

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**POLİTİYOFEN, POLİPİROL VE POLİİNDOL ESASLI KOMPOZİTLERİN
SENTEZİ, YAPISAL ve ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ**

SEDA ERDÖNMEZ

**DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI
FİZİK PROGRAMI**

**DANIŞMAN
DOÇ. DR. ZEYNEP GÜVEN ÖZDEMİR**

İSTANBUL, 2019

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POLİTİYOFEN, POLİPİROL VE POLİİNDOL ESASLI KOMPOZİTLERİN SENTEZİ,
YAPISAL ve ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ**

Seda ERDÖNMEZ tarafından hazırlanan tez çalışması 17.07.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Zeynep GÜVEN ÖZDEMİR
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

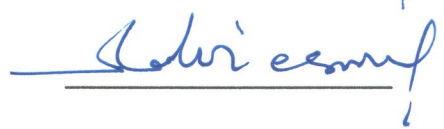
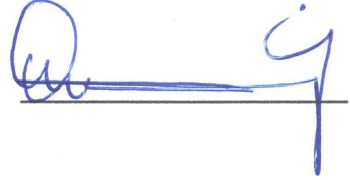
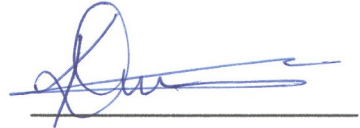
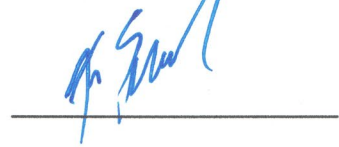
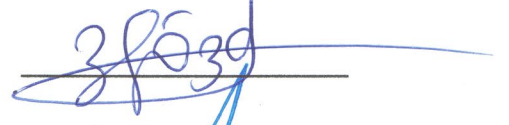
Doç. Dr. Zeynep GÜVEN ÖZDEMİR
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Bahire Filiz ŞENKAL
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Kenan KOÇ
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Orhan İÇELLİ
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Kadir ESMER
Marmara Üniversitesi





Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'nün 2016-01-01-DOP03 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Sunmuş olduğum bu doktora tez çalışması boyunca, beni öğrencisi olarak kabul edip yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren, bilgi ve deneyimlerini paylaşmaktan çekinmeyen değerli danışmanım Sayın Doç. Dr. Zeynep GÜVEN ÖZDEMİR'e,

Beni çalışma grubunun bir üyesi olarak kabul ederek laboratuvarında çalışma imkânı sağlayan, tezin tamamlanmasında gerekli ölçümler için maddi destek sağlamasının yanı sıra manevi desteğini de hissettiğim değerli hocam Sayın Prof. Dr. Orhan İÇELLİ'ye,

Çalışma süresince yardımları ve düşüncelerini esirgemeyerek çalışmaya olumlu katkılarda bulunan Sayın Arş. Gör. Dr. Mehmet KILIÇ'a,

Tez izleme süreci boyunca eleştirileri ve yorumlarıyla beni yönlendiren, tez izleme komitesinin değerli üyeleri Sayın Prof. Dr. Bahire Filiz ŞENKAL ve Sayın Doç. Dr. Kenan KOÇ'a,

Çalışmada hazırlanan örneklerin FTIR analizlerinin gerçekleştirilmesindeki yardımlarından dolayı Sayın Doç. Dr. İbrahim ERDEN'e, Sayın Caner CEBECİ'ye ve Sayın Betül KARADOĞAN'a,

Yardımlarını ve manevi desteklerini her zaman hissettiğim değerli dostlarım Tülin ATEŞ TÜRKMEN'e ve Arş. Gör. Yaşar KARABUL'a,

YTÜ Fizik Bölümünün değerli hocalarına, değerli çalışma arkadaşlarıma ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen sevgili aileme,

Teşekkür ederim.

Temmuz, 2019

Seda ERDÖNMEZ

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	viii
KISALTMA LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	x
ÇİZELGE LİSTESİ	xv
ÖZET	xvi
ABSTRACT.....	xviii
BÖLÜM 1.....	1
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	4
1.3 Hipotez.....	5
BÖLÜM 2.....	6
GENEL BİLGİLER.....	6
2.1 Polimerler.....	6
2.1.1 Polimerlerin Kullanım Alanları	9
2.1.2 Polimer Kompozitler	13
2.1.3 Kompozitlerin Gruplandırılması	14
2.1.4 Polimerik Kompozitlerin Kullanım Alanları	17
2.2 İletken Polimerler	18
2.2.1 Konjuge Polimerlerde Elektriksel İletkenlik	20
2.2.2 Konjuge Polimerlerde Katkı ile İletkenlik Mekanizmasının Tesis Edilmesi	23
2.2.2.1 Sıçrama (Hopping)	27
2.3 Polimerlerin Elektriksel Özellikleri	28
2.3.1 Empedans ve Dielektrik Spektroskopisi	28
2.3.1.1 Empedans Spektroskopisi Kavramları	29
2.3.1.2 Empedansa Bağlı Diğer AC Fonksiyonlar	30
2.3.2 A.C. İletkenlik Mekanizmaları.....	33
2.3.2.1 Kuantum Mekaniksel Tünelleme Nedeniyle Relaksasyon.....	38

2.3.2.2	Sıçrama (Hopping) Nedeniyle Relaksasyon	41
2.3.3	Polarizasyon (Kutuplanma) Mekanizmaları	43
2.3.3.1	Elektronik Polarizasyon	45
2.3.3.2	Atomik ve İyonik Polarizasyon.....	46
2.3.3.3	Dipolar (Yönelimli) Polarizasyon.....	47
2.3.3.4	Arayüzey (Uzay-Yük) Polarizasyonu	48
2.3.4	Dipolar Polarizasyonda Relaksasyon Süreçleri için Temel Bağlıntılar.....	49
BÖLÜM 3		53

MALZEME ve YÖNTEM

3.1	Sentez.....	53
3.1.1	İletken Polimerlerin Sentezi	53
3.1.1.1	Kullanılan Kimyasallar.....	53
3.1.1.2	Politiyofen (PTh) Sentezi	54
3.1.1.3	Polipirol (PPy) Sentezi.....	54
3.1.1.4	Poliindol (PI) Sentezi.....	55
3.1.2	Polimer Kompozitlerde Kullanılan Takviye Edici Maddeler ve Sentezleri.....	55
3.1.2.1	Doğal Takviye Edici Malzeme Olarak Seçilen Volkanik Kayaç	56
3.1.2.2	Ticari Takviye Edici Malzemeler	56
3.1.2.3	Nano Boyutta Takviye Edici Olarak Kullanılan Tungsten Oksit (WO ₃) Nanoparçacıkların Hidrotermal Yöntemle Sentezi	56
3.1.3	Polimer Kompozitlerin Sentezi.....	59
3.1.3.1	İletken Polimer-Mikro Boyutlu Takviye Edici Malzeme Kompozitlerin Sentezi.....	59
3.1.3.2	İletken Polimer-Tungsten Oksit (WO ₃) Kompozitlerinin Sentezi.....	60
3.2	Yapısal Karakterizasyon	60
3.2.1	Katkı Maddelerinin Yapısal Karakterizasyonu	60
3.2.1.1	Doğal ve Ticari Takviye Edici Parçacıkların Yapısal Karakterizasyonu ve Boyut Analizleri	60
3.2.1.2	WO ₃ Nanoparçacıkların Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), X-Işını Kırınım (XRD), Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) ve Enerji Dağıtıcı X-Işını (EDX) Spektroskopisi Analizleri.....	64
3.2.2	İletken Polimer Kompozitlerin Yapısal Karakterizasyonu	67
3.2.2.1	Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi (FTIR) Spektroskopisi ile Numunelerin Analizi	67
3.2.2.2	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) İle Numunelerin Yüzey Morfoloji Analizleri	82
3.3	Empedans Spektroskopisi Ölçüm Sistemi	90
BÖLÜM 4		93

NUMUNELERİN FREKANS BAĞLI ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNİN ANALİZİ

4.1	AC Elektriksel Geçirgenlik	93
4.1.1	Mikro Katkılı Kompozitlerin AC Elektriksel Geçirgenlik Analizi	93

4.1.1.1	PTh-SMS, PPy-SMS ve PIn-SMS Kompozitlerinin AC Elektriksel Geçirgenlik Analizleri	94
4.1.1.2	PTh-Boraks, PPy-Boraks ve PIn-Boraks Kompozitlerinin AC Elektriksel Geçirgenlik Analizleri	99
4.1.1.3	PTh-VB, PPy-VB ve PIn-VB Kompozitlerinin AC Elektriksel Geçirgenlik Analizleri	103
4.1.2	Nano Katkılı Kompozitlerin AC Elektriksel Geçirgenlik Analizleri...	107
4.2	AC Elektriksel Modülüs	112
4.2.1	Mikro Katkılı Kompozitlerin AC Elektriksel Modülüs Analizleri.....	112
4.2.1.1	PPy-SMS, PIn-SMS ve PTh-SMS Kompozitlerinin AC Elektriksel Modülüs Analizleri.....	112
4.2.1.2	PPy-Boraks, PIn-Boraks ve PTh-Boraks Kompozitlerinin AC Elektriksel Modülüs Analizleri	115
4.2.1.3	PPy-VB, PIn-VB ve PTh-VB Kompozitlerinin AC Elektriksel Modülüs Analizleri.....	118
4.2.2	Nano Katkılı Kompozitlerin AC Elektriksel Modülüs Analizleri.....	121
4.3	AC İletkenlik	123
4.3.1	Mikro Katkılı Kompozitlerin AC İletkenlik Analizleri.....	123
4.3.1.1	PTh-SMS, PPy-SMS ve PIn-SMS Kompozitlerinin AC İletkenlik Analizleri	123
4.3.1.2	PTh-Boraks, PPy-Boraks ve PIn-Boraks Kompozitlerinin AC İletkenlik Analizleri	128
4.3.1.3	PTh-VB, PPy-VB ve PIn-VB Kompozitlerinin AC İletkenlik Analizleri	132
4.3.2	Nano Katkılı Kompozitlerin AC İletkenlik Analizleri.....	135
4.4	Üretilen Bazı Kompozitlerin Dielektrik Relaksasyon Analizi	138
BÖLÜM 5		145
SONUÇ VE ÖNERİLER		145
KAYNAKLAR		158
EK-A		171
TEZ KAPSAMINDA ÜRETİLEN BAZI KOMPOZİTLERİN NYQUIST ANALİZLERİ		171
A-1	PPy-Boraks Kompozitlerinin Nyquist Analizleri	171
A-2	PPy-VB ve PTh-VB Kompozitlerinin Nyquist Analizleri.....	174
EK-B		177
DEBYE ve DEBYE OLMAYAN RELAKSASYON MEKANİZMASI		177
EK-C		179
KOOPS TEORİSİ		179
ÖZGEÇMİŞ		183

