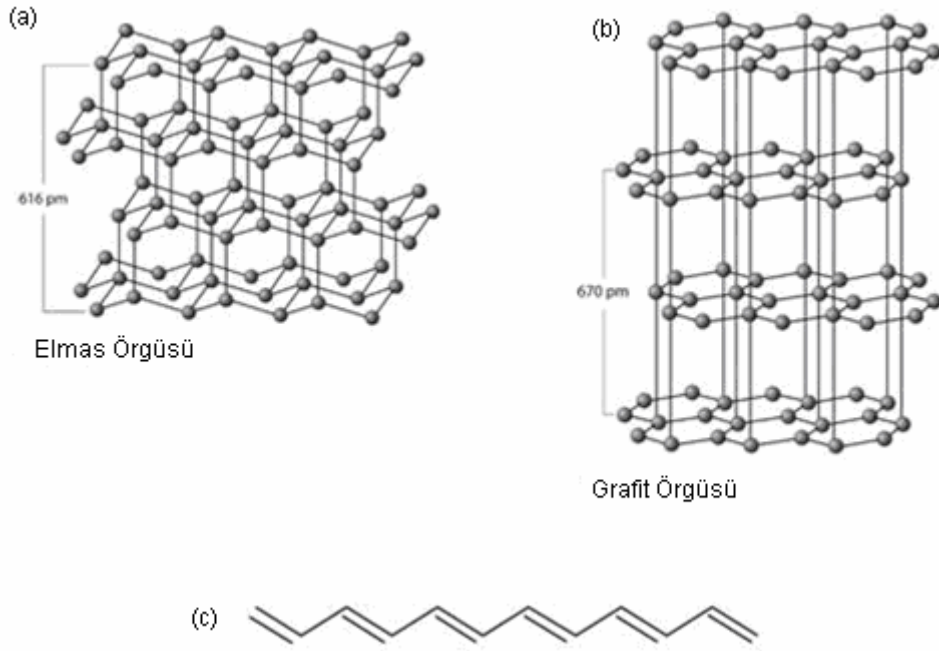
$$\sigma = n\mu e \quad (1.3)$$

Burada  $-e$ , elektronun yüküdür. Yarıiletkenlerde ve elektrolit çözeltilerde, pozitif yük taşıyıcılarından (holler veya katyonlar) dolayı, Denk.(1.3) e fazladan bir terim daha ilave edilmelidir. Öziletkenlik sıcaklığa bağlıdır. Öziletkenlik, yarıiletken ve yalıtkanlarda genellikle sıcaklığın düşmesiyle azalırken, metalik maddelerde ise (bunların bazıları belli bir  $T_c$  kritik sıcaklığının aşağısında süperiletken olurlar) sıcaklığın azalmasıyla artar (Heeger ve ark., 2000) .



Şekil 1.10. İletken polimerlerin iletkenliği, sıcaklık düşüşü ile iletkenlikleri artan, gümüş gibi tipik metallerin aksine, sıcaklık düşüşü ile azalır.

Kristaller, esnek polimerler veya sıvı kristaller gibi birçok maddede, elektrik, optik ve gerilme gibi makroskobik özellikler genellikle yöne bağlıdır. Yöne bağlılıklarından dolayı onlara anizotropik denir. Benzer biçimde, maddelerin elektriksel iletkenliği de yöne bağlı olabilir ve anizotropik olabilir. Karbonun üç temel bileşiği elmas, grafit ve poliasetilendir. Bunlara sırasıyla, karbonun üç-, iki- ve bir-boyutlu biçimleri olarak bakılabilir (Şek.1.11). Poliasetilende her bir karbon atomuna bir hidrojen atomu bağlıyken, elmas ve grafit saf karbon yapılarıdır (Heeger ve ark., 2000).



Şekil 1.11. Üç-, iki- ve bir-boyutlu karbon maddeleri: Elmas (a) ve Grafit (b) kristal örgüleri, ve poliasetilen zinciri (c).

Sadece  $\sigma$  bağları içeren elmas, bir yalıtkandır ve yüksek simetriktir. Yüksek simetri elmasın özelliklerinin izotropik olmasını sağlar. Grafit ve asetilen hem  $\pi$  elektronlarına sahiptirler hem de, katkılama yapıldıkları zaman, yüksek derecede anizotropik metalik iletken olurlar. İletkenlik, grafit halkaları düzleminde, bu düzleme dik açılardan yaklaşık bir milyon kez daha büyüktür. Yani,  $\sigma$  (paralel)/  $\sigma$  (dik) =  $10^6$  dır. Buna karşılık olarak, gerilme-yönelimli poliasetilenin iletkenliği de gerilme yönünde, buna dik yönden yaklaşık 100 kez daha yüksektir. Grafitle kıyaslandığında, bu daha küçük anizotropi, zincirler arasında “kısa devre” den kaynaklanabilir. Poliasetilen zincirleri sonsuz olmadığından, eğer malzeme makroskobik olarak iletken olacaksa, onlar arasındaki temaslar önemlidir. Grafitle kıyaslandığında poliasetilendeki düşük iletkenlik anizotropisi bu şekilde açıklanabilir (Heeger ve ark., 2000) . Anizotropi, gerilerek dizilmiş polimerlerin diğer konularında da ilginçtir: Işığın soğurulması anizotropik olduğunda malzeme bir polarizör gibi davranır. Mekanik gerilme de anizotropiktir: Sıralı poliasetilen fiberler yönelim doğrultusu boyunca çok kuvvetli olarak bilinir.

Polimerler, ilk kullanımlarından bu yana elektriksel iletkenliği iyi olmayan maddeler olarak hatta yalıtkan olarak bilinirler ve bu özelliklerinden yararlanılarak elektriksel yalıtkanlığın arandığı kabloların kılıflanması gibi alanlarda önemli kullanım yerleri bulmuşlardır. Kolay işlenmeleri, esneklikleri, estetik görünümleri, hafiflikleri bunların üstün özellikleridir. Metaller elektriksel iletkenliği yüksek, üstün mekaniksel özelliklere sahip bir başka madde grubunu oluşturur. Ancak metaller polimerlerden ağırdırlar, pahalıdırlar ve polimerler gibi kolay işlenemezler. Korozyon ise metaller için bir başka büyük sorundur. Polimerleri iletkenliklerine göre üç sınıfta toparlayabiliriz. Yalıtkan polimerler, yarı iletken polimerler ve iletken polimerler.

#### **1.4.1. Yalıtkan polimerler**

Elektriği iletmeyen ya da değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasındaki enerji farkı elektronların geçişine olanak vermeyecek düzeyde büyük olan maddelere yalıtkan maddeler denir. Polimerlerin çoğu yalıtandır. Polimerlerin iletken olmasını sağlamak için farklı yöntemler vardır. Bunlardan biri de dopant olayıdır.

#### **1.4.2. Yarı İletken Polimerler**

Yarı iletkenlerin, düşük sıcaklıklarda değerlik elektronlarının enerji düzeyleri dolmuş durumdadır. Bu nedenle de elektriği iletecek serbest elektronlar yoktur. Ancak, sıcaklık yeteri kadar artınca, bazı elektronlar buldukları düzeylerden iletkenlik bandına sıçrayacak kadar enerji kazanırlar ve değerlik düzeylerindeki eski yerlerinde delik adını alan (+) yüklü bir elektron boşluğu bırakırlar. Böylece oluşan eşit sayıdaki hareketli elektron ile delik, elektrik akımını iletir. Poliasetilen, polipirol ve politiofeni işleme tabi tutularak bu maddeleri yarı iletken hale getirmek olanaklı hale gelmiştir. Geliştirilen aynı teknikte polifenilin vinilin gibi diğer iletken polimerler de geliştirilmiştir. Diğer bir yarı iletken polimer olarak kullanılan polifenilen sülfid, mekanik özelliklerini yüksek sıcaklıklarda korur. 200 °C'nin altında tüm çözücülere karşı dayanıklıdır. Bu sıcaklığın üzerinde ise bazı aromatik ve heterosiklik çözücülerde çözülebilir. Polifenilen sülfidler esas olarak seramik kapasitörler gibi elemanların kapsüllenmesinde kullanılmışlardır. Yarı iletken polimer olarak kullanılan poliüretanlar doğrudan kapsül olarak kullanılmamakla beraber koruyucu katman olarak yaygın kullanım sahası bulmuşlardır. Mükemmel elektriki izolasyon özelliğine, fiziksel dayanıklılığa, aşınmaya karşı direnç, neme ve kimyasal

etkilere karşı dirence sahiptirler. Yarı iletken polimerlerin kullanım alanları yarı iletken polimerler yoğun olarak kimyasal sensör olarak kullanılmaktadır.

Kimyasal sensörler otomotiv endüstrisinde hava-yakıt karışımının oksidasyon ve redüksiyon karakterini belirlemek ve maksimum etkinlikte en az kirlenmeye yol açacak olan hava-yakıt karışımının motorun gereklerine adapte edilmesini sağlamaktadır. Medikal sektörde ise kimyasal sensörler kan pH'ını ve kandaki K, Ca, ve glikoz konsantrasyonlarını incelemek için kullanılır.

İletken polimerlerin en ümit veren yakın gelecek uygulamalarından biri de şarj edilebilir bataryalardır (pil, akümülatör vb.). Bunlar polimerleri aktif elektrotlar olarak kullanacaklar, çünkü polimerler, hafif, esnek, yüksek kapasitede tersinir kabul edilebilir ve elektrikle şarj edilirler. En son ileri teknolojilerde, yarı iletken polimerler bilgisayar teknolojisinde kendini yenileyebilen chip yapımında, hafızasını geliştirebilen bilgisayar bellekleri ve işlemcileri yapımında kullanılmak üzere çalışmalar vardı.

### **1.4.3. İletken Polimerler**

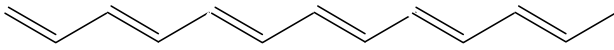
İletken polimerler organik ve inorganik elektriksel iletkenlerin daha eski, daha geniş bir grubunun bir alt-grubudur. 1862 yılının başlarında sülfürik asit içinde anilin anodik oksidasyonu, polianilin olan kısmen iletken bir madde elde edildi. 1970'in başlarında, çok düşük sıcaklıklarda ( $T_c = 0.26$  K) süperiletken olan inorganik patlayıcı polimer, polisülfür nitrit (SN)<sub>x</sub> bulundu. Bundan başka bu zamana kadar daha birçok iletken organik polimer çalışmaları da yapıldı. Bunlarla birlikte, bu yeni araştırma alanını gerçek anlamda ilk defa başlatan iletken polimer poliasetilendir.

1980'nin başlarından beri geniş olarak çalışılan başka polimerler de vardır. Bunlar polipirol, politiyofen (ve çeşitli politiyofen türevleri), polyphenylenevinylene ve polianilin polimerleridir. Bunlar içinde poliasetilen en çok kristalimsi iletken polimer olarak durur, fakat ticari olarak yapılacak iletken polimerler içinde birinci sırada değildir. Çünkü poliasetilen havadaki oksijenle kolaylıkla okside (yükseltgenebilir) olabilir ve neme de duyarlıdır. Polipirol ve politiyofen, poliasetilenden önemli ölçüde farklıdır. Çünkü bunlar katkılı biçime doğrudan sentezlenebilir ve havada çok kararlıdır. Bunların iletkenlikleri düşük, yani  $10^4$  S m<sup>-1</sup> civarındadır, fakat bu da birçok pratik amaçlar için yeterli büyüklüktedir.

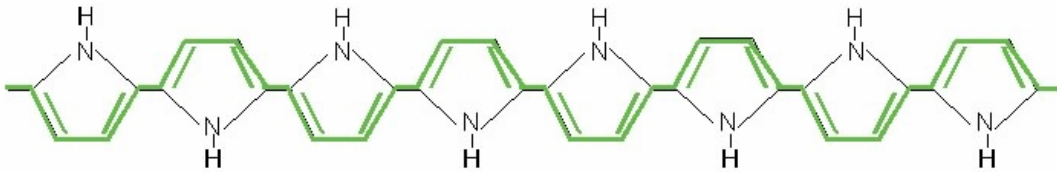


Poliasetilen, Shirakawa ve arkadaşları tarafından 1974 te, Ziegler Natta ( K. Ziegler ve G. Nata; Nobel 1966 kimya ödülü) katalizini kullanarak, asetilenden gümüş renkli, parlak görünümlü bir film hazırlayana kadar siyah bir toz olarak bilinirdi. Fakat o metalik görünümüne rağmen henüz bir iletken değildi. Bununla birlikte, 1977 de, Shirakawa, MacDiarmid ve Heeger klor (chlorine) brom (bromine) veya iyot (iodine) buharı ile yükseltgenme (oxidation) yaptıkları polimer filmlerinin, orijinal hallerinden,  $10^9$  kez daha iletken olduklarını buldular. Polimerlerin halojenlerle muamelesi yarıiletkenlerdekine benzer biçimde “katkılama” (doping) olarak isimlendirilmiştir. Poliasetilenin “katkılı” hali metre başına  $10^5$  siemens lik bir iletkenliğe sahiptir. Bu da daha önce bilinen polimerlerinkinden epeyce yüksek bir değerdir. Bir kıyaslama yapıldığında, iyi bir yalıtkan olan teflonun iletkenliği  $10^{-16}$  S m<sup>-1</sup> iken ve gümüş ile bakırınki  $10^8$  S m<sup>-1</sup> dir (Heeger ve ark., 2000).

İletken bir polimerin temel özelliği polimerin ana zincir boyunca konjuge (ardışık sıralanmış) çift bağların olmasıdır. Konjugasyonda, karbon atomları arasındaki bağlar birbiri ardı sıra değişen tek ve çift bağlar şeklinde dizilmişlerdir.



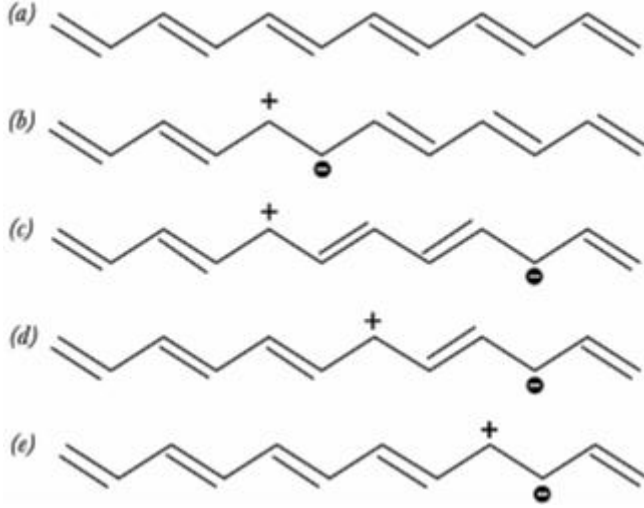
Şekil 1.12. Konjuge çift bağ.



Şekil 1.13. Konjuge polipirol.

Her bir bağ kuvvetli bir kimyasal bağ olan “sigma” ( $\sigma$ ) bağı içerir. Her çift bağda daha zayıf (% 30) ve daha az sınırlandırılmış olan bir  $\pi$  bağı vardır. Bunlara rağmen, konjugasyon, polimer maddeyi iletken yapmak için yeterli değildir. Fakat bunlara dopant maddeleri girilerek iletkenliği artırılabilir. Dopantların yaptığı şey malzeme içerisinde elektron ve “delik” lerin (deşik) sayısını arttırmaktır. Bir elektron eksikliğinin olduğu konuma bir hole denir. Böyle bir “delik” komşu bir konumdan atlayan bir elektronla

doldurulduğunda yeni bir hole oluşturulur ve bunun böyle devam etmesiyle yükün uzun bir mesafeye göç etmesi sağla

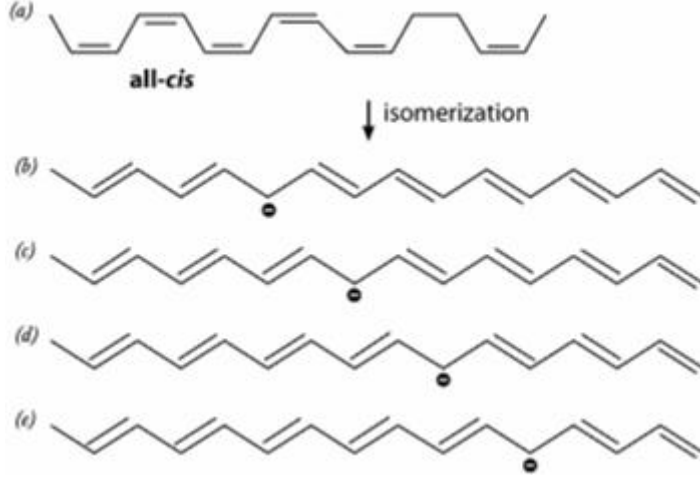


Şekil 1.14. Undecahexane zincirinin (a → b) 5.karbon atomu üstünden bir elektronun alınmasıyla oluşturulan Radikal katyonu (“Polaron”). c → e sıralamasında polaron göçü gösterilmiştir.

