POLİİNDOL/POLİETİLEN İLETKEN KOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Nihan YAVAŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

NİSAN 2007
ANKARA

Nihan YAVAŞ tarafından hazırlanan POLİİNDOL/POLİETİLEN İLETKEN KOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

DOÇ. DR. BEKİR SARI
Tez Yöneticisi

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: : Prof. Dr. Mehmet SAÇAK

Üye : Prof. Dr. Dilek Şolpan ÖZBAY

Üye : Prof. Dr. Halil İbrahim ÜNAL

Üye : Doç. Dr. Tuncer ÇAYKARA

Üye : Doç. Dr. Bekir SARI

Tarih : 03.04.2007

Bu tez, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur.

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Nihan YAVAŞ

POLİİNDOL/POLİETİLEN İLETKEN KOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ ve KARAKTERİZASYONU
(Yüksek Lisans Tezi)

Nihan YAVAŞ

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Nisan 2007

ÖZET

Bu çalışmada, kimyasal polimerleşme yöntemi ile poliindol (PIN) ve poliindol/polietilen (PIN/PE) kompozitleri sentezlendi ve yapıları çeşitli yöntem ve tekniklerle karakterize edildi. Deneylerde yükseltgen tuz olarak $FeCl_3$ kullanıldı ve tuz/monomer mol oranı 3/1 olarak alındı. Önce, PIN sentezlendi ve %90 (m/m) verimle elde edildi. Daha sonra, değişik oranlarda PIN içeren PIN/PE kompozitleri sentezlendi. Sentezlenen poliindol diyot yapımında kullanıldı ve elektriksel özellikleri belirlendi. Sentezlenen PIN ve PIN/PE kompozitlerinin iletkenlikleri farklı sıcaklıklarda dört nokta tekniği ile ölçüldü. PIN ve PIN/PE kompozitlerinde sıcaklık arttıkça iletkenliğin arttığı gözlendi. Poliindolün oda sıcaklığında iletkenliği $1{,}25 \times 10^{-3}$ Scm^{-1} değerinde bulundu. Kompozitler arasında en yüksek iletkenliği $6{,}16 \times 10^{-6}$ Scm^{-1} değeri ile %89 PIN (m/m) içeren PIN/PE gösterdi. Kompozitlerdeki PE miktarı arttıkça iletkenliğin azaldığı gözlendi. Gouy terazisi ile yapılan magnetik suseptibilite ölçümlerinden poliindolün ve kompozitlerin polaron yapıda oldukları bulundu. FTIR ve UV-Görünür bölge çalışmaları ile PIN ve PIN/PE kompozitlerinin oluşumu desteklendi. FTIR ölçümlerinden Poliindolün 2,3 mekanizması ile polimerleştiği önerildi. Termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) çalışmaları ile PIN/PE kompozitlerinin ısısal özellikleri araştırıldı ve yeterli ısısal kararlılığa sahip oldukları bulundu. Taramalı elektron mikroskobu

(SEM) çalışmaları ile PIN, PE ve PIN/PE kompozitlerinin yüzey yapıları aydınlatıldı.

Bilim Kodu : 201. 1.117
Anahtar Kelimeler : Poliindol, Polietilen, İletken kompozit, Kimyasal polimerleşme
Sayfa Adeti : 120
Tez Yöneticisi : Doç. Dr. Bekir SARI

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYINDOLE/POLYETHYLENE CONDUCTING COMPOSITES

(M. Sc. Thesis)

Nihan YAVAŞ

GAZI UNIVERSITY

INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

April 2007

ABSTRACT

In this study, polyindole (PIN) and polyindole/polyethylene (PIN/PE) conducting composites were synthesized by chemical polymerization and their structures were characterized by various methods and techniques. In the experiments, $FeCl_3$ was used as oxidizing agent and the ratio of salt/monomer was 3/1. Firstly, PIN was synthesized and obtained with 90% yield. Then, PIN/PE composites containing different amount of PIN were synthesized. The synthesized PIN was used as a diode and its electrical property was determined. The conductivities of PIN and PIN/PE composites at various temperatures were measured by using four-probe technique. It was observed that the conductivity of PIN and PIN/PE composites increased with increasing temperature. The conductivity of PIN was determined with a value of $1{,}25 \times 10^{-3}$ S cm^{-1} at the room temperature. Among the composites, PIN/PE containing 89% (m/m) PIN had the highest conductivity with a value of $6{,}16 \times 10^{-6}$ S cm^{-1}. It was observed that the conductivity decreased with increasing amount of PE in the composites. From Gouy scale magnetic susceptibility measurements, it was revealed that PIN and PIN/PE composites were found to have polaron nature. Formation of the polymer and composites was supported by FTIR and UV analyses. From FTIR analyses, its was suggested that the polymerization reaction occurred via 2,3 propagation mechanism. The thermal properties of PIN and PIN/PE

composites were investigated by using thermogravimetric (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) analyses and found that they had shown adequate thermal stability. Morphological structures of the PIN, PE and composites were clarified by using scanning electron microscopy (SEM).

Science Code : 201. 1. 117
Key Words : Polyindole, Polyethylene, Conducting composite, Chemical polymerization
Number of Pages : 120
Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Bekir SARI

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren Hocam Sayın Doç. Dr. Bekir SARI'ya, yine kıymetli tecrübelerinden faydalandığım Hocam Sayın Prof. Dr. Halil İbrahim ÜNAL'a, diyot yapımında ve elektriksel özelliklerinin analizindeki yardımlarından dolayı Sayın Doç. Dr. Şemsettin ALTINDAL'a, DSC, TGA ve SEM analizlerinde yardımlarından dolayı Arş. Gör. Çetin ÇAKANYILDIRIM'a, sıcaklığa bağlı iletkenlik ölçümleri için Sayın Doç. Dr. Ayşegül GÖK'e teşekkür ederim. Ayrıca çalışmalarımda gerekli analizler için yardımlarından dolayı Kimya Bölümü uzmanlarına ve Kimya Bölümü'ne teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince yardımlarından ve manevi desteğinden dolayı kıymetli arkadaşım T. Zilhan Yurdagül'e ve desteklerini benden esirgemeyen aileme teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET iv

ABSTRACT vi

TEŞEKKÜR viii

İÇİNDEKİLER ix

ÇİZELGELERİN LİSTES xiii

ŞEKİLLERİN LİSTESİ xiv

RESİMLERİN LİSTESİ xvii

SİMGELER VE KISALTMALAR xviii

1. GİRİŞ 1

2. GENEL BİLGİLER 2

2.1. Tarihçe 2

2.2. Polimerlerde İletkenliğin Açıklanması 3

2.3. İletken Polimer Hazırlanmasında Doping İşlemi 5

2.3.1. Atlama (Hopping) olayı 8

2.3.2. Soliton, polaron ve bipolaron oluşumları 9

2.4. İletken Polimerlerin Sentez Yöntemleri 11

2.4.1. Kimyasal yöntemle iletken polimer sentezi 11

2.4.2. Elektrokimyasal yöntemle iletken polimer sentezi 12

2.4.3. Kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerin birlikte kullanıldığı iletken polimer sentezi 13

2.4.4. Diğer polimerleşme yöntemleri 13

2.5. Poliindol ve Türevlerinin Sentezi 15

Sayfa

2.5.1. Kimyasal polimerleşme 15

2.5.2. Elektrokimyasal polimerleşme 16

2.6. PE ve Özellikleri 19

2.7. İletken Polimerlerin Kullanım Alanları 20

2.7.1. Şarj olabilen pil yapımı 21

2.7.2. Diyot, transistör, kapasitör yapımı 22

2.7.3. pH sensörü yapımı 26

2.7.4. Gaz sensörleri yapımı 27

2.7.5. Biyosensör yapımı 27

2.7.6. Elektrokromik aletler 28

2.7.7. Korozyonu önlemek 29

2.7.8. İyon seçici elektrot yapımı 30

2.7.9. Elektroreolojik çalışmalar 31

3. MATERYAL VE METOT 32

3.1. Deneyde Kullanılan Kimyasal Maddeler, Aletler, Cihazlar ve Teknikler 32

3.1.1. Kimyasal maddeler 32

3.1.2. Aletler, cihazlar ve teknikler 33

3.2. Poliindol (PIN) Sentezi 37

3.3. Poliindol/polietilen (PIN/PE) Kompozitlerinin Sentezi 37

3.4. Aluminyum/Poliindol (Al/PIN) Schottky Diyotunun Hazırlanması 39

3.5. Çözünürlük Testleri 41

4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMA 43

Sayfa

4.1. Poliindol ve PIN/PE Kompozitlerinin Verim, İletkenlik, Dielektrik Sabiti Manyetik Suseptibilite ve Yoğunluk Tayini Sonuçları 44

4.1.1. Poliindol'ün verim, iletkenlik, dielektrik sabiti manyetik suseptibilite ve yoğunluk tayini sonuçları 44

4.1.2. PIN/PE kompozitlerinin iletkenlik, dielektrik sabiti manyetik suseptibilite ve yoğunluk tayini sonuçları 45

4.2. Poliindol ve PIN/PE Kompozitlerinin Sıcaklığa Bağlı İletkenlik Ölçümü Sonuçları 47

4.2.1. Poliindol'ün sıcaklığa bağlı iletkenlik ölçümü sonuçları 47

4.2.2. PIN/PE kompozitlerinin sıcaklığa bağlı iletkenlik ölçümü sonuçları 48

4.3. Aluminyum/Poliindol (Al/PIN) Schottky Diyotunun Elektriksel Ölçüm Sonuçları 49

4.3.1. Aluminyum/Poliindol (Al/PIN) Schottky Diyotunun akım-voltaj (I-V) karakteristikleri 49

4.3.2. Aluminyum/Poliindol (Al/PIN) Schottky Diyotunun sıcaklığa bağlı kapasitans-voltaj (C-V), kondüktans-voltaj (G-V) karakteristikleri 55

4.4. FTIR Analizi 60

4.4.1. Poliindol'ün FTIR analiz sonuçları 60

4.4.2. PIN/PE kompozitlerinin FTIR analiz sonuçları 63

4.5. PIN'ın Polimerleşme Mekanizması 66

4.6. UV-Görünür Bölge Spektrum Sonuçları. 74

4.6.1. Poliindol'ün UV-görünür bölge spektrumu 74

4.6.2. PIN/PE kompozitlerinin UV-görünür bölge spektrumları 76

4.7. Isısal Analiz 82

Sayfa

4.7.1. PIN'ın ısısal analizi 82

4.7.2. PIN/PE kompozitlerinin ısısal analizi..... 87

4.8. PIN, PE ve PIN/PE Kompozitlerinin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Sonuçları..... 100

4.8.1. PIN'ın SEM sonuçları. 100

4.8.2. YYPE'nin SEM sonuçları..... 100

4.8.3. PIN/PE kompozitlerinin SEM sonuçları..... 102

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER..... 106

KAYNAKLAR..... 108

EKLER..... 116

EK–1 Kütlece farklı yüzdelerde PIN içeren PIN/PE kompozitlerinin iletkenliğinin sıcaklık ile değişim grafikleri 117

ÖZGEÇMİŞ..... 120

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge **Sayfa**

Çizelge 2.1. Doping yapılmış bazı konjuge polimerlerin yapıları ve iletkenlikleri....7

Çizelge 3.1. Deneyde kullanılan kimyasal maddeler....32

Çizelge 3.2. Kompozitlerde kullanılan indol, PE, PIN, FeCl3 miktarları ve elde edilen kompozitlerin içerdiği yüzde PIN miktarları 38

Çizelge 3.3. İndol, PE, poliindol ve PIN/PE kompozitlerinin çözünürlükleri....42

Çizelge 4.1. Poliindol'ün iletkenlik, dielektrik sabiti, yüzde verim, manyetik suseptibilite ve yoğunluk değerleri 43

Çizelge 4.2. PIN/PE kompozitlerinin iletkenlik, dielektrik sabiti, yüzde verim manyetik suseptibilite ve yoğunluk değerleri....45

Çizelge 4.3 Al/PIN kompozitlerinin iletkenlik, dielektrik sabiti, yüzde verim manyetik suseptibilite ve yoğunluk değerleri 45

Çizelge 4.4. PIN'ın FTIR spektrum verileri....60

Çizelge 4.5. PIN/PE kompozitlerinin FTIR spektrum verileri....63

Çizelge 4.6. PIN'ın UV-Görünür bölge maksimum absorbans dalga boyları 74

Çizelge 4.7. PIN ve PIN/PE kompozitlerinin UV-Görünür bölge spektrumunda görülen maksimum absorbans dalga boyları....76

Çizelge 4.8. PIN'ın termogravimetrik analiz sonuçları 82

Çizelge 4.9. PIN/PE kompozitlerinin termogravimetrik analiz sonuçları 88

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil **Sayfa**

Şekil 2.1. İletkenlik cetveli....4

Şekil 2.2. Polimer zincirinde elektronik yükün taşınması a) Zincir üzerinde yükün taşınması, b) Zincirler arasında yükün taşınması, c) Partiküller arasında yükün taşınması....8

Şekil 2.3. a) İndol ve 1,3 yapısında polimerleşmiş PIN, b) PIN için 1,3 polimerleşme mekanizması....18

Şekil 2.4. Polianilin kuru pil hücresinin şematik gösterimi....22

Şekil 2.5. Polimer alan etkili bir transistör....23

Şekil 2.6. Polimer esaslı bir süperkapasitörün çalışma prensibi....24

Şekil 2.7. Bir Schottky Diyotun şematik gösterimi....26

Şekil 2.8. Bir Biyosensörün şematik gösterimi....28

Şekil 3.1. Dört nokta tekniği ile iletkenlik ölçümünün şematik görünüşü....34

Şekil 3.2. Omik ve doğrultucu kontak oluşturmada kullanılan vakumda buharlaştırma sistemi....39

Şekik 3.3. Doğrultucu kontak oluşturmada kullanılan maske....40

Şekil 3.4. Aluminyum/Poliindol (Al/PIN) Schottky Diyotunun şematik gösterimi....40

Şekil 4.1. PIN/PE kompozitlerindeki %PIN (m/m) miktarı ile iletkenlik değişimi....47

Şekil 4.2. PIN'ın iletkenliğinin sıcaklık ile değişimi grafiği....48

Şekil 4.3. Kütlece farklı yüzdelerde PIN içeren PIN/PE kompozitlerinin iletkenliğinin sıcaklık ile değişimi....49

Şekil 4.4. Al/PIN Schottky diyotu için farklı sıcaklıklardaki (a) ondalık ve (b) yarı-logaritmik doğru ve ters belsem akım-voltaj (I-V) karakteristikleri....52

Şekil **Sayfa**

Şekil 4.5. Al/PIN Schottky diyotu için engel yüksekliğinin idealite faktörüne karşı değişim grafiği 54

Şekil 4.6. Al/PIN Schottky diyotunun, çeşitli sıcaklıklarda için (a) C-V ve (b) G/w-V eğrileri 56

Şekil 4.7. Al/PIN Schottky diyotunun çeşitli sıcaklık için σ -V eğrileri 57

Şekil 4.8. Al/PIN Schottky diyotunun dört farklı voltaj için σ – T eğrileri 58

Şekil 4.9. Al/PIN Schottky diyotu için 4 farklı voltajdaki yarı-logaritmik öz iletkenlik (σ) – 1/T eğrileri 59

Şekil 4.10. (a) İndol'ün FTIR spektrumu, (b) PIN'ın FTIR spektrumu 62

Şekil 4.11. (a) PIN'ın FTIR spektrumu, (b) % 78 PIN (m/m) içeren PIN/PE kompozitinin FTIR spektrumu 65

Şekil 4.12. Polimerleşme yolları 66

Şekil 4.13. PIN'ın 2. ve 3. karbon atomları üzerinden radikal-nötral monomer yolu ile polimerleşme mekanizması 68

Şekil 4.14. PIN'ın 2. ve 3. karbonlar üzerinden radikal-radikal momomer yolu ile polimerleşme mekanizması 71

Şekil 4.15. PIN'ın UV-Görünür bölge spektrumu 75

Şekil 4.16. % 89 PIN (m/m) içeren PIN/PE kompozitlerinin UV-Görünür bölge spektrumu 77

Şekil 4.17. % 78 PIN (m/m) içeren PIN/PE kompozitinin UV-Görünür bölge spektrumu 78

Şekil 4.18. % 68 PIN (m/m) içeren PIN/PE kompozitinin UV-Görünür bölge spektrumu 79

Şekil 4.19. % 57 PIN (m/m) içeren PIN/PE kompozitinin UV-Görünür bölge spektrumu 80

Şekil **Sayfa**

Şekil 4.20. % 47 PIN (m/m) içeren PIN/PE kompozitinin UV-Görünür bölge spektrumu 81

Şekil 4.21. PIN'ın TGA eğrisi 84

Şekil 4.22. PIN'ın DSC eğrisi 86

Şekil 4.23. % 89 PIN (m/m) içeren PIN/PE kompozitinin TGA eğrisi 89

Şekil 4.24. % 78 PIN (m/m) içeren PIN/PE kompozitinin TGA eğrisi 90

Şekil 4.25. % 68 PIN (m/m) içeren PIN/PE kompozitinin TGA eğrisi 91

Şekil 4.26. % 57 PIN (m/m) içeren PIN/PE kompozitinin TGA eğrisi 92

Şekil 4.27. % 47 PIN (m/m) içeren PIN/PE kompozitinin TGA eğrisi 93

Şekil 4.28. % 89 PIN (m/m) içeren PIN/PE kompozitinin DSC eğrisi 99

Şekil 4.29. % 78 PIN (m/m) içeren PIN/PE kompozitinin DSC eğrisi 96

Şekil 4.30. % 68 PIN (m/m) içeren PIN/PE kompozitinin DSC eğrisi 97

Şekil 4.31 % 57 PIN (m/m) içeren PIN/PE kompozitinin DSC eğrisi 98

Şekil 4.32. % 47 PIN (m/m) içeren PIN/PE kompozitinin DSC eğrisi 99

RESİMLERİN LİSTESİ

Şekil **Sayfa**

Resim 4.1. PIN'ın SEM fotoğrafı (1500x)..... 101

Resim 4.2. PE'nin SEM fotoğrafı (1500x)..... 101

Resim 4.3. % 89 PIN (m/m) içeren PIN/PE kompozitinin SEM fotoğrafı (1500x)..... 103

Resim 4.4. % 78 PIN (m/m) içeren PIN/PE kompozitinin SEM fotoğrafı (1500x)..... 103

Resim 4.5. % 68 PIN (m/m) içeren PIN/PE kompozitinin SEM fotoğrafı (1500x)..... 104

.

Resim 4.6. % 57 PIN (m/m) içeren PIN/PE kompozitinin SEM fotoğrafı (1500x)..... 104

Resim 4.7. % 47 PIN (m/m) içeren PIN/PE kompozitinin SEM fotoğrafı (1500x)..... 105

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
K	Boltzmann sabiti
E_a	Aktivasyon enerjisi
σ	İletkenlik
T	Mutlak Sıcaklık
μ_i	Taşıyıcının mobilitesi
n_i	Yük taşıyıcı türlerin sayısı
ε_i	Taşıyıcı üzerindeki yük
P_n	Polimer zincirinin bir kısmı
P_m	Polimer
CV	Dönüşümlü voltametri
μ_e	Etkin magnetik moment
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı
T_b	Başlangıç bozunma sıcaklığı
T_m	Maksimum bozunma sıcaklığı
T_s	Bozunmanın tamamlandığı sıcaklık
$T_{d(1/2)}$	Yarı ömür sıcaklığı
V	Potansiyel
Φ_m	Metalin iş fonksiyonu
Φ_s	Yarı iletkenin iş fonksiyonu
I	Akım
G	Kondüktans
C	Kapasitans

Kısaltmalar	Açıklama
DMF	Dimetilformamit
DMSO	Dimetil sülfoksit
FTIR	Fourier Transform Infrared Spektrometresi
UV	Ultraviyole
PAn	Polianilin
PVAc	Poli(vinil asetat)
PPy	Polipirol
PIN	Poliindol
(PIN)BF_4	Poliindol tetrafloroborat
PE	Polietilen
AYPE	Alçak Yoğunluklu Polietilen
YYPE	Yüksek Yoğunluklu Polietilen
PVC	Poli(vinil klorür)
TEATFB	Tetraetilamonyum tetrafloroborat
DBSA	Dodesilbenzensülfonik asit
TGA	Termogravimetrik Analiz
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
PVA	Poli(vinil alkol)
PFu	Polifuran
PAn	Polianilin
AC	Alternatif akım
DC	Doğru akım

1.GİRİŞ

Çok sayıda doğal ve yapay polimerlerin farklı özelliklerinin olması ve verdikleri kimyasal tepkimeleri inceleme ihtiyacı, yeni bir bilim dalının doğmasına neden olmuştur. Polimer kimyası XX. yüzyılın 20'li ve 30'lu yıllarında bağımsız bir kimya bilimi olarak ortaya çıkmıştır. Polimer kimyası çok kısa bir süre içinde büyük bir gelişim göstermiş XX. yüzyılın en ileri giden ve günlük hayatta en fazla uygulama alanı bulan bilim dalı haline gelmiştir. Polimerler ilk kullanımlarından bu yana elektriksel yalıtkanlığı iyi maddeler olarak bilinirler. Fakat iletken polimerler günümüzde polimer kimyasının önemli ve yeni bir araştırma konusudur.

İletken polimerlerin iletkenliklerini, sentez koşullarını ve sentez yöntemlerini değiştirerek kontrol altına almak en önde gelen çalışmalardandır. İletken polimerlerin iletkenlik, çözünürlük ve işlenebilirlik gibi mekanik, fiziksel ve kimyasal özelliklerinde sistematik değişiklikler yapmak için değişik yöntemler uygulanmaktadır. Bunlardan birisi iletken polimerlerin kopolimerlerini, kompozit ve blendlerini hazırlayarak özelliklerinin iyileştirildiği kimyasal yöntemlerdir [1, 2]. Diğeri ise plastikleştirici rolü oynayan uygun bir dopant ile iletken polimerlerin blendlerini hazırlayarak özelliklerinin iyileştirildiği fiziksel yöntemlerdir [3–5].

İletken polimerlerin en çok kullanıldığı alanlar; şarj olabilen pil yapımı, sensör yapımı, diyot, transistör ve mikro elektronik aletlerin yapımıdır [6–11]. Ayrıca modifiye elektrot yapımı, biyokimyasal analizler, korozyon önleme, elektrokromik cihazlar ve elektroreolojik çalışmalarda kullanılmaktadır [12–17].

Bu çalışmada; kimyasal polimerleşme ile poliindol (PIN) homopolimeri ve farklı oranlarda poliindol ve polietilen (PE) içeren poliindol/polietilen (PIN/PE) kompozitleri hazırlanarak, PIN'ın özelliklerinin iyileştirilmesi elektroreolojik çalışmalar için iletkenliğinin düşürülmesi ve yapılarının karakterize edilmesi amaçlandı. Hazırlanan homopolimer ve kompozitler farklı tekniklerde karakterize edilerek özellikleri incelendi. Sentezlenen poliindol diyot yapımında kullanıldı ve elektriksel özellikleri incelendi.

2.GENEL BİLGİLER

2.1.Tarihçe

Polimerler, genellikle elektriksel yalıtkanlığı iyi maddeler olarak bilinirler. Polimerlerin bu özelliğinden yararlanılan geniş kullanım alanları vardır. Yalıtkan özelliğinden başka bir polimerin kendisinin doğrudan elektriği elektronlar üzerinden iletebileceği, ilk kez poliasetilen üzerine yapılan çalışmalar sonucu anlaşılmıştır.

H. Shirakawa, 1974 te, Ziegler-Natta katalizörü kullanarak metalik görüntüde ancak yeterince iletken olmayan gümüş renginde poliasetilen filmler hazırlamışlardır. 1977 yılında H. Shirakawa, A.J. Hegeer ve A.G. MacDiarrmid sözü edilen poliasetilen filmlerin iyot, flor veya klor buharlarına tutularak yükseltgendiğinde, iletkenliğin 10^9 kat artarak 10^5 S/cm düzeyine çıktığını gözlemişlerdir. Bunun sonucunda "İletken Polimer" terimi ortaya atılmıştır. Bu değer, gümüş bakır gibi metallerin iletkenliği olan 10^6 S/cm düzeyine yakındır. Shirakawa, Hegeer ve MacDiarmid bu çalışmalarından dolayı 2000 yılı Kimya Nobel ödülünü almışlardır [18].

İletken polimer terimi ortaya atılmadan 1862 yılında elektrokimyasal yöntemle anilinin sülfürik asit çözeltisinde yükseltgendiği ve oluşan mavi-siyah renkli katının Pt elektrotlarda birikerek oluştuğu ve suda çözünmediği belirtilmiştir. 1876 yılında anilinin elektrokimyasal yapısı incelenmiş ve anilinin şarj ve deşarj olabileceği gösterilmiştir [19].

Tourilon ve Garnier 1982 yılında indol monomerinin anodik yükseltgenmesine dayanan poliindol sentezi hakkında bilgi vermişlerdir [6]. Poliindol üstün elektrokromik özellik göstermektedir. Fakat fiziksel özelliklerinin zayıf olduğu görülmüştür. 1984 yılında, Waltman ve arkadaşları indol ve türevlerinin elektrokimyasal yöntemle sentezlenmesi hakkında ayrıntılı araştırma yapmışlardır [20]. Bu polimer hakkında yapılan daha sonraki çalışmalar; sensör yapımında kullanılması, polimerizasyon mekanizması ve fizikokimyasal özelliklerini

içermektedir. Maarouf ve arkadaşları 1994 yılında PIN'ın elektrokimyasal ve kimyasal polimerleşmesini gerçekleştirmiştir [21, 22].

Günümüzde polipirol, polianilin, politiyofen, polifuran, poliindol, poli(N-vinil karbazol) gibi pek çok sayıda iletken polimer sentezlenmiştir. Bu polimerlerin özelliklerinin incelenmesine ve iyileştirilmesine yönelik pek çok çalışma yapılmaktadır.

2.2. Polimerlerde İletkenliğin Açıklanması

İletken polimerler keşfedilmeden önce polimerlerin yalıtkan olduğu düşünülmesinin nedeni, polimer zincirindeki atomların kovalent bağlarla bağlı olmasıdır. Metaller, elektron bulutu ile çevrili, değerlik elektronları delokalize olabilen ve metalik bağlar yapabilen iletkenlerdir. Karbon atomları ile doyurulmuş kovalent bağlı moleküllerde değerlik elektronlarının delokalizasyonu bile söz konusu değildir. Dolayısıyla yük taşıyıcı türlerin hareketi de olanaksızdır. Bir karbon atomlu konjuge molekülde π bağı elektronlarının etkileşimiyle elektron delokalizasyonu sağlanabilir ve uzun konjuge molekül iletken hale geçebilir [23].

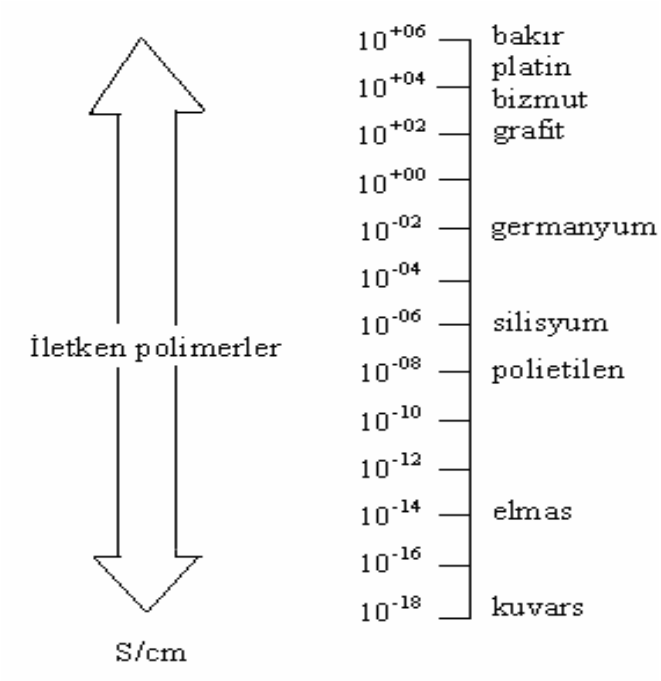
İletkenlik özelliği elektronların serbestçe hareket etme özelliğidir. Atomik bağ sistemine sahip olan katılarda elektronlar belirli enerji bandlarında hareket ederler. Her enerji bandının kendisine özgü elektron alabilme yeteneği bellidir. Bu bandlar dolu ya da boş olabilir. Elektronların ise bir enerji bandında bulunabilmeleri için belli bir enerjiye sahip olmaları gerekir. Bandlar tam boş ve tam dolu olmadığı için iletkenlik gözlenir. Yalıtkanlarda ise bu bandlar tam dolu veya boş olduğundan iletkenlik söz konusu değildir.

Elektron içeren en yüksek enerji bandına değerlik (valans) bandı ve bunun üstündeki boş enerji bandına ise iletkenlik bandı denir. Yalıtkanlarda bu iki band geniş bir yasak enerji aralığı ile birbirinden ayrılmış durumdadır. Yarı iletkenlerde ise bu yasak bölge dar olup bir ışık ve ısı kaynağından alınan 1 eV gibi bir enerji ile elektronlar bu yasak bölgeden geçebilir ve iletkenlik gösterebilirler. Metallerde ise

bu iki bandın üst üste gelip elektronların kolayca hareket etmesiyle iletkenlik sağlanmış olur.

Günümüzde bazı polimerlerin metallerle yalıtkanlar arası bir iletkenliğe sahip oldukları bilinmektedir. Bu polimerler iletken polimerlerdir. Fotoiletken polimerlerde iletkenlik fotokimyasal yöntemle gerçekleştirilmiştir. Normal hallerinde yalıtkan olan bazı polimerlerin yükseltgen veya indirgen bir madde ile muamele edilerek tuzları hazırlanır. Bu şekilde metallerle karşılaştırılabilecek düzeyde iletken polimerler elde edilir [24].

Polikonjuge polimerlerin çoğunda iletkenlik $1{,}0x10^{-7}$ Scm^{-1} ile $1{,}0x10^{2}$ Scm^{-1} aralığında değişir [25]. Şekil 2.1'de iletken polimerlerin iletkenlik aralığı gösterilmiştir.



Şekil 2.1. İletkenlik cetveli [26]

Yarı iletkenler ve konjuge polimerler için elektriksel iletkenlik, değiştirilebilen bir elektrik alanında, zamanın bir fonksiyonu olarak sıcaklıkla üstel olarak değişmektedir. Bu da Arrhenius tipinde bir eşitlikle verilir [25].

$$\sigma = \sigma_o \, e^{-Ea/kT} \qquad (2.1)$$

Bu eşitlikte, σ: İletkenlik (S cm^{-1}), σ_o: Sabit, E_a: Aktifleşme enerjisidir ve bu enerjideki değişiklikler polimerlerde sıklıkla camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) civarında gözlenir. k: Boltzmann sabiti, T: Mutlak sıcaklıktır. Elektriksel iletkenlik (σ), aynı zamanda yük taşıyıcı türlerin sayısı (n_i), her bir taşıyıcının üzerindeki yük (ε_i) ve taşıyıcının mobilitesi (μ_i) ile de doğru orantılıdır. Bu ifade de;

$$\sigma = \Sigma \mu_i \, n_i \, \varepsilon_i \qquad (2.2)$$

eşitliği ile verilir.

2.3. İletken Polimer Hazırlanmasında Doping İşlemi

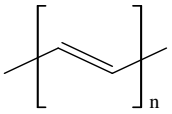
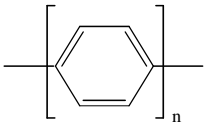
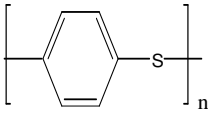
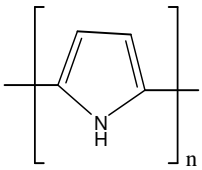
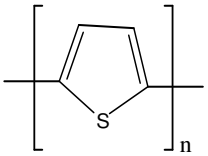
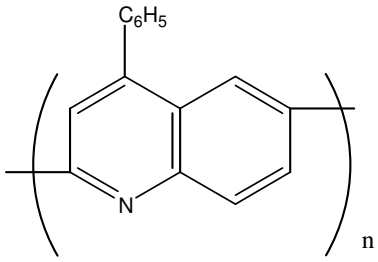
Polimerlerin elektronik yapısı, ya yalıtkan ya da yarı iletken özellik gösterir. İletken polimer hazırlamak için konjuge π bağlarına sahip olan bir polimeri uygun bir reaktif ile indirgemek veya yükseltgemek gerekmektedir. Buna doping işlemi denir Çizelge 2.1'de çeşitli kimyasal maddelerle doping edilmiş bazı iletken polimerlerin iletkenlik değerleri verilmiştir. Doping yoluyla iletkenliğin sağlanması şu şekilde açıklanabilir: Polimerde değerlik kabuğundaki elektronlar ya bir yükseltgen reaktif ile koparılabilir ve değerlik kabuğu pozitif yüklü hale gelir ya da indirgen bir reaktif ile boş iletkenlik bandına elektron verilebilir.

Bu işlemler sırasıyla yükseltgenmeye karşılık olmak üzere p-tipi doping, indirgenmeye karşılık olmak üzere n-tipi doping olarak isimlendirilir. Polimerik bir maddeye verici (donör) veya alıcı (akseptör) bir maddenin ilave edilmesi de doping yapmanın başka bir tanımıdır. Bu reaksiyon sonuçta bir redoks reaksiyonudur. Doping işlemi sırasında doping moleküllerinin hiçbirisi polimer atomları ile yer

değiştirmez. Doping molekülleri yalnızca elektronların enerji kabuklarından geçişlerinde yardımcı olurlar. Bir polimeri iletken hale dönüştürmek için polimerin kütlece %10-%50'si aralığında dopant ilave etmek gerekir. Dopant miktarı daha da artırılırsa, yüksek iyonik kuvvetler oluşmakta ve iletken polimerin işlenebilme güçlükleri ortaya çıkmaktadır [26].

Sonuç olarak polimerlerde doping sonucu değerlik veya iletkenlik tabakalarının tam dolu veya tam boş olmaması sağlanır. Polimerin iskelet yapısına doping yapmak üzere verilen elektrik yükü, polimerin elektronik durumunda küçük ama önemli bir değişme sağlar. Bu değişme ile üç yük boşluklarından birisi ortaya çıkar. Bunlar tek değerlikli (polaron) iki değerlikli (bipolaron) ve soliton olarak bilinir.

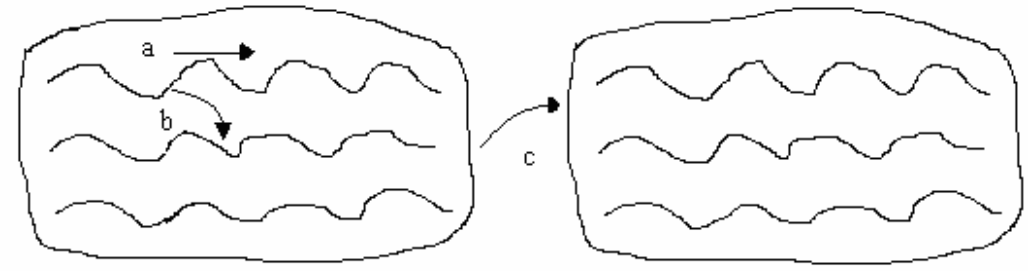
Çizelge 2.1. Doping yapılmış bazı konjuge polimerlerin yapıları ve iletkenlikleri [24]

Polimer	Yapısı	Doping Yöntemi	İletkenliği (S cm^{-1})
Poliasetilen		Kimyasal Elektrokimyasal (AsF_5, I_2, Li, K)	500–1,5x10^5
Poli (p-fenilen)		Kimyasal (AsF_5, Li, K)	500
Poli (p-fenilen sülfür)		Kimyasal (AsF_5)	1
Polipirol		Elektrokimyasal	600
Politiyofen		Elektrokimyasal	100
Poli(fenil-kinolin)		Elektrokimyasal Kimyasal (Sodyum naftalür)	50

Her doping yapılan molekülde doping yapan iyon başına 15 karbon atomu olduğu zaman yük odacıkları birbirine bağlanarak değerlik ve iletkenlik seviyeleri arasında yeni bir enerji tabakası oluşur. Böylece elektronların serbestçe hareketleri mümkün olur ve bunun sonucunda da iletkenlik sağlanmış olur. Bu durum yarı iletkenlerdeki doping yapan ve doping olan arasındaki ilişkiden farklıdır. Yarı iletkenlerde doping olanın örneğin, silisyumun atomları ile elektronları, elektron sayısı silisyuma göre az veya çok olan atomlarla yer değiştirir. Halbuki polimerlerde böyle bir atom değişimi söz konusu değildir. Bu atomlar sadece bir aracı rolü oynayarak, polimerlerde enerji seviyelerinde elektron alış verişi işlemine iştirak ederler. Doping olanın miktarı fazla olduğu zaman yük odacıklarının birbirine girmesinden dolayı yük kararsızlığı olur ve bu durum daha çok karbon atomlarının örtülmesine sebep olur. Polimer filminde sadece belirli boyda tek bir zincir olmadığı için iletkenliğin sağlanması güçleşir. Çünkü elektronların bir zincirden diğer bir zincire atlaması zorlaşır [27].

2.3.1. Atlama (hopping) olayı

Son yıllarda iletken polimerlerde iletkenliğin yalnızca uzun konjuge zincirler sayesinde oluşmadığı, fakat polimer zincirinde elektronik yükün hareketini açıklayan başka bir faktörün rol oynadığı belirlenmiştir. Bu olaya atlama (hopping) denilmektedir [26].



Şekil 2.2. Polimer zincirinde elektronik yükün taşınması a) Zincir üzerinde yükün taşınması, b) Zincirler arasında yükün taşınması, c) Partiküller arasında yükün taşınması [26]

Şekil 2.2'de de görüldüğü gibi polimer zincirinde elektronik yükün hareketi üç şekilde olmaktadır. Bir kristal yapıda zincir üzerinde, bir kristal yapıda zincirden zincire ve amorf bir bölgede zincirden zincire şeklindedir.

Yapılan bir çalışmada tanecikli yapıdaki düzensiz polimer sistemlerinin hopping iletkenliğinin elektrik yüklü taneciklerin yüksüz taneciklere boşluk açması suretiyle bir tanecikten diğerine geçiş yapmaları sonucu oluştuğu ve sıcaklıkla değiştiği belirlenmiştir [28]. Diğer bir çalışmada ise HCl ile dopinglenmiş emeraldin tuz yapısına sahip bir polianilin iletken polimerinin iletkenlik özellikleri araştırılmıştır. Polimerik yapıda zincirler boyunca ve zincirler arasında elektrik yükünü taşıyan metalik özellik gösteren bölgelerin bulunduğu ve bu bölgelerin amorf bölgelerle çevrili olduğu tespit edilmiş ve iletkenliğin artırılması için zincirler arası etkileşimin de artırılması gerektiği öngörülmüştür [29].

Buradan yola çıkarak ve konjuge sistemlerden biraz taviz verilerek yukarıda bahsedilen hopping olgusunun artırılmasına çalışılmaktadır. Bu ise, son yıllarda aşı ve karışım türü polimerlerin ele alınmasına yol açmıştır.

2.3.2. Soliton, polaron ve bipolaron yapıları

Bir polimere doping olayı kimyasal veya elektrokimyasal yöntemlerle yapılır. Yükseltgenme reaksiyonu aşağıdaki gibi gösterilebilir.

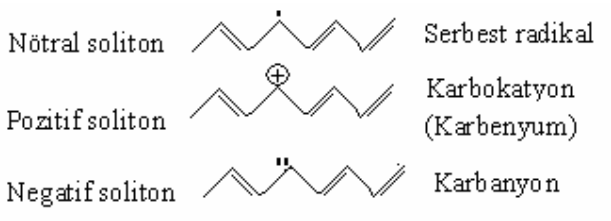
$$P_n \underset{\text{ind}}{\overset{\text{yük}/A^-}{\rightleftharpoons}} [P_n^+ A^-] \underset{\text{ind}}{\overset{\text{yük}/A^-}{\rightleftharpoons}} [P^{2+}2A^-]$$

Burada P_n, polimer zincirinin bir kısmını gösterir. İlk basamak polaron veya soliton olarak adlandırılan bir katyon veya anyon radikalinin oluşumunu gösterir. İkinci basamak ise, ikinci elektron transferinin gerçekleştiği bir dikatyon veya dianyonun oluştuğu bipolaron oluşumudur. Ayrıca ilk redoks reaksiyonundan sonra polimerin

yüklü ve nötral kısımları arasında bir transfer kompleksleri oluşabilir. (P_m polimeri gösterir.)

$$\left[P_n^{\bullet +} \; A^- \right] + P_m \longrightarrow \left[(P_n \; P_m)^{\bullet +} \; A^- \right]$$

Soliton, polaron ve bipolaron yapılarını kısaca şöylece özetleyebiliriz. İletkenliğin doping yapmak suretiyle artırıldığını daha önceden söylemiştik. Amonyak gazına maruz bırakılan polimerik bir filmin iletkenliği yaklaşık $1{,}0 \times 10^3$ Scm^{-1} artırmıştır. AsF_5, Br_2, I_2 ya da $HClO_4$ gibi p-doping maddelerini kontrollü ilave etmek suretiyle yapıdan bir elektron koparılır ve pozitif bir soliton veya nötral bir soliton oluşturulur.



Benzer bir şekilde negatif bir soliton da, polimeri verici bir molekül ile veya n-doping maddesi ile muamele ederek orta seviyedeki enerji boşluklarına bir elektron ilave edilmesi ile oluşur. Oluşan soliton yapıları içinde, farklı monomer birimleri üzerindeki yük dağılımı karbenyumu (karbokatyon) kararlı kılar. Yüksek doping oranlarında soliton bölgeleri üst üste binme ve yeni orta enerji bandları oluşturma eğilimindedir. Bu yeni enerji bandları ile birleşerek yük odacıkları oluştururlar ve oldukça fazla bir elektron akışına izin verirler.

