

T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

PLAZMA POLİMERİZASYONU TEKNİĞİ İLE
POLİTİYOFEN İNCE FİLMLEİN ÜRETİLMESİ
VE KARAKTERİZASYONLARININ YAPILMASI

Fatma Gül İNCE

Danışman:
Yrd. Doç. Dr. Hilal GÖKTAŞ

Temmuz, 2008
ÇANAKKALE

**PLAZMA POLİMERİZASYONU TEKNİĞİ İLE
POLİTİYOFEN İNCE FİMLERİN ÜRETİLMESİ
VE KARAKTERİZASYONLARININ YAPILMASI**

**Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi
Fizik Anabilim Dalı**

Fatma Gül İNCE

**Danışman:
Yrd. Doç. Dr. Hilal GÖKTAŞ**

**Temmuz, 2008
ÇANAKKALE**

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

Fatma Gül İNCE tarafından Yrd. Doç. Dr. Hilal GÖKTAŞ yönetiminde hazırlanan “Plazma polimerizasyonu tekniği ile politiyofen ince filmlerin üretilmesi ve karakterizasyonlarının yapılması” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

.....

Yönetici

.....

Jüri Üyesi

.....

Jüri Üyesi

Sıra No:.....

Tez Savunma Tarihi: 21/07/2008

Müdür
Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Danışmanım Yrd. Doç. Dr. Hilal Göktaş'a tüm yüksek lisans eğitimim süresince bana çok sabırlı bir rehber olduğu için, Prof. Dr. İsmet Kaya ve grubuna, çalışmanın her aşamasında sağladıkları destek ve tüm sorularıma bıkmadan verdikleri cevaplar için teşekkür ederim.

Beni yüksek lisans yapmam için yüreklendiren nişanlım Canpulat Hatko'ya, bana her zaman başarılı olacağım konusunda güvenen ve her türlü desteklerini esirgemeyen annem Sevdije İnce ve babam Muzaffer İnce'ye, her zaman pozitif eleştirileriyle benim yılmadan çalışmamı sağlayan kardeşim Ali İnce'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca Ankara'da bulunduğum sürelerde evlerinin kapısını bana daima güler yüzle açan kuzenim Reyhan Deveci ve ev arkadaşı Ayşe İşsever'e ve bu geçen üç yıl boyunca, en zor günlerimde bile beni asla yalnız bırakmayan arkadaşlarım Mukadder İğdi Şen, Hüseyin Aksu ve Betül Atalay'a çok teşekkür ederim.

Fatma Gül İNCE

PLAZMA POLİMERİZASYONU TEKNİĞİ İLE POLİMER İNCE FİMLERİN ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONLARININ YAPILMASI

ÖZET

Bu çalışmada plazma tabanlı elektron demet cihazıyla polimerik yapıda ince film ve nano boyutta polimerik parçacıklar elde edilmiştir. Deneylede tiyofen monomeri ile herhangi bir çözücü kullanılmadan, oda sıcaklığında, 1 mbar basınç ve 2 kV DC voltaj ile 5 Hz frekanslı 19 kV darbeleri voltaj altında, düz cam yüzeyler üzerine plazma polimerizasyonu yöntemi ile kaplama yapılmış, daha sonra bu malzeme, iletkenliğin artırılması için İyot ile dop edilmiştir.

Filmlerin kimyasal yapı tayini için FTIR ve XPS spektrometreleri; yüzey morfolojisinin belirlenmesi için SEM ve TEM teknikleri; band boşluğu tayini için UV-vis spektrometresi; kalıcılık tayini için DTA ve TG teknikleri; kristalite özelliği olup olmadığını anlamak için XRD spektrometresi; yüzey direnci ölçümü için 4-sonda (4-probe) yöntemi kullanılmıştır.

Elde edilen filmlerin özelliklerinin geleneksel yöntemlerle ve diğer plazma polimerizasyonu reaktörleriyle elde edilen filmlerden farklı olduğu gözlenmiştir. Bunun nedeni, polimerleşme sürecinin elde edilecek polimerlerin yapısal özellikleri belirliyor olması ve plazma tabanlı elektron demet cihazının diğer yöntemlerden daha farklı bir polimerleşme koşulunu sağlıyor olmasıdır. Ayrıca plazma polimerizasyonu sürecinde plazma parametrelerinin istenilen özellikte filmler ve hatta nano boyutta parçacıklar elde edebilmek için kontrol edilebileceği görülmüştür. Film ve parçacıkların iletkenliklerinin dop edildikten sonra yarıiletken değerleri içinde olduğu gözlenmiştir. Bu da bu filmlerin bu özelliklerinden dolayı daha farklı kullanım alanlarının olabileceğini gösterir.

Anahtar sözcükler: Plazma polimerizasyonu, elektron demet üretici, konjüge yapılı polimerler, politiyofen ince film ve nano-parçacıklar. **SYNTHESIS AND**

CHARACTERIZATION OF POLYTHIOPHENE THIN FILMS VIA PLASMA POLYMERIZATION TECHNIQUE

ABSTRACT

In the frame of this thesis, polymer-like thin films and nano-particles were produced by plasma based electron beam generator. Without using any solvent, thiophene monomer is used as plasma precursor at room temperature, at a pressure of 1 mbar and 2 kV DC voltage with a 5 Hz repetition rate at 19 kV pulsed voltage. The deposition was performed on glass substrates and to enhance the conductivity of the plasma polymerized films were doped with iodine.

The molecular structures of the films were characterized by FTIR and XPS spectrometers, the morphology of the films were characterized by SEM and TEM, optical band gap were determined by UV-vis spectrometer, thermal stability of the films were performed by DTA and TG techniques, the crystallinity of the films were investigated by XRD and 4-probe technique is involved to measure the surface resistivity of the films.

We observed that the produced films properties are differ from not only the produced ones via conventional techniques but also are differ from the plasma polymerized thin films. The reasons are the nature of the plasma based electron beam generator has its own polymerization properties in the sense that the polymerization occurs both at high temperature and low temperature, special electrode geometry, and different operating pressure. Due to that reasons we observed that one can control the plasma parameters for a specific film structures and obtaining controlled nanoparticles. The films and nanoparticles were doped to enhance the conductivity.

Keywords: Plasma polymerization, electron beam generator, conjugated polymers, Polythiophene thin films and nanoparticles.

İÇERİK	Sayfa
YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
BÖLÜM 1 - GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2 - GENEL BİLGİLER	4
2.1. Polimerler	4
2.1.1 Polimer Nedir?	4
2.1.2. Polimerlerin Sınıflandırılması	5
2.1.3. Organik Polimerler	5
2.1.4. Polimerleşme Mekanizmaları	8
2.1.4.1 Kondenzasyon Polimerleşmesi.....	9
2.1.4.2 Katılma Polimerleşmesi.....	9
2.1.4.2.1. Radikalik Polimerizasyon.....	9
2.1.4.2.2. İyonik Polimerizasyon.	10
2.2 İletken Polimerler	10
2.2.1 Elektriksel Olarak İletkenlik Nedir?.....	12
2.2.2.İletkenlik Mekanizması	13
2.2.3. Bir Polimeri Ne İletken Yapıyor?	18
2.2.4. Dop Etme	20
2.2.4.1. İndirgeme (Redox) Reaksiyonları.....	20
2.2.4.2. İndirgeme olmayan (Non-Redox) Reaksiyonlar.....	21
2.2.5. Dopantın Konjuge Polimerlerin İletkenliğindeki Rolü	22

2.3 Maddenin Dördüncü Hali: Plazma	25
2.3.1 Plazma Teknolojileri.....	28
2.4 Plazma Polimerizasyonu (PP)	30
BÖLÜM 3 - DENEYİN YAPILIŞI	34
3.1 Kullanılan Reaktör: Çift Deşarjlı Darbeli Elektron Demet Üretici	34
3.1.1 Elektron Demeti Üretimi	34
3.1.2. Reaktörün Kısa Tanıtımı Ve Çalışma İlkesi.....	35
3.2 Deneyin Yapılışı ve Numunelerin Hazırlanması.....	37
BÖLÜM 4 - BULGULAR VE YORUMLARI	39
4.1 Giriş	39
4.2 Analiz Yöntemleri	40
4.2.1 Spektroskopik yöntemler	40
4.2.1.1 FTIR (Fourier Transform Infrared, Kızılötesi) Spektroskopisi	40
4.2.1.2 X Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS = ESCA).....	53
4.2.1.3 Morötesi-Görünür Bölge (UV-vis) Spektroskopisi	60
4.2.1.4 X Işını Kırınımı (XRD)	66
4.2.2 Mikroskopik Yöntemler	68
4.2.2.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	68
4.2.2.2 (TEM).....	71
4.2.3 Termal Analizler	73
4.2.3.1 Termogravimetrik Analiz (TG) (Isı-Kütle Grafiği)	73
4.2.3.2 Diferansiyel termal analiz (DTA)	73
4.2.4 Fiziksel Testler: Dört Sonda (4-probe) Tekniği İle Yüzey Direnci Ölçümü	75
BÖLÜM 5 - SONUÇ	78

KAYNAKLAR	I
Tablolar	VI
Şekiller.....	VII
Yaşam Öyküsü.....	IX

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Polimerler, ilk kullanımlarından bu yana elektriksel yalıtkanlığı iyi maddeler olarak bilinirler ve bu özelliklerinden dolayı elektriksel yalıtkanlığın arandığı kabloların kılıflanması gibi alanlarda önemli kullanım yerleri bulmuşlardır.

Bir polimerin kendisinin doğrudan elektriği elektronlar üzerinden iletebileceği, ilk kez, poliasetilen üzerine yapılan çalışmalarla anlaşılmıştır. H.Shirakawa 1974 yılında Ziegler-Natta katalizörü kullanarak metalik görüntüde fakat yeterince iletken olmayan poliasetilen filmler elde etmiştir. 1977 yılında ise H. Shirakawa, A.J. Heeger ve A.G. MacDiarmid bazı polimerlerin iyot, flor veya klor buharına tutularak yükseltgendiğinde, iletkenliğin 10^9 kat artarak 10^5 S/m çıktığını gözlemişlerdir. Bu değer gümüş, bakır gibi metallerin iletkenlik değerine (10^6 S/m) çok yakın bir değerdir ve bu sonuç bu bilim adamlarının 2000 Kimya Nobel ödülüne layık görülmelerini sağlamıştır (Saçak, 2002).

Bir malzemeyi kaplamak, ona istenilen yüzey özelliklerini kazandırabilir. Üstelik yüzeye kaplanan malzemenin kalın olması çoğu zaman istenilen bir durum değildir. Çünkü gene bu kaplanan malzemenin sadece yüzeyi dış ortamlarla etkileşecektir. Bu nedenle birçok ince film kaplama tekniği geliştirilmiştir. Bunlardan birisi de plazma polimerizasyonu tekniğidir.

Plazma polimerizasyonu, herhangi bir başka işlem gerektirmeden kaplanacak yüzeyde direkt olarak ince film oluşmasını sağlayan (Inagaki, 1996) bir tekniktir. İşlem sırasında herhangi bir çözücü kullanılmadan, oda sıcaklığında çalışılabildiği için hemen hemen her malzemenin yüzeyi ısıl zarar görmeden kaplanabilir. Elde edilen film kalınlığı, birkaç Angstrom'dan birkaç bin Angstrom aralığında üretilebilmektedir. Geleneksel yöntemlerle (kimyasal, elektrokimyasal vb.) oluşturulan filmlerden fiziksel ve kimyasal özellikleri bakımından genellikle çok daha farklı olmaktadır. Bu farkın nedeni, plazma polimerizasyonu sürecinin

atomik bir süreç olmasıdır. Dahası, sentezlenen plazma polimerler plazma koşullarının polimerleşme sürecine etkisi nedeniyle sentezlendikleri reaktörden reaktöre de fark göstermektedirler. Bu nedenle her farklı plazma polimerizasyonu reaktörü farklı yapıda malzeme anlamına gelmektedir.

Tasarım ve yapımı gerçekleştirilen elektron demet jeneratörünün diğer elektron jeneratörlerine kıyasla pek çok avantajları tesbit edilmiştir: Küçük ve kolayca yapılabilmekte, uzun saatler istikrarlı kalmakta, herhangi bir yardımcı madde-malzeme olmadan demetin kendiliğinden odaklanmakta ve malzeme işleme uygulamalarında optik delik (pinhole) ve ince film çalışmalarında kullanılabilir. Daha önce reaktörde Karbon ince film çalışmaları iki farklı yöntemle yapıldı; birinci yöntem olarak grafit hedefini elektron bombardımanına (sputtering) tabi tutmak, ikinci yöntem de metan, asetilen gibi hidrokarbon gazlarını ayrıştırarak (dissociation) malzeme yüzeyinin kaplanması (Göktaş ve diğ., 2003). Bu çalışmada ise ikinci yöntemle tiyofen monomerleri cam yüzey üzerine kaplanmıştır.

İletken polimerleri, diğer polimerlerden ayıran temel özellik, sırayla değişen tek ve çift bağlardan oluşan bir zincir yapısına sahip olmalarıdır. Bu şekilde sırayla değişen bağ yapısı “konjügasyon” olarak bilinmektedir. Herhangi etkiye maruz kalan bir yük taşıyıcısı bu konjüğe çift bağlar üzerinden ilerleyerek polimerin iletkenliğini sağlayabilir. Tiyofen (C_4H_4S), 5 atomlu halkadan oluşan ve halkası Sülfür atomu ile kapanan bir organik aromatik moleküldür. Bu yapıdaki en önemli özellik aromatikliktir. Aromatiklik hem konjügasyonu hem de molekülün halkası üzerinde elektronların dönüşümlü rezonansını anlatır. Bu nedenle aromatik moleküller diğer moleküllere göre daha kalıcıdır. Tiyofen monomeri kolay işlenebilirliği, kalıcılığı, polimerleştirildikten sonra konjüğe yapısının korunması açısından bu çalışmada film elde etmek için başlangıç monomeri olarak kullanılmıştır.

İyot, kolay reaksiyona giren, elektron ilgisi yüksek bir atom olduğu ve dopant olarak kullanılması için başka herhangi bir işlem gerektirmediği için bu çalışmada dopant olarak kullanılmıştır.

Kimyasal ve elektrokimyasal olarak sentezlenmiş politiyofenin yanında literatürde, sürekli dalga plazması (Bhat ve Wavhal, 1998, 2000; Silverstein ve Visoly-Fisher, 2002; Kim ve diğ., 2003; Kim ve diğ., 2004; Wang ve diğ., 2004; Park ve diğ., 2007) ve darbeli plazma (Groenewould ve diğ., 2000; Groenewould ve diğ., 2002; Groenewould ve diğ., 2003) ile elde edilen politiyofen ince filmler de görülmektedir. Aynı ayrı dc ve darbeli plazmada tiyofen filmi üretilmiş fakat aynı anda iki deşarj kullanarak böyle bir çalışma yapılmamıştır. Plazma polimerizasyonu sürecinin atomik bir süreç olmasından dolayı çift deşarj yöntemiyle elde edilecek filmlerin kimyasal ve fiziksel yapılarının farklı olması beklenmektedir. Üretilcek farklı yapıdaki ince film yapılarının moleküler, iletkenlik, çevresel kararlılık ve morfolojik özellikleri FTIR, XPS, UV-vis, DTA ve TG, XRD, 4-sonda tekniği, SEM ve TEM ile belirlendi.

BÖLÜM 2

GENEL BİLGİLER

2.1. Polimerler

2.1.1 Polimer Nedir?

“Polimer” kelimesi, Latince de çok anlamına gelen “polus” ve parça anlamına gelen “meros” kelimelerinden türetilmiş, “çok parça” anlamına gelen bir kelimedir. Polimerler, bileşim ve yapı bakımından birbirlerinin aynı olan çok sayıda grupların (merlerin) bir araya gelmesi ve kendi aralarında kovalent bağlarla bağlanması ile meydana gelirler. Kimyasal bağlar ile birbirine bağlanarak polimeri oluşturan moleküllere “monomer”, polimer oluşturma işlemine de “polimerleşme” denir (Basan, 2001).

1826 yılında Faraday’ın yaptığı çalışmada, etilen gazına basınç altında ışın enerjisi verilmiş ve gazın bir kısmının sıvılaştığı saptanmıştır. Ayrılan sıvı fazın çok uçucu, elementel etilen bileşiminde, fakat etilenin iki katı molekül ağırlığında olduğu görülmüştür. Bu durum, bir maddenin elementel bileşimi ile tanımlandığına inanıldığından, şaşırtıcı olmuştur. Berzelius, elde edilen yeni maddeye, etilenin bir izomeri olan bütün adını vermiştir. Daha sonra da, elementel bileşimi bir diğer madde ile aynı, fakat molekül ağırlığı o maddenin molekül ağırlığının katları olan bir maddenin “polimer” terimiyle tanımlanabileceğini belirtmiştir. Bu teriminin tanımı hakkında bazı tartışmalardan sonra Carothers’in polimer tanımı kabul edildi. Buna göre: bir polimer –R-R-R-R- şeklinde tarif edilen bir yapıdır, R’ler bağımsız olarak var olamayan radikalleri gösterir (Beşergil, 2003).

Polimer endüstrisinin, 1839’da Goodyear’in vulkanizasyon işlemini (doğal kauçuk ve kükürtün 270°F’da ısıtılması) bulmasıyla başladığı söylenebilir. Otomobil endüstrisinin de gelişimiyle doğal kauçuğa olan talep de arttı. Böylece sentetik kauçuk elde etme çalışmalarına girişildi (Beşergil, 2003).

Polimerler üzerine çalışmalar daha çok, 1920 yılına, yani Staudinger'in makro molekül hipotezine (Bu hipoteze göre polimerler uzun zincirli moleküllerdir.) kadar hep selüloz ve kauçuk üzerine yoğunlaşmıştır. Bu hipotezden sonra polimer endüstrisi hızla gelişerek, sentetik polimerleri günlük hayatın vazgeçilmez bir parçası haline getirmiştir (Hazer,1993).

2.1.2. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerler, çok çeşitli şekillerde sınıflandırılırlar (Hazer, 1993; Basan, 2001; Saçak, 2002). Örneğin, orijinlerine göre doğal (örneğin DNA, nişasta, ipek) ve sentetik (örneğin polietilen, polistiren, polipropilen), zincir yapılarına göre (Şekil 2.1) doğrusal, dallı (ya da aşı) ve çapraz bağlı (yada ağ yapılı), monomerlerinin kimyasal yapısına göre organik (örneğin polikarbonat, polistiren) ve inorganik (örneğin polisülfür, polisilan), ...



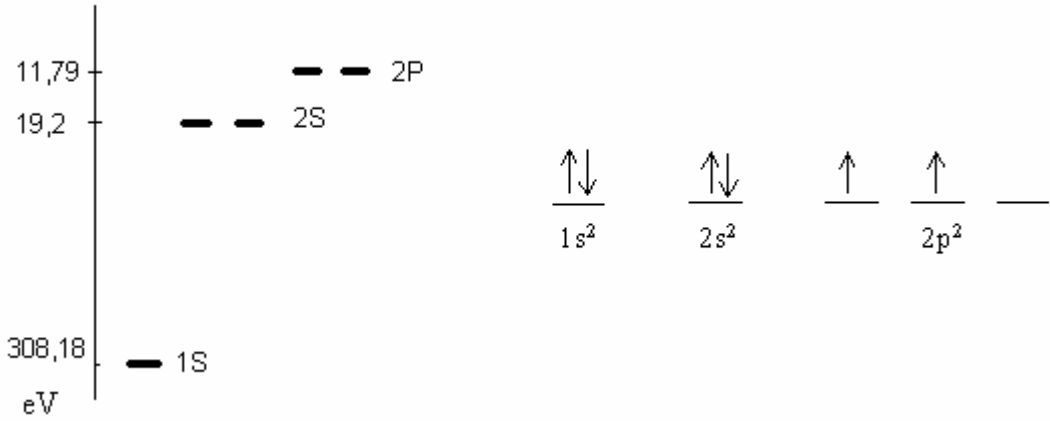
Şekil 2.1. Polimerlerin zincir yapılarına göre sınıflandırılması.

2.1.3. Organik Polimerler

Organik monomerlerden oluşturulan polimerlere organik polimerler denir. Yani organik polimerler, yüksek molekül ağırlıklı, kovalent bağlı ve ana zinciri karbon atomlarından oluşmuş organik bileşiklerdir (Basan, 2001).

Karbon atomu organik polimerler için vazgeçilmez bir atom olduğundan bu atomun neden özel olduğuna bakalım:

C atomu 6 elektrona sahiptir. Şekil 2.2’de görüldüğü gibi değerlik elektronu sayısı 4’tür.



Şekil 2.2. C atomu için temel enerji seviyeleri.

Bir atomun bağ yapabilmesi, en dış kabuğundaki elektronlarla (valans elektronlar) ilgilidir. Buradan da görüldüğü gibi karbon atomunun valans elektron (en dış elektron kabuğundaki elektronlar) sayısı 4 tür (2 tane 2s ve 2 tane 2p elektronları). Burada 1s orbitali çekirdeğe yakın olan iç kısımda kaldığından, bu orbitaldeki elektronlar bağ oluşumunda yer almazlar. Dikkat ederseniz 2P orbitalindeki elektronlar eşlenmemiş (yarı dolu) durumdadır. Bu noktada baktığımızda karbon atomunun 2 bağ yapabileceğini görürüz. Bağ yaparken enerji verildiğine ve atomlar daha kararlı hale geçtiğine göre C atomu da ikiden daha fazla bağ yapmak için 2S orbitallerindeki elektronlarını 2P’deki boş enerji seviyelerine geçirerek kullanabilir.

Bir elektronun başka bir orbitale geçerek enerjileri birbiriyle aynı olan elektronlar haline gelmelerine hibritleşme ve bunun sonucu oluşan yeni enerji orbitallerine de hibrit orbitalleri denir. Hibritleşme sonucu oluşan bağ sigma (σ) bağıdır. Hibritleşmeye uğramayan elektron ise, sigma bağından daha kararsız olan pi (π) bağı yapar.

Karbon atomları SP³, SP² ve SP hibritleşmeleri yaparlar. Eğer bir S elektronu P orbitaline geçer ve 4 tane eş enerjili elektron haline gelirse bu hibritleşme SP³ hibritleşmesi olur. SP³ hibritleşmesi sonucu doymuş hidrokarbonlar oluşur. Alkanlar bu hibritleşme ile oluşurlar ve çok kararlı moleküllerdir. Eğer elektronların birisi P orbitalinde sabit kalıyor ve diğer üçü eşit enerji seviyeli yeni bir orbitale yerleşiyorsa bu da SP² hibritleşmesi olur. Alkenler bu hibritleşme ile oluşurlar. Sadece iki elektron eşit enerjili orbitale yerleşirse SP hibritleşmesi olur. İki pi bağı yapabilen Alkinler bu hibritleşme ile oluşurlar.

Organik bileşikler kovalent bağlı bileşiklerdir ve bundan beklenen özellikleri gösterirler. Birinci erime noktaları fazla yüksek değildir, genelde 300° C'nin altındadır. – OH, -COOH,- NH₂ gibi hidrofil grup içermeyenler suda çözünmezler, ama eter, benzen, kloroform, karbontetraklorür gibi hidrofob nitelikte olan organik çözücülerde çözünürler. Sayıları onun altında olan kimi organik bileşikler dışarıda tutulursa, bütün organik bileşiklerde C-H bağı bulunur. H elementi de C gibi, organik kimyanın vazgeçilmez bir elementidir. C-H bağının elektronlarını “verme” eğiliminde olmasından dolayı, organik bileşikler indirgendir ve de göreceli olarak düşük aktivasyon enerjisiyle bu elektronları oksijene aktarabildiklerinden dolayı yanıcıdırlar (Tüzün, 2005).

Organik olmayan (inorganik) polimerler ise ana zincirinde karbon içermeyen, moleküler iskeleti karbona dayalı olmayan kovalent bağlı bileşiklerdir (Basan,2001). İnorganik polimerlerde de C ve H atomları olabilir. Fakat inorganik bileşiklerde hidrojen atomu iki veya daha fazla atom arasında köprü görevi görür, organik bileşiklerde ise (reaksiyonların geçiş basamakları hariç) daima tek bir karbon atomuna bağlanabilir. Ayrıca organik bileşiklerde sadece sigma ve pi bağları bulunabilirken ve bu bileşikler iki atom arasında en fazla üç bağ içerebiliyorken inorganik bileşiklerde, geçiş elementlerinin d orbitalleri sonucu oluşan dördüncü bir bağ olan delta (δ) bağı da görülebilir (Miessler ve Tarr, 2002).

2.1.4. Polimerleşme Mekanizmaları

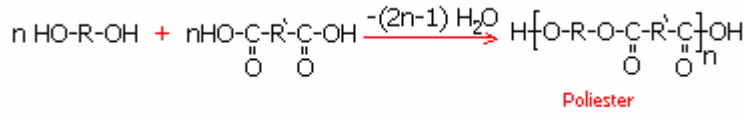
Polimer elde etmek için kullanılan birçok teknik vardır; kimyasal, fotokimyasal ve elektrokimyasal gibi. Polimerler, elde edilmiş yöntemlerine göre kondenzasyon (basamak) ve zincir (katılma) polimerleri olarak ikiye ayrılırlar (Saçak,2002).

Bu yöntemlerin yanında, Basan (2001)'a göre, son yıllarda geliştirilmiş ve bu iki yöntemin birinin ya da her ikisinin de görülebildiği polimerleştirme yöntemleri de vardır;

1. Yüksek enerjili ışınların tüm orbital elektronlarına verilmesiyle, monomerin ya da ortamda bulunan polimerlerin iyonlaşmaları ve radikallerine ayrılmaları ile zincir polimerleşmesinin hem radikaller hem de iyonlar üzerinden yürüyen türünün görülebildiği “iyonlaştırıcı ışınlarla polimerleşme”.
2. Monomerlerin, plazmadaki yüksek enerjili elektronlarla bombardımanıya radikaller, iyonlar ve uyarılmış atom ve moleküller elde edilmesi sonucu, monomerde herhangi bir fonksiyonel grup veya çift bağ bulunmasa dahi, serbest radikaller mekanizması gibi bir reaksiyon ile (Gaur ve Vergason, 2000) polimerleşmesini sağlayan “plazma polimerleşmesi”.
3. Uygun çözücüler kullanılarak elektroliz işlemine dayanan ve istenilen nitelikte kopolimer elde etmek için uygun olan “elektrokimyasal polimerleşme”.
4. Halkalı monomerlerin çeşitli etkilerle halkalarının açılmasıyla polimer elde edilen ve hem basamak hem de zincir polimerleşmesine giren “halka açılması polimerleşmesi”.

2.1.4.1 Kondenzasyon Polimerleşmesi

Bu mekanizmada, en az iki fonksiyonel grup (-OH, -NH₂, -COOH vb.) içeren monomerler aralarında H₂O, HCl gibi küçük moleküller gibi yan ürünler vermek üzere kimyasal tepkimeye girerek polimer oluştururlar (Saçak, 2002). Fonksiyonel grup bir bileşiğin kimyasal tepkime veren kısmıdır.



Şekil 2.3. Kondenzasyon polimerleşmesi sonucu poliester oluşumu.

Şekil 2.3'te fonksiyonel grup içeren iki monomerin kondenzasyon polimerleşmesi görülmektedir. Görüldüğü gibi tepkime sonunda su molekülü açığa çıkmıştır.

Kondenzasyon polimerizasyonunun iki temel özeliği vardır; zamanla molekül ağırlığı artar ve kondenzasyon sırasında küçük bir molekül yan ürün olarak açığa çıkabilir. Poliüretanların elde edildiği üretan oluşumu ve naylon 6'nın elde edildiği kaprolaktam halka açılması gibi, küçük molekül çıktısı olmadan doğrudan monomerlerin katılması şeklinde yürüyen polimerizasyon reaksiyonları da genellikle bu grup içinde değerlendirilir (Saçak, 2002).

2.1.4.2 Katılma Polimerleşmesi

Bu polimerleşme mekanizması radikalik katılma polimerizasyonu ve iyonik polimerizasyon olarak ikiye ayrılır.

2.1.4.2.1. Radikalik Polimerizasyon. Bu polimerizasyon radikaller üzerinden başlar ve zincir büyümesi gene radikaller üzerinden ilerler. Üç aşamadan oluşur. İlk aşamada çeşitli kimyasal maddeler ya da fiziksel etkenlerin (ısı, ışık, çeşitli kimyasal başlatıcılar v.b.) ortamdaki monomerlerin çift bağlarına atak yaparak radikaller

oluşturmaları sağlanır. (Radikal, çiftlenmemiş elektronu olan aktif yapılardır.) İkinci aşamada, başlama aşamasında oluşan radikaller monomer molekülündeki çift bağa atak yaparak polimerizasyonu başlatırlar. Yeni oluşan radikaller ortamdaki monomerleri gene aynı şekilde polimere katmaya devam edeceklerdir. Ortamdaki radikaller çeşitli yollar ile (dallanma yeni çift bağ oluşturma veya bir başka radikal ile reaksiyona girerek) sönümlenir ve polimerizasyon işlemi tamamlanır (Saçak, 2002).

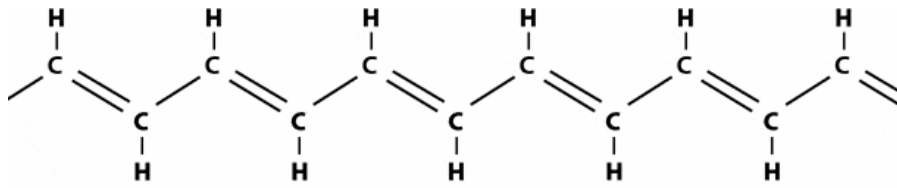
2.1.4.2.2. İyonik Polimerizasyon. Polimerleşme serbest radikaller üzerinden olduğu kadar iyonlar üzerinden de yürüyebilir. Polimerleşmeyi sağlayan bu iyonların oluşması için monomerin elektron kaybetmesine gerek olmayabilir. Yani monomere bağlı elektron verici bir grup nedeniyle katyonik polimerizasyon ya da alıcı bir grup nedeniyle anyonik polimerizasyon olur. 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).