SİMGE LİSTESİ

α	Absorbsiyon katsayısı
C	Sığa (Kapasitans)
δ	Kayıp açısı
ϵ_s	Düşük frekanslardaki dielektrik fonksiyonu
E	Elektrik alan
ϵ^*	Kompleks dielektrik fonksiyonu
ϵ'	Kompleks dielektrik fonksiyonunun gerçekteki bileşeni
ϵ''	Kompleks dielektrik fonksiyonunun sanal bileşeni
ϵ_0	Serbest uzayın elektriksel geçirgenliği
ϵ_∞	Yüksek frekanslardaki dielektrik fonksiyonu
f	Frekans
k	Boltzmann sabiti
χ	Dielektrik duyarlılık
M^*	Kompleks modülüs fonksiyonu
P	Polarizasyon
R	Direnç
σ_{ac}	AC iletkenlik
σ_{dc}	DC iletkenlik
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı
T_m	Erime sıcaklığı
τ	Relaksasyon zamanı
ω	Açısal Frekans
W	Aktivasyon enerjisi
Y^*	Kompleks admittans
Z^*	Kompleks empedans

KISALTMA LİSTESİ

AC	Alternatif Akım
AH	Atomik Sıçrama (Atomic Hopping)
CBH	İlişkilendirilmiş Engel Sıçrama (Correlated Barrier Hopping)
DC	Doğru Akım
EPA	Genişletilmiş Çift Yaklaşımı (Extended Pair Approximation)
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)
HOMO	En yüksek dolu moleküler yörünge
LPT	Büyük Polaron Tünelleme (Large Polaron Tunneling)
LUMO	En düşük boş moleküler yörünge
NCL	Takriben Sabit Kayıp (Nearly Constant Loss)
PAni	Polianilin
PIn	Poliindol
PPy	Polipirol
PTh	Politiyofen
QMT	Kuantum Mekaniksel Tünelleme (Quantum Mechanical Tunneling)
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscopy)
SLPL	Süper Lineer Güç Kanunu (Super Linear Power Law)
SMS	Sodyum Metasilikat
SPT	Küçük Polaron Tünelleme (Small Polaron Tunneling)
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu (Transmission Electron Microscopy)
VB	Volkanik Bazalt
WO ₃	Tungsten Oksit
XRD	X-Işın Difraktometresi (X-Ray Diffraction Spectroscopy)

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2. 1	Monomer moleküllerinin polimerizasyon tepkimeleriyle birbirine bağlanarak polimer molekülünü oluşturması.....	6
Şekil 2. 2	Polimer zincirlerinde görülebilecek zincir biçimleri (a) Doğrusal polimer zinciri, (b) Dallanmış polimer zinciri, (c) Az oranda çapraz bağlı polimer zinciri ve (d) Yoğun çapraz bağlı (Ağ yapı) polimer zinciri.....	7
Şekil 2. 3	Kopolimer türleri.....	9
Şekil 2. 4	Selülozun kimyasal yapısı.....	10
Şekil 2. 5	(a) Selüloz triasetat ve (b) selüloz trinitratın kimyasal yapıları.....	10
Şekil 2. 6	Sentetik polimerden üretilmiş bazı ürünler.....	11
Şekil 2. 7	Pamuk ve kauçuktan yapılmış ve tekstilde kullanılan polimer temelli bir kompozit	14
Şekil 2. 8	Kompozit malzemelerin matris türüne göre sınıflandırılması	15
Şekil 2. 9	Kompozit malzemelerin takviye edici bileşenlerine göre sınıflandırılması..	16
Şekil 2. 10	Kuvarstan bakıra kadar çeşitli materyallerin ve iletken polimerlerin iletkenlik mertebeleri	20
Şekil 2. 11	(a) İletken, (b) Yarı iletken ve (c) Yalıtkanların band yapısı	21
Şekil 2. 12	(a) Poliasetilen, (b) Polipirol, (c) Polianilin, (d) Politiyofen konjuge polimerlerin kimyasal yapıları.....	21
Şekil 2. 13	π -konjuge polimerlerde bant yapısının oluşumu	23
Şekil 2. 14	Bazı İletken, Yarı iletken ve Yalıtkanların iletkenlik düzeyleri.....	24
Şekil 2. 15	Uygun bir yükseltgeyici madde ile katkılama sonucu politiyofende meydana gelen yapısal değişiklikler.....	25
Şekil 2. 16	a) Katkılanmamış b) Az katkılanmış ve c) Çok katkılanmış iletken polimerlerin bant yapıları	25
Şekil 2. 17	Heterohalkalı bileşiklerin tersinir katkılama süreci	26
Şekil 2. 18	İletken polimerlerde yük taşıyıcılarının zincir üzerinde, zincirler arasında ve parçacıklar arasında taşınma süreçlerinin temsili gösterimi	28
Şekil 2. 19	Paralel plakalı kondansatör (a) plakalar arası boş, (b) plakalar arası dielektrik madde ile dolu	31
Şekil 2. 20	Dielektrik sabitinin gerçek ve sanal kısmının spektrumu	45
Şekil 2. 21	Hidrojen atomunda elektronik polarizasyon	46
Şekil 2. 22	Atomik polarizasyonun bir iyon çifti için temsili gösterimi.	46
Şekil 2. 23	NaCl kristalinde dış elektrik alan etkisinde iyonik polarizasyon	47

Şekil 2. 24	Su molekülünün düzgün dış elektrik alanda dipolar polarizasyonu	48
Şekil 2. 25	Ara yüzey polarizasyonunun temsili gösterimi.....	49
Şekil 2. 26	Tek bir relaksasyon zamanına sahip Debye modeline uyan tipik bir Cole-Cole eğrisi.....	50
Şekil 2. 27	Debye ve Cole-Cole dağılımlarının kıyaslaması	52
Şekil 3. 1	PTh'nin Kimyasal Sentezi	54
Şekil 3. 2	PPy'nin Kimyasal Sentezi.....	55
Şekil 3. 3	Pln'nin Kimyasal Sentezi	55
Şekil 3. 4	Suyun faz diyagramı	57
Şekil 3. 5	Paslanmaz çelik otoklav	59
Şekil 3. 6	Volkanik kayalar için TAS sınıflaması.....	61
Şekil 3. 7	Boraks'ın parçacık boyut dağılım grafiği	61
Şekil 3. 8	SMS'nin parçacık boyut dağılım grafiği.....	62
Şekil 3. 9	VB'nin parçacık boyut dağılımı.....	63
Şekil 3. 10	WO ₃ nanoparçacıkların SEM görüntüsü	64
Şekil 3. 11	WO ₃ nanoparçacıkların XRD spektrumu.....	64
Şekil 3. 12	WO ₃ nanoparçacıkların TEM görüntüsü	66
Şekil 3. 13	WO ₃ nanoparçacıkların EDX spektrumu	67
Şekil 3. 14	PTh, SMS ve PTh-SMS kompozitlerinin FTIR spektrumu	69
Şekil 3. 15	PTh, Boraks ve PTh-Boraks kompozitlerinin FTIR spektrumu.....	70
Şekil 3. 16	PTh, VB ve PTh-VB kompozitlerinin FTIR spektrumu.....	72
Şekil 3. 17	PTh, WO ₃ ve PTh-WO ₃ kompozitlerinin FTIR spektrumu	73
Şekil 3. 18	PPy, SMS ve PPy-SMS kompozitlerinin FTIR spektrumu.....	74
Şekil 3. 19	PPy, Boraks ve PPy- Boraks kompozitlerinin FTIR spektrumu	75
Şekil 3. 20	PPy, VB ve PPy-VB kompozitlerinin FTIR spektrumu	76
Şekil 3. 21	PPy, WO ₃ ve PPy-WO ₃ kompozitlerinin FTIR spektrumu	77
Şekil 3. 22	Pln, SMS ve Pln-SMS kompozitlerinin FTIR spektrumu	78
Şekil 3. 23	Pln, Boraks ve Pln-Boraks kompozitlerinin FTIR spektrumu	79
Şekil 3. 24	Pln, VB ve Pln-VB kompozitlerinin FTIR spektrumu.....	80
Şekil 3. 25	Pln, WO ₃ ve Pln- WO ₃ kompozitlerinin FTIR spektrumu	81
Şekil 3. 26	a) PTh b)PTh-%10SMS c) PTh-%25SMS ve d) PTh-%50SMS kompozitlerinin SEM görüntüsü.....	83
Şekil 3. 27	a) 1KX Büyütme ile ve b) 20 KX büyütme ile PTh-%50Boraks kompozitinin SEM görüntüsü.....	84
Şekil 3. 28	a) 5KX büyütme ile b) 20KX büyütme ile PTh-%10VB kompoziti c) ve d) 20 KX büyütme ile PTh-%50VB kompozitinin SEM görüntüsü.....	84
Şekil 3. 29	PTh-%3WO ₃ kompozitinin a) SEM görüntüsü ve b) Elementel EDX haritası ve c)Tungsten haritası.....	85
Şekil 3. 30	a)PPy b)PPy-%25SMS ve c)PPy-%50SMS kompozitlerinin SEM görüntüsü .	86
Şekil 3. 31	a) 1KX büyütme ile b)10KX büyütme ile PPy-%50Boraks kompozitinin SEM görüntüsü.....	86
Şekil 3. 32	a) 1KX büyütme ile b) 5KX büyütme ile PPy-%50VB kompozitinin SEM görüntüsü	87
Şekil 3. 33	PPy-%3WO ₃ kompozitinin a) SEM görüntüsü ve b) Elementel EDX haritası ve c)Tungsten haritası.....	87
Şekil 3. 34	a)Pln, b)Pln-%50SMS kompozitinin SEM görüntüsü.....	88