Band modeline göre iletkenlik, bir yük taşıyıcının çok sayıda yük odacığı boyunca yol alması ve herhangi bir yük odacığı üzerinde kalma süresinin az olması ile açıklanmaktadır. Bununla birlikte bir yük taşıyıcı engellenebilir ve yeni bir denge durumu oluşturmak ve polarize olmak için belirli bir noktaya doğru ilerleyebilir. Bu deforme olmuş yapı ile yük taşıyıcıya polaron veya radikal katyon denilir. Solitonların aksine polaronlar ilk enerji engeli yenilmedikçe hareket edemezler. Bu

sebeple atlama (hopping) hareketi yapabilirler. Bu nedenle izole edilmiş bir yük taşıyıcı bir polaron oluşturur. Bu yüklerin bir çiftine bipolaron denilir. Bipolaronlar iki radikalin birleşerek yeni bir π bağı oluşturması ile meydana gelirler. Polaronlara göre bipolaronlar daha kararlı bağlar oluştururlar. Bipolaronlardaki yüklerin mobilitesinin yüksek olduğu kabul edilir. Bu yüzden bipolaronlar iletkenliğe asıl yardımcı unsurlardır. Poli(p-fenilen) ile diğer konjuge iletken polimerlerin çoğunda iletkenlik, polaron ve bipolaronların sayesinde oluşur [26].

2.4. İletken Polimerlerin Sentez Yöntemleri

İletken polimerleri sentezlemek için kullanılan birçok yöntem vardır. Bunlardan en çok kullanılanları kimyasal polimerleşme, elektrokimyasal polimerleşme, kimyasal ve elektrokimyasal polimerleşme yöntemleridir. Diğer yöntemlerden bazıları ise polimer-metal kompleksleri (Koordinasyon polimerleri), fotokimyasal polimerleşme, metatez (çifte bozunma) polimerleşme, piroliz yöntemleridir.

2.4.1. Kimyasal yöntemle iletken polimer sentezi

Kimyasal yöntemle iletken polimer sentezinde, monomer uygun bir çözücüde çözülerek, katalizör eşliğinde, bir yükseltgenme ve indirgenme aracı (genellikle bir asit, baz veya tuz) kullanılarak iletken polimer sentezlenir. Konjuge polimerlerin tümü kimyasal yöntemle sentezlenebilmektedir. Bu yöntemin avantajı; istenilen miktarda ve ucuz bir maliyetle ürün elde edebilmek iken dezavantajları ise yükseltgenme basamağını kontrol edememek ve saf ürün elde edememektir. Bu yöntemde dikkat edilmesi gereken hususlar; polimerleşme esnasında polimerin konjuge bağlarının muhafaza edilmesi, uygun doping maddesi veya katalizör kullanılmasıdır.

Bir çalışmada, çözücü olarak metanol, doping maddesi olarak 2,5 M $FeCl_3$ kullanılarak pirolün kimyasal yöntemle polimeri hazırlanmış ve iletkenliği 190 S/cm'e ulaştığı belirlenmiştir [30].

2.4.2. Elektrokimyasal yöntemle iletken polimer sentezi

Elektropolimerleşme yönteminde; monomerin indirgenmesi veya yükseltgenmesi ile oluşan anyon, katyon veya radikal oluşumuna göre anyonik, katyonik veya radikalik bir polimerleşme sağlanmış olur.

Polimerleşme çözeltide olabileceği gibi elektrot üzerinde de olabilir. Elektrot üzerinde polimerleşme olduğunda elde edilen polimer iletken değilse polimerleşme devam etmez ama iletken ise polimerleşme devam eder. Polimerleşme hücresi genellikle, çalışma, karşı ve referans elektrottan oluşan bir sistemdir. Önce hücre içine konulan monomer çözeltisinin uygun bir voltamogramı alınmakta, daha sonra sabit akım veya sabit potansiyelde polimerleşme gerçekleştirilmektedir.

Elektrokimyasal yöntemle polimer elde etmenin diğer yöntemlerden üstün yanları vardır. Bunları şöylece sıralayabiliriz: Elektrokimyasal yöntemle tek basamakta polimer elde edilebildiği gibi yüzeyde toplanan polimer destek materyaline ihtiyaç olmaksızın film halinde yüzeyden alınabilmektedir. Ayrıca farklı elektrolitlerde hazırlanan filmler farklı özelliklere sahip olmaktadır. Örneğin farklı karşı iyon içeren polipirol polimerinin iletkenliklerinin büyüklükçe 5 kat fark ettiği yapılan deneylerde bulunmuştur [31]. Elektrokimyasal polimerleşmede sabit potansiyel ve akım uygulaması, polimerleşmenin başlangıç ve bitiş basamaklarının kontrol edilmesi mümkündür. Bu nedenle kimyasal yönteme göre daha saf ürünler elde etmek mümkündür [32].

Elektrokimyasal polimerleşmede karşı ve çalışma elektrotu olarak; karbon, altın ve platin elektrotlar, referans elektrot olarak; sulu ortamda çalışılıyorsa doymuş kalomel elektrot, susuz ortamda çalışılıyorsa Ag/AgCl elektrot kullanılmaktadır. Elektrokimyasal polimerleşme için genellikle aprotik ve polimere uygun çözücüler kullanılır. Bunun yanında iletkenliği artırmak için destek elektrolit ilave edilir ve polimerleşme bu ortamda sağlanır. Örneğin; asetonitril çözücüsüne uygun tuzlar tetraetilamonyum tetrafloroborat (Et_4NF_4B), tetrabutilamonyum tetrafloroborat (Bt_4NF_4B), sodyum tetrafloroborat ($NaBF_4$), sodyum perklorat ($NaClO_4$), lityum

perklorat ($LiClO_4$), tetrabütil iyodür (Bt_4I)'dür. Yapılan bir çalışmada; tiyofen asetonitrilde $AgClO_4$ tuzu kullanılarak elektropolimerleştirilmiş ve iletkenliği 0,6 S/cm olarak bulunmuştur [33].

2.4.3. Kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerin birlikte kullanıldığı iletken polimer sentezi

Bu yöntem aslında elektrokimyasal yöntemden pek farklı değildir. Ancak değişik amaçlar için kullanılan monomerler önce bir kimyasal işleme tabii tutularak dimer, trimer haline veya iki monomerin birbirine bağlanmasından oluşan yeni bir monomere dönüştürülür. Sonra elektrokimyasal işlem uygulanır. Monomere ön kimyasal işlemin uygulanması genelde ard arda kopolimerler eldesinde veya yüksek oksitlenme potansiyeline sahip olduğu zaman yapılır. Örneğin yapılan bir çalışmada önce kimyasal bir yöntem ile furan ve tiyofen halkaları içeren monomer sentezlenip sonra elektrokimyasal polimerleşme uygulanarak ard arda kopolimer elde edilmiştir. Tiyofen 2,07 V'da, furan ise 1,76 V'da polimerleştiği halde tiyofen ve furan halkası içeren birim 1,60 V'da polimerleştirilmiştir [34].

2.4.4. Diğer polimerleşme yöntemleri

İletken polimer sentezlemek için değişik yöntemler de kullanılmaktadır. Bunlardan birisi de gaz fazı yöntemi olup, genellikle monomer, yalıtkan bir polimer matriksi ve bir yükseltgen madde karışımına belli bir sıcaklıkta maruz bırakılarak buhar fazında polimerleştirilip çöktürülmekte ve bu şekilde iletken polimer veya kompozitler hazırlanmaktadır [35].

Fotokimyasal polimerleşme, güneş ışığı varlığında veya UV lambası gibi ortamlarda gerçekleşmektedir. Bu yöntemde polimerleşme fotobaşlatıcılarla başlatılır. Örneğin pirolün fotokimyasal polimerleşmesi için rutenyum (II) kompleksleri fotobaşlatıcı olarak kullanılmaktadır. Fotoışınlama ile rutenyum (II), rutenyum (III)'e yükseltgenmekte ve polimerleşme bir elektron aktarım ile başlamaktadır.

Benzotiyofenin fotokimyasal polimerleşmesi CCl_4 ve tetrabütilamonyum bromür kullanılarak asetonitrilde yapılmıştır.

Metatez (çifte bozunma) polimerleşmesi yönteminde monomerdeki tüm çift bağların polimerde kalma özelliği ile diğer polimerleşme yöntemlerinden farklıdır. Kullanılan katalizörler Ziegler-Natta polimerleşmesinde kullanılanlara benzer hatta aynı olabilir yani geçiş metali organometalik olarak alkillenmiş bileşiklerdir.

Piroliz yöntemin uzun aromatik yapılar oluşturmak için heteropolimerin ısıtılarak heteroatomun uzaklaştırılmasıyla iletken polimerin sentezlenme işlemidir. Polimer hidroliz ürünü, piroliz şartlarını içeren kararlı polimerin doğasına ve şekline bağlı olarak bir film veya toz halinde olabilir.

Plazma polimerleşmesi oldukça ince düzgün tabakaların (50–100 A^o) hazırlanması için kullanılan bir tekniktir. Oda sıcaklığında, yüksek manyetik alanda ve istenilen kalınlıkta saf polimer sentezi için kullanılıp, düşük sıcaklıkta gerçekleştiği için soğuk plazma polimerleşmesi de denilir. Yapılan bir çalışmada plazma polimerleşmesi tekniği ile tiyofenin cam, alüminyum ve NaCl kristalleri gibi çeşitli yüzeylerde filmleri hazırlanmıştır [36].

Başka bir yöntem, iki fazlı bir sistemin ara yüzeyinde iletken polimer sentezlenmesidir. Bu yöntemde; bir tuzun sulu çözeltisi ve bir asit çözeltisinin karışımından oluşan polar bir faz ile monomer ve benzen, toluen gibi çözücülerin karıştırılmasıyla oluşan apolar bir faz arasındaki ara yüzeyde iletken polimer sentezlenmektedir [37].

Emülsiyon polimerleşmesi yönteminde ise monomer apolar veya zayıf bir polar çözücü ile asidik bir tuz, emülsiyon oluşturan dodesilbenzensülfonik asit (DBSA) gibi bir yüzey aktif bir madde ile eş zamanlı karıştırılmakta, belirli sıcaklık ve süre sonunda viskoz bir emülsiyon oluşmaktadır. Bu emülsiyon da çöktürülerek saflaştırılmakta ve iletken polimer elde edilmektedir [38].

2.5. Poliindol ve Türevlerinin Sentezi

Son zamanlarda heteroatomik iletken polimerler ile ilgili çalışmaların artmasının nedeni onların kimyasal kararlılıklarının, polaron ve bipolaron iletkenlik mekanizmalarının ilgi çekmesidir [39]. Literatürde poliindolün ve onun türevlerinin kapalı yapısının polipirol ve polianiline benzemesine karşın iletkenliğinin daha düşük olduğu ama termal kararlılığının daha iyi olduğu rapor edilmiştir [40]. Ayrıca poliindolün yüksek redoks aktivitesi ve kararlılığı, yavaş bozunma hızı, atmosferik koşullarda kararlılığı (air stability) üsün taraflarıdır [41]. Fakat poliindolün toz halindeyken fiziksel özellikleri iyi değildir.

Poliindol filmlerinin hazırlanması ve yapısal karakterizasyonu ile ilgili çok az çalışma vardır [41]. Makaleler incelendiğinde, indol ve türevlerinin kimyasal ve elektrokimyasal yöntemle sentezlendiği görülmektedir.

2.5.1. Kimyasal polimerleşme

Kimyasal yöntemle PIN sentezinde, çok fazla çalışma bulunmamaktadır. Bir çalışmada, poliindol üç farklı tuz ve çeşitli çözeltiler kullanılarak azot atmosferinde kimyasal yöntem ile sentezlenmiştir [22]. Tuz olarak demir (III) klorür ($FeCl_3$) ve bakır (II) klorür ($CuCl_2$) tuzları kullanılmış, çözücü olarak da CH_3CN, CH_2Cl_2, CH_3NO_2, C_6H_5OH, C_2H_5OH ve CH_3OH kullanılmıştır. Sentezlenen polimerlerin oda sıcaklığında iletkenlikleri ölçülmüştür ve farklı deneysel koşullarda sentezlenen polimerlerin iletkenlikleri farklılık gösterdiği gözlenmiştir. $FeCl_3$ kullanılarak sentezlenen PIN 10^{-3} S cm^{-1} iletkenlik gösterirken, $CuCl_2$ ile hazırlanan PIN'de 10^{-2} S cm^{-1} iletkenlik gözlenmiştir.

Bir diğer çalışmada, PIN, $FeCl_3$ tuzu kullanılarak kloroform, su karışımında sentezlenmiştir [42]. Elde edilen bu PIN'ün tiyol ile 1:1 oranında kompoziti hazırlanmıştır ve elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Sonuçta, hazırlanan kompozitin iletkenliği oda sıcaklığında 7,0 S/cm'e kadar artmıştır.

Rajasudha ve arkadaşları (2005), PIN ile PVA, PVAc ve sodyum dodesilsülfat kullanarak çeşitli kompozitler sentezlemiş ve sentezlenen kompozitleri kolloidal boyutta incelemişlerdir [43]. Farklı oranlarda tuz/monomer kullanarak sulu ve susuz ortamlarda sentezledikleri PIN'lerin karakterizasyonunu yapmışlardır. Yükseltgen olarak, demir (III) klorür ($FeCl_3$) ve amonyum persülfat ($(NH_4)_2S_2O_8$) tuzlarını kullanmışlardır. Hazırladıkları kompozitlerin parçacık boyutlarını ölçmüşler ve içlerinde en küçük parçacık boyutunu sodyum dodesilsülfat ile hazırlanan kompozitin gösterdiğini bulmuşlardır.

2.5.2. Elektrokimyasal polimerleşme

PIN'la ilgili elektrokimyasal polimerleşme ile sentezlenmesi çalışmaları, kimyasal yöntemin kullanıldığı çalışmalara göre daha fazladır.

Bir çalışmada, susuz ortamda, $LiClO_4$ ve $LiBF_4$ çözeltileri kullanılarak elektrokimyasal yöntem ile PIN sentezlenmiştir [44]. Sentezlenen PIN'ın kararlı olduğu ve elektrokromik özellikler gösteren iletken bir polimer olduğu görülmüştür. PIN'ın oda sıcaklığındaki iletkenliği, $5x10^{-3}$ - $8x10^{-2}$ Scm^{-1} arasındadır.

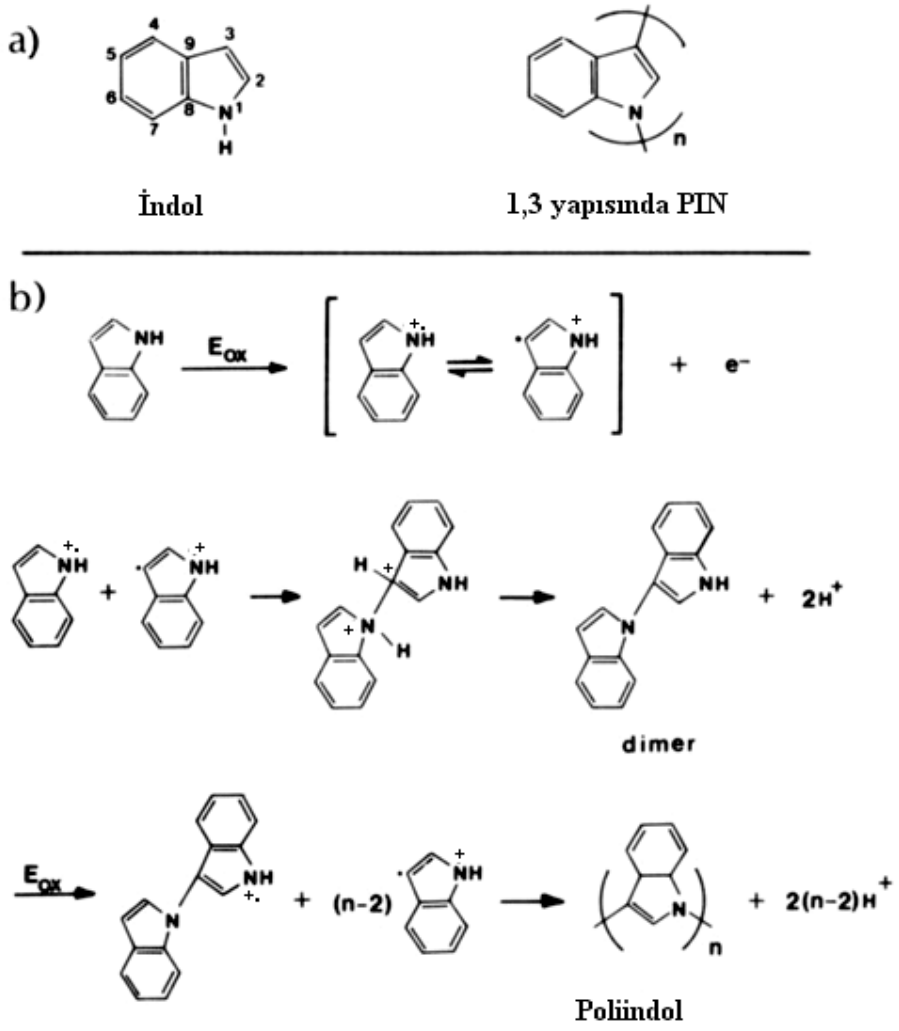
Waltman ve arkadaşları bir çalışmalarında (1984), elektrokimyasal yöntemle PIN ve bazı türevlerini sentezlemişlerdir [20]. Bu çalışmada, referans elektrot olarak NaCl doymuş kalomel elektrot, karşı elektrot olarak altın ve çalışma elektrodu olarak Pt kullanılmıştır. İndol türevleri olarak 1-metilindol ile 7-metilindol arasındaki monomerleri, indol–2-karboksilik asit, 3-siyanoindol, 5-aminoindol gibi monomerler kullanılarak, elde edilen polimerlerin film haline gelip gelmedikleri ile ilgili geniş araştırmalar yapılmıştır. Ayrıca indol monomerlerinin polimerleşme sonunda olası yapıları araştırılmıştır. Sonuçlar poli(1,5-indol), poli(2,6-indol) ve poli(1,3-indol) üzerinde yoğunlaşmıştır. Sonuçta bu çalışmada olası poliindol yapısı poli(1,3-indol) kabul edilmiştir. Fakat indolün polimerleşmesinin genellikle 2,3 mekanizması üzerinden yürüdüğü kabul edilmektedir [45].

Elektrokimyasal çöktürme ile PIN filmlerinin elde edildiği bir çalışmada, 0,03 M indol içeren bortriflorür dietil eter (BFEE) içinde sentezlenmiştir [46]. Elde edilen PIN filminin 10^{-1} S/cm iletkenliğe sahip olduğu bulunmuştur. Bu çalışmada FTIR ve ^{1}H NMR verilerinden 2. ve 3. karbon atomlarının polimerleşme mekanizmasında yer aldığı, polimerleşmenin 2,3 mekanizması üzerinden yürüdüğü belirtilmiştir.

PIN ve poli(5-siyanoindol)'ün elektrokimyasal özelliklerinin incelendiği bir çalışmada, $LiClO_4$ ve asetonitril kullanılarak sentezlenmiştir [47]. Bu çalışmada, sentezlenen polimerlerin aynı elektrokimyasal özellikleri gösterdikleri açıklanmıştır.

Pirol bazlı heterosiklik konjuge polimerlerin optik özelliklerinin incelendiği bir çalışmada, elektrokimyasal polimerleşme ile poliindol türevleri elde edilmiştir [48]. Araştırmalar sonucunda, polimerler sıvı fazda kloroformda maviden mavi-yeşile geçiş göstermiştir. İndol'ün polimerleşme ile modifikasyonu ve fenilen ile kopolimerleşmesi ile polimerlerin fotolüminesans özelliklerinin iyileştiği görülmüştür.

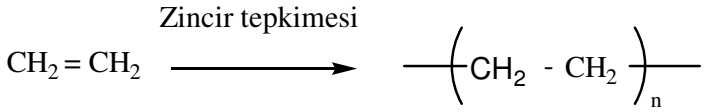
Elektrokimyasal yolla hazırlanan poliindol tetrafloroborat'ın polimerleşme mekanizması ve fizikokimyasal özelliklerinin incelendiği bir çalışmada, 0,7 V potansiyelde poliindol tetrafloroborat ($(PIN)BF_4$) film formunda elde edilmiş ve FTIR ve TGA gibi karakterizasyon çalışmaları ile PIN'ın yüksek sıcaklıkta kararlı olduğu bulunmuştur [49]. PIN için türetilen polimerleşme mekanizması ise genellikle 2,3 mekanizması olmasına rağmen bu çalışmada 1,3 mekanizması önerilmiştir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. a) İndol ve 1,3 yapısında polimerleşmiş PIN, b) PIN için 1,3 polimerleşme mekanizması [49]

Elektrokimyasal yolla polimerler elde edilirken, dopant eşliğinde potansiyel uygulanarak polimerleşme gerçekleşir. Bir çalışmada, polimer elde edildikten sonra elektrokimyasal yolla aşırı yükseltgenmeye uğratılmıştır [50]. Aşırı yükseltgenme ile PIN'ın bozunup elektroaktif özelliklerini kaybettiği görülmüştür. Ayrıca bu çalışmada, sulu ortamda elde edilen PIN'ın film kalınlığının kontrolünün susuz ortamda elde edilenden daha zor olduğu bulunmuştur.

2.6. PE ve Özellikler



Etilen Polietilen

Polietilen en geniş çapta kullanılan termoplastik materyaldir ve etilen monomerinin polimerleşmesi ile elde edilir [51]. Yoğunluğuna bağlı olarak değişik türleri vardır. Alçak yoğunluklu polietilen AYPE (low density polyethylene) ve yüksek yoğunluklu polietilen YYPE (high densitiy polyethylene) olmak üzere iki temel türü vardır. AYPE ilk olarak 1931 yılında sentezlenmiştir ve sanayide ilk kez boru yapımında kullanılmıştır. 1954 yılında YYPE elde edilmiştir. Daha sonraki yıllarda Ziegler – Natta katalizör sistemlerinin geliştirilmesi ile YYPE endüstriyel öneme sahip olmuştur [52].

Yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE), etilen monomerinin kontrol edilen ısı ve basınç altında (15-20 bar basınç ve 70-110°C sıcaklıkta) Ziegler- Natta katalizör sistemleriyle, polimerleştirilmesiyle elde edilir. Zincirlerinde dallanma oranı düşüktür, yoğunluğu 0,940–0,965 g/cm^3 arasındadır. İyi bir ısıl direnci vardır Tg = -85 ^{o}C T_m = 137 ^{o}C'dir [52].

Gerdirilmiş zig-zag konformasyonda oluşan polimerik zincirler, YYPE'nin kristal yapı göstermesini sağlar. YYPE heterojen fazda çözelti ve süspansiyon; homojen fazda çözelti ve gaz fazında kütle polimerleşmesi ile üretilebilir [52].

<u>YYPE' nin kullanım alanları</u>

- Tekne, depo yapımında
- Doğalgaz, içme suyu, kimyasal madde aktarım boruları yapımında
- Bavul, çanta, ev eşyası oyuncak imalatında
- Küçük ve bükülmez poşet ve çok ince ambalaj filmleri yapımında

- Hayvansal yağ ve aroma geçirmeme özelliğinden dolayı et paketlemesinde
- Isıl dayanımının iyi olması nedeni ile otoklavlarda sterilize edilen süt şişelerinde
- Şampuan, deterjan, kimyasal madde kapları, su ve gıda maddeleri bidon ve
- Fıçı yapımında kullanılır.

2.7. İletken Polimerlerin Kullanım Alanları

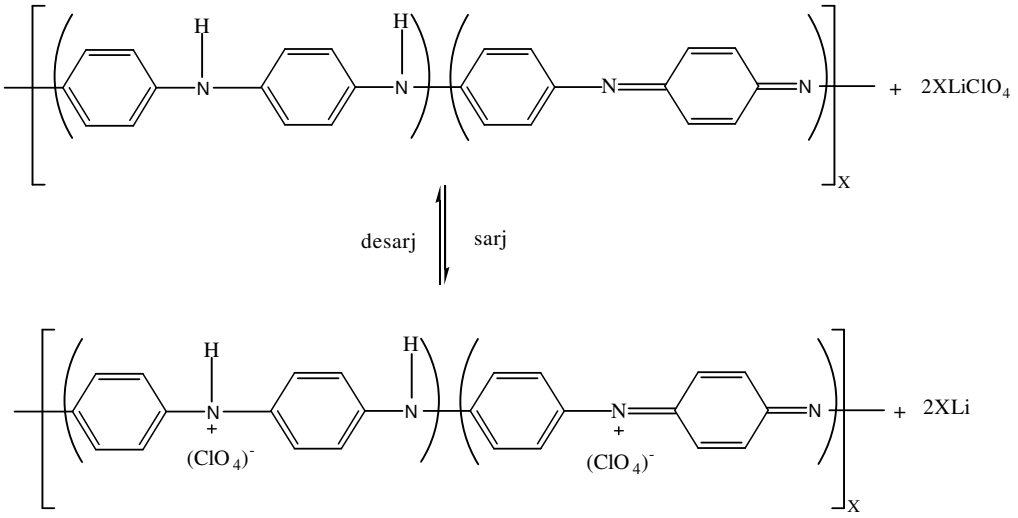
İletken polimerler üzerine yapılan çalışmaların amacı elektriksel iletkenliği metallerinkine yakın, üstün mekaniksel ve termal özelliklere sahip, hafif, ucuz, kolay şekillenebilen malzemeler oluşturabilmektir. Bu yaklaşımla sentezlenen iletken polimerler teknolojide birçok uygulama alanı bulmuştur. Çeyrek yüzyıl süresince sentezlenmiş iletken polimerler arasında poliindol ve onun türevleri de büyük ilgi görmektedirler.

İletken polimerlerin başlıca kullanım alanları şunlardır:

- Şarj olabilen pil yapımında
- Diyot, transistör, kapasitör yapımında
- pH sensörlerinde
- Gaz sensörlerinde
- Biyosensörlerde
- Elektronik aletlerde
- Fotoelektrokimyasal hücrelerde
- Elektrokromik aletlerde
- İyon seçici elektrot yapımında
- Korozyon inhibitörü olarak
- Elektroreolojik çalışmalarda

2.7.1. Şarj olabilen pil yapımı

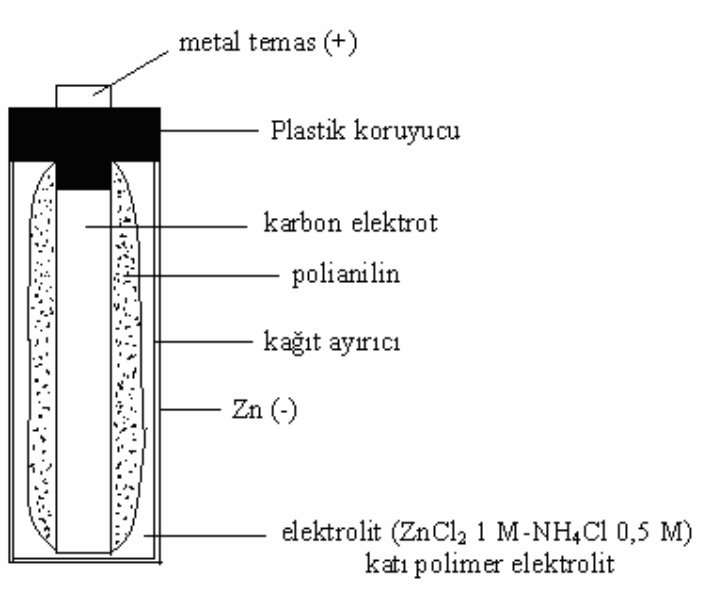
Şarj olabilen Lityum pilleri yerine çoğunlukla iletken polianilin blend ve kompozitleri kullanılmaktadır. Susuz çözücülerle ve düşük sıcaklıklarda hazırlanmaları tercih edilme sebebidir. İletken polimer, pil hücresinde katı elektrolit ile elektrotlar arasındaki etkileşimi sağlayarak devamlı bir dönüşümün oluşmasını sağlar. Bir çalışmada polianilini (PAn) emeraldin yapısı kullanılarak şarj olabilen bir pil yapılmıştır. Bu çalışmada PAn katot, Lityum anot olarak kullanılacak şekilde elektrotlar elde edilmiştir. Bu pil reaksiyonunun aşağıdaki gibi şarj-deşarj reaksiyonlarına göre yürüdüğü gösterilmiştir [53].



Pilin şarj/deşarj olması, seçilen anyonlara ve katyonlara bağlıdır. Polianilin yapısından ortama katyonların verilmesi ve alınması sonucu polimerik yapının redoks reaksiyonu gerçekleşir. Pilin dayanıklılığı doğru bir elektrolit katyonunun seçimine bağlıdır.

Yapılan bir patentli çalışmada ise Zn/katı polimer/polianilin yapısında kuru pil hücresi hazırlanmıştır. Bu sistem diğer sistemlere göre 50 kat daha fazla şarj edilebilmesi, enerji yoğunluğunun fazla olması ve kuru pil siteminde herhangi bir

değişiklik yapılmadan kullanılabilmesi gibi avantajlara sahip olduğundan oldukça kullanışlıdır. Bu pil, Şekil 2.4'de şematik olarak gösterilmiştir [54].



Şekil 2.4. Polianilin kuru pil hücresinin şematik gösterimi

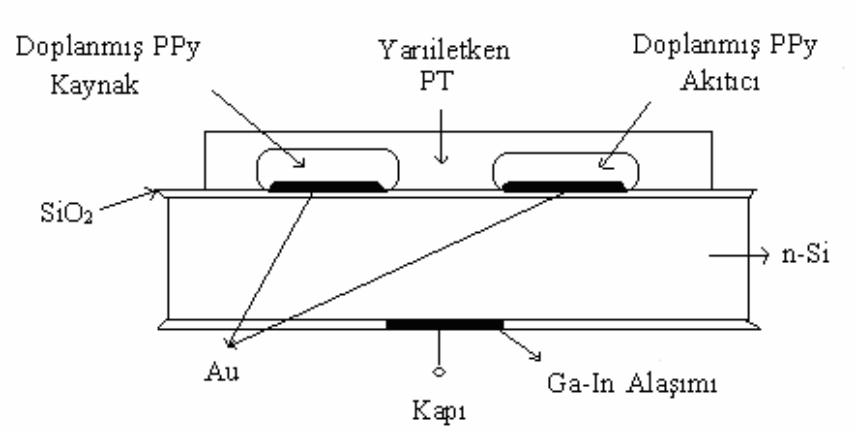
Bir çalışmada, 0,1 M tetrabütilamonyum perklorat (TBAP) içeren diklormetan içerisinde -0,2 V ve 1,0 V aralığında potansiyel taramasında elektrokimyasal yöntemle PIN sentezlemişlerdir. Sentezlenen PIN sulu elektrotlarda ikincil piller için aktif madde olarak kullanılmıştır. Zn/1M $ZnSO_4$/poliindol hücresi 1,45 V açık devre potansiyeli göstermiştir. Bu pilin tersinirlik özelliğinin çok iyi olduğu bulunmuştur [7].

2.7.2. Diyot, transistör ve kapasitör yapımı

Transistör yapımında

İletken polimerler kullanılarak diyot, transistör ve kapasitör gibi elektronik alet ve cihazlar da yapılmıştır. Bu cihazlarda polimerin indirgenmesi ve yükseltgenmesine bağlı olan kimyasal sinyaller, elektrik sinyaline çevrilerek okunabilmektedir. Eğer üç mikroelektrot (akıtıcı, kapı, kaynak), bir elektrolit içine uygun bir şekilde

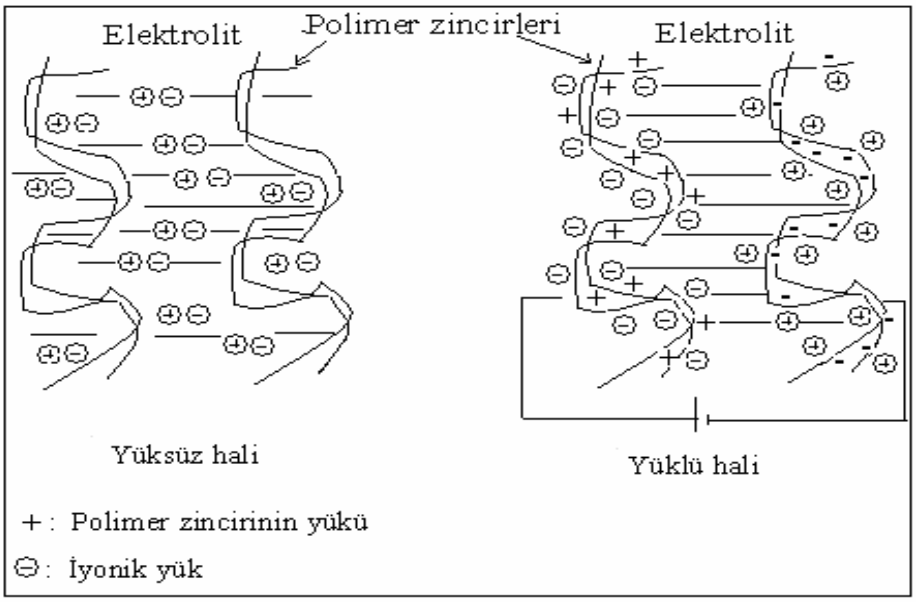
yerleştirilirse kimyasal transistör yapılmış olur. Bu amaçla; Au elektrotlar üzerinde p-toluen sülfonat ile doplanmış ince bir polipirol tabakası üzerine PT yarıiletken tabakası kaplanarak polimer alan etkili bir transistör yapılmıştır (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. Polimer alan etkili bir transistör [23]

Kapasitör yapımı

Bir süperkapasitör çalışmasında poli(4-florfeniltiyofen) polimeri kullanılarak bir enerji deposu yapılmıştır [55]. Süperkapasitör şarj olduğunda yani yüklü hale geçtiğinde pozitif polimer elektrotu yükseltgenmekte (p-doping) iken negatif polimer elektrotu indirgenmektedir (n-doping). Deşarj olması her iki polimerin katkılanmamasına bağlıdır. Şekil 2.6'da polimer esaslı bir süperkapasitörün çalışma prensibi görülmektedir.



Şekil 2.6. Polimer esaslı bir süperkapasitörün çalışma prensibi

Metal -yarı iletken kontak (Schottky diyot) yapımı

Yarı iletkenlerin elektronikte kullanılması, 20. yüzyıl teknolojisine sağlanan en büyük katkılardan biridir. Günümüz teknolojisinde metal-yarı iletken kontaklar veya diğer adıyla Schottky diyotlar önemli rol oynamaktadır. Çünkü metal-yarı iletken kontaklar neredeyse bütün yarı iletken elektronik cihazların önemli bir kısmını oluştururlar. Örneğin Schottky diyotların, başta entegre devreler olmak üzere alternatif akımın doğru akıma çevrilmesi gibi önemli kullanım alanları vardır. Bu nedenle, özellikle sıcaklığa bağlı Schottky diyot karakteristikleri üzerindeki çalışmalar, akım iletim mekanizmalarını anlamak ve pratik cihazları daha bilinçli ve verimli kullanılmak açısından çok önemlidir. Bu metal-yarı iletken kontakların en önemli özelliklerinden biri de, metal ile yarı iletken arasında oluşan engel yüksekliğidir. Şöyle ki, metal ve yarı iletkenin iş fonksiyonları farklı ise, metal ile yarı iletken kontak edildikten sonra her iki materyalin ara yüzeyinde bir potansiyel farkı yani bir potansiyel engeli oluşur. Bu potansiyel engeli, metal ile yarı iletken iş fonksiyonlarının farkına eşittir.

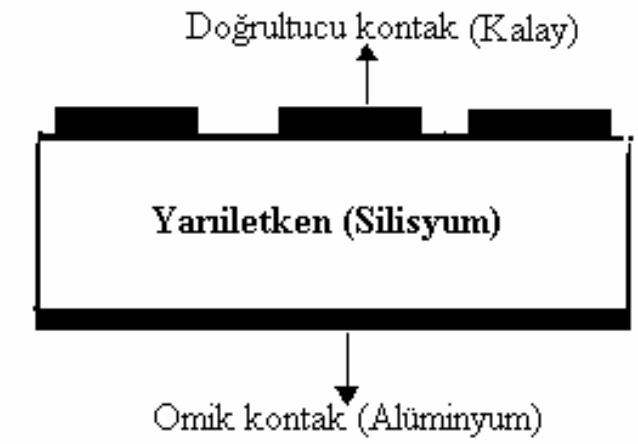
Metal-yarı iletken kontakların bir diğer önemli özelliği de yarı iletkenden metale veya metalden yarı iletkene engel üzerinden taşıyıcıların akışıdır [56, 57]. Yani metalden yarı iletkene veya yarı iletkenden metale geçecek bir yük, metal-yarı iletken ara yüzeyinde oluşan potansiyel engelini aşmak zorundadır. 1930'da Schottky ve Spenke, potansiyel engelinden taşıyıcıların difüzyonu üzerine kurulmuş olan metal-yarı iletken doğrultucu kontak teorisini geliştirmişler [56]. Bir yıl sonra, 1931'de Willson metal-yarı iletken diyotlar için kuantum mekaniksel tünelleme teorisini geliştirmiş ve doğrultuculuk için ters kutuplanmayı açıklamıştır [57].

Metal-yarı iletken ara yüzeyinin potansiyel engelinin oluşumu üzerine çeşitli modeller ileri sürüldü [57]. Schottky ve Mott tarafından önerilen modellere göre elektronlar, gözlenen doğrultma yönünde, potansiyel engeli üzerinden sürüklenme ve difüzyon yolu ile geçmektedirler. Schottky diyotlar üzerindeki çalışmalar, metal-yarı iletken kontaklardaki akım akışının ve engel oluşumunun daha iyi anlaşılabilmesi bakımından yoğun olarak devam etmektedir. Metal-yarı iletken diyotlarda arayüzey tabakası ile ilgili olarak yapılan çalışmalar Cowley ve Sze tarafından başlatılmıştır [58]. Deneuville tarafından metal-yarı iletken kontakların ara yüzey özelliklerinin, akım iletim mekanizması ve engel oluşumuna etkisi incelenmiştir [59]. Singh, ara yüzey tabakasının ve ara yüzey durumlarının diyot üzerine etkisini uygulanan gerilime bağlı olarak inceleyerek ideal olmayan akım-voltaj karakteristiklerinden yarı iletken bant aralığındaki ara yüzey durumlarının yoğunluk dağılımını incelemiştir [60]. Chattopadhyay ve Dav, metal-yalıtkan-yarı iletken yapıların akım-voltaj karakteristiklerinin ara yüzey tabakası üzerindeki yalıtkan tabakanın kalınlığını incelemişlerdir [61]. Günümüzde, metal-yarı iletken ve metal-yalıtkan-yarı iletken yapılar üzerindeki araştırmalar fiziksel parametrelerin sıcaklığa bağlı durumu üzerinde yoğun olarak devam etmektedir. Son zamanlarda, metal/yarı iletken Schottky diyotların yanı sıra metal/polimer Schottky diyotlar üzerinde de çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir [62–65].

Bir metal, yarı iletkenle normal şartlarda temas edilerek metal-yarı iletken kontak oluşmaz. Bunun için kullanılacak metal ile yarı iletkenin iş fonksiyonları ve metalin yarı iletken üzerine uygun yöntemler kullanılarak çöktürülmesi çok önemlidir. Yarı

iletkenin ön ve arka yüzeyleri üzerine çöktürülen bu metal kontaklar ohmik ve doğrultucu olmak üzere ikiye ayrılır. Ohmik kontakta akım-voltaj ilişkisi lineer iken doğrultucu kontakta üsteldir. Doğrultucu kontak diyotların en belirgin özelliğidir. Yani metal-yarı iletken doğru beslendiğinde akım iletilirken ters beslemde ise iletmemesidir.

Kontağın omik veya doğrultucu olmasını, metal ve yarı iletkenin iş fonksiyonları belirler. Φ_m metalin, Φ_s yarı iletkenin iş fonksiyonları olmak üzere, metal - n tipi yarı iletken kontaklarda $\Phi_m > \Phi_s$ olması durumunda doğrultucu kontak, $\Phi_m < \Phi_s$ olması durumunda ise omik kontak oluşur. Metal – p tipi yarı iletken kontaklarda ise $\Phi_m > \Phi_s$ olması halinde omik kontak, $\Phi_m < \Phi_s$ olması durumunda ise doğrultucu kontak oluşur. Bir metal-yarı iletken kontak (Schottky diyot) şematik olarak Şekil 2.7'de gösterilmiştir.



Şekil 2.7. Bir Schottky diyotun şematik görünümü [62]

2.7.3. pH sensörü yapımı

Bazı iletken polimer çözeltilerinin iletkenliğine pH etkisi, üç elektrotlu bir sistemde incelenmiş ve bu sistemin bir pH sensörü olarak kullanılabileceği gösterilmiştir [66].

Nötral poli(3-siklohekzil tiyofen) kullanılarak yapılan pH sensörü çalışmasında, ilk olarak, poli(3-siklohekzil tiyofen) Pt disk elektrot üzerine kaplanarak hazırlanmış, benzer şekilde plastikleştirici Poli(vinil klorür) (PVC) kullanılarak, PVC ile polimer platin disk elektrot üzerine kaplanmıştır. İki şekilde de elde edilen elektrotlar iyon duyarlı pH sensörüne yakın değerlerde hızlı cevaplar vermişler. Bu elektrotlarla yapılan çalışmalarda, yapılan bu yeni sensör geleneksel pH sensörleri ile asit ve baz için belirlenen verilere eşit sonuçlar göstermiştir [14].