2.2 İletken Polimerler

Polimerler, ilk kullanımlarından bu yana elektriksel yalıtkanlığı iyi maddeler olarak bilinirler ve bu özelliklerinden dolayı elektriksel yalıtkanlığın arandığı kabloların kılıflanması gibi alanlarda önemli kullanım yerleri bulmuşlardır. Polimerlerin kolay işlenmeleri, esneklikleri, hafiflikleri gibi özellikleri ile metallerin iletkenlik özelliklerini tek bir malzemede toplayabilmek her zaman ilgi çeken bir araştırma noktası olmuştur. Bu amaçla yapılan ilk çalışmalarda polimerler yalıtkanlık özelliklerini korumuşlar ve iletkenliği sağlayan diğer malzemeler için bir faz olmuşlardır. Bir polimerin kendisinin doğrudan elektriği elektronlar üzerinden iletebileceği, ilk kez, poliasetilen üzerine yapılan çalışmalarla anlaşılmıştır. H. Shirakawa 1974 yılında Ziegler-Natta katalizörü kullanarak metalik görüntüde fakat yeterince iletken olmayan poliasetilen filmler elde etmiştir. 1977 yılında ise H. Shirakawa ve A.J. Heeger ve A.G. MacDiarmid bu filmlerin iyot, flor veya klor

buharına tutularak yükseltendiğinde, iletkenliğin 10^9 kat artarak 10^5 S/m çıktığını gözlemişlerdir. Bu değer gümüş, bakır gibi metallerin iletkenlik değerine (10^6 S/m) çok yakın bir değerdir ve bu sonuç bu bilim adamlarının 2000 Kimya Nobel ödülüne layık görülmelerini sağlamıştır (Saçak, 2002).

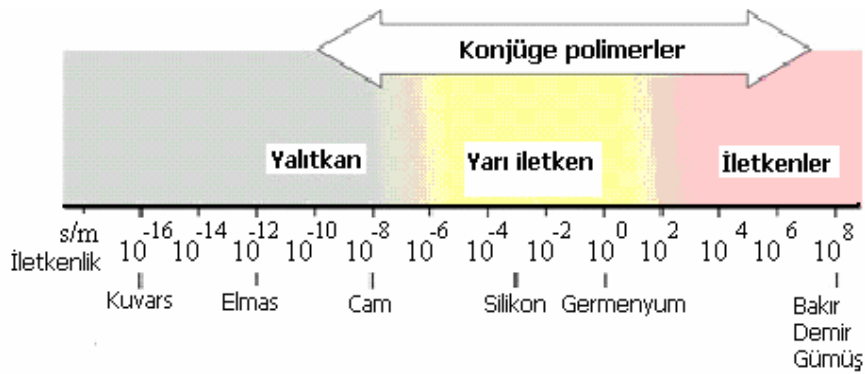
İletken polimerleri, diğer polimerlerden ayıran temel özellik, sırayla değişen tek ve çift bağlardan oluşan bir zincir yapısına sahip olmalarıdır. Bu şekilde sırayla değişen bağ yapısı “konjügasyon”u anlatır.



Şekil 2.4. Poliasetilen

Şekil 2.4’da konjüge bağ yapısına sahip bir polimer olan poliasetilen görülmektedir.

Şekil 2.5’de iletkenliğin maddelere göre nasıl değiştiği görülmektedir. Görüldüğü gibi konjüge polimerler, iletkenlik bakımından, daha çok yarıiletkenler ile uyuşmaktadırlar.



Şekil 2.5. İletkenliğin maddelere göre değişimi

2.2.1 Elektriksel Olarak İletkenlik Nedir?

İletkenlik ohm kanunu ile tanımlanır:

$$V=I.R \quad (2.1)$$

Burada R, dirençtir. Direncin birimi ohm (Ω)'dur ve bir malzemenin elektrik akımına karşı gösterdiği zorluğu anlatır. R^{-1} ise malzemenin iletkenliğini ifade eder. Ohmic malzemelerde direnç malzemenin uzunluğu (l) ile doğru, kesit alanı (A) ile ters orantılıdır.

$$R=\rho \frac{l}{A} \quad (2.2)$$

Burada ρ , direnç ölçüsüdür (özdirenç) ve birimi Ωcm (SI'de Ωm)'dir.

Bunun tersi ise iletkenliğin bir ölçüsüdür (öziletkenlik):

$$\sigma = \rho^{-1} (\Omega^{-1}\text{m}^{-1})=(\text{Siemens. m}^{-1})=(\text{S. m}^{-1})$$

Her malzeme ohm kanununa uymaz. Gaz deşarjları, vakum tüpleri, yarıiletkenler ve tek-boyutlu (1D) iletkenler (örneğin lineer polyene zinciri) genel olarak bu kurala uymazlar.

İletkenlik, yük taşıyıcılarının yoğunluğuna (elektron sayısı n) ve maddenin içinde hangi hızla hareket edebilme yeteneklerine (mobility μ) bağlıdır. Bu nedenle iletkenlik şu şekilde yazılmalıdır:

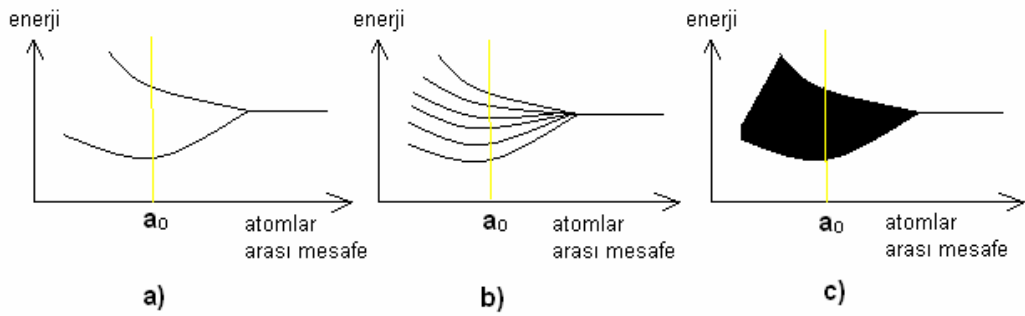
$$\sigma = n.e.\mu \quad (2.3)$$

Burada $-e$ elektron yüküdür. Yarıiletkenlerde ve elektrolit çözeltilerinde bu denkleme pozitif yük taşıyıcıları (deşik (hole) veya katyonlar) da eklenmelidir.

2.2.2.İletkenlik Mekanizması

Bir materyalin elektriksel özelliği onun elektronik yapısıyla ilgilidir. Bir metal atomunun orbitalleri, dört bir yanındaki komşu atomların eşdeğer orbitallerinin hepsiyle üst üste gelerek, tıpkı yalıtılmış bir atomun orbitallerine benzeyen moleküler orbitaller oluştururlar. N tane etkileşen atom N tane moleküler orbital meydana getirir. Bir metalde ya da herhangi bir makroskobik ölçekteki katı yapıda bu N (1 cm^3 metal için tipik olarak 10^{22}) çok büyük bir rakamdır (Norden ve Krutmeijer, 2000).

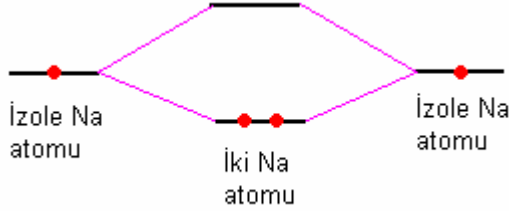
İki tane Na (sodyum) atomunu yaklaştırdığımızı varsayalım. Atomlar yaklaştırıldıklarında dalga fonksiyonları üst üste gelmeye başlar ve etkileşme yeterince kuvvetliyse iki farklı enerji seviyesi meydana gelir (Şekil 2.6 a). Çok sayıda atom bir katıyı oluşturmak üzere bir araya geldiğinde birçok atomik enerji seviyeleri yarılmaya başlar. Bu yarılmalar sonucunda bir enerji bandı açığa çıkar(Şekil 2.6 b). Bu bandın genişliği katıdaki atomların sayısından bağımsızdır. Bu nedenle katıda ne kadar çok atom varsa bandaki enerji seviyeleri birbirine daha yakın olurlar ve band kesikli enerjiden daha çok sürekli bir enerjiye sahipmiş gibi düşünülebilir (Şekil 2.6 c) (Serway, 1990).



Şekil 2.6. Na atomu için 3S enerji seviyesi yarılmaları. a) iki, b) üç c) çok sayıda atom için (a_0 denge mesafesidir) (Turton, 2005).

Na atomunda, 1S, 2S ve 2P enerji seviyeleri için de yarılmalar söz konusudur fakat bu enerji seviyeleri atom çekirdeğine daha yakın oldukları için etkileşme daha zayıftır (Turton, 2005).

Katiya katılan atom sayısına N dersek, ortaya 2N tane yeni enerji seviyesi çıkacaktır. 1S, 2S ve 2P orbitalleri için bu 2N tane orbitali işgal edecek sayıda elektron olmasına rağmen Na atomunun en dış seviyesinde sadece N tane elektron vardır. Bu elektronlar, Pauli dışarlama ilkesine göre, en düşük enerji seviyelerine yerleşirler (Şekil 2.6 c). Bu da bize işgal edilmiş ve boş olan enerji seviyeleri arasında keskin bir farkın olacağını söyler. Dolu olan enerji seviyesine tekabül eden enerji seviyesi Fermi enerjisi (E_F) olarak adlandırılır. Mutlak sıfır sıcaklığında Fermi enerjisi seviyesinin üstünde elektron bulunmaz. Fakat daha yüksek sıcaklıklarda elektronlar enerji kazanacaklarından daha yüksek enerji seviyelerine uyarılabilirler (Turton, 2005).



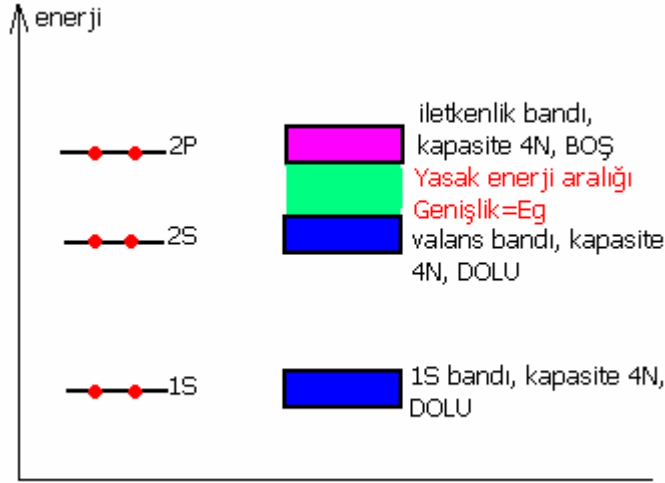
Şekil 2.7. Bağ yapan iki Na atomunun 3S enerji seviyelerinin yarılması ve elektronların bu seviyeleri işgal etmeleri (Turton, 2005).

Şimdi atomda elektronlar iki ayrı enerji orbitalinde yer alıyorsa, yani element metal değilse ne olacağına C atomunu inceleyerek bakalım:

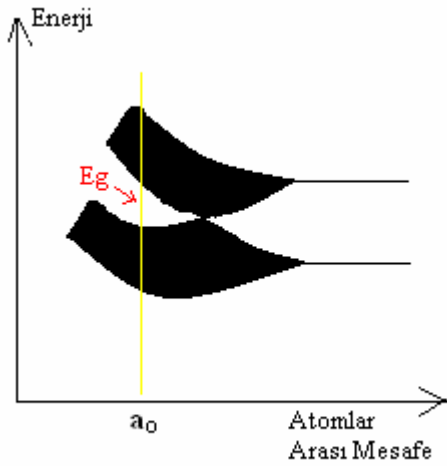
Bir karbon atomunun 6 elektronu vardır ve valans elektronu sayısı 4'dür. Denge mesafesinde enerji halleri her birisi 2P ve 2S benzeri hallerin karışımından ibaret olan iki banda ayrılırlar (Şekil 2.7, 2.8 ve 2.9). Düşük enerjiye sahip band valans bandı, yüksek enerjiye sahip band ise iletkenlik bandı diye adlandırılır. Bu iki band arasında kalmış yasaklanmış bölgeye ise yasak enerji aralığı ya da yasak enerji bandı denir (Turton, 2005).

Yalıtılmış bir atomda sağa ya da sola ilerleyen elektron dalgaları, atomlar bir araya geldiklerinde ve Bragg koşulu ($k = \pm \frac{\pi}{a}$) sağlandığında tam tersi bir etkiye

maruz kalarak elektronun zaman içinde durağan hale geçmeleri durağan dalgalarla temsil edilir ve bu dalgalar elektronların farklı bölgelerde yığılmalarına neden olur. Bu durum, yasak enerji bandının kaynağıdır (Kittel, 1996).



Şekil 2.8. Karbon atomunun elektron yerleşimi ve N tane atomun oluşturduğu bantlar.

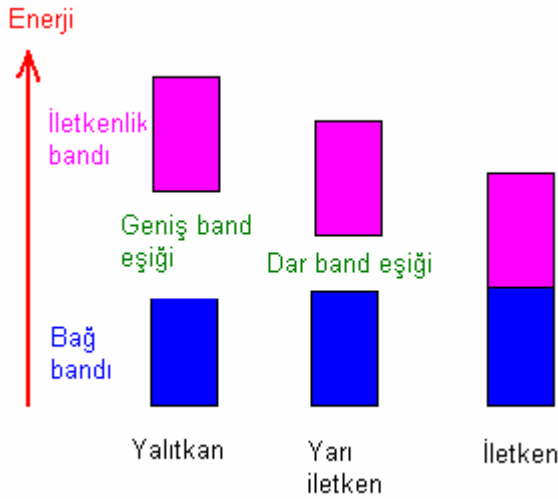


Şekil 2.9. N tane karbon atomunun oluşturduğu grup için 2S ve 2P enerji seviyelerinin atomlar arası mesafenin fonksiyonu olarak değişmesi.

Yalıtkan, iletken ve yarı iletkenleri birbirinden ayıran en önemli özellik bu iki bandın arasındaki enerji farkıdır. Şekil 2.10'da yalıtkan, iletken ve yarıiletkenler için

iletkenlik ve bağ bantları gösterilmektedir. Eğer band aralığı geniş olursa elektronların uyarılarak iletim bandına çıkartılarak iletimi sağlayabilmesi için gereken enerji fazla olacaktır. Şekil 2.10'dan de görüldüğü gibi iletkenler için band boşluğu neredeyse sıfırdır ve Fermi enerji seviyesinin hemen altındaki elektronlar çok zayıf bir elektrik alanından bile etkilenebilirler. Bu metal yüzeyine uygun bir pozisyona enjekte edilecek bir yükün etkileşmeyle tıpkı bu orbitaller gibi başka bir durumun anlık oluşmasını sağlayabilir anlamına gelir (Norden ve Krutmeijer, 2000).

Eğer E_g yeteri kadar düşük ise iletkenlik bandında elektron bulunabilir ve malzeme elektriği iletir. Pratikte $E_g \leq 3\text{eV}$ olan malzemeler yarıiletken, $E_g > 3\text{eV}$ olan malzemeler de yalıtkan olarak sayılır (Turton, 2005).



Şekil 2.10. Yalıtkan, iletken ve yarı iletkenler için iletim(valans) ve bağ bantları.

Yarı iletkenlerin iletkenliği 10^{-6} - 10^2 S/m arasında bir değere sahiptir. Bu iletkenlik düşük gibi görünse de yeterli elektrik akımı sağlayacak büyüklüktedir. Isı, ışık vb. gibi uyarımlarla elektronlar iletim bandına geirilebilirler. Bu uyarımların yoğunluğu yarıiletkenlerin iletkenliklerini etkiler (Norden ve Krutmeijer, 2000).

Poliasetilen gibi düz bir zincirden oluşmuş bir sistemde iletkenlik, yalıtkanlık ve yarıiletkenliği tarif edebilmek için, basit serbest elektron moleküler orbital teorisi bize gerekli minimum elementi sağlar. Aralarındaki uzaklık d olan N tane atom dizisini düşünelim. Zincirin toplam uzunluğu $d(N-1)$ olacaktır. Daha önce

makroskobik ölçek için N sayısının çok büyük olduğunu söylemiştik. Bu nedenle bu ifadeyi dN olarak yazabiliriz. Kuantum mekaniksel modele göre tek boyutlu bir kutudaki (içeride potansiyel sıfır ve dışarıda sonsuz) serbest parçacık için yazılan dalga fonksiyonları merdiven basamakları gibi dizilen E_n enerji öz değerlerine karşılık gelir.

$$E_n = n^2 h^2 / 8m(Nd)^2, n=1,2,3,\dots \quad (2.4)$$

Burada n baş kuantum sayısı, h Planck sabiti ve m elektron kütesidir.

Eğer bu enerji basamaklarının p orbitallerini, Pauli prensibine göre π elektronlarının doldurduğunu düşünürsek, en üst doldurulmuş moleküler orbital (HOMO)in enerjisi

$$E_{\text{HOMO}} = (N/2)^2 h^2 / 8m(Nd)^2, \quad (2.5)$$

ve en düşük işgal edilmemiş moleküler orbital(LUMO)in enerjisi ise

$$E_{\text{LUMO}} = [(N/2)+1]^2 h^2 / 8m(Nd)^2 \quad (2.6)$$

şeklinde yazılabilir. Buradan iki enerjinin farkı bize bant boşluğu enerjisi (ΔE veya E_g) hakkında bilgi verir.

$$\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} = (N+1)^2 h^2 / 8m(Nd)^2 \approx [h^2 / 8md^2] / N \quad (2.7)$$

$N \gg 1$ iken band genişliği $1/N$ ile orantılıdır ve çok büyük sistemler için ΔE neredeyse kaybolacaktır (Norden ve Krutmeijer, 2000).

Diğer modeller, örneğin π elektron sistemleri için Hückel modeli, ya da daha karmaşık sistemler için yarı-denel modeller, “ab initio” modelleri gibi, aşağı yukarı nicel olarak aynı dolmuş ve dolmamış enerji orbitallerinden söz etmektedir (Norden ve Krutmeijer, 2000).

Denklem 2.7'den, basit serbest elektron modeline göre eğer polimer zincirinin uzunluğu artarsa band boşluğunun azalacağını söylemiştik. Bu nedenle de yeterli uzunluktaki bir poliasetilen zincirinin iletken olabileceği sonucunu çıkartılabilir. Deneysel olarak band boşluğu, materyalin elektronik spektrumundaki ilk soğurma bandına karşılık gelen dalga boyu ile ilişkili olduğunu söylenir. Dalga boyu λ olan bir foton, E_{HOMO} seviyesindeki bir elektronu E_{LUMO} seviyesine uyardığında bant boşluğunu şu şekilde yazabiliriz: (Norden ve Krutmeijer, 2000).

$$\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO} = h\nu = hc/\lambda \quad (2.8)$$

Burada h Planck sabiti, ν fotonun frekansı ve λ fotonun dalga boyudur.

Polienler (çift bağ içeren polimerler) ile yapılan çalışmalarda, soğurulan fotonun dalga boyu polimer zincirinin artmasıyla arttığı (yani ΔE enerjisi düşüyor), fakat bu enerji aralığı düşüşünün Denklem 2.7'nin öngördüğü şekilde olmadığı ve zincir uzunluğu ve konjügasyon artsa da bant aralığında herhangi bir değişimin olmadığı bir üst limit ortaya çıkmıştır. Bu bulguya göre dolu bir valans bandına ve bir yasak bant aralığına sahip bir poliasetilenin iletken olamayacağı sonucuna varılır. Beklendiği gibi yarıiletken materyallerin iletkenliği, metallerin tam tersi şekilde, sıcaklık düştükçe, iletkenlik bandına uyarılma için gerekli enerji sağlanamayacağı için düşer (Norden ve Krutmeijer, 2000).

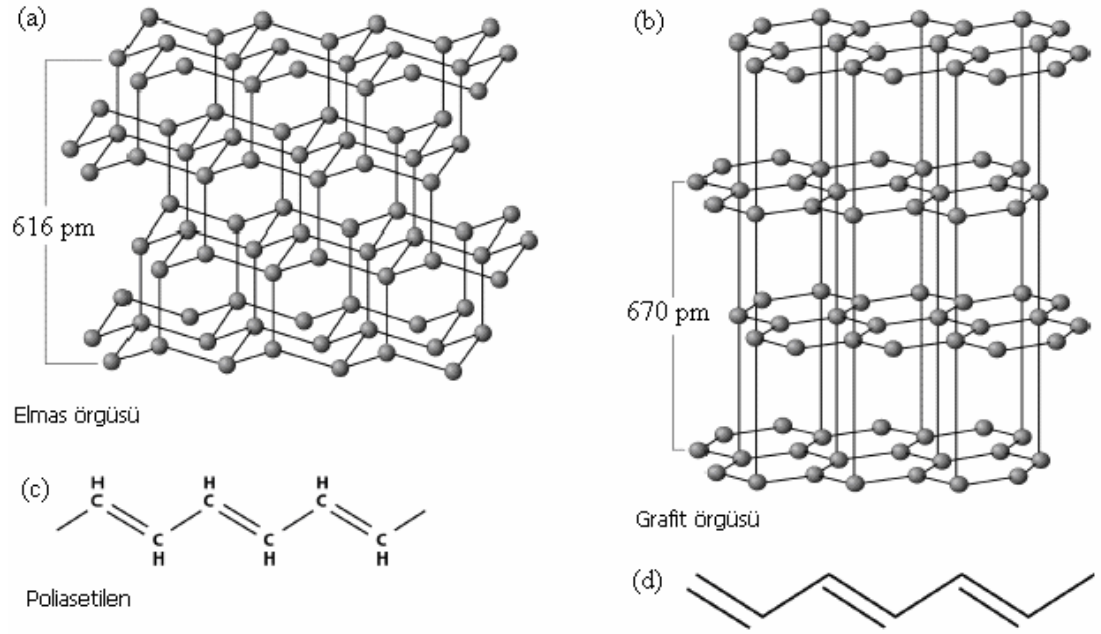
2.2.3. Bir Polimeri Ne İletken Yapıyor?

Konjügasyon, tek başına polimerin iletken olması için yeterli değildir. Akımın taşınabilmesi için, polimerin tıpkı yarıiletkenlerde olduğu gibi ekstra elektronlara veya deşiklere ihtiyaçları vardır. Bu da bir dopantın varlığı ile olabilir (Norden ve Krutmeijer, 2000).

Polimerlerin yük taşınmasını sağlamak için polimere uygulanan etkiye dopant denir. Polimeri herhangi bir dopanta maruz bırakırsak dop etmiş oluruz.

Birçok materyalde (örneğin kristaller, esnetilmiş polimerler ya da sıvı kristallerde), makroskobik özellikler (güç, optiksel ve elektriksel özellikler gibi) genellikle yönetime bağlıdır. Bunlara “anisotropik” malzemeler denir.

Şekil 2.11’de karbon atomları içeren üç farklı malzeme (elmas, grafit, poliasetilen) görülmektedir.



Şekil 2.11 a) elmas, b) grafit, c) ve d) poliasetilen.

Elmas, sadece σ bağlarını içerdiği için bir yalıtkandır. Aynı zamanda yüksek derecede simetrik yani izotropiktir. Grafit ve poliasetilen ise π bağları da içerdiklerinden dop edilerek iletken haline getirilebilirler. Grafit halkarındaki iletkenlik, bu halkalara dik olan düzlemden 10^6 kat daha büyüktür. Fakat halkadaki iletkenlik halka boyunca kısa devre yapabileceğinden grafit makroskobik olarak iyi bir iletken olmayabilir. Poliasetilen ise böyle halkalar içermediği için makroskobik düzeyde iletken olabilir. Ama onunda iletkenliği yönetime bağlıdır. Bu yüzden elektriksel iletkenlik için grafit ve poliasetilenin anizotropik olduğunu söyleyebiliriz.

Polimerler, üst üste binmiş sp^2 hibrit orbitalleri sonucu oluşan ve kimyasal olarak oldukça kararlı σ bağlarına sahiptirler. Her çift bağda bu güçlü bağa ek olarak daha zayıf bir bağ vardır. Bu bağa da π bağı denir.

Konjuge polimerler, iki nedenden dolayı iyi iletkenlerdir. Birincisi, her tekrarlayan yapı bir redox bölgesidir ve bu bölgede dopant sayesinde, elektronik yapıda yük taşıyıcıları oluşturulur. İkincisi ise oluşturulan bu yük taşıyıcılarının komşu birimden çekilmesi ile zincir boyunca bir yük taşıyıcısı delokalizasyonuna ve bu durum da yük taşıyıcısı transferine neden olur. Polimer zincirindeki herhangi bir düzensizlik, yük taşıyıcısı hareketini, yani elektriksel iletkenliği kısıtlar (Heeger, 2001).

2.2.4. Dop Etme

Bir maddenin iletken olabilmesi için yük taşıyıcılarına ihtiyaç vardır. Fakat polimere dışarıdan bir etki olmadığı sürece bu yük taşıyıcılarını sağlayamaz ve iletken hale geçirilemez.

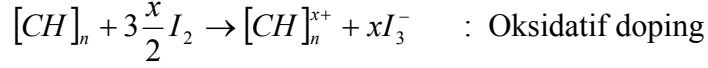
Organik polimerleri iletken yapmak için bir dopant kullanılması gerekir. Dopant polimere farklı yöntemlerle uygulanabilir. MacDiarmid (2001)'e göre dop etme yöntemleri ikiye ayrılabilir:

2.2.4.1. İndirgeme (Redox) Reaksiyonları

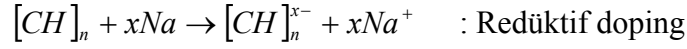
Redox, indirgeme-azaltma demektir. Redox doping ise bir malzemenin bir tür yük taşıyıcısını azaltma demektir. Böylece fazla olan yük taşıyıcısı yeniden yapılanmayı ve bu yapılanma oluşurken yük taşıyıcısı hareketine neden olur ki bu da iletkenliği sağlar.

Bütün iletken polimerler, kimyasal veya elektrokimyasal metodlarla n veya p türü redox doping veya dopant iyon içermeyen doping ile iletken hale geçirilebilirler.

P-Türü dop etme polimerin oksidasyonu ile olur. Oksidasyon bir molekül, atom ya da iyonun elektron kaybetmesidir. Bu dop yöntemi oksidasyon numaraları yüksek elementler içeren bileşikler (H_2O_2 , MnO_4^- , CrO_3 , $Cr_2O_7^{2-}$, OsO_4) ya da yüksek elektronegatifliğe sahip (özellikle 7A grubu) elementler (F, Cl, Br, I) kullanılır. Bu yöntem iletkenliğin 10^{-5} S/m ‘den 10^3 S/m’ye kadar artmasını sağlar.



N-Türü dop etme ise polimerin redüksiyonu sonu olur. Redüksiyon bir molekül, atom ya da iyonun elektron kazanmasıdır. Bu dop yönteminde metaller (Li, Na, Mg, Fe, Zn, Al), elektronlarını çok kolay verebildikleri için kullanılabilirler. Bir başka yöntem ise hibrit transfer araçlarını ($NaBH_4$, $LiAlH_4$) kullanmaktır. Aynı zamanda hidrojen gazı (H_2) içeren paladium (Pd), platin (Pt) ve nikel katalizörleriyle de n-doping yapılabilir. Bu yöntem iletkenliğin 10^3 S/m’ye kadar artmasını sağlar.

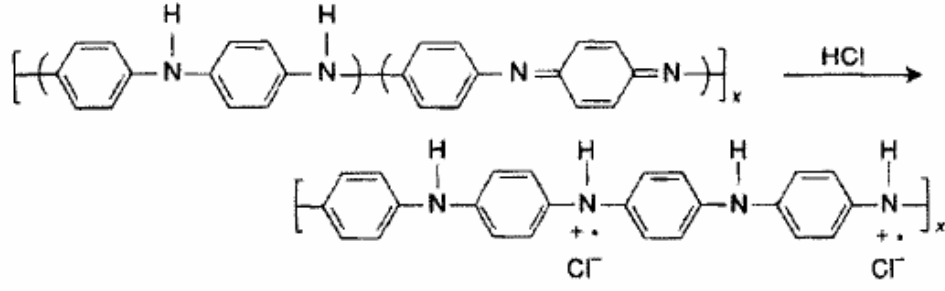


Dopant iyon içermeyen tepkimeler fotodoping ve yük enjekte etme tekniği diye ikiye ayrılır. Polimer yeteri kadar yüksek enerjili bir radyasyona maruz bırakılırsa π bağlarındaki elektronlar kopabiliyorlar. Eğer dışarıdan gelen bu etki kesilirse elektronlar hemen eski yerlerine geliyorlar ve iletkenlik kalıcı olmuyor.

Yük enjekte etme yöntemi ise konjuge polimer ve bir metal arasına ince bir tabaka halinde dielektrik sabiti çok yüksek olan bir yalıtkan konulur. Bu düzene MIS (Metal/Insulator/Semiconductor) denir. Eğer metalden bir akım geçirirsek polimerde de bir potansiyel değişimi olur ve yükler yeniden düzenlenirler.

2.2.4.2. İndirgeme olmayan (Non-Redox) Reaksiyonlar

Bu yöntemde polimer zincirindeki elektron sayısı değişmez. Dop etme süreci boyunca enerji seviyeleri yeniden düzenlenirler.



Şekil 2.12. Emeraldin'in bir protonik asit (HCl) ile dop edilmesi.