Şekil 3. 35	Pln-%50Boraks kompozitinin SEM görüntüsü	88
Şekil 3. 36	Pln-%50VB kompozitinin SEM görüntüsü.....	89
Şekil 3. 37	Pln-%3WO ₃ kompozitinin a) SEM görüntüsü ve b) Elementel EDX haritası ve c) Tungsten haritası.....	89
Şekil 3. 38	Empedans analizörü deney düzeneği	90
Şekil 3. 39	Soğuk pres cihazı.....	91
Şekil 4. 1	PTh ve PTh-SMS kompozitlerinin a) $\varepsilon' - f$ ve b) $\varepsilon'' - f$ grafikleri	94
Şekil 4. 2	PPy ve PPy-SMS kompozitlerinin a) $\varepsilon' - f$ ve b) $\varepsilon'' - f$ grafikleri.....	94
Şekil 4. 3	Pln ve Pln-SMS kompozitlerinin a) $\varepsilon' - f$ ve b) $\varepsilon'' - f$ grafikleri	95
Şekil 4. 4	PTh- SMS kompozitleri için 100 Hz frekans değerinde a) ε' ve b) ε'' değerinin katkı ile değişimi.....	96
Şekil 4. 5	PPy- SMS kompozitleri için 100 Hz frekans değerinde a) ε' ve b) ε'' değerinin katkı ile değişimi.....	96
Şekil 4. 6	Pln- SMS kompozitleri için 100 Hz frekans değerinde a) ε' ve b) ε'' değerinin katkı ile değişimi.....	97
Şekil 4. 7	PTh ve PTh-Boraks kompozitlerinin a) $\varepsilon' - f$ ve b) $\varepsilon'' - f$ grafikleri.....	99
Şekil 4. 8	PPy ve PPy-Boraks kompozitlerinin a) $\varepsilon' - f$ ve b) $\varepsilon'' - f$ grafikleri.....	99
Şekil 4. 9	Pln ve Pln-Boraks kompozitlerinin a) $\varepsilon' - f$ ve b) $\varepsilon'' - f$ grafikleri.....	100
Şekil 4. 10	PTh-Boraks kompozitleri için 100 Hz frekans değerinde a) ε' ve b) ε'' değerinin katkı ile değişimi	100
Şekil 4. 11	PPy-Boraks kompozitleri için 100 Hz frekans değerinde a) ε' ve b) ε'' değerinin katkı ile değişimi	101
Şekil 4. 12	Pln-Boraks kompozitleri için 100 Hz frekans değerinde a) ε' ve b) ε'' değerinin katkı ile değişimi	101
Şekil 4. 13	PTh ve PTh-VB kompozitlerinin a) $\varepsilon' - f$ ve b) $\varepsilon'' - f$ grafikleri.....	103
Şekil 4. 14	PPy ve PPy-VB kompozitlerinin a) $\varepsilon' - f$ ve b) $\varepsilon'' - f$ grafikleri	104
Şekil 4. 15	Pln ve Pln-VB kompozitlerinin a) $\varepsilon' - f$ ve b) $\varepsilon'' - f$ grafikleri.....	104
Şekil 4. 16	PTh-VB kompozitleri için 100 Hz frekans değerinde a) ε' ve b) ε'' değerinin katkı ile değişimi.....	105
Şekil 4. 17	PPy-VB kompozitleri için 100 Hz frekans değerinde a) ε' ve b) ε'' değerinin katkı ile değişimi.....	105
Şekil 4. 18	Pln-VB kompozitleri için 100 Hz frekans değerinde a) ε' ve b) ε'' değerinin katkı ile değişimi.....	105
Şekil 4. 19	PTh ve PTh-WO ₃ kompozitlerinin a) $\varepsilon' - f$ ve b) $\varepsilon'' - f$ grafikleri.....	108
Şekil 4. 20	PPy ve PPy-WO ₃ kompozitlerinin a) $\varepsilon' - f$ ve b) $\varepsilon'' - f$ grafikleri	108
Şekil 4. 21	Pln ve Pln-WO ₃ kompozitlerinin a) $\varepsilon' - f$ ve b) $\varepsilon'' - f$ grafikleri.....	108
Şekil 4. 22	PTh-WO ₃ kompozitleri için 100 Hz frekans değerinde a) ε' ve b) ε'' değerinin katkı ile değişimi.....	109
Şekil 4. 23	PPy-WO ₃ kompozitleri için 100 Hz frekans değerinde a) ε' ve b) ε'' değerinin katkı ile değişimi.....	109
Şekil 4. 24	Pln-WO ₃ kompozitleri için 100 Hz frekans değerinde a) ε' ve b) ε'' değerinin katkı ile değişimi.....	109
Şekil 4. 25	PPy ve PPy-SMS kompozitlerinin a) $M' - f$ grafikleri b) $M'' - f$ grafikleri ve c) $\varepsilon'' - f$ grafikleri	113

Şekil 4. 26	Pln ve Pln-SMS kompozitlerinin a) $M'-f$ grafikleri b) $M''-f$ grafikleri ve c) $\varepsilon''-f$ grafikleri	113
Şekil 4. 27	PTh ve PTh-SMS kompozitlerinin a) $M'-f$ grafikleri b) $M''-f$ grafikleri ve c) $\varepsilon''-f$ grafikleri	114
Şekil 4. 28	PPy ve PPy-Boraks kompozitlerinin a) $M'-f$ grafikleri b) $M''-f$ grafikleri ve c) $\varepsilon''-f$ grafikleri.....	116
Şekil 4. 29	Pln ve Pln-Boraks kompozitlerinin a) $M'-f$ grafikleri b) $M''-f$ grafikleri ve c) $\varepsilon''-f$ grafikleri.....	116
Şekil 4. 30	PTh ve PTh-Boraks kompozitlerinin a) $M'-f$ grafikleri b) $M''-f$ grafikleri ve c) $\varepsilon''-f$ grafikleri.....	117
Şekil 4. 31	PPy ve PPy-VB kompozitlerinin a) $M'-f$ grafikleri b) $M''-f$ grafikleri ve c) $\varepsilon''-f$ grafikleri	119
Şekil 4. 32	Pln ve Pln-VB kompozitlerinin a) $M'-f$ grafikleri b) $M''-f$ grafikleri ve c) $\varepsilon''-f$ grafikleri	119
Şekil 4. 33	PTh ve PTh-VB kompozitlerinin a) $M'-f$ grafikleri b) $M''-f$ grafikleri ve c) $\varepsilon''-f$ grafikleri	120
Şekil 4. 34	PPy ve PPy-WO ₃ kompozitlerinin a) $M''-f$ ve b) $\varepsilon''-f$ grafikleri	121
Şekil 4. 35	Pln ve Pln-WO ₃ kompozitlerinin a) $M''-f$ ve b) $\varepsilon''-f$ grafikleri.....	121
Şekil 4. 36	PTh ve PTh-WO ₃ kompozitlerinin a) $M''-f$ ve b) $\varepsilon''-f$ grafikleri	122
Şekil 4. 37	PTh ve PTh-SMS kompozitlerinin $\ln \sigma_{ac} = f(\ln \omega)$ eğrileri ve s parametre değerleri.....	124
Şekil 4. 38	PPy ve PPy-SMS kompozitlerinin $\ln \sigma_{ac} = f(\ln \omega)$ eğrileri ve s parametre değerleri.....	124
Şekil 4. 39	Pln ve Pln-SMS kompozitlerinin $\ln \sigma_{ac} = f(\ln \omega)$ eğrileri ve s parametre değerleri.....	125
Şekil 4. 40	Malzemelerin iletkenlik düzeylerinin kıyaslanması	127
Şekil 4. 41	PTh ve PTh-Boraks kompozitlerinin $\ln \sigma_{ac} = f(\ln \omega)$ eğrileri ve s parametre değerleri.....	129
Şekil 4. 42	PPy ve PPy-Boraks kompozitlerinin $\ln \sigma_{ac} = f(\ln \omega)$ eğrileri ve s parametre değerleri.....	129
Şekil 4. 43	Pln ve Pln-Boraks kompozitlerinin $\ln \sigma_{ac} = f(\ln \omega)$ eğrileri ve s parametre değerleri.....	130
Şekil 4. 44	PTh ve PTh-VB kompozitlerinin $\ln \sigma_{ac} = f(\ln \omega)$ eğrileri ve s parametre değerleri.....	132
Şekil 4. 45	PPy ve PPy-VB kompozitlerinin $\ln \sigma_{ac} = f(\ln \omega)$ eğrileri ve s parametre değerleri.....	133

Şekil 4. 46	PIn ve PIn-VB kompozitlerinin $\ln \sigma_{ac} = f(\ln \omega)$ eğrileri ve s parametre değerleri	133
Şekil 4. 47	PTh ve PTh-WO ₃ kompozitlerinin $\ln \sigma_{ac} = f(\ln \omega)$ eğrileri ve s parametre değerleri	135
Şekil 4. 48	PPy ve PPy-WO ₃ kompozitlerinin $\ln \sigma_{ac} = f(\ln \omega)$ eğrileri ve s parametre değerleri	136
Şekil 4. 49	PIn ve PIn-WO ₃ kompozitlerinin $\ln \sigma_{ac} = f(\ln \omega)$ eğrileri ve s parametre değerleri	136
Şekil 4. 50	PIn ve PIn-%25SMS, PIn-%25VB, PIn-%25Boraks kompozitleri için α parametreleri	144
Şekil 5. 1	SMS kompozitlerinin DC iletkenlik değerlerinin katkı yüzdesi ile değişimi	149
Şekil 5. 2	Boraks kompozitlerinin DC iletkenlik değerlerinin katkı yüzdesi ile değişimi	150
Şekil 5. 3	VB kompozitlerinin DC iletkenlik değerlerinin katkı yüzdesi ile değişimi ..	151
Şekil 5. 4	WO ₃ kompozitlerinin DC iletkenlik değerlerinin katkı yüzdesi ile değişimi	152