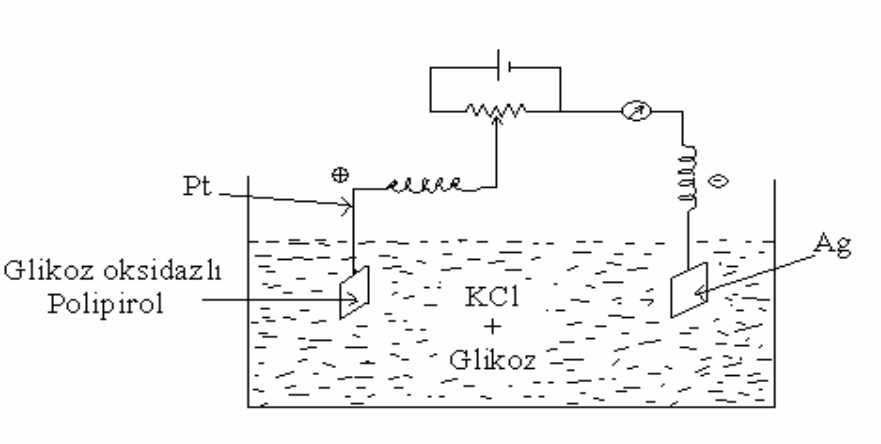
2.7.4. Gaz sensörü yapımı

Organik madde buharına tutulan iletken polimer filmlerinin iletkenliğinin azaldığı, hava ile temas ettiklerinde iletkenliğin eski değerine ulaştığı gösterilmiştir. Bu değişime, polimer filminin içerdiği nemin yanında, polimerin tersinir bir şekilde indirgenmesi neden olmaktadır. İletkenlikteki değişme de muhtemelen polimer filminin içerdiği nem miktarındaki değişme gibi, organik madde buharına maruz bırakılan polimerin tersinir bir indirgenmesinden kaynaklanmaktadır. Gazlar kuvvetli yükseltgen ve indirgen özellik gösterebildiklerinden, doğal olarak polimer filmlerinin iletkenliklerini etkilerler. İletken polimerlerin bu özelliklerinden yararlanılarak çeşitli gaz sensörleri yapılmıştır [26]. Bir çalışmada 3-metoksietoksitiyofenin anilin, tiyofen ve pirol ile kopolimerleri sentezlenmiş ve bir gaz sensörü hazırlanarak bazı gazlara karşı kararlılıkları incelenmiştir [67].

2.7.5. Biyosensör yapımı

Analitik, biyokimya ve mikroelektronik bilim dallarının birlikte uyumlu bir şekilde kullanılması ile oluşturulan cihazlardır. Bir biyosensör, uygun bir enerji iletim cihazı ile yakın temasta olan bir biyolojik bileşenin birlikte kullanılması ile oluşur. Analiz çözeltisi ile biyolojik bileşenin biyokimyasal reaksiyonu sonucunda oluşan sinyaller, dedektörde elektrik sinyaline çevrilerek okunur. Biyolojik çözeltinin pH'sındaki değişime cevap olarak ölçülen iletken polimerin elektronik iletkenliğindeki değişiklik, biyolojik moleküller için sensör amaçlı kullanılabilir [26]. Şekil 2.8'de

görülen bir biyosensör ile şeker hastalığı gibi birçok hastalık hakkında bilgi sahibi olunabilir.



Şekil 2.8. Bir biyosensörün şematik gösterimi [23]

2.7.6. Elektrokromik cihaz yapımı

Elektrokromik cihazlar, şarj ve deşarjın elektrokimyasal işlemi esnasında tersinir renk değiştiren materyaller olarak adlandırılırlar. PAn filmlerinin yükseltgenmiş yapıları renklidir ve iletkenliği yüksektir. Buna karşılık indirgenmiş yapıları optikçe saydamdır ve düşük iletkenlik gösterirler. PAn filmlerinin elektronik reaksiyonları ve pratik uygulamaları daha çok sıvı elektrolitler içinde açıklanmıştır. PAn filmlerinin rengi, 1,0 M HCl içinde doymuş kalomel elektroda karşı potansiyel aralığı -0,2 V'dan +0,1 V'a kadar değiştirildiğinde sarıdan mora kadar tersinir olarak değişmektedir. Bu renk dönüşümleri 100 ms'den daha az aralıklarla bir kaydedici tarafından izlendiğinde 10^6 defadan daha fazla gözlenebilmektedir.

Katı hal elektrolitlerinin de sıvı elektrolitlere göre atmosferik şartlara karşı daha dayanıklı olmaları, elektronik aletlerde kullanılmaları bakımından dikkat çekici olmuştur. Yapılan bir çalışmada, iletken SnO_2 içeren bir cam yüzey üzerinde çöktürülen PAn'in çözücüsü 275–325 °C sıcaklık aralığında ve vakumda buharlaştırılmış, PAn'in diğer PAn filmlerinden farklı özellikte olduğu çeşitli spektroskopik çalışmalarda anlaşılmıştır [16]. Bu filmlerin 1,0 M HCl çözeltisine maruz bırakılarak sürekli protonlanmaları ile elektronik özellikleri incelenmiş,

molekül yapısındaki kusurlar nedeniyle de, daha düşük seviyede renklenme ve renk kaybolması olaylarının gerçekleştiği dönüşümlü voltametri (CV) çalışmalarında görülmüştür.

2.7.7. Korozyonu önleme

Korozyon elektrokimyasal bir olaydır ve elektrik akımının etkisiyle olur. İç yüzeylerde akım olmadığında uygun çevre sağlanarak korozyon azaltılabilir. Korozyon iki reaksiyon içerir: Anodik yarı hücre ve katodik yarı hücre, korozyon hücresini oluşturur. En iyi korozyon koruması, çevresinden metali ayıran bir bariyer yapmaktır. Korozyon öncelikle inhibitörlerin kullanımını veya katodik korumayı içeren, farklı tekniklerle korozyon kontrolünün çalışıldığı demir endüstrilerinde önemlidir. En etkili ve verimli inhibitörler, yapılarında π-bağlarına sahip olan organik bileşiklerdir. İnhibitör olarak bir organik bileşiğin verimliliği metal yüzeyi üzerindeki adsorpsiyon özelliklerine bağlıdır. Bu materyallerin adsorpsiyonu inhibitörler olarak kullanılacak moleküllerin yapısı içerisindeki –NH, -N=N, CHO, R-OH, R-C=C-R vb. gibi fonksiyonel grupların girmesinden etkilenir.

Pirol ve türevleri hem hidroklorik asit hem de sülfürik asit çözeltilerinde alüminyum ve çelik için etkin bir korozyon inhibitörüdür [68]. Anilin de farklı derişimlerdeki HCl çözeltilerinde yumuşak çeliği önemli oranda korozyondan koruduğu anlaşılmıştır.

Birçok iletken polimer gibi PIN'da korozyon inhibitörü olarak kullanılabilmektedir. Bir çalışmada, PIN'ın yumuşak çelik üzerine elektrokimyasal yolla kaplanması ile yumuşak çeliğin uzun süre deniz suyunda dayanabildiği görülmüştür [39]. Burada, çelik kaplanırken önce çelik üzerine çok ince bir PPy tabakası kaplanmış, bu tabaka monomer yükseltgenmesi için yeterli iletkenlik sağlayacak ve yumuşak çeliğin bozunmasını engelleyebilecek birincil bir kaplama olarak göz önüne alınmışır. Bu çok ince PPy tabakası yumuşak çelik korozyonunda kesin bir koruma etkisi sağlayacağı için, bu PIN kaplı PPy sistemi (PPy/PIN) çoklu tabaka olarak adlandırılabilir.

PIN'ın korozyon inhibitörü olarak kullanıldığı bir başka çalışmada, nikel kaplı yumuşak çelik üzerine elektrokimyasal polimerleşme ile PIN kaplanmıştır [15]. Kaplanan PIN'ın çok yapışkan bir yapıda olup düşük geçirgenliğe sahip olduğu görülmüştür. Sadece Ni kaplı elektrot ve Ni/PIN kaplı elektrotların korozyon testlerinde yumuşak çelik için kullanım sınırlarında PIN kaplı elektrodun daha iyi koruma özelliğine sahip olduğu belirtilmiştir.

2.7.8. İyon seçici elektrot yapımlarında

İletken polimerlerin, elektrokimyasal yöntemle çeşitli elektrotlar üzerinde sentezlenmelerinin yanında, inert elektrotlar üzerinde film halinde kaplanarak çeşitli organik, inorganik ve biyolojik molekül ve iyonlara karşı seçimli geçirgen olmaları, çok sayıda modifiye elektrot yapımına imkan sağlamıştır.

İyon seçici elektrot yapımlarının gerçekleştirildiği bir çalışmada; anilin, nitrik asitli ortamda platin elektrot üzerinde elektrokimyasal yöntemle polimerleştirilmiş ve elde edilen PAn elektrot da değişik derişimlerdeki $NaNO_3$ çözeltisine daldırılarak, karşı elektrot potansiyelleri ölçülmüş, NO_3^-'e karşı duyarlı bir PAn elektrodu yapılmıştır [69].

PIN kullanılarak K^+ iyon seçici elektrot yapımında önemli sonuçlara ulaşılmıştır [12]. Bu elektrodun yapımında, PIN elektrokimyasal polimerleşme ile elektrot üzerine kaplanmış, nötral taşıyıcı emdirilmiş membran PIN kaplı elektrot yüzeyine dökülmüş ve elde edilen elektrodun K^+ iyonuna karşı duyarlılığının çok iyi olduğu bulunmuştur.

Bakır (II) iyon seçici elektrodunun yapımında, elektrokimyasal yolla Pt elektrot üzerine çöktürülen PIN ile modifiye edilen elektrodun dopant anyonlarının uzaklaştırılması ile elde edilen PIN elektrot 0,1 M KNO_3 içerisinde hazırlanan bakır (II) asetat çözeltisine daldırılmıştır [13]. Elektrodun bakır (II) iyonuna karşı vermiş olduğu cevap, bu elektrodun bakır (II) iyonu için seçici olduğunu göstermiştir. Yani

bu elektrot ortamdaki bakır (II) varlığından çok çabuk etkilenip bunu yansıtmaktadır. Sensörün Cu^{2+} duyarlılığı, katkılanma ve katkı giderme işlemine yol açan polimer gözenekleri ile bakır iyonunun birbirlerine çok yakın olmasıyla açıklanabilir.

2.7.9. Elektroreolojik çalışmalarda

İletken polimer ve kompozitlerinin tanecik boyutları küçültülüp, çeşitli çözücüler kullanılarak elektroreolojik süspansiyonlar hazırlanır. Reolojik özellikler (viskozite, gerilim, kayma modülü vb) bir ER süspansiyonun bir elektrik alan kuvveti altında mm başına çeşitli kV elektrik alan kuvveti uygulanmasıyla tersinir olarak manyetik özelliklerini değişim göstermesidir. ER akışkanların mekanik özellikleri, geniş bir aralıkta (çoğu saf bir sıvı ve katı içinde) kolayca kontrol edilebildiği için, ER akışkanlar, çeşitli endüstriyel alanlarda elektrik ve mekanik ara birimler olarak kullanılabilirler. Örneğin, otomotive endüstrisinde debriyaj, fren ve titreşim sönümleyen sistemlerde, robotların kol eklemleri ve ellerinde, ayrıca askeri amaçlada kullanılabileceği rapor edilmektedir [17, 70, 71].

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Deneyde Kullanılan Kimyasal Maddeler, Aletler, Cihazlar ve Teknikler

3.1.1. Kimyasal maddeler

Çizelge 3. 1. Deneyde kullanılan kimyasal maddeler

Kimyasal Madde	Temin Edilen Üretici Firma
İndol (M_A=117,15, % 99 saflıkta)	Across Organics
Demir (III) klorür (Susuz, M_A=162,2, %97 saflıkta)	Aldrich
Yüksek Yoğunluklu Polietilen (T_g= 85 °C, T_m = 130 ^oC d= 0,915 g/mL)	Aldrich
Kloroform (d=1,49 g/mL, %99,9 saflıkta)	Merck
Ksilen (d= 0,876 g/mL, %98,5 saflıkta)	Carlo Erba
Etanol (d=0,789 g/mL, %99,9 saflıkta)	Merck
Metanol (d=0,791 g/mL, % 99,8 saflıkta)	DOP
Dimetil sülfoksit (d=1,10 g/mL, % 99 saflıkta)	DOP
Aseton (d=0,790 g/mL , % 99 saflıkta)	Merck
Dimetilformamit (d=0,949 g/mL, %99 saflıkta)	Lab Scan A. Sci.
Dietil eter (d=0,714 g/mL, % 99 saflıkta)	Fluka
Benzen (d=0,878 g/mL, % 99,5 saflıkta)	Merck
Diklormetan (d=1,325 g/mL, %99,8 saflıkta)	Riedel-de Haën
1,4-dioksan (d=1,032 g/mL, % 99 saflıkta)	Merck
Asetonitril (%99,9 saflıkta)	Merck
Etil asetat (%99,5 saflıkta)	DOP
Karbon tetraklorür (d=1,5 g/mL, % 99,9 saflıkta)	Aldrich
H_2SO_4 (d=1,84 g/ mL)	Emir Kimya
HCl (d=1,19 g/ mL)	Emir Kimya
CH_2Cl_2 (%99,8 saflıkta)	Riedel-de Haën
Asetikasit (d=1,05 g/mL, %99,9 saflıkta,)	J.T. Baker

3.1.2. Aletler cihazlar ve teknikler

Vakum etüvü

Sentezlenen polimer ve kompozitler, 100 mbar'a kadar düşük basınçlara inebilen Heraeus D–6450 Hanau Model vakum etüvünde kurutuldu.

Binoküler mikroskop

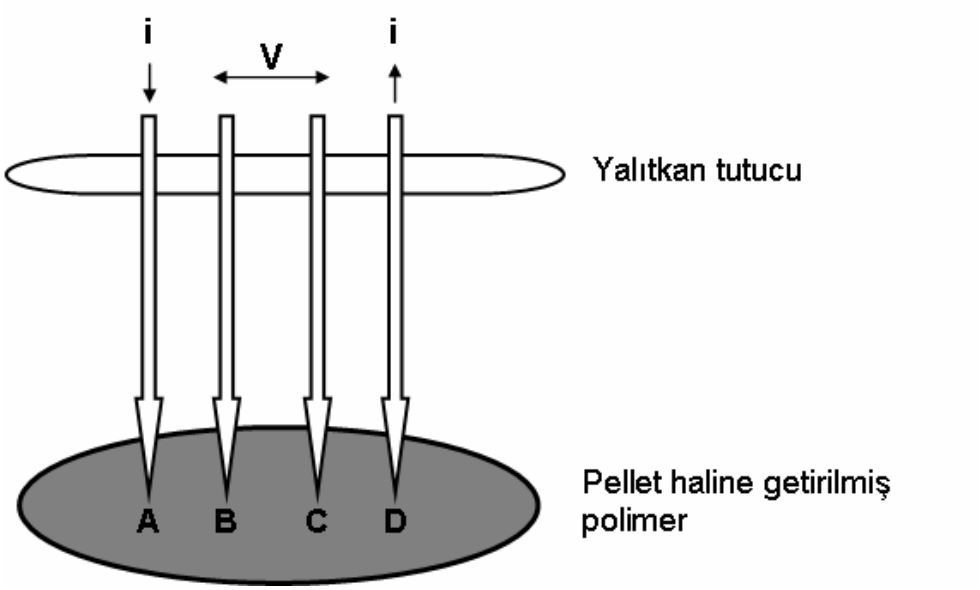
İletkenlik ölçümleri pellet haline getirilen homopolimer ve kompozitlerin kalınlıkları 1 oküler aralığı 0,025 mm olan Prior marka binoküler mikroskop ile 40 defa büyütülerek ölçüldü.

Dijital multimetre

Pellet haline getirilen homopolimer ve kompozitlerin iletkenlik ölçümleri için, iletkenlik ölçüm aletine bağlanan, potansiyel ve akım ölçüm aralıkları sırasıyla 2,0–20 V ve $2{,}0 \times 10^{-3}$-10 A olan Nippon-NP 900 model iki dijital multimetre kullanıldı.

Dört nokta iletkenlik ölçer (Four Probe) ve iletkenlik ölçümü

Pellet haline getirilen homopolimer ve kompozitlerin iletkenlik ölçümleri doğru (DC) veya alternatif akım (AC) kullanılarak iki nokta veya dört nokta tekniği ile ölçülebilir. DC ölçümlerinde net yük sedece polimerin içinde geçtiği halde, AC ölçümlerinde elektriksel iletkenlik değişebilen bir elektrik alan frekansının fonksiyonu olarak ölçülür. En sık kullanılan teknik Van Der Pauw tarafından geliştirilen Dört Nokta Tekniğidir. Bu teknikte sıkıştırılarak pellet haline getirilen ve böylece belirli kalınlık ve alanlarda hazırlanan polimerlere dört adet elektrot yerleştirilir. İkisine belirli potansiyeller uygulanırken diğer ikisinden de akım ölçülür (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Dört nokta tekniği ile iletkenlik ölçümünün şematik görünüşü [32]

Polimerin iletkenliği de şu eşitlikten hesaplanabilir [32].

$$\sigma = \frac{\ln 2}{\pi d} \quad \frac{i}{V}$$

Bu eşitlikte; σ : İletkenlik (Scm^{-1}),

d: Numunenin kalınlığı

i: Numuneden geçen akım

V: Polimere uygulanan potansiyeldir.

Sentezlenen homopolimer ve kompozitlerin iletkenlikleri dört nokta tekniği kullanılarak ölçüldü. Sentezlenen polimer numuneleri 0,065 g standart kütlede alınarak tartıldı ve 3 ton/cm^2 basınç altında sıkıştırılarak çapı 1,3 cm çapında pelletler haline getirildi. Daha sonra numunelerin kalınlıkları oküler mikroskopta ölçüldü. Bu şekilde hazırlanan numunelerin DC iletkenlikleri prop aralığı 0,2 cm olan dört nokta aleti ile oda sıcaklığında ölçüldü.

Sıcaklık kontrollü iletkenlik ölçümleride dört nokta tekniği kullanılarak yapılmıştır. Burada kullanılan probların uçları özel olarak programlanmış olan bir elektronik karta bağlanmıştır. Bu kart bağlı olduğu bilgisayara verileri aktararak istenilen sıcaklıkta iletkenlik ölçümü yapılmaktadır. Hazırlanan pelletler sıcaklık-kontrollü hücreye yerleştirilerek, iletkenliğin sıcaklıkla değişimi 25-100 °C sıcaklık aralığında ısıtma – soğutma döngüleri ile ölçülmüştür. Isıtma hızı 1°C/dak. olarak yapılmıştır.

Yoğunluk ölçümleri

Sentezlenen homopolimer ve kompozitlerin yoğunlukları, polimerlerin kütleleri ve hacimleri belirlenerek hesaplandı. Sentezlenen polimer numuneleri 0,065 g standart kütlede tartıldı ve 3 ton/cm^2 basınç altında sıkıştırılarak çapı 1,3 cm çapında pelletler haline getirildi. Pellet haline getirilen homopolimer ve kompozitlerin kalınlıkları 1 oküler aralığı 0,025 mm olan Prior marka binoküler mikroskop ile 40 defa büyütülerek ölçüldü. Silindirin hacmini veren $V = \pi \times r^2 \times d$ formülünden pelletin hacmi g/cm^3 cinsinden hesaplandı. Pelletler tartılarak ağırlıkları belirlendi. $d = m/V$ formülü kullanılarak polimerlerin yoğunlukları hesaplandı.

Fourier transform infrared spektrometresi (FTIR)

Örneklerin FTIR'ları saf KBr içinde disk hazırlanarak ATI UNICAM Model spektrometre kullanılarak alındı.

Termogravimetrik analiz cihazı (TGA)

Örneklerin ısısal bozunmaları ve kütle kayıpları, $N_{2(g)}$ atmosferinde, 10 °C dk^{-1} ısıtma hızında, 30-800 °C sıcaklık aralığında Setaram 8 ET 8 Y8 Evolution 1760 model termal analiz cihazı ile incelendi.

Diferansiyel taramalı kalorimetre cihazı (DSC)

Örneklerin ısısal geçişleri, $N_{2(g)}$ atmosferinde, 10 °C dk^{-1} ısıtma hızında, 30-800 °C sıcaklık aralığında Setaram 8 ET 8 Y8 Evolution 1760 model termal analiz cihazı ile incelendi.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Altın kaplanmış örneklerin yüzey yapılarının fotoğrafları değişik büyütmelerde, 300 000 büyütme kapasitesine sahip olan JEOL JSM 6360LV Model taramalı elektron mikroskobunda alındı.

Gouy terazisi

Örneklerin magnetik suseptibilite ölçümleri Sherwood Scientific, MKI model Gouy terazisi ile yapıldı. İnce toz haline getirilen örnekler, boyu 7 cm çapı 0,3 cm olan pyreks tüpü içine 2,5 cm'den az olmamak üzere konuldu. Sonra bu tüp magnetik alandan uzak tutulan Gouy terazisinin ölçüm deliğine yerleştirildi ve sabit bir değer okunana kadar beklenerek ölçümler alındı.

UV-görünür bölge spektrometresi

ATI UNICAM UV 2 Model spektrometre ile 250–800 nm dalga boyları aralığında spektrum alındı.

Sıcaklığa bağlı akım-gerilim (I-V), kondüktans-voltaj (G -V) ve kapasitans-voltaj (C-V) ölçümleri

Bu çalışmada Al/PIN Schottky diyotları hazırlanarak bunların akım-voltaj (I-V) karakteristikleri, 140–400 K sıcaklık aralığında incelendi. Ayrıca Kapasitans-voltaj-sıcaklık (C-V-T) ve kondüktans-voltaj-sıcaklık (G-V-T) ölçümleri de 500 kHz sabit frekansta geniş bir sıcaklık aralığında (140 – 380 K) alındı. Hazırlanan bu diyotlar

benzer davranış gösterdikleri için sadece seçilen örnek bir metal/poliindol (Al/PIN) Schottky diyotu ile ilgili grafik ve çizelgeler verilerek sonuçlar yorumlandı.

Tüm bu ölçümler Lakeshore 321 sıcaklık kontrol ünitesine sahip Janes VPF–475 kriyostat ortamında, bir AC/DC çevirici kart yardımıyla kumanda edilerek alındı. Akım-voltaj ölçümleri için; Keithley marka 220 programlanabilir Sabit Akım Kaynağı, 614 Elektrometre ve 199 Dijital Multimetre kulanıldı. Kapasitans-voltaj (C-V) ve iletkenlik-voltaj (G-V) ölçümleri için ise; Hawlett Packard 4192A LF Empedans Analizmetre (5 Hz–13 MHz) kullanıldı.

3.2. Poliindol (PIN) Sentezi

Poliindol sentezinde, yükseltgen tuz olarak $FeCl_3$ ve çözücü olarak kloroform alındı. Polimerleşme için $n_{monomer}$ /n_{tuz} oranı 1/3 olacak şekilde 1,82 g indol ve 7,54 g susuz $FeCl_3$ kullanıldı. Önce $FeCl_3$ üç boyunlu balona konulup, üzerine 35 mL kloroform eklendi. Bu karışım geri soğutucu altında karışırken N_2 gazı geçirilmeye başlandı. 5 dakika N_2 gazı geçirildikten sonra, 10 mL kloroform içinde çözünerek hazırlanan indol çözeltisi damlatma hunisinden damla damla eklendi. İndol çözeltisi eklendikten itibaren 5 saat süreyle ortam sıcaklığı 10–15 °C aralığında tutularak karıştırıldı. Süre sonunda oluşan poliindol Gouch krozesi kullanılarak su trompunda 90 °C'daki sıcak su ile süzüntü berrak ve renksiz oluncaya kadar yıkandı. Sonra vakum etüvünde 70 °C'da 24 saat kurutuldu. Haki yeşil renkte 1,58 g ürün elde edildi. Kütlece % 87 verimle PIN sentezlendi.

3.3. Poliindol/ Polietilen (PIN/PE) Kompozitlerinin Sentezi

PIN/PE iletken kompozitinin hazırlanması sırasında, yükseltgen tuz olarak $FeCl_3$ çözücü olarak ksilen kullanıldı. Sentezlenen kompozit için $n_{monomer}/n_{tuz}$ oranı 1/3 olarak alındı. 5 farklı yüzde de PIN içeren kompozit sentezlendi ve her bir yüzdeden 4 g hazırlamak için hesaplamalar yapıldı. Çizelge 3.2'de sentezler sırasında kullanılan indol, PE, $FeCl_3$ miktarları ve elde edilen kompozit miktarı ile kompozitlerin yüzde PIN içerikleri görülmektedir. Kompozitlerin sentezinde önce PE

üç boyunlu balona alındı, üzerine 40 mL ksilen ilave edildi, geri soğutucu altında, karıştırıldı ve kaynama noktasına kadar ısıtılarak PE çözündü. Bu çözelti karıştırılmaya devam edilerek sıcaklığının oda sıcaklığına düşmesi beklendi. Ksilen içerisinde çözünen PE üzerine $FeCl_3$ ve 10 mL ksilen ilave edildi. Bu karışımdan 1-2 dk N_2 gazı geçirilerek karıştırıldıktan sonra, üzerine 10 mL ksilen içinde çözünmüş indol damla damla ilave edildi. Elde edilen karışım N_2 gazı atmosferinde, 10–15 ^oC sıcaklık aralığına tutulup, karıştırılarak 5 saat bekletildi. Reaksiyon sonunda elde edilen kompozit Gouch krozesi kullanılarak su trompunda süzüldü ve 90 ^oC'daki sıcak su ile süzüntü berrak ve renksiz olana kadar yıkandı. Sonra elde edilen kompozit 70 ^oC'da vakum etüvünde 24 saat kurutuldu. Elde edilen ürün tartılarak kompozitin % PIN içeriği hesaplandı

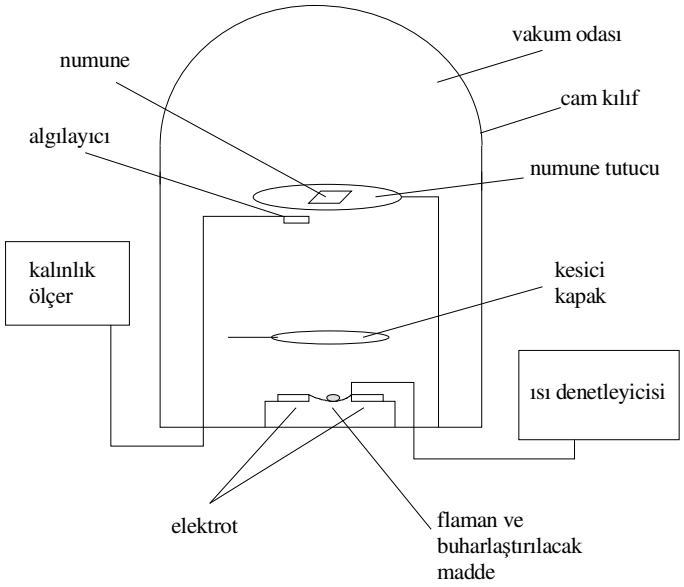
Çizelge 3.2. Kompozitlerde kullanılan indol, PE, PIN, $FeCl_3$ miktarları ve elde edilen kompozitlerin içerdiği yüzde PIN miktarları

Kompozitlerdeki PIN verimi (%, m/m)	Kullanılan indol miktarı (mol)	Kullanılan $FeCl_3$ miktarı (mol)	Kullanılan PE miktarı (gram)	Elde edilen kompozit miktarı (gram)
89	$3,50 \times 10^{-2}$	$10,50 \times 10^{-2}$	0,4	3,59
78	$3,03 \times 10^{-2}$	$9,09 \times 10^{-2}$	0,8	3,66
68	$2,64 \times 10^{-2}$	$7,92 \times 10^{-2}$	1,2	3,80
57	$2,27 \times 10^{-2}$	$6,81 \times 10^{-2}$	1,6	3,69
47	$1,87 \times 10^{-2}$	$5,61 \times 10^{-2}$	2,0	3,75

3.4. Aluminyum/Poliindol (Al/PIN) Schottky Diyotların Hazırlanması

Kimyasal yöntem ile sentezlenen PIN'dan Aluminyum/poliindol (Al/PIN) Schottky Diyotları hazırlandı ve bunların elektriksel özellikleri incelendi.

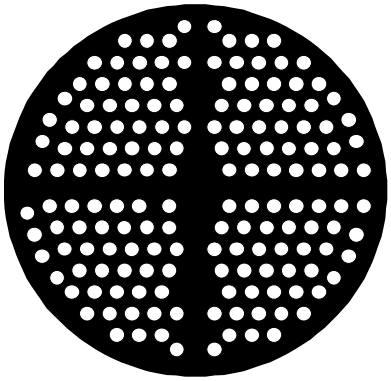
Şekil 3.2'de omik ve doğrultucu kontak oluşturulmada kullanılan vakumda buharlaştırma sistemi gösterilmiştir. Doğrultucu kontağı oluşturmak için poliindol, hazırlanan bakır bir maske (Şekil 3.3) üzerine yerleştirildikten sonra fanus hemen kapatıldı ve vakumlama (10^{-6} Torr) işlemine geçildi.



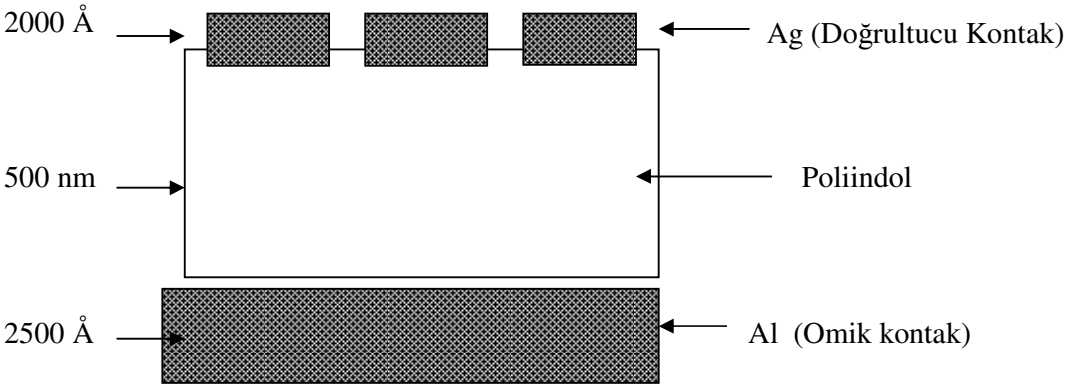
Şekil 3.2. Omik ve doğrultucu kontak oluşturmada kullanılan vakumda buharlaştırma sistemi [62]

Doğrultucu kontaklar için, vakum ≈10^{-6} Torr'a ulaştığında, flaman üzerinden akım geçirilerek (≈35 A) %99,999'luk saflığa sahip kimyasal olarak temizlenmiş gümüş (Ag) metal parçacıkları, buharlaşmanın başlamasından bir süre sonra kesici kapak (metal perde) yan tarafa çekilerek, poliindolün arka yüzeyine buharlaştırıldı. Kapağın başlangıçta poliindolün önünde durmasının nedeni, buharlaşabilecek yabancı maddelerin poliindolün üzerine yapışmasını önlemektir. Poliindolün arka yüzeyine Ag kaplama işleminden sonra aynı vakum ortamında 100 ^{o}C'de Ag polimer içerisine

çöktürülerek doğrultucu kontak sağlandı. Daha sonra bir yüzeyi Ag kaplı poliindolün öteki (ön) yüzeyine ise flaman üzerine konulan % 99,999'luk saflığa sahip aluminyum (Al), yaklaşık 10^{-6} Torr vakumda buharlaştırılarak 1 mm çaplı ve ≈ 2500 A^o kalınlığında omik kontaklar ile (dairecikler) kaplandı. Böylece Al/PIN Schottky diyotları elde edildi. Elde edilen bu Al/PIN Schottky diyotlarının şematik gösterimi Şekil 3.4'de verildi.



Şekil 3.3. Doğrultucu kontak oluşturulurken kullanılan maske [62]



Şekil 3.4. Al/PIN Schottky Diyotların şematik gösterimi [62]

3.5. Çözünürlük Testleri

Sentezlenen homopolimer ve kompozitlerin çözünürlük testleri, oda sıcaklığında ve kaynama sıcaklığında farklı çözücüler kullanılarak yapıldı. Kullanılan çözücülerin özellikleri Bölüm 3.1.1'de verildi. Çözünürlük testlerinin sonuçları Çizelge 3.3'de verilmiştir. Kompozitin içerdiği PIN miktarı arttıkça çözünürlüğünün arttığı ve kompozitin sadece H_2SO_4 içinde tam çözündüğü diğer çözücülerde kısmen çözündüğü görülmüştür. Çizelgede çözünenler için (+), çözünmeyenler için (-) ve kısmen çözünenler için (δ) işareti kullanıldı.

Çizelge 3.3. İndol, poliindol ve PIN/PE kompozitlerinin çözünürlükleri

Çözücü		İndol	Poliindol	Kompozit
Etanol	Oda Sıc.	+	δ	δ
	K.N.	+	δ	δ
Etilasetat	Oda Sıc.	+	δ	δ
	K.N.	+	δ	δ
Aseton	Oda Sıc.	+	δ	δ
	K.N.	+	δ	δ
Metanol	Oda Sıc.	+	δ	δ
	K.N.	+	δ	δ
Asetonitril	Oda Sıc.	+	δ	δ
	K.N.	+	-	-
Su	Oda Sıc.	-	-	-
	K.N.	-	-	-
CCl_4	Oda Sıc.	+	δ	δ
	K.N.	+	δ	δ
H_2SO_4	Oda Sıc.	+	+	+
	K.N.	+	+	+
DMF	Oda Sıc.	+	δ	δ
	K.N.	+	δ	δ
DMSO	Oda Sıc.	+	δ	δ
	K.N.	+	δ	δ
1,4-dioksan	Oda Sıc.	+	δ	δ
	K.N.	+	δ	δ
Benzen	Oda Sıc.	+	-	δ
	K.N.	+	-	δ
HCl	Oda Sıc.	-	δ	δ
	K.N.	-	δ	δ
$(C_2H_5)_2O$	Oda Sıc.	+	-	δ
	K.N.	+	-	δ

4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMA

4.1. Poliindol ve PIN/PE Kompozitlerinin Verim, İletkenlik, Manyetik Suseptibilite ve Yoğunluk Tayini Sonuçları

4.1.1. Poliindol'ün verim, iletkenlik, dielektrik sabiti, manyetik suseptibilite ve yoğunluk tayini sonuçları

Sentezlenen PIN'ın yüzde verim, iletkenlik, dielektrik sabiti, manyetik suseptibilite ve yoğunluk değerleri Çizelge 4.1'de verilmiştir:

Çizelge 4.1. PIN'ın iletkenlik, dielektrik sabiti, yüzde verim, manyetik suseptibilite ve yoğunluk değerleri

Homopolimer	% Verim (m/m)	İletkenlik (S cm^{-1})	Kütle Manyetik Suseptibilite (X_g)	Yoğunluk (g/cm^3)	Dielektrik Sabiti
PIN	87	$1,25 \times 10^{-3}$	$+4,95 \times 10^{-6}$	0,67	1,59

Kimyasal yöntemle susuz ortamda $n_{monomer}/n_{tuz}$ oranı 1/3 alınarak sentezlenen PIN'ın oda sıcaklığında $1,25 \times 10^{-3}$ Scm^{-1} iletkenliğe sahip olduğu görüldü. Çizelge 4.1'de PIN kütlece %87 verimle elde edildiği ve yoğunluğu 0,67 g/cm^3 olarak bulunduğu görülmektedir. PIN üzerine yapılan bazı çalışmalarda, kimyasal yöntem kullanlarak $FeCl_3$, $(NH_4)_2S_2O_8$, $CuCl_2$ gibi dopantlarla, değişen monomer/tuz oranları (1:1, 1:5) kullanılarak sulu veya susuz ortamlarda çeşitli organik çözücüler içinde (CH_3CN, CH_2Cl_2, CH_3NO_2, C_6H_5OH, C_2H_5OH ve CH_3OH) -7°C ile 25°C aralığındaki sıcaklıklarda 4–24 saat aralığındaki sürelerde polimerleşme ile %11- 90 aralığında verimlerle PIN elde edilmiştir [12, 72]. Yapılan çalışmalarda elde edilen PIN'lerin iletkenlikleri 10^{-1}–10^{-4} Scm^{-1} aralığında bulunmuştur. Buna bağlı olarak kimyasal polimerleşmenin ve elde edilen PIN'ın iletkenliğinin çözücü, dopant miktarı ve

yapısı, reaksiyon süresi ve reaksiyon sıcaklığından etkilendiği sonucuna ulaşılmıştır [73–75].

PIN'ın dielektrik sabiti 1 MHz'lik frekansda 1,59 bulunmuştur, PIN'ın elektroreolojik çalışmalar için de uygun olduğu sonucu çıkarılmıştır. Dielektrik sabiti $2–10^4$ aralığında olan polimerler elektroreolojik çalışmalar için uygundur.

İletken polimerlerin kütle manyetik suseptibilite değerleri aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

$$X_g = \frac{C_{kal} l (R - R_0)}{m 10^9} \tag{4.1}$$

Bu eşitlikte;

C_{kal}: Kalibrasyon sabiti (T = 20 ^oC, $R_{standart}$ = 959, R_0= -31)

C_{kal} = 1002/ ($R_{standart} - R_0$)

X_g: Kütle Manyetik Suseptibilite

l : Örnek boyutu (cm)

R: Örnek tüpteyken alınan ölçüm

R_0: Tüp boşken alınan ölçüm

m: Örneğin kütlesi (g)

PIN'ın +4,95 x 10^{-9} değerinde manyetik suseptibilite değerine sahip olduğu bulundu. Buradan PIN'ın polaron yapıda olduğu sonucuna ulaşıldı. Polaron yapıdaki PIN'de paramanyetizma olduğu yani iletkenliğin polaronlar üzerinden yürüdüğünü göstermektedir [76]. Bir çalışmada, tetraetilamonyum tetrafloroborat ile doplanmış PIN'ün iletkenliği hakkında: zincirden zincire atlayan elektron alıcı özelliğindeki BF_4^- ile doplanan PIN'de, akım taşıyıcı olarak polaronların görev yaptığı vurgulanmıştır [49].

4.1.2. PIN/PE kompozitlerinin verim, iletkenlik, dielektrik sabiti, manyetik suseptibilite ve yoğunluk tayini sonuçları

%47–89 (m/m) aralığında PIN içeren PIN/PE kompozitlerinin verim, iletkenlikleri, dielektrik sabiti, manyetik suseptibilite değerleri ve yoğunlukları Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. PIN/PE kompozitlerinin iletkenlik, dielektrik sabiti, yüzde verim, manyetik suseptibilite ve yoğunluk değerleri

Kompozit	% Verim (m/m)	İletkenlik (S cm^{-1})	Kütle Manyetik Suseptibilite (X_g)	Yoğunluk (g/cm^3)	Dielektrik Sabiti
PIN(%89)/PE	77	$6,16 \times 10^{-6}$	$+1,36 \times 10^{-6}$	0,69	1,99
PIN(%78)/PE	80	$5,24 \times 10^{-6}$	$+2,24 \times 10^{-6}$	0,71	2,07
PIN(%68)/PE	84	$3,87 \times 10^{-6}$	$+1,70 \times 10^{-6}$	0,73	1,73
PIN(%57)/PE	78	$3,01 \times 10^{-6}$	$+2,84 \times 10^{-6}$	0,78	1,74
PIN(%47)/PE	79	$1,96 \times 10^{-6}$	$+2,35 \times 10^{-6}$	0,91	1,34

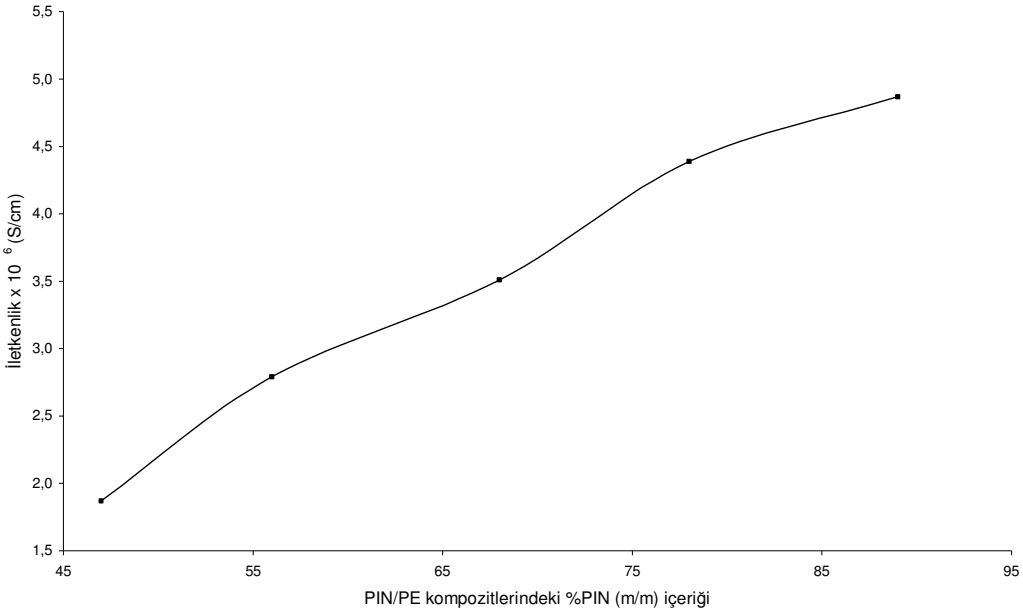
PIN/PE kompozitleri kütlece PIN içeriği %47–89 aralığında olacak şekilde hazırlandı.. Bunun nedeni PIN miktarının kütlece %47'den daha düşük alındığı durumlarda, PIN ve PE'nin ortamda iki ayrı faz halinde bulunduğu ve homojen bir karışımın olmadığının gözlenmesidir. PIN/PE iletken kompozitlerinin oda sıcaklığındaki iletkenlikleri kompozit içindeki PE miktarı arttıkça azalma göstermektedir. En yüksek iletkenlik $6,16 \times 10^{-6}$ S cm^{-1} ile %89 PIN (m/m) içeren

PIN/PE kompozitinde, en düşük iletkenlik $1,96x10^{-6}$ S cm^{-1} ile %47 PIN (m/m) içeren PIN/PE kompozitinde bulunmuştur.