Poliasetilen boyunca bir polaronun hareketliliği yüksek olabilir ve Şek. 1.14 c-e de gösterildiği gibi, yük zincir boyunca taşınabilir. Pozitif yüke göre tamamlayıcı anyon çok hareketli olmadığından, Polaronun hareket edebilmesini sağlayacak birbirine yakın tamamlayıcı anyon alanları oluşması için yüksek bir tamamlayıcı anyon konsantrasyonu gereklidir. Dolayısıyla niçin daha çok katkılama (doping) gerektiği böylece anlaşılmış olur(Heeger ve ark., 2000).

Polimerin önceden okside olmuş (yükseltgenmiş) bir kısmından ikinci bir elektron çıkartılırsa, ya ikinci bir bağımsız polaron oluşturulabilir ya da, eğer çıkartılan elektron birinci polaronun çiftlenmemiş elektronu ise, bipolaron oluşturulur. Bipolaronun iki pozitif yükü birbirinden bağımsız değildir, fakat süperiletkenlik teorisindeki Cooper çifti gibi, bir çift olarak hareket ederler. Bir radikal katyonu olan bir polaron 1/2 spinine sahipken bipolaronların toplam spini  $S = 0$  dir. Poliasetilende iletkenlik için önemli olan polimer zincir bozuklukları içinde diğer unsurlar da, tek başına dalga bozukluklarıdır, bunlara “Solitonlar” denir. Şekil 1.14’te, bir *cis* poliasetilen zincirinin, “termal” izomerizasyon geçirerek, kararlı bir serbest radikal olan bir bozukluğu nasıl oluşturduğu gösterilmektedir.

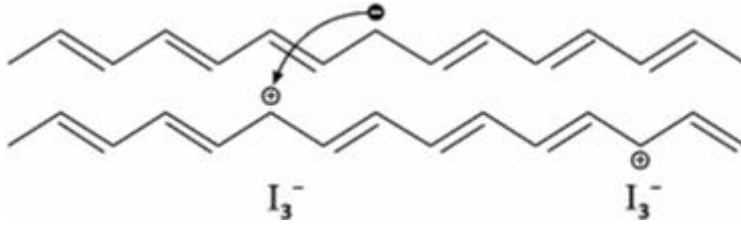
Bu, zincir boyunca yayılabilmesine rağmen kendisi herhangi bir yük taşıyamayan *nötr* bir solitondur. Diğer yandan o farklı zincirler arasındaki yük transferine katkı yapabilir.



Şekil 1.15. Soliton, cis poliasetilenin (a → b) izomerleşmesiyle oluşur ve bitişik elektronlar çiftleşerek hareket eder (b → e). Bununla birlikte, genellikle dopand ile üretilen solitonlar şekilde gösterildiği gibi “ardışık değişen bağ kusurları”ndan daha önemlidir.

Polimer malzemede hacimsel iletkenlik bir zincirden diğerine atlayacak elektron ihtiyacı ile sınırlandırılmıştır, örneğin, moleküler terimlerde moleküller arası yük transfer reaksiyonudur. Bundan başka, malzemede farklı kristalimsi domainler arasında oluşan kötü kontaklar gibi makroskobik faktörlerle de sınırlanır (Heeger ve ark., 2000).

Farklı polimer zincirleri arasında yük sıçramasıyla oluşan iletkenliği hesaplamayı amaçlayan mekanizmanın biri “solitonlar arası sıçrama: intersoliton hopping” dır (Şek.1.16). Burada elektron yan yana polimer zincirleri üstündeki lokalize durumlar arasında zıplıyor. Dolayısıyla solitonun rolü, yakın olarak yerleşmiş lokalize soliton ile elektronu değiş tokuş (exchange) ettirmek veya onun etrafına hareket etmektir. Intersoliton zıplamanın (hopping) çalışma mekanizması, yüksek katkılamada metalik durumla çok düşük katkılamada yarıiletken durum arasında bir yerde olan çoğu iletken polimerlerin işleyişine çok benzerdir. Tüm konjuge polimerler soliton taşımazlar, fakat polaronlar çoğunda bulunabilir. Polaron katkılı polimerlerde yük taşınması, zincir üstünde yük enjeksiyonuyla oluşturulan lokalize durumlar arasında, elektron transferi ile yapılır.



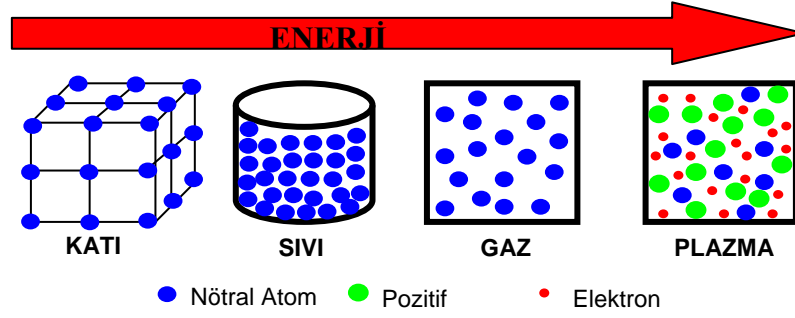
Şekil 1.16. Intersoliton zıplama: Nötr solitonlar (üstteki) serbestçe hareket ederken, yüklü solitonlar (alttaki) dopantlar tarafından tuzaklanmaktadır. Yüklü bir soliton ile yakın bir zincir üstündeki nötr soliton etkileşebilir: Elektron bir bozukluktan (defect) diğerine atlayabilir (Yuan, Y.J ve ark, 1999).

### 1.5. Plazma

1808 yılında Sir Humpry Davy tarafından kararlı-hal dc ark deşarjın geliştirilmesi ve 1830' lu yıllarda Michael Faraday ve arkadaşları tarafından, yüksek voltaj dc elektriksel deşarj tüpünün geliştirilmesi, maddenin dördüncü halinin keşfine neden olan ilk çalışmalar olmuştur. Gazlarda elektriksel deşarj daha sonra Sir William Crookes tarafından incelenmiş ve Crookes 1879' da iyonlaşmış bir gazın; "MADDENİN 4. HALİ" olduğunu ifade etmiştir. 1926 yılında F. M. Penning, alçak basınç civa buharında radyo dalgası titreşimlerini bulmuştur. 1929 yılında Irving Langmuir bu titreşimlerin bulunduğu bölge için ilk kez "PLAZMA" terimini kullanmıştır (Tonks ve Langmuir, 1929). 1932 yılında I. Langmuir plazma üzerindeki çalışmalarında Kimya dalında, 1970 yılında İsveçli Hannes Alfvén "Plazmaya verilen pertürbasyonun manyetik alan yönünde plazma frekansı ile yayılması" çalışması ile Fizik dalında Nobel ödülü almışlardır.



Şekil 1.17. Çevremizde gördüğümüz plazmalar, a) Mum alevi, b) floresan lamba, c) şimşek, d) güneş.



Şekil 1.18. Maddenin dört hali. Katı haldeki bir maddeye sürekli enerji aktarılırsa örneğin ısıtılırsa maddenin diğer halleri elde edilebilir.

Bilindiği gibi termal dengedeki katı bir madde, genelde sabit bir basınçta, sıcaklığının artırılması ile sıvı haline geçer. Sıcaklık biraz daha arttırılırsa sıvı, gaz haline geçer. Yeterince yüksek bir sıcaklıkta gaz içindeki moleküller, rasgele doğrultularda serbestçe hareket eden gaz atomlarını oluşturmak için ayrışır. Eğer sıcaklık daha fazla arttırılırsa gaz atomlarından bir ya da birkaç elektron kopar ve gaz atomları serbestçe hareket eden yüklü parçacıklara (pozitif iyonlar ve elektronlar) ayrışarak maddenin dördüncü hali "PLAZMA" oluşur. Plazma halinde, maddenin atomları parçalanmıştır ve sürekli hareket halinde olan pozitif yüklü iyonların ve elektronların oluşturduğu bir sistem haline gelmiştir. Plazma içinde aynı zamanda elektronlar, fotonlar, uyarılmış atomlar veya moleküller, radikaller, metastable atomlar, nötral atom veya moleküller de vardır (Tanenbaum, 1967).

Plazma, bütünüyle elektriksel olarak nötral olan ve rasgele doğrultularda hareket eden pozitif ve negatif yüklü parçacıklar topluluğudur. Plazma içindeki yüklü parçacıklar birbirinden bağımsız hareket ederken, sistem bütünüyle sanki yüksüzdür. Bu nedenle plazma içindeki parçacıkların hareketi bireysel değil kolektiftir. Bazı özellikler plazmayı karakterize eder ve bu özellikler plazmayı katı, sıvı ve gazlardan ayırt eder. Plazmanın en önemli ve diğer hallerden farklı özelliği, plazmayı oluşturan parçacıkların yüklü olması ve bu yüklü parçacıkların Coulomb kuvvetleri ile birbirlerine etki etmesidir. Plazma içindeki her parçacık komşusu bulunan her parçacığa ve hatta kendisinden daha uzakta bulunan parçacıklara aynı zamanda etki eder. Bu nedenle plazma içindeki parçacıklar sürekli birbirleriyle etkileşerek kolektif bir davranış içindedirler.

**Plazma Yoğunluğu:** Moleküler gazların karışımında oluşturulan plazma, çok sayıda nötral ve yüklü parçacıklar içerir. Plazma içinde birbirinden ayırt edilebilen her bir parçacık

grubu “türler” olarak ifade edilir. Bu türlerden,  $n_e$  ; elektron yoğunluğu ve  $n_i$  ; iyon yoğunluğu olarak ifade edilir. Plazma, “yaklaşık olarak nötral” özelliğe sahip olduğu için,

$$n_i \cong n_e \cong n \quad (1.4)$$

dir. Burada  $n$ ; “Plazma Yoğunluğu” olarak tanımlanır (Grill, 1993).

Plazma Sıcaklığı: Termodinamik dengedeki bir nötral gaz halini tanımlayan en önemli parametre, sistem içindeki molekülün ortalama taşınım enerjisini ifade eden sıcaklıktır. Plazma içinde, farklı elektrik yüklü ve kütleli parçacıkların bir karışımı vardır. Plazma içindeki her tür, farklı sıcaklık terimleri ile ifade edilir. Örneğin  $T_g$ ; nötral atomların yani plazması oluşturulan gazın sıcaklığını,  $T_u$ ; uyarılmış atomların sıcaklığını,  $T_i$ ; iyonların sıcaklığını,  $T_e$ ; elektronların sıcaklığını,  $T_a$ ; molekül durumundan atoma ayrılmış atomlar için ayrılmış atom sıcaklığını ve  $T_f$ ; fotonların enerjisini karakterize eden foton sıcaklığını ifade etmektedir. Eğer plazma içindeki her türün sıcaklığı eşit ise yani,

$$T_g \cong T_u \cong T_i \cong T_a \cong T_f \cong T_e = T_p \quad (1.5)$$

ise bu plazma, “TTD(Toplam Termodinamik Denge) Plazma” olarak isimlendirilir. Burada  $T_p$  ; “Plazma Sıcaklığı” olarak tanımlanır. Bu tip plazmalar yalnızca güneşte ve yıldızlarda meydana gelir. Eğer plazma içinde foton sıcaklığı haricinde her türün sıcaklıkları eşit ise yani,

$$T_g \cong T_u \cong T_i \cong T_a \cong T_e \neq T_f \quad (1.6)$$

ise bu plazma, “LTD(Lokal Termodinamik Denge) Plazma” olarak isimlendirilir. Laboratuvar koşullarında atmosferik basınçlarda lokal termodinamik dengede olan plazmalar üretilebilir ve bunlar genellikle “Termal Plazmalar” olarak adlandırılır. Termal plazmalar yüksek basınçlarda meydana geldiği için “Yüksek Basınç Plazmaları” olarak da adlandırılırlar. Plazma içinde basıncın artmasıyla, elektronlar ile nötral atomlar arasındaki çarpışma sayısı artar. Bu nedenle 1 atmosfer civarındaki yüksek basınçlarda meydana gelen, elektriksel ark ve plazmatron olarak adlandırılan plazma jetleri ve kontrol edilebilen termonükleer füzyon

reaktörlerinde oluşturulan plazmalar, laboratuvar koşullarında üretilen lokal termodinamik dengedeki plazmalara örnek olarak verilebilir.

Daha düşük basınçlarda elektronlar ile nötral atomlar ve iyonlar arasında termal dengeye ulaşamaz. Bu nedenle,  $T_e \gg T_i > T_g > T_u$  şeklinde, elektronların sıcaklıklarının diğer türlerden çok büyük olduğu ve hiçbir tür arasındaki sıcaklığın eşit olmadığı plazmalar “Non-LTD plazmalar” olarak adlandırılır. Elektronların kütlesi plazma içindeki diğer türlerden çok daha küçüktür. Bu nedenle elektronlar, plazmanın oluşması için dışarıdan verilen elektrik alanı ya da enerjiyi diğer türlerden çok daha fazla absorbe ederler. Plazması elde edilen gazın basıncı düşük olduğu için elektronlar, diğer türlerle çok sayıda çarpışma yapamaz ve böylece diğer türlere enerjisini aktaramaz. Bu nedenle düşük basınç plazmalarında elektronların sıcaklıkları, diğer türlerden her zaman çok daha büyük olur. “Düşük Basınç Plazmaları” olarak adlandırılan Non-LTD plazmalarında nötral atomların sıcaklığı yani gazın sıcaklığı çok düşük (oda sıcaklığı) olduğu için, bu plazmalar aynı zamanda “Soğuk Plazmalar” olarak adlandırılır.