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2. 1	Bazı sentetik polimerlerin ticari üretiminin başladığı tarihler 12
Çizelge 2. 2	Bazı ürünler ve yapımında kullanılabilecek polimerler 12
Çizelge 2. 3	Direnç, kondansatör ve indüktörün empedans gösterimleri ve akım-gerilim bağıntıları 30
Çizelge 2. 4	Empedans spektroskopisinin dört temel fonksiyonu arasındaki ilişki 32
Çizelge 3. 1	Kimyasal Maddeler ve Özellikleri.....54
Çizelge 3. 2	Katkı Maddeleri ve Özellikleri 56
Çizelge 3. 3	Mikro boyutlu takviye edici madde içeren polimer kompozitler..... 60
Çizelge 3. 4	İletken Polimer-Tungsten Oksit Kompozitleri 60
Çizelge 3. 5	Volkanik bazaltın kimyasal bileşimi..... 60
Çizelge 3. 6	Boraks'ın parçacık boyut dağılım yüzdeleri..... 62
Çizelge 3. 7	VB'nin parçacık boyut dağılım yüzdeleri 63
Çizelge 3. 8	PTh ve SMS'nin FTIR absorpsiyon bandları 69
Çizelge 3. 9	Boraks'ın FTIR absorpsiyon bandları 71
Çizelge 3. 10	VB'nin FTIR absorpsiyon bandları 72
Çizelge 3. 11	WO ₃ 'ün FTIR absorpsiyon bandları 73
Çizelge 3. 12	PPy'nin FTIR absorpsiyon bandları..... 74
Çizelge 3. 13	Pln'nin FTIR absorpsiyon bandları 78
Çizelge 4. 1	PPy ve PPy-SMS, Pln ve Pln-SMS, PTh ve PTh-SMS kompozitlerinin oda sıcaklığında DC iletkenlik düzeyleri 126
Çizelge 4. 2	PPy ve PPy-Boraks, Pln ve Pln-Boraks, PTh ve PTh-Boraks kompozitlerinin oda sıcaklığında DC iletkenlik düzeyleri 131
Çizelge 4. 3	PPy ve PPy-VB, Pln ve Pln-VB ve PTh ve PTh-VB kompozitlerinin oda sıcaklığında DC iletkenlik düzeyleri 134
Çizelge 4. 4	PPy ve PPy-WO ₃ , Pln ve Pln-WO ₃ , PTh ve PTh-WO ₃ kompozitlerinin oda sıcaklığında DC iletkenlik düzeyleri 137
Çizelge 4. 5	PPy ve PPy-Boraks kompozitleri için bazı dielektrik parametreler 140
Çizelge 4. 6	PPy ve PPy-VB, PTh ve PTh-VB kompozitleri için bazı dielektrik parametreler 141
Çizelge 4. 7	PPy ve PPy-SMS kompozitleri için dielektrik parametreler..... 143

**POLİTİYOFEN, POLİPİROL VE POLİİNDOL ESASLI KOMPOZİTLERİN SENTEZİ,
YAPISAL ve ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ**

Seda ERDÖNMEZ

Fizik Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Zeynep GÜVEN ÖZDEMİR

Günlük hayatımızın her alanında polimerlerden üretilmiş malzemelerle karşılaşmaktayız. Paketleme ürünleri, elektriksel izolasyon malzemeleri, araba tekerlekleri, yapıştırıcılar, su şişeleri gibi birçok ürün, polimerik malzemelerden üretilmektedir. Polimerler keşiflerinden itibaren uzunca bir süre yalıtkan olarak bilindiğinden, kullanım alanları da hep yalıtkanlığın arandığı uygulamalarla sınırlı kalmıştır. 1977 yılında ise, iletken polimerlerin keşfi ile polimerlerin gelecekte pek çok uygulamada metallerin yerini alabileceği düşünülmeye başlanmıştır. Bu motivasyonla araştırmacılar metallere kıyasla daha ucuz, hafif, fiziksel ve kimyasal açıdan daha kararlı ve kolay işlenebilme avantajlarına sahip iletken polimerler üretme üzerine odaklanmışlardır.

Özellikle 1980'li yılların sonlarından itibaren, iletken polimerler üstün elektriksel ve optik özellikleri ve düşük maliyetleri nedeniyle ışık yayan diyotlar (LED), transistörler, entegre devreler vb. yarıiletken devre elemanlarında geniş bir kullanım alanına sahip olmuştur. Ayrıca iletken polimerlerin şarj edilebilir piller, akıllı camlar, güneş pilleri, sensörler gibi birçok uygulama alanı bulunmaktadır.

Araştırmacılar, böylesi geniş bir uygulama alanına sahip iletken polimer malzemelerin özelliklerini geliştirmek adına, son yıllarda yoğun çalışmalar yapmaktadırlar. Özellikle iletken polimerlerin yapısal, fiziksel, elektriksel ve optik özelliklerinin geliştirilmesi adına, farklı katkı maddelerinin polimer yapısına eklenmesiyle elde edilen polimer kompozit araştırmaları son yirmi yılda büyük hız kazanmıştır. Bu bağlamda, bu tez çalışmasında temel olarak üç farklı iletken polimer (Politiyofen (PTh), Polipirol (PPy) ve Poliindol (PIn))

ve farklı katkı maddeleri (Sodyum Meta Silikat, Boraks, Volkanik Kayaç ve Nano Boyutlu Tungsten oksit) ile polimer kompozitler hazırlanarak; polimerlerin elektriksel parametrelerindeki değişimler detaylı olarak incelenmiştir.

Tez çalışması iki aşamadan oluşmaktadır; ilk aşamada ticari olarak elde edilen mikro boyutlardaki katkı maddeleri (Sodyum meta silikat, Boraks ve Van'daki bir volkanik bölgeden toplanmış Volkanik kayaç) kimyasal polimerizasyon yöntemi ile sentezlenmiş yukarıda belirtilen iletken polimerlere mekanik olarak karıştırılarak kompozit yapılar elde edilmiştir. İkinci aşamada ise, katkı maddesi hidrotermal sentez yöntemiyle nano boyutta sentezlenerek polimerlere yine mekanik olarak karıştırılmıştır. Elde edilen kompozitlerin yapısal özellikleri Taramalı Elektron Mikroskopisi ve Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi ile belirlenmiştir. Ayrıca, ilk iki aşamada üretilen toz halindeki kompozitler, hidrolik pres cihazıyla tablet formuna getirilerek elektriksel özellikleri frekansa bağlı olarak empedans analizörü ile tespit edilmiştir.

Sonuç olarak, üretilen kompozitlerin dielektrik parametrelerinde önemli değişimler gözlenmiştir. PTh-katkı kompozitlerinin dielektrik sabiti değeri saf PTh'ye göre 1.2 ila 4.6 kat, Pln-katkı kompozitlerinin dielektrik sabiti değeri saf Pln'ye göre 1.3 ila 3.5 kat, PPy- katkı kompozitlerinin dielektrik sabiti değeri saf PPy'ye göre 1.1 ila 50000 kat arasında artmıştır. Ayrıca PTh-mikro katkı kompozitleri içinde yüksek dielektrik sabiti gösteren örneklerin düşük dielektrik kaybına sahip oldukları belirlenmiştir. Yüksek dielektrik sabiti ve düşük dielektrik kaybına sahip malzemeler kondansatör uygulamaları için aranan malzemelerdir. Bu bakımdan, yüksek dielektrik sabitine sahip ilgili kompozitlerin kondansatör uygulamaları için uygun birer materyal olduğu söylenebilir. Bunun yanı sıra, Pln ve PPy-katkı kompozitlerinde yüksek dielektrik sabiti gösteren örneklerin yüksek dielektrik kayıp değerine sahip olduğu gözlenmiştir. Bu özelliklerinden dolayı bu kompozitler ise dekuplaj kondansatör uygulamalarında kullanılabilir. Ayrıca, hazırlanan kompozit malzemelerin iletkenliklerinde de önemli değişimler belirlenmiştir. İletkenlikteki en önemli etki PPy-%50VB kompozitinde gözlenmiştir. Bu kompozitin iletkenliği saf PPy'nin iletkenliğine göre yaklaşık 1510 kat artmıştır. Bunun dışında, diğer kompozitlerin iletkenliklerinde de 1 ila 640 kat arasında artış gözlenmiştir. Bu açıdan, ilgili kompozitlerin, yüksek iletkenliğin arandığı polimer uygulamalarında kullanılabileceği düşünülmektedir.

Anahtar Kelimeler: İletken polimerler, empedans spektroskopisi, polimer kompozitler, nanokompozit malzemeler

ABSTRACT

SYNTHESIS OF POLYTHIOPHENE, POLYPYRROLE AND POLYINDOLE BASED COMPOSITES, DETERMINATION OF THEIR STRUCTURAL and ELECTRICAL PROPERTIES

Seda ERDÖNMEZ

Department of Physics

Ph.D. Thesis

Adviser: Assoc. Prof. Dr. Zeynep GÜVEN ÖZDEMİR

In almost every area of our daily lives, we encounter materials made of polymers. Many products, such as packaging products, electrical insulating materials, car wheels, adhesives, water bottles, are produced from polymeric materials. Since polymers have been known as insulators for a long time since their discoveries, their use has always been limited to insulating applications. In 1977, with the discovery of conductive polymers, it was thought that polymers could replace metals in many applications in the future. With this motivation, researchers have focused on producing conductive polymers that have the advantages of being cheaper, lighter, physically and chemically stable and easier to process than metals.

In particular, since the late 1980s, conductive polymers have been widely used in light emitting diodes (LEDs), transistors, integrated circuits, semiconductor circuit components due to their superior electrical and optical properties and low cost. Additionally, conductive polymers have many applications such as rechargeable batteries, smart glasses, solar cells, sensors and etc.

Researchers have been working hard in recent years to develop the properties of conductive polymer materials with such a wide range of applications. In particular, polymer composite research has been accelerated over the last two decades by adding

different additives to the polymer structure to improve the structural, physical, electrical and optical properties of conductive polymers. In this context, by using three different conductive polymers (polythiophene (PTh), polypyrrole (PPy) and polyindole (PIn)) and different additives (Sodium meta silicate, Borax, Volcanic rock, nano tungsten oxide) polymer composites were prepared and the changes in the electrical parameters of polymers were examined in detail. Chemical polymerization method was also used in the synthesis of conductive polymers.