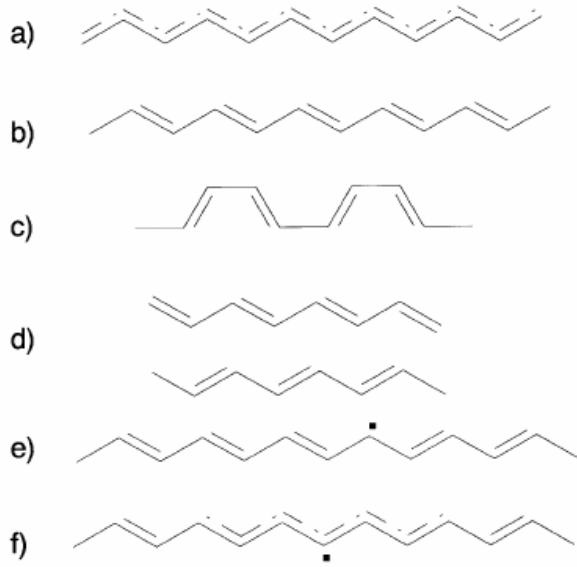
Şekil 2.12'de Emeraldin'in bir protonik asit (HCl) ile dop edilmesi görülmektedir. Sonuçta herhangi bir yük indirgenmesi olmamaktadır.

2.2.5. Dopantın Konjuge Polimerlerin İletkenliğindeki Rolü

Bir konjuge polimer dop edildiği zaman ona fazladan bir yük taşıyıcısı katmış ya da foto-dopingde olduğu gibi elektron-deşik çiftine neden olarak yük taşıyıcıları elde edilmiş olunur. Polimer zincirinde yük depolamak, yükün lokalize olması ile sonuçlanan yapısal bir relaksasyona neden olur (Heeger, 2001).

Doping sonucu elde edilen çiftlenmemiş elektronlara, soliton dalgalara benzer özellikler (süper pozisyona uğramadan ve enerjilerini kaybetmeden ilerleyebilmeleri) gösterdikleri için solitonlar denir ve solitonlar, iletkenlik bandı ile valans bandı arasında bir elektronik duruma yerleşirler (Groenewoud, 2000).

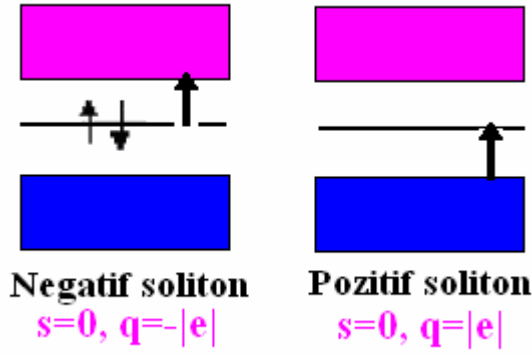
Solitonun kimyasal yapısı genellikle, Şekil 2.13 e)'de görüldüğü gibi, cis-poliasetilenden trans-poliasetilene (Şekil 2.13 c) geçiş (termal izomerizm) olarak çizilir. Polimer zincirinde sınırlandırılmış olan solitonun elektronik durum enerjisi (Şekil 2.14-c) bağ-anti bağ enerji seviyeleri arasındaki bölgededir (Heeger, 2001).



Şekil.2.13. Poliasetilen a) Dimerize olmayan durum b) Dimerize durum c) Cis-poliasetilen d) Dejenere A ve B durumundaki trans-poliasetilen (rezonans durumu) e) Trans-poliasetilende soliton f) Anti-soliton.

Şekil 2.13 a) ve b) durumları poliasetilenin dimerize olmamış ve dimerize durumlarını göstermektedir. c)'de cis-poliasetilen, d)'de trans poliasetilenin A ve B fazları (yani iki rezonans hali) görülmektedir. e) ve f) de sırasıyla, trans-poliasetilendeki soliton ve antisoliton yapısını göstermektedir (Heeger, 2001).

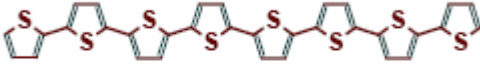

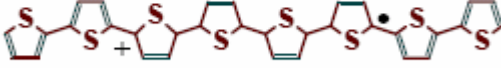
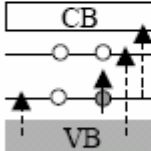
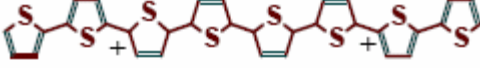
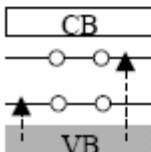
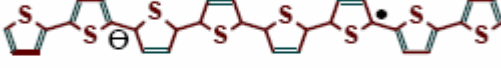
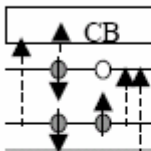
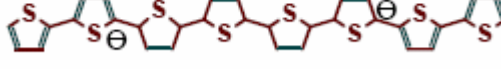
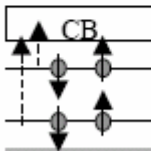
Eğer solitonun bağ-anti bağ enerji seviyeleri arasındaki elektronik durumu herhangi bir elektron tarafından doldurulmamış (elektron çifti tarafından doldurulmuş) ise bağdaki karbon atomu bir pozitif (ya da negatif) yük sağlayarak solitonun spinini nötrler. Yani soliton bu durumlarda pozitif ya da negatif yüklü olsa da spinsizdir. (Şekil 2.14'de bu negatif ve pozitif solitonların band diyagramındaki gösterimleri vardır.) Elektronik durumun tek elektron tarafından işgali, foto-dopingde olduğu gibi dışarıdan herhangi bir yük eklemeyen elektron-deşik çiftinin oluşturulduğu zamanlarda ortaya çıkar ve bu durum yükü etkilemez ama spin ortaya çıkar. Bu solitona da nötr soliton denir. Başka bir soliton kavramı da anti-solitondur. Bu kavram da Şekil 2.13 f)'de gösterildiği gibi, bu defa polimerin B fazından A fazına ani geçişi ile oluşan solitonu anlatmaktadır (Heeger, 2001).



Şekil 2.14. negatif soliton ve pozitif solitonun band diyagramıyla gösterimleri. Kalın ok olası geçişleri göstermektedir (Heeger, 2001).

Politiyofen, cis-poliasetilen gibi dejenere olmayan iki bağ alternatifinin olduğu durumlarda, birer kararlı nonlineer uyarılma ve yük depolanması durumları olan soliton-antisoliton çifti, polaron ve bipolaronlar oluşur. Bir polaron, bağ ve antibağ enerji bandları arasında, yüklü bir soliton ile nötr bir solitonun bağ bölgesi olarak düşünülebilir (Şekil 2.14-a). Nötral soliton yüksüz olduğu ve tek spin taşıdığı ve yüklü soliton da spinsiz ama yüklü olduğu için ikisinin yapacağı bağ spin ve yük bakımından fermiyonlara benzeyecektir: $q=+/-e$, $s=1/2$ Yani bir pozitif (ve ya negatif) polaron, tek bir elektronik yük ve bu yükü kuşatan lokal geometrideki bağ uzunluğu relaksasyonundan oluşan bir quasitanecik, yani bir radikal katyondur (ve ya anyondur) (Heeger, 2001).

Benzer olarak bir bipolaron ise, Şekil 2.15'te görüldüğü gibi, iki ara enerji seviyesindeki iki yüklü solitonun ya da nötral solitonları birbirini yok eden iki polaronun yaptığı bağıdır. Yükü $+/- e$ 'dir ve spini yoktur. Bu durumdan dolayı bipolaronlar bağ uzunluklarının geometrik relaksasyonunu arttıırırlar (Heeger, 2001).

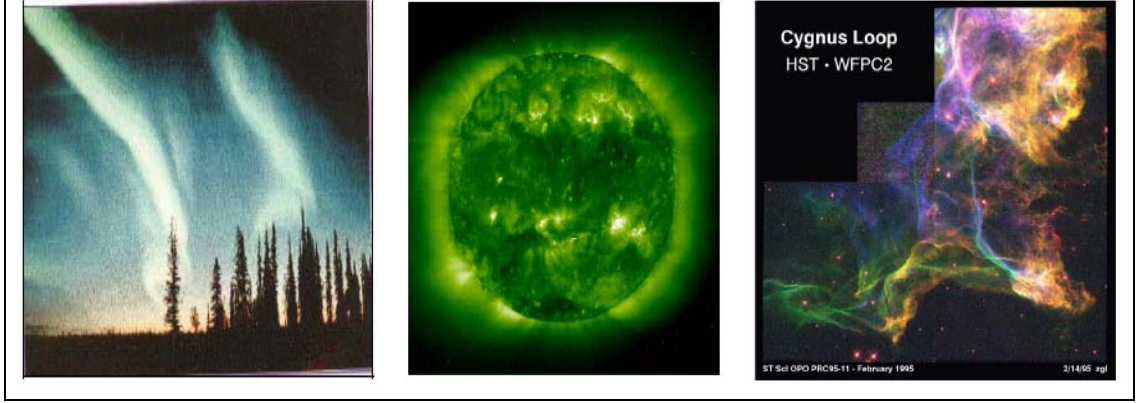
<u>Kimyasal Yapı</u>	<u>Elektronik Yapı</u>	<u>Yük ve Spin</u>
		0 ve 0 Nötral durum
		+e ve 1/2 Pozitif polaron
		+2e ve 0 Pozitif bipolaron
		-e ve 1/2 Negatif polaron
		-2e ve 0 Negatif bipolaron

Şekil 2.15. Polaron ve bipolaronun kimyasal ve elektronik yapısı, yük ve spinleri (Wang, 2006).

2.3 Maddenin Dördüncü Hali: Plazma

Plazma maddenin katı, sıvı ve gaz halinden sonra gelen dördüncü halidir. Atomlar, ısı ya da başka bir enerji ile elektronlarının bir kısmını ya da hepsini kaybederlerse (iyonlaşırlarsa) ve bu iyonlaşma oranı gazın elektriksel özelliğini etkileyecek kadar olursa, gaz plazma haline gelir. Plazmada birçok uyarılmış moleküler durum vardır. Uyarılmış elektronların tekrar temel seviyeye dönmesiyle oluşan elektromanyetik radyasyon karakteristik plazma parlaklığına neden olur.

Güneş ve yıldızlar, çok yüksek sıcaklıktan dolayı plazma halindedirler. Yeryüzünde ise kuzey-güney kutup ışıkları (Aurora), alev ve yıldırım da plazmadır ve doğal yollarla oluşmuşlardır (Şekil 2.16).



Şekil 2.16. Kuzey kutup ışıkları, güneş ve nebulalar da birer doğal plazmadır (Chen ve Chang, 2002).

Doğal yolla oluşan bu plazmaların yanında laboratuarda oluşturulan plazmalar da vardır; füzyon plazması ve gaz deşarjı tüpünde düşük basınçta oluşturulan plazma gibi.

Doğal yolla oluşan ve laboratuarda oluşturulan plazmaları sıcak plazma ve soğuk plazma diye ikiye ayırabiliriz (Dinklage ve diğ., 2005). Genellikle tamamen iyonlaşmış, parçacıklarının arasında ortalama serbest yol fazla olduğu için az çarpışma olan ve kinetik basıncı azımsanmayacak kadar fazla olan plazmalara sıcak plazmalar denir. Elektron sıcaklıkları ve ortalama serbest yolun büyüklüğünden dolayı lokal termal denge (LTE) de değildir. Yani parçacıklar arasında termal denge yoktur. Yıldızsal plazma ve laboratuarda üretilen füzyon plazması bu sıcak ve LTE da olmayan plazma grubuna girerler.

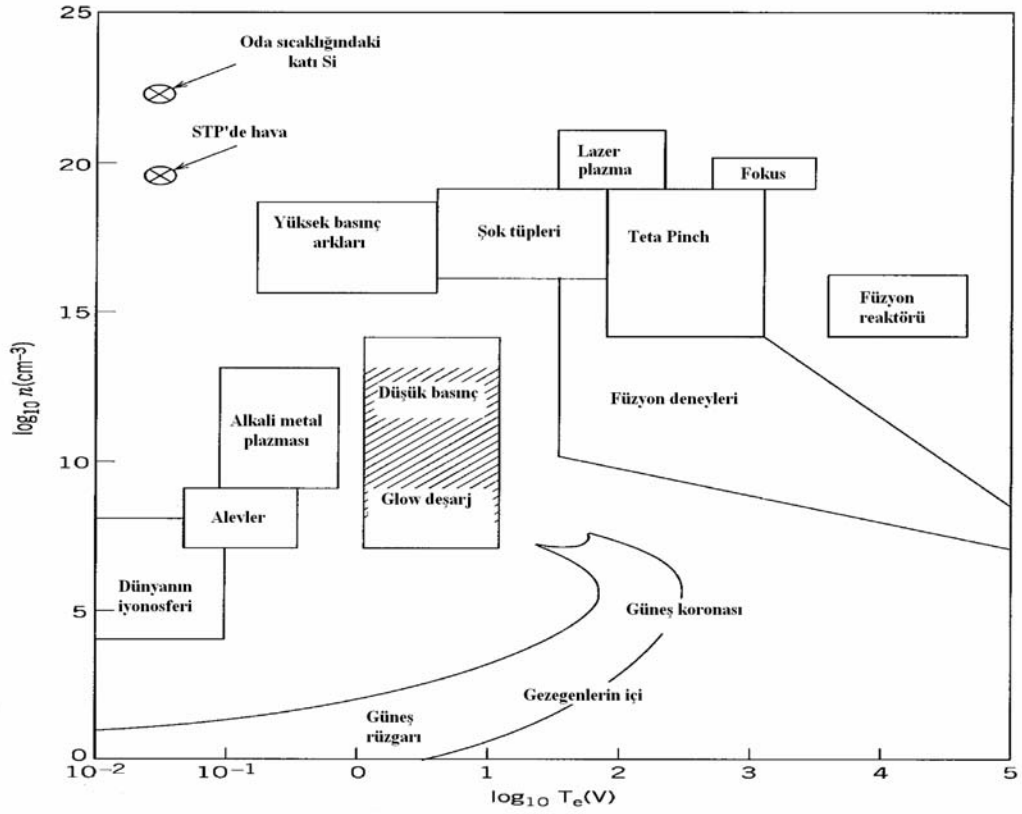
Soğuk plazma ise makroskobik ölçüde bakıldığında ortamın sıcaklığıyla aynı sıcaklığa sahip olduğu için bu adı alır. Gaz deşarjları soğuk plazmalardır. Termal ve termal olmayan (non-termal) olarak ikiye ayrılır. Termal plazmada basınç,

parçacıkların birbiriyle çarpışmasına ve aralarındaki etkileşim ile enerji aktarımına bağlı olarak yüksektir. Sonuç olarak plazma lokal termal dengededir ve birbirine yakın olan parçacıklar aynı yüksek enerjiye (yani yüksek sıcaklığa) sahiptirler ($T_e \approx T_i \approx T_{\text{gaz}}$).

Non-termal plazma, termal plazmadan daha düşük basınç altında oluşur. Parçacıklar arasındaki ortalama serbest yol, enerji transferleri (elektron çarpışmaları hariç) önemli olmayacak kadar büyüktür. Bu nedenden dolayı madde içinde bir lokal termal dengeden söz edemeyiz. Makroskobik düzeyde sisteme baktığımızda sistem bulunduğu ortamın sıcaklığındadır. Fakat parçacıkların bir kısmı (yani elektronlar), çok yüksek enerjiye sahip olabilirler ve sıcaklıkları $10^5 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\approx 10 \text{ eV}$)'nin üstüne çıkabilir. Bu yüksek enerjili elektronlar ve bunların hareketinden kaynaklanan yüksek enerjili radyasyon, yüzeydeki ya da daha çok yüzeye yakın alanlardaki kimyasal reaksiyonların oluşumu hatta buralardaki çok kararlı yapıların değişimi için yeterlidir. Aynı zamanda, makroskobik plazma sıcaklığının çevreyle uyumlu olmasından dolayı bu yüzeyde, yüksek sıcaklıktan kaynaklanan herhangi bir zarar görülmez.

Plazma elde etmek için gazdaki bütün atom ve molekülleri iyonlaştırmaya gerek yoktur. Plazmada iyonlaşma oranı çok çeşitli olabilir. Şekilde 2.17'de plazmanın elektron sıcaklıkları ve yük yoğunluklarına göre sınıflandırması gösterilmiştir.

Soğuk plazmalarda iyonlaşma oranı % 1-10 iken sıcak plazmalarda gazın bütün tanecikleri tamamen iyonlaşmış olabilir (Chen ve Chang, 2002).



Şekil 2.17. Plazmanın elektron sıcaklıkları ve yük yoğunluklarına göre sınıflandırılması (Lieberman, 2004) . 1eV= 11,600 K

2.3.1 Plazma Teknolojileri

Füzyon plazması sıcak plazmadır ve bu plazmada bulunan milyon santigrat mertebesinde serbest pozitif çekirdekler birbirleri ile kaynaşarak kendilerinden büyük yeni bir çekirdek meydana getirirler ve bu çekirdek tepkimesi *füzyon* olarak adlandırılır. Yıldızların enerji kaynağı bu tepkimedir. Bu plazma üzerine yapılan çalışmalar bu reaksiyon sonucu açığa çıkan enerjiyi kullanmaya yöneliktir.

Her ne kadar iyonosfer ve birçok astrofiziksel plazma da düşük enerjili (soğuk) plazma olarak sınıflandırılrsa da çoğu plazma deneyleri gaz deşarjı sonucu oluşan plazma ile yapılmaktadır (Plasma Science Committee APS, 1991).

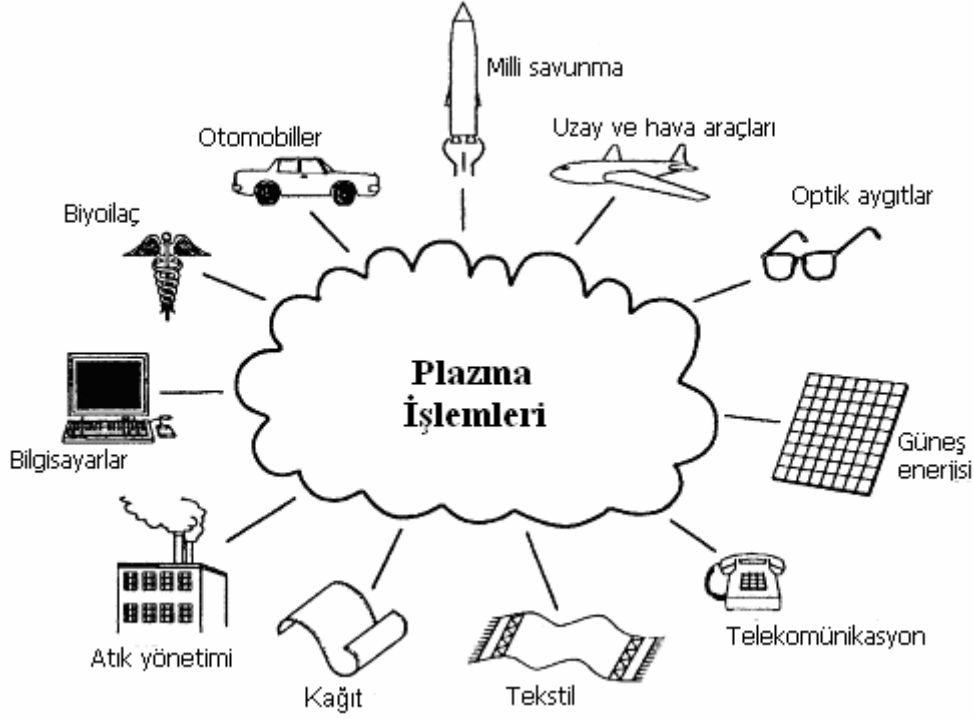
Son yıllarda gaz deşarjı plazmasının kullanım alanları hızlı bir şekilde artmıştır. Bogaerts ve diğerleri (2002)'ne göre bunun nedeni gaz deşarjı

plazmalarının “dengede olmama” özelliğinin aynı zamanda bir “kimyasal dengesizlik” de sağlayabilmesidir. (Yani plazmadaki parçacıkların çarpışmaları sonucu oluşan birçok yüklü parçacık bir kimyasal dengesizlik ortamını da oluşturur.) Çok fazla çeşitlilikte kimyasal dengede olmama durumu aşağıda listelenen plazmanın bazı dış parametrelerini değiştirerek elde edilebilir:

- Kullanılan kimyasal madde: Plazmayı oluşturan gaz plazma içinde oluşabilecek parçacıkları (elektron, iyon, parçacıklar, moleküller, radikaller) belirler.
- Uygulanan basınç: Basınç gaz deşarjlarında uygulanan basınç $0,1 \text{ Pa}$ ($9,87 \cdot 10^{-7} \text{ Atm}$)’dan $1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ (1 Atm)’a kadar değişir. Plazma parçacıkları da basıncın farklılaşmasını sağlayabilir. Yüksek basınçlarda ortalama serbest yolun azalmasıyla birlikte parçacıklar arası etkileşim daha fazla olacağı için plazma yerel (lokal) termal dengeye yaklaşmaya başlayacaktır.
- Elektromanyetik alan yapısı: Dışarıdan uygulanan elektromanyetik alanın yanında, bu uygulanan alandan dolayı plazma içindeki parçacıkların kazandıkları hareketleri de kendi elektromanyetik alan yapısını oluşturur.
- Deşarj konfigürasyonu: Deşarjda elektrot olup olmaması, deşarj hacmi vb. gibi özellikler plazmanın durumunu etkiler.
- Deşarjın oluşturan kaynak: Kullanılan kaynak daha sonra göreceğimiz gibi plazma koşullarını etkiler.

Gaz deşarjları lokal termal dengede olan (LTE) ve lokal termal dengede olmayan (non-LTE) deşarjlar olarak sınıflandırılabilirler. LTE deşarjları daha çok yüksek sıcaklık ile karakterize edilirler ve bu nedenle ısı işlem gerektiren, kesme, kaynak yapma, ICP (Inductively coupled plasma)’lerde olduğu gibi bir materyali buharlaştırma gibi kullanım alanlarında tercih edilirler. Non-LTE deşarjlar ise tam tersi olarak ısıya gerek olmayan madde işleme, film kaplama gibi işlemlerde kullanılırlar (Bogaerts ve diğ., 2002).

Şekil 2.18'den de görüldüğü gibi günümüzde plazma teknolojisi tekstilden otomobil sektörüne kadar birçok yerde kullanılmaktadır.



Şekil 2.18. Plazmanın kullanım alanları (Plasma Science Committee APS, 1991).

2.4 Plazma Polimerizasyonu (PP)

Plazma yolu ile ince film kaplama Bogaers ve diğerlerine (2002) göre iki teknikle yapılır. Birinci teknik sıçratma (sputtering) tekniğidir. Bu teknikte, plazmadaki iyonlar katı haldeki hedefi bombardıman ederek serbest radikaller oluştururlar ve bu plazma içine karışan serbest radikaller polimerleşerek ince film kaplama meydana getirirler (Fiziksel sıçratma). Sıçratma tekniği aynı zamanda, reaktif parçacıklar içeren plazmada bu parçacıkların katı hedefi bombardımanı yoluyla etkileşmesi ile de yapılabilir (Reaktif sıçratma).

İkincisi ise plazmayla oluşturulmuş buhar ile kaplama tekniğidir. Bu teknikte ise, plazma içinde, elektron etkisiyle iyonlaşma ve parçalanma ile oluşan kimyasal reaksiyonlar yoluyla çok farklı iyon ve serbest radikaller oluşmaktadır. Bu

parçacıklar gaz deşarjı ile etkileşmekte olan yüzeylere ulaşarak buralarda kimyasal reaksiyonlara ve ince film oluşumuna sebep olmaktadır.

Plazma polimerizasyonu, herhangi bir başka işlem gerektirmeden kaplanacak yüzeyde direkt olarak ince film oluşmasını sağlar (Inagaki, 1996).Düşük basınç ve düşük sıcaklık plazmasında glow deşarjı yoluyla organik gaz ya da buhar ile yapılır (Gaur ve Vergason, 2000).

Plazma polimerizasyonunda reaktöre verilen tüm güç ve konulan her şey, polimerleşmenin sağlanması için gerekli olan iki şey için kullanılır (Gaur ve Vergason, 2000):

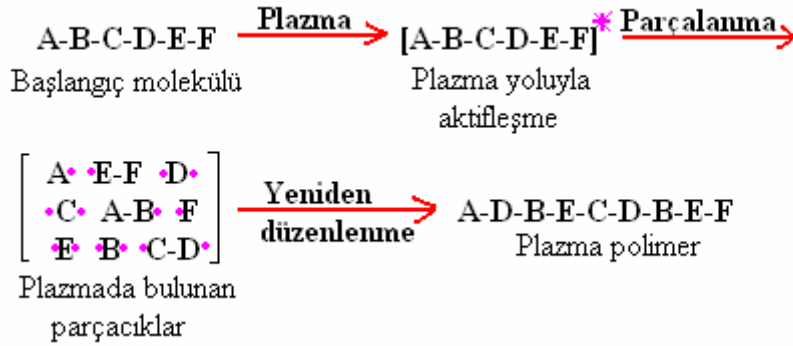
- 1) Plazmayı üretmek: Plazma, iyonizasyonun birincil sonucudur.
- 2) Monomerin parçalanmasını sağlamak: Polimerizasyonun temeli olan parçalanma ise ikincil sonuçtur.

İyonlaşmayı sağlayan plazma, çeşitli tekniklerle ve çeşitli akımlar kullanılarak üretilebilir. Plazma reaktörleri şekillerine (tubular, belljar vb.), kullanılan güç kaynaklarının cinsine (DC, RF vb.), oluşturulan gaz deşarjı çeşidine (magnetron, glow, arc) elektrotlarının şekline (planar, silindirik) göre sınıflandırılabilirler.

Düşük basınç altında gaz ile dolu bir reaktöre bir akım verildiğinde belli bir voltaj değerinden sonra akımda beklenmedik bir artış gözlenir. Bu elektrotlar arasındaki gazda breakdown meydana gelmesi demektir. Yüksek enerjiye ulaşan elektronlar gaz halindeki organik monomerler ile çarpışarak C^+ , CH_2^+ gibi pozitif iyonların, atomik parçaların, radikallerin, yeni bileşiklerin ve uyarılmış moleküllerin oluşmasına neden olurlar (Gaur ve Vergason, 2000).

Plazma polimerizasyonu süreci geleneksel polimerleşme mekanizmalarından daha farklıdır. Çünkü geleneksel polimerizasyon yöntemlerinde polimerizasyon moleküler bir oluşumdur (Bogaerts ve diğ., 2002) fakat plazma polimerizasyonu

atomik bir süreçtir (Inagaki, 1996; Bogaerts ve diğ., 2002). Şekil 2.19’da görüldüğü gibi, plazma polimerizasyonu sürecinde oluşan elementel reaksiyonlar (monomer moleküllerinin parçalanması, aktif bölgelerin, yani radikallerin oluşması ve aktifleşmiş parçacıkların tekrar birleşmesi reaksiyonları) “atomik süreç”i anlatmaktadır (Inagaki, 1996). Bu elementel süreç nedeniyle polimerizasyona uğrıtılacak monomerin fonksiyonel grup (örneğin çift bağ) içermesine gerek yoktur (Bogaerts ve diğ., 2002). Yani geleneksel olarak polimerleşmeye uğrıtılmayan doymuş monomer yapılarından plazma polimerizasyonu ile polimer elde edilebilmektedir (Inagaki, 1996).

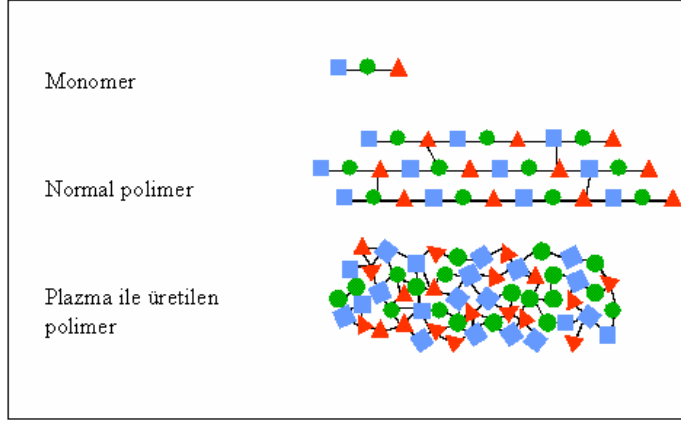


Şekil 2.19. Plazma polimerizasyonu sürecinin şematik gösterimi (Inagaki, 1996). (Pembe noktalı parçalar radikalleri temsil etmektedir.)

Plazma koşullarında gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar çok karmaşıktır ve doğal değildir. Glow deşarj ile yapılan polimerizasyon serbest radikal polimerleşmesi üzerinden yürüyor gibi görünmektedir ve iyonlaşma oranı küçüktür. Oluşan serbest radikaller, kararlı bir yapıya kavuşuncaya kadar polimer ağı durmadan değişen filmde tuzaklanmaktadırlar. Bu radikaller her ne kadar monomerin parçalanmasıyla oluşmuş olsalar da elde edilen filmde monomerde gözlemlenen yapı tamamen farklı olabilir, hatta bazı elementler filmde gözlemlenmeyebilir. Film ayrıca, oksijen ya da atmosferdeki su buharıyla etkileşmeyle de değişime uğrayabilir (Gaur ve Vergason, 2000):

Plazma polimerizasyonu ile birkaç Angstrom’dan birkaç bin Angstrom’a kadar kalınlıkta olan filmler elde edilmektedir ve kaplanan filmler geleneksel metotlar (kimyasal, elektrokimyasal vb.) ile oluşturulan polimerlerden genellikle çok daha

farklı olmaktadır. Birçok durumda, oluşan polimerler, Şekil 2.20’de görüldüğü gibi, çok dallı ve yüksek derecede çapraz bağlıdır ve geleneksel polimerler gibi tekrarlayan yapılardan oluşmazlar. (Bogaerts ve diğ., 2002).



Şekil 2.20. Plazma polimeri ve geleneksel polimerlerin bağlanma farkı.

Oluşan plazma polimerin özellikleri daha çok plazma parametreleri tarafından belirlenir (Bogaerts ve diğ., 2002).