Manyetik suseptibilite değerleri pozitif olduğundan kompozitler paramanyetik özellikte olup ve iletkenlik mekanizması polaronlar üzerinden yürümektedir.

Çizelge 4.2'de PIN/PE kompozitlerinin yoğunluk değerleri görülmektedir. PE içeriği en fazla olan PIN(%47)/PE kompozitinin en yüksek yoğunluğa sahip olduğu, PE içeriği en az olan PIN(%89)/PE kompozitinin de en düşük yoğunluğa sahip olduğu görülmektedir.

Kompozitlerin oda sıcaklığında, 1 MHz frekanstaki dielektrik sabitleri Çizelge 4.2'de görülmektedir. Kompozitlere ait dieletrik sabiti değerleri 2,07–1,34 aralığında çıkmıştır. Kompozitlerin dielektrik sabitleri ile PIN'ın dielektrik sabiti karşılaştırıldığında birbirine yakın değerler çıktığı görülmektedir. Bir çok polimerin dielektrik sabiti 2-10 arasındadır. Yapılan bir çalışmada, kütlece %17 polianilin içeren polianilin/poliüretan blendinin 1 MHz frekanstaki dielektrik sabiti 1122,03 olarak elde edilmiştir. Yüksek dielektrik sabitine sahip bu blendin dielektrik sabitine bağlı çeşitli uygulamalar için uygun olduğu söylenmiştir [77].



Şekil 4.1. PIN/PE kompozitlerindeki % PIN (m/m) miktarı ile iletkenlik değişimi (oda sıcaklığında)

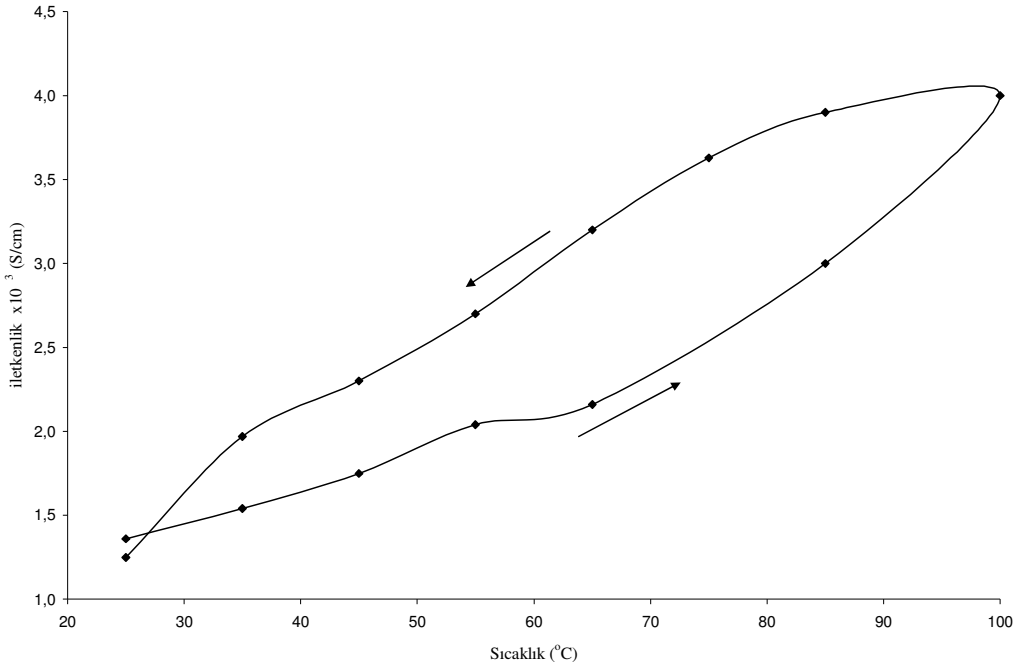
4.2. Poliindol ve PIN/PE Kompozitlerinin Sıcaklığa Bağlı İletkenlik Ölçümü Sonuçları

4.2.1.Poliindol' ün sıcaklığa bağlı iletkenlik ölçümü sonuçları

Poliindolün 25-100 ^{o}C ve 100-25 ^{o}C sıcaklıkları arasında sıcaklıktaki her 10 ^{o}C'luk artışta bir iletkenlik değeri ölçüldü.

Şekil 4.2'de PIN'ın 25-100 ^{o}C sıcaklık aralığındaki döngüsünde iletkenliğin sıcaklığa bağlılığı görülmektedir. PIN'ın iletkenliği sıcaklık artışı ile artmış ve sıcaklığın azalması ile azalmıştır. Artan ve azalan sıcaklıkla iletkenlik değerlerinin çok fazla değişmediği görüldü. İletkenlik değerlerindeki artışlar artan sıcaklık ile polimer yapısında yeniden düzenlenmelerin gerçekleşmesi ve iletkenlikten sorumlu yüklerin aktif hale gelmesiyle açıklanabilir [78].

PIN'ın her sıcaklıkta döngüdeki iletkenlik değeri karşılaştırıldığında aynı sıcaklıkta ısınma ve soğuma sürecindeki değerler birbirine oldukça yakındır. Soğutma işlemi sırasında ölçülen değerlerin daha yüksek ve daha düzgün olduğu görüldü.



Şekil 4.2. PIN'ın iletkenliğinin sıcaklık ile değişim grafiği

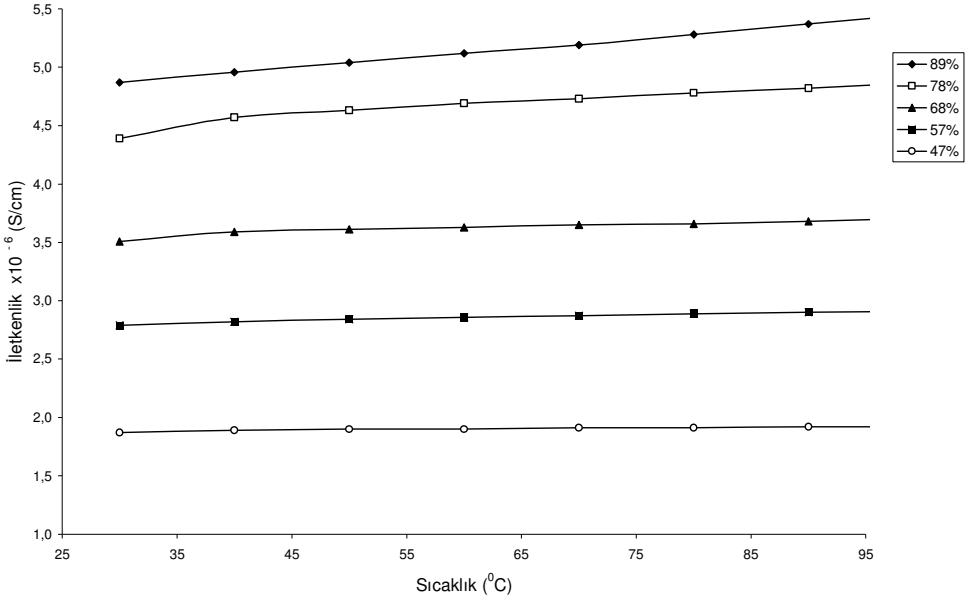
4.2.2.PIN/PE kompozitlerinin sıcaklığa bağlı iletkenlik ölçümü sonuçları

Farklı yüzdelerde PE içeren PIN/PE kompozitlerinin sıcaklığı 30 °C'dan 100 °C'ye kadar çıkarılmış ve sıcaklıktaki her 10 °C'lık artışta bir iletkenlik değeri ölçülmüştür.

Kütlece farklı miktarlarda PIN içeren PIN/PE kompozitlerinin iletkenliklerinin sıcaklık artışı ile arttığı görülmekle beraber iletkenlik değerlerindeki artışın çok fazla olmadığı görülmektedir. PIN/PE kompozitlerinin içerdiği PE miktarı arttıkça iletkenliğinin azaldığı Şekil 4.3'de görülmektedir.

Sıcaklığın 30 °C'dan 100 °C'ye çıkarılması ile kütlece %89, %78, %68, %57, %47 PIN içeren PIN/PE kompozitlerinin iletkenliklerindeki artış sırasıyla %12; %11;

%5,7; %4,3; % 2,7'dir. Kompozitlerin içerdiği PE miktarı arttıkça iletkenlikteki artışın azaldığı görülmektedir. Bunun nedeni kompozitteki yalıtkan miktarının artması sonucu iletkenliği sağlayan aktif yüklerin hareketlerinin engellenmesi olabilir. PIN ve kompozitlerin ölçümleri karşılaştırıldığında, PIN'de ve kütlece %89 PIN içeren kompozitte iletkenlik artışlarının daha düzgün ve belirgin olduğu görülmektedir.



Şekil 4.3. Kütlece farklı yüzdelerde PIN içeren PIN/PE kompozitlerinin iletkenliğinin sıcaklık ile değişimi

4.3. Metal/Poliindol (Al/PIN) Schottky Diyotunun Elektriksel Ölçüm Sonuçları

4.3.1. Metal/Poliindol (Al/PIN) Schottky Diyotunun akım-voltaj (I-V) karakteristikleri

Hazırlanan metal/poliindol (Al/PIN) Schottky diyotlarının 140–400 K sıcaklık aralığında doğru ve ters beslem akım-gerilim (I-V) karakteristikleri Şekil 4.4'de verilmektedir. İdeal bir Schottky diyotun doğru beslem I-V karakteristiği V>3kT/q

sınırında azınlık taşıyıcı etkileri ihmal edilerek Bethe'nin termiyonik emisyon (TE) teorisine göre [55, 56].

$$I = I_o \exp\left(\frac{qV_d}{kT}\right) \tag{4.2}$$

şeklinde ifade edilir. Burada V_d diyot üzerine düşen gerilim, k Boltzmann sabiti, T mutlak sıcaklık ve I_o ise ters belsem doyum akımı olup,

$$I_o = A^* A T^2 \exp\left(-\frac{q\Phi_B}{kT}\right) \tag{4.3}$$

eşitliği ile verilir. Burada A diyotun doğrultucu kontak alanı, A* etkin Richardson sabiti (değeri poliindol için 120 $A.cm^{-2}K^{-2}$) ve Φ_B potansiyel engel yüksekliğidir. Gerilim birkaç kT/q değerinden büyükse LnI-V grafiği bir doğru olmalıdır [11]. Ancak deneysel olarak elde edilen verilerde doğrunun eğiminin q/kT değerinde olması beklenirken daha küçük değerler elde edilmiştir. Pratikte bu şekilde oluşan teoriden sapma, n boyutsuz idealite faktörünün Eş. 4.2'deki $\exp(V_d/kT)$ terimi $\exp(V_d/nkT)$ şeklinde düzeltildi. Eş. 4.2 ile verilen ifadenin her iki tarafının Ln'i alınarak,

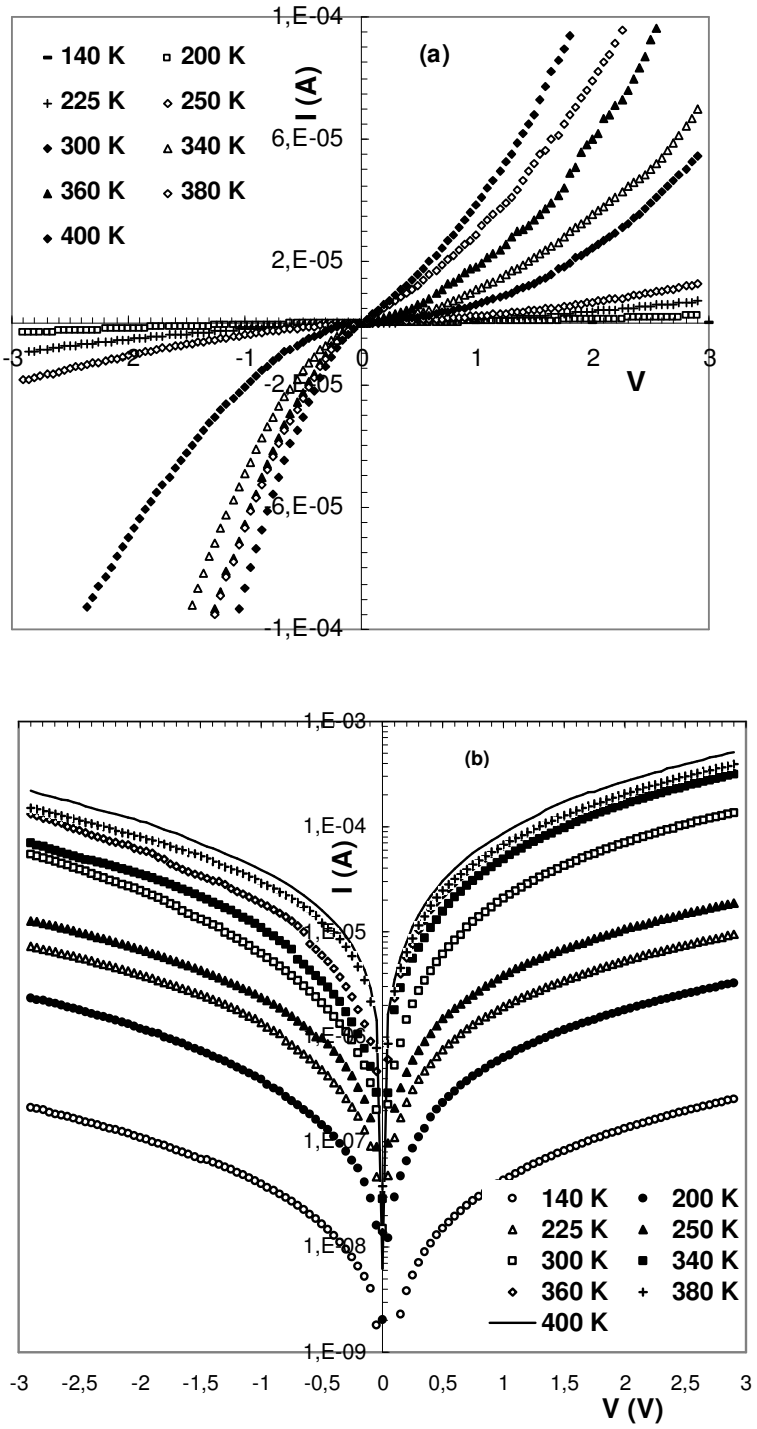
$$LnI = LnI_o + \frac{qV_D}{nkT} \tag{4.4}$$

elde edilir ve bu bir doğrunun matematiksel ifadesidir. Bu doğrunun eğiminden idealite faktörünün değeri hesaplanır. I-V eğrisinin lineer kısmının eğimi $\tan(\theta) = q/nkT$ ile ifade edilir ve buradan idealite faktörü tüm sıcaklıklar için,

$$n = \frac{q}{kT \tan\theta} \tag{4.5}$$

eşitliğinden elde edildi. Doyum akımı I_o değerleri yarı-logaritmik LnI-V eğrisinin lineer kısmının LnI eksenini (V=0) kestiği noktadan elde edildi. Bu değer ile diyot alanı kullanılarak potansiyel engel yüksekliği (Φ_B), Eş. 4.3'den yararlanılarak her sıcaklık için hesaplandı.

$$\Phi_B = \frac{kT}{q} Ln\left(AA^* T^2 \Big/ I_o \right) \tag{4.6}$$



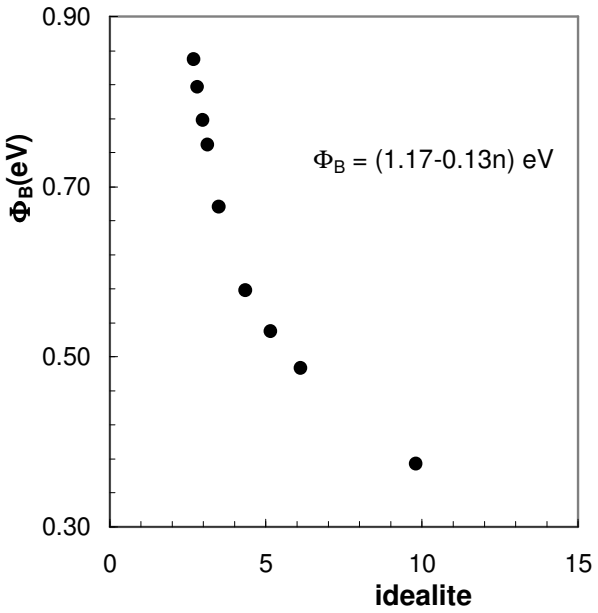
Şekil 4.4. Al/PIN Schottky diyotu için farklı sıcaklıklardaki (a) ondalık ve (b) yarı-logaritmik doğru ve ters belsem akım-voltaj (I-V) karakteristikleri

Doğru belsem yarı-logaritmik (LnI-V) karakteristiklerinden her sıcaklık için elde edilen I_o, n, Φ_B (I-V) değerleri Çizelge 4.3'de verildi. Her sıcaklık için verilen idealite faktörü değerlerinin birden büyük çıkması (ideal durumdan sapması) metal ile poliindol arasındaki arayüzey oksit tabakası ve yüzey durumlarının varlığını göstermektedir [79]. Ayrıca, Çizelge 4.3'de görüldüğü gibi Al/PIN Schottky diyotu için 140–400 K sıcaklık aralığında elde edilen engel yüksekliği (Φ_B) değerlerinin artan sıcaklıkla arttığı görülmektedir.

Çizelge 4.3. Al/PIN Schottky diyotu için 140–400 K sıcaklık aralığında doğu beslem LnI-V karakteristiklerinden elde edilen n, Io ve Φ_B(I-V) değerleri

T (K)	Io (A)	n	Φ_B(I-V) (eV)
140	$6{,}20\text{x}10^{-10}$	9,80	0,375
200	$2{,}10\text{x}10^{-8}$	6,12	0,487
225	$6{,}48\text{x}10^{-8}$	5,15	0,530
250	$1{,}35\text{x}10^{-7}$	4,35	0,578
300	$3{,}80\text{x}10^{-7}$	3,50	0,676
340	$8{,}80\text{x}10^{-7}$	3,13	0,749
360	$1{,}60\text{x}10^{-6}$	2,98	0,778
380	$2{,}00\text{x}10^{-6}$	2,80	0,818
400	$2{,}40\text{x}10^{-6}$	2,69	0,850

Şekil 4.5'da görüldüğü gibi düşük sıcaklıklar hariç (T<225 K), Φ_B -n arasında lineer bir ilişki vardır ve n=1 durumunda homojen engel yüksekliğinin değeri yaklaşık olarak 1,04 eV dur. Böylece, engel yüksekliğinin homojensizliğinden dolayı özellikle düşük sıcaklıklarda idealite faktöründe bir artma ve sıfır- beslem engel yüksekliğinde önemli bir azalma olur.



Şekil 4.5. Al/PIN Schottky diyotu için engel yüksekliğinin idealite faktörüne karşı değişim grafiği

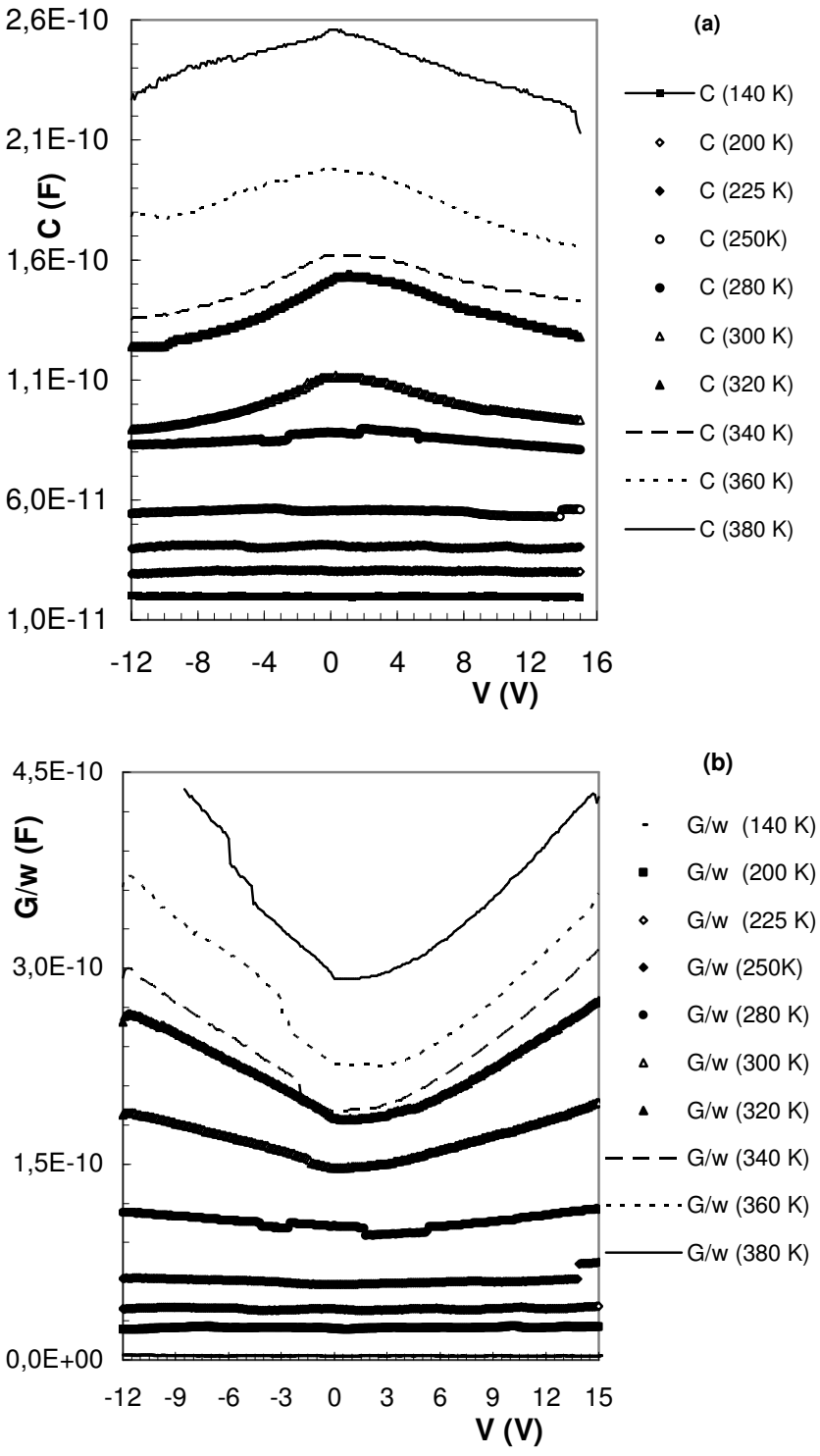
P. Sayed ve arkadaşları (2004), idealite faktörünü oda sıcaklığında, Al/poliindol ve Sb/poliindol için sırasıyla 2,60 ve 3,55 ve potansiyel engel yüksekliğini ise 0,65 eV ve 0,54 eV olarak bulmuştur [11]. Bu değerler, bu çalışmada oda sıcaklığında elde edilen 3,50 idealite faktörü ve 0,676 eV potansiyel engel yüksekliği değerleriyle uyum içindedir.

Schottky diyotların yarı-logaritmik doğru beslem LnI-V eğrileri orta gerilim bölgesinde yaklaşık lineer bir bölgeye sahiptir. Bu yüzden bu bölgede temel diyot parametreleri olan idealite faktörü (n), potansiyel engel yüksekliği (Φ_B) ve doyum akımı (I_o) değerlerini belirlemek daha kolaydır ve güvenilirliği daha fazladır. Sıcaklığa bağlı deneysel olarak elde edilen potansiyel engel yüksekliği (Φ_B) ve idealite faktörü (n) değerlerinin beklenenden farklı çıkması, klasik termiyonik teoriden sapmalar olduğunun bir göstergesidir. Tung ve arkadaşları klasik termiyonik emisyon teorisinden olan bu sapmayı açıklamak için, daha yüksek ve düzgün bir engelde, düşük engellerin veya küçük lokal bölgelerin varlığını ele aldılar [80].

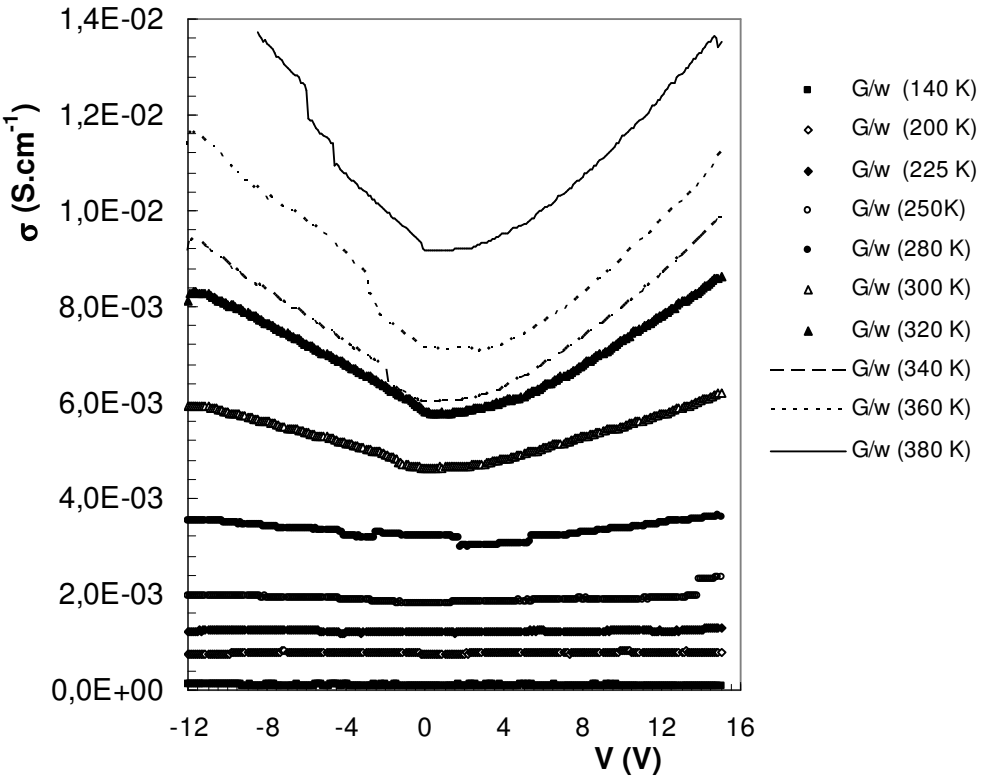
Böyle durumlarda, metal-yarı iletken kontak boyunca akan akım, mevcut olan engel yüksekliğinin homojensizliğiyle etkilenebilir ve böylece, bir düşük engel yüksekliği boyunca akım eyer noktasının (saddle point) yüksekliğine bağlı olur. Homojen olmayan Schottky engel diyotlarında idealite faktörü sıcaklığın azalmasıyla artabilir [80-82]. Deneysel engel yüksekliklerinin idealite faktörlerine karşı grafiğinde görüldüğü gibi n=1 durumunda homojen engel yüksekliğinin değeri yaklaşık olarak 0.88 eV dur. Böylece, engel yüksekliğinin homojensizliğinden dolayı özellikle düşük sıcaklıklarda idealite faktöründe bir artma ve sıfır - beslem engel yüksekliğinde önemli bir azalma olur.

4.3.2. Al/PIN Schottky Diyotunun sıcaklığa bağlı kapasitans-voltaj (C-V) ve kondüktans -voltaj (G-V) karakteristikleri

Kapasitans-voltaj-sıcaklık (C-V-T) ve kondüktans-voltaj-sıcaklık (G-V-T) ölçümleri de 500 kHz sabit frekansta geniş bir sıcaklık aralığında (140–380 K) alındı. Metal/poliindol Schottky diyotunun oda sıcaklığında, 10 farklı sıcaklık için elde edilen deneysel C-V ve G-V eğrileri Şekil 4.6'da verildi. Şekilden de görüldüğü gibi hem kapasitans C hem de iletkenlik G değerleri azalan sıcaklık ile azalmaktadır. Bu davranış literatüre uygun bir davranıştır. Çünkü azalan sıcaklık ile yarı iletkenlerin ya da benzer davranış gösteren polimerlerin yasak enerji aralığı artmaktadır. Bundan dolayı düşük sıcaklıklarda değerlik bandındaki bir elektronun iletim bandına uyarılma ihtimali azalmaktadır. Yani artan sıcaklık ile iletim bandına uyarılılan taşıyıcı sayısının artmasından dolayı iletkenlik artarken direnç azalmaktadır. Bu davranış aynı zamanda artan sıcaklık ile diyot akımının da artmasına yol açmaktadır.



Şekil 4.6. Al/PIN Schottky diyotunun, çeşitli sıcaklıklar için
(a) C-V ve (b) G/w-V eğrileri

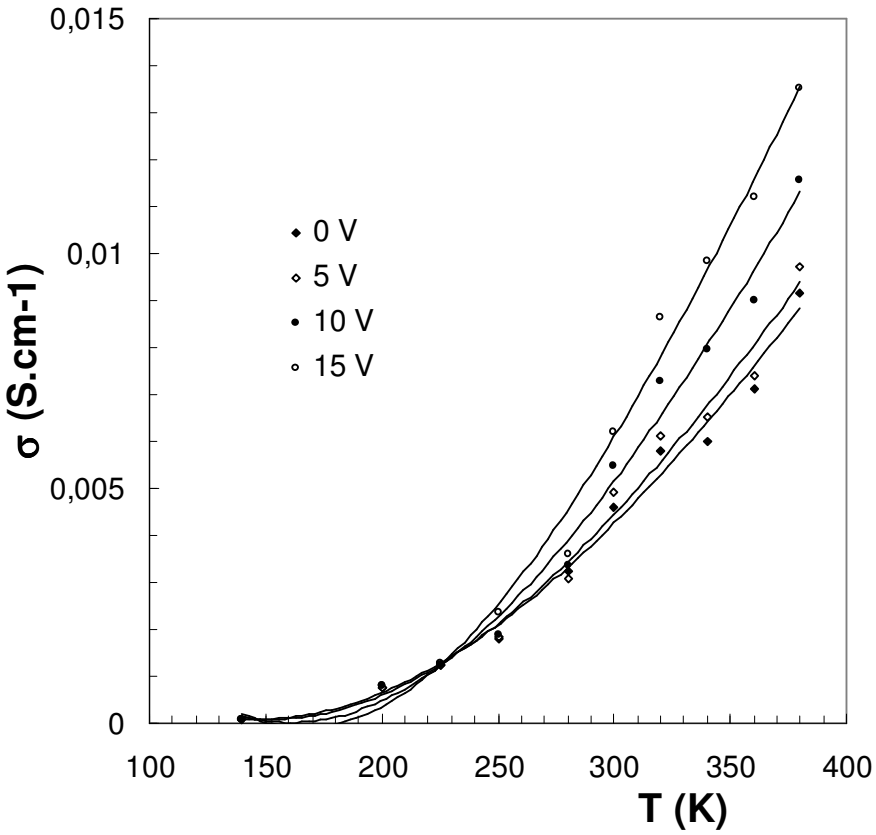


Şekil 4.7. Al/PIN Schottky diyotunun çeşitli sıcaklıklar için σ -V eğrileri

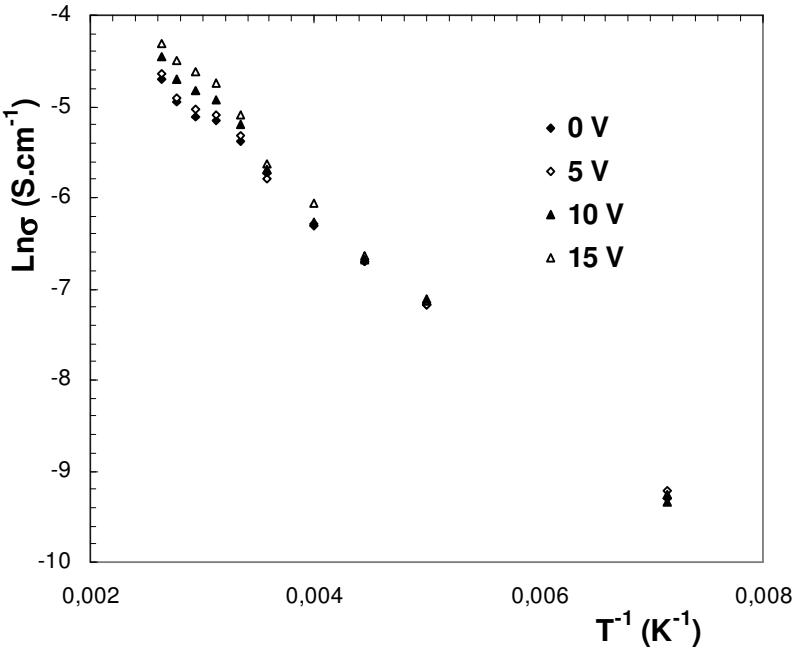
Farklı sıcaklıklarda (140–380 K), G-V ölçümlerinden elde edilen öz iletkenlik değerlerinin voltaja bağlı değişim grafiği Şekil 4.7'de gösterildi. Al/PIN Schottky diyotu için elde edilen bu şekilde görüldüğü gibi, her sıcaklık için σ -V eğrileri azalan sıcaklık ile azalmaktadır. Özellikle düşük sıcaklıklarda σ değeri hemen hemen değişmeyip sabit kalmaktadır. Bu davranış, yasak enerji aralığının düşük sıcaklıklarda daha büyük olmasından kaynaklanmaktadır. Yani poliindol yüksek sıcaklıklarda (T>225 K) iyi bir iletken davranış gösterirken düşük sıcaklıklarda ise neredeyse bir yalıtkan gibi davranmaktadır.

Buna ilaveten Şekil 4.8'de ise Al/PIN Schottky diyotunun 4 farklı voltaj için σ –T eğrileri verildi. Şekilden de görüldüğü gibi σ –T eğrileri küçük sıcaklıklarda (T<200 K) hemen hemen sabit iken yüksek sıcaklıklarda üstel bir şekilde artmaktadır. Sonuç olarak Şekil 4.7 ve Şekil 4.8'den görüldüğü gibi öz iletkenlik

değerleri azalan sıcaklık ile azalmaktadır. Bu davranış artan sıcaklık ile iletim bandına uyarılan taşıyıcı sayısının artmasının bir sonucudur.



Şekil 4.8. Al/PIN Schottky diyotunun dört farklı voltaj için σ – T eğrileri



Şekil 4.9. Al/PIN Schottky diyotu için 4 farklı voltajdaki yarı-logaritmik öz iletkenlik (σ) – 1/T eğrileri

Aktivasyon enerjisi Ea, iletkenliğin sıcaklığın tersi ile değişim grafiği olan ve aşağıda verilen Arrhenius denkleminden [83, 84];

$$\sigma = \sigma_o \exp(-qE_a/kT) \quad (4.7)$$

bulunabilir. Al/PIN Schottky diyotunun 4 farklı voltaj değeri için elde edilen yarı-logaritmik σ – 1/T grafiğinin eğiminde E_a enerjisi sırasıyla 0,088; 0,090; 0,094; 0,097 eV olarak elde edildi. Bu değerler mevcut literatür ile uyumludur.

Bu çalışmada elde edilen deneysel sonuçlar, herhangi bir elektronik aygıtın sadece oda sıcaklığında elde edilen elektriksel parametrelerinin bize o aygıtın performansı hakkında yeterli ve güvenilir bilgi veremeyeceğini gösterdi. Bu bilginin sağlanması ancak elektriksel parametrelerin geniş bir sıcaklık ve frekans aralığında hesaplanmasıyla mümkün olabilir

4.4. FTIR Analizi

4.4.1. Poliindol'ün FTIR analiz sonuçları

PIN'ın FTIR spektrumundaki veriler Çizelge 4.4'de verilmiştir.

Çizelge 4.4. PIN'ın FTIR spektrum verileri

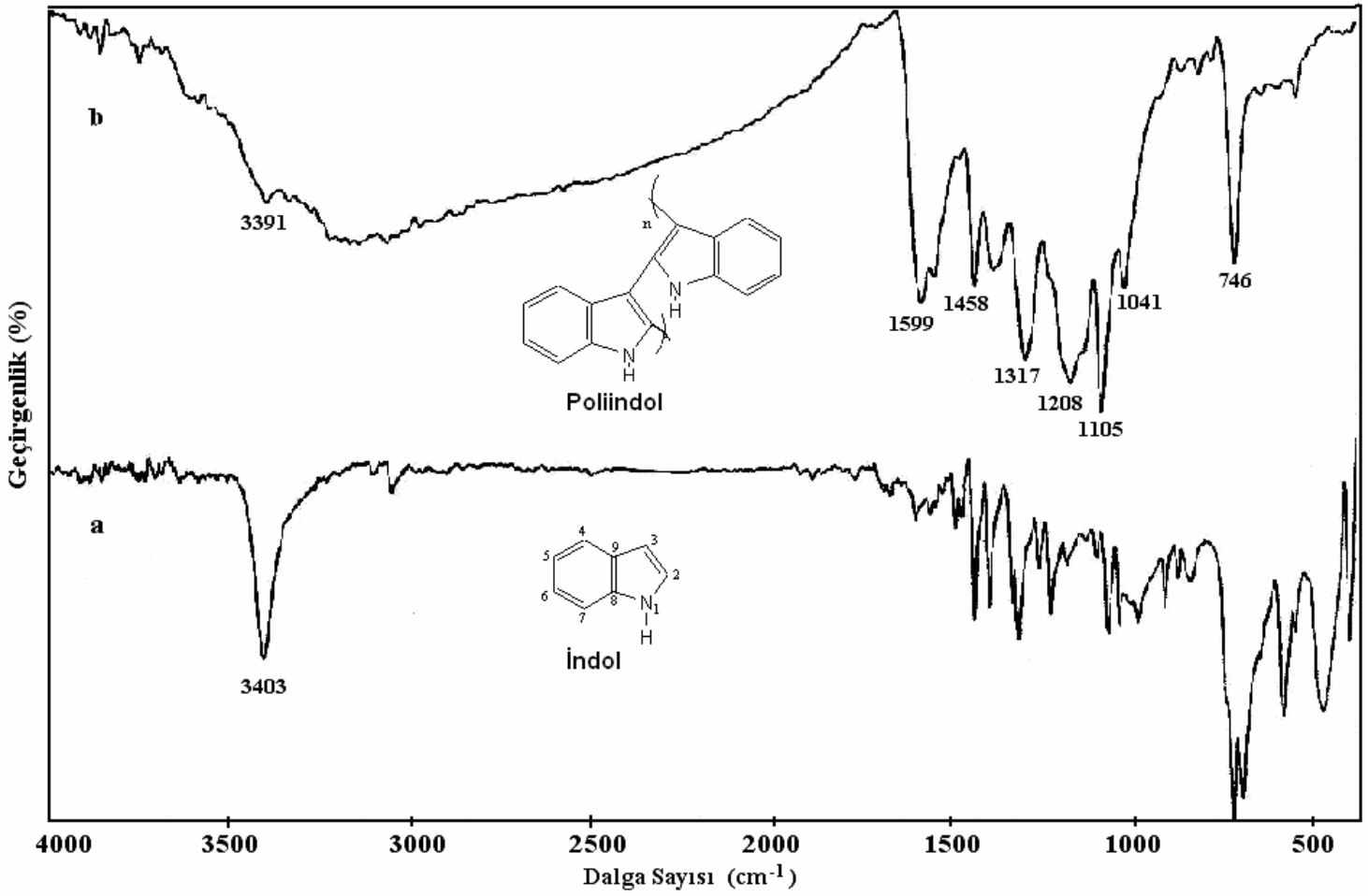
Titreşim	N-H	C=C	C_6H_6	C_2-C_3 ve N-H	C_2-C_3	C-N	C-N	C-H
Dalga sayısı (cm^{-1})	3391	1599	1458	1401	1317	1208	1105	746

İndol ve PIN'a ait FTIR spektrumları karşılaştırıldığında polimerleşmenin gerçekleştiği anlaşılmaktadır. İlk olarak 3391-3000 cm^{-1} aralığında yayvan bir band görülmektedir. Bunun sebebi indolde görülen tekli bandın polimerleşme sonucu konjugasyon etkisiyle yayvanlaşmasıdır. Bu band N-H gerilme bandını göstermekte olup, indoldeki N-H grubunun polimerleşme sırasında monomerler arasındaki bağlara katılmadığının bir kanıtıdır. 1599 cm^{-1}'deki bandın PIN yapısındaki 2 ve 3 nolu C atomları arasındaki C=C gerilmesine karşılık geldiği gözlenmektedir. İndol için elde edilen spektrumda 1503 cm^{-1}'de C_2 ve C_3 atomlarının hidrojen ile bağ yaptığını göstermektektedir. Ayrıca indol monomerinde C_2 ve C_3 atomlarının hidrojen bağı yaptığını indolün FTIR spektrumunda görülen 746 ve 739 cm^{-1}'deki bantlardan da anlaşılmaktadır.