Plazma Frekansı: Plazma ile ilişkili diğer bir özellik, plazma içindeki parçacıkların, plazma içindeki bir yüklü parçacık tarafından ya da dışarıdan oluşturulan bir elektrostatik alana karşı “kalkan” oluşturacak şekilde, kendilerini yeniden düzenleme eğiliminde olmalarıdır. Eğer plazma içinde bir elektrik alan oluşturulursa, plazma içindeki yüklü parçacıklar alanın etkisini azaltmak için tepki vereceklerdir. Bu tepki, daha hafif ve daha hızlı olan elektronlar tarafından, elektrik alanın etkisini azaltmak için plazma içindeki diğer türlere göre daha hızlı bir şekilde verilecektir. Plazma içindeki yüklü parçacıklar bu etkiyi azaltmak için verecekleri tepkiyi, bir titreşim hareketi şeklinde yaparlar. Bu titreşim hareketini düşük kütleleri nedeniyle elektronlar, diğer türlere nazaran daha şiddetli yaparlar. Elektronların bu etkiyi azaltmak için yaptıkları titreşim hareketinin frekansı “Plazma Frekansı” olarak adlandırılır. Başka bir deyişle plazma içinde meydana gelen bir etki, plazma içinde plazma frekansı ile yayılır. Plazma frekansı Langmuir frekansı olarak da bilinir ve

$$\omega = \left( \frac{e^2 n_e}{m_e \epsilon_0} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{veya} \quad \nu_L = 8.980 n_e^{\frac{1}{2}} \text{ (Hz)} \quad (1.7)$$

Debye Uzunluğu ve Plazma Kılıfı: Yukarıda açıklandığı şekilde lokal elektrik alanların etkisini azaltmak için yüklü parçacıkların tepkisi “Debye Kafeslemesi (Debye Shielding)” olarak adlandırılır (Raizer, 1991). Debye kafesleme etkisi nedeniyle plazma içinde lokal elektriksel alanların oluşmasına izin verilmediği için plazma sürekli olarak nötral halde kalmaya çalışır. Debye kafesleme etkisi ile plazmanın bu şekilde nötral halde kalma isteği “Yaklaşık Olarak Nötral (Quasi-Neutrality)” olarak adlandırılır. Ancak plazma içinde,

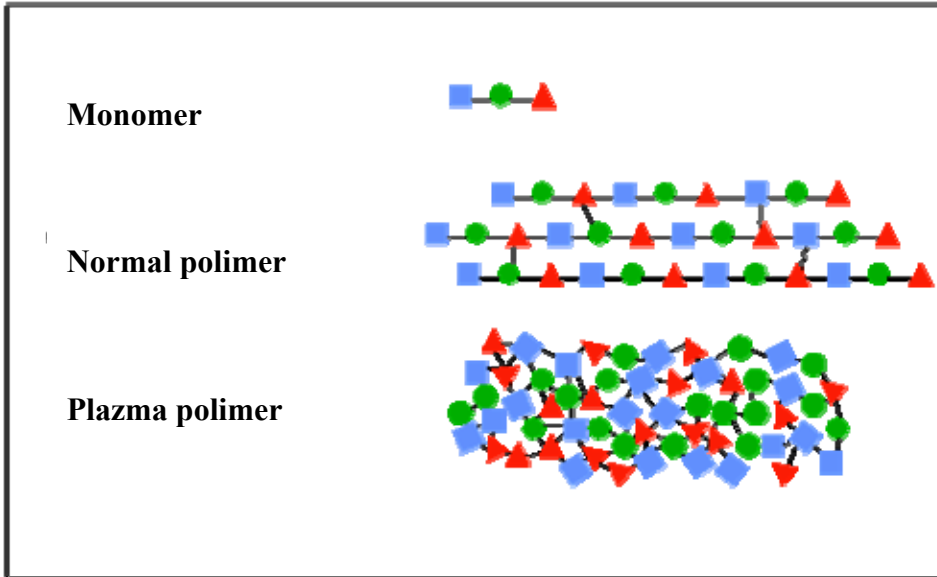
$$\lambda_D = \left( \frac{\epsilon_0 k T_e}{n_e e^2} \right)^{1/2} \quad \text{veya} \quad \lambda_D \cong 7434 \left( \frac{T_e}{n_e} \right)^{1/2} \quad \text{metre} \quad (1.8)$$

ile verilen (Kunkel, 1966 ve Roth, 1995) ve “Debye Uzunluğu” olarak adlandırılan uzunluk, plazma içindeki minimum nötral olan bölgeye karşılık gelir.  $T_e$ ; eV cinsinden elektron sıcaklığı,  $n_e$ ;  $m^{-3}$  cinsinden elektron yoğunluğudur. Endüstriyel plazmalar için elektron sıcaklığı 5 eV, parçacık yoğunluğu  $10^{16}$  parçacık/ $m^3$  ve  $\lambda_D \cong 0.17$  mm’dir (Roth, 1995). Daha doğrusu plazma içinde  $\lambda_D$  yarıçaplı Debye küresi, plazma içindeki minimum nötral olan yani lokal elektrik alanların olduğu hacme karşılık gelir. Plazma içine bir metal sokulursa, Debye kafesleme etkisi ile bir kılıf oluşur. Plazma içindeki elektronlar, iyonlardan daha büyük hızlara sahip olduğu için bu metale daha çabuk ulaşırlar. Böylece metal yüzeyi ile plazma arasında bir potansiyel farkı oluşur. Bundan dolayı plazma, kendisi ile temasta olan herhangi bir yüzeye göre, her zaman pozitif potansiyele sahip olur. Debye kafesleme etkisi nedeniyle yüzeyle plazma arasında oluşan potansiyel, birkaç Debye uzunluğundaki bir tabakayı kuşatır. Plazma ile kontakta bulunan tüm yüzeyler arasında oluşan pozitif uzay yüklerinin bu tabakası “Plazma Kılıfı (Plasma Sheath)” olarak adlandırılır. Bu nedenle elektriksel deşarjlar için kullanılan elektrotlarda katot potansiyeli (katot düşümü) ve anot potansiyeli (anot düşümü) olarak adlandırılan pozitif ve negatif yükler için hızlandırıcı bir potansiyel her zaman bulunur.



### 1.5.1. Plazma Polimerizasyonu

Plazma yoluyla uyarılmış gaz halindeki monomerlerin, herhangi bir madde üzerine, yüksek derecede melezleşmiş bağlarla bağlanmış bir tabaka oluşturacak şekilde yoğunlaşmasına plazma polimerizasyonu denir. Bu yöntem, kullanılan gazın (örneğin karbon silisyum ya da sülfür) madde üzerinde yoğunlaşırken atomlarının nasıl bağlanacağını düzenler. Materyalin yüzeyini plazma polimerleri ile kaplamak, yüzey değişikliği yapmak için kullanılan metotlardan en etkileyici ve radikal olanlardan biridir. Plazma polimerizasyonu boyunca, plazma içinde elektronların moleküller, atomlar ve kullanılan gazın içindeki radikallerle çarpışması sonucu aktifleşen parçacıklar aktif rol oynarlar (Jenkins ve ark., 2000).



Şekil 1.19. Plazma polimerizasyonunsa bağların gösterimi.

Plazma polimerizasyonu düşük sıcaklık ve basınç altında plazma ile gerçekleşir. Bu plazma ise organik veya buharın yük boşalmasına maruz bırakılmasıyla oluşur. Plazma polimerizasyon, monomerin akış oranına, sistemin basıncına, boşalım gücüne başlangıç monomerinin reaktivitesine bağlıdır (Lin, 1996). Genel olarak plazma, yüksek sıcaklıkta kuvvetli elektrik veya magnetik alanların etkisi ile oluşur. Ancak, güçlü bir elektriksel boşalımda plazma oluşabilir. Düşük basınçta gerçekleşen ve laboratuvar koşullarında uygulama kolaylığı bulunan bu tür yük boşalım plazmaları soğuk plazmaya örnektir.

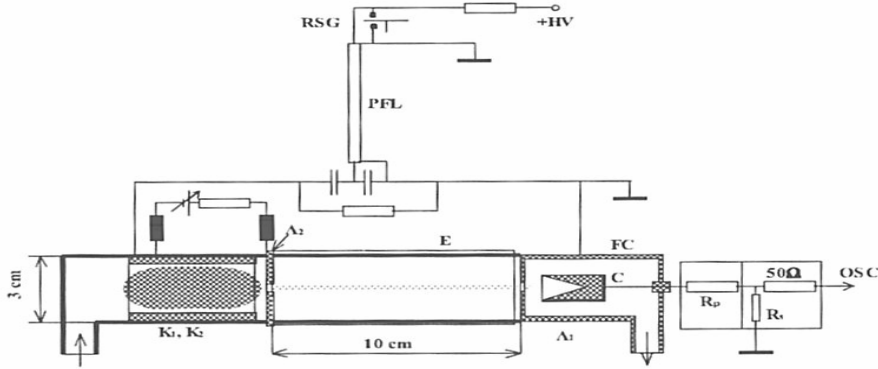
Plazma ortamında enerji kazanan serbest elektronlar, ortamdaki diğer atomlar ve moleküllere çarparak enerjilerini transfer ederler. Bunlarında birbirleriyle reaksiyona girmeleri sonucu ortamda çok değişik tür ve sayıda yeni moleküller, atomlar, radikaller, iyonlar, vb. oluşur. Plazma ortamına konan bir materyalin yüzeyinde kopma (etching) veya birikme (deposition) oluşur.

Plazma polimerizasyonu organik ve organometalik kimyasal malzemeler içeren çok ince polimer tabakaların (10Å-1µm) üretilebildiği tek tekniktir. Plazma ortamında polimerleştirilmiş tabakalar boşluksuz ve çapraz bağlıdır. Bu sebeple çözünmez, termal dengeli, kararlı ve mekanik dayanımı yüksek yapılardır.

Uygun plazma yüzey işlemleriyle, optik yansıma, adhezyon, sürtünme katsayısı, yüzey enerjisi (ıslaklık ve su iticiliği), geçirgenlik, yüzey iletkenliği ve sıradan polimerlerin biyouyumluluğu gibi yeni özellikler elde edilebilir. Bu uygulamalarda plazmada kaplamanın iki önemli avantajı vurgulanmaktadır. Bunlar; kaplamanın homojen kalınlıkta ve film kalınlığını plazma polimerizasyon parametresine; boşalım gücü (W), süre (dk), çalışma basıncına (mbar) göre nanoseviyelerde olabilmeleridir (Hinman ve ark.).

### **1.6. Deney Düzenegi**

Tasarım ve yapımı gerçekleştirilen çift deşarjlı, darbeleri elektron demet üretici, DC ve darbeleri deşarj için ortak silindirik hollow (oyuk) katod kullanıldı (Göktaş, 2004). Elektron demeti üretici, aynı anda çift gaz deşarjı yöntemiyle düşük basınçlı DC glow deşarjı üzerine yüksek akımlı, darbeleri deşarjı uygulayarak elde edildi. Deney düzenegi Şekil 2.20'de görüldüğü gibi kuartz tüp ve belirli mesafelerde üç silindirik elektrottan oluşmaktadır. Birinci elektrot hem dc glow hem de darbeleri deşarjın katodu olarak kullanıldı. A<sub>1</sub> anodu ile K<sub>1</sub>K<sub>2</sub> katodu arasında glow deşarj 5 kV/100 mA'lik dc güç kaynağıyla oluşturuldu.



Şekil 1.20. Deney düzeneği; HV: yüksek gerilim, RSG: rotary spark gap, FC: Faraday cup, PFL: pulse forming line.

Darbeli yüksek voltaj, katod  $K_1K_2$  ile anod  $A_1$  arasında  $C_1$  seramik kapasitör bloğunda  $R_1$  direnci üzerinde şarj edilerek elde edildi. Kapasitörler, rotary spark gap (SG) aracılığıyla hızla boşaltılarak, oluşturulan darbeli yüksek gerilim, glow deşarj çalışırken elektrotlar arasında uygulanmıştır. Belli bir dc akım ve basınç değerlerinde, kuartz tüp eksenini boyunca darbeli flaman deşarj elde edildi. Bu flaman deşarjında şiddetli elektron demeti oluşturuldu (Göktaş, 2005). Sürekli ve düzenli çalışır sistem, stabil bir SG ve elektronik tetikleme mekanizması yapılarak sağlandı.

Çizelge 1.1. Elektron demetinin temel parametreleri

Maksimum elektron enerjisi (keV), $V_b$	20
Mean electron energy (keV)	0,5-0,7x $V_b$
Puls süresi FWHM (nsec)	50-100
Ortalama ışın çapı ( $\mu\text{m}$ )	5-30
Akım piki (A)	1-10
Akım yoğunluğu ( $\text{A}/\text{cm}^2$ )	$10^5$
Tekrarlama oranı (Hz)	1-70
Işın enerjisi (mJ)	10-50

Elektron demet üreticinde, hem DC hemde darbeli deşarj için hollow katot kullanıldığından elde edilen filamental deşarjın uzunluğu artmıştır. Bu da deşarjın kalıcılığını ve çalışma basıncı aralığının artmasına neden olmuştur.

### **1.6.1. Numunelerin Hazırlanması**

Deney yapmadan önce kaplanacak cam malzemeler önce cam temizleme sıvısı (5 gr potasyum dikromat ( $K_2Cr_2O_7$ ), 100 ml sülfürik asit ( $H_2SO_4$ ) ile hazırlanmış çözelti) daha sonra su ve etil alkol ile temizlendikten sonra oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Bu malzemeler reaktöre yerleştirilip sistemin basıncı vakum pompası ile 0,2 mbar'a düşürülmüştür. Sistem Ar plazması ile temizlendikten sonra sadece pirol monomeri sisteme verilip yaklaşık 1 mbar basınçta 20 dakika boyunca 2 kV DC voltajı ile 5 Hz frekanslı 19 kV darbeli voltajı aynı anda uygulanmıştır.

Deney sırasında sistem basıncı düşük olduğundan, oda sıcaklığında sıvı halde bulunan pirol monomeri buharlaştırmak için bir şey yapmaya gerek yoktur, ancak buharlaşmayı sabit tutmak için pirol monomeri 100°C ye kadar ısıtıldı. Filmler, monomer reaktörden vakum yardımıyla tamamen çıkarıldıktan sonra sistemden alınmıştır.

Her deney sonunda monomer haznesi sırasıyla cam temizleme sıvısı ve etil alkol ile yıkanıp oda sıcaklığında kurutulmuştur. Reaktörün bütün iç yüzeyi de kaplandığından, filmlere kirlilik bulaşmaması için bir kaç deney setinden sonra su ve alkol ile temizlenmiştir. Reaktör içine konulan ve R1, R2 ve R3 olarak isimlendirilen düz cam malzemeler reaktör içindeki yerleri: R1, hollow katod içinde ( $K_{1,2}$ ); R2,  $K_{1,2}$  ve  $A_2$  elektrodları arasında; R3,  $A_2$  elektrotunda yerleştirildi.

Toz numuneler, reaktörün iç yüzeyinde elde edilen film kalınlığı az olduğundan bir kaç set yapıldıktan sonra toplanmıştır. Her deney setinde aynı deney parametreleri kullanılarak aynı özelliklere sahip filmler elde edilmiş olur.

Filmlerin kimyasal yapı tayini için FTIR (Perkin Elmer FTIR Spectrum One, 4000-650  $cm^{-1}$  aralığı) ve XPS (SPECS EA 200) spektrometreleri; yüzey morfolojisinin belirlenmesi için SEM (FEI, Quanta 400F, field emission gun) ve TEM (FEI Com.Tecnaı G2 Spirit BioTwin, High Res., 20-120 kV) mikroskopları; band boşluğu tayini için UV-vis spektrometresi (Analytikjena Specord S600); kristalite olup olmadığını anlamak için XRD spektrometresi (Miniflex goniometer, 30kV/15mA) tekniği kullanılmıştır.

**BÖLÜM 2****ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA****2.1 Frouier Çevrimli Kızıl Ötesi Spektroskopisi (FTIR)**

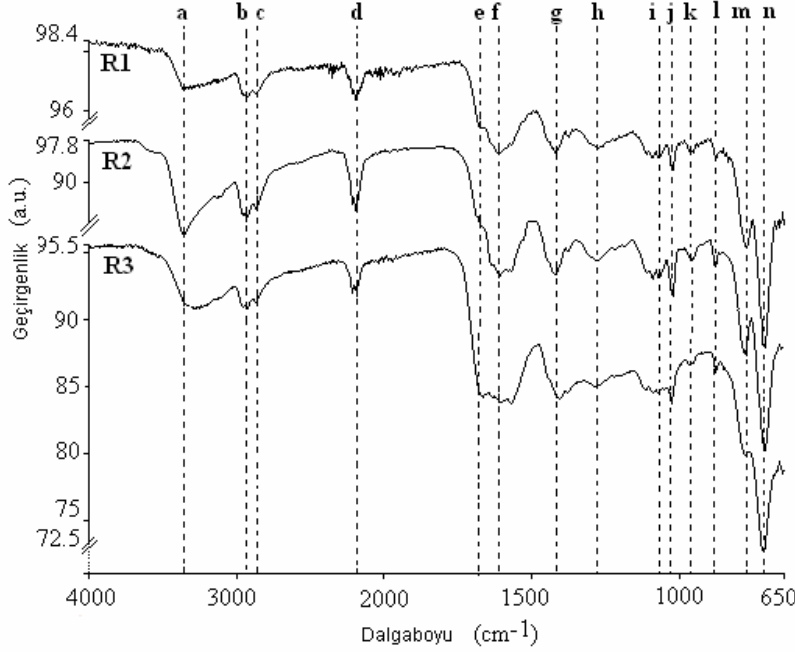
İnfrared soğurma spektroskopisine titreşim spektroskopisi de denir. İnfered ışınları moleküllerin titreşim hareketi tarafından soğurulur, böylece spektrumdaki piklerin hangi bağları içerdiği öğrenilir (Gündüz, 2005).