BÖLÜM 3

DENEYİN YAPILIŞI

3.1 Kullanılan Reaktör: Çift Deşarjlı Darbeli Elektron Demet Üretici

3.1.1 Elektron Demeti Üretimi

Elektron demetleri malzeme işlemeye yarayacak birçok özelliklere sahiplerdir. Yüksek enerjili elektron demetleri yüksek kararlılıktadırlar ve kısa dalga boyuna sahip oldukları için alanların derinliklerine kadar ulaşabilirler. Birçok kimyasal reaksiyonu başlatabilme özelliklerinden dolayı ince film yapma işlemlerinde ya da bir yüzeyde istenilen şekilde yıkıma neden olmak için kullanılırlar. 1950'lerin başından bu yana elektron demeti teknolojisi işlenmesi zor alaşımların işlenmesinden, plastiklerin metal ile kaplanmasına kadar birçok işlemde kullanılmaktadır. Elektron demetleriyle saf materyal üretilebilmesi ve eşsiz özellikte ürünler alınabilmesi, elektron demeti teknolojisinin gelişmeye devam eden bir teknoloji olmasını sağlamak ve metallerin ve alaşımların saflaştırılması, vakum şartlarında ince film kaplamak, yüzey işleme, eritme, mikro-mekanik işleme ve mikro analiz gibi yeni kullanım alanları ortaya koymaktadır. Yüksek oranda odaklanmış elektron demetleri, hızlı oldukları ve uzay-zaman boyutunda yönlendirilebildiklerinden dolayı birçok kullanım alanı için (örneğin taramalı ve elektron tünelleme mikroskopları gibi) gerekmektedir. (Göktaş ve diğ., 2002).

Elektron demetleri "Field emission diode", "Thermionic diode" ve plazma tabanlı elektron demet üreteçleri ile elde edilirler. Plazma tabanlı elektron demetler üreteçlerinde ise, glow deşarj, pseudospark veya çift deşarjlı darbeli yüksek gerilim teknikleri kullanılır (Göktaş ve diğ., 2004).

Termoionik diyotlar ile elde edilen elektron demeti kalitesi uygun bir şekilde yüksek tutulabilir fakat akım yoğunluğu 20 A/cm^2 'nin altında kalmıştır. Alan salınım diyotlarıyla, termoionik diyotlara göre birkaç kat daha fazla akım elde edilmesine karşılık yüksek demet kalitesi elde edilememiştir. Plazma tabanlı glow deşarj demet

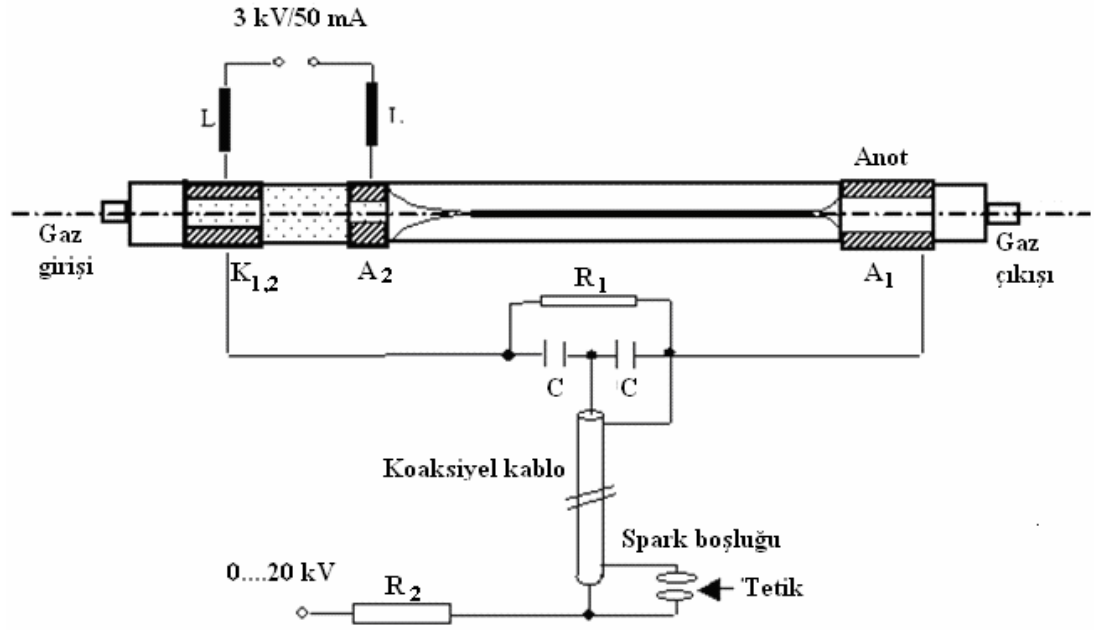
üreticinde silindirik hollow (oyuk) elektrotlarla, iyon bombardımanı sonucu katot yüzeyinden salınan elektronların katot fall boyunca hızlandırılmasıyla elektron demeti elde edilir (Göktaş ve diğ., 2002).

Schaefer ve Schoenbach (1989)'a göre silindirik hollow katot kullanılarak yüksek plazma yoğunluklarına erişilebilmektedir. Bu özellik ile silindirik simetri özellikleri birleştirilirse birçok uygulama için en uygun sistem tasarımı sağlanmaktadır. Bir hollow katot sisteminde, silindirik hollow katodun çapı (D) önemli bir parametreyse de anodun şekli, anot-katot mesafesi, katodun bir tarafının ya da iki tarafının açık olması, elektrotların çapı gibi parametreler de deşarj karakteristiğini etkileyen parametrelerdir.

3.1.2. Reaktörün Kısa Tanıtımı Ve Çalışma İlkesi

Bu çalışmada kullanılan reaktör “çift deşarjlı darbeli elektron demet üretici”dir. Reaktör, Şekil 3.1’de görüldüğü gibi üç silindirik oyuk (hollow) elektrottan (iç yarıçapları 2 cm ve uzunlukları 10 cm) ve bunlar arasındaki iki kuvars tüpten (iç yarıçapları 2 cm) oluşmaktadır. $K_{1,2}$ ile isimlendirilen elektrot ortak katottur. A_2 DC glow deşarj ve A_1 ise darbeli deşarj oluşturmak için kullanılan anotlardır. Katot ile A_2 arasındaki mesafe 5 cm ve A_1 ile A_2 arasındaki mesafe ise 15 cm’dir. $K_{1,2}$ ve A_2 arasında, 3 kV potansiyel farkı ile doğru akım (DC) glow deşarj oluşturulur. Glow deşarj sürerken, $K_{1,2}$ ve A_1 arasında, 20 kV potansiyel farkı uygulanarak R direnci üzerinden şarj edilen düşük indüktanslı C seramik kapasitörlerin SG kıvılcım boşluğu üzerinden hızla boşaltılmasıyla bir darbeli deşarj elde edilir. Bu iki deşarjın süper pozisyonu sonucu oluşan deşarja flamental deşarj denir ve bunun sonucu olarak A_2 ve A_1 arasında, elektron kaynağı DC glow deşarj olan yüksek enerjili bir elektron demeti elde edilir (Göktaş ve diğ., 2005).

Elektron demet üreticinde, hem DC hem de darbeli (pulsed) deşarj için hollow katot kullanıldığından elde edilen flamental deşarjın uzunluğu artmıştır. Bu da deşarjın kalıcılığının ve çalışma basıncı aralığının artmasına neden olmuştur (Göktaş ve diğ., 2003).



Şekil 3.1. Çift deşarjlı darbeleri elektron demet üretici.

Elektron demet üreticinde oluşturulan elektron demetinin temel parametreleri Tablo 3.1'deki gibidir (Göktaş ve diğ., 2005). Elektron demeti, küçük çapa, yüksek akım pikine, kısa darbe uzunluğuna sahip olması gibi özelliklerinden dolayı mikro-mekanik işleme, X ışını üretimi ve ince film kaplama gibi alanlarda kullanılabilir.

Tablo 3.1. Elektron demetinin temel parametreleri.

Maximum eletron enerjisi (keV), V_b	20
Mean electron energy (keV)	$0,5 - 0,7 \times V_b$
Puls süresi FWHM (nsec)	50 – 100
Ortalama ışın çapı (μm)	5 – 30
Akım piki (A)	1 – 10
Akım yoğunluğu (A/cm^2)	10^5
Tekrarlama oranı (Hz)	1 – 70
Işın enerjisi (mJ)	10 – 50

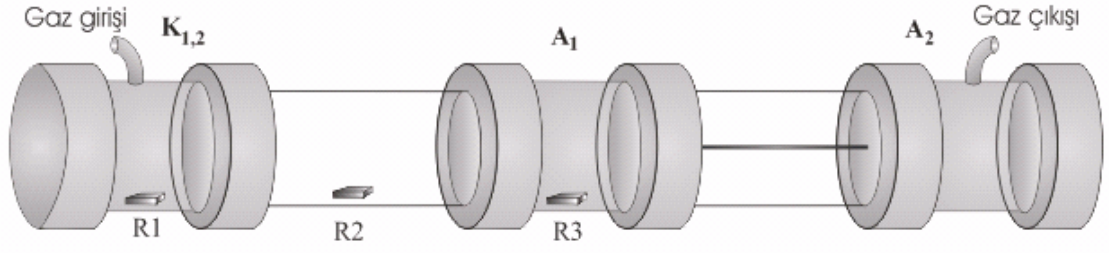
3.2 Deneyin Yapılışı ve Numunelerin Hazırlanması

Deney öncesinde kaplanacak cam malzemeler su ve etil alkol ile temizlendikten sonra oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Bu malzemeler reaktöre yerleştirilip sistem basıncı vakum pompası ile 0,2 mbar'a (başlangıç basıncı) basınca düşürülmüştür. Sistem Ar plazma ile temizlendikten sonra sadece tiyofen monomeri (Alfa Aesar, A Johnson Matthey Company) sisteme verilip (Taşıyıcı gaz kullanılmamıştır.) yaklaşık 1 mbar basınçta 20 dakika boyunca 2 kV DC voltaj ile 5 Hz frekanslı 19 kV darbeli voltaj aynı anda uygulanmıştır.

Deney sırasında sistem basıncı düşük olduğundan, oda sıcaklığında sıvı halde bulunan Tiyofen monomerini buharlaştırmak için bir çabaya ihtiyaç yoktur, fakat buharlaşmayı hızlandırarak daha yoğun monomer buharı elde etmek için deney boyunca monomer haznesi 80°C sabit sıcaklıkta tutulmuştur. Filmler, monomer tamamen reaktörden vakum yardımıyla çıkartıldıktan sonra sistemden alınmıştır.

Her deney sonunda monomer haznesi, sırasıyla, cam yıkama sıvısı (5 gr $K_2Cr_2O_7$ (Potasyum dikromat)'ın 100 ml H_2SO_4 (Sülfürik asit)'te çözülüp 350 °C'de ısıtılmasıyla hazırlanmış çözelti) ve etil alkolle ile yıkanıp oda sıcaklığında kurutulmuştur. Sadece kaplanacak malzemenin yüzeyi değil reaktörün bütün iç duvarları da kaplandığından üretilen filmlere buralardan kirlilik gelmemesi için elektrotlar ve kuvars cam düzenli olarak birkaç deney setinden sonra su ve alkol ile temizlenmiştir.

Basınç göstergesinin elektromanyetik alandan etkilenmemesi için Faraday kafesinden yararlanılmıştır. Reaktörün içine konulan düz cam malzemeler üzerinde oluşan kaplamalar ile reaktörün içinde $K_{1,2}$, A_1 elektrotları ve $K_{1,2}-A_1$ arasındaki kuvars camda oluşan ince filmlerin sıyrılarak alınması sonucu elde edilen toz numuneler, filmlerin karakterizasyonu için kullanılmıştır.



Şekil 3.2. Numunelerin reaktördeki pozisyonu

Daha önceki çalışmalarda elde edilen filmlerin reaktördeki konuma göre farklı özellikler gösterdiği görüldüğünden her deney setinde aynı malzeme üç farklı bölgeye (R1, R2 ve R3) koyularak kaplanmış (Şekil 3.2), böylece reaktörün farklı bölgelerinden elde edilen filmlerin farklılıkları araştırılmıştır.

Toz numuneler, reaktörün iç yüzeyinde elde edilen film kalınlığı çok az olduğu için birkaç deney setinden sonra toplanmıştır. Her deney setinde aynı deney parametreleri kullanılarak bu parametrelerin film özelliklerine etkilerinin ortadan kaldırılması amaçlanmıştır.

Numuneler doğrudan iyot buharına maruz bırakılarak dop edilmişlerdir. Elde edilen numunelerin, iyot ile dop edilmeden önce ve dop edilirken belli aralıklarda karakterizasyonları yapılarak dopantın film yapısına, dolayısıyla iletkenliğe etkisi ve bunun zamana göre değişimi araştırılmıştır.

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. Tecnai G2 Spirit BioTwin, High Res., 20-120 kV) mikroskopları; band boşluğu tayini için UV-vis spektrometresi (Analytikjena Specord S600); kalıcılık tayini için DSC, DTA ve TG teknikleri (Perkin Elmer); kristalite olup olmadığını anlamak için XRD spektrometresi (Miniflex goniometer, 30kV/15mA); yüzey direnci ölçümü için 4-sonda (4-probe) (4-Probe/Keithley-2400) tekniği kullanılmıştır.

BÖLÜM 4

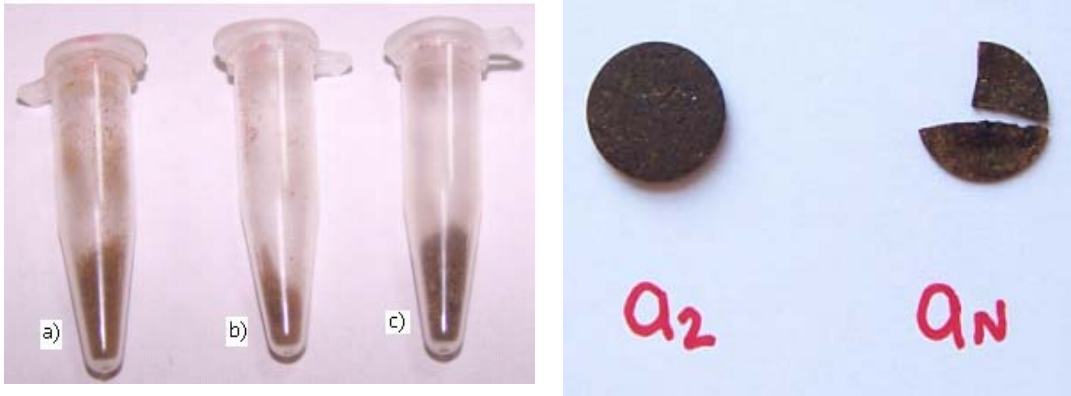
BULGULAR VE YORUMLARI

4.1 Giriş

Deney sonucunda reaktör içine konulan malzemelerin ve reaktörün iç duvarlarının film ile kaplandığı görülmüştür. Her bölgeden elde edilen filmler ve tozların farklı renkte olduğu görülmektedir. (Şekil 4.1 ve 4.2). Bunun sonucunda malzemeler üzerine film kaplandığını ve filmlerin her bölgede farklı özellikte olduğunu söyleyebiliriz.



Şekil 4.1. R3,R2 ve R1 bölgelerinden (soldan sağa) elde edilmiş 2 set film.



Şekil 4.2. R2 (a), R3 (b) ve A2 – A1 arasındaki kuvars camdan (c) kazınarak alınmış toz numuneler; R2 (a₂) ve R3 (a_N) bölgesinde elde edilmiş toz numunelerden yapılmış pelletler.

R1'den elde edilen filmin diğerlerinden daha düzgün ve R3'den elde edilen filmin ise daha tozlu olduğu görülmüştür. Tibbitt ve diğ.(1977)'nin polietilen ile yaptıkları bir çalışmada filmlerin, kaplanacak malzemeye daha iyi yapışması ya da tozlu bir yapı göstermesinin değişik plazma koşullarına bağlılığı monomer akış oranı, basınç ve rf güç değiştirilerek incelenmiştir (Inagaki, 1996). Bu parametrelerin değişimi ile farklı yapışkanlıkta ya da tozlu filmler elde edilerek, film özelliklerinin plazma koşullarına bağımlılığı gösterilmiştir. Bu nedenle, bu çalışmada deney parametreleri aynı olsa da, kullanılan reaktörün içinde her yerde plazma koşullarının farklı olduğu söylenebilir. Koşulların farklı olmasının nedeni ise iki farklı deşarjın tek bir reaktörde bir araya getirilmesi ve oyuk elektrot kullanılmasıdır.

4.2 Analiz Yöntemleri

Plazma polimerizasyonu sonucu elde edilen filmler birçok analiz yöntemiyle karakterize edilebilirler. Analiz yöntemleri, Beşergil (2003)'e göre kimyasal analizler, spektroskopik yöntemler, X-ışını difraksiyonu, mikroskopi, termal analizler ve fiziksel testler olarak sınıflandırılabilirler.

4.2.1 Spektroskopik yöntemler

Bu çalışmada moleküler yapı tayini için Frouier çevrimli kızıl ötesi spektroskopisi (FTIR), X-ışını foto-elektron spektroskopisi (XPS) ve morötesi-görünür bölge (Uv-vis.) ve X-ışını kırınımı (XRD) spektroskopisi kullanılmıştır.

4.2.1.1 FTIR (Fourier Transform Infrared, Kızılötesi) Spektroskopisi

İnfrared absorpsiyon spektroskopisine titreşim spektroskopisi de denir. Çünkü infrared ışınları molekülün titreşim hareketleri tarafından soğrulur. Bu nedenle, IR

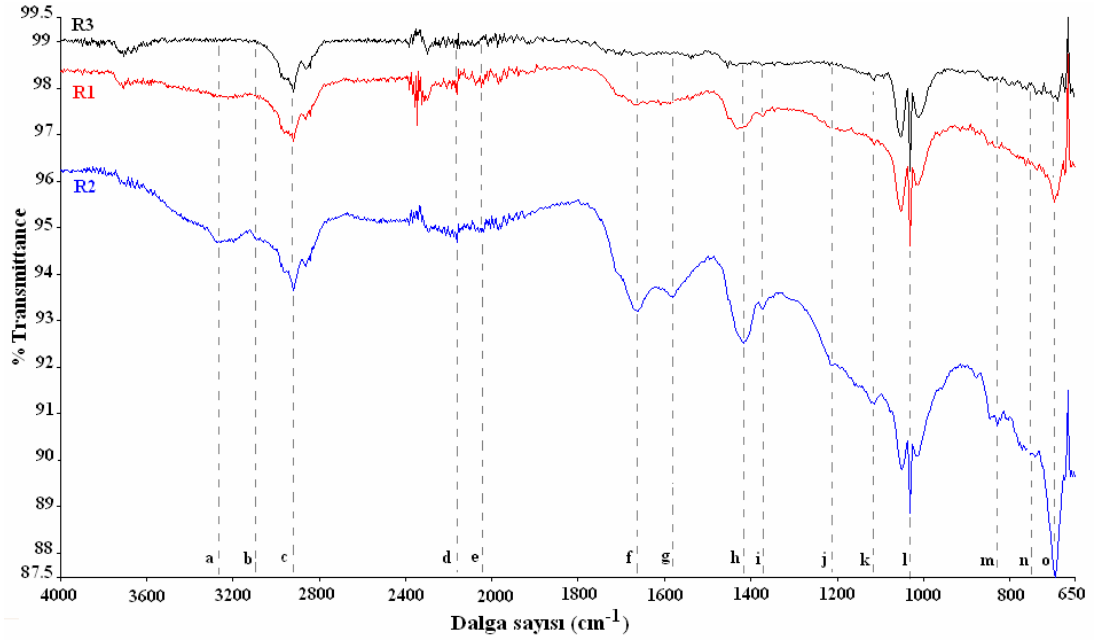
spektrumu piklerinden molekülün hangi bağları içerdiği öğrenilebilir. Her maddenin (optik izomerler hariç) kendine has bir infrared spektrumu vardır. Organik madde spektrumları özellikle dalga sayısı 2000–670 cm^{-1} olan bölge arasında daha ayrıntılıdır. Ayrıca bu spektrumdan, molekül içi (kapling, komşu bağın kuvvet sabiti etkisi ve elektronik etki) ve molekül dışı etkiler (çözücü etkileri) grup frekanslarını değiştirebildiklerinden, sadece hangi bağların olduğu değil, kimyasal yapı hakkında da bilgi edinilebilir Gündüz (2005).

Bir organik bileşik FTIR spektrumunu yorumlamak için spektrumu altı bölüme ayırabiliriz (Erik, 1998; Pavia ve diğ., 2001). Bu bölgelerde hangi piklerin hangi dalga sayısı aralığında gözlemlenebileceği Tablo 4.1’ de verilmiştir.

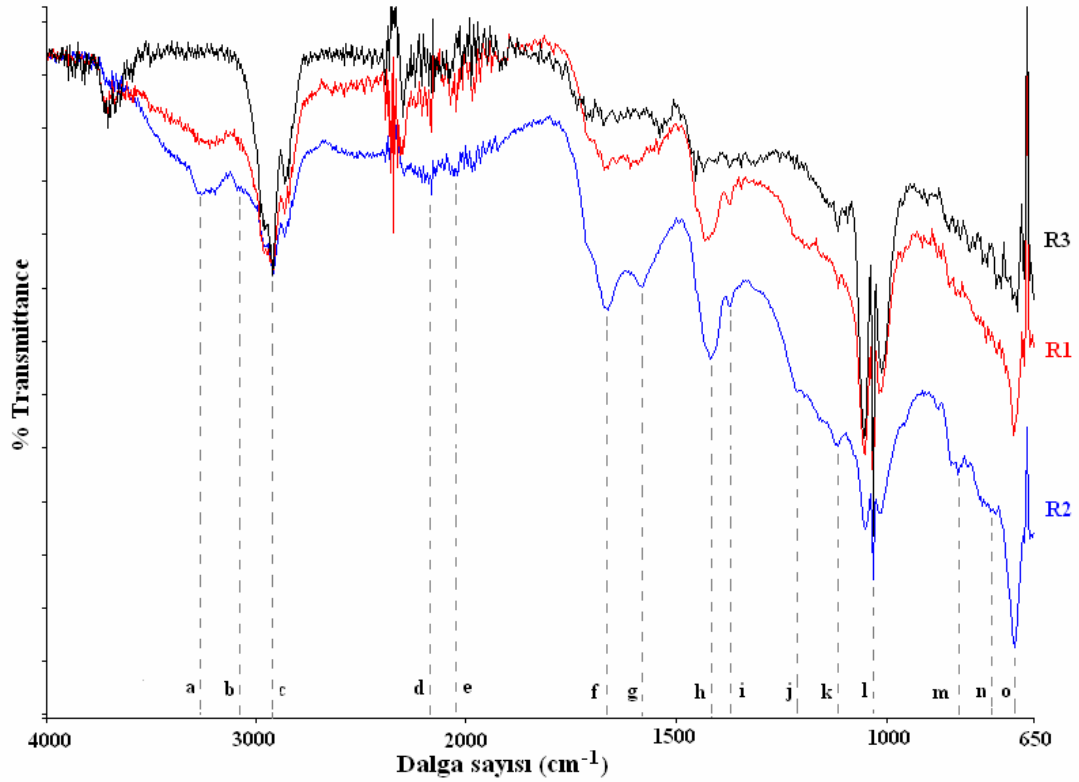
Tablo 4.1. Bir organik madde spektrumunda gözlemlenebilecek ana pik alanları.

1.alan	2.alan	3.alan	4.alan	5.alan	6.alan
4000-2500 cm^{-1}	2500-2000 cm^{-1}	2000-1800 cm^{-1}	1800-1650 cm^{-1}	1650-1550 cm^{-1}	1550-650 cm^{-1}
O-H	C≡C, C≡N	Neredeyse hiç	C=O	C=N	C-Cl
C-H	X=C=Y,	pik görünmez.		C=C	C-O
N-H	(X,Y: C,N,O,S)				C-N
					C-C

Üç ayrı bölgede (R1, R2 ve R3) aynı deney setinde düz cam üzerine sentezlenen filmlerin FTIR spektrumları Şekil 4.3’ de, bu piklerin farklarının daha iyi gözlemlenebilmesi için 2924 cm^{-1} pikine göre normalize edilmiş spektrumları Şekil 4.4’de ve spektrumdaki piklerin hangileri olduğu ve hangi kaynaklardan alındığı Tablo 4.2’de görülmektedir.



Şekil 4.4. Reaktörde üç ayrı bölgede (R1, R2 ve R3), düz cam üzerine sentezlenen filmlerin FTIR spektrumları.



Şekil 4.5. R1, R2 ve R3'ün 2924 cm⁻¹ pikine göre normalize edilmiş R1, R2 ve R3 FTIR spektrumu.

Tablo 4.2. Reaktörde, aynı deney setinde, üç ayrı bölgede (R1, R2 ve R3), düz cam üzerine sentezlenen filmlerin FTIR pikleri.

Band	Dalga sayısı (cm^{-1})	Yapı	Kaynaklar
a	3261	$\text{C}\equiv\text{C-H}$ (Terminal asetilenik yapı)	Groenewoud ve diğ.,2000; Groenewoud ve diğ.,2002; Groenewoud ve diğ.,2003; Wang ve diğ., 2004.
b	3091	$\text{C}=\text{C-H}$ (Aromatik yapı)	Erik, 1998; Groenewoud ve diğ.,2000; Pavia ve diğ. 2001; Gök ve diğ., 2007; Vassallo ve diğ., 2007.
c	2924	Alifatik CH_3 ve CH_2 için C-H gerilme titreşimi	Erik,1998; Lambert ve diğ., 1998; Groenewoud ve diğ.,2000; Pavia ve diğ. 2001; Groenewoud ve diğ.,2002; Kim ve diğ., 2004; Wang ve diğ., 2004; Gök ve diğ., 2007; Vassallo ve diğ., 2007.
d, e	2170 ve 2055	$\text{X}=\text{Y}=\text{Z}$: X, Y ve Z ile gösterilen elementler C, S, O veya N olabilir	Silverstein ve Visoly-Fisher, 2002.
f, g	1666 ve 1581	$\text{C}=\text{C}$ gerilme titreşimi	Erik, 1998; Groenewoud ve diğ.,2000; Pavia ve diğ. 2001; Groenewoud ve diğ.,2003; K,Karim ve diğ., 2007;.
h	1419	$\text{CH}_2\text{-S}$ (C-H eğilmesi)	Erik, 1998; Pavia ve diğ. 2001; Silverstein ve Visoly-Fisher, 2002; Groenewoud ve diğ.,2003; Kim ve diğ., 2003.
i	1373	CH_3 simetrik bozulma titreşimi	Erik, 1998; Lambert ve diğ., 1998; Pavia ve diğ. 2001.
j, k	1214 ve 1115	C-O veya S-O gerilme titreşimi	Silverstein ve Visoly-Fisher, 2002; Groenewoud ve diğ.,2003; Kim ve diğ., 2003.
l	1052, 1034 ve 1014	C-H, tiyofende düzlem içi bozulma titreşimi	Groenewoud ve diğ.,2000; Silverstein ve Visoly-Fisher, 2002.
m	830	C-H, tiyofende düzlem dışı eğilme titreşimi	Lambert ve diğ., 1998; Groenewoud ve diğ.,2000; Udum ve diğ., 2004; Wang ve diğ., 2004; Geetha ve Trivedi, 2005; Vassallo ve diğ., 2007.
n,o	759 ve 701	C-H, tiyofende düzlem dışı eğilme titreşimi	Lambert ve diğ., 1998; Groenewoud ve diğ.,2000; Wang ve diğ., 2004; Geetha ve Trivedi, 2005; Gök ve diğ., 2007; Karim ve diğ., 2007; Vassallo ve diğ., 2007.

Tiyofen monomerinin FTIR spektrumunda C-H gerilmesi $\approx 3100 \text{ cm}^{-1}$, halka iskeleti titreşimleri değişken şiddetli ve genellikle dublet olarak 1535-1515 ve 1455-1410 cm^{-1} civarında ve C-H düzlem dışı titreşimi 935-700 cm^{-1} civarında görülür (Pretsch, 2000). Dams ve diğ. (2006)'ne göre tiyofen monomerinin pikleri 3108 ve 3073 cm^{-1} C=C-H gerilmesi; 1590 ve 1408 cm^{-1} C=C gerilmesi; 1251, 1081 ve 1034 cm^{-1} C-H düzlem içi eğilmesi; 833 cm^{-1} C-S gerilmesi; 710 cm^{-1} C-H düzlem dışı eğilmesi şeklindedir.

Kimyasal olarak sentezlenmiş politiyofenin FTIR pikleri ise 3100–2800 cm^{-1} (Wang ve diğ., 2004) ve politiyofenin parmak izi bölgesi olan 1500-600 cm^{-1} bölgesinde görülür (Silverstein ve Visoly-Fisher, 2002; Wang ve diğ., 2004). Genel olarak kimyasal (Gök ve diğ. 2007; Karim ve diğ. 2007) ve elektrokimyasal (Udum ve diğ., 2004; Geetha ve Trivedi, 2005) polimerleştirme tekniklerinde, kullanılan çözücü, başlatıcı vb.'den gelmediği sürece, politiyofende parmak izi bölgesi ve C-H gerilme titreşimi bölgesinden daha farklı bir bölgede pik gözlenmemektedir.

Yukarıda bahsettiğimiz geleneksel yöntemlerde gözlemlenen piklerin yanı sıra plazma polimerlerde, polimerizasyon koşullarının farklılığına bağlı olarak oluşan farklı yapıların pikleri de gözlemlenmektedir. Ayrıca bu çalışmalarda elde edilen filmlerin, kullanılan reaktörlere ve deşarj parametrelerine bağlı olarak plazma durumları farklı olduğundan, kendi içlerinde de farklı olduğu bilinmektedir. Literatüre göre darbeli deşarj plazması, plazma oluşmadığı sırada reaktöre yeni monomer girişi nedeniyle parçalanma en aza indirgeneceğinden, sürekli dalga plazmasından daha çok monomer yapısına sahip filmler elde edilmesine neden olacaktır (Groenewould ve diğ., 2000).