Elektrokimyasal polimerleşme ile PIN sentezlenen bir çalışmada, indol için elde edilen FTIR spektrumunda aynı şekilde ikili band gözlenmiştir [46]. PIN'da ise 1540 cm^{-1}'de elde edilen durum C_2 ve C_3 atomlarının diğer bir C atomu ile bağ yaptığını belirtir. 1406 cm^{-1}'deki band C_2-C_3 uzamasından etkilenen N-H deformasyonunun olduğunu göstermektedir. 1323 cm^{-1}'deki band ise C_2-C_3 gerilmesini ifade etmektedir. 1458 cm^{-1}'deki band benzen halkasının gerilmesine karşılık gelmektedir,

1208 cm^{-1}'deki band ise aromatik yapıyı işaret eder. 1458 cm^{-1}'deki band monomerlerin bağlanması sırasında benzen halkasından herhangi bir bağlanma olmadığını göstermektedir. 746 cm^{-1}'deki band zincir sonundaki C-H bağını göstermektedir. Yapılan araştırmalarda, C_3 atomunun C_2'den daha aktif olduğu bulunmuş ve polimerleşmede bütün C_3 atomlarının diğer karbon atomuyla bağ yaptığı sonucuna ulaşılmıştır. Bu sonuçla polimer zinciri sonundaki karbon atomunun C_2 olabileceği ve zincir ucunun C_2-H ile bitebileceği söylenebilir [40, 72, 76, 85].

Sonuç olarak, benzen halkasının polimerleşme sırasında oluşan bağlarda yer almadığı, N-H grubunun korunduğu ve C_2, C_3 atomlarının diğer C atomu ile bağ yaptığı söyleyenebilir. C_2-C_3 gerilmesinden dolayı polimerleşmenin 2,3 mekanizması üzerinden yürüyebileceği sonucuna ulaşıldı.



Şekil 4.10. (a) İndol'ün FTIR spektrumu (b) PIN'ın FTIR spekturumu

4.4.2. PIN/PE kompozitlerinin FTIR analiz sonuçları

PIN/PE kompozitlerinin FTIR spektrumundan elde edilen veriler Çizelge 4.5'de verilmiştir.

Çizelge 4.5. PIN/PE kompozitlerinin FTIR spektrum verileri

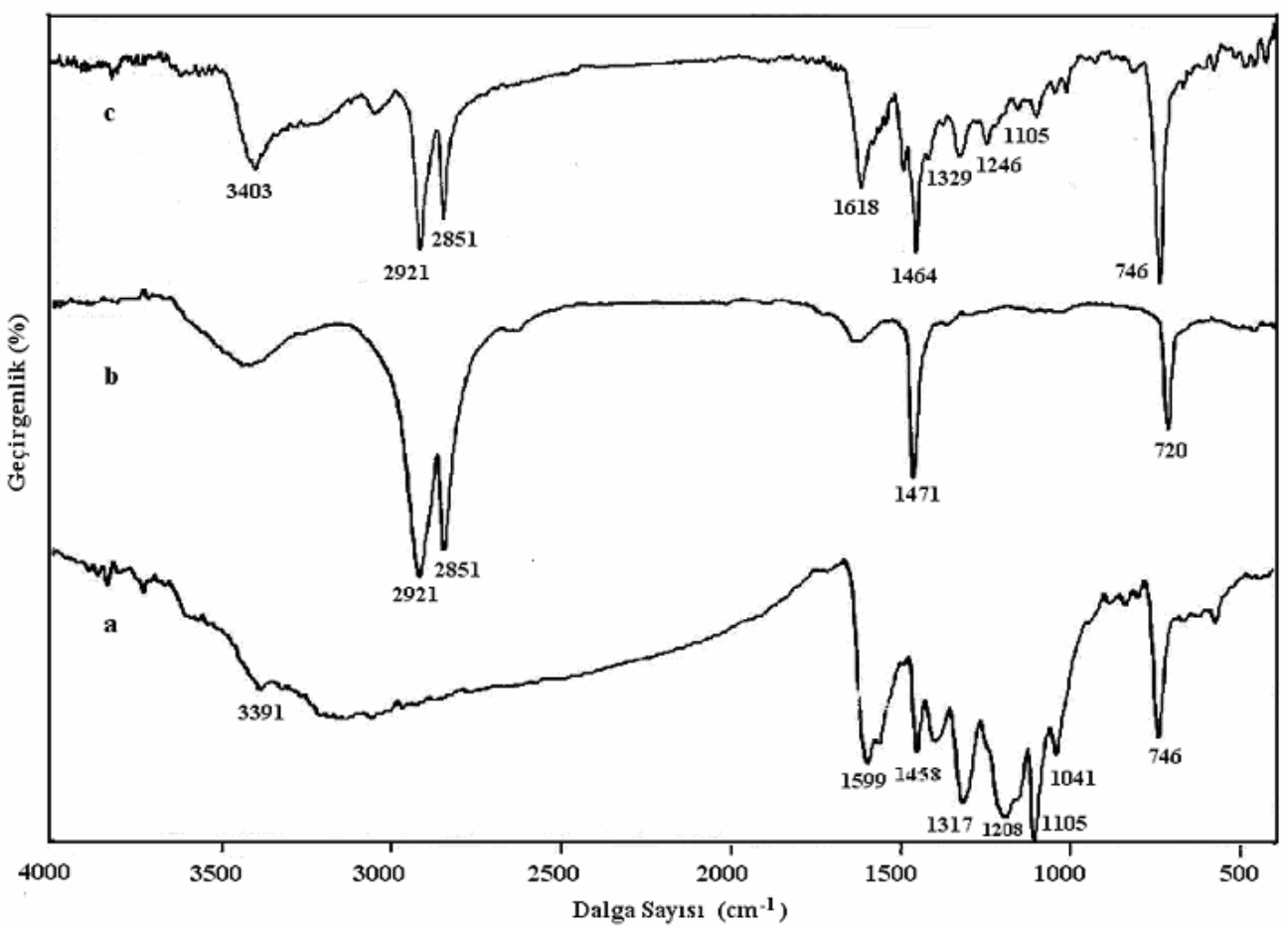
Titreşim	Dalga sayısı (cm^{-1})
N-H	3403
Alifatik C-H	2921, 2851
C_2=C_3 ve N-H	1618
C_6H_6	1464
C_2-C_3	1329
C-N	1246
C-N	1105
C-H	746

PIN/PE kompozitleri için elde edilen FTIR spektrumunda, PIN'de olduğu gibi 3403 cm^{-1}'de N-H gerilme bandının varlığı söz konusudur. Fakat bu band PIN'de olduğu gibi yayvan değildir. Çünkü yapıda PE olduğu için, PE'den gelen 2921 ve 2851 cm^{-1}'deki alifatik C-H gerilmelerine ait dublet bandın ortaya çıkmasıyla, yayvanlığı azalmıştır. PIN/PE kompozitleri içerisindeki PE varlığını ispatlayan bandlar 2921, 2851, 1464 görülen piklerdir. Bunlardan 2921, 2851'deki pikler alifatik C-H gerilmesine ve 1464'deki pik alifatik C-H düzlem içi eğilmesine karşılık gelmektedir.

PIN kısmında ise yapıda bulunan PE'den dolayı, bazı kaymalar gözlenmiştir. 3391 cm^{-1}'deki band ile N-H'ın korunduğunu ve 1105 cm^{-1}'deki band ile C-N arasında bir gerilme olduğu sonucuna ulaşıldı.

746 cm^{-1}'deki band da homopolimerde olduğu gibi monomerlerin polimerleşme esnasında benzen halkası ile bağ yapmadığı anlaşıldı. Benzenin monomerler arası bağa katılmadığını, aromatik C=C gerilmesine karşılık gelen 1618 ve 1464 cm^{-1}'deki piklerde kanıtlamaktadır.

Sonuç olarak, kompozitler için elde edilen FTIR spektrumunda poliindole benzerlikler olmakla birlikte, kompozitteki PE gruplarının etkisiyle bazı kaymalar gözlenmiştir. Bu kaymalar neticesinde, bazı piklerin yerleri değişmiştir, ama sonuçta yapıda hem PE hemde PIN olduğunu kanıtlayan pikler oluşmuştur. Bu sonuçlara göre PIN ve PE'ın uyumlu karışımlar oluşturdukları tespit edildi.



Şekil 4.11. (a) PIN'ın FTIR spektrumu, (b) YYPE'nin FTIR spektrumu (c) %78 PIN (m/m) içeren kompozitin FTIR spektrumu

4.5. PIN'ın Polimerleşme Mekanizması

PIN'ın FTIR spektrumundan elde edilen sonuçlardan yararlanarak, merlerin 2,3 bağlanması sonucu polimer zincirlerinin oluşabileceği araştırmacılar tarafından belirlenmiştir [72]. PIN'ın polimerleşmesi sadece 2,3 bağlanması ile değil 1-3, 2-4, 2-5, 2-6, 2-7 gibi bağlanmaların olabileceği bilinmektedir. Fakat polimerin genellikle 2-3 bağlanması üzerinden oluştuğu kabul edilmektedir [86]. Polimerleşme meydana gelirken C-N ve N-N bağlarını içeren yapılar oluşmakla birlikte bunların yüksek enerjiye sahip oldukları bulunmuştur. FTIR çalışmalarının yanı sıra termodinamik ve kinetik çalışmalar polimerleşmede monomerler arası bağların azot atomunu içermediğini göstermiştir. Kinetik çalışmalara dayanarak C_2-C_3 arasındaki bağın da uygun olduğu önerilmiştir [45]. Araştırmacıların, PIN'ın polimerleşme mekanizması üzerine yaptıkları çalışmalarda PIN'ın polimerleşme mekanizması ile ilgili iki ana mekanizmayı teorik çalışmalar neticesinde önermişlerdir. Bu mekanizmalardan ilki, polimerleşmenin radikal–nötral monomer büyümesi ile oluştuğu, diğeri ise radikal-radikal monomer büyümesi ile meydana geldiğidir. Her iki mekanizmada Şekil 4.12'de görülmektedir.

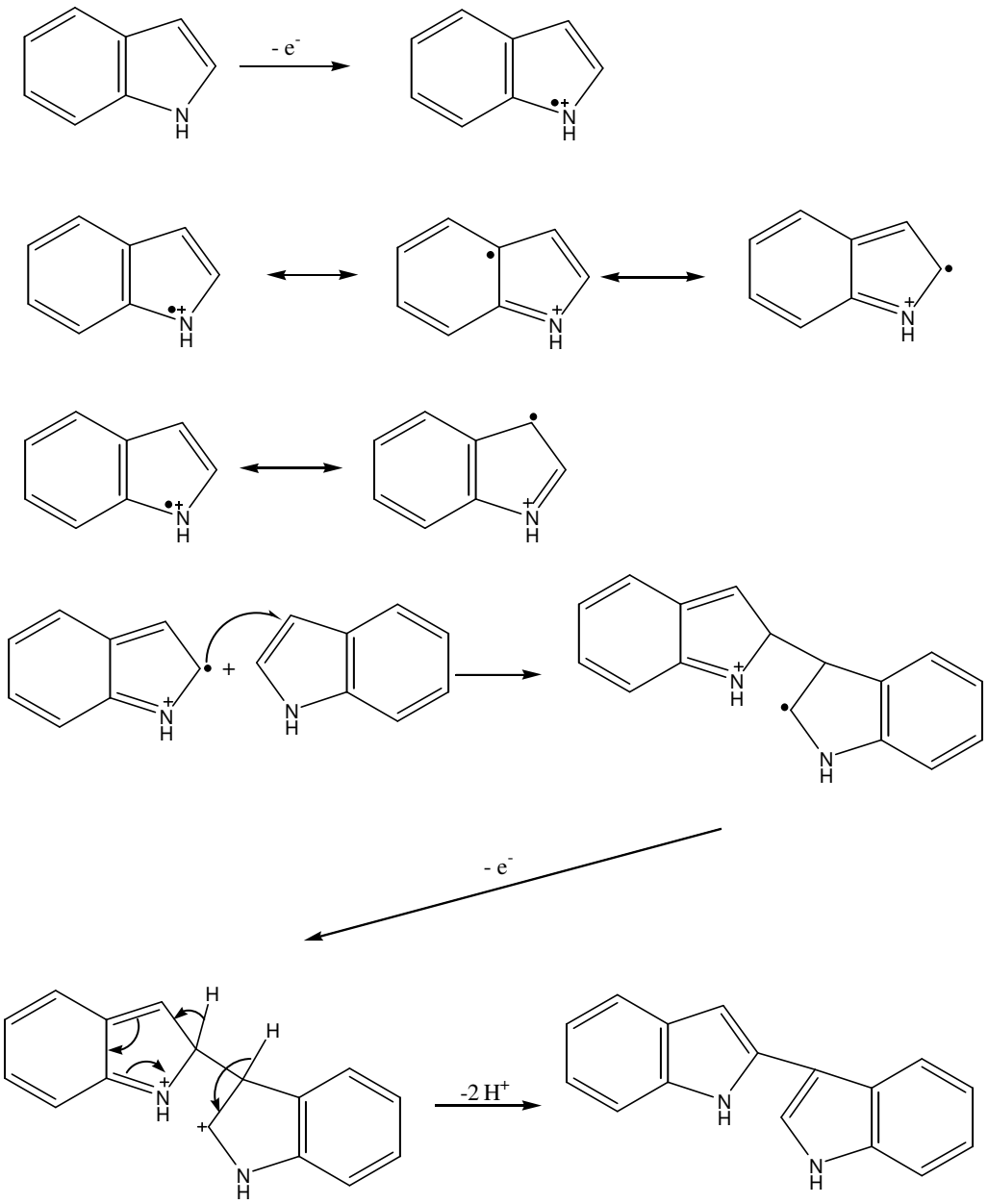
1. yol	2. yol
$M \rightarrow M^{+\bullet} + e^-$	
$M^{+\bullet} + M \rightarrow M_2^{+\bullet}$	$M \rightarrow M^{+\bullet} + e^-$
$M_2^{+\bullet} \rightarrow M_2^{+2} + e^-$	$M^{+\bullet} + M^{+\bullet} \rightarrow M_2^{++}$
$M_2^{+2} \rightarrow M_2 + 2\,H^+$	$M_2^{++} \rightarrow M_2 + 2\,H^+$

Şekil 4.12. Polimerleşme yolları.
M: monomer, $M^{+\bullet}$: radikal katyon

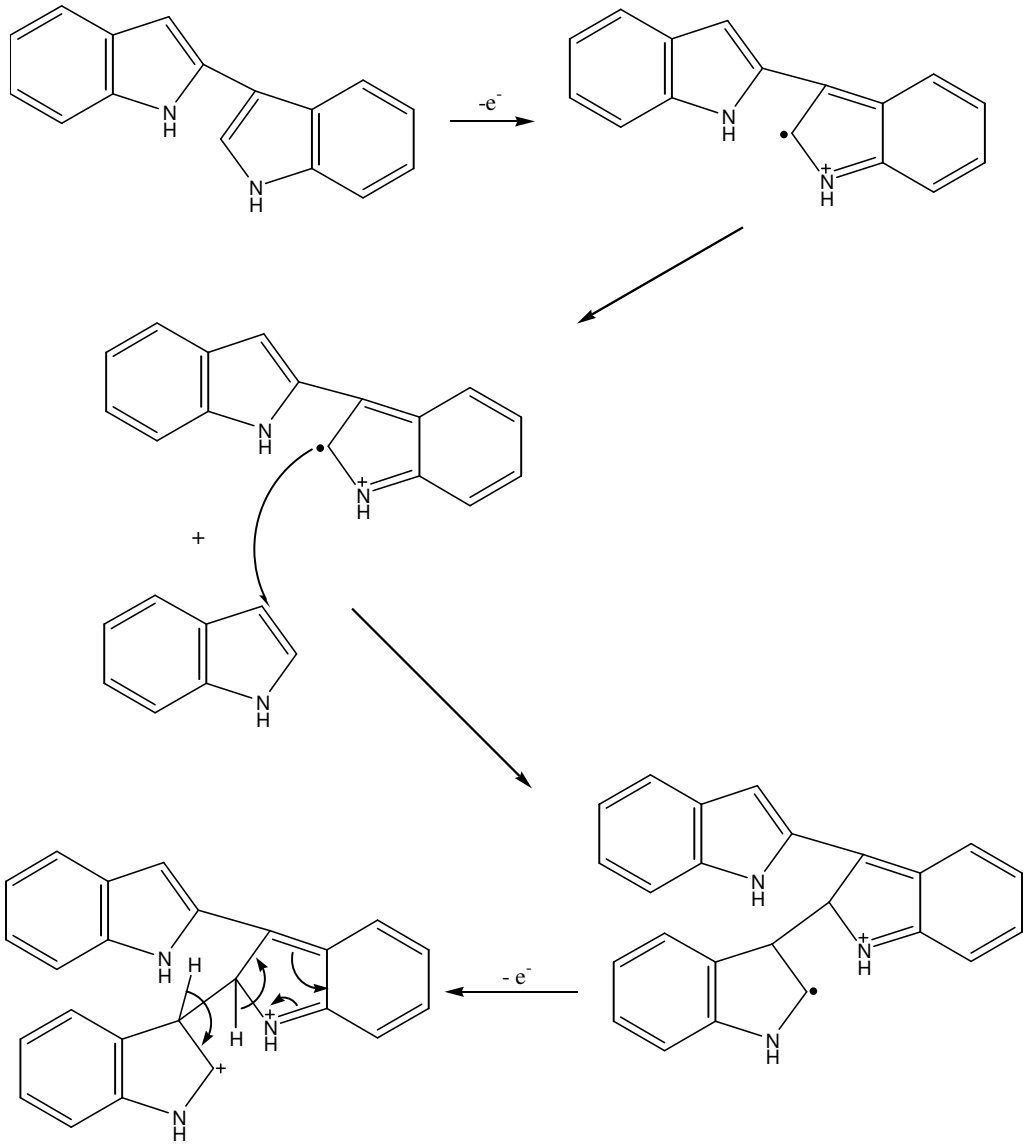
Bir çalışmada, PIN'ın 2,3 polimerleşme mekanizması ve radikal-radikal yolu ile polimerleştiğini önerilmiştir [87]. Buna sebep olarak radikal monomere saldırdığında ekzotermik reaksiyon verirken, radikal-radikale saldırdığında endotermik reaksiyon verdiği gösterilmiştir.

Talbi ve arkadaşlarının yaptığı çalışmalarda, büyüme reaksiyonunun radikal katyonlarla nötral monomerler arasında olduğunda polimer zincirindeki monomer bağlantılarının kontrol edilebildiğini, daha düzenli yapıların oluşabileceğini belirtmişlerdir [45, 88]. Buna dayanarak polimerleşmenin radikal-nötral monomer üzerinden yürüdüğü önerilmiştir. Aynı çalışmalarda, polimerleşmenin sonlanmasının ise aktif merkezlerin deaktive olması ile meydana geldiği belirtilmiştir.

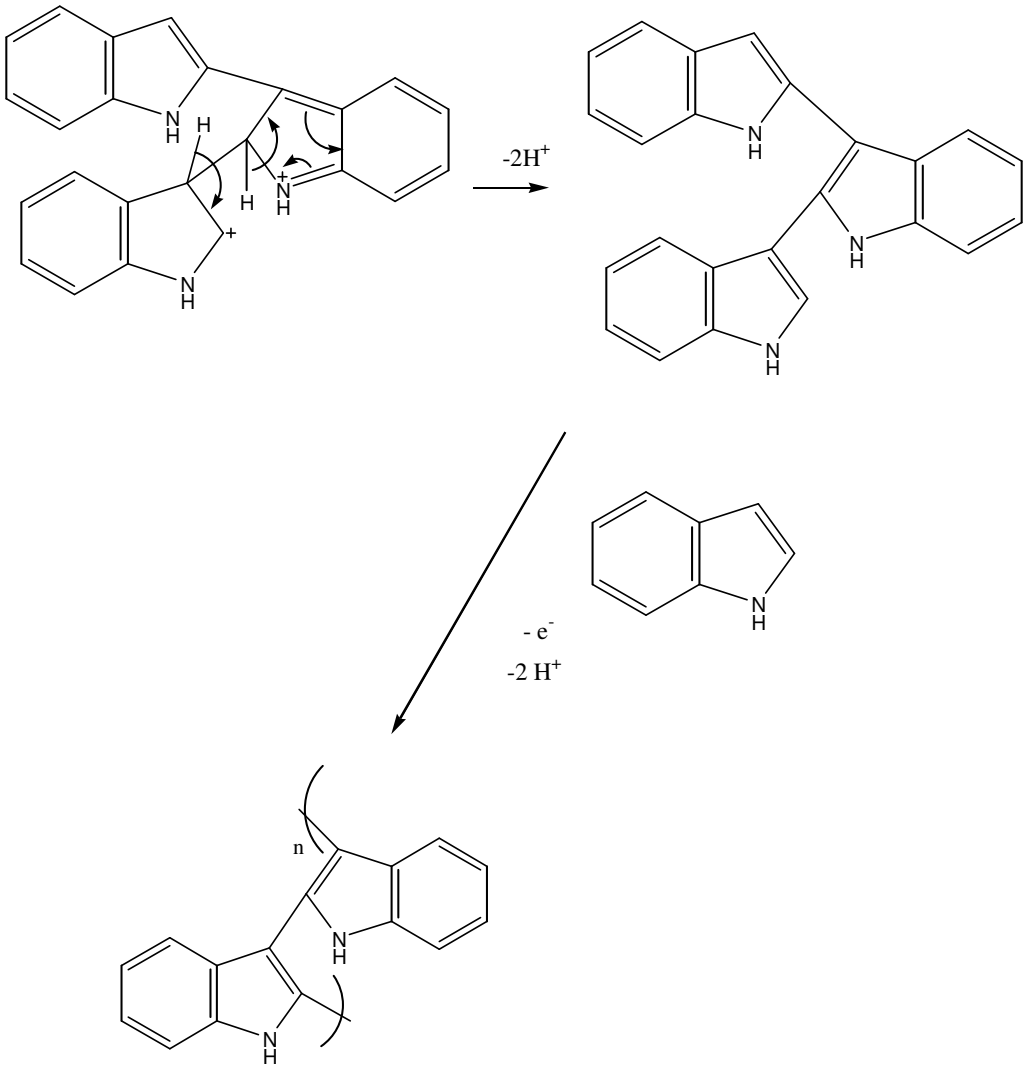
Yapılan çalışmalar ışığında, PIN'ın polimerleşmesinin 2,3 mekanizması üzerinden radikal-nötral monomer yolu ile yürüyebileceği sonucuna ulaşıldı. Buna göre önerilen polimerleşme mekanizması Şekil 4.13 ve 4.14'de verilmiştir.



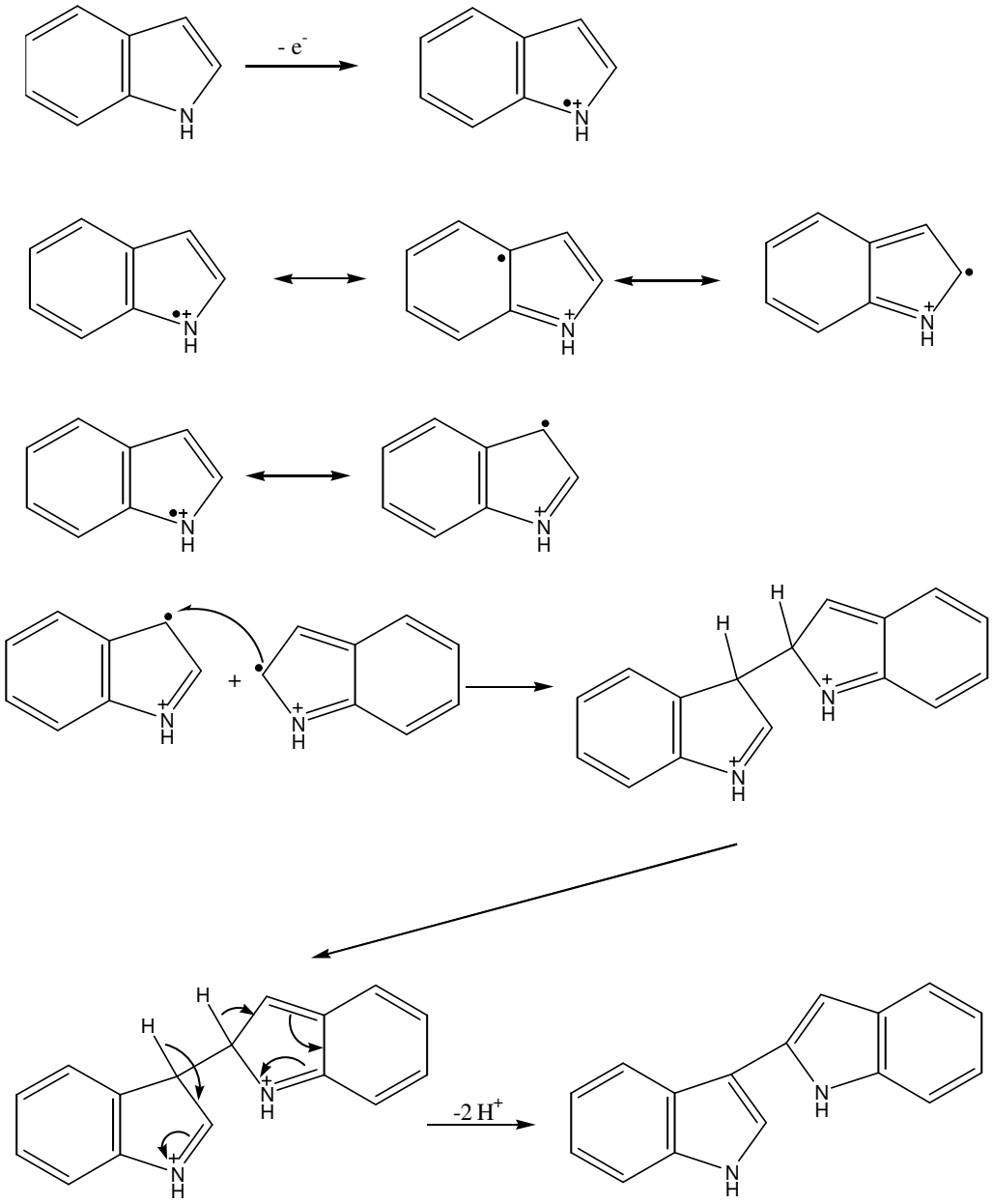
Şekil 4.13. PIN'ın 2. ve 3. karbon atomları üzerinden radikal-nötral monomer yolu ile polimerleşme mekanizması [89]



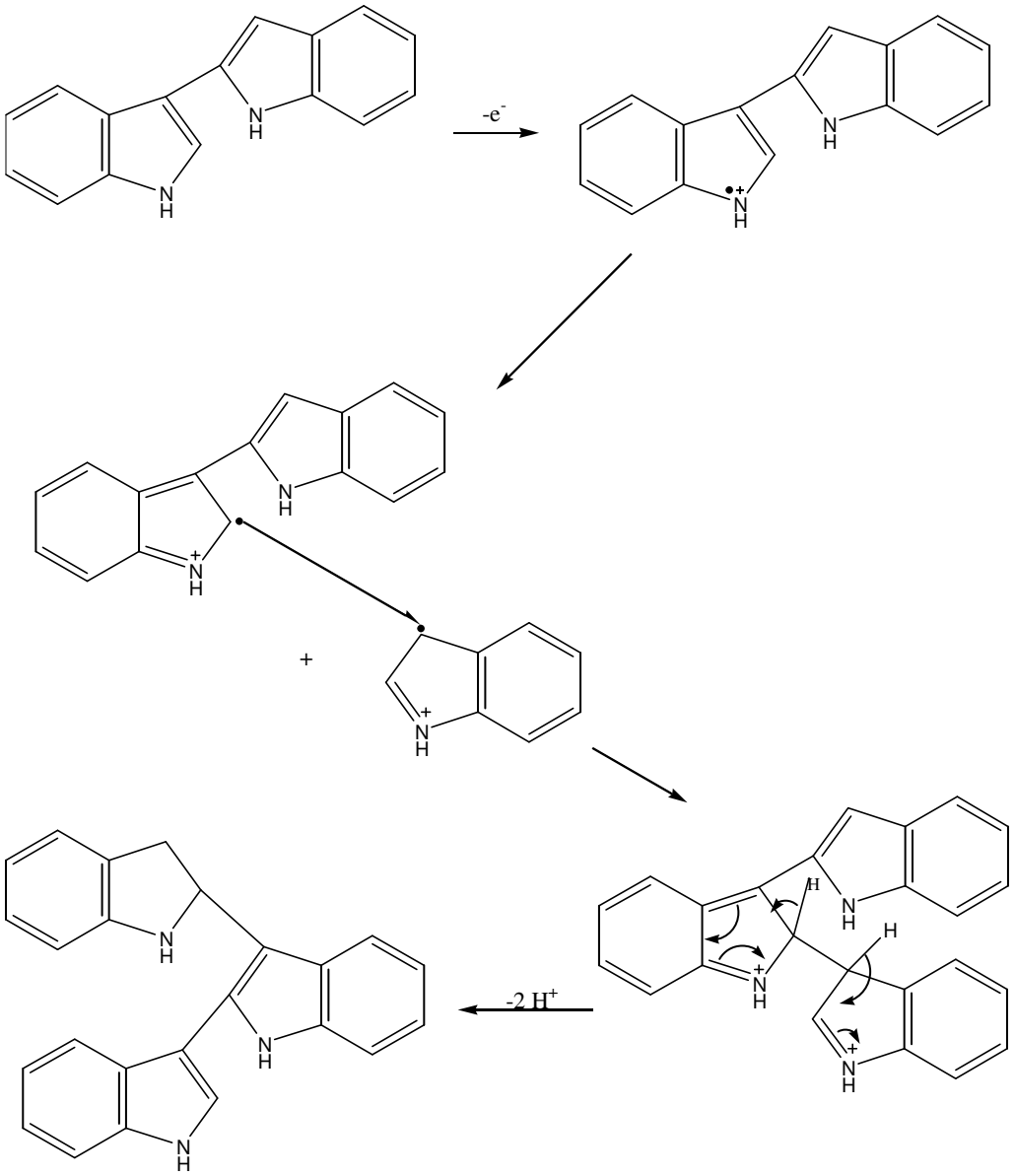
Şekil 4.13. (Devam) PIN'ın 2. ve 3. karbon atomları üzerinden radikal-nötral monomer yolu ile polimerleşme mekanizması [89]



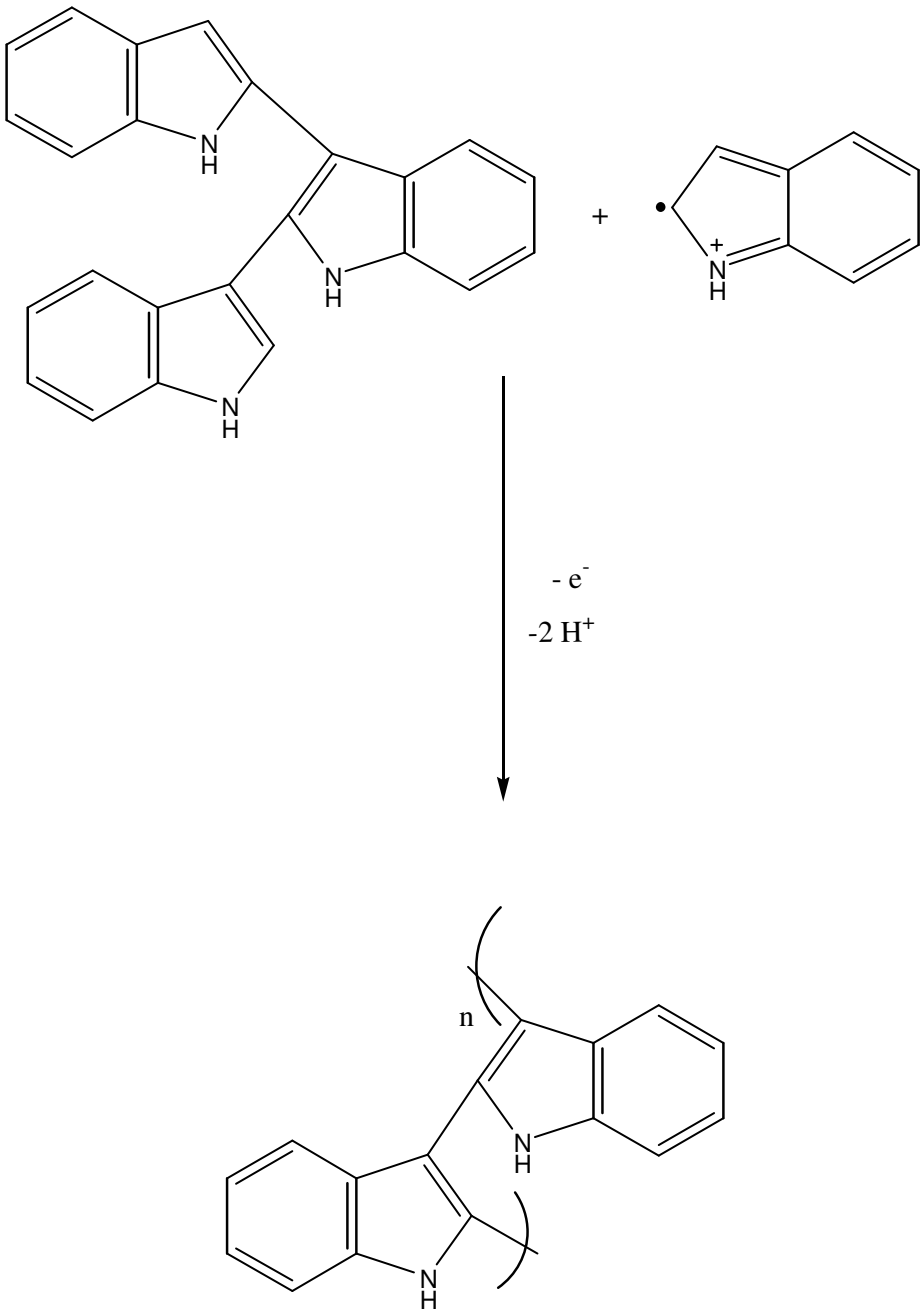
Şekil 4.13. (Devam) PIN'ın 2. ve 3. karbon atomları üzerinden radikal-nötral monomer yolu ile polimerleşme mekanizması [89]



Şekil 4.14. PIN'ın 2. ve 3. karbonlar üzerinden radikal-radikal momomer yolu ile polimerleşme mekanizması [89]



Şekil 4.14. (Devam) PIN'ın 2. ve 3. karbonlar üzerinden radikal-radikal momomer yolu ile polimerleşme mekanizması [89]



Şekil 4.14. (Devam) PIN'ın 2. ve 3. karbonlar üzerinden radikal-radikal momomer yolu ile polimerleşme mekanizması [89]

4.6. UV-Görünür Bölge Spektrum Sonuçları

4.6.1. Poliindol'ün UV-Görünür bölge spektrumu

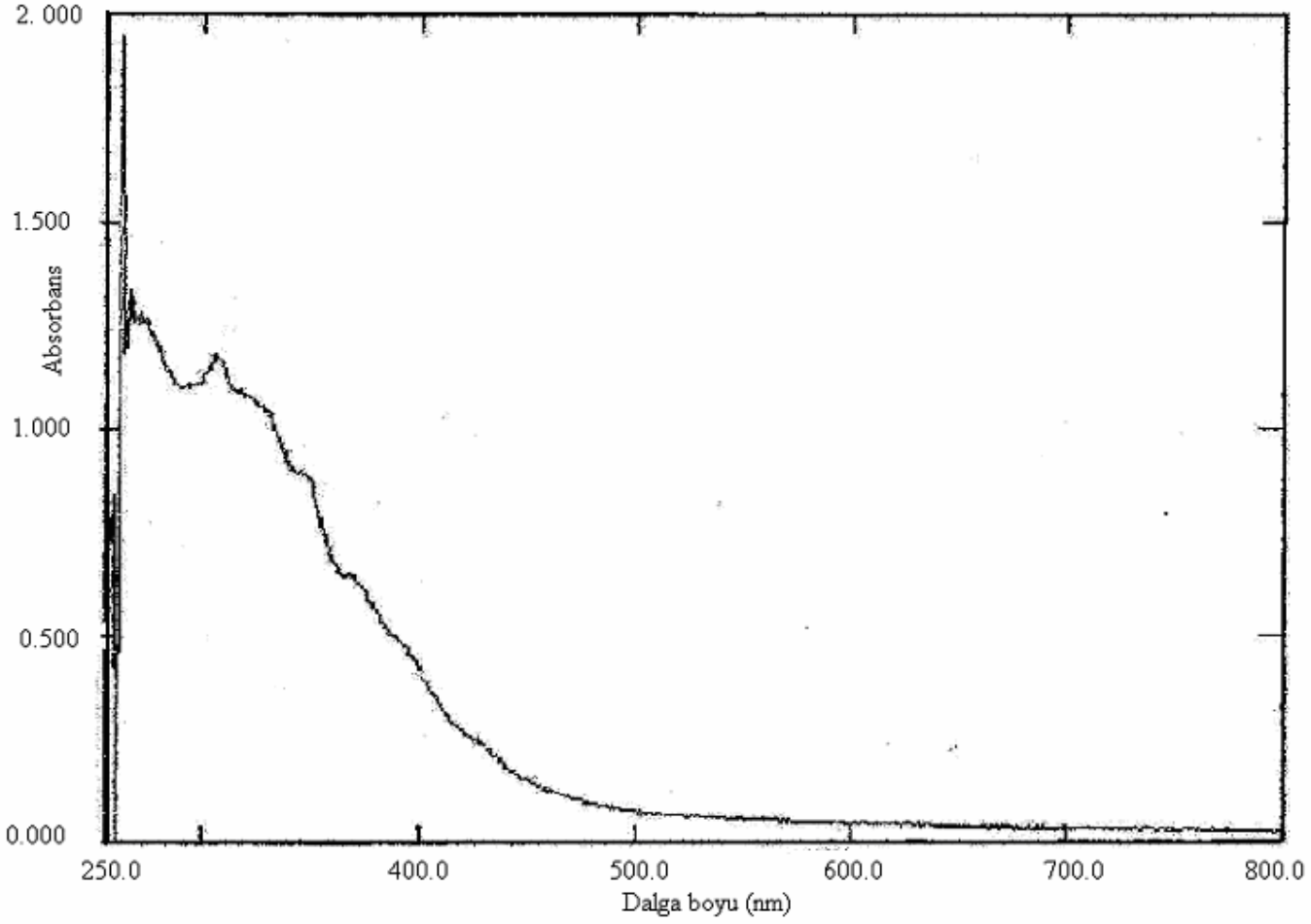
Poliindol'ün dimetilformamit içerisinde $2{,}5x10^{-4}$ g/mL derişimde çözeltisi hazırlanarak UV-görünür bölge spektrumu alındı ve PIN'ın elektronik geçişleri incelendi.

İndol monomerinin UV-görünür bölge spektrumunda bir kaç karakteristik absorbans dalga boyu vardır. Bunlar 290, 254 ve 232 nm'de görülür [46]. Poliindol'ün UV-görünür bölge spektrumunda 268 ve 307 nm'de iki band gözlendi (Şekil 4.15). İlk band, polimer zincirinde bulunan çift bağların $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine karşılık gelmektedir. Bu band polimer zincirindeki birbirine komşu merlerdeki konjugasyonu göstermektedir. İkinci band yapıda bulunan benzen halkalarının $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişini göstermektedir [89]. Bu bandlar 268 ile 500 nm arasında geniş dalga boyları şeklinde görülmektedir. Bu spektral sonuç, geniş mol kütle dağılımına sahip konjüge polimer oluşumunu göstermektedir [41].

Çizelge 4.6'da PIN'ın UV-görünür bölge spektrumundan elde edilen maksimum absorbans dalga boyları verilmektedir.

Çizelge 4.6. Poliindol'ün UV-Görünür bölge spektrumunda görülen maksimum absorbans dalga boyları

Homopolimer	λ_1 (nm)	λ_2 (nm)
PIN	268	307



Şekil 4.15. PIN'ın UV- görünür bölge spektrumu

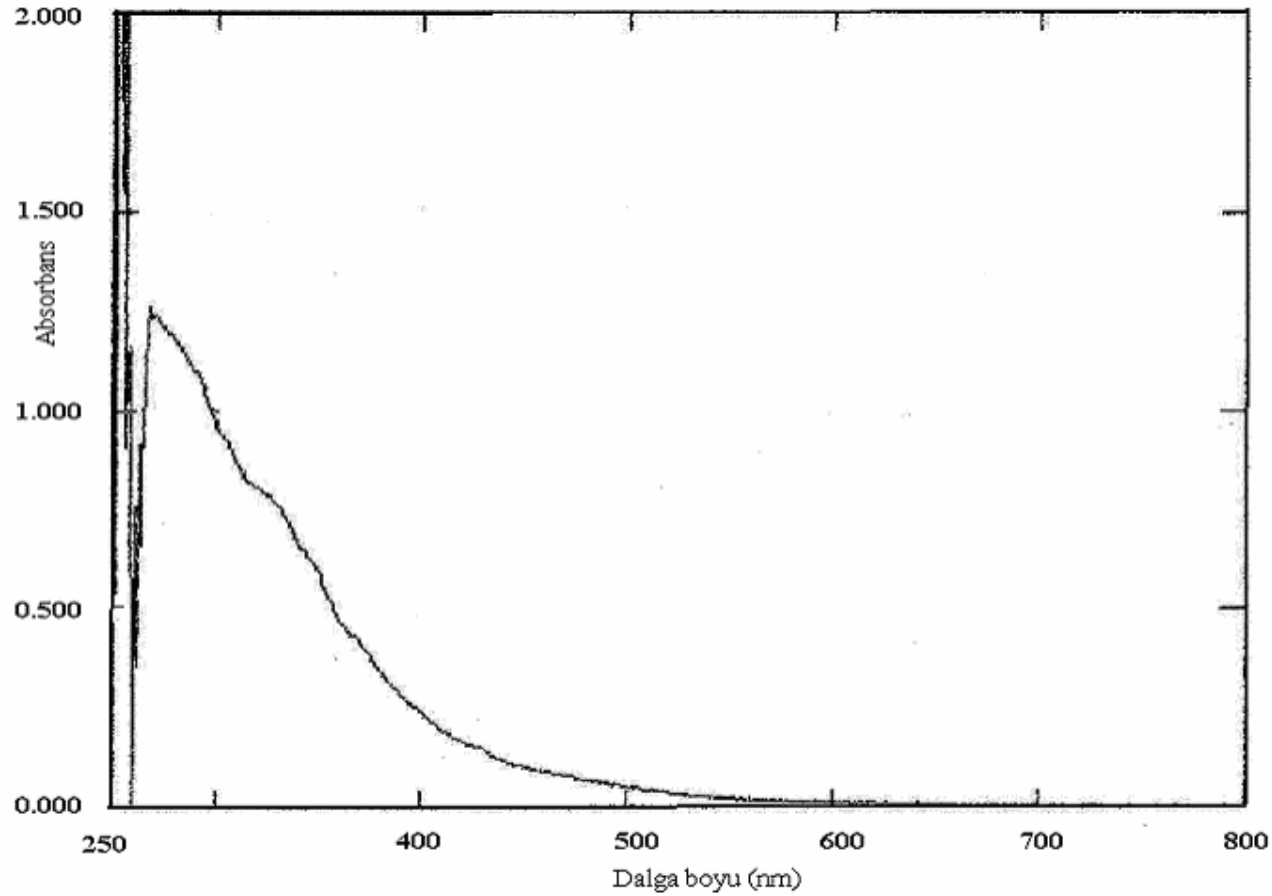
4.6.2. PIN/PE kompozitlerinin UV-görünür bölge spektrumları

PIN/PE kompozitlerinin UV-görünür bölge spektrumları için dimetilformamit içerisinde $2{,}5x10^{-4}$ g/mL derişimde çözeltileri hazırlanarak UV-görünür bölge spektrumları alındı (Şekil 4.16–20) ve kompozitlerin elektronik geçişleri incelendi.