Kırmızı ötesi ışınması, iki demete ayrılmakta ve demetin biri veya ikisi örnekten geçirilmekte, fakat bir demetin diğerinden daha uzun bir yol izlemesi sağlanmaktadır. İki demetin birleştirilmesi, demetteki her dalga boyu tarafından oluşturulan girişim ağlarının toplamı olan bir girişim ağı verir. İki demet arasındaki fark sistematik olarak değiştirilirse, girişim ağları da değişerek ışın yolları farkına bağlı olarak değişen ve dedektörde kaydedilen bir sinyal oluştururlar. Bu amaçla, Michelson interferometresi kullanılır ve elde edilen sinyallerin kaydı interferogram olarak adlandırılır, bu nedenle yöntem interferometrik kırmızı ötesi spektrometresi olarak da bilinir. İnterferogramın Fourier transformasyonu dönüşümü spektrometreye bağlanmış bir bilgisayarda yapılır ve kırmızı ötesi spektruma benzer şekilde dalga boyuna karşı soğurma kaydedilir. Her dalga boyunu tek tek taramak gerekmediği için spektrum birkaç saniyede kaydedilir ve yarık-prizma kullanılmadığı için duyarlık değişmeden yüksek ayırmalı bir spektrum elde edilir.

Üç farklı bölge için PPY ince filmlerin FTIR spektrumu Şekil 2.1 ve Çizelge 2.1’de verilmiştir. Pirol fonksiyonel gruplarının gözlenen karakteristik pikleri: 3370  $\text{cm}^{-1}$  (a) geniş pik tipik bir amin için NH gerilme titreşimidir (Cruz ve ark, 1999); 1680 den 1580  $\text{cm}^{-1}$  (e, f) geniş pik pirol yapısında C=C ve C=N için düzlem içi titreşimi gösterir (Wang ve ark, 2004); 1278  $\text{cm}^{-1}$  (h) piki amin C-N gerilme titreşimidir (Lambert ve ark, 1998); 1074 ve 1026  $\text{cm}^{-1}$  (i) ve (j) pikleri C-H düzlem içi bükülmeyi ifade eder (Kumar ve ark, 2003; John ve ark, 2002); ve (m) ve (n) deki piklerin pirol halkasındaki C-H düzlem dışı bükülme titreşimini gösterir (Zhang ve ark., 1997).

Pirol’ün fonksiyonel gruplarının karakteristik piklerinden başka, plazma süresince monomerin parçalanmasından dolayı kimyasal yöntemlerden farklı olarak başka pikler de gözlemlendi; bu pikler (b), (c), (d) ve (g)’dir (bakınız şekil 3.1). (b) ve (c) pikleri metil ile metilen grupları ile uyumludur ve 1420  $\text{cm}^{-1}$  (g) piki  $\text{CH}_3$  grubunun C-H deformasyonuna bağlanmıştır (Eufinger ve ark., 1996). Filamentel bölgeye doğru (R1, R2, R3) (e) ve (f) piklerindeki yoğunluğun artması ve (b) ve (c) piklerinin azalmaları polimerik yapının

arttığını gösterir. Bu sonuç, XPS de gözlenen stokiyometrik ölçüm ile uyumludur. Yaklaşık  $2194 \text{ cm}^{-1}$  (d) piki  $\text{-N=C=O}$  ve/veya  $\text{C}\equiv\text{N}$  ve/veya  $\text{C}\equiv\text{C}$  tayin edilir (Kumar ve ark., 2003; Eufinger ve ark, 1996). XPS sonucu filmlerin yüzeyindeki oksijen içeriği oldukça yüksek olduğu gözlemlendi, böylece (d) piki  $\text{-N=C=O}$  olarak tayin edildi.



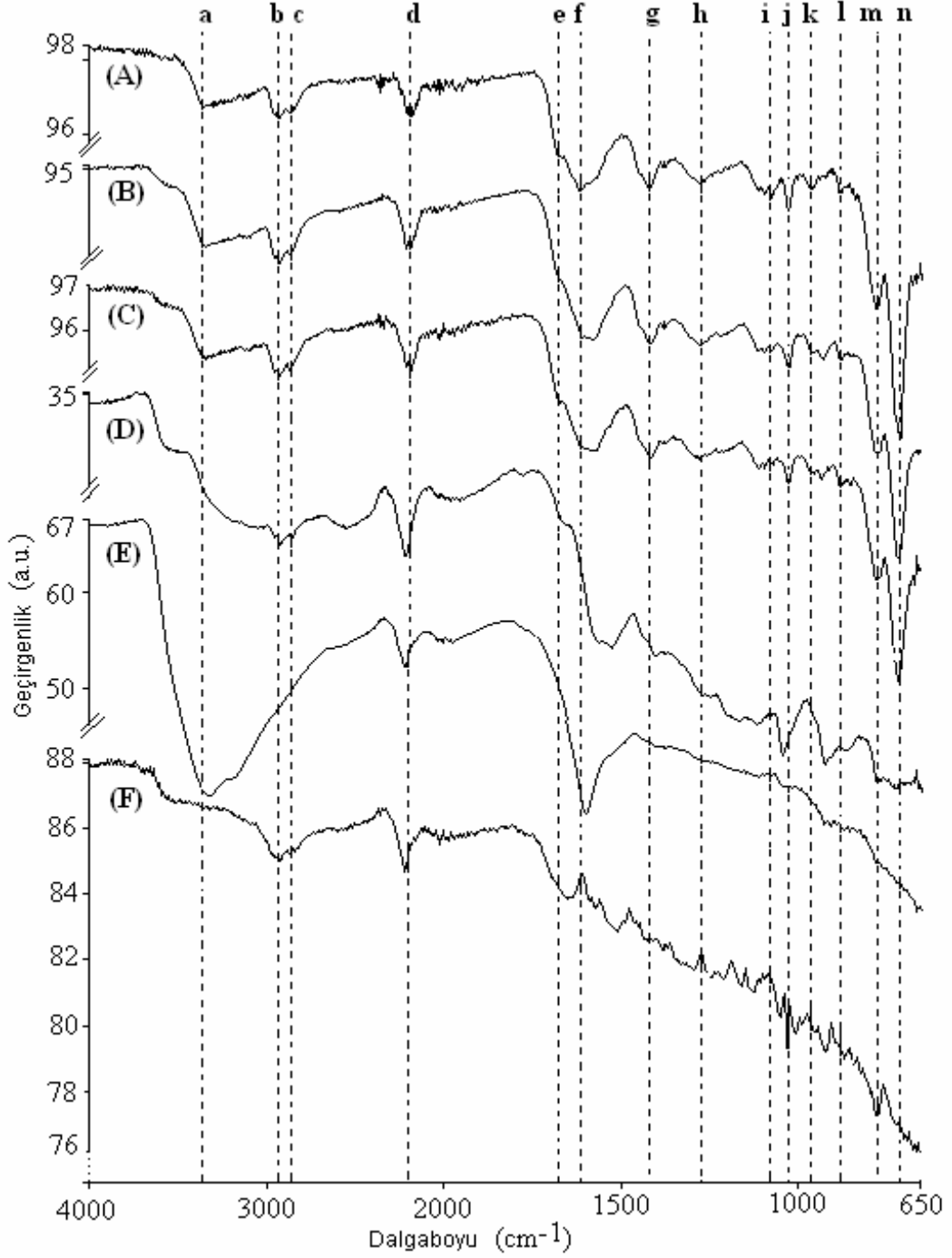
Şekil 2.1. Reaktörde, üç ayrı bölgede ( $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ), düz cam üzerine sentezlenen filmlerin FTIR spektrumları.

Çizelge 2.1.  $R_1$ ,  $R_2$  ve  $R_3$  bölgeleri için Şekil 3.1’de verilen FTIR piklerinin tayini

Band	Dalga sayısı ( $\text{cm}^{-1}$ )	Yapı
a	3370	NH gerilme titreşimi
b, c	2965, 2870	$\text{CH}_2$ ve $\text{CH}_3$ 'teki C-H gerilme titreşimi
d	2194	$\text{-N=C=O}$ titreşimi
e, f	1680, 1580	pirol zincirinde $\text{C=C}$ ve $\text{C=N}$ düzlem içi titreşimi
g	1420	$\text{CH}_3$ grubunun C-H deformasyonu
h	1278	Amin, C-N gerilme titreşimi
i, j	1074 ve 1026	Pirol halkasında C-H düzlem içi bükülme titreşimi
k	971	$\text{NH}_2$ salınım titreşimi
l	883	$\text{C=C-H}$ titreşimi
m, n	780, 717	Pirol halkasında C-H düzlem dışı bükülme titreşimi

R1 bölgesi için iyot buharında dop edilmiş (katkılanmış) PPY ince filmin FTIR spektrumu Şekil 2.2’de verilmiştir. Dop edilmemiş spektrum (A), ve 1, 3, 24, 48 ve 144 saat iyot ile dop edilmiş pikler (B), (C), (D), (E) ve (F) olarak gösterilmiştir. İyotla dop edildikten sonra R2 ve R3 bölgesindeki filmlerin spektrumu benzer değişimler gösterir. PPY, DC plazma polimerizasyonunda kapsamlı çalışmış olmasına rağmen (Wang, 2004; Cruz, 1999- Eufinger ve ark., 1996), şimdiye kadar darbeleri deşarj ile ilgili çalışmaya rastlanılmamıştır. Daha önceleri rapor edilen FTIR spektrumu, iyotsuz ve iyotla dop edilmiş PPY ince filmler benzer piklere sahiptir ve iyot PPY’nin polimer zinciri üzerinde herhangi bir çeşidinde ilişkilendirilmediği ileri sürülmüştür (Kumar ve ark., 2003; John ve Kuma, 2002). Fakat yaptığımız çalışmada doping sırasında PPY numunelerin yapısı doğrudan etkilendiği gözlemlendi ve  $1170 \text{ cm}^{-1}$  de yeni pik bulundu;  $\text{CH}_2\text{---I}$  yapısı için C-H bükülmesine bağlandı (Şekil 2.2).

Birkaç pikin yoğunluğu ve genişliği hava (OH grupları) ve çift yapıdaki iyot içindeki su buharı ve/veya atmosferik oksijenle etkileşimiyle dop etme zamanı ile değişti. Buna rağmen, doping zamanının arttırılması ile (24 saat sonra), PPY ince filmlerinin yüzey morfolojisi değişti ve bu değişim FTIR spektrumunda pik yoğunluğunda bir azalmaya yol açtı. Diğer spektroskopik metodlardan gözlenen sonuçlar ile benzerdir. Bu da, 24 saat doplamadan sonra filmin yapısının bozulduğu, değiştiğini göstermektedir.



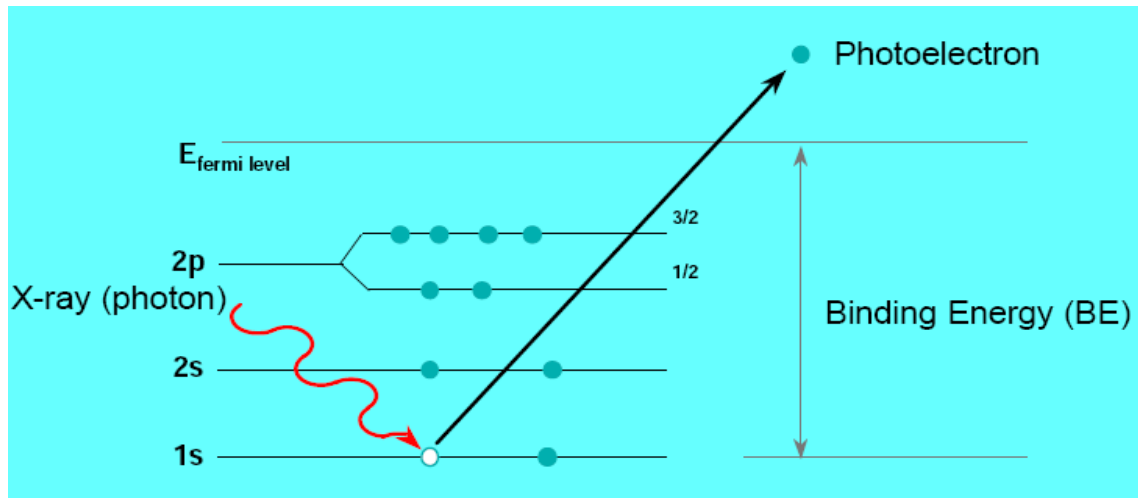
Şekil 2.2. R<sub>1</sub> için PPY ince filmlerinin iyot ile dop edilmiş FTIR spektrumu: (A) dop edilmemiş,(B) 1 saat dop edilmiş,(C) 3 saat ,(D) 24 saat ,(E) 48 saat, (F) 144 saat.



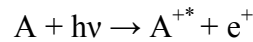
## 2.2. X-ışınları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)

Maddelerin angström boyutunda derinliklerini incelemek için geliştirilen metotlar topluluğuna elektron spektroskopisi denir. Monokromatik X-ışınlarıyla elektron koparıcı metotla maddeden fırlayan elektronların enerjileri ölçülerek, madde yüzeyi hakkında bilgi elde edilir. Bu şekilde yapılan spektroskopiye XPS (X-ışınları fotoelektron spektroskopisi) veya ESCA (kimyasal analiz için elektron spektroskopisi) denir (Gündüz, 2005).

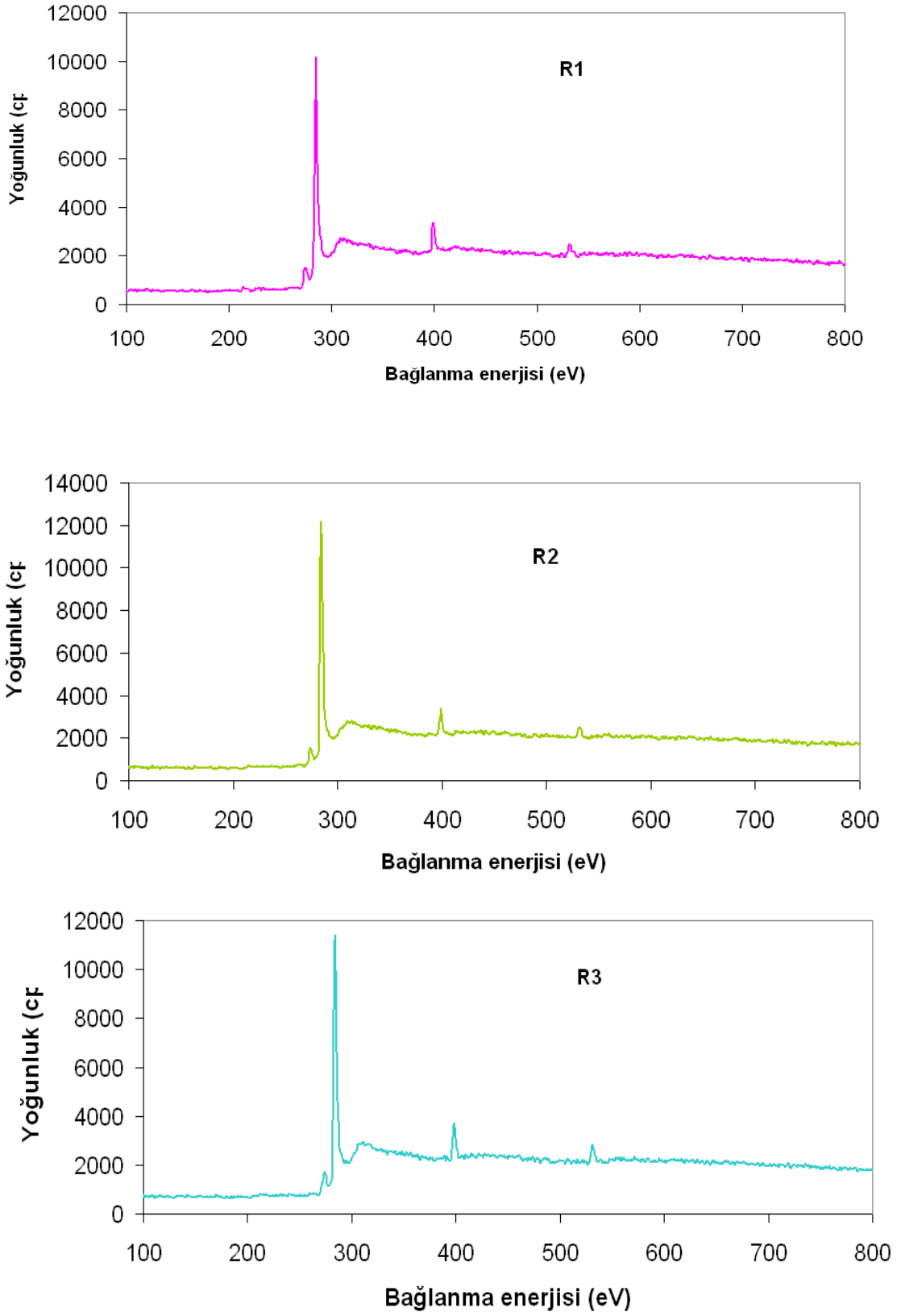
Kimyasal analizler için elektron spektroskopisinin dayandığı temel şekildeki gibidir.