The thesis consists of two stages; In the first stage, commercially available micro-sized additives (Sodium meta silicate, Borax and Volcanic rock collected from the volcanic regions of Van) were mechanically mixed to the above-mentioned conductive polymers which sensitized by chemical polymerization method and the composite structures were obtained. In the second stage, the additive was synthesized in nano-size by hydrothermal method and mechanically mixed into polymers. The structural properties of the composites were investigated by Scanning Electron Microscopy and Fourier Transform Infrared Spectroscopy, electrical properties were determined by frequency-dependent impedance measurements.

As a result, significant changes in the dielectric parameters of the produced composites were observed. The dielectric constant value of PTh-additive composites increased (1.2-4.6) times in comparison with PTh. The dielectric constant value of PIn-additive composites rose (1.3-3.5) times by comparison PIn and the dielectric constant value of the PPy-additive composites increased (1.1-50000) times in comparison with PPy. In addition, it was determined that the samples showing high dielectric constants in PTh-micro additive composites had low dielectric loss. Materials with high dielectric constant and low dielectric loss are the materials required for capacitor applications. In this regard, it can be said that these composites with high dielectric constant are suitable for capacitor applications. In addition, high dielectric loss values of PIn and PPy-additive composites with high dielectric constant were observed. Due to these properties, these composites are suitable for decoupling capacitor. In addition, significant changes in the conductivity of the composite materials were determined. The most important effect in conductivity was observed in PPy-50% VB composite. The conductivity of this composite was increased by 1510 times compared to the conductivity of pure PPy. Moreover, the conductivity of the other composites increased between 1 and 640 times. In this respect, it is thought that the related composites may find application area in polymer applications where high conductivity is sought.

Keywords: Conducting polymers, impedance spectroscopy, polymer composites, nanocomposite materials

1.1 Literatür Özeti

İletken polimerler üzerine araştırmalar, 1960'lı yıllarda H. A. Pohl, J. E. Katon ve arkadaşlarının ilk yarıiletken polimerleri sentezlemesi ve karakterize etmesi ile başlamıştır [1], [2], [3], [4]. Aynı yıllarda Natta yeni geliştirdiği Zeigler- Natta katalizörünü kullanarak, asetilen gazını polimerleştirmiş ve 7×10^{-11} S/cm iletkenliğe sahip siyah toz halinde poliasetilen elde etmiştir. İlgi çekici elektriksel karakteristiğe ve yüksek iletkenliğe sahip polisülfür nitrit (SN)_x' in keşfi ise, iletken polimer araştırmalarında önemli bir sıçrama noktası olmuştur. 1977 yılında A.J. Heeger, H. Shirakawa ve A. G. MacDiarmid poliasetilen filmi klor, brom, iyot ya da AsF₅ gibi elektro aktif maddelerle katkılandığında iletkenliğin 10^{11} kat arttığını gözlemlemişlerdir [5]. Böylelikle, bilim ve teknoloji dünyası, iletken polimer ya da başka bir deyişle konjuge polimerlerle tanışmıştır. Konjuge polimerlerin keşfinden 23 yıl sonra Heeger, Shirakawa ve MacDiarmid 2000 yılı Nobel Kimya Ödülü'ne layık görülmüşlerdir [6]. Bu keşiften sonra konjuge polimerler üzerine çalışmalar hızla artmış ve bilim insanları katkılı ve katkısız polimerlerin kimyasal ve fiziksel özelliklerini anlamak üzerine yoğunlaşmışlardır [7].

İletken polimerler arasında Politiyofen (PTh), Polipirol (PPy) ve Poliindol (PIn) kimyasal kararlılıkları, yüksek iletkenlik düzeyleri, ucuz maliyetleri, sentezlerinin kolay olması ve teknolojik açıdan birçok kullanım alanına sahip olmaları nedeniyle birçok araştırmacı tarafından çalışılmaktadır.

İletken polimerlerin kullanım alanı bulduğu uygulamalardan biri gaz sensörleridir. İyi bir gaz sensörü; iyi algılama tepkisine, kısa cevap süresine ve düşük sıcaklık uygulamaları

için kararlı bir yapıya sahip olmalıdır. PTh, PPy ve PANi (Polianilin) gibi birçok iletken polimer, bu özelliklere sahiptir [8]. Fakat yüksek iletkenliği nedeniyle PTh sensör uygulamaları için daha çok tercih edilmektedir [9]. Örneğin Kong F. ve ark., kimyasal polimerizasyon yöntemiyle hazırladıkları PTh-SnO₂ kompozitlerin farklı sıcaklıklarda metanol, etanol, aseton ve azot gazlarına karşı sensör tepkilerini incelemişlerdir. Kütlece farklı PTh yüzdelere sahip kompozitlerin, saf SnO₂'e göre daha iyi gaz seçiciliğine sahip olduğunu ve düşük sıcaklıklarda daha iyi çalıştığını gözlemlemişlerdir. PTh(5)-SnO₂ kompozitinin ise, oda sıcaklığında ilgili gazlar için en yüksek seçiciliğe sahip kompozit olduğunu tespit etmişlerdir [10], [11]. Uygun A. ve ark. ise, kimyasal polimerizasyon yöntemiyle üç farklı sürfaktanın varlığında (anyonik, katyonik ve iyonik olmayan sürfaktan) PTh-SiO₂ kompozitlerini sentezlemişlerdir. Söz konusu kompozitlerin glikoz biyosensör özellikleri incelendiğinde; en düşük tepki süresine sahip kompozitin, iyonik olmayan sürfaktan varlığında sentezlenmiş PTh-SiO₂ kompoziti olduğunu gözlemlemişlerdir. Sürfaktan içermeyen PTh-SiO₂ kompozitinin tepki süresi yaklaşık 70 s iken; sürfaktan varlığında bu süre 30 s ile 50 s arasına düşmüştür. Dolayısıyla PTh esaslı söz konusu kompozitin glikoz biyosensörü olarak kullanımda önemli bir aday malzeme olduğunu belirtmişlerdir. PTh türevlerinin kullanıldığı uygulamalardan biri de organik güneş hücreleridir. Heeger A. ve ark., 1979 yılında transparan anot olarak poli (3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT) film ve aktif tabaka olarak poli (3-heksiltiyofen)(P3HT)- [6,6]-fenil C61 butirik asit metil ester (PCBM) karışımı kullanarak hazırladıkları güneş hücresiyle, %2.6'lık güç dönüşüm etkisi elde etmişlerdir [12]. İletken polimerlerin güneş hücrelerinde kullanılmasının en önemli avantajı serigrafi (screen printing), merdaneli kaplama (roll to roll) ve mürekkep püskürtme (inkjet printing) gibi yöntemlerle kolayca kaplanabilmeleridir.

Lityum esaslı piller iletken polimerlerin kullanıldığı bir diğer uygulama alanıdır. Lityum esaslı pillerde kullanılan anot (pildeki negatif elektrot) ve katot (pildeki pozitif elektrot) malzemeleri yüksek yük depolama kapasitesine sahip olmalıdır. Anot malzemesi olarak 3860 mAhg⁻¹'lik yük kapasitesine sahip Lityum, sıklıkla tercih edilmektedir [10]. PTh, PPy, PIn v.b. iletken polimerler de lityum pillerde kullanılmaktadırlar. Örneğin, Cai Zhijiang ve ark. poliindol esaslı lityum pil üretmişlerdir. Bu aygıtta, kimyasal sentez yöntemiyle sentezlenen poliindol katot malzemesi olarak, lityum anot malzemesi olarak ve LiBF₄ ise

elektrolit olarak kullanılmıştır. Pil $10\text{-}10^3 \text{ A/m}^2$ deşarj akımı değerinde yaklaşık 80-70 mAh/g yük kapasite değerine ulaşmıştır. Bu sonuca göre, üretilen aygıtın hızlı bir şarj deşarj özelliği gösterdiği söylenebilmektedir [13]. Qing Liu ve ark. ürettikleri gözenekli $\text{CoP}_3\text{-PPy}$ mikroküpleri lityum pil sisteminde anot malzemesi olarak kullanmışlardır. 100 A/m^2 'lik deşarj akımında 1310 mAh g^{-1} 'lik bir yük kapasite değerine ulaşmışlardır. Bu değer lityum esaslı pilden üretmiş oldukları 1615 mAh g^{-1} 'lik değere yakındır [14].

Bunların dışında Leila Zoleikani ve ark. FeCl_3 , KIO_3 ve AlO_3 ile katkılандırdıkları üç farklı iletken polimerden (PTh, PPy ve PAni) hazırladıkları kompozitler ile endüstriyel atıklardaki zararlı Cd(II) 'un kaldırılmasını sağlamışlardır. Kompozitlerin kadmiyum adsorpsiyon mekanizması Langmuir adsorpsiyon modeli¹ ile belirlenmiş ve Cd kaldırma performansı PPy kompozitleri için %40.2, PAni kompozitleri için %59 ve PTh kompozitleri için %99.94 olarak belirlenmiştir [16].