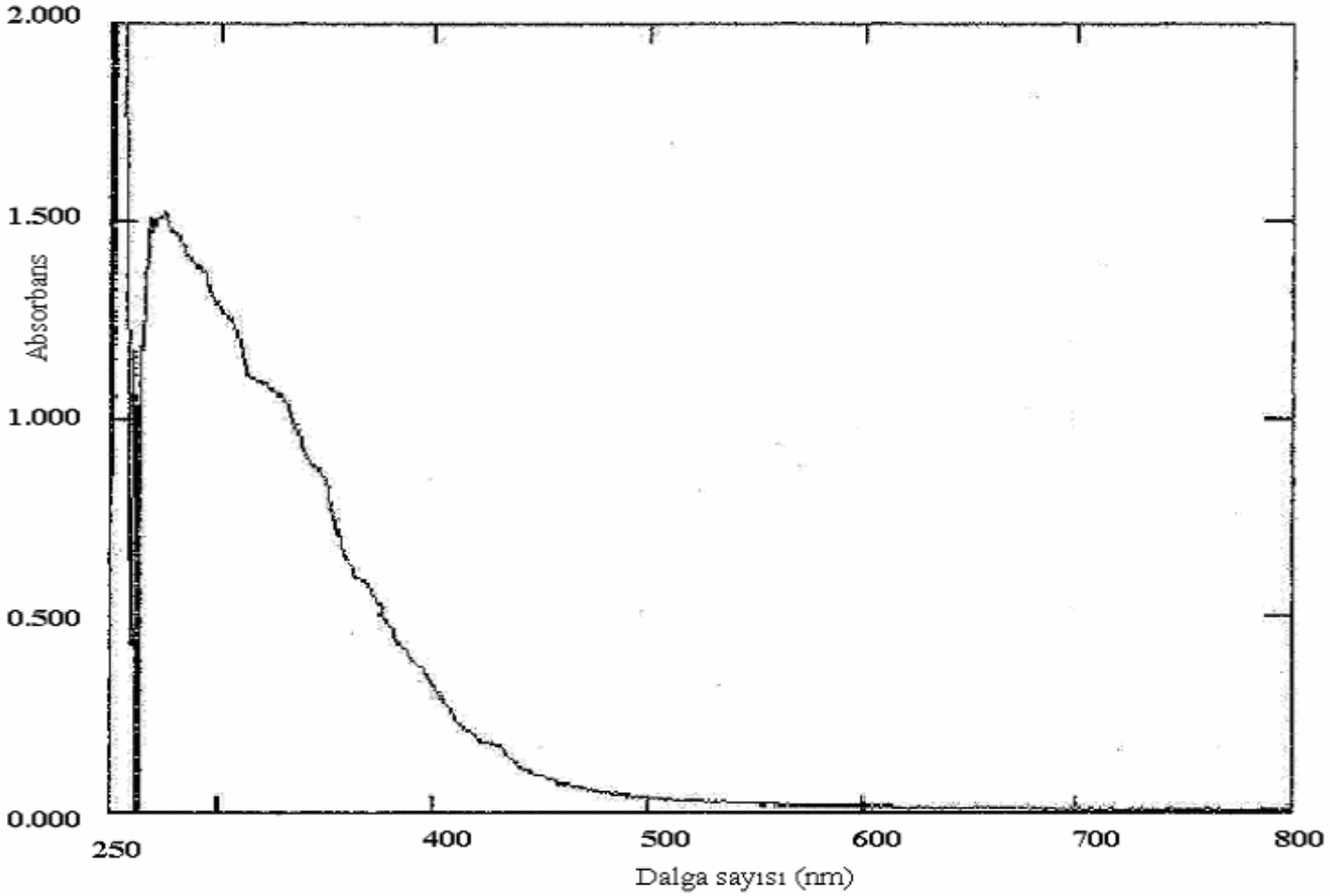
PIN/PE kompozitlerinin UV-görünür bölge spektrumunda absorbans dalga boyu 268–500 nm'ye kadar uzanan geniş tek bir band şeklinde görülmektedir. Homopolimerde de gözlenen bu band polimer zincirinde bulunan çift bağların $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişine karşılık gelmektedir. Bu band polimer zincirindeki birbirine komşu merlerdeki konjugasyonu göstermektedir [89]. Ayrıca geniş bir dalga boyunda gözlenmesi geniş bir mol kütle dağılımına sahip bir polimer elde edildiğini göstermektedir [41].

Çizelge 4.7. PIN ve PIN/PE kompozitlerinin UV-Görünür bölge spektrumlarında görülen maksimum absorbans dalga boyları

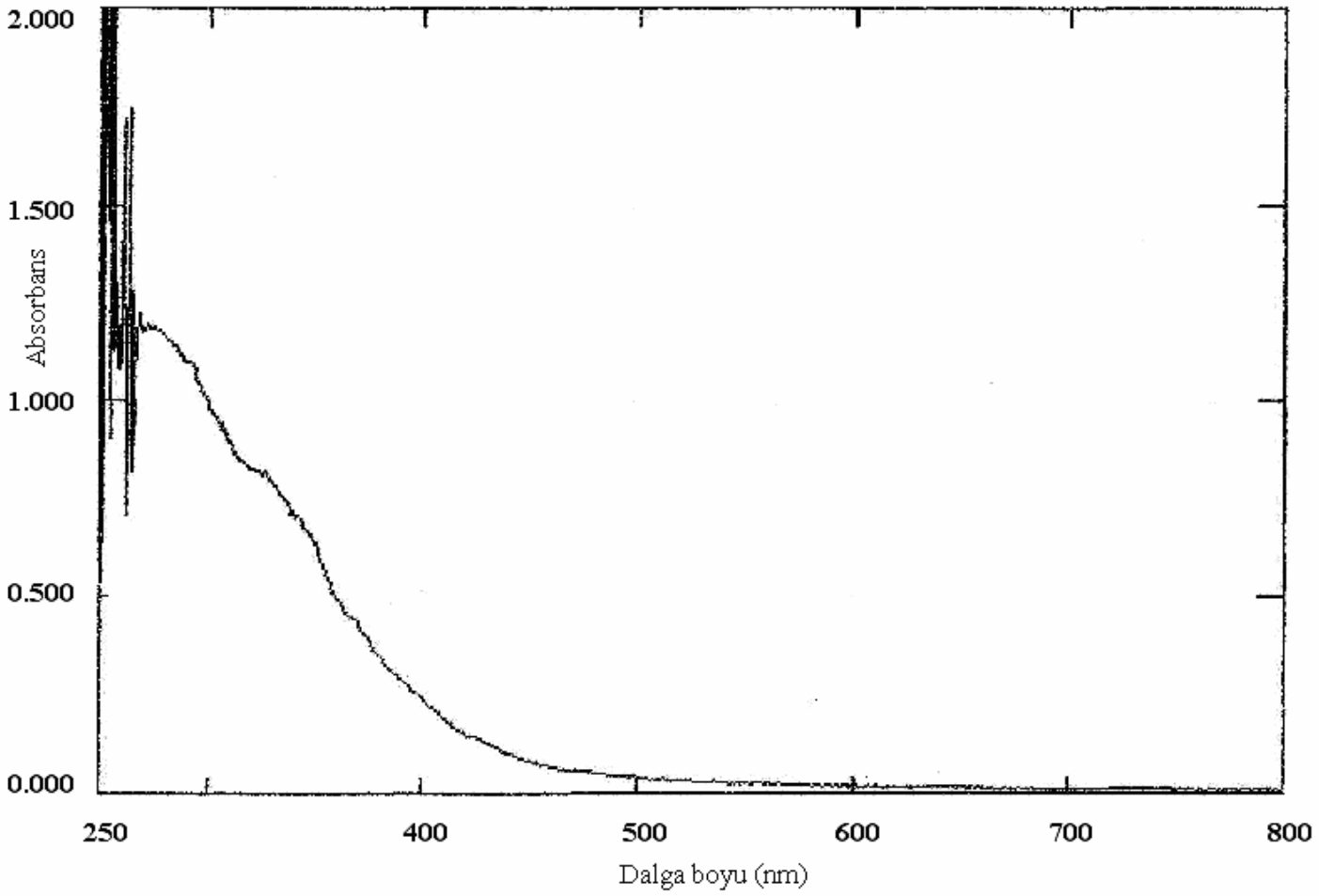
Homopolimer ve Kompozitler	λ_1 (nm)	λ_2 (nm)
PIN	268	307
PIN(%90)/PE	268	-
PIN(%80)/PE	268	-
PIN(%70)/PE	268	-
PIN(%60)/PE	268	-
PIN(%50)/PE	268	-



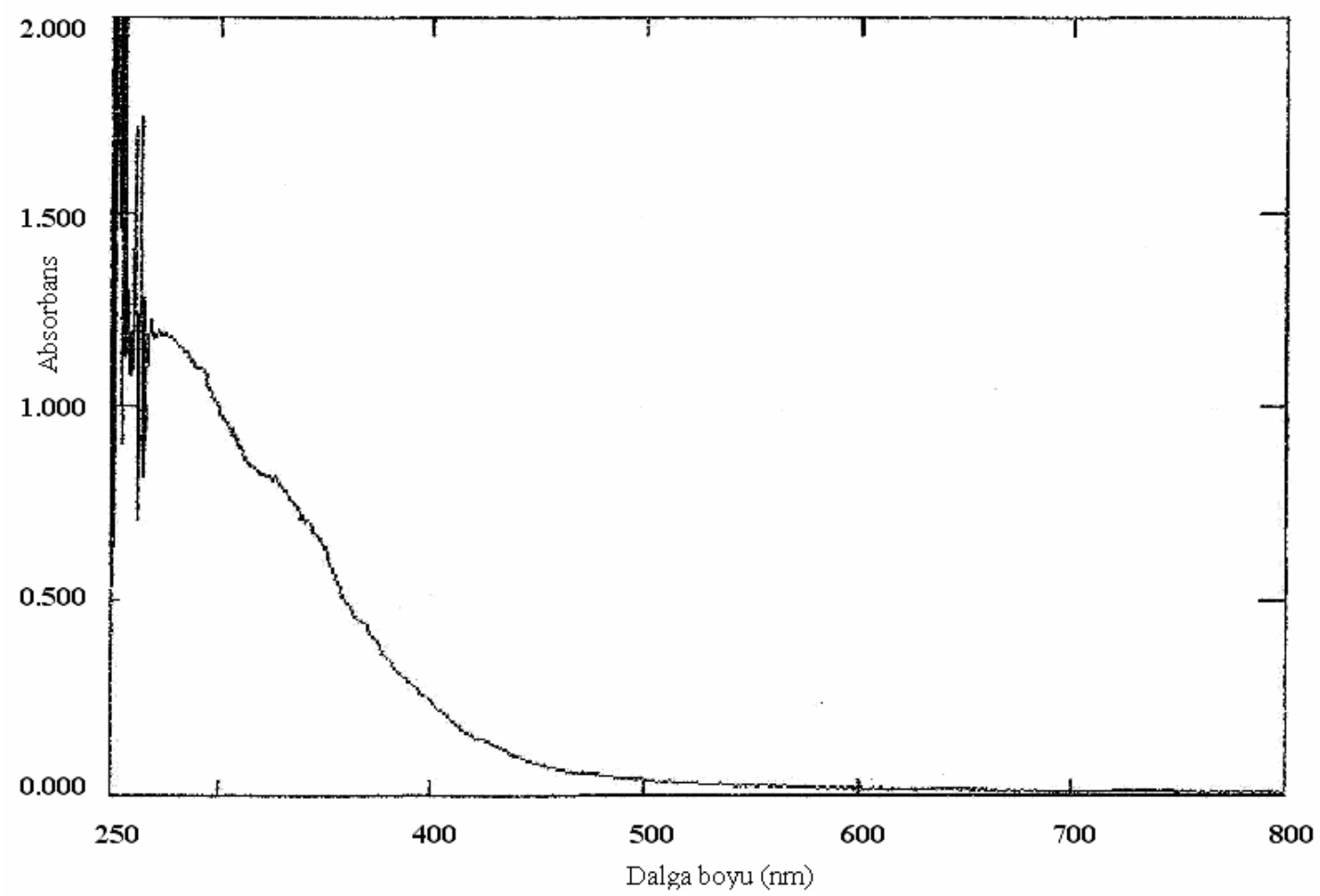
Şekil 4.16. % 89 PIN (m/m) içeren PIN/PE kompozitinin UV- görünür bölge spektrumu



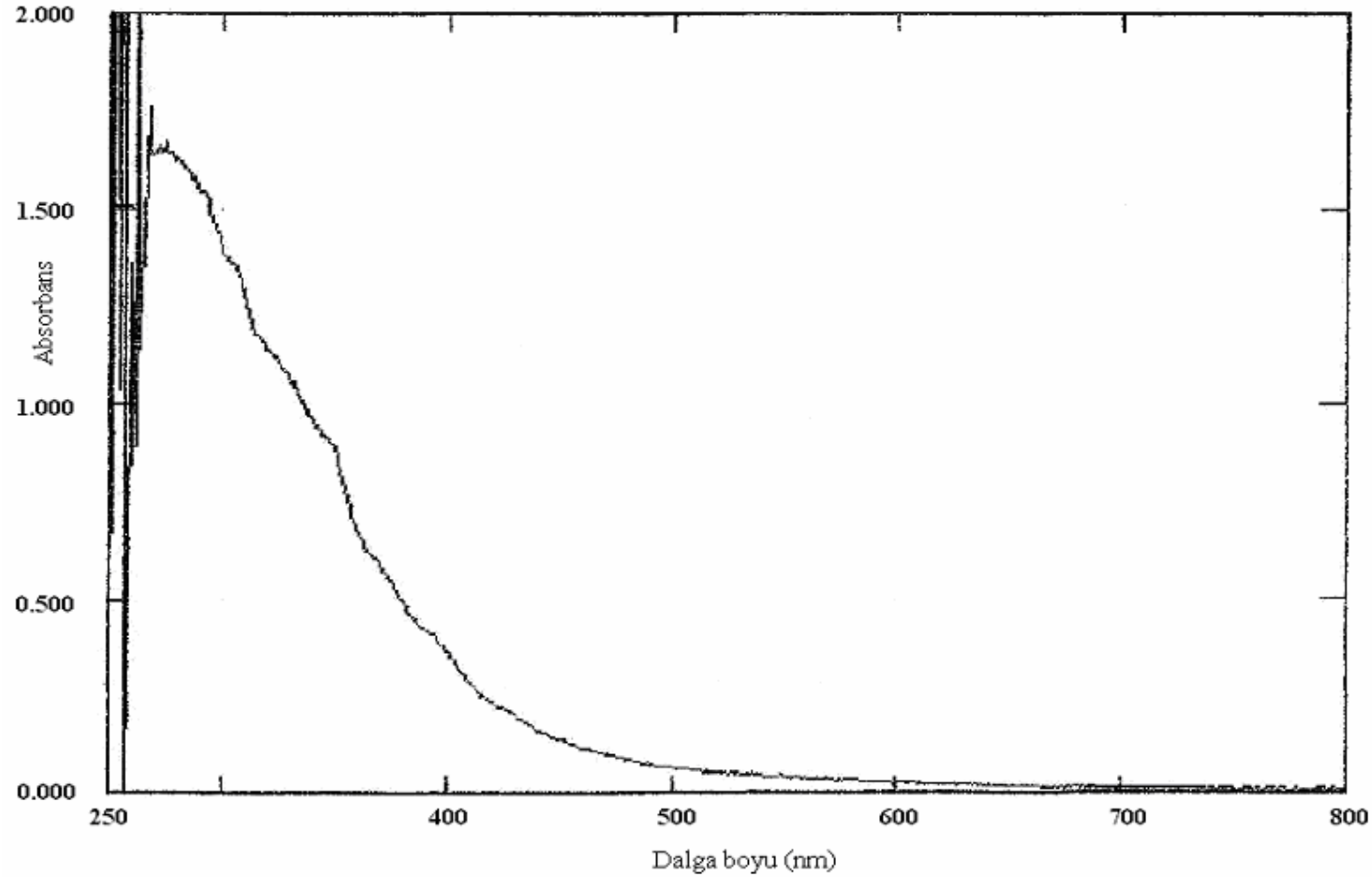
Şekil 4.17. % 78 PIN (m/m) içeren PIN/PE kompozitinin UV- görünür bölge spektrumu



Şekil 4.18. % 68 PIN (m/m) içeren PIN/PE kompozitinin UV- görünür bölge spektrumu



Şekil 4.19. % 57 PIN (m/m) içeren PIN/PE kompozitinin UV- görünür bölge spektrumu



Şekil 4.20. % 47 PIN (m/m) içeren PIN/PE kompozitinin UV- görünür bölge spektrumu

4.7. Isısal Analiz

İletken polimerlerin bazı uygulamalarda kullanımı ısısal kararlılığına bağlıdır. Bu nedenle sentezlenen PIN ve kompozitlerin TGA ve DSC analizleri yapılarak ısısal özellikleri incelenmiştir.

4.7.1. PIN'ın ısısal analizi

PIN'ın termogravimetrik analizi

PIN'ın TGA analizi sonucu elde edilen termogram Şekil 4.21'de verilmiştir. Gözlenen bozunma sıcaklıkları ve kalan madde miktarı Çizelge 4.8'de görülmektedir.

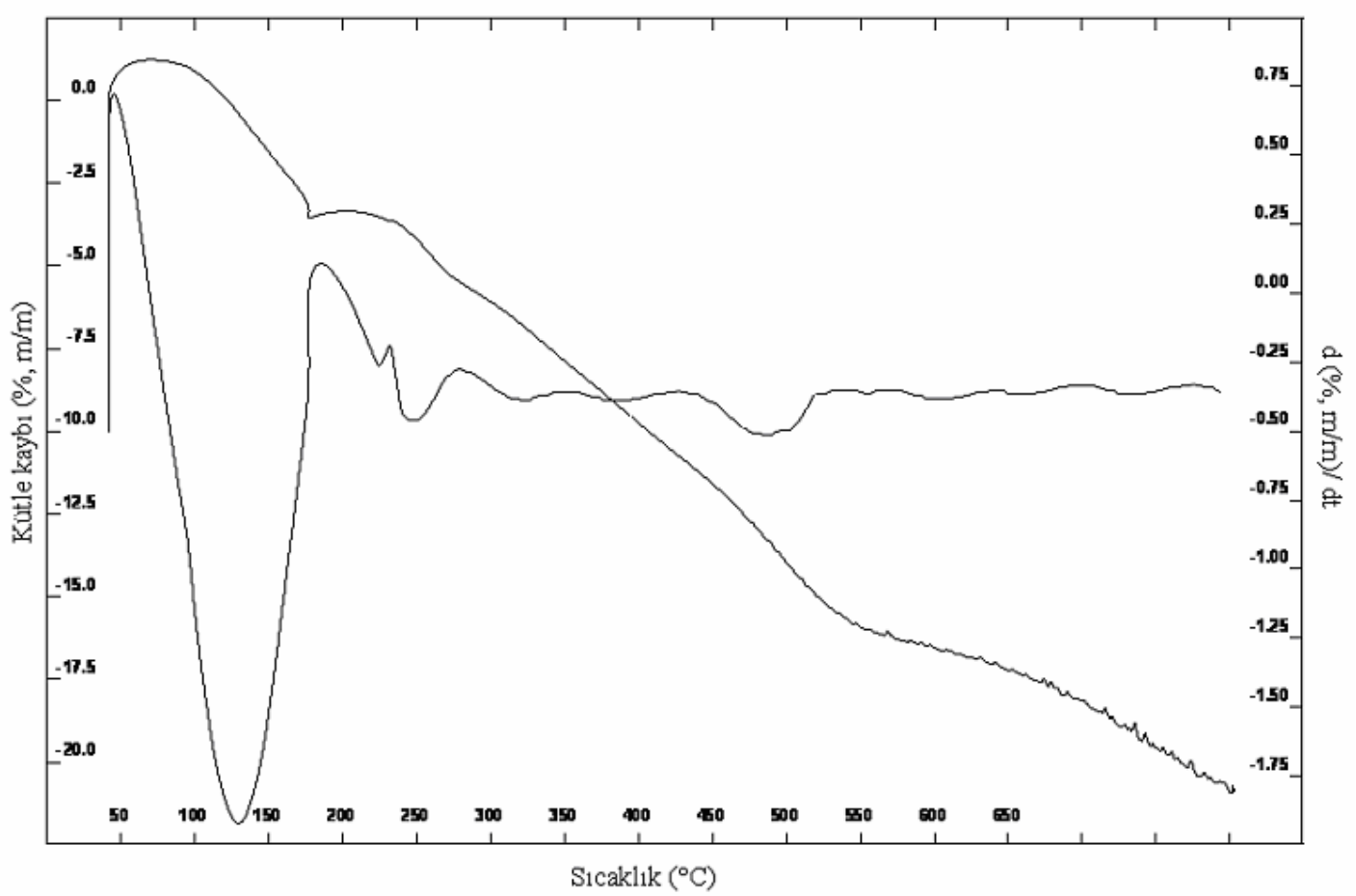
Çizelge 4.8. PIN'ın termogravimetrik analiz sonuçları

Homopolimer	$^{*}T_b$ (°C)	$^{*}T_m$ (°C)	$^{*}T_s$ (°C)	$^{*}T_{d(1/2)}$ (°C)	800°C'de bozunmadan kalan madde miktarı (%, m/m)
PIN	100	130	180	440	50
	230	246	315		
	315	490	535		

$^{*}T_b$: Başlangıç bozunma sıcaklığı, $^{*}T_{mak}$: Maksimum bozunma sıcaklığı,
$^{*}T_s$: Bozunmanın tamamlandığı sıcaklık, $^{*}T_{d(1/2)}$: Yarı ömür sıcaklığı

Termogramlardan elde edilen bozunma sıcaklıkları (T_b, T_{max}, T_s ve $T_{d(1/2)}$) ve bozunma sonunda kalan madde miktarı Çizelge 4.8'de verilmiştir. Bozunma sıcaklıkları incelendiğinde PIN'ın üç basamakta bozunduğu görülmektedir. 100–180 °C aralığındaki kütle kaybı polimer yapısında absorplanmış çözücü ve monomer gibi düşük mol kütleli birimlerin uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. 230–315 °C aralığındaki ikinci bozunma aşamasında polimer yapısındaki dopant anyonları uzaklaşmaktadır. 315–535 °C aralığındaki son bozunma aşamasında ise

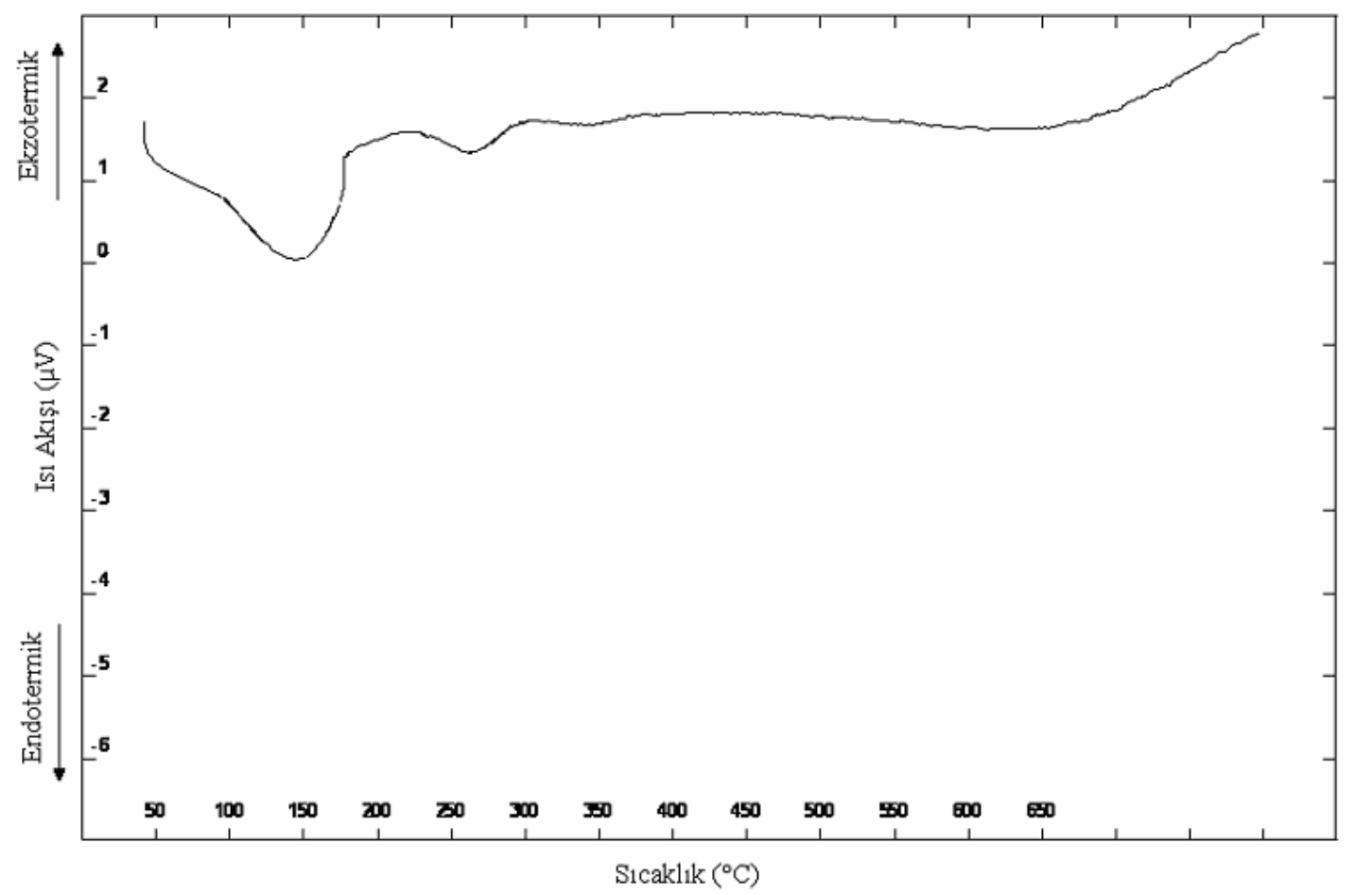
polimerin tamamen bozunduğu görülmektedir [83, 89]. TGA işlemi sonucunda PIN'ın yarı ömür sıcaklığı 440 °C bulundu. İşlem sonunda kalan madde miktarı ise %50 (m/m) olarak bulundu. Bir çalışmada, elektrokimyasal yöntem ile sentezlenmiş PIN (ClO^-) için TGA analizi yapılmıştır. Elde edilen verilere göre PIN'ın ilk bozunma sıcaklığının 70 °C olduğu ve 400–650 °C sıcaklıkları arasında kütle kaybı olduğu göze çarpmıştır [90]. Verilere göre PIN yeterli ısısal kararlılığa sahiptir.



Şekil 4.21. PIN'ın TGA eğrisi

PIN'ın diferansiyel taramalı kalorimetre ile analizi

DSC polimerlerin camsı geçişlerini, erime, çapraz bağlanma reaksiyonlarını ve bozunmaları gibi termal geçiş sıcaklıklarını belirlemek için çok kullanılan bir tekniktir. Şekil 4.22'de PIN'a ait DSC eğrisi görülmektedir. PIN'ın DSC eğrisinde 150 °C ve 262 °C'de endotermik geçişler gözlenmektedir. 150 °C'de gözlenen endotermik geçiş polimer içerisinde bulunabilecek monomer ve çözücü gibi küçük mol kütleli birimlerin uzaklaşmasını göstermektedir. 262 °C'de gözlenen endotermik ısı akışında yapıdan dopant anyonları uzaklaşmaktadır [91]. DSC eğrisinde gözlenen endotermik geçiş sıcaklıkları TGA eğrisinden elde edilen bozunma sıcaklıkları ile uyumludur. Ayrıca benzer bir çalışmada, elektrokimyasal yöntem kullanılarak sentezlenen PIN'ın camsı geçiş sıcaklığı (T_g) 65 °C bulunmuştur [92].



Şekil 4.22. PIN'ın DSC eğrisi

4.7.2. PIN/PE kompozitlerinin termal analizi

PIN/PE kompozitlerinin termogravimetrik analizi

PIN/PE kompozitlerinin TGA analizi sonucu elde edilen termogramler Şekil 4.23-27'de verilmiştir. Termogramlardan elde edilen bozunma sıcaklıkları (T_b, T_{max}, T_s ve $T_{d(1/2)}$) ve bozunma sonunda kalan madde miktarı Çizelge 4.9'da verilmiştir.

PIN/PE kompozitleri iki basamakta bozunduğu gözlenmiştir. İlk basamakta yapıdan dopant anyonları uzaklaşmakta ikinci basamakta ise kompozitteki polimerlerin yapısı bozunmaktadır. PIN/PE kompozitlerinin başlangıç bozunma sıcaklıkları (T_b) incelendiğinde, en yüksek başlangıç bozunma sıcaklığını 170 °C ile %89, %78, %68 ve %57 PIN (m/m) içeren kompozitler göstermektedir. En düşük başlangıç bozunma sıcaklığını 165 °C ile %47 PIN içeren kompozit göstermektedir. Kompozitlerde başlangıç bozunma sıcaklıklarının PIN miktarındaki artışla arttığı görülmektedir. Çizelge 4.9'da da görüldüğü gibi PIN/PE kompozitlerinin yarı ömür sıcaklıkları ($T_{d(1/2)}$) 390–480 °C aralığındadır. Bozunmadan kalan madde miktarları ise %42,5 – 25 (m/m) aralığındadır.

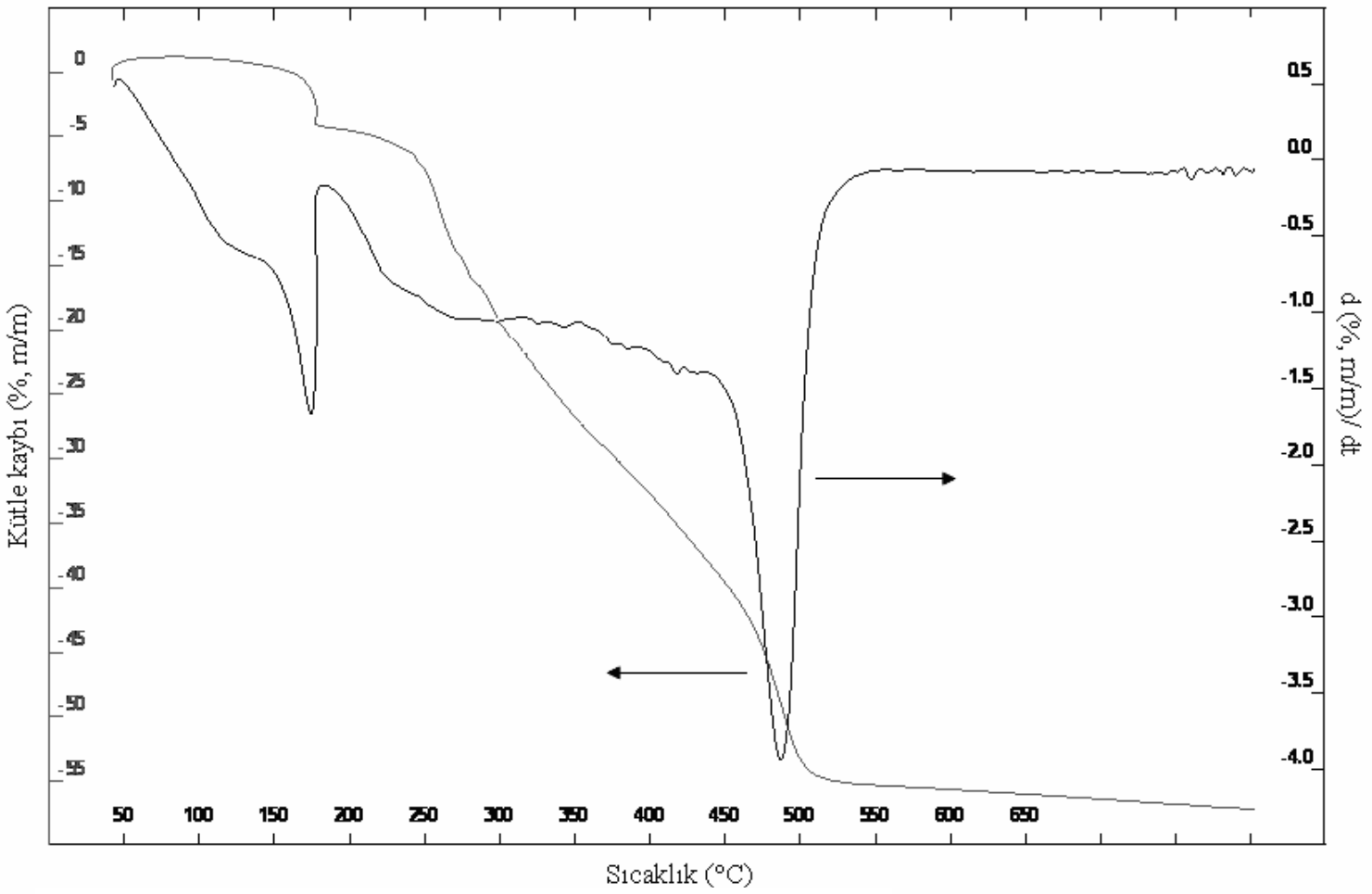
Kimyasal yöntem ile PIN sentezi yapıldığı ve PIN/PVAc kompozitlerinin hazırlandığı benzer bir çalışmada, PIN/PVAc kompozitlerine ait en yüksek başlangıç bozunma sıcaklığını 270 °C ile %35 PIN (m/m) içeren kompozit göstermektedir [89]. En düşük başlangıç bozunma sıcaklığını 255 °C ile %13, %14 ve %18 PIN içeren kompozitler göstermektedir. PIN ve PVAc ile karşılaştırıldığında başlangıç bozunma sıcaklıklarının PIN miktarındaki artış ile arttığı belirtilmiştir. PIN/PVAc kompozitlerinin yarı ömür sıcaklıkları ($T_{d(1/2)}$) 315–380 °C aralığındadır. Bozunmadan kalan madde miktarları ise %25–35 (m/m) aralığında olduğu görülmüştür.

Kompozitlerin TGA analizi sonucu elde edilen değerler literatür ile uyumlu olup, sentezlenen kompozitlerin yeterli termal kararlılığa sahip olduklarını göstermektedir.