Şekilde olduğu gibi enerjisi  $h\nu$  olan monokromatik bir X-ışını demeti, madde üzerine düşünce, 1s'den bir elektron yerinden fırlatır. Bu olay;



şeklinde gösterilebilir. Burada: A bir molekül, bir atom veya bir iyon olabilir.  $A^{+*}$  ise A'nın uyarılmış hali olup yükü, A'nın yükünden bir pozitif yük fazladır. Bağlanma enerjisi, her bir elementin her bir elektronu için belli bir değere sahiptir ve bu nedenle o elementin belirlenebilmesinde yani nitel analizinde kullanılabilir. Ayrıca bağlanma enerjisinin değeri, örnek maddesinde bulunan bir elementin yükseltgenme sayısına ve elementin bulunduğu kimyasal çevreye bağlıdır. Böylece, bağlanma enerjilerinin ölçümü ile maddede bulunan belli bir element hakkında oldukça ayrıntılı bilgi edinmek mümkün olur. Her bir elementin belli bir orbitalinden fırlatılan elektronlar için ölçülen  $E_b$  (bağlanma enerjisi) değerleri tablolardan bulunabilir (Gündüz, 2005).



Şekil 2.3. (a) R1, (b) R2 ve (c) R3 bölgeleri için XPS yüzey spektrumu görülmektedir.

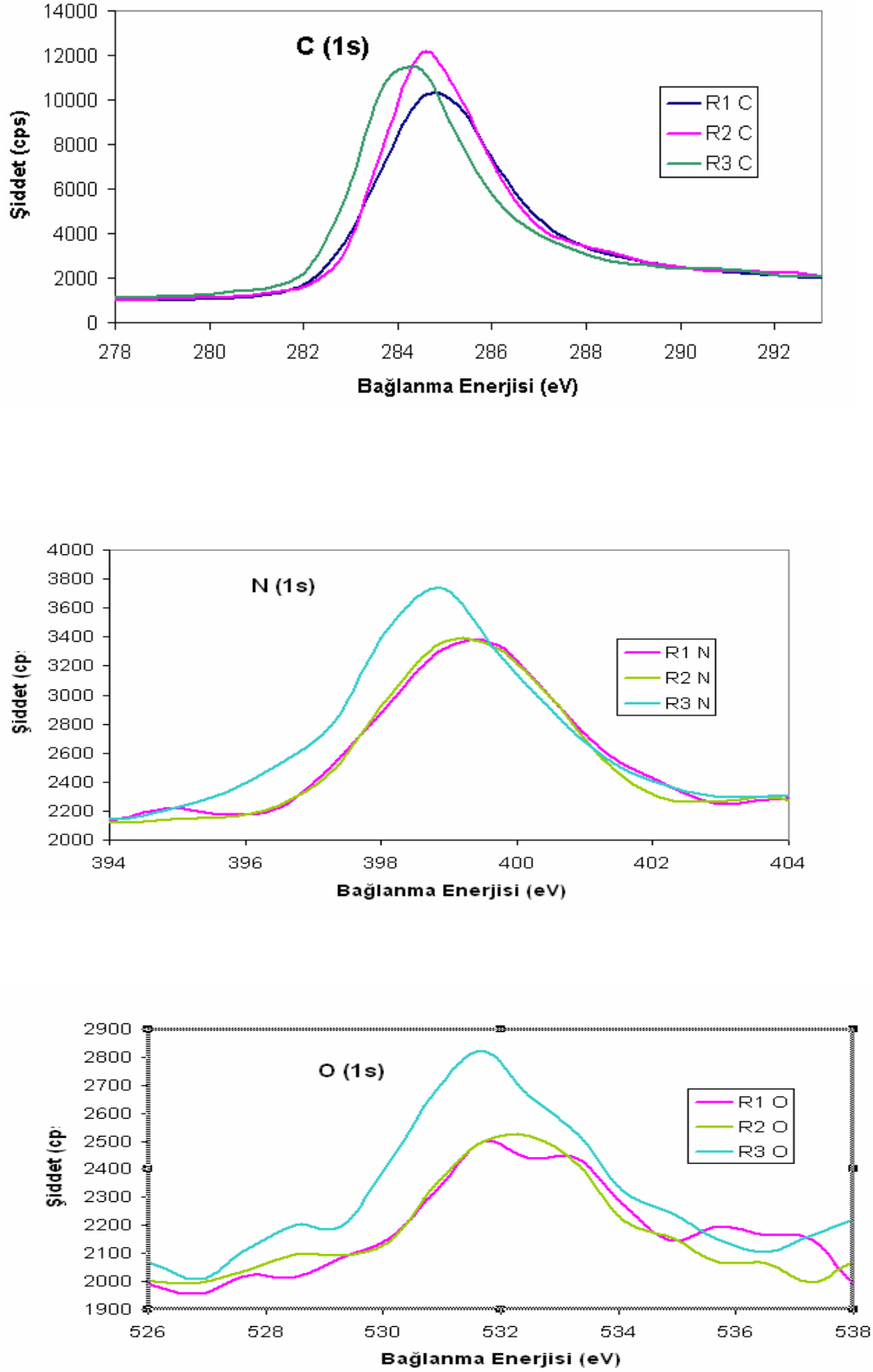
Şekil 2.3’de görüldüğü üzere C 1s ( $E_b = 284.5$  eV), Nitrojen 1s ( $E_b = 398.9$  eV), ve Oksijen 1s ( $E_b = 531.7$  eV) pikleri gözlenmiştir. Spektrumda görülen çok sayıda küçük zemin pikleri fırlayan elektronların, katı molekül içinde elastik olmayan çarpışmalar sonucu enerjilerinin bir kısmını kaybetmelerinden ileri gelir. Her ne kadar sisteme oksijen verilmediği halde gözlenmesinin nedeni ince filmlerin atmosfer ile temas sonucu filmlerde tuzaklanmış uzun ömürlü radikallerin atmosferdeki su buharı ve oksijenle reaksiyonunun sonucudur (Biederman, 2004).

PPY ince filmlerin yüzeyindeki atomik bileşikleri Çizelge 2.2’de gösterilmiştir. Sonuçlar gösteriyor ki R3 bölgesine gidildikçe N’in atomik konsantrasyonu artarken, C/N oranının azaldığı çok iyi bir şekilde gözlenmiştir. Bundan dolayı, ince filmlerin stokiyometrisi, karbon’un nitrojene oranı 4:1, R3 bölgesi için teorik değere çok daha yakındır. Fakat, XPS’in depth profile (derinlik) analizi, N konsantrasyonunun üç bölge için R1, R2 ve R3 için, ard arda yapılan derinlik analizinin bu sonucu desteklemediğini birazdan göreceğiz.

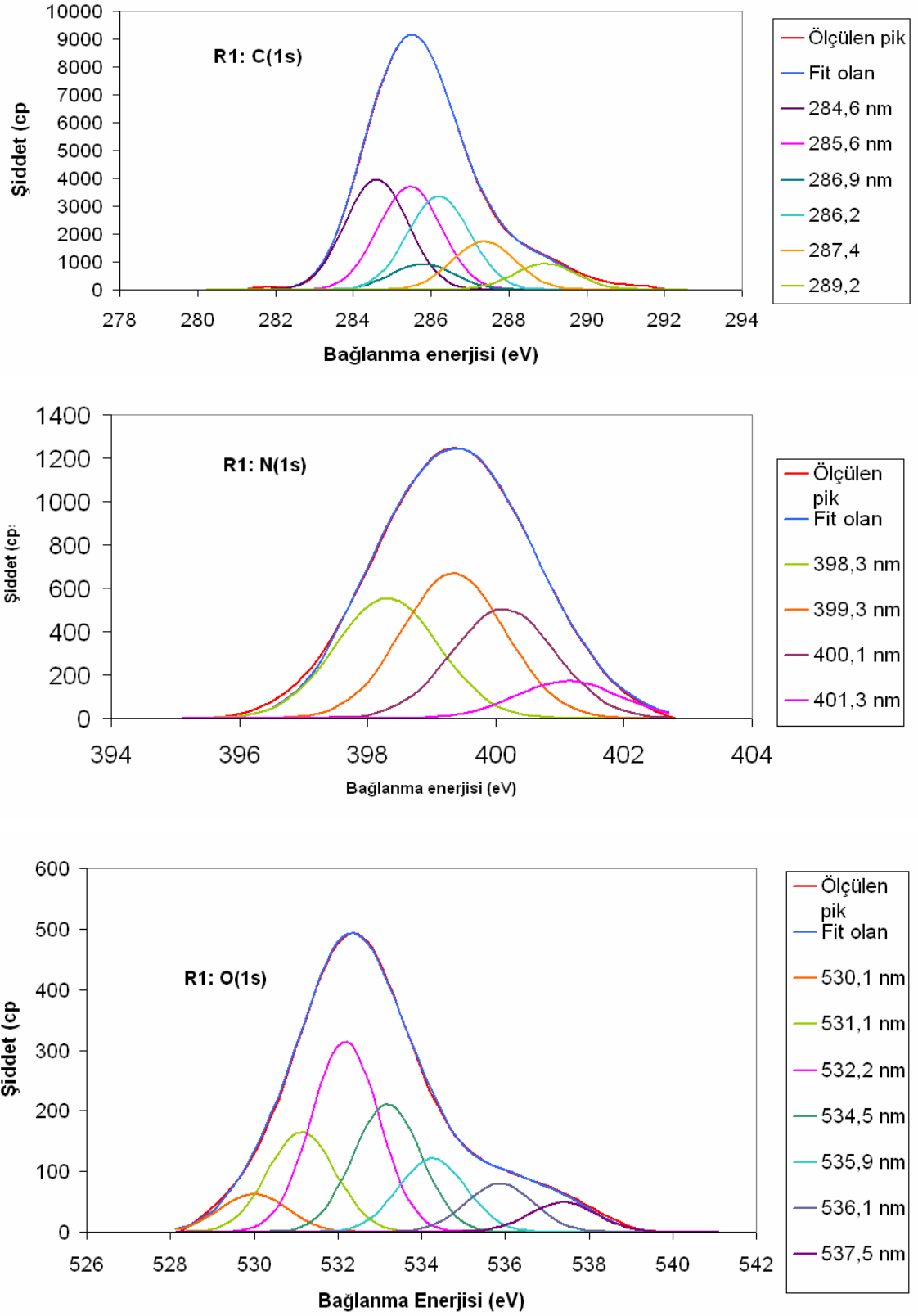
Çizelge 2.2. PPY ince filmlerin XPS yüzey elemental yüzdesi

PPY	C (%)	N (%)	O (%)	C/N
<b>Teori</b>	80	20	---	<b>4.0</b>
<i>R1</i>	78.3	14.3	7.1	5.5
<i>R2</i>	71.7	14.7	13.6	4.9
<b>R3</b>	71.3	15.7	13.0	<b>4.5</b>

Farklı üç bölge için elde edilen C, N ve O’nun XPS yüzey spektrumlarını karşılaştırmak için Şekil 2.4’de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere piklerin farklılık göstermesi, yapılarındaki bağların farklı veya bu bağların oranlarının farklı olduğunu ifade eder. Bu farklılıkları tesbit etmek için pikleri Peak Fit yazılımını kullanarak olası pik kombinasyonu çıkarıldı. Peak Fit ile yaptığımız içerik bileşiklerini bulmak amacıyla plazma yöntemiyle büyütülen ince filmler için FWHM 1.9 eV olarak alındı (J. Zhang, ve ark., 1997). Peak Fit sonucu elde edilen grafikler Şekil 2.4’te ve C 1s için farklı üç bölge için bileşiklerin ve bunlara karşılık gelen yüzde oranları Çizelge 2.3.’de verilmiştir.



Şekil 2.4. (a) R1, (b) R2 ve (c) R3 bölgeleri için C, N, ve O'nun XPS yüzey spektrumları.



Şekil 2.5. R1 için C 1s, N 1s ve O 1s'in peak fit değerleri.

Çizelge 2.3. C 1s plazma polimerizasyonun polipirol' un bağlanma enerjisi verileri

BE(eV)	İçerik	R1 (%)	R2 (%)	R3 (%)
283,5	$\beta$ - C, pirol halkasında	18,56	-----	-----
284,64	C-C,C=C,C-H	46,20	65,99	63,59
285,88	$\alpha$ - C, halkada; (CH <sub>x</sub> )	18,61	16,75	18,45
286,91	C=N	7,13	8,24	8,97
288,3	C=O	5,91	5,75	5,73
290	C-N	3,46	3,24	3,24

Çizelge 2.3.de görüldüğü gibi, R1 bölgesinde büyütülen ince filmde pirol halkasında  $\beta$ - C % 18.56 gözlenirken diğer iki bölgede mevcut olmadığı ve diğer bağlar çok az farklı oranlarda her üç bölgede mevcut olduğu gözlemlendi. FTIR sonuçlarından bilindiği üzere plazmada monomerin parçalanması sonucu PPY'un yanında farklı bağların oluştuğu biliniyordu. Aynı sonuç XPS verilerinde de teyit edildi.

R1, R2 ve R3 bölgeleri içindeki C, N ve O'nun XPS ince film derinlik analizleri Çizelge 2.4, 2.5 ve 2.6'da verilmiştir. Monomerin stokyometrisi yüzeyin hemen altında korunmadığı ve C/N oranı, arka arkaya yapılan derinlik analizinde % 18'e kadar yükseldiği görüldü. Sonuç olarak PPY ince film yüzeyleri pirolik bir yapıya sahipken ince film yüzeyinden aşağıya inildikçe pirolik yapının bozulduğu ve daha çok karbon bazlı bir kaplama elde edildiği görüldü. Bunun muhtemel nedeni, vakum vasıtasıyla nitrojenin kendiliğinden veya plazmada oluşan uçucu ürünlerle beraber R1 bölgesinden dışarı doğru vakumlanmasından (atılmasından) kaynaklanmış olabilir. Bu nedenle plazma yöntemiyle oluşturulacak ince filmler büyütülürken nitrojen gazının kullanılması gerekliliği ortaya çıkmıştır.