Dahası, plazma polimerlerde gözlemlenen piklerin geleneksel polimere göre şiddetleri ve genişlikleri daha farklı ve yeni pik oluşumu olabilmektedir. Bunun nedeni, plazma polimerizasyonu süresince çok çeşitli parçacıkların (radikal, iyon vb.) plazma polimeri oluşturmak üzere açığa çıkarak yüksek derecede çapraz bağlı ve amorf bir yapıya neden olmalarıdır. Böylece her molekül yapı daha farklı moleküler yapılar tarafından sarıldığından plazma polimerlerin IR bantları, geleneksel

polimerlerdeki bant değerlerinden kaymış ve asimetrik olarak genişlemiş olur (Bhat ve Wavhal, 1998).

şekil 4. 4 ve 4.5'den, çift deşarjlı darbeleri elektron demet üretici ile düz cam üzerine sentezlenen filmlerin piklerinin, tiyofenin parmak izi bölgesi ve C-H gerilme titreşimleri bölgesinden daha farklı bölgelerde de görüldüğü gözlenmektedir. Bunun sonucunda, elde edilen filmlerin geleneksel politiyofenden daha farklı olduğu söylenebilir. Ayrıca, aynı deney setinde üç farklı bölgeden de elde edilen filmlerin birbirinden farklı olduğu görülmektedir. Bu bulgu kullanılan reaktörün her yerinde plazma durumunun farklılık gösterdiğini kanıtlamaktadır.

Tablo 4.2'e göre birinci pik alanında ($4000\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$), her üç bölgede de 2922 cm^{-1} civarında geniş ve şiddetli bir pik (c) gözlenmektedir. Bu pik alifatik CH_3 ve CH_2 için C-H gerilme titreşimini anlatmaktadır. Geleneksel yöntemlerle sentezlenmiş politiyofende bu pik, çözücü , başlatıcı vb.'den gelmediği sürece (Gök ve diğ., 2007) gözlenmemektedir ve alifatik yapıyı anlattığı için plazma içinde monomerin parçalandığını kanıtlamaktadır.

Bu alanda, plazmadan dolayı monomerin parçalandığını anlatan ikinci pik 3261 cm^{-1} 'deki terminal (sonda olan) asetilenik yapı $\equiv\text{C-H}$ 'da C-H (a) gerilme titreşimidir. Bu pik literatürde her iki tür plazma ile yapılan çalışmalarda da gözlenmektedir.

Ayrıca bu alanda tiyofen monomerinden (aromatik yapı) kaynaklanabilecek $\equiv\text{C-H}$ yapısında C-H gerilme titreşimi (b) gözlenmiştir. Bu aromatik yapı sadece geleneksel yöntemlerle sentezlenen politiyofende ve darbeleri plazma ile sentezlenen plazma polimerde görülmektedir. Bu pikin gözlenmesi, filmde monomer yapısının korunduğunu gösterir (Groenewould ve diğ., 2000).

Bu çalışmada birinci alandaki pikler C-H gerilme titreşimini anlattığı için R3'ün R2 ve R1'den daha az C-H yapısına sahip olduğu sonucuna varılabilir. Ayrıca R3'de bu bölge piklerinin diğer iki bölgeden daha dar olmasının nedeni, C-H bağının daha az atomik-moleküler yapı olan bir ortamda bulunduğu ve daha az oranda çapraz

bağlı olduğu söylenebilir. Bu sonuç R3 bölgesindeki spektrumun diğerlerine göre daha yalın olmasıyla kanıtlanmaktadır. UV-vis spektrumu sonuçlarından görüleceği üzere R3 bölgesinin zincir uzunluğu diğer bölgelere göre daha büyüktür.

2500–2000 cm^{-1} ikinci pik alanı bölgesi sadece plazma polimerizasyonu süresince monomer parçalanması sonucu görülen pikleri (d,e) içermektedir. Bu alandaki pikler literatürde rf plazma ile elde edilen politiyofenlerde gözlenmektedir. Ayrıca Groenewould ve diğ.(2002)'nin darbeli deşarj ile göreceli yüksek basınç (0.3mbar) altında yaptığı deneyler sonucunda bu bölgede hiç pik gözlenmezken göreceli düşük basınç (0.06 mbar) kullanıldığında çok düşük yoğunluklu pikler gözlenmiştir. Böylece parçalanmanın darbeli deşarj ile düşük basınç altında da olabileceği görülmektedir. Bunun nedenini Groenewould ve diğ.(2000) iki şekilde açıklamıştır. Birincisi elektronların herhangi bir parçacıkla çarpışmadan önce ortalama serbest yolun düşük basınçta daha büyük olması sonucu o parçacığı parçalayacak kadar yüksek enerjiyi elektrik alandan sağlayabilecek olmasıdır. İkincisi ise yüksek basınca göre daha az parçacık akış oranı olacağına parçacıkların daha çok plazma ortamına maruz kalması sonucu parçalanmanın daha çok olabilecek olmasıdır.

Yapılan çalışmada, Şekil 4.4 ve 4.5'den görüldüğü üzere, kullanılan basınç (1-2 mbar) Groenewould ve diğ.'nin kullandığı basınçlardan çok daha yüksek olmasına rağmen her üç filmde de bu pik alanında pikler (d,e) gözlenmektedir. Bu çalışmada bu alandaki piklerin varlığı parçalanmanın olduğunu kanıtlamaktadır. Bu da oyuk katot etkisinin reaktörde gözlemlendiğini bir kez daha kanıtlamaktadır.

Üçüncü pik aralığında beklendiği gibi herhangi bir pik gözlenmemektedir.

Dördüncü pik alanı Tablo 4.1'e göre C=O bölgesidir. C=O piki spektrumlarda en şiddetli pik olarak gözlenmektedir (Pavia ve diğ., 2001). Fakat bu bölgede gözlenen pik (f), Şekil 4.4 ve 4.5'den görüldüğü gibi C=O piki olabilecek kadar şiddetli bir pik olmaktan uzaktır. Aynı zamanda bu bölgede C=C (trans izomer) gerilme titreşimi (Lambert ve diğ., 1998) de gözlemlendiğinden bu pikin C=C piki

olduğu söylenmiştir. Literatürde sürekli dalga plazması kullanılan çalışmalarda bu pikin S-C=O olduğu söylenmektedir (Silverstein ve Visoly-Fisher, 2002; Kim ve diğ., 2003; Park ve diğ., 2007). Bu çalışmalarda verilen spektrumlardan bu bölgedeki piklerin C=O piki olabilecek kadar keskin olduğu görülmektedir. Yapılan çalışmada R2'deki pikin C=O piki olabileceği düşünülse de aynı dalga sayısı değerindeki R1 ve R3 pikleri yeteri kadar keskin değillerdir.

Beşinci pik alanında 1581 cm^{-1} 'de (g) C=C piki gözlenmektedir. Bu pikin daha önceki C=C pikinden farkı, karakteristik tiyofen halkası piki olmasıdır (Groenewould ve diğ., 2000; Silverstein ve Visoly-Fisher, 2002; Kim ve diğ., 2003).

Şekil 4.4 ve 4.5'den R2'nin C=C bağının diğer filmlere göre daha fazla olduğu görülmektedir. Morita ve diğ.(1980)'ne göre C=C yapısı plazma polimerlerde çoğu zaman gözlenen ağ yapısından kaynaklanıyor olabilir (Kim ve diğ., 2004). Bhat ve Wahval (1998)'ın yukarıda verdiğimiz yorumunu bu piklere uygularsak, R2'de (f) ve (g) piklerinin geniş olması bu yapıyı çevreleyen moleküler yapının daha fazla olmasını gerektirdiğinden R2'nin diğer iki bölgeye göre daha fazla ağ yapıda olduğunu söyleyebiliriz.

Altıncı pik alanı tiyofenin parmak izi bölgesidir. 1419 cm^{-1} (h) ve 1373 cm^{-1} (i) pikleri metil gruplarında eğilme titreşimleridir (Lambert ve diğ., 1998; Pavia ve diğ., 2001). (h) piki $-\text{CH}_2$ ve (i) $-\text{CH}_3$ gruplarını anlatmaktadır. Darbeli deşarj kullanan Groenewould ve diğ. (2003)'ne göre bu eğilme titreşimleri 1220 cm^{-1} ve 1420 cm^{-1} de gözlenmektedir. R3 bölgesine doğru metil gruplarındaki azalma R3 bölgesinde gaz fazı polimerizasyonundan dolayı daha politiyofen benzeri yapının olduğunu gösterir ki bu XPS sonuçlarında da gözlemlendi.

Bu bölgedeki (j) ve (k) pikleri literatürdeki bazı sürekli dalga plazması çalışmalarına göre S-O ve/veya C-O piklerini göstermektedir (Silverstein ve Visoly-Fisher, 2002; Kim ve diğ., 2003). Şekil 4.4. ve 4.5'den görüldüğü gibi her üç bölge de de bu pik gözlenmektedir. Film oluşturmak için monomerden başka bir madde kullanılmadığı halde filmlerin oksijen içermelerinin nedeni plazma polimerizasyonu

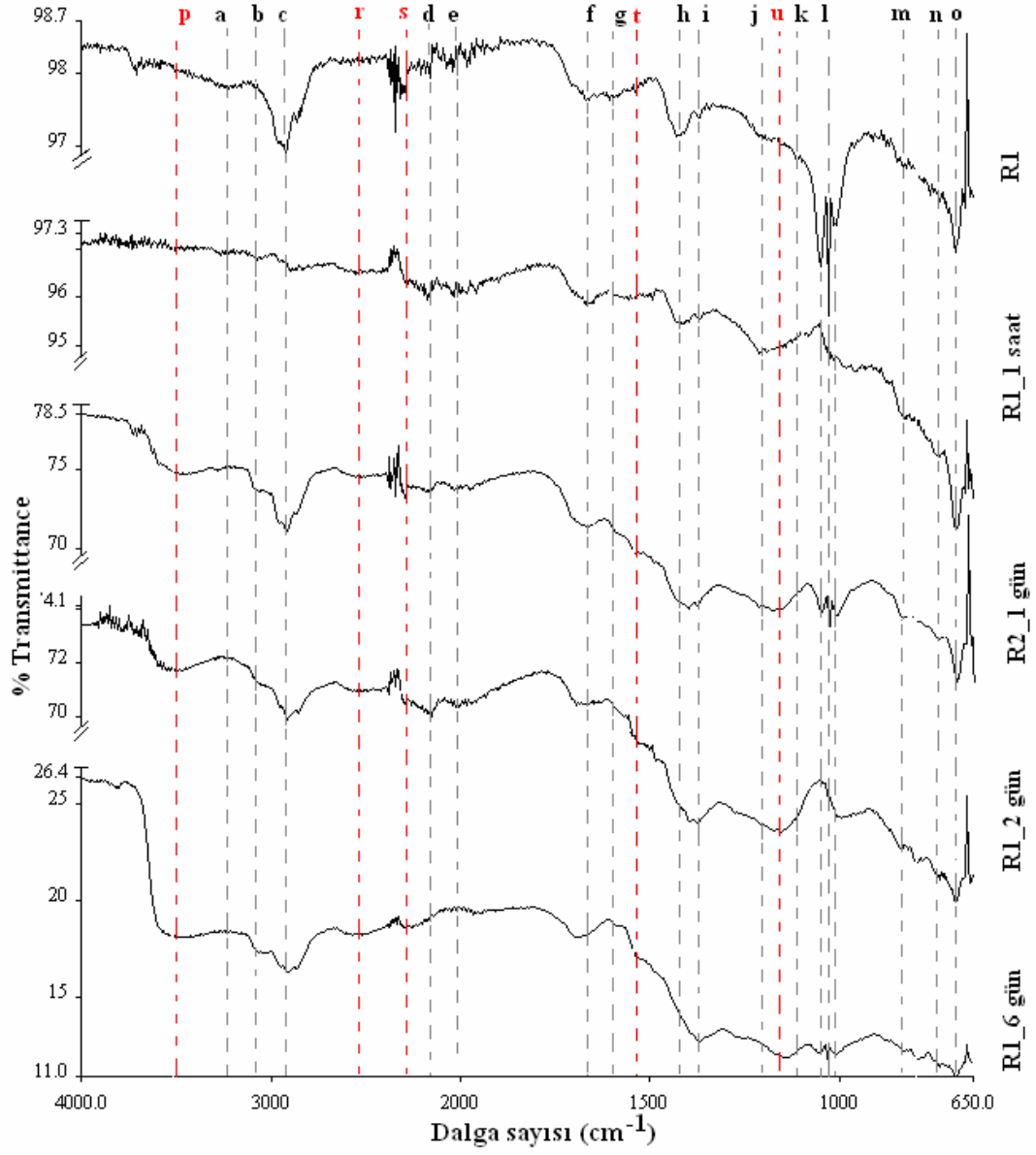
sürecince filmlerde tuzaklanan uzun ömürlü radikallerin filmlerin reaktörden çıkartıldıktan sonra havadaki oksijenle etkileşmesi olabilir (Biederman, 2004).

Altıncı bölgede $1000-1300\text{ cm}^{-1}$ pik alanı aromatik halka yapısındaki heteroatomlu bileşikler için C-H düzlem içi bozulma titreşimini anlatmaktadır (Lambert ve diğ., 1998). Bu nedenle 1054 , 1034 ve 1014 cm^{-1} 'de gözlemlenen pikler (l) tiyofende C-H düzlem içi bozulma titreşimi olarak adlandırılmışlardır.

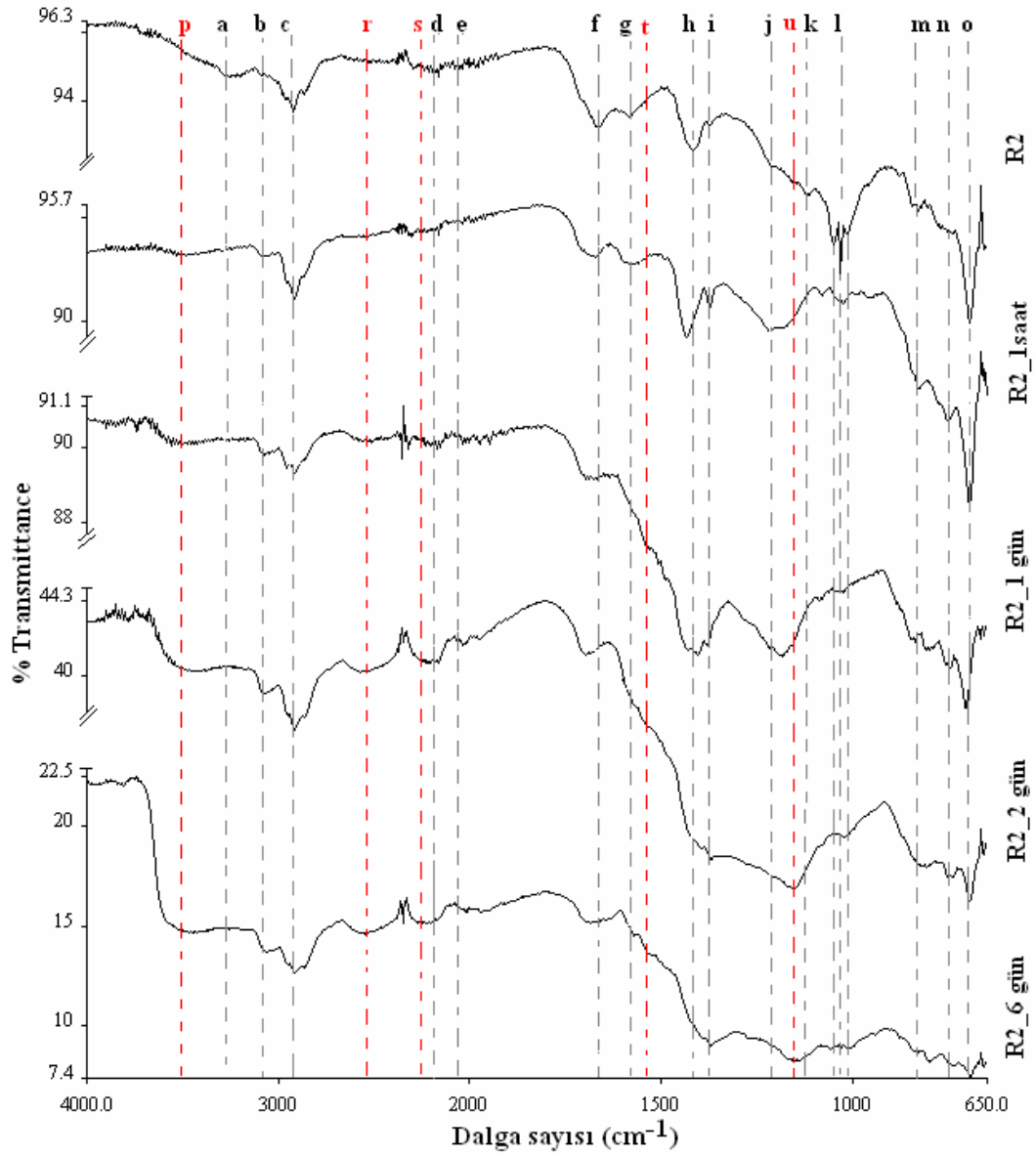
Gene bu bölgede 1000 cm^{-1} ve daha düşük dalga sayısı aralığında =C-H eğilme titreşimleri (m,n,o) bulunmaktadır (Lambert ve diğ., 1998).

Bhat ve Wahval (1998, 2000)'e göre (h), (l) ve (o) pikleri karakteristik poli-2,5-tiyofen, (m) ve (n) pikleri ise karakteristik poli-2,4-tiyofen pikleridir. Bu nedenle elde edilen filmlerin poli-2,5-tiyofen ve poli-2,4-tiyofenin karışımından oluştuğunu söyleyebiliriz. Ayrıca R2 bölgesindeki filmde bu bölgedeki çeşitli piklerden dolayı, diğer bölgelere göre halkaya daha çeşitli sübstiye gruplar eklendiğini, R3'ün ise daha az sübstiye gruba sahip olduğunu söyleyebiliriz. Bunun nedeni R2'nin diğer bölgelere göre daha fazla çapraz ve dallı bir yapı göstermesi olabilir.

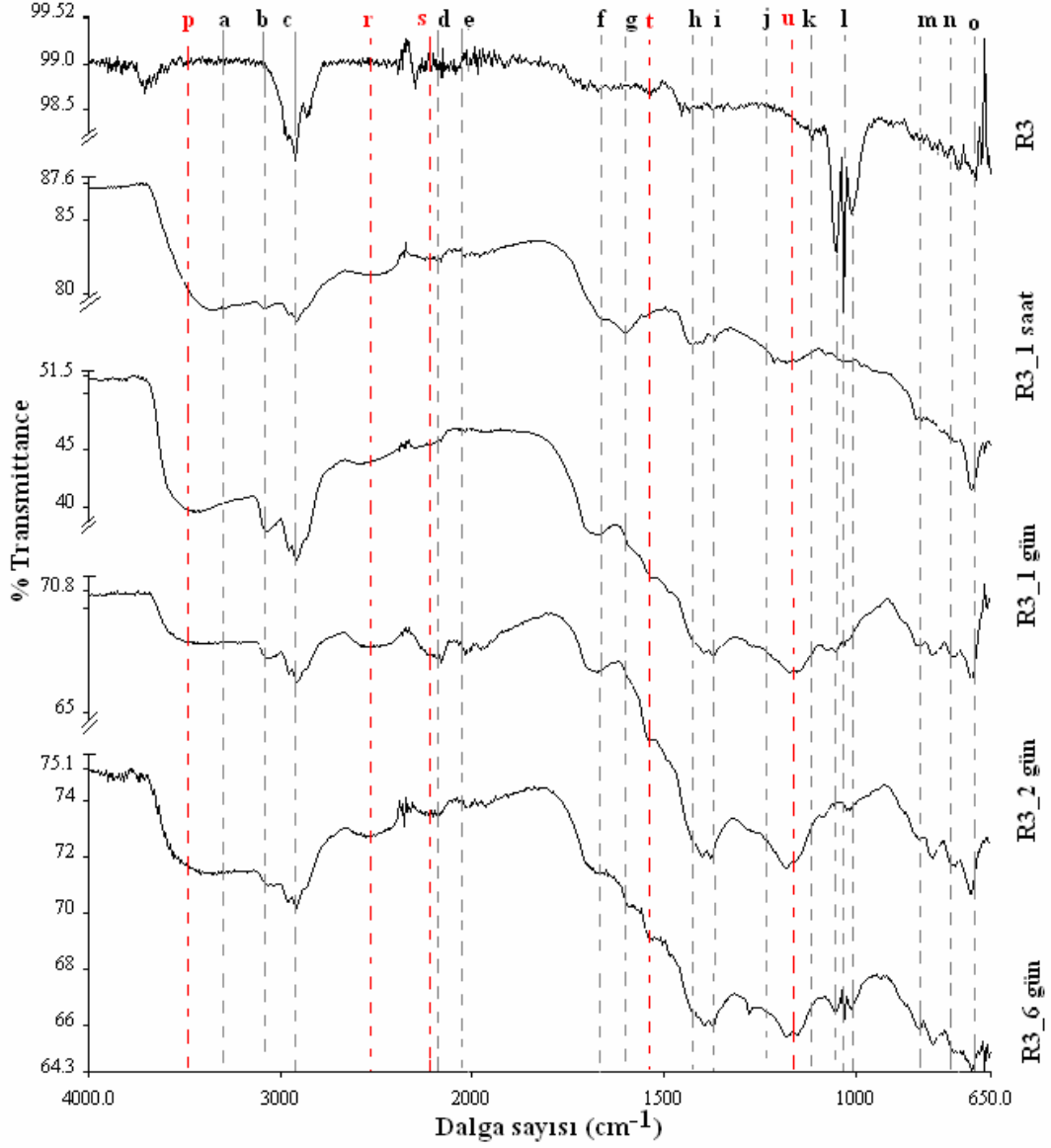
Şekil 4.6, 4.7 ve 4.8'de R1, R2 ve R3'ün iyot ile dop edilirken alınan FTIR spektrumları görülmektedir.



Şekil 4.6. R1 için dop edilmeden önce, 1 saat, 1gün, 2 gün ve 6 gün dop edildikten sonra FTIR spektrumları.



Şekil 4.7. R2 için dop edilmeden önce, 1 saat, 1 gün, 2 gün ve 6 gün dop edildikten sonra FTIR spektrumları.



Şekil 4.8. R3 için dop edilmeden önce, 1 saat, 1gün, 2 gün ve 6 gün dop edildikten sonra FTIR spektrumları.

Şekil 4.6, 4.7 ve 4.8'den görüldüğü gibi her üç bölgede de zamanla pikler genişlemektedir. Bunun nedeni iyot ile dop sonucu ortamda yeni kimyasal yapıların oluşması olabilir.

Birinci pik alanında 3490 cm^{-1} civarında geniş bir pik (p) oluştuğu gözlenmiştir. Bu pik plazma polimerlerde genellikle hava ile teması sonucu görülen OH gerilme titreşimi pikidir (Groenewould ve diğ., 2002; Wang ve diğ., 2004; Park ve diğ., 2007).

Bu pik alanında yeni oluşan ikinci pik 2500 cm^{-1} civarındaki (r) piki H bağı yapmış OH grubu gerilme titreşimidir (Lambert ve diğ., 1998). Hava ile temas sonucu (r) piki (p) piki gibi zamanla artmaktadır.

Ayrıca birinci bölgedeki piklerin birbirine karıştığı da gözlenmiştir. Bunun nedeni Wang ve diğ.(2004)'e göre bipolaron soğurmasının varlığıdır.

İkinci pik alanında 2240 cm^{-1} civarında bir tane yeni pik (s) oluşumu görülmüştür. Bunun nedeni ikili bağ bölgesindeki ortama katılan yeni yapılar olabilir.

Dördüncü pik alanında (f) pikinin yoğunluğunun azaldığı ve yüksek dalga sayısı aralığına kaydığı gözlenmiştir. Bunun nedeni İyot ile dop sonucu İyot atomlarının burada bulunan C=C yapısının çift bağlarına atak yaparak pi bağlarını kırması olabilir. Ayrıca pikin kaymasının nedeni ise yapıya halojen eklenmesidir (Lambert ve diğ., 1998).

Beşinci pik alanındaki C=C piki (g)'nin de (f) piki gibi zamanla azaldığı görülmüştür.

Dop etme zamanına bağlı olarak birinci alanla birlikte en fazla değişimin olduğu pik alanı, Şekil 4.6, 4.7 ve 4.8'den görüldüğü gibi, Tiyofenin parmak izi bölgesi olan altıncı pik alanıdır.

Havadaki su buharı ve oksijenle etkileşim sonucu (j) ve (k) piklerinde zamanla artış gözlenmektedir. Aynı zamanda bu iki pikin arasında yeni bir pikin (u) 1145 cm^{-1} 'da arttığı görülmektedir. Bu pik CH_2I yapısındaki C-H eğilme titreşimini anlatmaktadır (Lambert ve diğ., 1998). Böylece İyodun dop süresince polimerle kimyasal bağ yaptığını söyleyebiliriz. Bu bağdan dolayı (m), (n) ve (o) pikleri azalarak, (h) ve (i) pikleri de artarak C-C bağının arttığını göstermektedir. Bu da bu piklerin anlattığı =C-H yapısındaki çift bağa iyodun atak yaptığı tekrar gözlenmiştir.

Altıncı pik bölgesinde (l) pikinin de zamanla azaldığı görülmektedir.

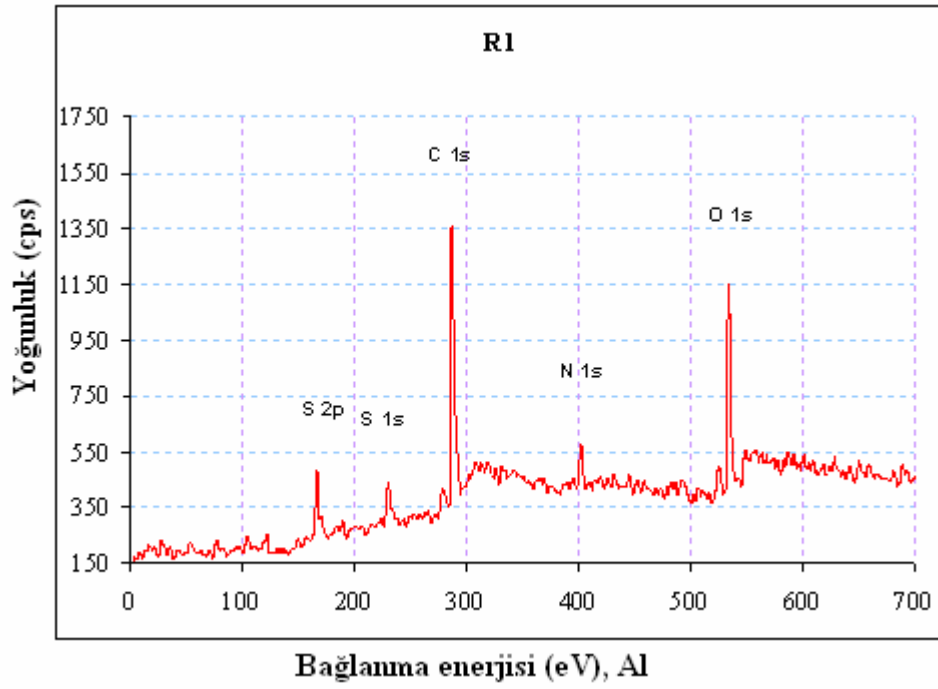
Groenewould ve diğ. (2000)'nin darbeleri deşarj plazması ile yaptığı bir çalışmada plazma polimerizasyon koşullarının (basınç, güç) filmlerin kimyasal yapısına farklılığa neden olduğunu ve bu farklı yapıları İyodun nasıl etki ettiğini (2002) araştırmıştır. 2002 yılında yapılan ikinci çalışmada İyot ile dop sonrası terminal asetilenik yapıda hızlı bir azalma olduğu görülmüştür. Dahası bu grup spektrumunda $-CH_2I$ veya $-CI=H_2$ gruplarını anlatan 1425 cm^{-1} pikinde hızlı bir artış olduğu ve tek sübstitiyeli tiyofende $C=C$ bağına anlatan 1540 cm^{-1} piki ise yeni oluştuğunu rapor etmişlerdir. Fakat, Wang ve diğ. (2004), sürekli dalga plazması ile yaptıkları bir çalışmada elde ettikleri politiyofen filmleri iyotla dop etmeleri sonucu bu iki pikin (1425 ve 1540 cm^{-1}) görünmediğini söylemişlerdir. Bu çalışmada ise 1542 cm^{-1} civarında zayıf bir pik (t) gözlenirse de 1425 cm^{-1} civarında herhangi bir pik görülmemektedir. Bu nedenle literatürdeki çalışmalarda kullanılan sürekli dalga plazması ve darbeleri deşarj ile elde edilen filmlerin kimyasal yapılarının birbirinden farklı olduğunu, bunlara ek olarak bu çalışmada kullanılan çift deşarjlı darbeleri plazma reaktörüyle elde edilen filmlerin de bu iki teknikle elde edilen filmlerden farklı olduğunu söyleyebiliriz. Bundan dolayı Şekil 4.6, 4.7 ve 4.8'e göre iyodun elde edilen filmlere etkisi de farklı olmuştur.