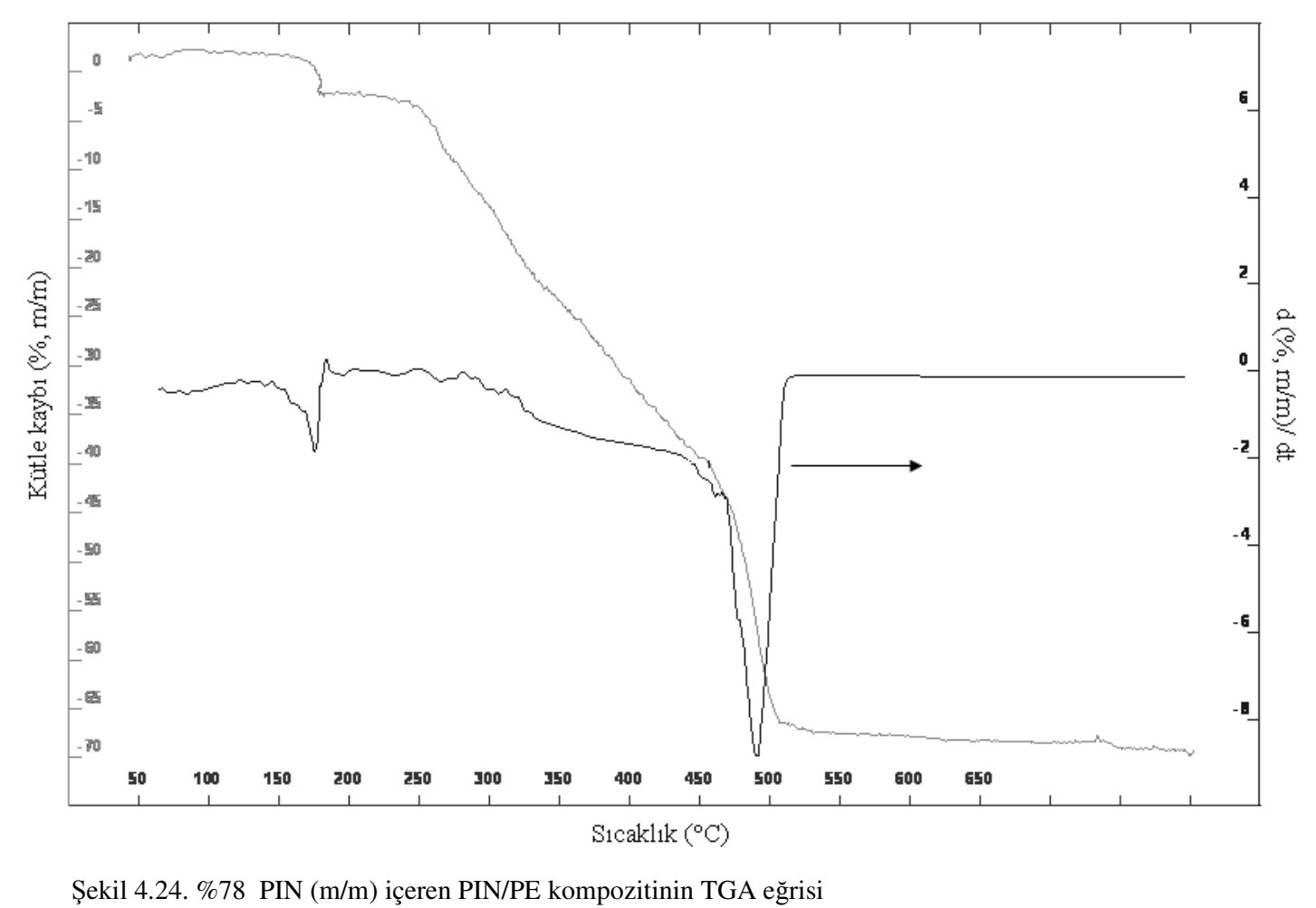
Çizelge 4.9. PIN/PE kompozitlerinin termogravimetrik analiz sonuçları

Kompozit	$^{*}T_b$ (°C)	$^{*}T_m$ (°C)	$^{*}T_s$ (°C)	$^{*}T_{d(1/2)}$ (°C)	Bozunmadan Kalan madde miktarı (%, m/m)
PIN(%89)/PE	170	175	180	390	42,5
	470	490	500		
PIN(%78)/PE	170	175	180	450	30
	473	490	500		
PIN(%68)/PE	170	175	180	475	25
	473	490	500		
PIN(%57)/PE	170	175	180	480	30
	475	490	500		
PIN(%47)/PE	165	170	180	480	25
	470	490	500		

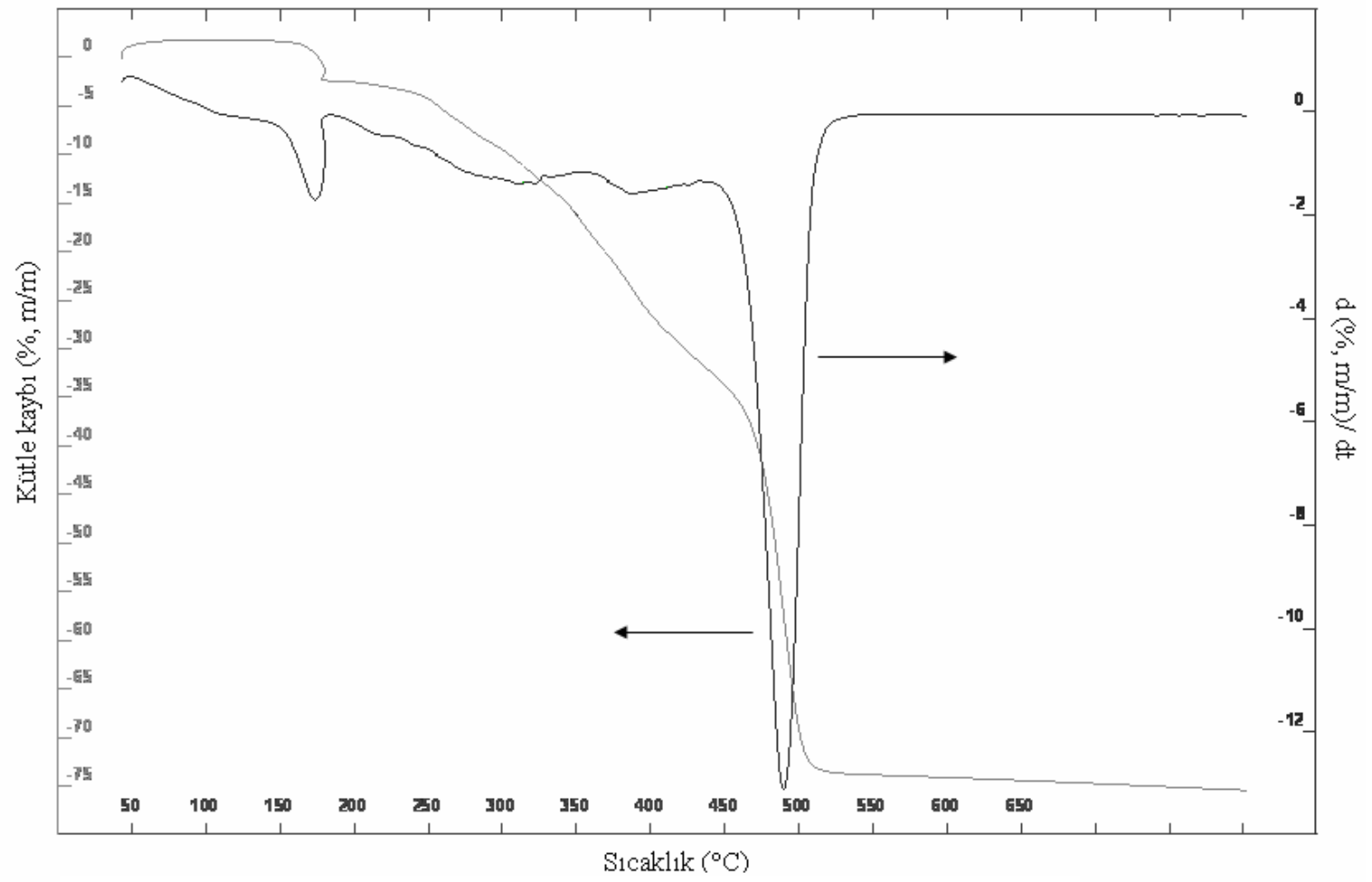
* T_b : Başlangıç bozunma sıcaklığı, * T_{mak} : Maksimum bozunma sıcaklığı,
* T_s : Bozunmanın tamamlandığı sıcaklık, $^{*}T_{d(1/2)}$: Yarı ömür sıcaklığı



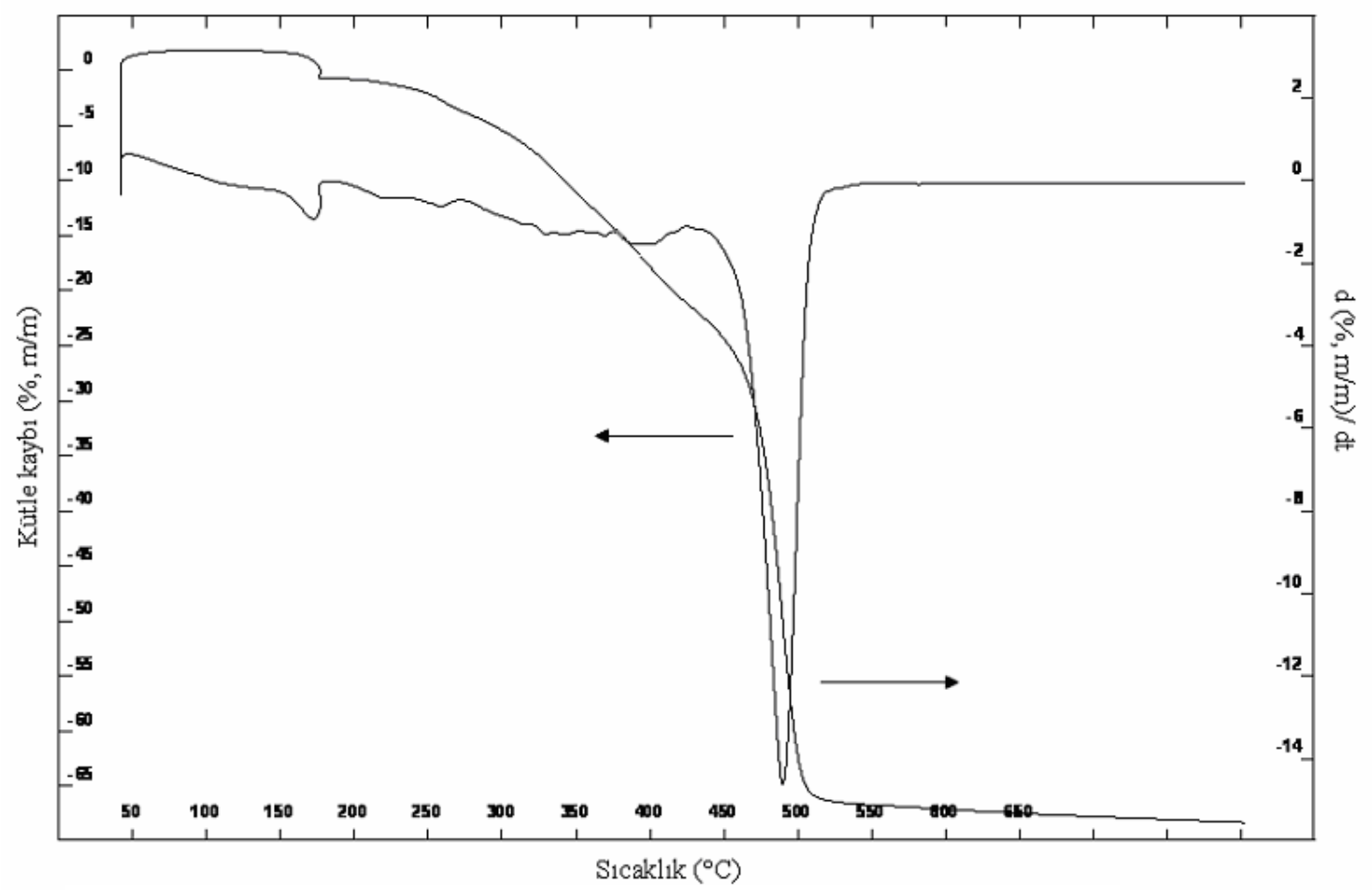
Şekil 4.23. %89 PIN (m/m) içeren PIN/PE kompozitinin TGA eğrisi



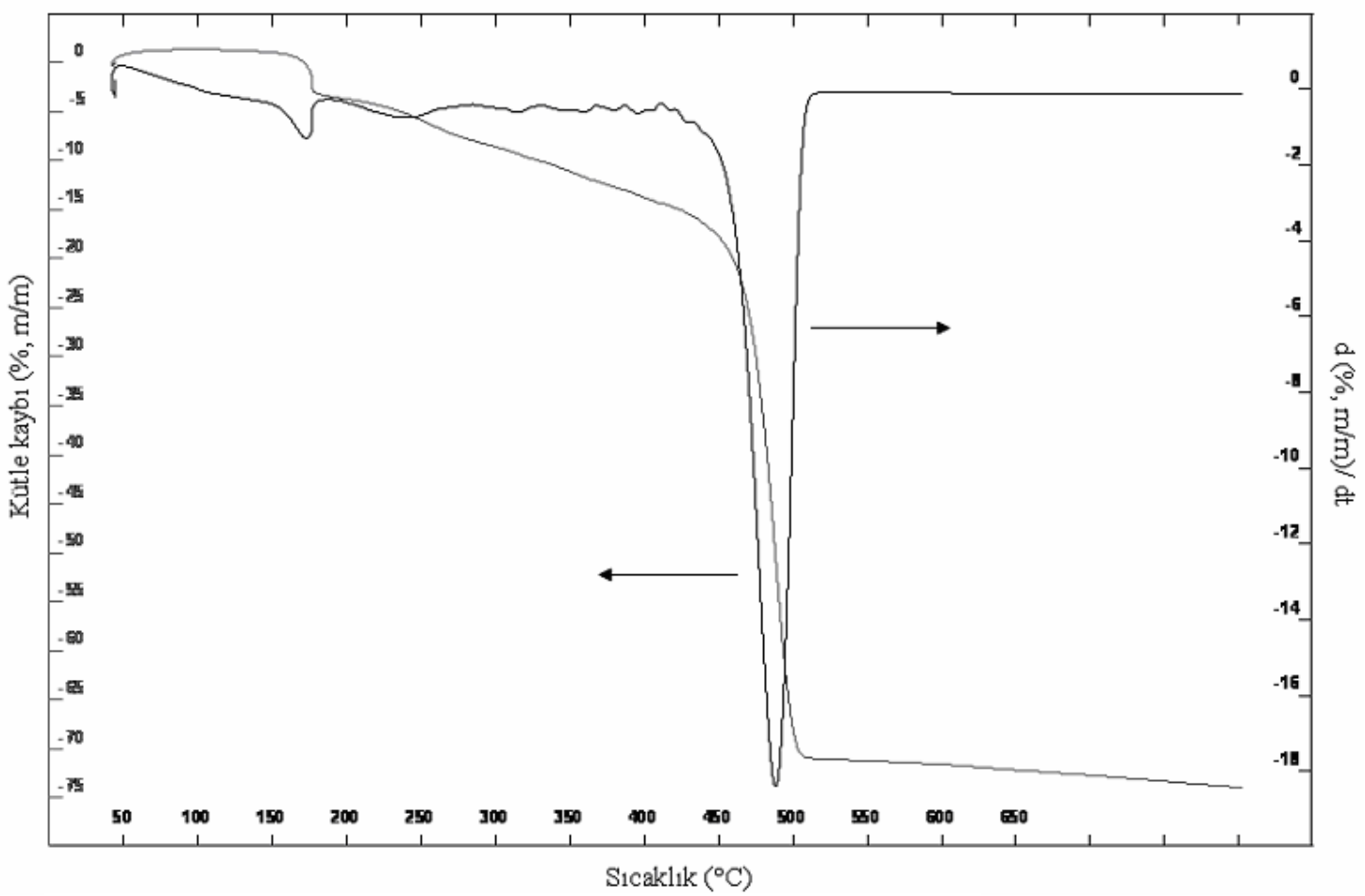
Şekil 4.24. %78 PIN (m/m) içeren PIN/PE kompozitinin TGA eğrisi



Şekil 4.25. %68 PIN (m/m) içeren PIN/PE kompozitinin TGA eğrisi



Şekil 4.26. %57 PIN (m/m) içeren PIN/PE kompozitinin TGA eğrisi

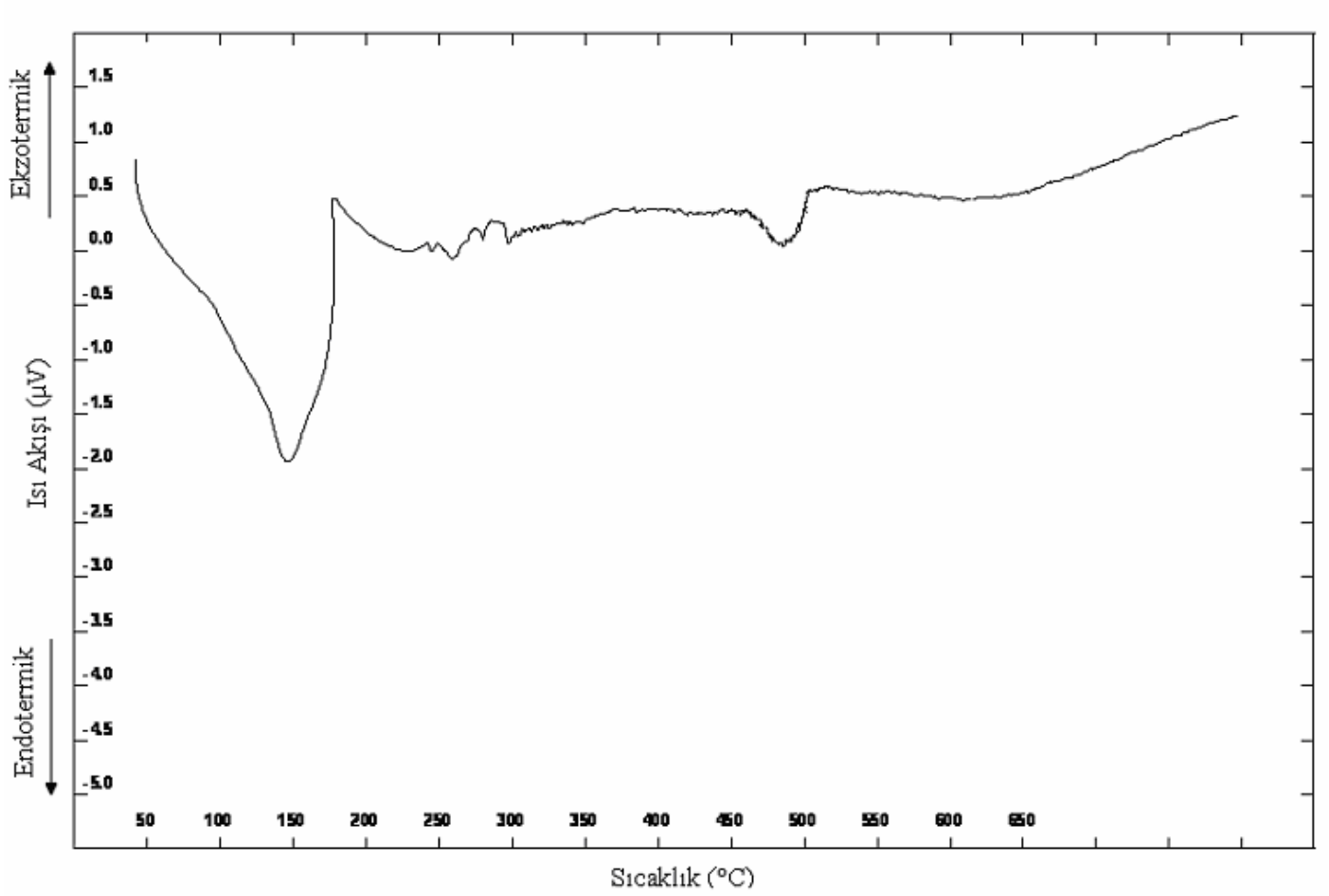


Şekil 4.27. %47 PIN (m/m) içeren PIN/PE kompozitinin TGA eğrisi

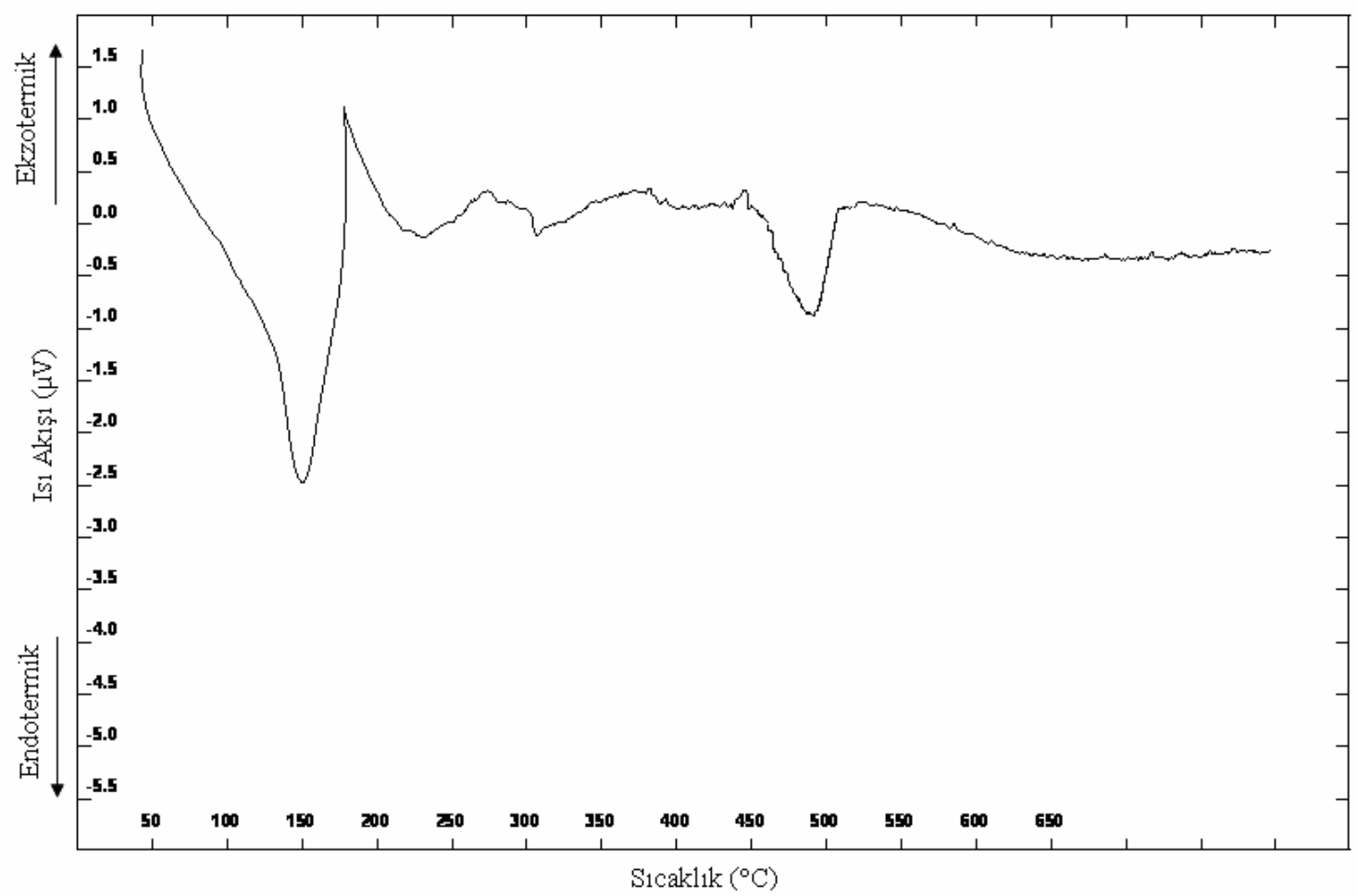
PIN/PE kompozitlerinin diferansiyel taramalı kalorimetre ile analizi

Şekil 4.28-32'de PIN/PE kompozitlerine ait DSC eğrileri görülmektedir. PIN/PE kompozitlerinin DSC eğrileri incelendiğinde kompozitlerin TGA'daki bozunma sıcaklıkları ile endotermik geçişlerin gözlendiği sıcaklıklar örtüşmektedir. %47 ve %78 PIN (m/m) içeren PIN/PE kompozitlerinde 150 °C ve 487 °C'de endotermik geçişler gözlenmektedir. %57 ve %78 PIN (m/m) içeren PIN/PE kompozitlerine ait DSC eğrilerinde 150 °C ve 490 °C'de endotermik geçişler gözlenmektedir. %89 PIN (m/m) içeren PIN/PE kompozitinde 150 °C ve 489 °C'de endotermik geçişler gözlenmektedir. Kompozitlerde gözlenen ilk endotermik pik yapıda bulunabilecek çözücü ve monomer gibi küçük mol kütleli birimlerin uzaklaşmasını göstermektedir. İkinci gözlenen endotermik pik dopant anyonlarının uzaklaşmasından sonra yapının bozunmasına karşılık gelir.

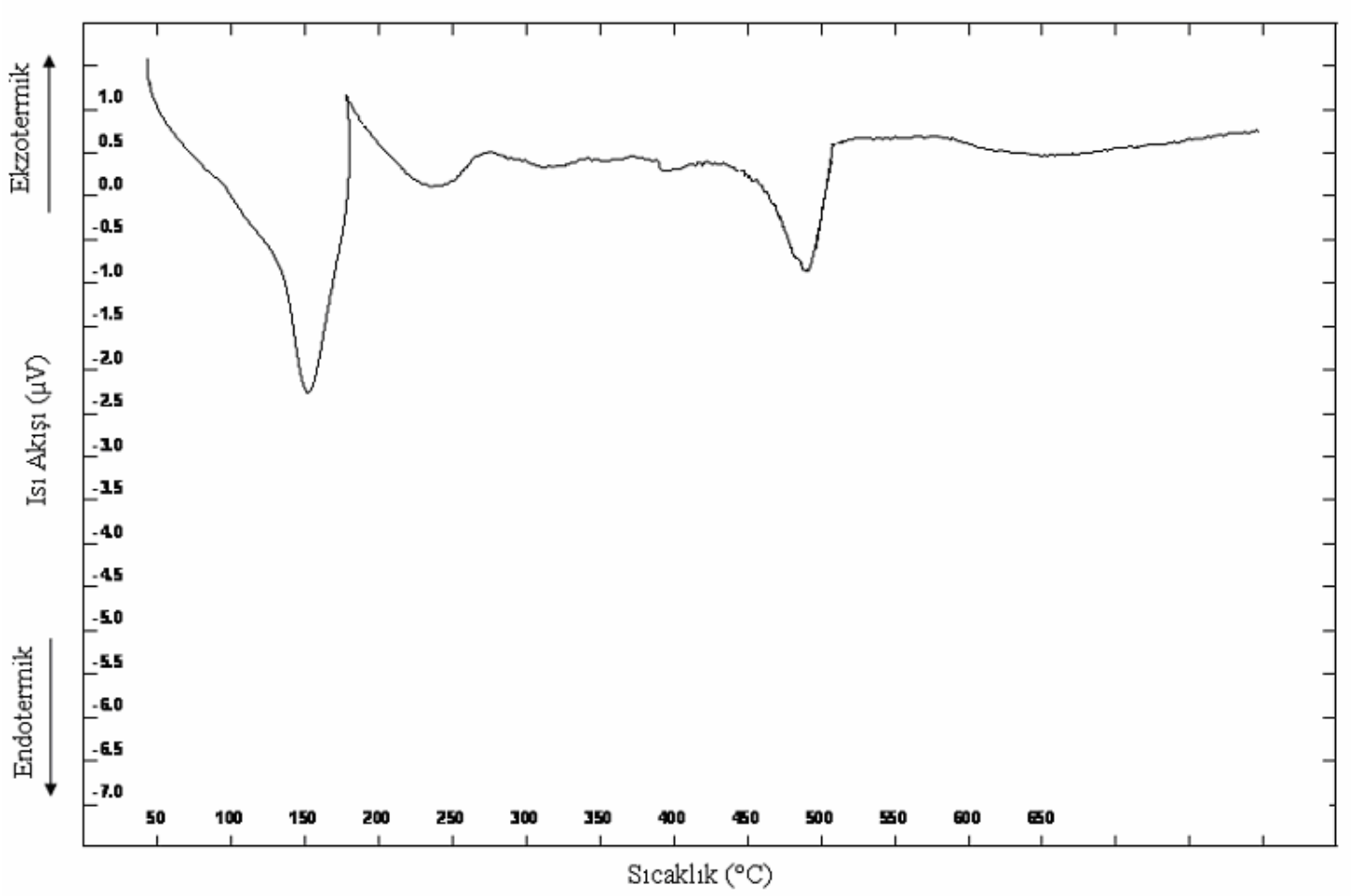
Kütlece farklı yüzdelerde PIN içeren kompozitlerin DSC analizi sonucu elde edilen endotermik geçişlerin birbirine yakın olduğu görülmektedir. Homopolimere ait DSC eğrisinde polimer yapısının bozunmasına ait endotermik geçiş 262 °C'de gözlenirken kompozitler için bu değer ortalama 489 °C'ye yükselmiştir. DSC analizi sonuçları kompozitlerin yeterli termal kararlılığa sahip olduğunu göstermektedir.



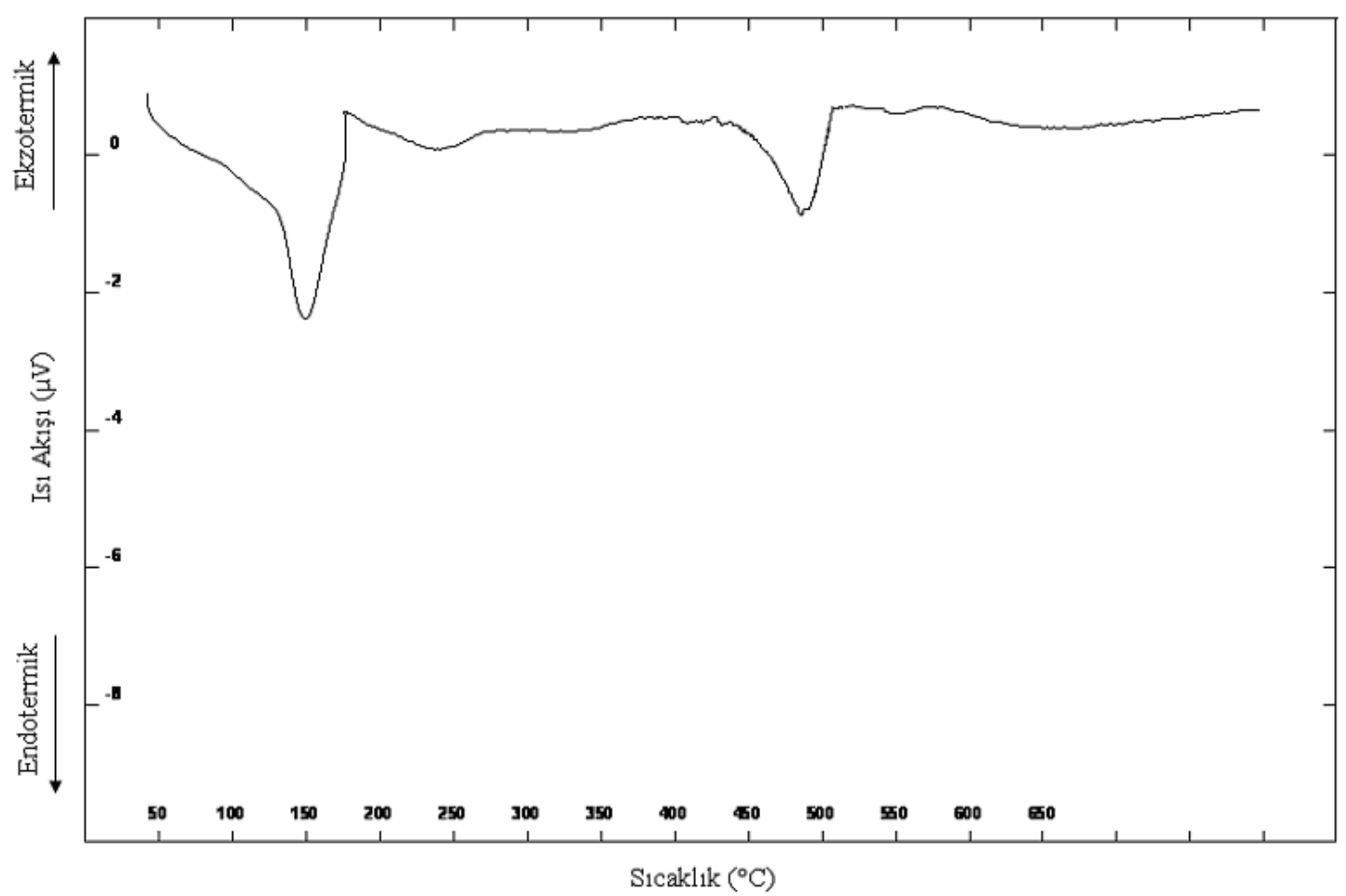
Şekil 4.28. %89 PIN (m/m) içeren PIN/PE kompozitinin DSC eğrisi



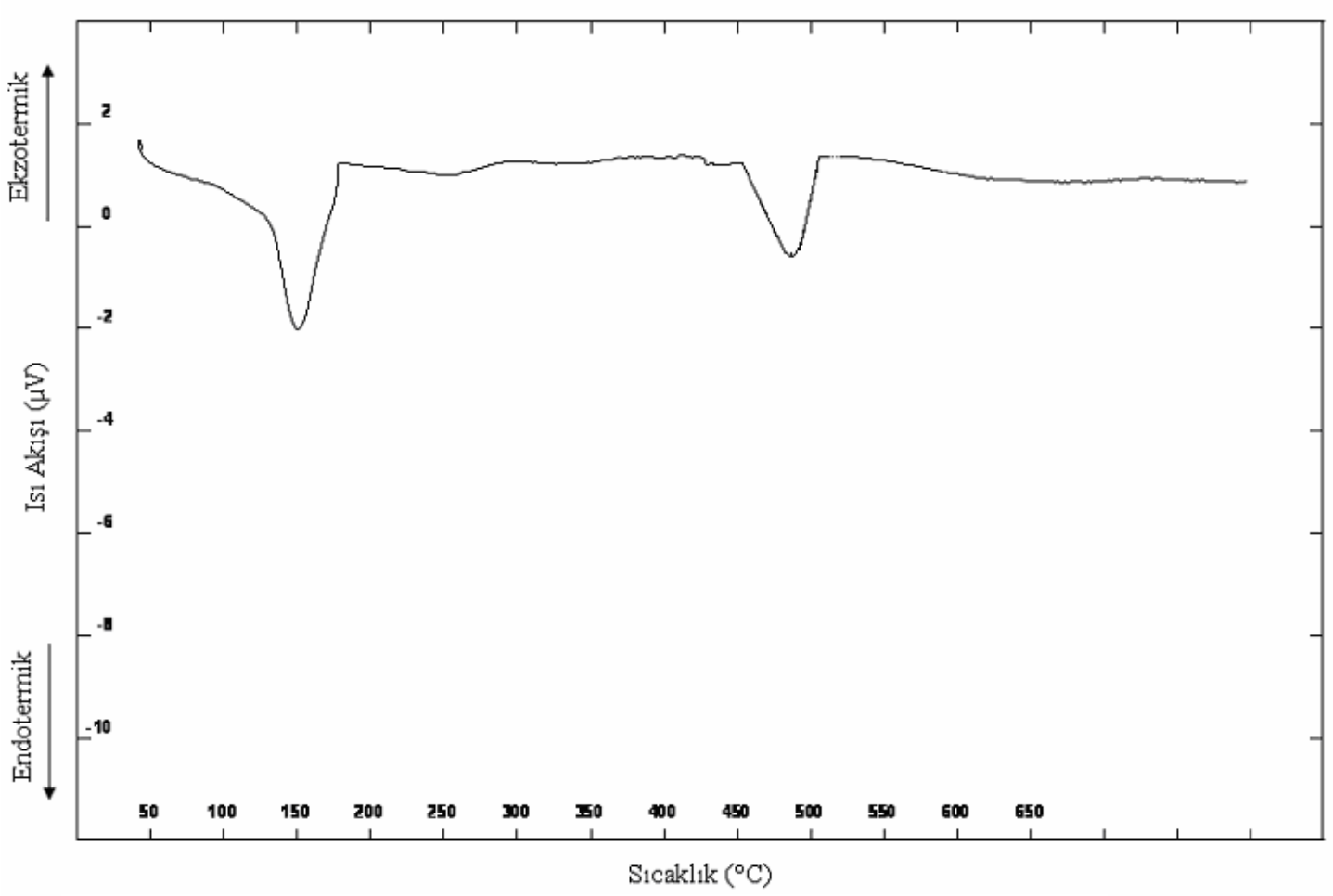
Şekil 4.29. %78 PIN (m/m) içeren PIN/PE kompozitinin DSC eğrisi



Şekil 4.30. %68 PIN (m/m) içeren PIN/PE kompozitinin DSC eğrisi



Şekil 4.31. %57 PIN (m/m) içeren PIN/PE kompozitinin DSC eğrisi



Şekil 4.32. %47 PIN (m/m) içeren PIN/PE kompozitinin DSC eğrisi

4.8. PIN, PE ve PIN/PE Kompozitlerinin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Sonuçları

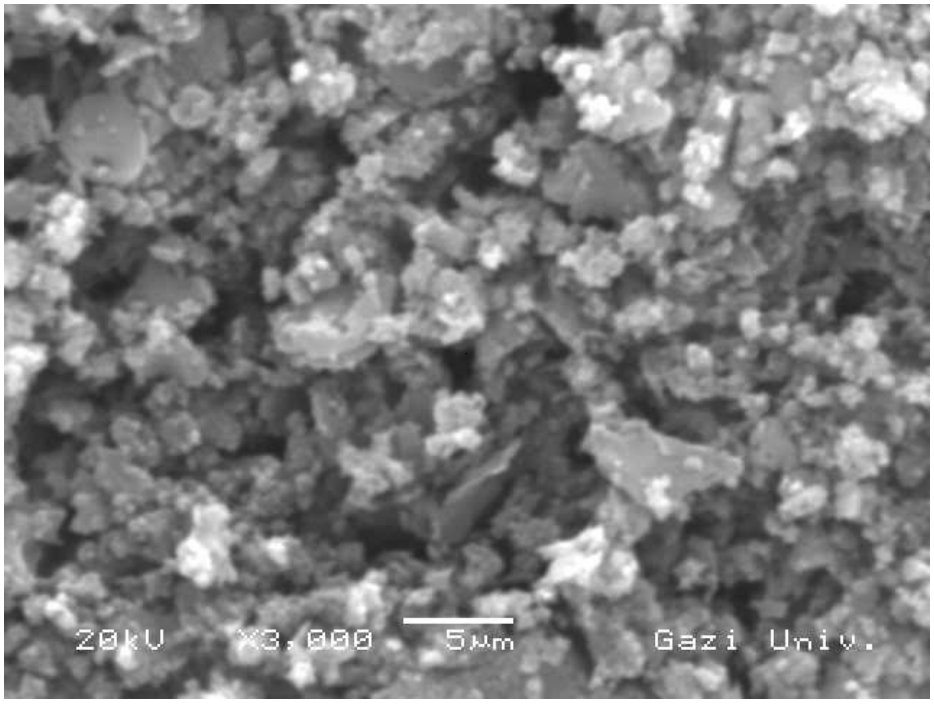
Sentezlenen homopolimer ve kompozitlerin SEM fotoğrafları alınarak yüzey yapıları incelenmiştir.

4.8.1. PIN' ın SEM sonuçları

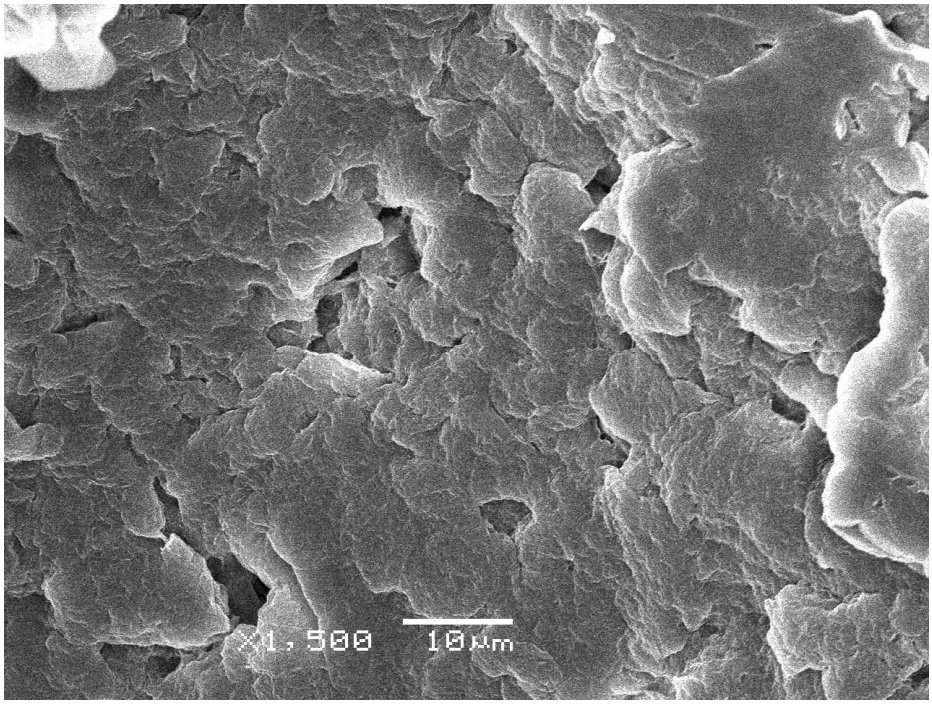
PIN'ın SEM mikrografı Resim 4.1'de verilmiştir. Yüzey yapısı incelendiğinde, farklı boyutlarda tanecikler içerdiği ve gözenekli bir yapıda olduğu görülmektedir. Benzer bir çalışmada, dopant tuzu olarak $FeCl_3$ kullanılarak kimyasal polimerleşme yöntemi ile sentezlenen PIN'ın morfolojik yapısının tanecikli olduğu görülmüştür [22]. Aynı çalışmada elektrokimyasal yöntem ile sentezlenen PIN'ın morfolojik yapısının çok düzensiz olduğu, çeşitli şekil ve boyutlarda tanecikler içerdiği görülmüştür. PIN'ın morfolojisinin deney koşullarına bağlı olduğu belirtilmiştir. Farklı bir çalışmada, elektrokimyasal yöntem ile sentezlene PIN'ın morfolojik yapısının az gözenekli düzgün bir film halinde olduğu görülmektedir [40].

4.8.2. YYPE'nin SEM sonuçları

Kompozit sentezinde kullanılan YYPE'nin SEM fotoğrafı Resim 4.2'de verilmiştir. YYPE'nin tabakalı ve yer yer gözenekli olduğu görülmektedir. Ayrıca yüzeyin homojen olduğu görülmektedir. Elde edilen SEM fotoğrafları görüntüler benzer bir çalışmada, YYPE filmlerininki ile benzerlik göstermektedir [93].



Resim 4.1. PIN'ın SEM fotoğrafı (1500X)



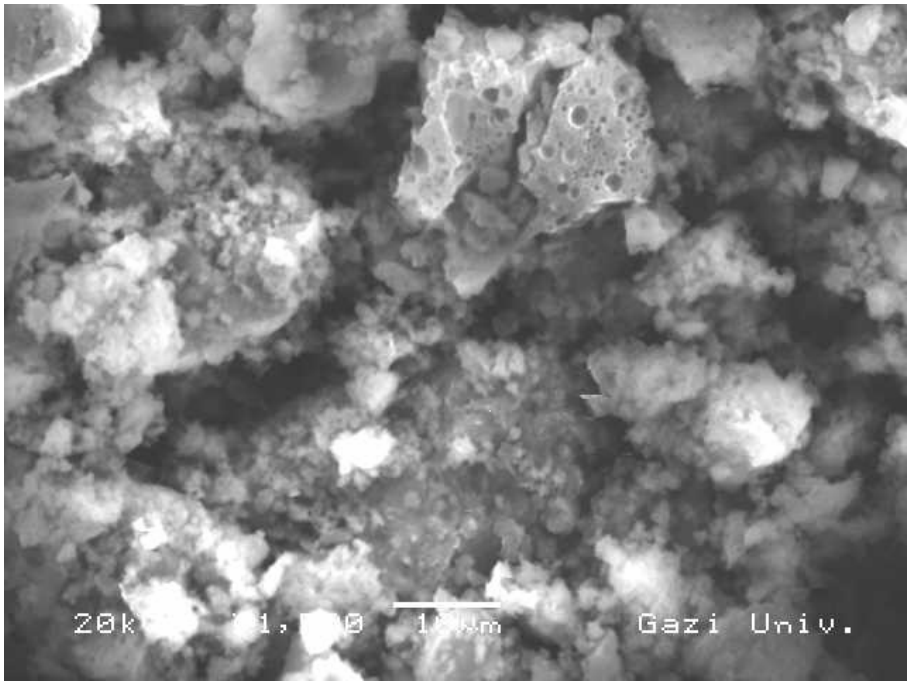
Resim 4.2. YYPE'nin SEM fotoğrafı (1500X)

4.8.3. PIN/PE kompozitlerinin SEM sonuçları

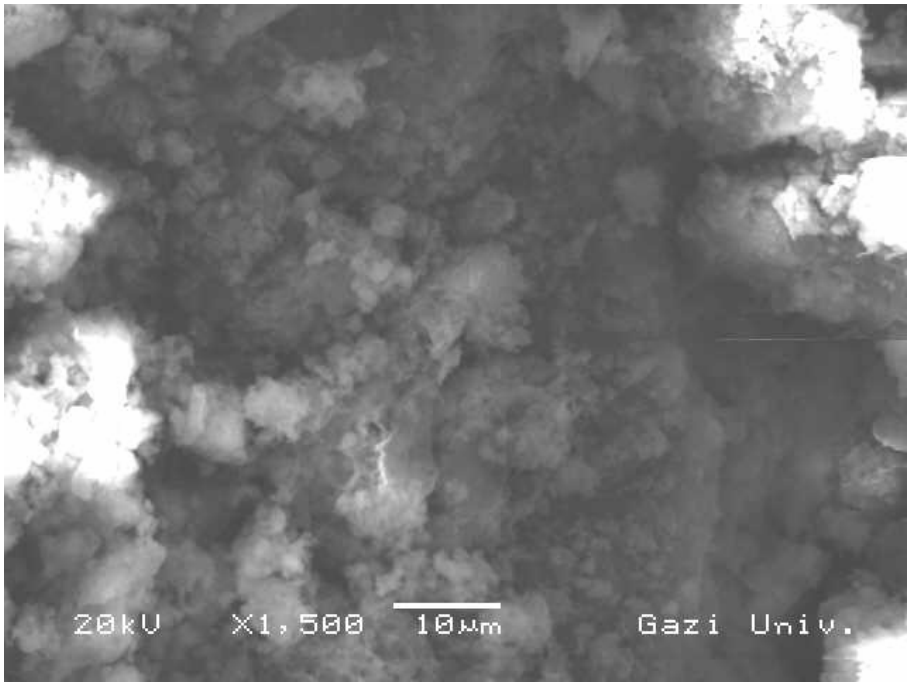
Değişik miktarda PIN içeren PIN/PE kompozitlerinin SEM fotoğrafları Resim 4.3–4.7'de verilmiştir. SEM fotoğraflarından kompozitlerin morfolojik yapılarının PIN ve PE homopolimerlerinin morfolojik yapılarından farklı olduğu fakat her ikisininde özelliklerini taşıdıkları görülmektedir. Ayrıca kütlece farklı miktarlarda PIN içeren kompozitlerin morfolojik özelliklerinin de birbirinden farklı olduğu anlaşılmıştır.