Çizelge 2.4. R1 için film derinliği ile elementel yüzde değişimi

PPY	C (%)	N (%)	O (%)	C / N
<i>R1<sub>yüzey</sub></i>	78.288	14.593	7.119	5.36
<i>R1<sub>d1</sub></i>	88.054	9.649	2.297	9.16
<i>R1<sub>d2</sub></i>	91.801	6.531	1.667	14.12
<i>R1<sub>d3</sub></i>	92.085	6.499	1.399	14.15
<i>R1<sub>d4</sub></i>	91.384	7.249	1.367	12.62

Çizelge 2.5. R2 için film derinliği ile elementel yüzde değişimi

PPY	C (%)	N (%)	O (%)	C / N
<b><i>Teori</i></b>	80	20	---	4.0
<i>R2<sub>yüzey</sub></i>	71.7	14.7	13.6	4.9
<i>R2<sub>d1</sub></i>	92.2	7.0	0.8	13.2
<i>R2<sub>d2</sub></i>	89.6	8.4	2.0	10.7
<i>R2<sub>d3</sub></i>	93.4	5.0	1.6	18.6
<i>R2<sub>d4</sub></i>	92.0	6.0	2.0	15.3

Çizelge 2.6. R3 için film derinliği ile elementel yüzde değişimi

PPY	C (%)	N (%)	O (%)	C / N
<i>R3<sub>yüzey</sub></i>	71.339	15.724	12.937	4.5
<i>R3<sub>d1</sub></i>	91.108	7.740	1.152	11.77
<i>R3<sub>d2</sub></i>	92.051	7.197	0.752	12.80
<i>R3<sub>d3</sub></i>	91.466	7.197	1.337	12.72
<i>R3<sub>d4</sub></i>	94.037	5.571	0.391	16.88

Üç bölge için oluşturulan ince filmler 24 saat iyot buharında bekletildikten sonra, PPY numunelerinin XPS derinlik analizleri yapıldı. Sonuçlar Çizelge 2.7, 2.8 ve 2.9’da verilmiştir. Gözleniyor ki, iyot ince filmlerin içine nüfuz etmiş ve iyot konsantrasyonu ard arda derinlik analizinde sabit kaldığı gözlenmiştir.

Çizelge 2.7. 24 saat iyot buharındaki R1 için film derinliği ile elementel yüzde değişimi

R1	C (%)	N (%)	O (%)	I (%)
<i>RI<sub>yüzey</sub></i>	75.166	8.125	14.300	2.099
<i>RI<sub>d1</sub></i>	77.214	5.904	11.732	4.758
<i>RI<sub>d2</sub></i>	76.765	7.305	10.324	5.451
<i>RI<sub>d3</sub></i>	74.940	7.676	11.613	5.508
<i>RI<sub>d4</sub></i>	83.230	0.529	9.961	5.954

Çizelge 2.8. 24 saat iyot buharındaki R2 için film derinliği ile elementel yüzde değişimi

R2	C (%)	N (%)	O (%)	I (%)
<i>R2<sub>yüzey</sub></i>	71.533	10.678	14.544	3.245
<i>R2<sub>d1</sub></i>	76.913	7.614	10.180	5.292
<i>R2<sub>d2</sub></i>	75.823	7.174	11.359	5.590
<i>R2<sub>d3</sub></i>	78.664	5.346	10.087	5.789
<i>R2<sub>d4</sub></i>	81.096	5.003	7.839	6.062



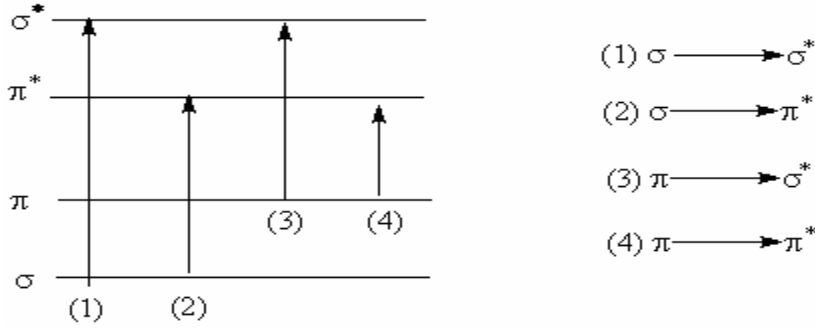
Çizelge 2.9. 24 saat iyot buharındaki R3 için film derinliği ile elementel yüzde değişimi

R3	C (%)	N (%)	O (%)	I (%)
<i>R3<sub>yüzey</sub></i>	68.770	13.327	14.992	2.911
<i>R3<sub>d1</sub></i>	76.918	9.955	8.608	4.520
<i>R3<sub>d2</sub></i>	76.620	10.081	8.704	4.595
<i>R3<sub>d3</sub></i>	80.268	6.598	8.329	4.804
<i>R3<sub>d4</sub></i>	81.912	4.675	8.465	4.948

### 2.3. Morötesi-Görünür Bölge (UV-Visible) Spektroskopisi

UV-Visible (mor ötesi-görünür bölge) ışını bağ elektronlarının uyarılabilmesi için yeterli enerjiye sahiptir ve yapıyla bir bağıntı söz konusudur. Farklı bağlardaki elektronlar uyarılmış düzeye çıkabilmek için farklı miktarlarda enerjiye gereksinim duyarlar. Tüm organik türler UV-Vis radyasyonu absorplayabilir. Herşeyden önce hepsi bağ elektronlarına sahiptir. Fakat tekli bağlarda (sigma elektronları) elektronların yönlendirilmesi bağıl olarak yüksek enerji gerektirir ve bu bağlar 185 nm dalgaboyunun altında olur ve bu bölgeye vakum ultraviyole denir. Bazı bantların belirlenmesinde özel cihazlara ihtiyaç vardır ve çoğu ticari cihazla bu yapılabilir. Daha uzun dalgaboylu UV-Vis ışığın absorplanması kromofor olarak bilinen sınırlı sayıda fonksiyonel gruplara bağlıdır.

Moleküler orbitaller, herbiri birer elektron içeren iki atomik orbitalin örtüşmesi sonucu oluşur. Normal olarak bir çift bağ elektronu en düşük enerjili moleküler orbitalde bulunur. Fakat bu elektronlar ışığın soğurulmasıyla daha yüksek enerjili antibağ orbitaline çıkar. Böyle bir geçiş moleküldeki tüm valans elektronları için mümkündür.  $\sigma$ -, n-,  $\pi$ - ve bağ yapmamış (anti-bonding) elektronlar içeren bir molekül için Şekil 2.6 görüldüğü gibi değişik elektron geçişi olasılığı vardır.  $\sigma$ - $\sigma^*$  ve n- $\sigma^*$  geçişleri en yüksek enerjiyi,  $\pi$ - $\pi^*$  ve n- $\pi^*$  geçişleri ise en düşük enerjiyi gerektirir.

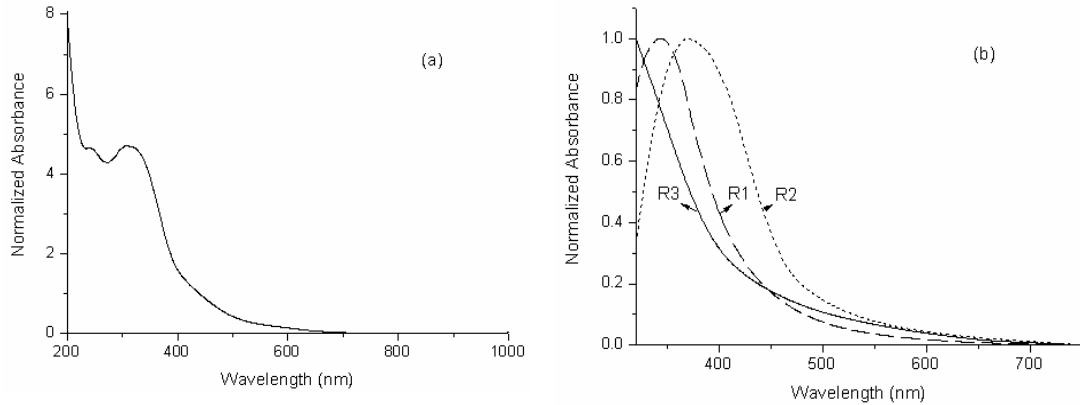


Şekil 2.6. Molekül için değişik elektron geçiş olasılıkları.

**$\sigma$ - $\sigma^*$  Geçişleri:** çok yüksek enerji gerektirdiğinden normal spektrum gözlenmez. Doymuş alifatikler (sadece tek bağlı) gibi türleri analiz ederken çok yararlı olmaz. Bunun anlamı şudur; pentan gibi türler UV-Vis geçirgen solvent olarak kullanılabilir.

**$n$ - $\sigma^*$  Geçişleri:** Su, Amonyak,  $H_2S$  gibi substituentleri içeren doymuş bileşikler sadece  $\sigma$ - $\sigma^*$  ve  $n$ - $\sigma^*$  geçişlerini gösterebilirler. İkinci geçiş düşük enerji gerektirmesine rağmen spektrumda çok nadir görülür.

**$n$ - $\pi^*$  ve  $\pi$ - $\pi^*$  Geçişleri:** Organik bileşiklerin çoğu uygulamaları bu tür geçişlerden birine dayanır. 2 veya çoklu bağlar içeren bu türler 200-700 nm arasında potansiyel olarak soğurma yaparlar. İyi bir analiz için bandın olması yeterli değildir. İyi bir duyarlılık için büyük bir molar soğurum değeri de gereklidir. Bantların şiddetleri (ve molar soğurum katsayısının boyutu) geçişlerin oluşma olasılığına bağlıdır. Genel olarak  $n$ - $\pi^*$  geçişleri  $\pi$ - $\pi^*$  geçişlerinden daha düşük şiddette bantlar vermektedir.

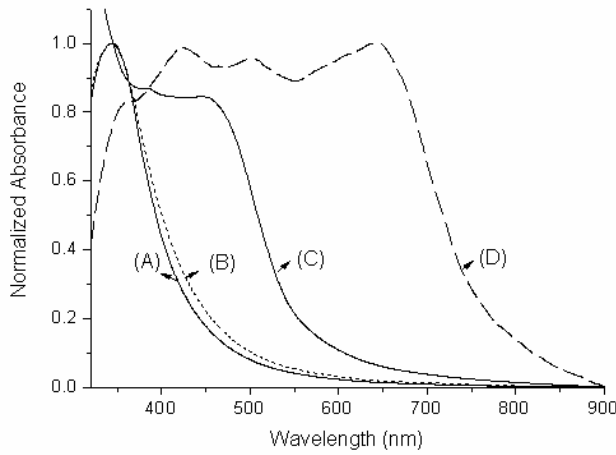


Şekil 2.7. (a) Sıvı pirol monomerinin ve (b) R1, R2 ve R3 bölgelerinde PPY ince filmlerinin UV-vis spektralleri.

Sıvı pirol monomeri ve PPY ince filmlerinin UV-vis spektrometreleri Şekil 2.7’de verilmektedir. Pirol monomerinin maksimum soğurma dalgaboyu ( $\lambda_{\max}$ ) 312 nm (Şekil 2.7.a) civarında gözlenmektedir ve PPY ince filmlerinin R1, R2 ve R3 bölgesindeki  $\lambda_{\max}$  değerleri 344, 371 ve 315 nm’dir (Şekil 2.7.b).

R1 bölgesi için PPY ince film iyotla doplandıktan sonraki UV-vis spektrumu Şekil 2.8’de verilmiştir. Dop edilmemiş spektra (A) ile gösterilmiştir ve 1, 3 ve 24 saat dop edilmişler (B), (C) ve (D) ile gösterilmiştir. Beklendiği üzere, iyot ile katkılama sonucu  $\pi$ - $\pi^*$  geçişlerinin daha uzun dalga boylarına doğru kaydığı ve polimer zincirinin konjugasyon uzunluğunun arttığı görülmektedir.

Optiksel band boşluğu  $E_g$  değerleri, UV-vis spektralarından pik maksimumu ve pik minimumu çizilen teğetlerin kesiştirilerek soğurmanın bittiği dalga boyu,  $\lambda_{\text{onset}}$  değerleri bulunup,  $E_g = 1242 / \lambda_{\text{onset}}$  ( $E = hv = hc/\lambda$ ) bağıntısı ile hesaplanmıştır (Colladet ve ark.,2004). Doplama süresi arttırıldıkça, yani taşıyıcı yüklerin artmasıyla  $E_g$  değerinin azaldığı (Çizelge 2.10) görüldü. FTIR analizinde görüldüğü üzere 24 saat sonrası yapılan doplama sonucu numunelerin yüzey morfolojisinin bozunmasından dolayı UV-vis spektraları da bu süreden sonra da alınamadığı görüldü.



Şekil 2.8. R1 bölgesi için iyotla dop edilmiş PPY filmlerinin Uv-vis spektrometresi normalizesi; dop edilmemiş (A) ve 1 saat (B), 3 saat (C), 24 saat (D) dop edilmiş.

Çizelge 2.10. PPY filmlerinin  $E_g$  değerleri

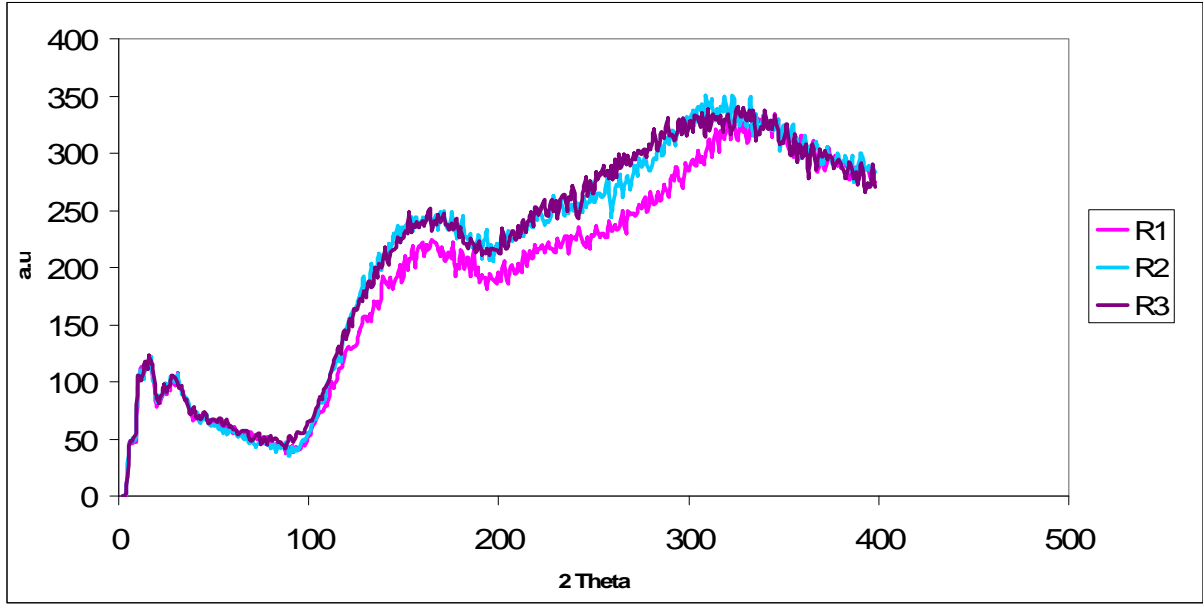
Doplama süresi (saat)	R1 (eV)	R2 (eV)	R3 (eV)
0 (dopsuz)	2,82	2,56	2,92
1	2,74	2,16	2,25
3	2,20	–	2,17
24	1,57	–	–
48	–	–	–
1	–	–	–

#### 2.4. X-ışını Kırınım Spektrometresi (XRD)

1912 yılında Bragg, herhangi bir kristalde atom konumlarından geçecek şekilde birçok paralel düzlem çizilebileceğini ve bu düzlemlerin kendilerine özgü belli uzaklıklarla birbirinden ayrıldığını göstermiştir. Kristal yapıdaki katıların oluşturduğu atomlar, bir kırınım ağı gibi davranarak, kristal üzerine gönderilen X-ışınlarını Bragg düzlemlerinden yansıtırlar (Fishbane ve ark., 2003).

Üç boyutlu gerçek bir kristal, birçok Bragg düzlemi içermektedir. Bunun sonucu olarak da elde edilen spektrumda birden fazla maksimum görünür. Aynı zamanda aletten kaynaklanan hatalar, biçim, kusurlar, kristalin sonlu olmasının etkileri sonucu elde edilen piklerin genişlediği görülür.