4.2.1.2 X Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS = ESCA)

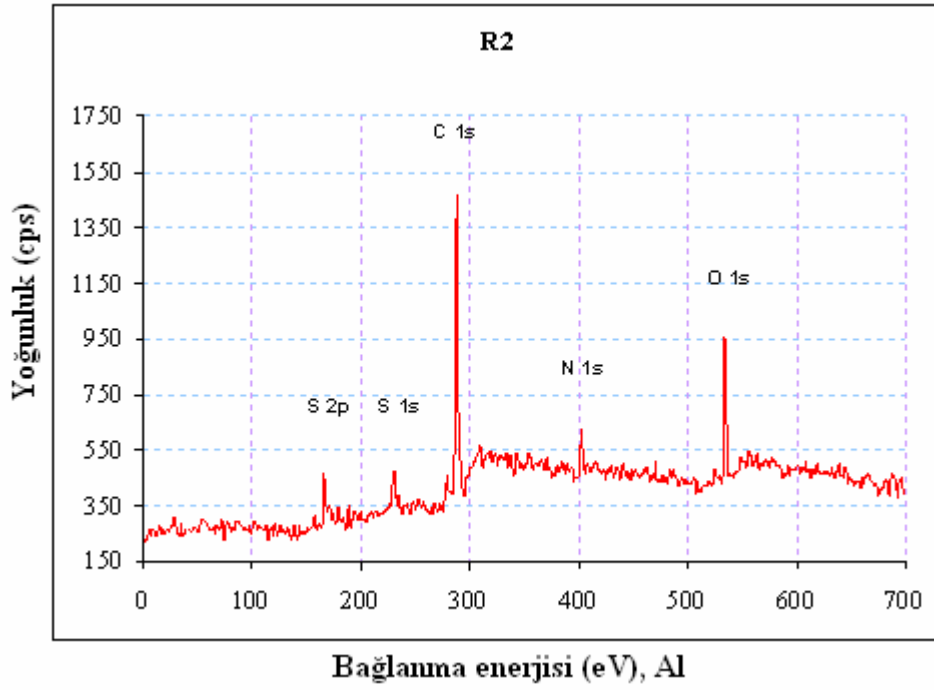
K kabuğundaki elektronun bağlanma enerjisi, bağlı olduğu atomun atom numarasına ve bulunduğu atomun bağ yaptığı diğer atomların elektronegatifliği ile değişir. Atomun bağlandığı atomların elektronegatiflikleri ne kadar büyükse atom o derecede elektropozitif olur ve K kabuğundaki elektronu o derecede sıkı tutar. Böylece 1s elektronunun bağlanma enerjisi de büyük olur. 1s elektronlarının bağlanma enerjileri elementlerin atom numaralarının artmasıyla da artar. Bunun nedeni çekirdekdeki pozitif yükün artması ve K elektronunu daha çok çekmesidir (Slater kuralı). Enerjisi $h\nu$ olan monokromatik bir X ışını demeti madde üzerine

düşünce K tabakasından bir elektron kopartır ve bunun sonucunda elde edilen spektrumdan maddenin yüzey kimyasal bileşimi ve molekül yapısı hakkında bilgi edinilir (Gündüz, 2005).

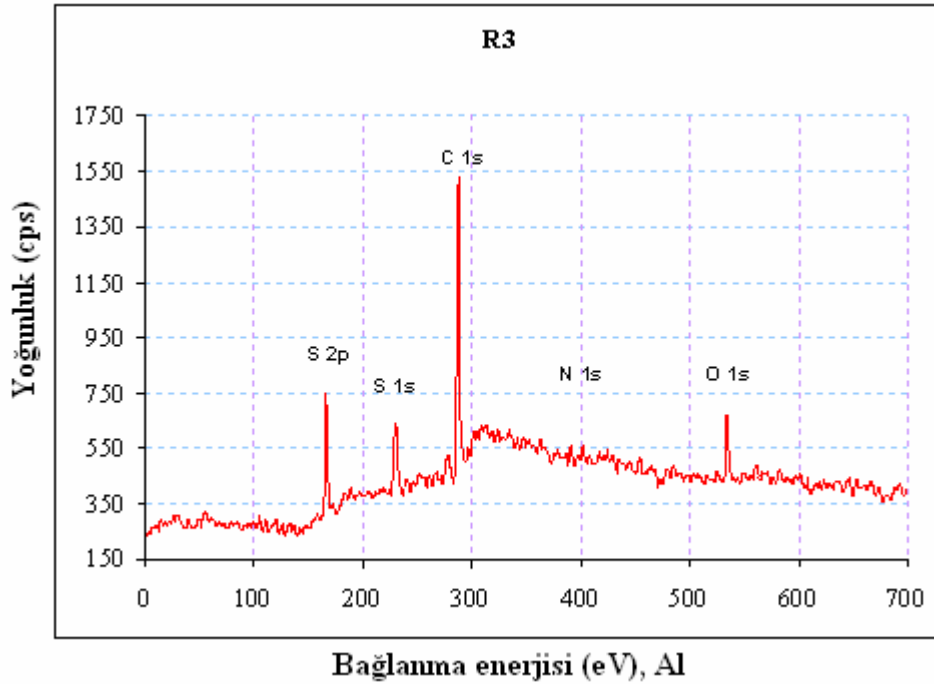
Şekil 4.9, 4.10 ve 4.11’de üç farklı bölgede kaplanan filmlerin yüzey XPS spektrumları görünmektedir.



Şekil 4.9. PTH'nin R1 bölgesi XPS spektrumu.



Şekil 4.10. PTH'nin R2 bölgesi XPS spektrumu.



Şekil 4.11. PTH'nin R3 bölgesi XPS spektrumu.

Şekil 4.9, 4.10 ve 4.11'de görüldüğü üzere filmlerin yüzeylerinde Karbon (C) ve Sülfür (S) dışında Oksijen (O) ve Nitrojen (N) gözlenmiştir. O ve N'in varlığı

aşağıda tartışılacaktır. Beklendiği üzere ince filmde, S'in 1s ve 2p, C'nin ise 1s orbitallerinden sırasıyla 227 eV, 165 eV ve 284.5 eV bağlanma enerji pikleri görülmektedir.

Plazma polimerizasyonu ile üretilen politiyofen filmlerin yüzeylerindeki atomik kompozisyon XPS ile belirlemeye çalışılmıştır. Sonuçlar Tablo 4.3'de görülmektedir. X_i , elementel yüzdeyi anlatmaktadır. C, S ve diğer elementlerin yüzdelерinin bölgeden bölgeye farklılık gösterdiği görülmüştür.

Tablo 4.3. PPT filmlerin elementel yüzdesi.

	R1	R2	R3
X_C	58,6	69	73,4
X_S	8,4	7,8	13
X_O	18,3	17,7	9,6
X_N	5,7	5,3	3,8
X_C / X_S	6,9	8,7	5,6

Oksijen ve Nitrojen sisteme verilmemesine rağmen elde edilen filmlerin yüksek oranda Oksijen ve Nitrojen içerdikleri gözlenmiştir. Oksijen genellikle plazma polimerlerde gözlenmektedir. Bunun nedeninin atmosfer ile temas sonucu filmlerde tuzaklanmış uzun ömürlü radikallerin atmosferdeki su buharı ve oksijenle reaksiyonunun sonucu olduğu bilinmektedir (Biederman, 2004). Fakat Nitrojen plazma polimerlerde az rastlanmaktadır. Nitrojen yüzdesi 3. bölgeye doğru yani gaz çıkışına doğru %5,7'den %3,8'e azalmaktadır (Tablo 4.3). Bu nedenle Nitrojenin varlığı reaktörde göreceli olarak yüksek başlangıç basıncı kullanılmasından kaynaklanıyor olabilir (Silverstein ve Visoly-Fisher, 2002).

Geleneksel yöntemlerle üretilen Politiyofendeki Karbon/Sülfür yüzdesi oranı $X_C / X_S = 4:1$ iken, plazma polimerizasyonu ile üretilen Politiyofende bu oran R3 bölgesinde en düşük değerini (5.6:1) almıştır. R3'de X_C / X_S oranı Tiyofenik yapıya çok yakındır. Bu sonuç da FTIR sonuçlarıyla uyum içindedir. S-C bağ enerjisi (272 kJ mol⁻¹) C-C ve C-H bağ enerjilerinden (348 and 415 kJ mol⁻¹) daha düşüktür

(Silverstein ve Visoly-Fisher, 2002). Sülfür yüzdesinin 3. bölgeye (R3) doğru artmasının nedeni R1 bölgesinde oyuk elektrot etkisinden dolayı parçalanmakta olan monomerde parçalanmanın daha çok düşük bağ enerjisinden dolayı S-C bağında olması ve plazmada uçucu sülfür içeren bileşenlerin üçüncü bölgeye doğru sürüklenmesidir.

Tablo 4.4, 4.5 ve 4.6'da film yüzeyinden aşağıya doğru (depth profile) her 5 nm'de XPS ile elementel analiz sonuçları verilmiştir. Görüldüğü üzere R3 bölgesinin X_C/X_S oranı 4:1'e en yakın olanıdır.

Tablo 4.4 R1'de film derinliği ile elementel yüzde değişimi

	X_C	X_S	X_O	X_N	$X_{C/S}$
<i>R1_{yüze}</i>	58,864	6,605	18,252	5,539	8,91
<i>R1_{d1}</i>	63,409	6,689	21,13	6,721	9,47
<i>R1_{d2}</i>	62,19	6,926	21,286	7,485	8,97
<i>R1_{d3}</i>	62,128	7,921	21,046	6,716	7,84
<i>R1_{d4}</i>	63,656	8,821	19,083	6,28	7,21

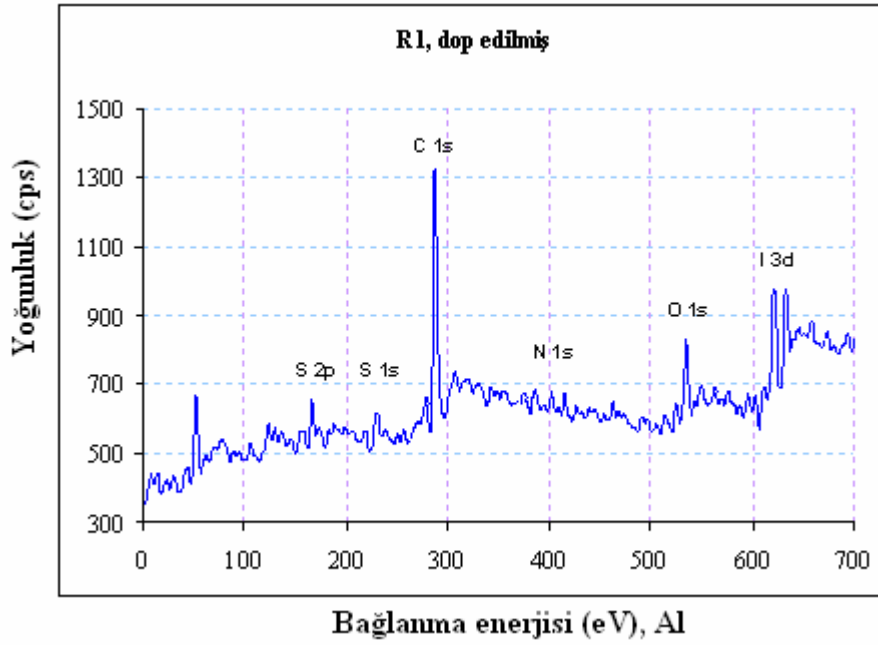
Tablo 4.5 R2'de film derinliği ile elementel yüzde değişimi

	X_C	X_S	X_O	X_N	$X_{C/S}$
<i>R2_{yüze}</i>	69,004	7,893	17,732	5,371	8,7
<i>R2_{d1}</i>	83,461	9,641	4,329	2,569	8,6
<i>R2_{d2}</i>	84,195	10,554	3,259	1,991	8
<i>R2_{d3}</i>	84,723	10,855	2,24	2,182	7,8
<i>R2_{d4}</i>	85,18	10,408	1,528	2,884	8,18

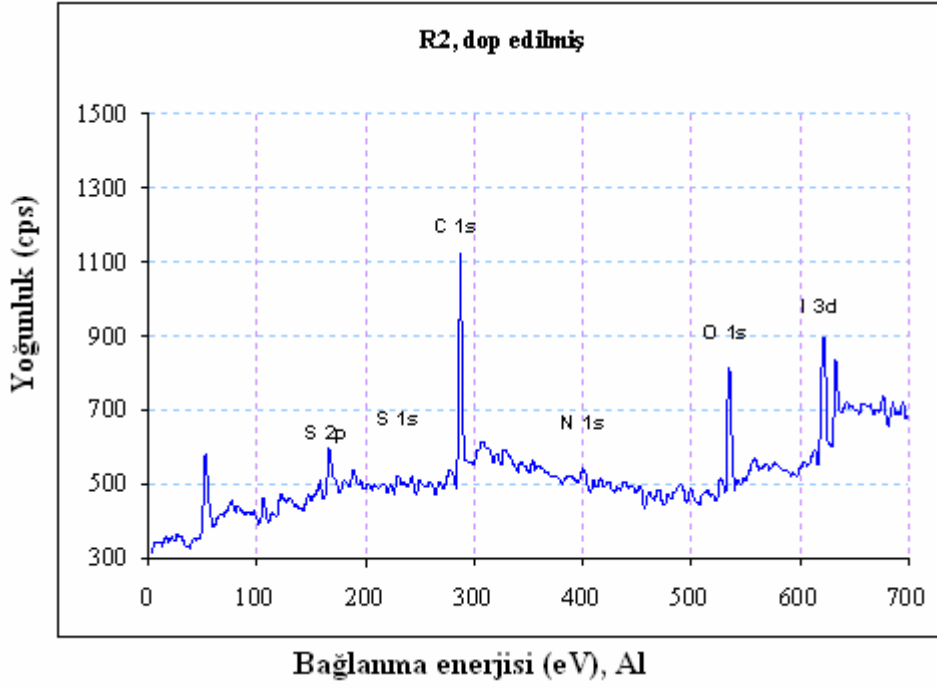
Tablo 4.6 R3’de film derinliği ile elementel yüzde değişimi

	X_C	X_S	X_O	X_N	$X_{C/S}$
R3_{yüze}	55,988	38,311	5,519	0,099	1,46
R3_{d1}	80,583	14,433	4,9	0,083	5,58
R3_{d2}	81,762	14,449	3,703	0,086	5,65
R3_{d3}	83,016	13,787	3,194	0,003	6,02
R3_{d4}	83,761	14,002	2,064	0,173	5,98

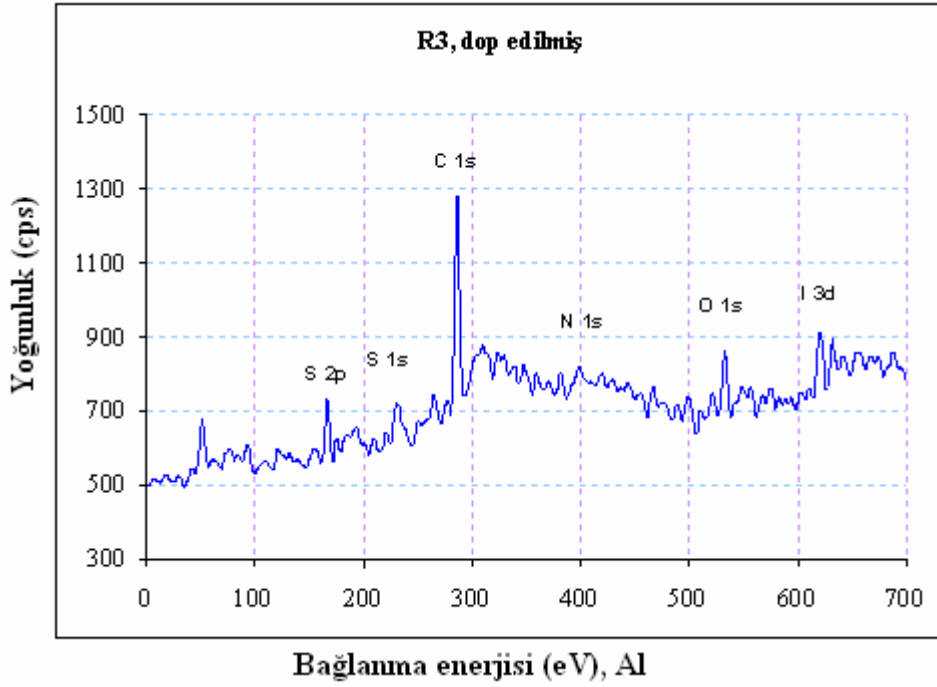
İyot buharında bir gün bekletilen filmlerin yüzey XPS spektralleri Şekil 4.12, 4.13 ve 4.14’te verilmiştir. İyotun iki piki, 3d_{3/2} ve 3d_{5/2} olarak 630 eV ve 618,5 eV bağlanma enerjisi ile gözlemlendi.



Şekil 4.12. R1 için dop sonrası XPS spektrumu



Şekil 4.13. R2 için dop sonrası XPS spektrumu



Şekil 4.14. R1 için dop sonrası XPS spektrumu

İyot buharında bekletilen politiyofen filmlerin yüzeylerindeki atomik kompozisyon Tablo 4.7'de görülmektedir. R2 bölgesinde gözlenen Si piki iyot buharında bekletilen filmin tanecikli yapısından dolayı cam yüzeyinden gelmektedir.

Tüm film yüzeylerine iyodun bağlandığı ve yapılan 4-sonda analizlerinden görüleceği üzere yüzey dirençlerini değiştirdiği gözlenmiştir.

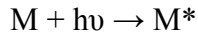
Tablo 4.7. PPT filmlerin I ile dop edildikten sonra elementel yüzdesi.

	R1 (%)	R2 (%)	R3 (%)
X_C	73,689	65,625	74,889
X_S	6,337	3,703	8,762
X_O	14,463	15,883	10,148
X_N	3,413	0,128	4,864
X_I	1,942	1,924	1,312
X_{Si}	0,156	12,739	0,026
X_C / X_S	11,62	17,73	8,54

4.2.1.3 Morötesi-Görünür Bölge (UV-vis) Spektroskopisi

Morötesi (UV: $\Delta E = 190\text{--}400$ nm) ve görünür bölge (Visible: $\Delta E = 400\text{--}800$ nm) ışınları atomların dış tabaka elektronlarına etki etmektedir ve Gündüz (2005)'e göre bu tekniğin esasları şöyle anlatılmaktadır:

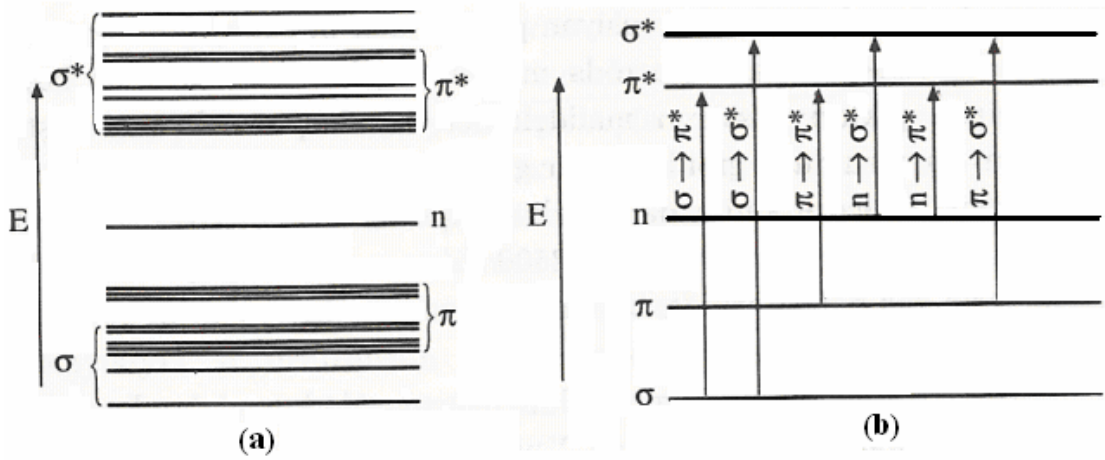
UV ve görünür bölge ışınlarından enerji bir iyon veya molekül (M), önce uyarılmış hale (M^*) gelir.



Bu halde yaklaşık 10^{-8} sn kadar durduktan sonra soğurduğu enerjiyi ortama vererek eski haline geri döner. Bu olaya durulma (relaksasyon) denir. Relaksasyon ya foton yayınlama ya da soğurma yapan türün parçalanması (fotokimyasal reaksiyon) ile olur. Bir maddenin ışığı soğurması (absorplaması), bağ elektronları üzerinden gerçekleşir. Bu nedenle her absorpsiyon piki, üzerinde çalışılan maddenin kimyasal bir bağını temsil eder.

Elektronik geçişler üç gruba ayrılır; Birinci grup σ , n ve π elektronları geçişi, ikinci grup d ve f elektronları geçişi ve üçüncü grup ise yük aktarma birimleri (kompleksleri) elektronları geçiştir.

σ , n ve π elektronları geçişleri daha çok organik bileşiklerde görülür. Şekil 4.15'de molekül orbitallerinin bağıl enerji seviyeleri ve bu enerji seviyeleri arasındaki muhtemel geçişler gösterilmiştir. Burada σ^* ve π^* bu orbitallerin antibağ orbitallerini ve n ise ortaklanmamış elektron çiftini anlatmaktadır.



Şekil 4.15. a) Molekül orbitallerinin bağıl enerji seviyeleri. b) Bu enerji seviyeleri arasındaki muhtemel geçişler (Gündüz, 2005).

Organik bileşiklerde görülen bu geçişlerden sadece dört tanesi olasıdır:

1) $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişi: Bu geçiş Şekil 2.34'ten de görüleceği gibi böyle bir geçiş için gerekli olan enerji çok büyüktür ve bu geçiş sadece vakum ultraviyole ışınlarıyla gerçekleştirilebilir. Örneğin sadece sigma bağları içeren Metan 125 nm dalga boyundaki uv ışını ile görülebilir.

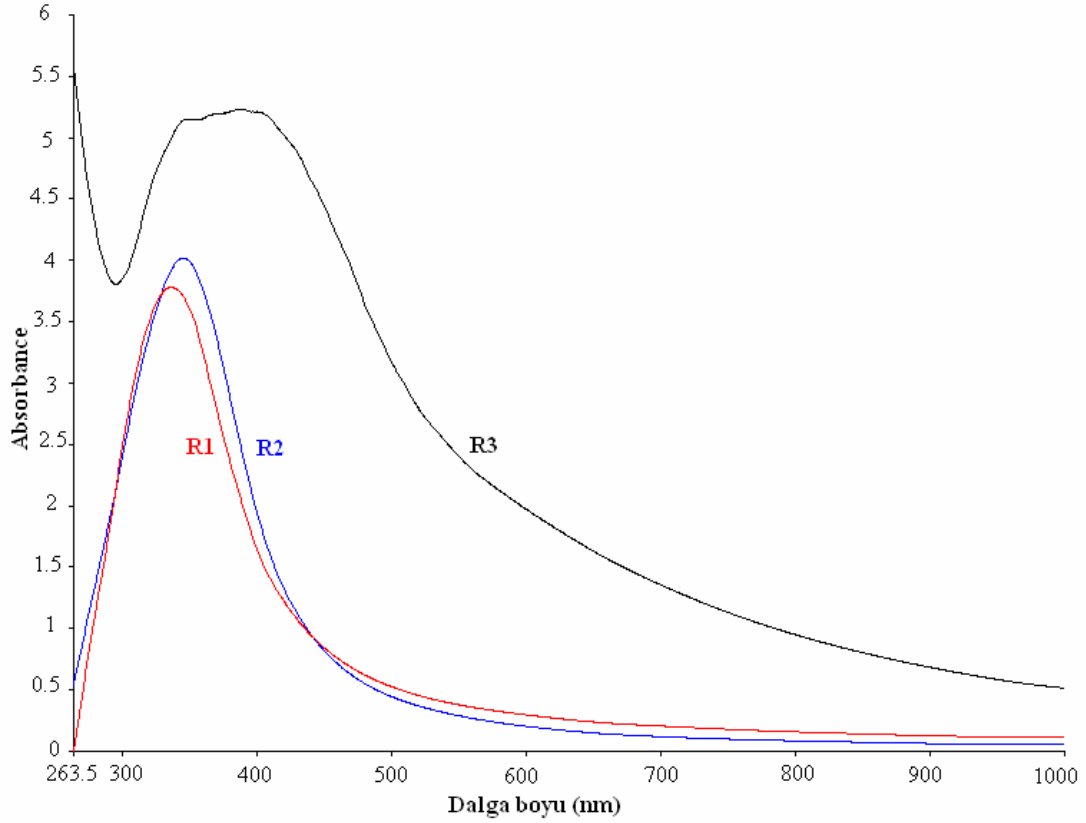
2) $n \rightarrow \sigma^*$ geçişi: Dalga boyu 150–250 nm olan ışınlarla gerçekleştirilebilir ve yoğunlukları da düşük olur.

3) $n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri: İlk geçişin yoğunluğu ikinci geçişin yoğunluğundan daha az olur.

Moleküler orbital teorisine göre, konjügasyonla π elektronları daha çok delokalize olur. Bunun sonucu molekül dört veya daha fazla atom merkezli hale gelir. Böyle bir delokalizasyonda π^* orbitalinin enerji seviyesi düşer, karşı bağ karakteri zayıflar ve absorpsiyon pikleri daha uzun dalga boylarına kayar. Konjuge sistemlerde çifte bağ sayısı arttıkça orbital kaynaşmaları da artar. Buna bağlı olarak da absorpsiyon dalga boyu büyür ve 8–10 çifte bağlı sistemlerde absorpsiyon dalga boyu 400 nm'nin üstüne çıkar ve madde renkli görünmeye başlar.

Aromatik hidrokarbonların UV spektrumlarındaki absorpsiyonları $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden ileri gelir.

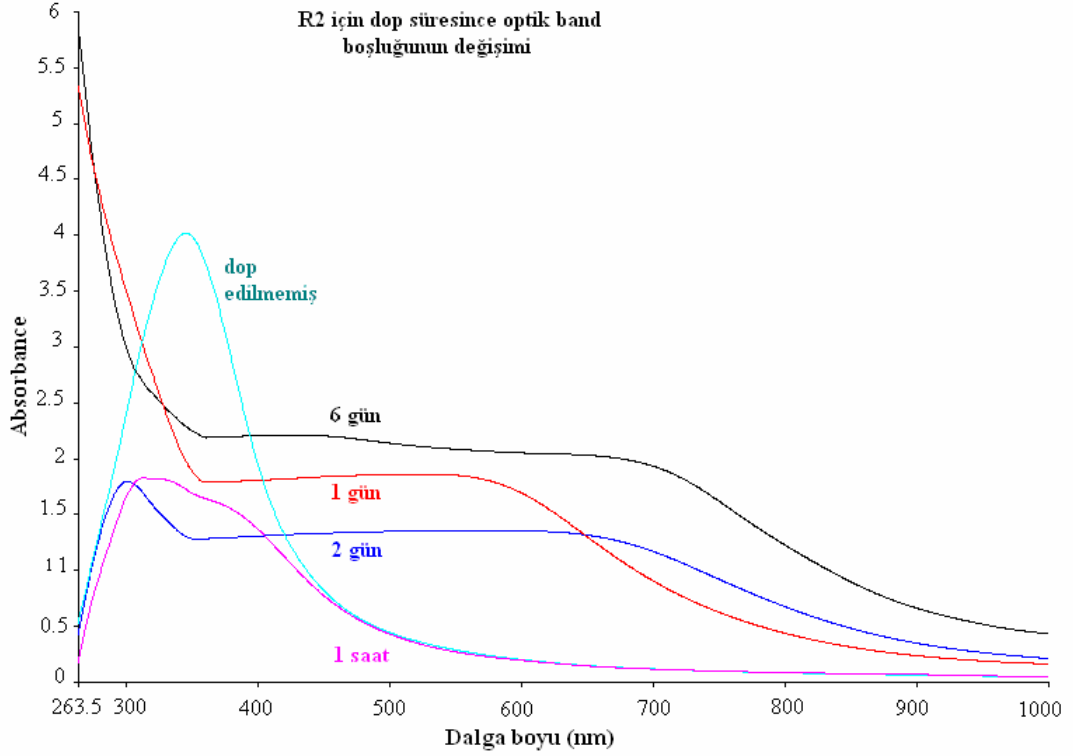
Şekil 4.16'da reaktörde üç ayrı bölgede düz cam üzerine kaplanmış filmlerin UV-vis spektrumu görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi R1, R2, ve R3 bölgesindeki maximum soğurma bandları yüksek dalga boyuna doğru artış göstermektedir. R1, R2, ve R3 için λ_{\max} sırasıyla 335 nm, 345 nm ve 400 nm olarak tesbit edildi. Buradan polimer zincir uzunluğunun (konjuge yapının) (Wang ve diğ., 2004; Dams ve diğ., 2006) R1'den R3'e doğru attığı görülmektedir. Bu sonuç daha önceki FTIR, XPS ve ilerde anlatılacak olan 4-sonda tekniğindeki sonuçlarla uyum içindedir.



Şekil 4.16. R1,R2 ve R3 için Uv-vis spektrumu

Politiyofen geleneksel yöntemlerle sentezlendiği zaman Uv-vis spektrumu pik maksimumlarının 400-500 nm'de olduğu görülmüştür (Udum ve diğ., 2004; Geetha ve diğ., 2005; Dams ve diğ., 2006). Plazma polimerizasyonu ile sentezlenen politiyofenlerde ise tiyofen monomerinin parçalanması sonucu konjügasyonun azalmasından dolayı uv bölgesine kaymış ve maksimum pik değerleri 315-430 nm arasında değişmektedir (Kim ve diğ., 2004; Wang ve diğ., 2004; Lopez-Romero ve diğ., 2005). Bu etki bu çalışmada da gözlenmiştir.

İyot ile doplama sonrası R2 için UV-vis spektrumları şekil 4.17'de verilmiştir. Eğer malzeme yarı iletken bir özelliğe sahipse, birinci bölümde verildiği üzere doplama sonrası oluşan yük taşıyıcıları iletkenlik ve valans bandı arasında konumlandığından (Groenewould ve diğ., 2000; Heeger, 2001) optiksel band boşluğu E_g 'nin düşmesi ve doplama süresince bu iki band arasına yerleşen yük taşıyıcıları artacağı için soğurma bandının daha yüksek dalga boylarına kayması beklenmektedir. Bu sonuç Şekil 4.17 ile teyit edilmiştir.