Kompozitlerin SEM fotografları incelendiğinde, %89 PIN içeren PIN/PE kompozitinin (Resim 4.3) kümeleşmiş iri tanecikli ve süngerimsi bir yapıda olduğu görülmektedir. %78 ve %68 PIN içeren kompozitler (Resim 4.4–5) gözenekli ve süngerimsi yapıdadırlar. %57 ve %47 PIN içeren kompozitlerin (Şekil 4.6–7) parçalı yüzeyin üzerine istiflenmiş tanecili yapıda olduğu görülmektedir.

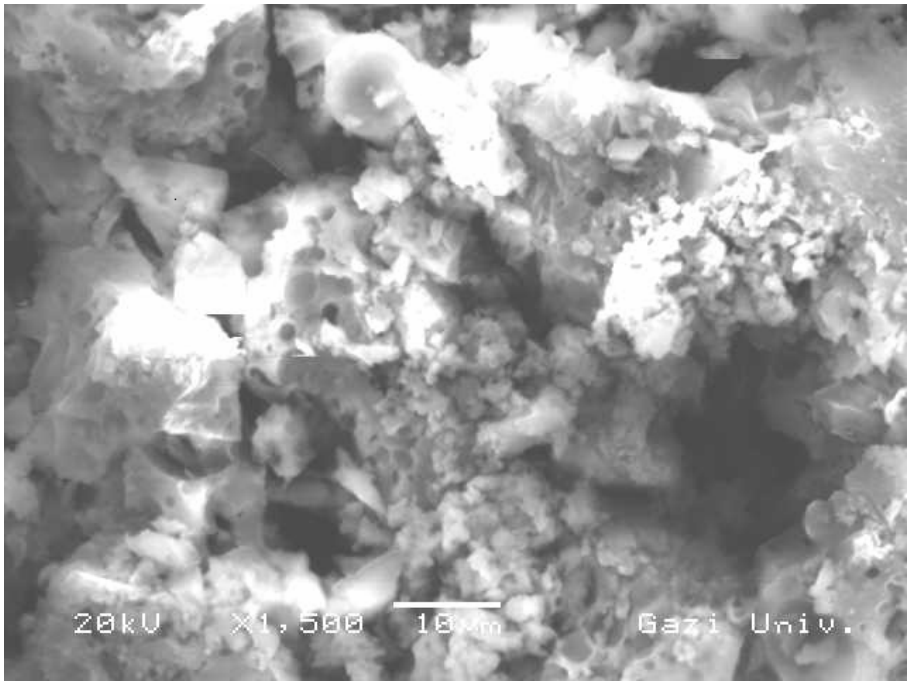
Bu durum kompozitlerdeki PIN yüzdesi arttıkça genellikle daha homojen bir yapıya ulaşıldığını ve daha uyumlu kompozitlerin elde edildiğini göstermektedir. Sonuç olarak PE ve PIN'ın birbiri içinde homojen ve uyumlu bir şekilde karıştıkları belirlendi.



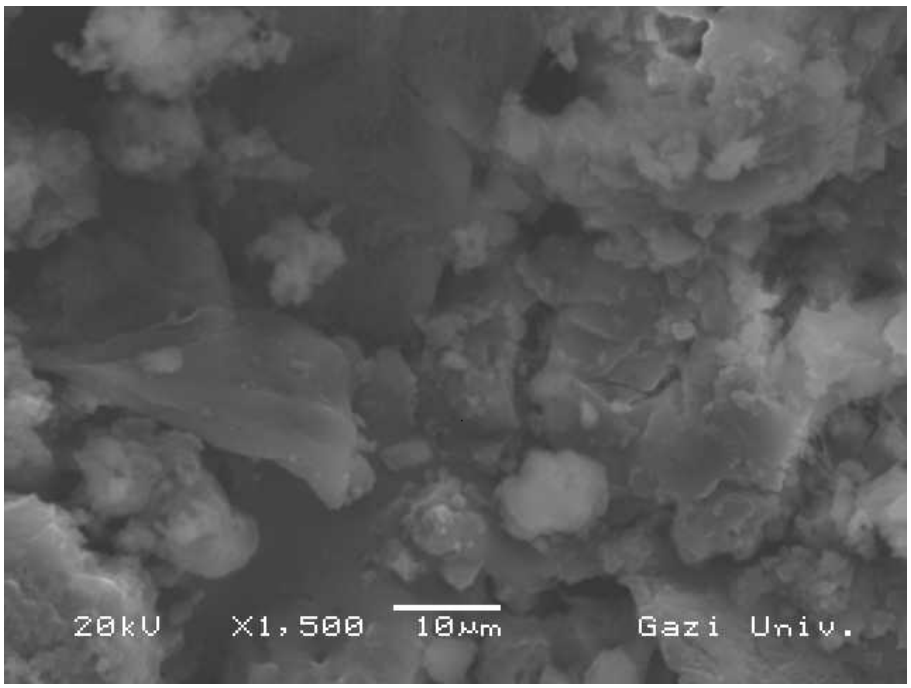
Resim 4.3. %89 PIN (m/m) içeren PIN/PE kompozitinin SEM fotoğrafı (1500X)



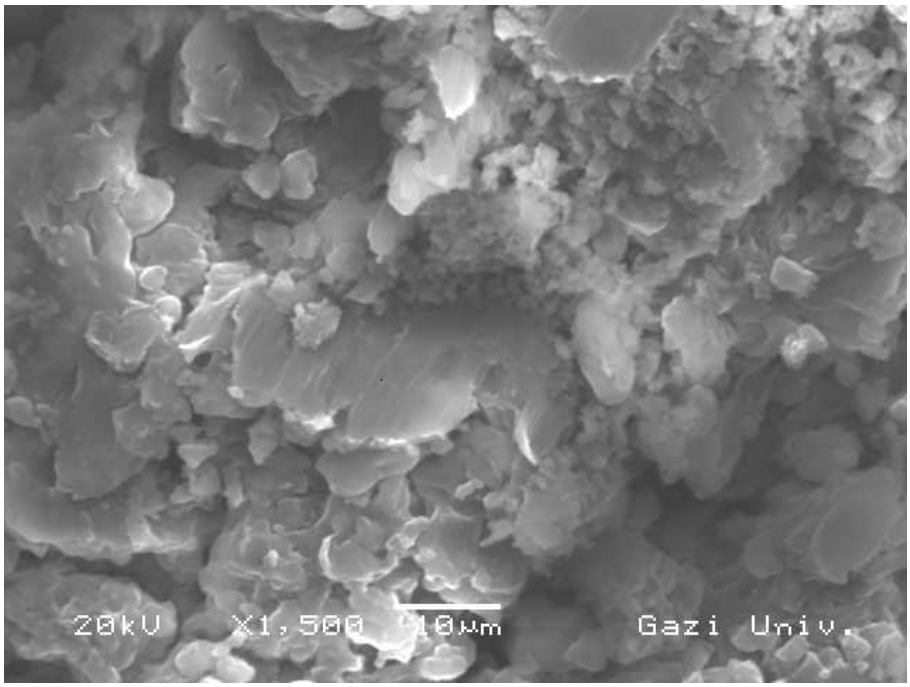
Resim 4.4. %78 PIN (m/m) içeren PIN/PE kompozitinin SEM fotoğrafı (1500X)



Resim 4.5. %68 PIN (m/m) içeren PIN/PE kompozitinin SEM fotoğrafı (1500X)



Resim 4.6. %57 PIN (m/m) içeren PIN/PE kompozitinin SEM fotoğrafı (1500X)



Resim 4.7. %47 PIN (m/m) içeren PIN/PE kompozitinin SEM fotoğrafı (1500X)

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

1. Bu çalışmada PIN homopolimeri ve PIN/PE iletken kompozitleri kimyasal polimerleşme yöntemi ile $FeCl_2$ tuzu kullanılarak (tuz/monomer mol oranı 3/1 olarak alındı) sentezlendi. Homopolimerin ve kompozitlerin yapıları, magnetik, iletkenlik, spektral, ısısal özellikleri karakterize edildi.

2. Sentezlenen poliindol kullanılarak Al/PIN Schottky diyotları hazırlandı ve elektriksel özellikleri karakterize edildi.

3. Sentezlenen poliindol ve kompozitlerin farklı sıcaklıklardaki iletkenlikleri dört nokta tekniği ile ölçüldü. PIN ve PIN/PE kompozitlerinde sıcaklık arttıkça iletkenliğin arttığı görüldü. Ayrıca kompozitlerdeki PE miktarı arttıkça iletkenliğin azaldığı gözlendi.

4. PIN için oda sıcaklığındaki iletkenlik değeri $1,25x10^{-3}$ Scm^{-1} iken, kompozitler için iletkenlik değerleri $1,96x10^{-6}$- $6,16x10^{-6}$ Scm^{-1} aralığında bulundu.

5. FTIR analizleri sonucunda PIN'ın polimerleşmesinin 2,3 mekanizması üzerinden radikal-nötral monomer yolu ile yürüyebileceği sonucuna ulaşıldı.

6. PIN ve PIN/PE kompozitlerinin manyetik suseptibilite ölçümleri sonucunda polaron yapıda oldukları bulundu. Polaron yapıdaki PIN ve PIN/PE kompozitlerinin paramanyetik özellik gösterdiği yani iletkenliğin polaronlar üzerinden yürüdüğü belirlendi.

7. PIN ve PIN/PE kompozitlerinin ısısal karakterizasyonları TGA ve DSC analizleri yapılarak incelendi. Analiz sonuçları kompozitlerin yeterli ısısal kararlılığa sahip olduğunu gösterdi.

8. Taramalı elektron mikroskobu ile mikro düzeyde yapılan fotoğrafik çalışmalarda PIN'ın tanecikli yapılardan oluştuğu ve kompozitler için de PE ve PIN'ın birbiri içinde homojen ve uyumlu bir şekilde dağıldıkları tespit edilmiştir.

9. Al/PIN Schottky diyotunun I-V karakterizasyonu hazırlanan diyotun alternatif akımı doğru akıma çevirme davranışı olduğunu göstermektedir. Düşük sıcaklıklarda idealite faktöründe (n) ve doyum akımı (I_o) değerlerinde bir artma, sıfır - beslem engel yüksekliğinde (Φ_B) önemli bir azalma olduğu görülmüştür.

10. Al/PIN Schottky diyotu için kapasitans-voltaj-sıcaklık (C-V-T) ve kondüktans voltaj-sıcaklık (G-V-T) ölçümleri de 500 kHz sabit frekansta geniş bir sıcaklık aralığında (140 – 380 K) alındı. Kapasitans C ve iletkenlik G değerlerinin azalan sıcaklık ile azaldığı, poliindol yüksek sıcaklıklarda (T>225 K) iyi bir iletken davranış gösterirken düşük sıcaklıklarda ise neredeyse bir yalıtkan gibi davrandığı görülmüştür.

11. Sentezlenen PIN/PE kompozitlerinin iletkenlikleri $1{,}96x10^{-6}$- $6{,}16x10^{-6}$ aralığında, dielektrik katsayıları ise 1,34–2,07 aralığında bulunmuştur. Kompozitlerin diyot özelliği göstermedikleri görülmüştür. Fakat iletkenlik ve dielektrik sabiti değerleri incelendiğinde, elektroreolojik çalışmalarda kullanılabilmek için uygun olduğu anlaşıldı.

KAYNAKLAR

1. Li, X.G., Huang, M.R., Wang, L.X., Zhu, M.F., Manner, . and Spring, J., "Synthesis and characterization of pyrrole and m-toluidine copolymers"**,** ***Synth. Met.,*** 123: 435-441 (2001).

2. Gangopadyay, R., De, A. and Ghosh , G., "Polyaniline-poly(vinyl alcohol) conducting composite: material with easy prosesability and novel application potential", ***Synth. Met.,*** 123: 21-31 (2001).

3. Talu, M., Yıldırım, F. and Sarı, B., "Electrochemical synthesis and characterization of homopolymers of polyfuran polythiophene and bipolymer films polyfuran / polythiophene and polythiophene/polyfuran", ***Appl. Sur. Sci.,*** 81: 51-60 (2001).

4. Yang, C.Y., Cao, Y., Smith, P. and Heeger, A.J., "Morpholojy of conductive, solution-processed blends of polyaniline and poly(merhlmethacrylate)", ***Synth. Met.,*** 53: 293-301 (1993).

5. Saadeh, H., Goodson, T. and Yu, L., "Synthesis of polyphenylene-co-furan and polyphenylene-co-thiopene and comparison their electroluminescent properties", ***Macromol.,*** 30: 4608-4612 (1997).

6. Cai, Z., Geng, M., Tang, Z., "Novel battery using conducting polymers: Polyindole and polyaniline as active materials" , ***Journal of Materials Science*** , 39: 4001-4003 (2004).

7. Pandey, P. C., Prakash, R., "Electrochemical Synthesis of Polyindole and its Evaluation for Rechargeable Battery Applications", ***Journal of The Electrochemical Society***, 145 (3): 999-1003 (1998).

8. Bhat, N. V., Gadre, A. P., Bambole, V. A., "Investigation of Electropolymerization Polypyrrole Composite Film: Characterization and Application to Gas Sensors", ***Journal of Applied Polymer Science***, 88: 22-29 (2003).

9. Sarı, B., Talu, M., "Conducting Polyaniline Sensors of Some Organic and İnorganic Solvents" ***International Journal of Polymer Anal. Chract.,*** 11: 1-12, (2006).

10. Saxena, V., Shirodkar, V., Prakash, R., "A comparative study of a polyindole-based microelectrochemical transistor in aqueous and non-aqueous electrolytes" , ***Journal of Solid State Electrochemistry***, 4 (4): 231-233 (2000).

11. Abthagir, P. S., Saraswathi, R., "Electronic properties of polyindole and polycarbazole Schottky diyotes" , ***Organic Electronics***, 5: 299-308 (2004).

12. Pandey, P. C., Prakash, R., "Polyindole modified potassium ion-sensor using dibenzo-18-crown-6 mediated PVC matrix membrane" , ***Sensors and Actuators B***, 46: 61-65 (1998).

13. Pandey, P. C., "Copper (II) ion sensor based on electropolymerized undoped-polyindole modified electrode" , ***Sensors and Actuators B***, 54: 210-214 (1999).

14. Pandey, P. C., Upadhyay, S., Singh, G., Prakash, R., Srivastava, R. C., Seth, P. K., "A New Solid-State pH Sensor and Its Application in the Construction of all Solid-State Urea Biosensor" , ***Electroanalysis***, 12 (7): 517-521 (2000).

15. Tüken, T., Yazıcı, B., Erbil, M., "Electrochemical synthesis of polyindole on nickel-coated mild steel and its corrosion performance" , ***Surface & Coatings Technology,*** 200: 2301– 2309 (2005).

16. Ivanov, V.F., Nekrasov, A.A., Gribkova, O.L. and Vannikov, A.V., "Electrochromic properties of vacum-evaporated polyaniline films", ***Synthetic Metals,*** 83: 249-251 (1996).

17. Yılmaz, H., Ünal, H., İ., and Sarı, B., "Synthesis, chracterization and electrorheological properties of poly(o-toluidine)/Zn conducting composites", ***Journal of Applied Polymer Science,*** 103(2): 1058-1065 (2007).

18. Saçak, M., "İletken polimerler" Polimer Kimyası, ***Gazi Kitapevi***, Ankara, 424, (2004).

19. Heinze, J., "Electrochemistry of conducting polymers", ***Synthetic Metals***, 41-43: 2805-2823 (1991).

20. Waltman, R. C., Diaz, A. F., Bargon, J., "Substituent Effects in the Electropolimerization of Aromatic Heterocyclic Compounds" , ***The Journal of Physical Chemistry***, 88: 4343-4346 (1984).

21. Maarouf, E. B., Billaud, D., Hannecart, E., "Electrochemical Cycling and Electrochromic Properities of Polyindole", ***Materals Research Bulletin,*** 29 (6): 637-643 (1994).

22. Billaud, D., Maarouf, E. B., Hannecart, E., "An Investigation of Electrochemically and Chemically Polymerized Indole" , ***Materals Research Bulletin,*** 29 (12): 1239-1246 (1994).

23. Sukumar, M., "Recent trends in conducting polymers: problems and promises", ***Indian Journal of Chemistry***, 33A: 524-539 (June 1994).

24. Cowie, J. M G., "Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials", Second Edition, ***Chapman and Hall***, New York, USA, 410-420 (1991).

25. Seanor, D. A, "Electrical Properties of Polymers", ***Academic Pres Inc.***, New York, USA, 3 (1982).

26. Sarı B., "Anilin ve Türevlerinin Elektrokimyasal Polimerleşmesi, Bazı Kompozitlerinin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi". Doktora tezi, ***Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, Ankara, 3-48 (1998).

27. Taoromi, F. A. And Omidiyan, H., "Conductive Polymer", ***Polymer Science and Technology of Iran***, 2: 1-122 (1989).

28. Sheng, P., Klafter, J., "Hopping Conductivity in Granular Disordered Systems", ***Physical Review B***, 27 (4): 2583-2586 (1983).

29. Wang, Z. H., Scherr, E. M., MacDiarmid, A. G., Epstein, A. J., "Transport and EPR Studies of Polyaniline: A Quasi-one-dimensional Conductor with Three-dimensioal "Metallic" States", ***Physical Review B***, 45 (8): 4190-4202 (1992).

30. Machida, S., Miyata, S. and Techagumpuch, A., "Chemical synthesis of highly electrically conductive polypyrrole", ***Synthetic Metals,*** 31: 311-318 (1989).

31. Waltman, R. J. and Diaz, A. F., "Electrochemical Studies of Some Conducting Polythiophene Films", ***J. Phys. Chem.***, 87: 1459-1463 (1983).

32. Syed, A. A. and Dinesan, M. K., "Review: Polyaniline- a novel Polymeric Material", ***Talanta***, 38 (8): 815-837 (1991).

33. Kaneto, K., Yoshino, K. and Yoshio I., "Electrical Properties of Conducting Poymer, Polythiophene, Prepared by Electrochemical Polymerization", ***Japanese Journal of Applied Physics***, 21 (9): L567-L568 (1982).

34. Galal, A., Lewis, E. T., Ataman, O. Y., Zimmer, H. Jr. And Mark, H. B., "Electrochemical Synthesis of Conducting Polymers from Oligomers Containing Thiophene and Furan Rings", ***J. Polym. Sci.: Part A, Polymer Chemistry***, 27: 1891-1896 (1989).

35. Ojio, T. and Miyata S., "Highly Transparent and Conducting Polypyrrole-Poly(vinyl alcohol) Composite Films Prepared by Gas State Polymerization", ***Polymer Journal***, 18 (1): 95-98 (1986).

36. Bhat, N. V., Wavhal, D. S., "Preparation and Characterization of Plasma-Polymerized Thiophene Films", ***Journal of Applied Polymer Science***, 70: 203-209 (1998).

37. Genies, E. M., Boyle, A., Lopkowski, M. and Tsintavis, C., "Polyaniline: A Historical Survay", ***Synthetic Metals***, 36: 139-182 (1990).

38. Österhalm, J.E., Cao, Y., Klavetter, F. and Smith, P., "Emulsion polymerization of aniline" , ***Polymer,*** 35 (13): 2902-2906 (1994).

39. Tüken, T., Düdükçü, M., Yazıcı, B. and Erbil, M., "The use of polyindole for mild steel protection" , ***Progress in Organic Coatings****,* 50: 273-282 (2004).

40. Saraji, M. and Bagheri A., "Electropolymerization of indole and study of electrochemical behavior of the polymer in aqueous solutions", ***Synthetic Metals,*** 98: 57-63 (1998).

41. Xu, J., Zhou, W., Hou, J., Pu, S., Yan, L., Wang, J., "Electrosyntheses of high quality poly(5-nitroindole) films", ***Materials Letters***, 5962-5968 (2005).

42. Ryu, K.S., Park, N.G., Kim, K.M., Lee, Y.G., Park, Y.J., Lee, S.J., Jeong, C.K., Joo, J. and Chang S.H., "The physicochemical properties of polyindole/thiol composites" , ***Synthetic Metals,*** 135-136: 397-398 (2003).

43. Rajasudha, G., Rjeswari, D., Lavanya, B., Saraswathi, R., Annapoorni, S. and Mehra, N. C., "Colloidal dispersions of polyindole" , ***Colloid Polym. Sci.,*** 283: 575-582 (2005).

44. Billaud, D., Maarouf, B., Hannecart, E., "Electrochemical polymerization of indole" , **Polymer,** 35:9, (1994)

45. Talbi, H., Monard, G., Loos, M. and Billaud, D., "Theoretical Investigation of The Monomer Reactivity in Polyindole Derivatives" , ***Synthetic Metals,*** 101: 115-116 (1999).

46. Xu, J., Nie, G., Zhang, S., Han, X., Hou, J. and Pu, S., "Electrosyntheses of Freestanding Polyindole Films in Polyindole Films in Boron Triflouride Diethyl Etherate" , ***Journal of Polymer Scinence: Part A: Polymer Chemistry,*** 43: 1444-1453 (2005).

47. Talbi, H. and Billaud, D., "Electrochemical properties of polyindole and poly(5-cyanoindole) in $LiClO_4$-acetonitrile and in HCl and $HClO_4$ Solutions" , ***Synthetic Metals,*** 93: 105-110 (1998).

48. Abe, S., Nagasaki, Y. and Kijima M., "Luminescent properties of pyrrole-based heterocyclic conjugated polymers" , ***Synthetic Metals,*** 135-136: 123-124 (2003).

49. Choi, K.M., Kim, C.Y. and Kim, K.H., "Polymerization Mechanizm and Physicochemical Properties of Electrochemically Prepared Polyindole Tetrafluoroborate" , ***Journal of Physical Chemistry,*** 96 (9): 3782-3788 (1992).

50. Ghita, M., Arrigan, D.W.M., "Electrochemical Overoxidation of Polyindole and Its Cation-Permselective Behavior" , ***Electroanalysis,*** 16 (12): 979-987 (2004).

51. Chanda, Manas, "Plastics Technology Handbook" 3rd ed. ***Marcel Dekker***, New York , 100-110 (1998).

52. Kricheldorf, Hans, R., "Handbook Of Polymer Synthesis", ***Marcel Dekker***, New York, Part A, 5-20 (1992).

53. Macdiarmid, A. G., Yang, L. S., Huang, W. S. and Humphrey, "Polyaniline: Electrochemistry and Application on Rechargeable Batteries", ***Synthetic Metals***, 18:393-398 (1987).

54. Trivedi, D. C., "Conductive Polymers: Synthesis and Electrical Properties", ***Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers***, 2:506-566 (1997).

55. Laforgue, A., Simon, P., Fauvarque, J.-F., "Chemical synthesis and characterization of fluorinated polyphenylthiophenes: application to energy storage", ***Synthetic Metals***, 123: 311-319 (2001).

56. Sze,S.M., "Physics of Semiconductor Devices 2nd ed.", ***Willey,*** New York, 245-300 (1981).

57. Rhodecik, E.H., Williams,R.H.,"Metal-Semiconductor Contacts 2nd ed"., ***Clarendon Press***,. Oxford, 1-3 (1988).

58. Crowell, C.R.,Sze,S.M., "Current Transport in Metal-Semiconductor Barriers", ***Solid State Electron***., 9: 1035 (1966).

59. Deneuville, A.,"Characterization of the interface states at a Ag/Si interface capacitance measurements", ***J. Appl. Phys***., 45: 3079 (1974).

60. Singh, A., "Characterization of interface states at Ni/nCdF_2 Schottky barrier type diodes and the effect of CdF_2 surface preparation", ***Solid-State Electron***, 28 (3): 223-232 (1985).

61. Chattopadhyay, P.,Daw, A.N., "On the current transport mechanism in a metal–insulator – semiconductor (MIS) diode", ***Solid State Electron***., 29: 550-560 (1986).

62. M.Campos, L.O.S. Bulhoes, Cleber A. Lindino, "Gas-sensitive characteristics of metal/semiconductor polymer Schottky device",***Sensors and Actuators***., 87: 67-71 (2000)

63. Teixeria, G.D., Jane M.G., Laranjeira, Elder A., De Vasconcelos, Helen J. K., "Reliability physics study for semiconductor-polymer device development", ***Microelectronics Journal***., 34: 713-715 (2003).

64. Syed, A. P., Saraswathi, R.,"Rectifying properties of poly (N methylaniline) ***Materials in Electronics***, 15: 81-86 (2004).

65. Gupta, R.K., Singh, R.A., "Fabrication and characteristics of Schottky diode based on composite organic semiconductors", ***Composites Science and Technology,*** 65: 677-681 (2005)

66. Talaie, A., "Conducting Polymer Based pH Detector: A New Outlook to pH Sensing Technology ", ***Polymer***, 38 (5): 1145-1150 (1997).

67. Hosseini, S.H., Entezami, A.A., "Chemical and electrochemical synthesis of homopolymer and copolymers of 3-methoxyethoxythiophene with aniline, thiophene and pyrrole for studies of their gas and vapour sensing", ***Polymers For Advanced Technologies***, 12: 524–534 (2001).

68. Stupnisek-Lisac, E., Metikos-Hukovic, M., Lencic, D., Norkapic-Furac, J. and Berkovic, K., "Structural investigation of N-arylpyrroles as iron corrosion inhibitors in hydrochloric acid", ***Corrosion,*** 48: 924-929 (1992).

69. Malinauskas, A. and Mazeikene, R., "Patentiometric responce of polyaniline electrode to dissolved nitrate", ***Synthetic Metals,*** 89: 77-79 (1997).

70. Yılmaz, H., Ünal, H.,İ., Yavuz, M., "An investigation of Electrorheological properties of calcium carbonat suspension in silicone oil", ***Colloid Journal***, 67 (2): 268 (2005).

71. Yavuz, M., Ünal, H., İ., "Electrorheological properties of suspension prepaed from poly(tert-butil methacrylate) inonomer", ***Turk. J. Chem.,*** 28: 587 (2004).

72. Talbi, H., Ghanbaja, J. and Billaud, D., "Vibrational properties and structural studies of doped and dedoped polyindole by FTi.r., Raman and EEL spectroscopies", ***Polymer,*** 38 (9): 2099-2106 (1997).

73. Ryu, K.S., Park, N.G., Kim, K.M., Lee, Y.G., Park, Y.J., Lee, S.J., Jeong, C.K., Joo, J. and Chang S.H., "The physicochemical properties of polyindole/thiol composites" , ***Synthetic Metals,*** 135-136: 397-398 (2003).

74. Maarouf, E. B., Billaud, D., Hannecart, E., "Textural study of chemically synthesized polyindole: infulence of the polymerization conditions" , ***Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique,*** 92 (4): 803-806 (1995).

75. Rajasudha, G., Rjeswari, D., Lavanya, B., Saraswathi, R., Annapoorni, S. and Mehra, N. C., "Colloidal dispersions of polyindole", ***Colloid Polym. Sci.,*** 283: 575-582 (2005).

76. Gök, A., Sarı, B. and Talu, M., "Synthesis and characterization of conducting substituted polyanilines", ***Synthetic Metals,*** 142: 41-48 (2004).

77. Chwang, C., P., Liu, C., D., Huang, S., W., Chao, D., Y., Lee, S., N., "Synthesis and characterizations of high dielectric constant polyaniline/polyurethane blends", ***Synthetic Metals,*** 142: 275-281 (2004).

78. Omastova, M., Podhradska, S., Prokes, J., Janigova, I., Stejskal, J., "Thermal ageing of conducting polymeric composites", ***Polymer Degradation and Stability***, 82: 251-256 (2003).

79. A.Sing, K.C. Reinhard, W. A. Anderson, , "Temperature dependence of the electrical characteristics of Yb/p-InP tunnel metal-Insulator-Semiconductor Junctions", ***J. Appl. Phys.,*** 68 (7): 3475-3479 (1990).

80. R.T Tung, "Electron transport at metal-semicon interfaces:General theory", ***Phys. Rev. B.,*** 45: 13509 (1992).

81. J.P. Sullivan, R.T.Tung, M.R.Pinto, W.R.Graham,"Electron transport of inhomogeneous Schottky barriers: A numerical study", ***J. Appl. Phys.,*** 70: 7403-7407 (1991).

82. Raymond, T.Tung.,"Recent advances in Schottky barrier concepts", ***Mater. Sci. and Eng. R.,*** 35: 1-138 (2001).

83. Syed Abthagir, P., Saraswathi, R., "Charge transport and thermal properties of polyindole, polycarbazole and their derivatives",***Thermochimica acta,*** 424 :25-35 (2004).

84. Syed Abthagir, P., Dhanalakshmi, K., and Saraswathi, R., "Thermal Studies on polyindole and polycarbazole", ***Synthetic Metals,*** 93: 1-7 (1998).

85. Talbi, H., Humbert, B. and Billaud, D., "Polyindole and poly(5-cyanoindole): electrochemical and FT-IR spectroscopic comparative studies", ***Synthetic Metals,*** 84: 875-876 (1997).

86. Koiry, S., P., Saxena, V., Sutar, D., Bhattacharya, S., Aswal, D., K., "Interfacial synthesis of long polyindole fibers", ***Journal of Applied Polymer Science***, 103 (1): 595-599 (2007).

87. Yurtsever, M. and Yurtsever, E., "A DFT study of polymerization mechanisms indole", ***Polymer,*** 43: 6019-6025 (2002).

88. Talbi, H., Monard, G., Loos, M. and Billaud, D., "Theoretical study of indole polymerization", ***Journal of Molecular Structure (Theochem),*** 434: 129-134 (1998).

89. Eraldemir, Ö., "Poliindol/Poli(vinil asetat) iletken kompozitlerinin sentezi ve karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, ***Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,*** Ankara, 65-66 (2005).

90. Sarı, B., Talu, M,. Yıldırım, F., Balci, E.,K., "Synthesis and characterization of polyurethane/polythiophene conducting copolymer by electrochemical method", ***Applied Surface Science,*** 205: 27-38 (2003)

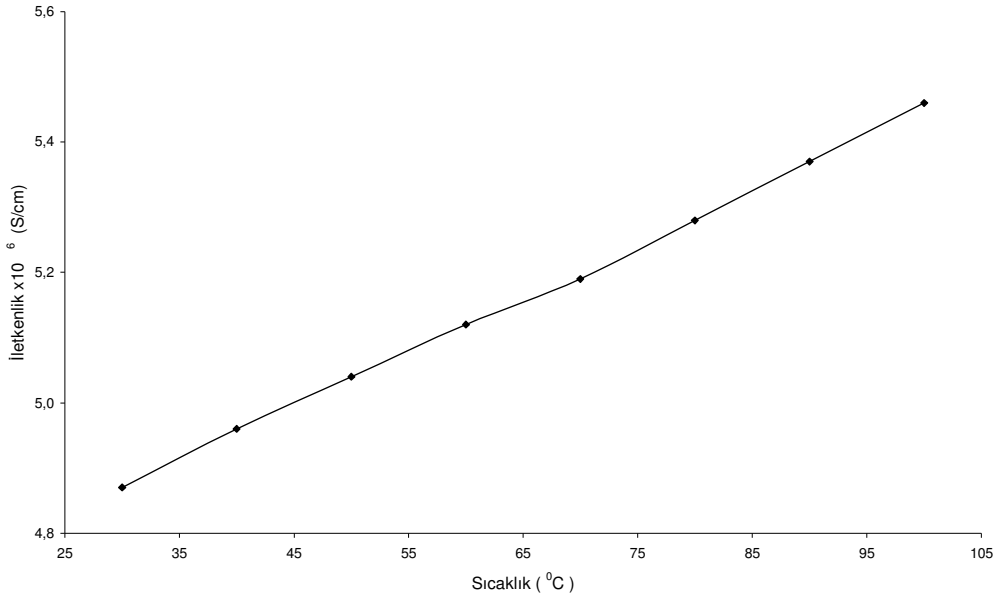
91. Abthagir, P. S., Dhanalakshmi, K. and Saraswathi, R.,"Thermal studies on polyindole and polycarbazole", ***Synthetic Metals,*** 93: 1-7 (1998).

92. Saraç, A.S., Ozkara, S. and Sezer, E., "Electropolymerization of Indole and Thiophene: Conductivity-Peak Current Relationship and In Situ spectroelectrochemical Investigation of Soluble Co-Oligomers", ***International Journal of Polymer Anal. Charac.,*** 8: 395-409 (2003).

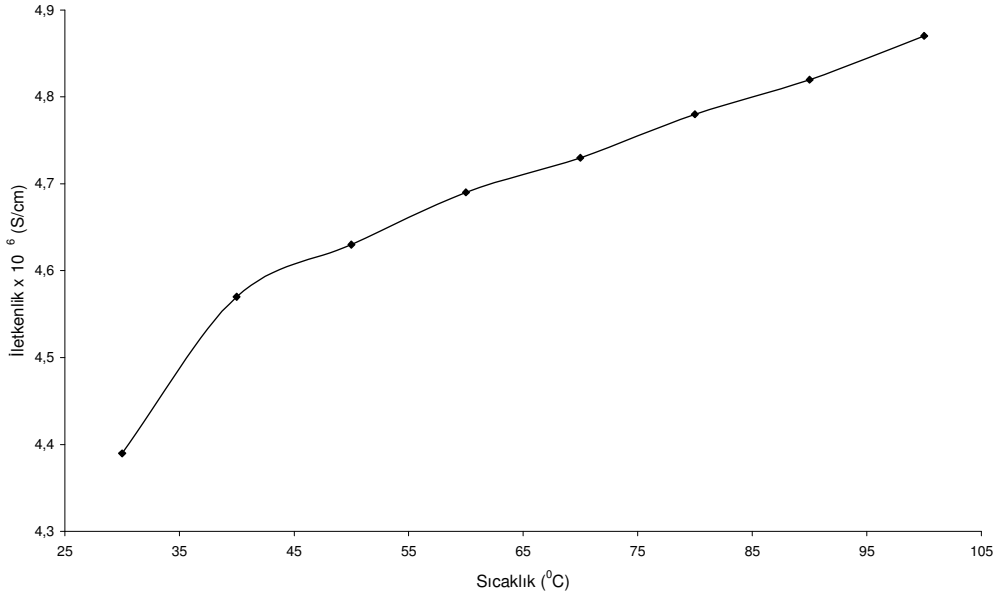
93. Praccella, M., Lorenzo, R., Chionna, G., "Compatibilization and properties of poly(ethylene terephthalate)/polyethylene blends based on recycled materials", ***Macromol. Chem. Phys.,*** 203: 1473-1485 (2002).

EKLER

EK-1 Kütlece farklı yüzdelerde PIN içeren PIN/PE kompozitlerinin iletkenliğinin sıcaklık ile değişim grafikleri.

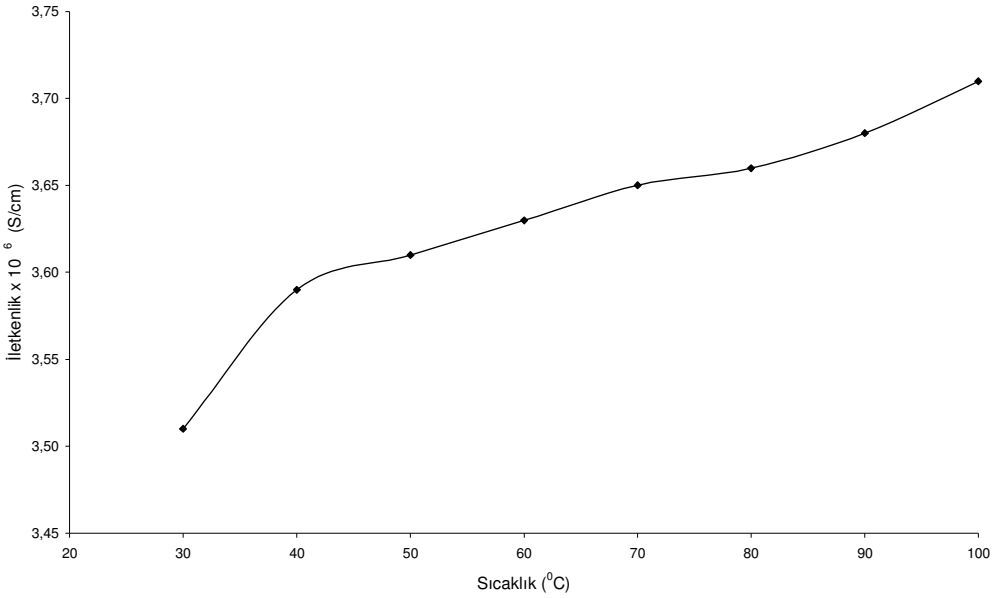


Şekil 1.1. % 89 PIN (m/m) içeren PIN/PE kompozitinin iletkenliğinin sıcaklık ile değişimi

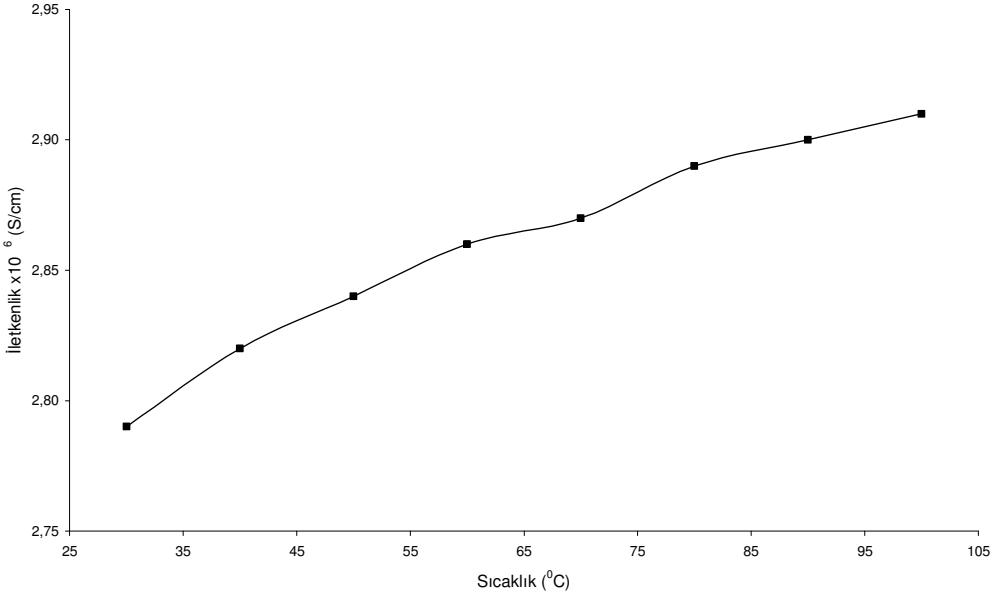


Şekil 1.2. % 78 PIN (m/m) içeren PIN/PE kompozitinin iletkenliğinin sıcaklık ile değişimi

EK-1 (Devam) Kütlece farklı yüzdelerde PIN içeren PIN/PE kompozitlerinin iletkenliğinin sıcaklık ile değişimi

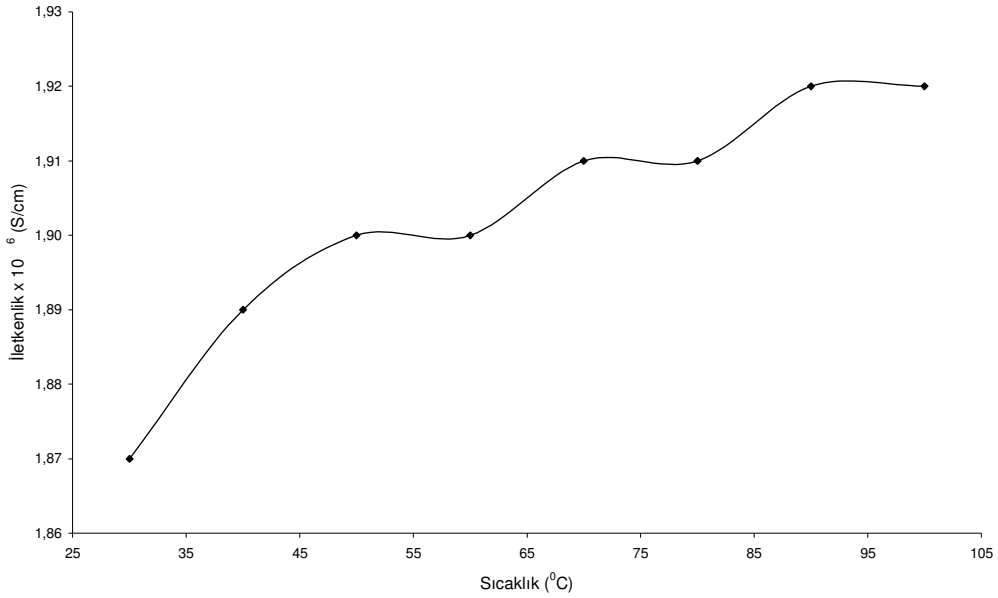


Şekil 1.3. % 68 PIN (m/m) içeren PIN/PE kompozitinin iletkenliğinin sıcaklık ile değişimi



Şekil 1.4. % 57 PIN (m/m) içeren PIN/PE kompozitinin iletkenliğinin sıcaklık ile değişimi

EK-1 (Devam) Kütlece farklı yüzdelerde PIN içeren PIN/PE kompozitlerinin iletkenliğinin sıcaklık ile değişimi



Şekil 1.5. % 47 PIN (m/m) içeren PIN/PE kompozitinin iletkenliğinin sıcaklık ile değişimi

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : YAVAŞ Nihan
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 08.01.1983 Denizli
e-mail : nihan_yavas9@hotmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi /Kimya Bölümü	
Lisans	Gazi Üniversitesi/ Kimya Bölümü	2004
Lise	Denizli Lisesi	2000

Yabancı Dil

İngilizce