Bu yöntem kullanılarak, kristal bir malzemenin kusurları geniş bir pik oluşumuna neden olacağından bunlar gözlemlenebilir, kırınım simetrisi incelenerek malzemenin latis yapısını tayin edilebilir, piklerin keskinliğine ve genişliğine bakılarak kristalin ne kadar mükemmel olup olmadığı belirlenebilir. (Heiney, 1996).



Şekil 2.9. Cam üzerine kaplanmış R1 (P1), R2 (P2), ve R3 (P3) bölgelerinde XRD spektrumu.

Cam üzerinde yapılan PPY ince filmlerinin XRD grafiği Şekil 2.9’da verilmiştir. Cam yüzeyinde üç farklı bölgede yapılan kaplamada kaplanan filmlerin neredeyse aynı olduğu, net kristalik yapı göstermediği, amorf yapıda olduğu görülmektedir.

### 2.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

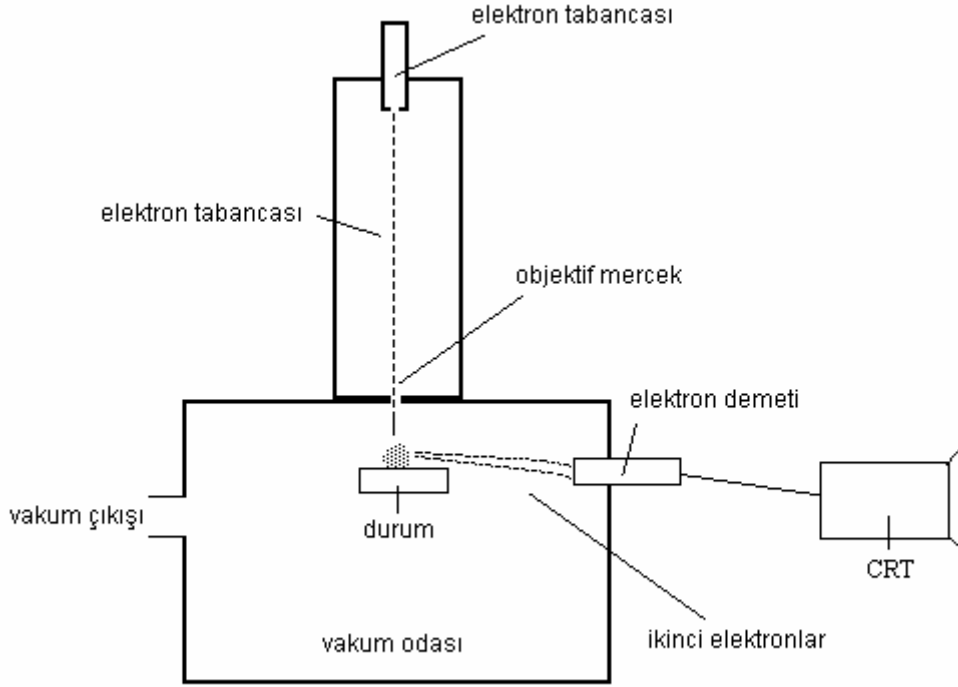
Taramalı Elektron Mikroskobu optik kolon, numune hücresi ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır. Optik kolon kısmında; elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için kondensör mercekleri, demeti numune üzerinde odaklamak için objektif merceği, bu merceğe bağlı çeşitli çapta apatürler ve elektron demetinin numune yüzeyini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır. Mercek sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini incelemekte veya numune üzerine odaklamaktadır. Tüm optik kolon ve numune  $10^{-4}$  Pa gibi bir vakumda tutulmaktadır. Görüntü sisteminde, elektron demeti ile numune girişimi sonucunda oluşan çeşitli elektron ve ışınları toplayan dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve numune yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır (Aydın, 2008) .

Bir SEM cihazı aslında yüksek ölçüde bir büyütme mikroskobudur ki bu cihaz örneğin görüntülerini oluşturmak için bir noktada toplanmış ve taranmış elektron demetini kullanır. Birincil elektron demeti örnekle birkaç kilit yöntem dahilinde etkileşir.

- Birincil elektronlar düşük enerjili ikincil elektronları meydana getirir ki bu elektronlar örneğin topografik yapısını ortaya çıkarmaya yatkındır.
- Birincil elektronlar geri saçılabilir ki bu durumda atom numarası farklılıklarıyla yüksek derecede görüntüler oluşturur.
- İyonlaştırılmış atomlar tabakadan tabakaya elektron geçişleriyle gevşeyebilirler ki bu durum ya X-ışını emisyonuna ya da Auger elektron fırlamasına yol açar. Auger elektronlar iç tabakadaki boşluğu doldurmak için dış tabakadaki bir elektronun geri düşmesi ve yörünge elektron demeti tarafından bir atomun iyonlaşması sonucu elde edilir. Bu yöntemle salıverilen fazla enerji bir Auger elektron tarafından alıp götürülebilir. Bu elektron karakteristik bir enerjiye sahiptir. Bu nedenle kimyasal bilgi sağlamada kullanılabilir. Düşük enerjiye sahip olmalarından dolayı Auger elektronlar sadece yüzeyin yakınından

yayırlılar. Yayılan X-ışınları birkaç yüksek mikrometredeki örneğin elementlerinin özelliğidir.

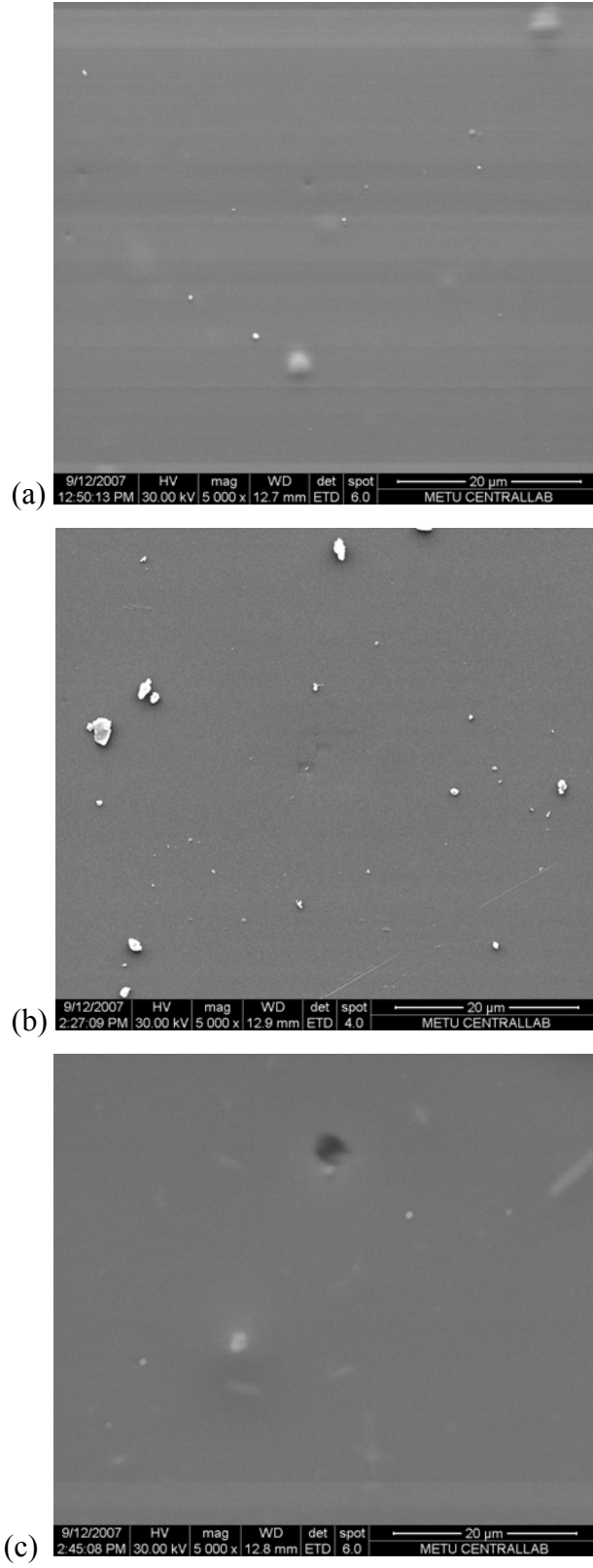
Işık mikroskopisinde, örnek görülebilir ışık vasıtasıyla bir dizi mercekle büyütülerek incelenebilir. Halbuki taramalı elektron mikroskobu (SEM) örneğin gerçekteki görüntüsünü vermez. Ama daha doğru olarak bir katot ışın tüpü (CRT) üzerine yerleştirilen örneğin elektronik haritasını ortaya çıkarır.



Şekil 2.10 Kapsamlı SEM' in şematik bir gösterimi.

Elektron tabancası içindeki ince telden çıkan elektronlar vakum bölgesindeki örneğe ışık yayar. Işık yüksek hızda örneğe karşı sürekli olarak sürüklenerek bir çizgi oluşturur. Bu ışık, geri dönüşte X-ışın floresansı, ikincil veya geri saçılan elektronlar birinden biriyle bir sinyal oluşturur ki bu sinyal örnek üzerine yayılır. SEM ikincil elektron detektörüne sahiptir. Sinyal ortaya çıkarılan ikincil elektronlar tarafından üretilir ve katot ışın tüpüne gönderilir. Işın demetinden dolayı tarama derecesi artırılabilir (Aydın, 2008).

Üç farklı bölgede cam üzerinde kaplanan ince filmlerin SEM görüntüleri Şekil 2.11'de görülmektedir. Yüzey morfolojilerinden görüldüğü gibi düzgün, uniform bir kaplamanın gerçekleştirildiği görülmektedir. Oysa ki, kimyasal veya elektrokimyasal yöntemlerle sentezlenen ince filmlerin yüzeyleri pürüzlüdür. Uygulama için pürüzsüz, homojen yüzey gerektiren durumlarda plazma tekniğini kullanmanın bir avantaj sağladığı görülmektedir

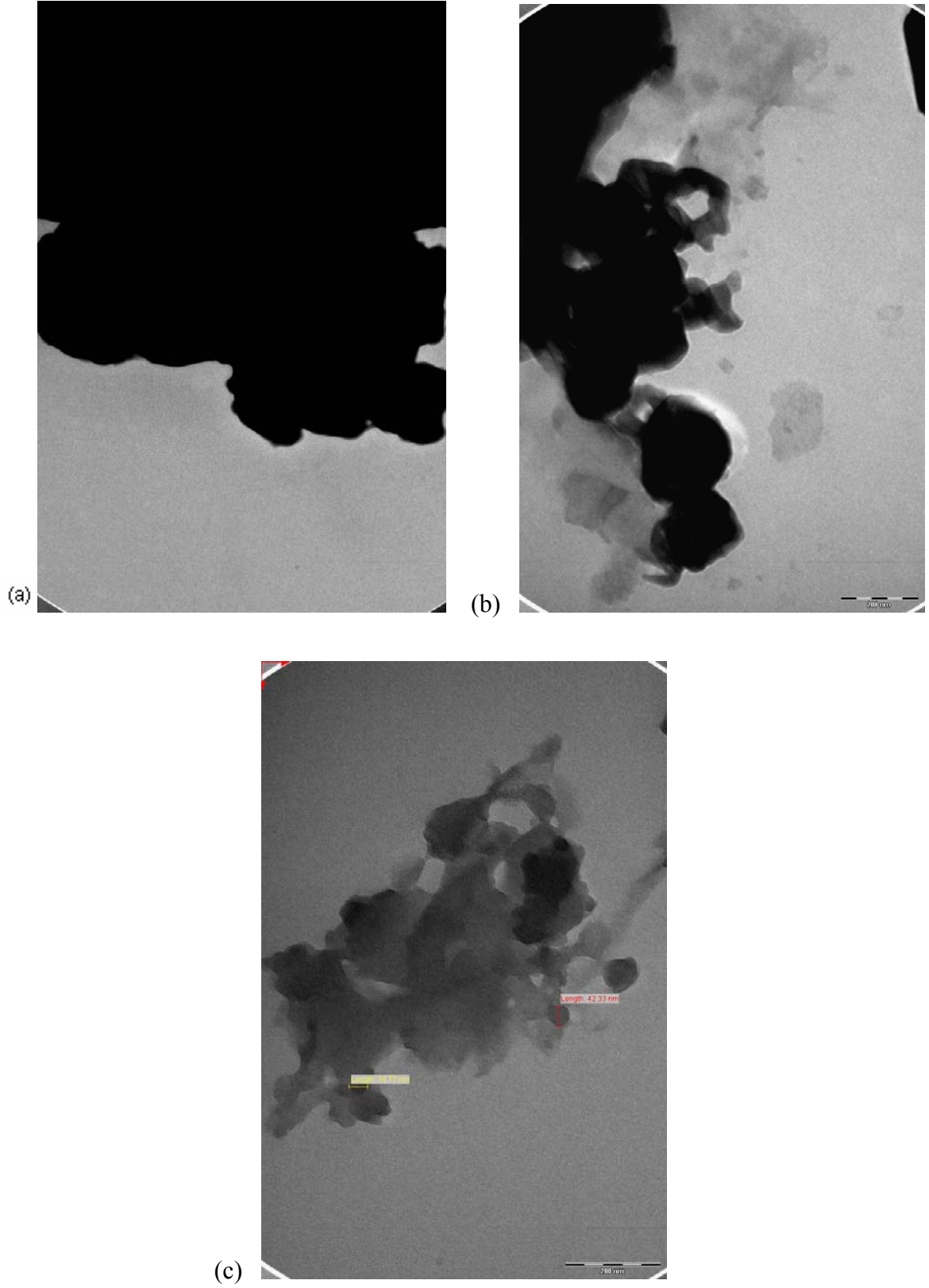


Şekil 2.11. Üç farklı bölgeden elde edilen filmlerin SEM görüntüleri; (a) R1, (b ) R2, (c) R3.



**2.6. Geçirmeli Elektron Mikroskobu (TEM)**

R1 bölgesinden toplanan tozların TEM görüntüleri Şekil 2.12’de verilmiştir. R1 bölgesinden toplanan tozlar için farklı çözücüler kullanılarak çözülmeye çalışıldı, fakat hiçbirinde çözünmemiştir. Şekil 2.12 (a), R1 bölgesinden alınan tozlar suda dağıtılmak istenmiştir ama hiçbir şekilde dağılmamıştır. Şekil 2.12 (b) ve (c)’de R1 bölgesinden toplanan tozların çok az bir bölümü diklorometan (DCM)’da dağıtılmıştır. Plazma ile üretilen polimerler çapraz bağlı bir yapıya sahip olduklarından herhangi bir çözücüde çözünemedikleri tekrar teyit edilmiş oldu.



Şekil 2.12. R1 bölgesinde toplanan tozların TEM görüntüleri.