Lityum pilleri, güneş hücreleri, gaz sensörleri, süperkapasitörler v.b. birçok uygulama alanına sahip iletken polimerlerin dielektrik, mekanik, manyetik ve termal özelliklerinin belirlenmesi, hangi uygulamalarda kullanım alanı bulabileceklerinin bilinmesi bakımından önemlidir. Örneğin, G. Chandrababha ve ark. kimyasal polimerizasyon yöntemiyle sentezledikleri politiyofene kobalt nanoparçacıkları mekanik karıştırma yöntemiyle katkılایarak; PTh-Co nanokompozitleri hazırlamışlar; ilgili kompozitlerin manyetik ve elektriksel özelliklerini incelemişlerdir. Numunelerin 10°K ve 300°K 'deki histeresis eğrilerine göre, kompozitlerin ferromanyetik özellik gösterdiği ve dönüşümlü voltametri (cyclic voltametry) sonuçlarına göre, PTh-%30Co kompozitinin en yüksek yük depolama kabiliyetine sahip olduğu gözlenmiştir. İlgili kompozitlerin süperkapasitörlerde uygulama alanı bulacağı düşünülmüştür [17]. Jyoti Kattimani ve ark. da farklı konsantrasyonlarda V_2O_5 içeren PTh kompozitleri, mekanik karıştırma yöntemiyle üretmiş ve elektriksel özelliklerini incelemişlerdir. Ölçüm sonuçlarına göre, en yüksek iletkenliğin en yüksek V_2O_5 katkısında olduğu ve artan katkı oranıyla beraber

¹ Sabit bir sıcaklık ortamında adsorban tarafından adsorplanan maddenin miktarı ve denge basıncı (veya konsantrasyonu) arasındaki bağıntı adsorpsiyon izotermi olarak isimlendirilir. Adsorpsiyon izotermi adsorplanan maddenin konsantrasyonu ile değişim gösteren fonksiyonlardır ve en çok kullanılan izotermiler Freundlich ve Langmuir denklemleridir [15].

iletkenliğin de arttığı gözlemlenmiştir [18]. Sutar R. A. ve ark., PPy-Kobalt Alüminyum Oksit (KAO) nanokompozitleri kimyasal polimerizasyon yöntemiyle sentezlemiş, yapısal ve elektriksel özelliklerini incelemişlerdir. İlgili çalışmada ağırlıkça % 10, %20, %30, %40 ve %50 KAO içeren PPy-KAO kompozitlerin, dielektrik ve AC iletkenlik parametreleri oda sıcaklığından başlamak üzere yüksek sıcaklıklara kadar tespit edilmiştir. Dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp faktörü, düşük katkılardan itibaren %30 KAO katkısına kadar artmış ve daha yüksek katkılarda azalmıştır. %30 KAO içeren nanokompozitin dielektrik sabiti oda sıcaklığından 90°C sıcaklığa kadar artmış, dielektrik kaybı ise sıcaklıkla orantılı olarak azalmıştır. Yüksek sıcaklıklarda ise, dielektrik kayıpta ve dielektrik sabitinde bir azalma tespit edilmiştir. %20 KAO içeren PPy kompozit en yüksek iletkenliğe sahipken, iletkenlik değerleri yüksekten düşüğe doğru % 20, %30, %50, %40, %10 ve %0 KAO içeren PPy kompozitler şeklinde sıralanmıştır [19]. Ayrıca S. Murugavel ve ark. PTh-SnO₂ nanokompozitlerini [20], G. Chandraprabha ve ark. PTh-Ni kompozitlerini [21], Nirmalya Ballav ve ark. PTh-Al₂O₃ nanokompozitlerini [22], Fariba T.ve ark PPy-ZnO kompozitlerini [23], T. Bashir ve ark. PPy-Fe₂O₃ nanokompozitlerini [24], Khalil A. ve ark. TiO₂-PPy kompozitlerini [25], Jayakrishnan P. ve ark. PIn-Magnetit kompozitlerini [26], D. J. Bhagat ve ark Cu katkılı PIn kompozitlerini [27] ve P. Maji ve ark PIn-Y₂O₃ kompozitlerini [28] sentezleyerek, dielektrik özelliklerini incelemişlerdir.

1.2 Tezin Amacı

Bu tez çalışmasında, kimyasal polimerizasyon yöntemi ile sentezlenmiş üç farklı iletken polimer (PTh, PPy, PIn) mikro ve nano ölçekte katkı maddeleri ile katkılanarak, ağırlıkça farklı yüzdelerde iletken polimer ve katkı maddesi içeren hacimsel (bulk) formda kompozitler hazırlanmıştır. Hazırlanan polimerik kompozit yapıların, yapısal özellikleri FTIR ve SEM analiziyle, elektriksel özellikleri ise empedans analizörü ile belirlenmiştir. Bu yöntemle, ilgili kompozitlerin elektriksel özelliklerinin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Özellikle kompozit yapıların dielektrik parametrelerinin iyileşmesiyle yük depolama özellikleri geliştirilerek, kapasitör uygulamalarında kullanım alanı bulabileceği düşünülmektedir.

1.3 Hipotez

Bir metalin sahip olduğu elektrik, manyetik ve optik özelliklere sahip iletken polimerlerin üretimi, ileri teknolojiye geniş uygulamaları nedeniyle, dünya çapında sayısız araştırma grubunun ilgisini çekmiştir. Bilindiğı üzere, bir iletken polimerin çeşitli mikro ve nano katkı maddeleriyle katkılanmasıyla hazırlanan kompozit malzemelerin elektrik, optik ve mekanik özellikleri, ilgili iletken polimerlerden büyük oranda farklılık gösterebilmektedir. Bu amaçla, kullanılması planlanan endüstriyel uygulamanın gerektirdiğı özelliklere sahip iletken polimer kompozit yapıların üretimi büyük önem arz etmektedir.

Bu tez çalışmasında PTh, PPy ve PIn iletken polimerleri kullanılarak çeşitli polimer kompozitler hazırlanacaktır. Tezin ilk bölümünde temel hipotez, PTh, PPy ve PIn iletken polimerlerine ticari ve doğal kaynaklardan elde edilen farklı kimyasal içeriklere sahip ucuz ve mikro boyuttaki katkıların eklenmesiyle, ilgili iletken polimerlerin dielektrik özelliklerinin iyileştirilebileceğı ve iletkenliklerinin değiştirilebileceğidir. İkinci bölümde ise aynı polimerlere ilk aşamada kullanılan katkıları dışında, nano boyutta farklı maddelerle katkı yapılarak, ilgili polimerlerin dielektrik ve iletkenlik özelliklerinin gelişmesi beklenmektedir.

Bu doktora tez çalışması; hem sentezlenecek polimer kompozitlerin çoğunun bilimsel literatürde ilk kez üretilecek olması, hem de bu yeni malzemelerin elektriksel özelliklerinin ilk defa incelenecek olması bakımlarından orijinaldir. Bununla birlikte, modifiye elektriksel özelliklere sahip ilgili polimerlerin süperkondansatör gibi çeşitli uygulama alanlarında da kullanım olanağının olacağı beklenmektedir.

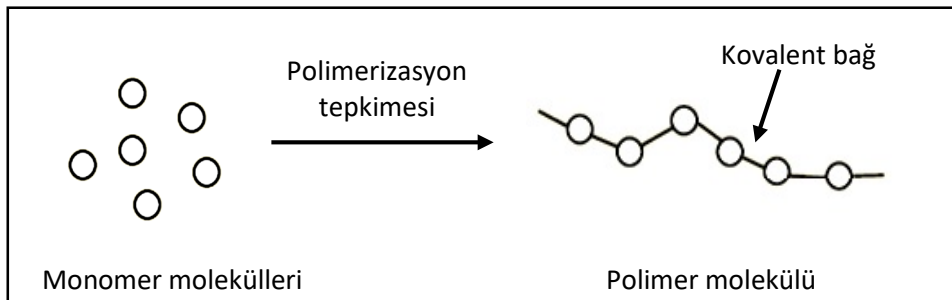
BÖLÜM 2

GENEL BİLGİLER

Bölüm 2 genel olarak dört temel alt başlıktan oluşmaktadır. İlk alt başlık altında polimerler hakkında temel bilgiler verilmekte, polimer kompozitlerin kısa tarihçesi, gruplandırılmaları ile birlikte yaygın kullanım alanları özetlenmektedir. 2. Bölümün ikinci alt başlığı, iletken polimerlere ve iletken polimerlerin iletkenlik mekanizmalarının açıklanmasına ayrılmıştır. Üçüncü alt başlıkta ise, tez çalışmaları kapsamında üretilen kompozitlerin elektriksel özelliklerinin belirlenmesinde başvurulmuş dielektrik spektroskopisinin temel unsurları verilmiştir.

2.1 Polimerler

Bilindiği üzere, polimerler çok sayıda monomer molekülünün birbirlerine kovalent bağlarla bağlanması ile oluşan büyük moleküllerdir. Monomerler ise, bir araya gelerek büyük moleküller oluşturabilme kabiliyetine sahip küçük mol kütleli maddelerdir. Monomer molekülü Şekil 2.1’de basit olarak gösterilen polimerizasyon tepkimeleri ile birbirlerine bağlanırlar. Böylece yüzlerce, binlerce ve hatta on binlerce monomerin birleşmesinden meydana gelen bir polimer molekülü oluşur.



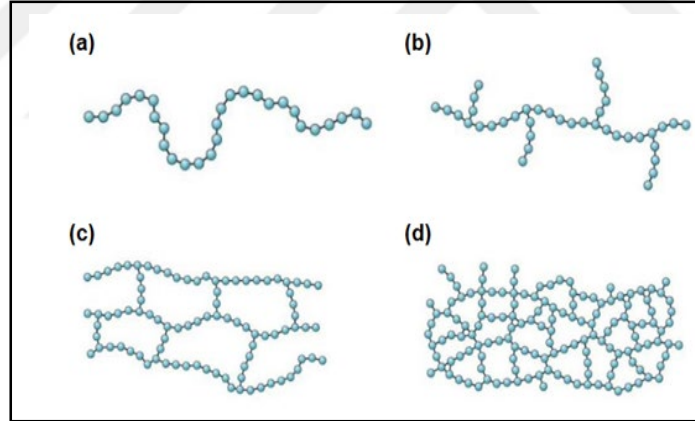
Şekil 2. 1 Monomer molekülünün polimerizasyon tepkimeleriyle birbirine bağlanarak polimer molekülünü oluşturması [29]

Çok sayıda monomerden oluşan polimer molekülü bir zincir yapısına, monomer molekülleri ise bu zinciri oluşturan temel halkalara benzetilebilir. Bu nedenle “polimer molekülü” yerine “polimer zinciri” terimi sıklıkla kullanılmaktadır. Ayrıca, polimer molekülleri büyüklüklerinden dolayı makro moleküller olarak da adlandırılmaktadır [29].