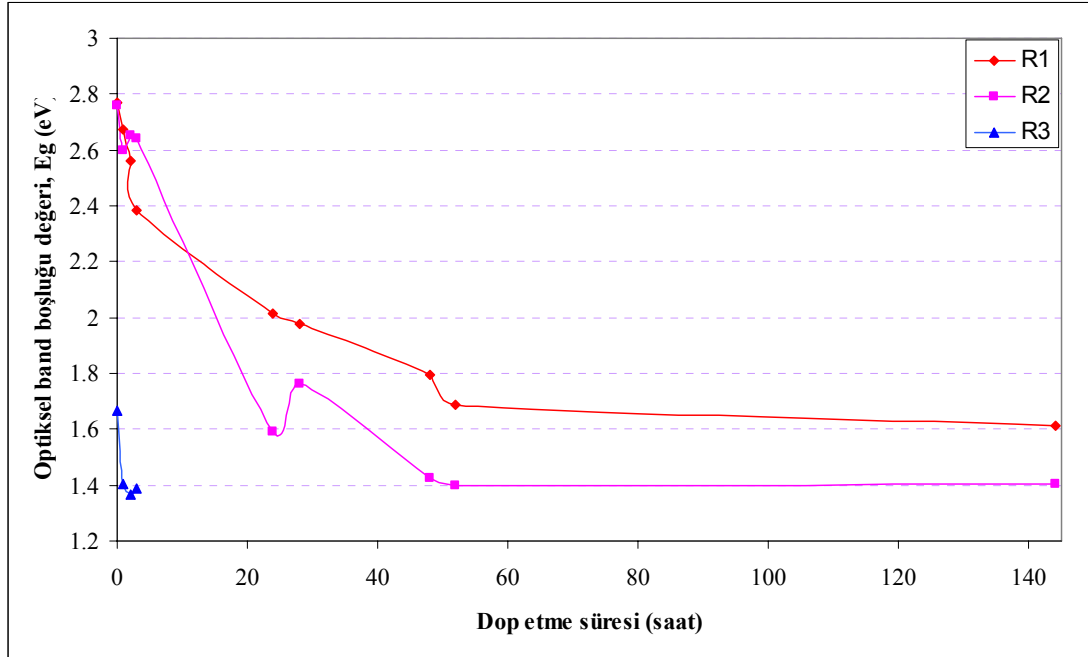
Şekil 4.17. R2 için dop süresince alınan belli zaman aralıklarında alınan Uv-vis spektrumları.

Optiksel band boşluğu E_g değerleri, UV-vis spekralarından pik maksimumu ve pik minimumundan çizilen teğetlerin kesiştirilerek soğurmanın bittiği dalga boyu, λ_{onset} değerleri bulunup, $E_g = 1242/\lambda_{\text{onset}}$ ($E = hv = hc/\lambda$) bağıntısı ile (Colladet ve diğ. 2004) hesaplanmıştır. Grafiklerden elde edilen E_g değerleri Tablo 4.8 verilmiştir. Görüldüğü üzere, doplama öncesi R1, R2, ve R3 bölgesindeki filmlerin E_g değerleri sırasıyla 2,77, 2,75, ve 1,66 eV olarak bulundu. Bu değerler yarı iletken malzemelerin band boşluklarına değer aralığı içindedir (1 – 3 eV). R3 bölgesindeki E_g değerinin en düşük olması, zincir uzunluğunun diğerlerine göre daha uzun olduğunu ve ayrıca her üç film için konjuge yapının var olduğunu kanıtlamaktadır (Lambert ve diğ., 1998). Bu da yapılan tüm karakterizasyon yöntemleri ile uyumlu sonuçlar elde edildiğini göstermiştir.

İyot ile doplama süresine göre E_g değerinin değişimi Tablo 4.8 ve şekil 4.18 görülmektedir.

Tablo 4.8. R1, R2 ve R3'ün optiksel band boşluğu değerinin (E_g) dop etme süresine bağlılığı

Dop etme süresi (saat)	$E_g(R1)$ (eV)	$E_g(R2)$ (eV)	$E_g(R3)$ (eV)
0	2,77	2,75	1,66
1	2,67	2,59	1,40
2	2,55	2,65	1,36
3	2,38	2,64	1,38
24	2,01	1,59	Değer okunamıyor.
28	1,97	1,76	
48	1,79	1,42	
52	1,68	1,40	
144	1,61	1,40	



Şekil 4.18. R1, R2 ve R3'ün optiksel band boşluğu değerinin (E_g) dop etme süresine bağlılığı

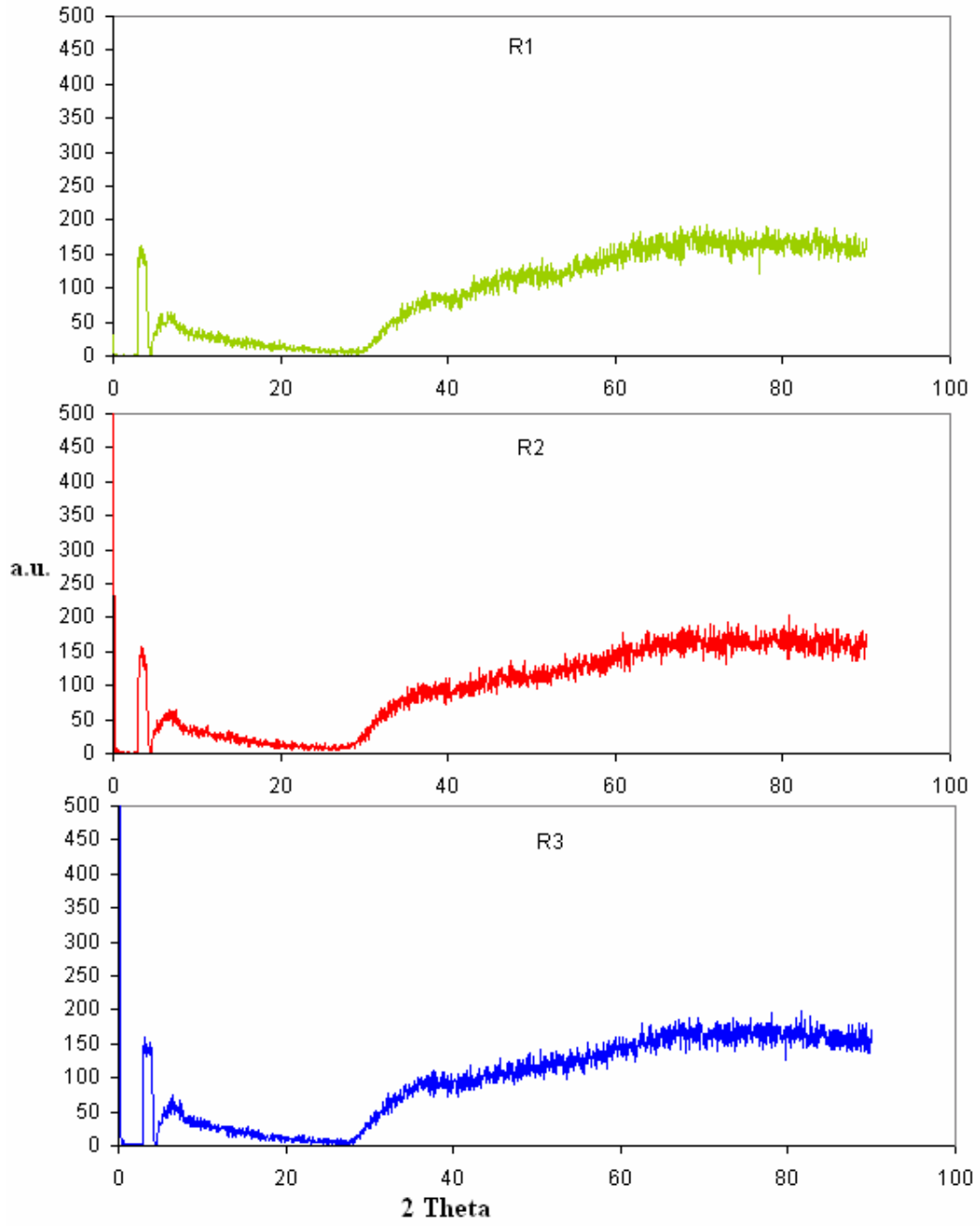
4.2.1.4 X Işını Kırınımı (XRD)

1912 yılında Bragg, herhangi bir kristalde atom konumlarından geçecek şekilde birçok paralel düzlem (Bragg düzlemleri) çizilebileceğini ve bu düzlemlerin kendilerine özgü belli uzaklıklarla (Bragg aralıkları) birbirlerinden ayrıldığını göstermiştir. Kristal yapıdaki katıların oluşturduğu atomlar, bir kırınım şebekesi gibi davranarak, kristal üzerine gönderilen X-ışınlarını Bragg düzlemlerinden yansıtırlar (Fishbane, 1996).

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 (Heiney, 1996).

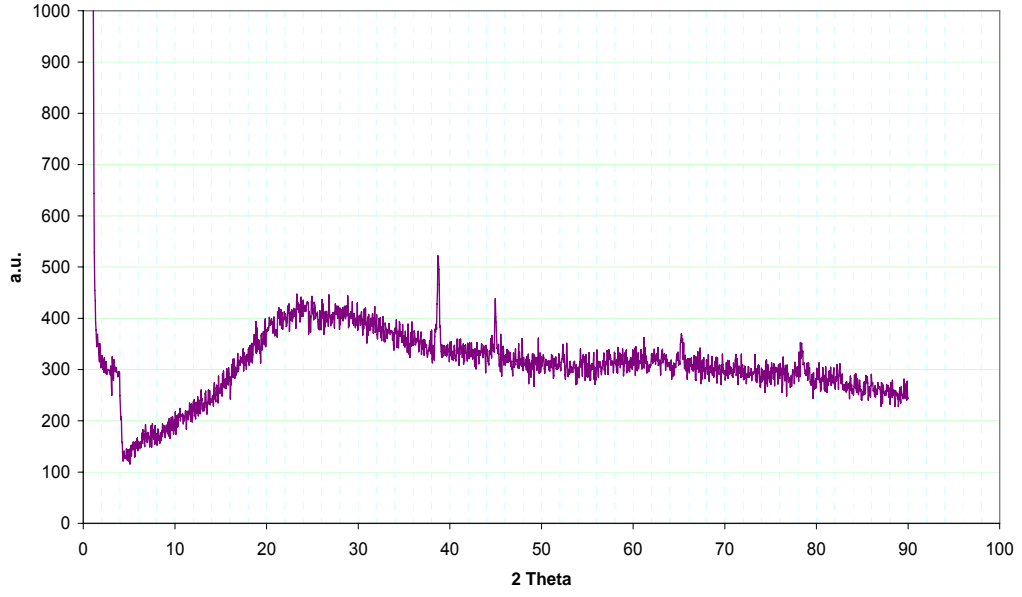
Bu yöntem kullanılarak, kristal bir malzemenin kusurları yayvan bir pik oluşumuna neden olacağından bunlar gözlemlenebilir, kırınım simetrisi incelenerek malzemenin latis yapısı tayin edilebilir, piklerin keskinliğine ve yayvanlığına bakılarak kristalin ne kadar mükemmel olup olmadığı belirlenebilir. Aynı zamanda piklerin yoğunluğu ne kadar yüksekse o pike karşılık gelen latislerdeki elektron yoğunluğu da o kadar yüksek olacaktır (Heiney, 1996).

Cam üzerine oluşturulan PTH ince filmlerin XRD grafiği Şekil 4.19'da verilmiştir. Cam yüzeyine üç farklı bölgede kaplanan filmlerin XRD spektrumunun neredeyse aynı olduğu ve bu yapının amorf olduğu görülmektedir.



Şekil 4.19. Cam üzerine kaplanmış ince filmlerin XRD spektrumları.

R3 bölgesinden elde edilen PTH tozlar press edilerek pellet haline getirilip XRD'si alındığında 2θ için 4, 38, 45, 65 ve 78 değerlerinde, aşağıdaki şekilde görüldüğü gibi pikler gözlemlendi (Şekil 4.20). Söz konusu piklerin tiyofende kristal bir yapıdan kaynaklanıp kaynaklanmadığından emin değiliz. Çünkü literatürde bu piklere rastlanmamıştır. Hata riskini azaltmak için söz konusu deney tekrar edilip daha hassas bir XRD cihazı ile spektrum alınacaktır.



Şekil. 4.20. R3 bölgesinden elde edilen pelletin XRD spektrumu.

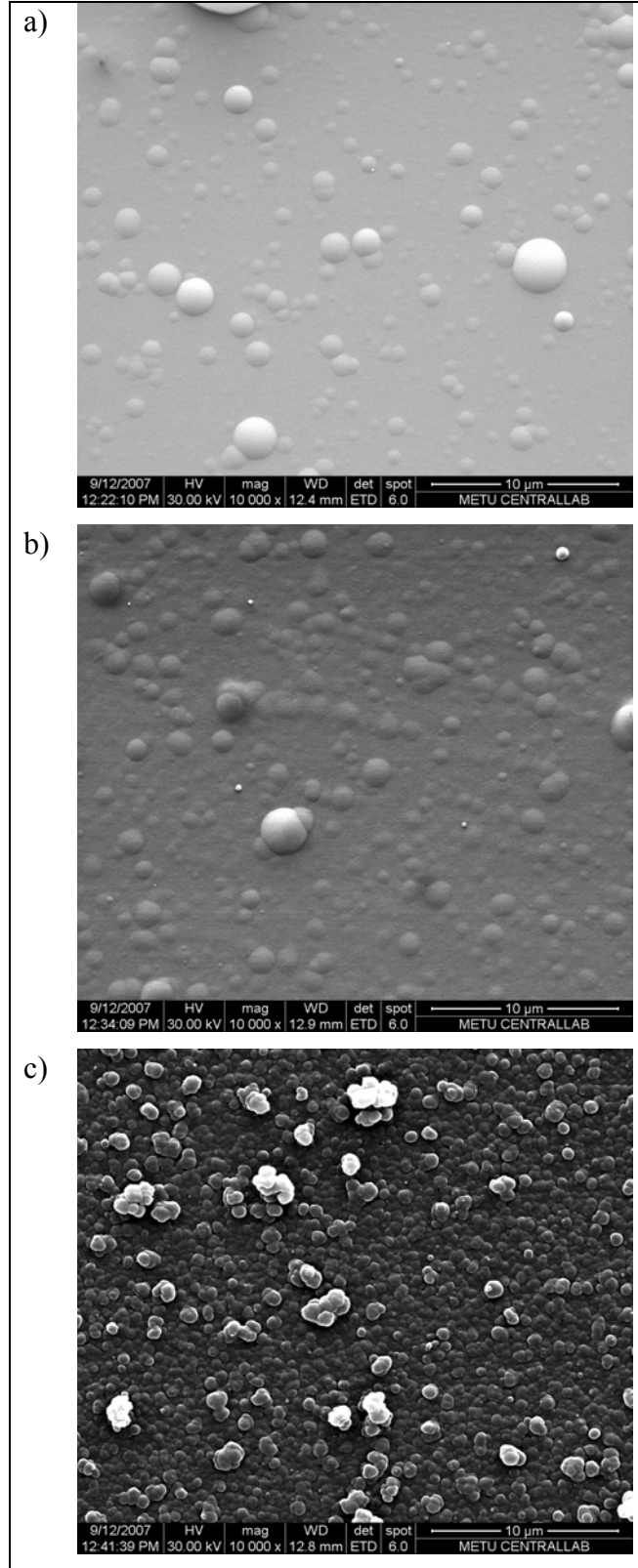
4.2.2 Mikroskopik Yöntemler

4.2.2.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilerek, yüzeyin bir anlamda fotoğrafı çekilerek, yüzey morfolojisi hakkında bilgi edinilir.

Üç farklı bölgede cam üzerine kaplanan filmlerin yüzey morfolojisi Şekil 4.21’de görülmektedir. Üç bölgede de yüzey morfolojisinde önemli farklılıklar görülmektedir. Tanecikli yapı R1’den R3’e doğru artış göstermektedir. Şekil 4.21 (a)’da boyutları birkaç mikron olan küresel taneciklerin gömülü olduğu göreceli düz

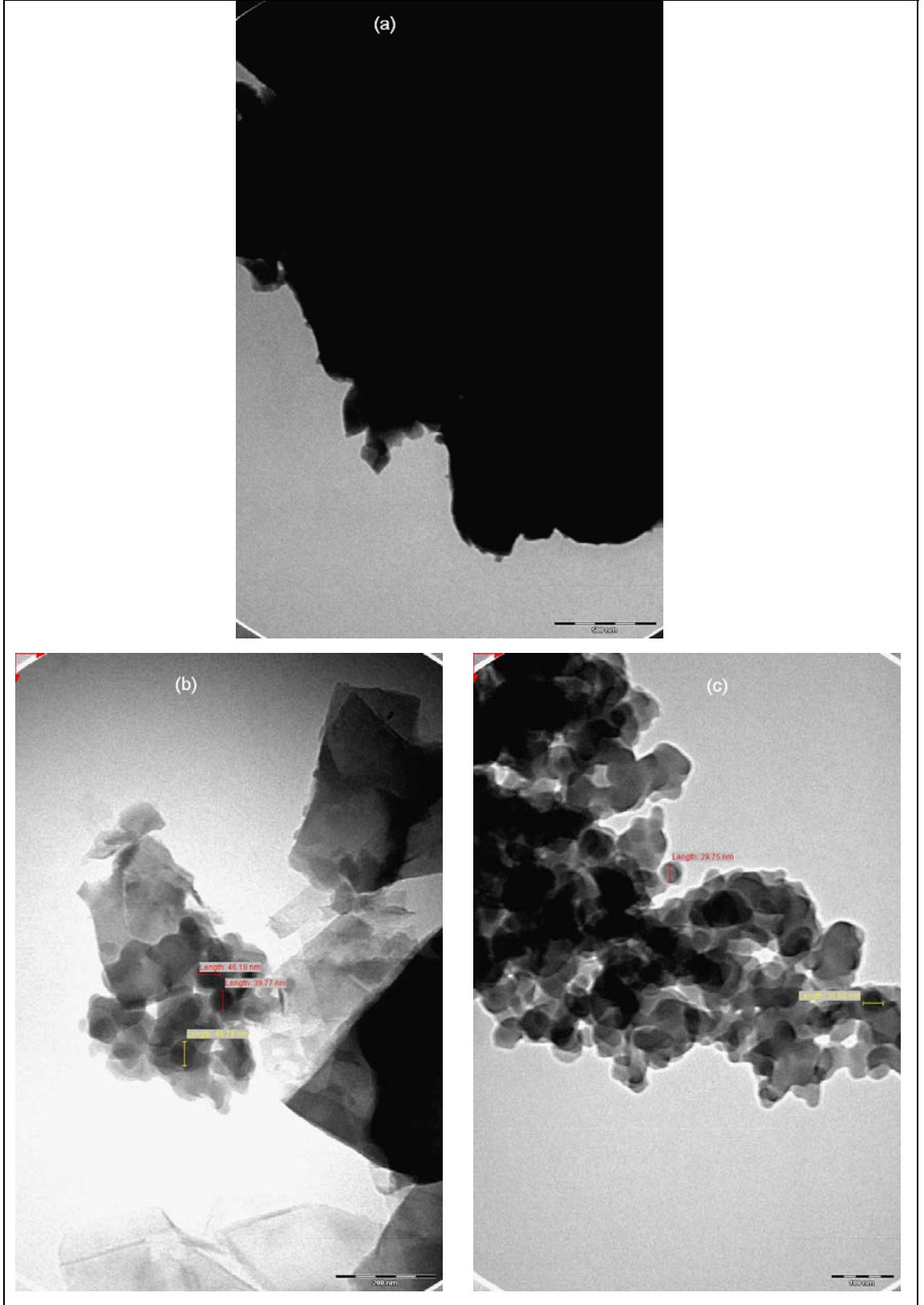
bir yüzey yapısı görülmektedir. Şekil 4.21 (c)'de ise morfolojik yapının, gaz fazı polimerizasyonu sürecinde oluşmuş, boyutları mikronun altında olan parçacıklardan meydana geldiği görülmektedir. Dahası bu parçacıkların sayısının R3 bölgesine doğru şekilleri de düzensiz bir hal alarak sayılarının arttığı gözlenmiştir. Bunun nedeni R1'de oyuk katot etkisiyle nötral monomer gazının sıcaklığının, herhangi bir şekilsiz oluşuma ve ayrıca küreselleşme etkileri nedeniyle genel olarak izin vermeyecek kadar yeterli yükseklikte olması olabilir (Ostrikov ve Xu, 2007).



Şekil 4.21. Üç farklı bölgeden elde edilen filmlerin SEM görüntüleri; (a) R1, (b) R2, (c) R3.

4.2.2.2 (TEM)

Üç farklı bölgeden toplanan tozların TEM görüntüleri Şekil 4.22’de verilmiştir. Plazma ile üretilen polimerler genellikle yüksek oranda çapraz bağlı ve çözilemeyen materyallerdir. R1’den toplanan tozlar hiçbir çözücüde çözünmemiş ve herhangi bir sıvıda dağıtılamamıştır (Şekil 4.22 a). Şekil 4.22 (b)’da görüldüğü gibi R2’den toplanan tozların bir kısmı diklorometan (DCM)’da dağıtılabilmiş ve 40 nm civarında çapa sahip küresel parçacıklar elde edilmiştir. R3’den toplanan tozların hemen hemen hepsi DMC’da dağılmış (Şekil 4.22 c) ve düzenli bir şekilde olmayan nano-parçacıklardan oluştuğu görülmüştür. Bu sonuçlar SEM sonuçlarını da desteklemektedir. R1’deki filmler sıkı bağlanmışlardır ve diğer iki bölgedeki filmler gaz fazı oluşumu sürecinden dolayı daha zayıf bağlıdırlar. Nano-yapıların gaz fazı oluşumu, kaplanacak malzeme yüzeyine ya da reaktörün iç duvarlarına aktarıma kadar monomer gazının filamental deşarjda oluşan atomik, moleküler veya radikalik parçacıklarla çarpıştığını kanıtlamaktadır.



Şekil 4.22. Üç farklı bölgeden toplanan tozların TEM görüntüleri; (a) R1, (b) R2, (c) R3.

4.2.3 Termal Analizler

Materyalin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak belirlenmesidir.

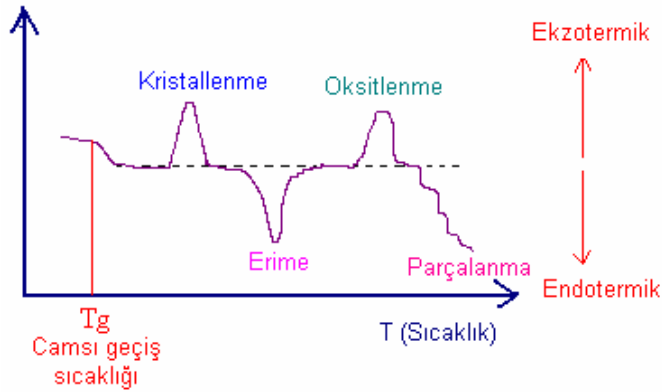
4.2.3.1 Termogravimetrik Analiz (TG) (Isı-Kütle Grafiği)

Hava ya da saf nitrojen gibi bir kontrollü atmosferde polimer ısıtılırken kütesinin nasıl değiştiğini söyler. Termogramlar (termal bozunma eğrileri) bize, bozunma sonucu ayrılan aynı cins maddelerin aynı bileşik içinde farklı bağ yapısı yapmadıkları, polimerizasyon reaksiyonları, aktivasyonu ya da kalıcılığını sağlayan maddelerin verimlilikleri, termal kalıcılık hakkında bilgi verirler ve safsızlığın belirlenmesini sağlarlar (Gündüz, 2005).

4.2.3.2 Diferansiyel termal analiz (DTA)

(Numune ile referans sıcaklık farkı-Sıcaklık Grafiği)

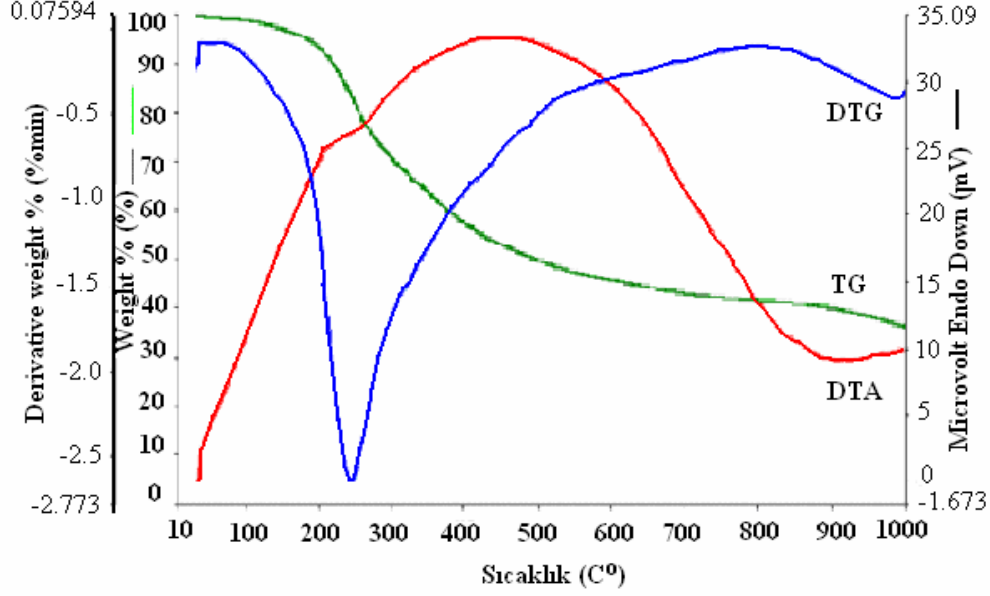
Cihazın sıcaklığı lineer olarak artırılırken referans materyal ve örnek arasındaki sıcaklık farkının sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülür.



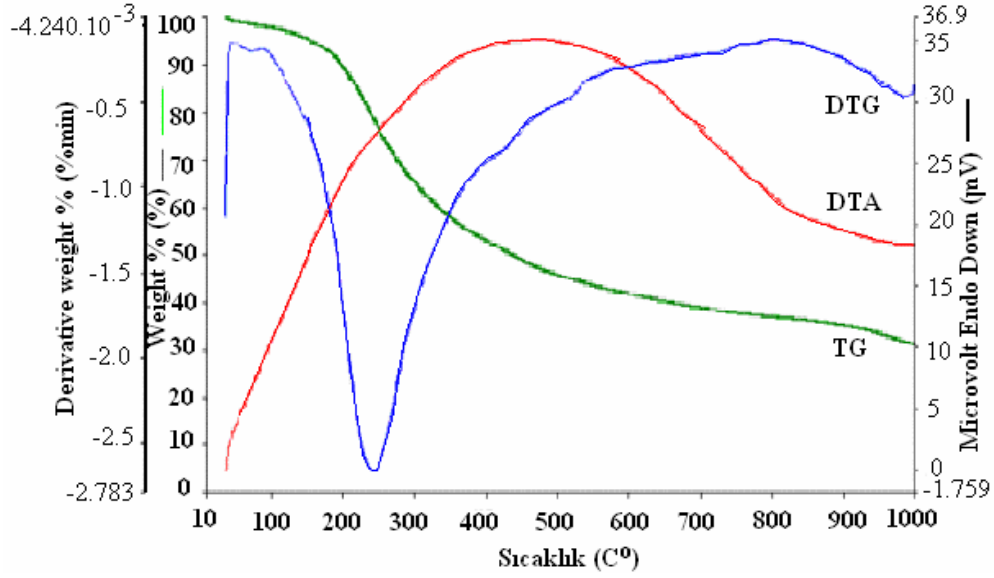
Şekil 4. 23. Numune ile referans sıcaklık farkının sıcaklıkla değişim grafiği.

Malzemede sıcaklık artmasıyla meydana gelen ekzotermik ve endotermik reaksiyonların tanımlanmasında ve camısı geçiş sıcaklığının bulunmasında kullanılan DTA grafiği, Şekil 4.23'deki gibidir.

Şekil 4.24 ve Şekil 4.25’de Tüp (a) ve (b) için TG, DTA ve DTG (Diferansiyel termogravimetre) eğrileri görülmektedir.



Şekil 4.24. Tüp (a) için TG, DTA ve DTG eğrileri.



Şekil 4. 25. Tüp (c) için TG, DTA ve DTG eğrileri.

Tüp (a)’da 192, 255 ve 484°C’de sırasıyla %20, %50 ve %63,76 ağırlık kaybı bulunmuştur. DTG eğrisine göre, bu tüpte kütle kaybı bir basamakta olmaktadır. Tüp (a) için T_{max} değeri 242°C’de gözlenmektedir.

Tüp (c)'de 178, 239 ve 430 °C'de %20, %50 ve %69,03 ağırlık kaybı bulunmuştur. TG eğrisine göre kütle kaybının gene bir basamakta olduğu görülmüş ve T_{max} değeri 241°C'de gözlenmiştir.

Uzun konjüge bağ sistemi nedeniyle her iki tüp de monomerden daha yüksek ısı dayanımı göstermektedir. C-C çiftlenim sistemlerinin oluşması tüpler için yüksek termal kalıcılığa neden olmaktadır. Elde edilen tozlar için ağırlık kaybı başlangıcı olan 200 °C çevresel kararlılık açısından çok iyi bir değer olduğu gözlenmiştir.