### **BÖLÜM 3 SONUÇLAR VE ÖNERİLER**

Plazma yöntemiyle, aynı anda DC ve darbeli deşarj kullanarak polipirol ince filmler ilk defa üretilip karakterizasyonları bu tez kapsamında yapıldı. FTIR, XPS, UV-visible, XRD, SEM ve TEM yöntemleriyle yapılan analiz sonuç ve öneriler aşağıdaki gibidir:

- Elde edilen ince filmlerin FTIR sonuçlarının diğer geleneksel yöntemlere göre farklı piklere sahip olduğu gözlemlendi. Polipirol'ün karakteristik piklerinden başka, plazma süresince monomerin parçalanmasından dolayı kimyasal yöntemlerden farklı olarak başka pikler gözlenir. Ayrıca reaktör içinde üç farklı deşarj bölgesinde plazma koşulları farklı olduğu ve bundan dolayı elde edilen filmlerin farklı yapılar elde edildiği gözlemlenmiştir. R1 bölgesinde oyuk katot etkisi nedeniyle yüksek olan plazma sıcaklığı R3 bölgesine doğru gidildikçe düşerek gaz fazında polimerleşme sonucu pirol yapının korunmasını sağladığı görüldü.
- XPS spektrumlarından üç bölgede sentezlenen filmlerin farklı yapıya sahip olduğu görüldü. Birinci bölgeden üçüncü bölgeye gidildikçe film yüzeylerinin XPS spektrumunda C/N oranı teorik değer olan 4/1 oranına yaklaştığı görüldü. Bu bölgede elde edilen filmlerin daha pirolik olduğu FTIR spektralarında da gözlemlenmişti. Yapılan derinlik analizinde ince film yüzeyinden aşağıya doğru inildikçe ince filmlerin pirolik yapısının bozulduğu ve daha çok karbon bazlı bir kaplama elde edildiği görüldü. Bunun muhtemel nedeni, vakum vasıtasıyla nitrojenin kendiliğinden veya plazmada oluşan uçucu ürünlerle beraber R1 bölgesinden dışarı doğru vakumlanmasından (atılmasından) kaynaklanmış olabilir. Bunun önüne geçebilmek için film büyütme sırasında taşıyıcı gaz olarak nitrojen gazının kullanılması önerilmektedir. İnce filmin tüm katmanlarında pirolik bir yapı elde etmek için plazma polimerleştirme süresince monomer ve nitrojen gaz konsantrasyonlarının tespit edilip ince film üretilmesi gerekmektedir.

- 24 saat iyot buharında tutulan ince filmlerin XPS derinlik analizi spektralarından, PPY numunelerinin benzer değişimler gösterdiği gözlemlendi; iyot, ince filmlerin içine nüfuz ettiği ve iyot konsantrasyonunun ard arda derinlik analizinde sabit kaldığı görüldü.
- UV-vis spektraldan üretilen ince filmlerin maksimum soğurma dalgaboyu ( $\lambda_{max}$ ) pirol monomerine göre daha yüksek dalga boylarında gözlemlendiğinden polimerleşirmenin yani zincir uzunluğunun arttığı bir göstergesi olarak görüldü. Bu sonuç FTIR verileri ile teyid edilmişti.
- Beklendiği üzere, belli sürelerle ince filmlerin iyot ile katkılama sonucu  $\pi-\pi^*$  geçişlerinin daha uzun dalga boylarına doğru kaydığı ve polimer zincirinin konjugasyon uzunluğunun arttığı görüldü. Ayrıca, yapılan hesaplamalar sonucu üretilen ince filmlerin dop edilmemiş haldeki optiksel band boşluğu,  $E_g$  değerlerinin yarı-iletken sınırları içerisinde olduğu (2.92 – 2.56 eV), ve iyot ile doplama sonrasında 1.57 eV'a kadar düşebileceği saptandı.
- Elde edilen filmlerin XRD sonuçlarına göre kristalılık yapı göstermediği ve amorf yapıda olduğu görülmektedir.
- Cam üzerine kaplanan ince filmlerin yüzey morfolojisi SEM ile incelendiğinde yüzeyin düzgün, uniform olduğu görüldü.

- TEM sonuçlarına göre PPY tozunun tanecikli yapıda olmadığı ve herhangi bir çözücüde çözünemediği görüldü.
- Elde edilen sonuçlardan plazma tabanlı elektron demeti ile oda koşullarında hiçbir çözücü kullanmadan polimerik ince film elde edilebileceği görüldü.
- Elde edilen PPY ince filmlerin yarıiletken özellik göstermesi çok geniş alanlarda kullanma alanına sahip olacağı öngörülmektedir. Uygulama olarak araştırılması gereken bazı alanlar; gaz sensörü, organik ışın yayan diyot (OLED), fotovoltaiik güneş pili ve anti-korozyon olarak sıralanabilir.

## KAYNAKLAR

- Tonks L. ve Langmuir I., 1929. Oscillations in Ionized Gases. *Physics Review*, vol.33.
- Tanenbaum B. S., 1967. *Plasma Physics*. McGraw-Hill Book Company, New York. 360 p.
- Kral N. A. ve Trivelpiece A. W., 1973. *Principles of Plasma Physics*. McGraw - Hill Book Company, New York. 494 p.
- Grill A., 1993. *Cold Plasma in Materials Fabrication*. IEEE pres, New York. 256 p.
- Lieberman M. A. ve Lichtenberg A. J., 1997. *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*. John Wiley, New York. 572 p.
- Thornton J. A. ve Penfold A. S., 1978. *Thin Film Processes*. In: J. L. Vossen ve W. Korn, Academic press eds. New York. 75 p.
- Raizer Y. P., 1991. *Gas Discharge Physics*. Springer-Verlag, USSR, 449 p.
- Kunkel W. B., 1966. *Plasma Physics in Theory And Application*. McGraw-Hill Book Company, New York. 494 p.
- Roth J. R., 1995, *Industrial Plasma Engineering*, vol. I, IOP Publishing, Bristol ve Philadelphia, 538 p.
- Jenkins A.T.A., Hu J., Wang Y.Z., Schiller S., Förch R., Knoll W. 2000. "Pulsed Plasma Deposited Maleic Anhydride Thin Films as Supports For Lipid Bilayers", *Langmuir* 16 (16): 6381-6384 .
- Fishbane P.M., Gasirowicz S., Thornton S.T., 2003. *Temel Fizik Cilt II*. Arkadaş Yayınevi, Ankara. 1206-1209.
- Heiney P.A., 1996. *What is X-ray diffraction (XRD)*. 11 Ağustos 2007.  
<http://www.physics.upenn.edu/~heiney/talks/hires/whatis.html>.
- Cruz G.J., Morales J. ve Olayo R., 1999. *Thin Solid Films*. 342: 119-126.
- Wang J., Neoh K.G. ve Kang E.T., 2004. *Thin Solid Films*. 446, 205 p.
- Lambert J.B., Shurvel H.F., Lightner D.A. ve Cooks R.G., 1998. *Organic Structural Spectroscopy*. Prentice-Hall Inc, New Jersey, USA..
- Kumar D. S., Nakamura K., Nishiyama S., Ishii S., Noguchi H., Kashiwagi K., Yoshida Y., 2003. *J. Appl. Phys.* 93 2705 p.
- John R.K., Kumar D.S., *Journal of Applied Polymer Science*. 83 (2002) 1856–1859.
- Zhang J., Wu M.Z., Pu T.S, Zhang Z.Y., Jin R.P., Tong Z.S., Zhu D.Z., Cao D.X., Zhu F.Y., . Cao J.Q , 1997. "Investigation of The Plasma Polymer Deposited From Pyrrole", *Thin Solid Films*. 307 14-20.

- Eufinger S. , Ooij J.V., Ridgway H., *Journal of Applied Polymer Science*. 61 (1996) 1503-1514.
- Yuan Y.J., Adelogu S.B. ve Wallace G. G., 1999. In-situ Electrochemical Studies on The Redox Properties of Polypyrrole in Aqueous Solutions, *European Polymer Journal*. 35,1762.
- Göktaş H., Alaçakır A.ve Öke G., 2004. Plazma Tabanlı elektron Demeti Jeneratörünün Yapımı ve Uygulamaları:1-6.
- Goktas H., Udrea G., Oke A., Alacakir A., Loureiro J., 2005. “Self-confinement of a Fast Pulsed Electron Beam Generated in a Double Discharge” *J. Phys. D: Applied Physics*. 38, 2793.
- Gündüz T., 2005. *İnstrümental Analiz* (9.Baskı). Gazi Kitabevi, Ankara.
- Colladet K., Nicolas M., Goris L., Lutsen L., Vanderzande D., 2004. Low-Band Gap Polymers For Fotovoltaic Applications. *Thin Solid Films*. 451-452: 7-11.
- Fishbane P.M.,Gasiorowicz S., Thornton S.T.1996. (2003 *Temel Fizik Cilt II*. Arkadaş Yayınevi, Ankara. 1206-1209).
- Aydın A., 2008. Yüksek Lisans Semineri: 50p.
- Heeger A.J., MacDiarmid A.G., Shirakawa H.,2000. The Nobel Prize in Chemistry, Conductive Polymers.
- Eufinger S., Van W. J., Rıdgvan T. H. 1996. DC Plasma-Polymerization of Pyrrole: Comparison of Films Formed on Anode and Cathode:1-20.
- Zhang J., Feng X., Xie H., Shi Y., Pu T., Guo Y., 1882. The Characterization of Structure-Tailored Plasma Films Deposited From The Pulsed RF Discharge.
- Hinman P.V., Bell A.T., Shen M., 1979. *J.Appl. Polym. Sci*. 23 .
- Lin Y., Yasuda H., 1996. Effect of Elasma Polymer Deposition Methods on Copper Corrosion Protection. *J. Appl. Polym. Sci*.
- Saçak M. 2002. *Polimer Kimyası*. Gazi Kitabevi, Ankara. 200 p.

## ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Elektron demetinin temel parametreleri.....	25
Çizelge 3.1. R1,R2 ve R3 bölgeleri için FTIR piklerinin tayini.....	28
Çizelge 3.2. PPY ince filmlerin XPS yüzey elemental yüzdesi.....	33
Çizelge 3.3. C1s plazma polimerizasyonun polipirol' un bağlanma enerjisi.....	36
Çizelge 3.4. R1 için film derinliği ile elemental yüzde değişimi.....	37
Çizelge 3.5. R2 için film derinliği ile elemental yüzde değişimi.....	37
Çizelge 3.6. R3 için film derinliği ile elemental yüzde değişimi.....	38
Çizelge 3.7. PPY filmlerin iyot ile dop edildikten sonra elemental yüzdesi.....	39
Çizelge 3.8. PPY filmlerinin $E_g$ değerleri.....	42



## ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1. Stiren ve polistiren gösterimi. ....	2
Şekil 1.3. Radikallerin monomer ile reaksiyona girmesi. ....	5
Şekil 1.4. Büyüyen polimer zinciri.....	5
Şekil 1.5. Polimerizasyon işleminin tamamlanması.....	6
Şekil.1.6. CH <sub>4</sub> hibritleşmesinin şematik gösterimi. ....	8
Şekil 1.7. C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (etilen) molekülünde meydana gelen elektronik geçişler. ....	8
Şekil 1.8. Bir yalıtkan, bir yarıiletken ve bir metal arasındaki farkı açıklayan basit bant resmi .....	10
Şekil 1.9. Quartzdan (yalıtkan) bakıra (iletken), diğer maddelerinkiyle polimer iletkenliğinin kıyaslanması. Yarıiletkenlerinkine karşılık gelen iletkenliğe polimerler de sahip olabilir. ....	11
Şekil 1.10. İletken polimerlerin iletkenliği, sıcaklık düşüşü ile iletkenlikleri artan, gümüş gibi tipik metallerin aksine, sıcaklık düşüşü ile azalır.....	12
Şekil 1.11. Üç-, iki- ve bir-boyutlu karbon maddeleri: Elmas (a) ve Grafit (b) kristal örgüleri, ve poliasetilen zinciri (c). ....	13
Şekil 1.12. Konjuge çift bağ.....	16
Şekil 1.13. Konjuge polipirol. ....	16
Şekil 1.14. Undecahexane zincirinin (a → b) 5.karbon atomu üstünden bir elektronun alınmasıyla oluşturulan Radikal katyonu (“Polaron”). c → e sıralamasında polaron göçü gösterilmiştir.....	17
Şekil 1.15. Soliton, cis poliasetilenin (a → b) izomerleşmesiyle oluşur ve bitişik elektronlar çiftleşerek hareket eder (b → e). Bununla birlikte, genellikle dopand ile üretilen solitonlar şekilde gösterildiği gibi “ardışık değişen bağ kusurları”ndan daha önemlidir.....	18
Şekil 1.16. Intersoliton zıplama: Nötr solitonlar (üstteki) serbestçe hareket ederken, yüklü solitonlar (alttaki) dopantlar tarafından tuzaklanmaktadır. Yüklü bir soliton ile yakın bir zincir üstündeki nötr soliton etkileşebilir: Elektron bir bozukluktan (defect) diğerine atlayabilir ....	19
Şekil 1.17. Çevremizde gördüğümüz plazmalar, a) Mum alevi, b) floresan lamba, c) şimşek, d) güneş. ....	19

Şekil 1.18. Maddenin dört hali. Katı haldeki bir maddeye sürekli enerji aktarılırsa örneğin ısıtılırsa maddenin diğer halleri elde edilebilir.....	20
Şekil 1.19. Plazma polimerizasyonunsa bağların gösterimi.....	24
Şekil 1.20. Deney düzeneği; HV: yüksek gerilim, RSG: rotary spark gap, FC: Faraday cup, PFL: pulse forming line.....	26
Şekil 2.1. Reaktörde, üç ayrı bölgede ( $R_1$ , $R_2$ , $R_3$ ), düz cam üzerine sentezlenen filmlerin FTIR spektrumları.....	29
Şekil 2.2. $R_1$ için PPY ince filmlerinin iyot ile dop edilmiş FTIR spektrumu: (A) dop edilmemiş, (B) 1 saat dop edilmiş, (C) 3 saat, (D) 24 saat, (E) 48 saat, (F) 144 saat.....	31
Şekil 2.3. (a) $R_1$ , (b) $R_2$ ve (c) $R_3$ bölgeleri için XPS yüzey spektrumu görülmektedir.....	33
Şekil 2.4. (a) $R_1$ , (b) $R_2$ ve (c) $R_3$ bölgeleri için C, N, ve O'nun XPS yüzey spektrumları..	35
Şekil 2.5. $R_1$ için C 1s, N 1s ve O 1s'in peak fit değerleri.....	36
Şekil 2.6. Molekül için değişik elektron geçiş olasılıkları.....	41
Şekil 2.8. $R_1$ bölgesi için iyotla dop edilmiş PPY filmlerinin Uv-vis spektrometresi normalizesi; dop edilmemiş (A) ve 1 saat (B), 3 saat (C), 24 saat (D) dop edilmiş.....	42
Şekil 2.9. Cam üzerine kaplanmış $R_1$ (P1), $R_2$ (P2), ve $R_3$ (P3) bölgelerinde XRD spektrumu.....	44
Şekil 2.10 Kapsamlı SEM' in şematik bir gösterimi.....	46
Şekil 2.11. Üç farklı bölgeden elde edilen filmlerin SEM görüntüleri; (a) $R_1$ , (b) $R_2$ , (c) $R_3$ .....	47
Şekil 2.12. $R_1$ bölgesinde toplanan tozların TEM görüntüleri.....	49

## ÖZGEÇMİŞ

Adı: Aylin

Soyadı: İŞCAN

Doğum Yeri: Edirne

Doğum Tarihi: 10.04.1981

## EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi

Fizik Bölümü

Yüksek Lisans Öğrenimi: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Edebiyat

Fakültesi, Fizik Bölümü

Bildiği Yabancı Diller: İngilizce

## BİLİMSEL FAALİYETLERİ

a) Yayınlar:

H. Goktas, F. G. Ince, A. Iscan, I. Yildiz, M. Kurt, I. Kaya (2009), “The Molecular Structure of Plasma Polymerized Thiophene and Pyrrole Thin Films Produced by Double Discharge Technique”, Submitted to *Synthetic Metal*.

b) Bildiriler -Uluslararası –Ulusal

Goktas H., Ince F. G., Iscan A., Yildiz I., Kurt M. 2008. “Production of Organic Nano Particles and Thin Films by Superposing Two Discharges as a Plasma Polymerization Technique” NNRC (Poster).

c) Katıldığı Projeler:

“Plazma Yöntemiyle Organik İnce Filmlerin Sentezlenmesi Ve Karakterizasyonlarının Yapılması” isimli ve 2008/31 no’lu COMU BAP projesi, Araştırmacı.

Radyasyon ve Çevre Sempozyumu. Çanakkale 18 Mart Üniversitesi. 29-30 Haziran 2006, Çanakkale (Katılımcı)

## İŞ DENEYİMİ

Çalıştığı Kurumlar ve Yıl: Lüleburgaz Fen Bilimleri Dershanesi 2008–2009

## **İLETİŞİM**

ayliniscan@hotmail.de