Polimer zincirleri fiziksel şekillerine göre;

- Doğrusal polimerler
- Dallanmış polimerler
- Çapraz bağlı polimerler

olarak temelde üç gruba ayrılırlar. Doğrusal ve dallanmış polimerler termoplastik polimer grubunu oluştururken; çapraz bağlı polimerler çapraz bağ oranının az veya çok olmasına bağlı olarak sırasıyla elastomerler ve ağ yapılı termosetler olarak iki ana gruba daha ayrılırlar. Şekil 2.2’de polimer zincirlerinin fiziksel şekillerine göre temsili gösterimleri verilmiştir.



Şekil 2. 2 Polimer zincirlerinde görülebilecek zincir biçimleri (a) Doğrusal polimer zinciri, (b) Dallanmış polimer zinciri, (c) Az oranda çapraz bağlı polimer zinciri ve (d) Yoğun çapraz bağlı (Ağ yapılı) polimer zinciri [30].

Bilindiği üzere, doğrusal polimerler ana zinciri üzerindeki atomlara yalnızca yan grupların bağlı olduğu polimerlerdir. Doğrusal yapıdaki polimerlerin ana zincirleri kovalent bağlarla başka zincirlere bağlı durumda değildir (Şekil 2.2(a)). Doğrusal polimerler uygun çözücülerde çözünebilirler ve eritilerek defalarca yeniden şekillendirilebilirler. Doğrusal polimerlere örnek olarak, tetrafluoroetilen olarak bilinen teflon ve yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) verilebilir. Diğer taraftan, Şekil 2.2(b)’den de görüleceği üzere,

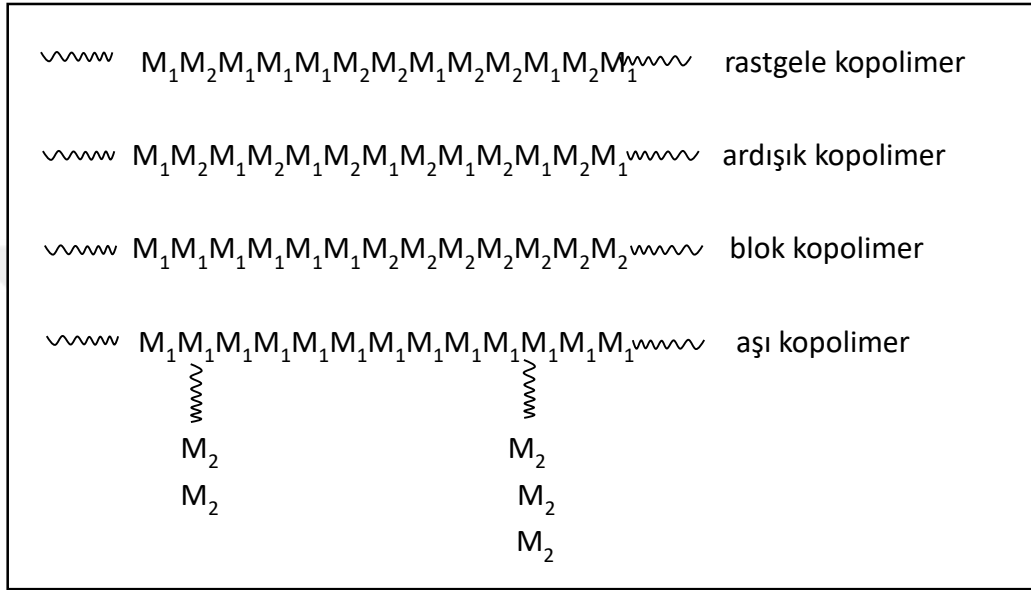
dallanmış polimerlerde ana zincirleri üzerinde kendi kimyasal yapılarıyla özdeş, kovalent bağ yapılarıyla bağlı ve dal görünümünde başka zincirler bulunmaktadır. Dallanmış polimerler, polimerizasyon sırasında dallanmaya sebep olan yan tepkimeler veya ikincil tepkimeler sonucu oluşurlar. Yan dalların uzunlukları birbirinden farklı olabilir ve yan dallarının üzerinde başka dallar da bulunabilir. Dallanmış polimerler genellikle doğrusal polimerlerin özelliklerine benzer özellikler gösterirler. Dallanmış polimerlere örnek olarak düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) verilebilir.

Doğrusal ve dallanmış polimerler zincirleri arasında kovalent bağ etkileşimleri bulunmaz. Polimer zincirleri küçük moleküllerde de görülen London kuvvetleri (0-1.5 kcal/mol), polar etkileşimler (1.5-3 kcal/mol) ve hidrojen bağları (3-7 kcal/mol) gibi ikincil etkileşimler ile bir arada dururlar [29].

Çapraz bağlı polimerlerde ise, ana zincirler birbirlerine kovalent bağlarla bağlı değişik uzunluktaki zincir parçalarıyla bağlıdır. Çapraz bağın yoğun olması durumunda ağ-yapılı polimer yapısı oluşur (Şekil 2.2(c)). Ağ yapılı polimerlerin tüm zincirleri kovalent bağ yapılarıyla birbirine bağlı olduğu için, sistem tek bir molekül gibi düşünülebilir ve polimerden bir zincirin çekilmesi tüm polimerin hareketi anlamına gelir. Çapraz bağlı polimerler çözücülerde çözünmezler ancak, uygun çözücülerde belirli oranda şişebilirler. Çapraz polimerin çözücüde şişme oranı, temel olarak çapraz bağ yoğunluğuyla ilişkilidir. Çapraz bağ yoğunluğu artış miktarıyla polimerin çözücüdeki şişme derecesi azalır ve yoğun çapraz bağlanmada polimer yapısı çözücülerden hiç etkilenmez. Düşük yoğunluklu çapraz bağ içeren polimerlerde ise çapraz bağ, kauçuğumsu davranış için önemlidir.

Polimerler yapısal özelliklerine göre ise, homopolimer ve kopolimer olarak sınıflandırılırlar. Homopolimerler tek tür monomerin tekrarlanmasıyla meydana gelen polimerlerdir. İki veya daha fazla monomerin tekrarlanmasıyla oluşan polimerlere ise kopolimer adı verilir. İki farklı monomerden (M_1 ve M_2 gibi) sentezlenen kopolimerler ise, monomerlerin zincir içindeki diziliş biçimine göre; rastgele, ardışık, blok ve aşırı kopolimer olarak gruplandırılırlar. İlgili kopolimerlerde monomerlerin dizilişinin temsili gösterimi Şekil 2.3'teki gibidir.

Şekil 2.3'te verildiği gibi, rastgele kopolimerler monomer birimlerinin zincir yapısı boyunca gelişigüzel dizilmesi ile oluşurken, ardışık kopolimerler monomerlerin zincir boyunca ardışık olarak sıralanmasıyla oluşur. Blok kopolimerlerde ise, farklı birimler blok olarak zincir içinde yer alırlar. Aşı kopolimerlerde diğer üç dizilimden farklı olarak; monomerlerden biri ana polimer üzerinde iken, diğeri yan zincir olarak kopolimer yapısında bulunur.



Şekil 2. 3 Kopolimer türleri [29]

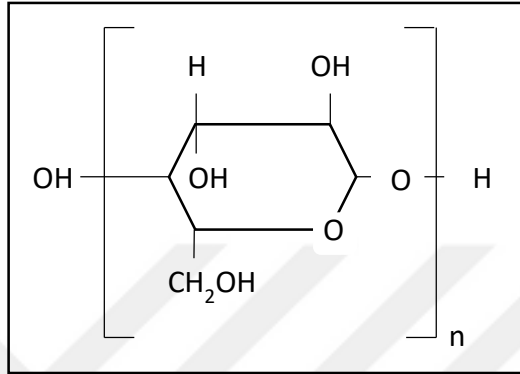
2.1.1 Polimerlerin Kullanım Alanları

Doğada kendiliğinden meydana gelen selüloz, kauçuk ve protein gibi bazı polimerler mevcuttur. Önemli doğal polimerlerden biri olan ve kauçuk ağacından elde edilen kauçuk (hevea brasiliensis) (poliizoprenin cis-1.4 izomeri¹) eski çağlardan beri elastik ve su geçirmeyen malzemelerin yapımında kullanılmıştır.

Proteinler (enzimler, yün, kaş, saç), karbonhidratlar (polisakkaritler, selüloz, nişasta), nükleik asitler (DNA ve RNA) ise canlılarda bulunan biyo-polimerlere tipik örneklerdir. Bazı temel uygulamalarla doğal polimerlerin kimyasal yapıları değiştirilip, istenilen özelliklere sahip polimerler hazırlanabilir. Bu duruma örnek olarak selüloz gösterilebilir.

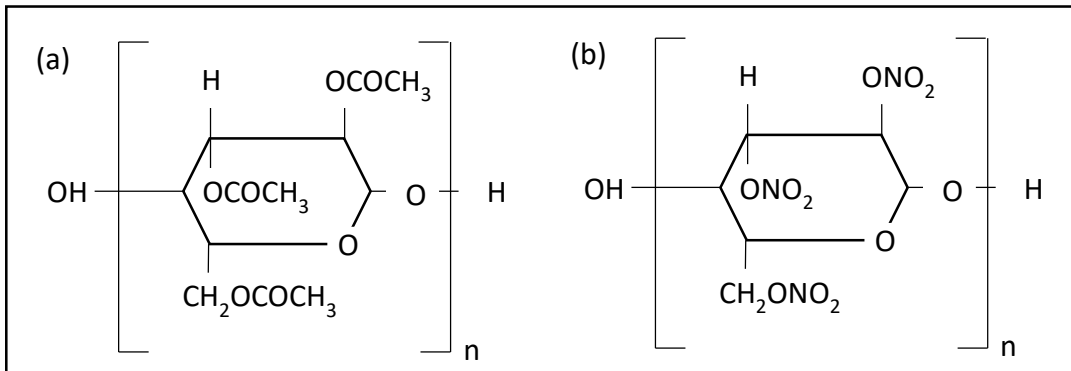
¹ İzomer aynı tür ve sayıda atoma sahip ancak atomların düzenlenmesi, temel fiziksel ve kimyasal özellikleri farklı iki veya daha fazla kimyasal bileşikten her biri için kullanılan bir terimdir. Cis – trans izomeri alken ve halkalı bileşiklerde görülmektedir. Cis – trans izomerliğinde çift bağa bağlı karbon atomlarına bağlı gruplar farklı tarafta ise trans, aynı tarafta ise cis izomerisi göstermektedir.