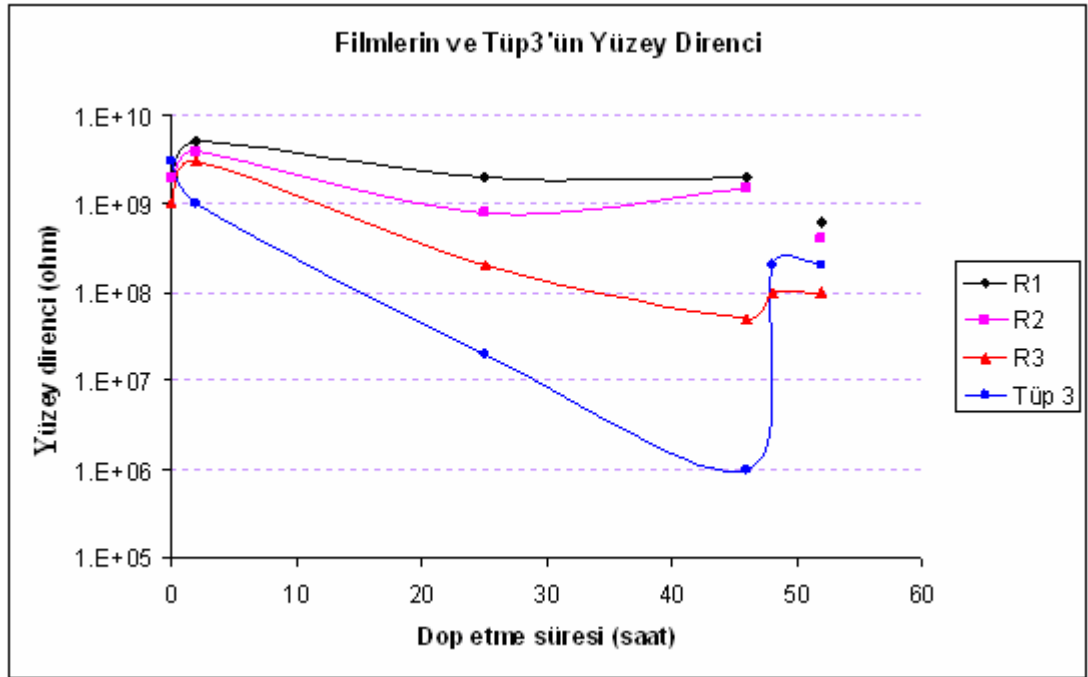
4.2.4 Fiziksel Testler: Dört Sonda (4-probe) Tekniği İle Yüzey Direnci Ölçümü

Yan yana dizilmiş dört sondanın dıştaki iki sondasına sabit akım uygulanır ve içteki iki sonda potansiyel farkı ölçmek için multimetreye bağlanır. Dört sonda kullanılarak maddenin yüzey direnci ölçülmüş olunur.

Tablo 4.9'da cam (R1, R2, R3) ve R2 bölgesinden elde edilen pelletin (Tüp3) iyot ile dop edilme zamanlarına bağlı olarak yüzey dirençlerindeki değişim ve Şekil 4.26'da bu değişimin grafiği verilmiştir. Bazı zamanlarda direnç değeri çok yüksek olduğundan ya da film delindiğinden ölçüm alınamamıştır.

Tablo 4.9. Filmlerin ve Tüp3'ün yüzey direncinin dop etme zamanına göre değişimi

Zaman (saat)	R1(Ω)	R2 (Ω)	R3 (Ω)	TÜP 3 (Ω)
0	2.10^9	2.10^9	1.10^9	3.10^9
2	5.10^9	4.10^9	3.10^9	1.10^9
25	2.10^9	8.10^8	2.10^8	2.10^7
46	2.10^9	$1,5.10^9$	5.10^7	1.10^6
48	-	-	1.10^8	2.10^8
52	6.10^8	4.10^8	1.10^8	2.10^8



Şekil 4.26. Cam (R1, R2, R3) üzerine kaplanan filmlerin iletkenliklerinin dop edilme süresine bağlılığı.

Tablo 4.9'dan görüldüğü üzere yüzey direncinin iyot doplama süresine göre her üç bölge için yüzey direncinin düştüğü ve R3 bölgesinin en düşük direnç değerinde (iletkenlik en yüksek) olduğu doplama süresine göre gözlemlenmiştir. FTIR ve XPS sonuçlarına göre tiyofenik yapının daha çok R3 bölgesinde gözlemlenmiş ve böylece 4-sonda tekniği ile yüzey direnç değerleri ile bir paralellik arz etmektedir.

İyot ile dop etme sonrası filmlerin kalınlık ve yumuşaklık bakımından 4-sondanın iletken uçlarının delebileceği bir yapıda olduğundan numunelerin delinip kaplanan yüzeyin direncinin ölçülmüş olması ihtimaline karşı R2 bölgesinden toplanan tozlar preslenerek iyot buharına tabii tutulmuştur. Tüp 3 numunesinin (R2 bölgesi) pellet olması ile bu etki ortadan kaldırılmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.9'da verilmiştir. R2 bölgesindeki ince film değerleri ile farklılık göstermesinin nedeni film yüzeyinden yeteri kadar hassas ölçüm alınamamasından kaynaklanmaktadır. Hassas ölçümler için film yüzeyinden kontakt alınmasına izin veren cihazların kullanılması gerekmektedir. Pellet yüzeyinden alınan veriler daha

sađlıklı olduđundan doplama sonrası yzzey dirençlerinin dűştűđű sűylenabilir. Ayrıca UV-vis. sonuçları filmlerin de yarıiletken yapıda olduđunu optik band boşluđu hesabından görűlműştűr.

BÖLÜM 5

SONUÇ

FTIR sonuçlarına göre, elde edilen ince filmlerde, geleneksel yöntemlerle sentezlenen politiyofenden daha farklı bölgelerde pik oluşumu gözlenmiştir. Bu bulgu, plazma polimerizasyonu süresince çok çeşitli parçacık (radikal, iyon vb.) oluştuğundan, elde edilen film ve parçacıkların moleküler yapısının geleneksel yöntemlerle sentezlenenlere göre farklılık gösterdiğini kanıtlamaktadır.

Ayrıca, sentezlenen polimerlerin, film yapısının plazma koşullarına bağlı olması ve bu koşulların kullanılan reaktörde diğer reaktörlere göre farklılık göstermesi sonucu, daha önce farklı reaktörlerde plazma polimerizasyonu yöntemi ile sentezlenen ince filmlere göre de daha farklı yapıda oldukları gene FTIR piklerinin farklılığından gözlenmektedir.

Dahası, reaktör içinde üç farklı deşarj bölgesinde plazma koşullarının farklı olmasından dolayı, buralarda sentezlenen filmlerin de kendi aralarında farklı yapı gösterdikleri FTIR sonuçlarından bulunmuştur. Buna göre, R3 bölgesinde sentezlenen ince filmin, FTIR spektrumunda politiyofenin parmak izi ve C-H gerilme titreşimi bölgesi dışında kalan bölgelerde daha az pik oluşumu gözlenmesi ve bu spektrumun daha çok karakteristik tiyofen piki içermesinden dolayı bu bölgede üretilen filmlerin daha tiyofenik yapıda olduğunu söyleyebiliriz. Bu durum, R1 bölgesinde oyuk katot etkisi nedeniyle yüksek olan plazma sıcaklığının R3 bölgesine doğru gittikçe düşerek gaz fazında polimerizasyon sonucu tiyofenik yapının korunmasına ya da tekrar oluşmasına izin vermesinden olabilir.

Yüzey XPS spektrumlarından da her üç bölgede sentezlenen filmlerin farklı yapıda olduğu yüzeydeki atom kompozisyonundan görülmektedir. Üçüncü bölgeden elde edilen filmlerin yüzey XPS spektrumlarında bu bölgede C/S oranının 4/1 (tiyofen monomerinin ve geleneksel politiyofenin C/S yüzdesi)'e diğer bölgelerden daha yakın olduğu görülmüştür. Bu nedenle bu bölgeden elde edilen filmlerin daha tiyofenik yapıda olduğunu XPS sonuçları da kanıtlamaktadır.

Ayrıca, aşağıya doğru her 5 nm'de bir alınan XPS sonuçlarına göre filmlerin C/S oranlarında dikkate değer bir değişim olmadığından filmlerin homojen yapıda olduğu söylenebilir. Bu da polimerleşme süresince koşulların neredeyse sabit tutulduğunu göstermektedir.

FTIR spektrumlarında gözlemlenen Oksijen veya Nitrojene ait piklerin varlığı, XPS analizleri sonucunda yapıda Nitrojen ve Oksijen görülmesiyle desteklenmiştir. Filmler polimerleşme süresince yapıda tuzaklanan uzun ömürlü radikaller içerdiğinden bunların havadaki su buharı, Nitrojen ve Oksijene duyarlı olduğunu ve bu nedenle atmosferdeki gazlarla etkileştiğini söyleyebiliriz. Ayrıca bu gazlar, sistemde göreceli olarak yüksek basınç kullanıldığından kaynaklanmış olabilir.

Filmlerin dop edilmesi sonucunda yapıya İyot katıldığı hem XPS hem de FTIR analizleri sonucunda görülmüştür. FTIR piklerine göre İyot, filmle kimyasal bağ yapmaktadır. Bunun nedeni İyodun Karbondaki çift bağlara atak yaparak elektron almasıdır.

Uv-vis spektrumlarına göre band boşluğu E_g , beklenildiği gibi yarıiletken bölgesindedir ve iyot ile doplama sonucu 1.38 eV değerine kadar düşmüştür. Nötral polimerin yarıiletken aralığında band boşluğuna sahip olmasının nedeni konjüge yapıda olması olabilir. Dop sonrasında E_g 'nin düşüşünün nedeni, polimere katılan yük taşıyıcılarının iletkenlik ve valans bandı arasına yerleşmeleridir.

Üç farklı bölgede cam üzerine kaplanan filmlerin yüzey morfolojisi SEM ile incelendiğinde R1 bölgesinde göreceli düz bir yüzey morfolojisi gözlemlenirken R3'e doğru, yani yüksek sıcaklıktan düşük sıcaklığa doğru filmlerin, sayısı gittikçe artan tanecikli yapılardan oluştuğu görülmüştür. Dahası bu filmlerin, TEM ile analizi sonucu, 20 nm'den 150 nm'ye kadar farklı büyüklüklerde nano-yapılardan ibaret olduğu bulunmuştur. Bunun nedeni, gaz fazında polimerizasyonun (oda sıcaklığındaki gazda polimerleşmenin) nano yapıda parçacıkların üretilmesini sağlaması olabilir. Farklı büyüklük ve yapıdaki bu taneciklerin üretiminin sıcaklık ve

elektrot geometrisine bağlı olduğu SEM ve TEM sonuçlarından görüldüğünden, reaktörün üretilecek nanoyapılar yapı üzerinde kontrol imkânı verdiği sonucuna varılmıştır.

Filmler, XRD sonuçlarına göre üç bölgede de amorf yapıdadır. Bunun nedeni, çapraz bağlanma ve dallanma oranının yüksek olması olabilir.

Filmlerin 242 °C'ye kadar bozunmadığı gözlenmiştir. Kütle kaybının başladığı sıcaklık yaklaşık 200 °C'dir. C-C çiftlenimlerinin oluşmasından dolayı filmler yüksek termal kalıcılığa sahiptirler. Bu özelliklerinden dolayı sentezlenen filmlerden, güneş pili gibi yüksek sıcaklığa maruz kalınan kullanım alanlarında yararlanılabilir.

Filmlerin yüzey dirençleri $G\Omega$ değerlerindedir ve filmler dop edildikten sonra direnç $M\Omega$ civarına düşmektedir. R3'ün yüzey direncinin diğerlerine göre daha çok düştüğü görülmektedir. R3'ün daha tiyofenik yapıda olduğu söylenebilir. UV-vis sonuçlarına göre E_g düşük olduğu halde, yüzey direncinin yüksek olması yüksek derece çapraz bağ ve dallanmanın sonucu olabilir.

Elde edilen tüm bulgulara dayanarak, yapılan çalışmalar sonucunda plazma tabanlı elektron demet cihazı ile herhangi bir çözücü kullanılmadan, oda sıcaklığında polimerik yapıda ince film ve nano boyutta polimerik parçacıklar elde edildiği görülmüştür. Bu film ve nano-yapılar, optiksel band boşlukları değerleri yarıiletken mertebesinde olduğu ve dop edilerek E_g değerlerinin daha da düşürebildiği görüldüğünden yarıiletken teknolojisi için kolay elde edilebilir ve farklı yapıda yeni bir malzeme niteliğindedir. Bu nedenle bu malzemelerin bu teknoloji alanında kullanım alanlarına sahip olabileceği düşünölmektedir.

KAYNAKLAR

- Basan S. 2001. *Polimer Kimyası*. Cumhuriyet Üniversitesi Yayınları No:88, Sivas. 367.
- Beşergil B. 2003. *Polimer Kimyası*. Gazi Kitabevi, Ankara.
- Bhat N.V. ve Wavhal D.S. 1998. Preparation and Characterization of Plasma-Polymerized thiophene Films. *Journal of Applied Polymer Science*, 70: 203–209.
- Biederman H., 2004. *Plasma Polymer Films*, Imperial College Press, London.
- Bogaerts A., Neyts E., Gijbels R., Van der Mullen J. 2002. Gas Discharge Plasmas And Their Application. *Spectrochimica Acta Part, B* 57: 609-658.
- Chen F.F. ve Chang J.P. 2002. *Lectures Notes On Principles Of Plasma Processing*. Plenum/Kluwer Publishers, Los Angeles.
- Colladet K., Nicolas M., Goris L., Lutsen L., Vanderzande D. 2004. Low-band gap polymers for photovoltaic applications. *Thin solid films*, 451–452: 7–11.
- Dams R., Vangeneugden D., Vanderzande D. 2006. Plasma Deposition of Thiophene Derivatives Under Atmospheric Pressure. *Chemical Vapor Deposition*, 12: 719–727.
- Dinklage A., Klinger T., Marks G., Schweikhard L. (Editörler) 2005. *Plasma Physics*, Lecture Notes In Physics 670. Springer, Berlin Heidelberg. (75-133, 268-275)
- Erik E. 1998. *Organik kimyada spektroskopik yöntemler* (2. Baskı). Gazi Kitabevi, Ankara
- Fishbane P.M., Gasiorowicz S., Thornton S.T. 1996 (2003. *Temel Fizik Cilt II*. Arkadaş Yayınevi, Ankara. 1206–1209
- Gaur S. ve Vergason G. 15-20 Nisan 2000. Plasma Polymerization: Theory and Practice, *2000 Society of Vacuum Coaters (43rd Annual Technical Conference Proceedings)*, Denver. 505/856–7188 ISSN 0737–5921
- Geetha S., Trivedi D.C. 2005. A new route to synthesize high degree polythiophene in room temperature melt medium. *Synthetic metals*, 155: 232-239.
- Gök A., Omastova M., Yavuz A.G. 2007. Synthesis and characterization of polythiophenes presence of surfactants. *Synthetic metals*, 157: 23-29.

- Göktaş H., Alaçakır A. ve Öke G. 07-09 Haziran 2004. *Plazma Tabanlı Elektron Demeti Jeneratörünün Yapımı Ve Uygulamaları*. II. Ulusal Parçacık Hızlandırıcıları Ve Uygulamaları Kongresi (Telif hakkı: Türkiye Atom Enerjisi Kurumu), Ankara. 15 Mart 2006
http://kutuphane.taek.gov.tr/internet_tarama/dosyalar/cd/4106/pdf/35.pdf
- Göktaş H., Kirkici H., Oke G. ve Udrea M.V. Ekim 2002. Microprocessing By Intense Pulsed Electron Beam. *IEEE Transactions On Plasma Science*, 30: 5, 1837.
- Göktaş H., Oke G. Ve Udrea M. 29.04.2003. Development Of Double Discharge Pulsed Electron Beam Generator And Its Preliminary Applications In Material Processing. *Turk J Phys*, 27: 77–82.
- Göktaş H., Udrea M., Oke G., Alaçakır A., Demir A. Ve Loureiro J. 2005. Self-confinement Of A Fast Pulsed Electron Beam Generated In A Double Discharge. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 38: 2793–2797
- Groenewoud L. 2000. *Transparent and conductive polymer layers by gas plasma techniques* (Doktora tezi). Twente Üniversitesi, Netherlands.
- Groenewoud L.M.H., Enbergs G.H.M., Feijen J. 2003. Plasma polymerization of thiophene derivatives. *Langmuir*, 19: 1368-1374.
- Groenewoud L.M.H., Enbergs G.H.M., Terlingen J.G.A., Wormeester H., Feijen J. 2000. Pulsed Plasma Polymerization of Thiophene. *Langmuir*, 16: 6278–6286.
- Groenewoud L.M.H., Enbergs G.H.M., White E., Feijen J. 2002. On the iodine doping process of plasma polymerized thiophene layers. *Synthetic metals*, 125: 429-440.
- Gündüz T. 2005. *İnstrümental Analiz* (9.Baskı). Gazi Kitabevi, Ankara. (1357).
- Hazer B. 1993. *Polimer Endüstrisi*. Karadeniz Teknik Üniversitesi Basımevi, Trabzon. (1-21).
- Heeger A.J. 2001. Semiconducting And Metallic Polymers: The Fourth Generation Of Polymeric Materials. *Current Applied Physics*, 1: 247–267.
- Heiney P.A. 30 Ekim 1996. *What is X-ray diffraction (XRD)*. 11 Ağustos 2007.
<http://www.physics.upenn.edu/~heiney/talks/hires/whatis.html>
- Inagaki N. 1996. *Plasma Surface Modification and Plasma Polymerization*.

- Technomik yayınları, İsviçre. 265.
- Karim M.R., Lee C.J., Kim H.J., Bhuiyan M.T.I., Lee M.S. 2007. Preparation of buckyball-shaped conducting polythiophene by the gamma radiation-induced polymerization method. *Macromolecule Symp.*, 249-250: 234-240.
- Kim M.C., Cho S.H., Lee S.B., Kim Y., Boo J.H. 2004. Characterization of polymer-like thin films deposited on silicon and glass substrates using PECVD method. *Thin solid films*, 447-448: 592-598.
- Kim T.Y., Kim J.E., Suh K.S. 2003. On the molecular structure and electrical properties of plasma polymerized thiophene films. *Proceeding of 7th international conferance on properties and applications of dielectric materials*, Nagoya.
- Kittel C. 1996. *Kathal Fiziğine Giriş* (6.basımdan çeviri). Güven Kitap Yay. Dağ. LTD Ş., İstanbul. (122–123)
- Lambert J. B., Shurvel H. F., Lightner D. A., Cooks R.G., 1998. *Organic Structural Spectroscopy*. Prentice-Hall Inc, New Jersay, USA.
- Lieberman M.A. 2004. *A Mini Course On The Principles Plasma Discharge*. 19.02.2007.
- MacDiarmid A.G. 2001. “Synthetic Metals”: A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture). *Angew.Chem. Int. Ed.*, 40: 2581–2590.
- Miessler G.L. ve Donald A.T. 2002. *İnorganik Kimya*, (2.Baskıdan Çeviri). PalmeYayıncılık, Ankara (1–5).
- Norden B. ve Krutmeijer E. 2000. *The Nobel Prize in Chemistry, 2000: Conductive Polymers*. 12 Aralık 2006, <http://www.nobel.se/chemistry/laureates/2000/chemadv.pdf>
- Ostrikov K.K. ve Xu S. 2007. *Plasma-Aided Nanofabrication From Plasma Sources to Nanoassembly*. Wiley-VCH, Weinheim.
- Pavia D.L., Lampman G.M., Kriz G.S. 2001. *Introduction to spectroscopy: A guide for students of Organic Chemistry* (3.Baskı). Brooks/Cole, Fort Worth.
- Plasma Science Committee APS 1991. *Plasma Processing of Materials: Scientific Opportunities and Technological Challenges*. National Academy Press, Washington, D.C. 12 Haziran 2006. http://books.nap.edu/openbook.php?record_id=1875&page=R11

- Pretsch E., Bühlmann P., Affolter C. 2000. *Structure determinations of organic compounds*. Springer, Germany. 259.
- Raizer Y.P. 1997. *Gas Discharge Physics*, (2.Baskı). Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany. 449.
- Romero S. L., Mendoza C. J., Ramirez J. C., Garcia J.M. 2005. *Polymerization of thiophene films by the plasma enhanced chemical vapor deposition technique doped with ClO_4^{-1} and its structural, optical and electrical characterization*. *Revista Materia*, 10: 413-418.
- Saçak M. 2002. *Polimer Kimyası*. Gazi Kitabevi, Ankara. 475.
- Sanchez-Estrada F.S. Ağustos 2002. *Pulsed Plasma Synthesis Of Electrically Conductive Thin Films For Potential Use As Environmental Sensors And Other Applications* (Doktora Tezi). The University Of Texas At Arlington, USA. UMI No: 3065631.
- Schaefer G. ve Schoenbach K. H. (editörler) 1989. *Basic Mechanism Contributing to the Hollow Cathode Effect*. NATO ASI Series B: Physics, Plenum Press, New York., Vol 219 (55–77).
- Serway R.A. 1990. *Fen Ve Mühendislik İçin Fizik, 3. Cilt*, (Güncelleştirilmiş 3.baskıdan çeviri). Palme Yayıncılık, Ankara. (1267–1268 ve 1349–1350)
- Silverstein M.S., Visoly-Fisher I. 2002. Plasma Polymerized Thiophene: Molecular Structure and Electrical Properties. *Polymer*, 43: 11–20.
- Turton R. 2005. *Katuların Fiziği* (Çeviri). Aktif Yayınevi, İstanbul. (98–154)
- Tüzün C. 2005. *Organik Kimya*, (Yenilenmiş 9.Baskı). Palme Yayıncılık, Ankara. (1-2)
- Udum Y.A., Pekmez K., Yıldız A. 2004. Electropolymerization of self-doped polythiophene in acetonitrile containing FSO_3H . *Synthetic metals*, 142: 7-12.
- Vassallo E., Laguardia L., Catellani M., Cremona A., Delleria F., Ghezzi F. 2007. Characterization of poly(3-methylthiophene)-like films produced by plasma polymerization. *Plasma processes and polymers*, 4: S801-S805.
- Wang J., Neoh K.G., Kang E.T. 2004. Comparative Study of Chemically Synthesized and Plasma Polymerized Pyrrole and Thiophene Thin Films. *Thin Solid Films*, 446: 205–217.

Wang X. 2006. *Surface Energy Patterning and Optoelectronic Devices Based on Conjugated Polymers* (Doktora Tezi). Linköping Üniversitesi, İsviçre. (8-9).

TABLULAR**Sayfa**

Tablo 3.1. Elektron demetinin temel parametreleri.	36
Tablo 4.1. Bir organik madde spektrumunda gözlemlenebilecek ana pik alanları. ...	41
Tablo 4.2. Reaktörde, aynı deney setinde, üç ayrı bölgede (R1, R2 ve R3), düz cam üzerine sentezlenen filmlerin FTIR pikleri.	43
Tablo 4.3. PPT filmlerin elementel yüzdesi.	56
Tablo 4.4 R1’de film derinliği ile elementel yüzde değişimi.....	57
Tablo 4.5 R2’de film derinliği ile elementel yüzde değişimi.....	57
Tablo 4.6 R3’de film derinliği ile elementel yüzde değişimi.....	58
Tablo 4.7. PPT filmlerin I ile dop edildikten sonra elementel yüzdesi.....	60
Tablo 4.8. R1, R2 ve R3’ün optiksel band boşluğu değerinin (Eg) dop etme süresine bağlılığı	65
Tablo 4.9. Filmlerin ve Tüp3’ün yüzey direncinin dop etme zamanına göre değişimi	75

ŞEKİLLER

Sayfa

Şekil 2.1. Polimerlerin zincir yapılarına göre sınıflandırılması.	5
Şekil 2.2. C atomu için temel enerji seviyeleri.	6
Şekil 2.3. Kondenzasyon polimerleşmesi sonucu poliester oluşumu.	9
Şekil 2.4. Poliasetilen.....	11
Şekil 2.5. İletkenliğin maddelere göre değişimi.....	11
Şekil 2.7. Bağ yapan iki Na atomunun 3S enerji seviyelerinin yarılması ve elektronların bu seviyeleri işgal etmeleri.	14
Şekil 2.8. Karbon atomunun elektron yerleşimi ve N tane atomun oluşturduğu bantlar.....	15
Şekil 2.9. N tane karbon atomunun oluşturduğu grup için 2S ve 2P enerji seviyelerinin atomlar arası mesafenin fonksiyonu olarak değişmesi.	15
Şekil 2.10. Yalıtkan, iletken ve yarı iletkenler için iletim(valans) ve bağ bantları..	16
Şekil 2.11 a) elmas, b) grafit, c) ve d) poliasetilen.	19
Şekil 2.12. Emeraldin'in bir protonik asit (HCl) ile dop edilmesi.....	22
Şekil.2.13. Poliasetilen a) Dimerize olmayan durum b) Dimerize durum c) Cis-poliasetilen d) Dejenere A ve B durumundaki trans-poliasetilen (rezonans durumu) e) Trans-poliasetilende soliton f) Anti-soliton.	23
Şekil 2.15. Polaron ve bipolaronun kimyasal ve elektronik yapısı, yük ve spinleri ..	25
Şekil 2.16. Kuzey kutup ışıkları, güneş ve nebulalar da birer doğal plazmadır.....	26
Şekil 2.17. Plazmanın elektron sıcaklıkları ve yük yoğunluklarına göre sınıflandırması.....	28
Şekil 2.18. Plazmanın kullanım alanları	30
Şekil 2.19. Plazma polimerizasyonu sürecinin şematik gösterimi.....	32
Şekil 2.20. Plazma polimeri ve geleneksel polimerlerin bağlanma farkı.....	33
Şekil 3.2. Numunelerin reaktördeki pozisyonu.....	38
Şekil 4.1. R3,R2 ve R1 bölgelerinden (soldan sağa) elde edilmiş 2 set film.	39

Şekil 4.2. R2 (a), R3 (b) ve A2 – A1 arasındaki kuvars camdan (c) kazınarak alınmış toz numuneler; R2 (a ₂) ve R3 (a _N) bölgesinde elde edilmiş toz numunelerden yapılmış pelletler.	39
Şekil 4.4. Reaktörde üç ayrı bölgede (R1, R2 ve R3), düz cam üzerine sentezlenen filmlerin FTIR spektrumları.	42
Şekil 4.6. R1 için dop edilmeden önce, 1 saat, 1 gün, 2 gün ve 6 gün dop edildikten sonra FTIR spektrumları.	49
Şekil 4.8. R3 için dop edilmeden önce, 1 saat, 1 gün, 2 gün ve 6 gün dop edildikten sonra FTIR spektrumları.	51
Şekil 4.9. PTH'nin R1 bölgesi XPS spektrumu.	54
Şekil 4.10. PTH'nin R2 bölgesi XPS spektrumu.	55
Şekil 4.11. PTH'nin R3 bölgesi XPS spektrumu.	55
Şekil 4.12. R1 için dop sonrası XPS spektrumu	58
Şekil 4.13. R2 için dop sonrası XPS spektrumu	59
Şekil 4.14. R1 için dop sonrası XPS spektrumu	59
Şekil 4.15. a) Molekül orbitallerinin bağıl enerji seviyeleri. b) Bu enerji seviyeleri arasındaki muhtemel geçişler.....	61
Şekil 4.16. R1,R2 ve R3 için Uv-vis spektrumu.....	63
Şekil 4.18. R1, R2 ve R3'ün optiksel band boşluğu değerinin (E _g) dop etme süresine bağlılığı	65
Şekil. 4.20. R3 bölgesinden elde edilen pelletin XRD spektrumu.	68
Şekil 4.21. Üç farklı bölgeden elde edilen filmlerin SEM görüntüleri; (a) R1, (b) R2, (c) R3.....	70
Şekil 4.22. Üç farklı bölgeden toplanan tozların TEM görüntüleri; (a) R1, (b) R2, (c) R3.	72
Şekil 4. 23. Numune ile referans sıcaklık farkının sıcaklıkla değişim grafiği.	73
Şekil 4.24. Tüp (a) için TG, DTA ve DTG eğrileri.....	74
Şekil 4. 25. Tüp (c) için TG, DTA ve DTG eğrileri.....	74
Şekil 4.26. Cam (R1, R2, R3) üzerine kaplanan filmlerin iletkenliklerinin dop edilme süresine bağlılığı.	76

YAŞAM ÖYKÜSÜ

Adı Soyadı: Fatma Gül İNCE

Doğum Tarihi ve Yeri: 11.07.1981/ Fethiye-MUĞLA

Öğrenim Durumu:

Derece	Üniversite, Alan	Yıl
Yüksek Lisans	Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü	2005–2008
Lisans	Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fatih Eğitim Fakültesi, Ortaöğretim Fen-Mat. Alanı, Fizik Öğretmenliği	2000–2005

Çalıştığı Bilimsel Projeler:

- 1) “Organik ince filmlerin fiziksel özelliklerinin ve zararlı gazlara karşı duyarlılığının incelenmesi” isimli ve 107T343 no’lu TÜBİTAK projesinde yardımcı araştırmacı.
- 2) “Plazma Yöntemiyle Organik İnce Filmlerin Sentezlenmesi ve Karakterizasyonlarının Yapılması.” isimli BAP projesinde araştırmacı.

Katıldığı Bilimsel Etkinlikler:

- 1) Nanotechnology Research Forum. 16-20 October 2006, METU, ANKARA
- 2) Radyasyon ve Çevre Sempozyumu. Çanakkale 18 Mart Üniversitesi. 29-30 Haziran 2006, Çanakkale.
- 3) 2007 Summer Collage on Plasma Physics (Snr 1856), The Abdus Salam International Center for Theoretical Physics. 30 July-24 August 2007. Trieste, ITALY.
- 4) 2007–2008 güz yarıyılı Erasmus Öğrenci Değişim Programı. (Universidade Técnica De Lisboa, Instituto Superior Técnico, Portugal)
- 5) Symposium on Surface Science (SSS’8). Bilkent Üniversitesi. ANKARA.