Ağaç ve bitkilerin temel yapısını oluşturan selüloz, en çok bulunan (pamuktaki selüloz oranı %94 düzeyindedir) doğal polimerlerden biridir. Şekil 2.4'te kimyasal yapısı verilen selüloz, ana zincirlerinde bulunan hidroksil grupları sebebiyle suda çözünmesi beklenen bir polimer olmasına karşın, selüloz zincirleri arasındaki çok yoğun hidrojen bağ yapıları su ve diğer çözücü moleküllerin polimerin iç yapısına girmesine müsaade etmez ve çözünmeyi engeller.



Şekil 2. 4 Selülozun kimyasal yapısı [29]

Selülozda bulunan hidroksil grupları başka gruplara çevrilerek (ya hidrojen bağlarının bütünüyle kaldırılması veya azaltılması suretiyle, suda çözünebilir selüloz türevleri elde edilebilmektedir. Hidroksil gruplarının değişik oranlarda başka gruplara çevrilmesiyle elde edilen iki önemli selüloz türevi olan selüloz triasetat ve selüloz trinitratın kimyasal yapıları ise Şekil 2.5'te verildiği gibidir.



Şekil 2. 5 (a) Selüloz triasetat ve (b) selüloz trinitratın kimyasal yapıları

Selüloz triasetat asetonda çözünürken, hidroksil gruplarının yaklaşık 2/3'ünün nitrolanması ile elde edilen selüloz trinitrat, eter ve alkolde çözünür. Selüloz asetat ve selüloz nitrat, monomerleri kullanılarak sentezlenmiş polimerler değildirler. Selüloz

asetat ve selüloz nitrat örneklerinde olduğu gibi, doğal polimerlerin yapılarının değiştirilmesi suretiyle elde edilen polimerlere yarı-sentetik polimerler denir [29].

Selülozun nitrolanması Alexander Parkes ve Hyatt kardeşler tarafından, 1860'larda gerçekleştirilmiştir. Bu iki araştırmacı selülozu düşük oranda nitrolayarak, selüloid (celluloid) materyalini sentezlemişlerdir [31]. Sıcaklık ve basınç altında biçimlendirilen selüloid, ticari anlamda ümit verici ilk yarı-sentetik polimer olmuştur. O yıllarda selüloid kullanılarak fotoğraf filmi, otomobil emniyet camları, kutu, tarak, tuvalet malzemeleri, bıçak sapı, golf topu, bilardo topu gibi gündelik hayatta pek çok alanda kullanılan malzemeler üretilmiştir. Selüloidin başarı ile kullanıldığı en dikkat çekici uygulama alanı ise takma diş üretimi olmuştur.

Küçük moleküllerden yola çıkarak üretilen ilk sentetik polimer ise, fenol ve formaldehitten sentezlenen bakalittir (bakalite). Bakalit, 1909 yılında Leo Baekelad tarafından ticari bir ürün haline getirilerek bıçak, vana parçaları, alet sapları, düğme gibi kalıplanarak hazırlanan eşyaların yapımında kullanılmıştır [32].

Polimerlerin kullanım alanları başlığı altında şu ana dek verilen örnekler, 1930 yılından öncesine yani polimer olarak nitelendirilen malzemelerin varlığının bilinmediği dönemlerdeki polimer uygulamalarına aittir. 1930 yılında polimerlerin yapılarının tanımlanmasından sonra, uygun monomer veya çıkış maddelerinden yola çıkılarak, çok sayıda sentetik polimerin sentezi yapılmış ve ticari üretimi başlamıştır. Şekil 2.6'da, bu sentetik polimerlerden bazıları kullanılarak üretilen çeşitli ürünler gösterilmektedir.



Şekil 2. 6 Sentetik polimerden üretilmiş bazı ürünler [29]

Çizelge 2.1’de bazı sentetik yapıdaki polimerlerin ticari üretimlerinin başladığı tarihler verilirken; Çizelge 2.2’de ise günlük hayatta sıklıkla kullanılan bazı ürünler ve yapımlarında kullanılabilecek polimerler listelenmiştir [29].

Çizelge 2. 1 Bazı sentetik polimerlerin ticari üretiminin başladığı tarihler

Yıl	Polimer
1935	Poli(metil metakrilat) (PMMA)
1936	Poli(vinil asetat) (PVA) ve poli(vinil bütiral) (PVB)
1937	Polistiren (PS)
1938	Naylon 6.6
1939	Düşük yoğunluklu polietilen (LDPE)
1947	Epoksi reçineleri
1950	Poliester (PES)
1957	Yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE), polikarbonat (PC) ve polipropilen (PP)
1965	Poliimitler (PI)
1971	Aromatik poliamitler (Aramitler) (PA)

Çizelge 2. 2 Bazı ürünler ve yapımlarında kullanılabilecek polimerler

Ürün	Polimer
Cankurtaran simitleri	Polistiren köpük ve Poliamit (PA)
CD	Polikarbonat
CD kabı	Polistiren
Çoraplar	Pamuk, Poliester (PES), Poliamit, Akrilik
Dirsek ve diz bandajları	Polizopren
Diş fırçaları	Önceleri Poliamit, günümüzde Polietilen
Elektrik yalıtımı (kablo)	Polietilen, Polizopren
Elektronik devreler	Epoksi
Filmler	Önceleri Selüloz nitrat (yanıcı), günümüzde Poliester
Fotoğraf makinesi filtreleri	Polikarbonat
Göz lensleri	Önceleri Poli(metil metakrilat), günümüzde Poliakrilamitler
Gözlük camı	Polikarbonat
Göz lensleri	Önceleri Poli(metil metakrilat), günümüzde Poliakrilamitler
Gözlük camı	Polikarbonat
Halılar	Poliamit, Akrilikler
Hava filtreleri	Kâğıt (selüloz) ve Poliizopren
Tenis racketleri	Ağ kısmı Poliamit, çevresi Karbon lifi
Kurşun geçirmez yelek	Aromatik Poliamit (Aramit)
Hortumlar	Polibütadien

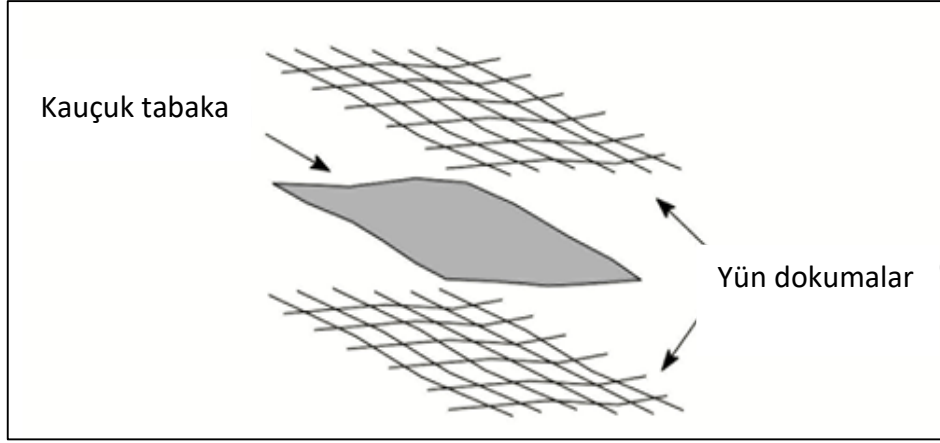
Çizelge 2.2 Bazı ürünler ve yapımında kullanılabilecek polimerler (Devamı)

Mutfak tezgâhları	Melamin-formaldehit
Mutfak ve banyo yer döşemeleri	Poli(vinil klorür) (PVC)
Otomobil lastiği	Yere değen kısımlar Stiren-bütadien-stiren kopolimeri, yanları Poliizopren, iç kısımları Poliizobüten
Şampuan kıvamlaştırıcı	Hidroksi etil selüloz
Saç spreyleri ve saç jölesi	Poli (N-vinilprolidon)

2.1.2 Polimer Kompozitler

Kompozitler farklı maddelerin belirlenen amaca yönelik olarak, belirli oranlarda bir araya getirilmesiyle hazırlanan malzemelerdir. Kompoziti oluşturan maddelerin arasında birincil kimyasal etkileşimler bulunmaz. Kompozit malzemeler değişik maddelerin iyi özelliklerini tek bir madde altında toplamak için hazırlanırlar. Kompozit malzemelerin kullanımı uzun yıllar öncesine kadar dayanmaktadır. Örneğin, çamur ile samanın karıştırılmasıyla elde edilen kerpiç veya bu karışıma başka bitkilerin karıştırılmasıyla elde edilen karışımlar yapı alanında kullanılan ilk kompozit malzemelerdir. Günümüz inşaat sektörünün en önemli yapı malzemesi olan beton ise, temelde kum ve çimentodan hazırlanan bir kompozittir.

Ticari amaçlı üretimi yapılan liflerle takviye edilmiş ilk polimerik kompozitler, melamin reçinelerden ve fenolik reçinelerden hazırlanmıştır. 1940'larda "fiberglass" ticari adı ile üretilen ve doymamış poliester ile cam liflerden hazırlanan kompozit de, halen uçaklardan dekorasyon ürünlerine kadar pek çok malzeme de yaygın olarak kullanılan kompozitlerden birisidir. Tekstil alanında kompozitlerin kullanımına bir örnek ise, Şekil 2.7'de verilmiştir. Şekil 2.7'de gösterildiği gibi iki yün dokuma arasına kauçuktan yapılmış bir tabakanın ısı etkisiyle yerleştirilip sıkıştırılmasıyla elde edilen üç katmanlı yapı bir polimer kompozittir. Bu kompozit malzeme yağmurluk yapımına, saf yün ve kauçuktan daha uygundur. Zira kauçuk katman sudan etkilenmeyi önlerken, yün dokuma katman ise giyim kolaylığı sağlamaktadır.



Şekil 2. 7 Pamuk ve kauçuktan yapılmış ve tekstilde kullanılan polimer temelli bir kompozit

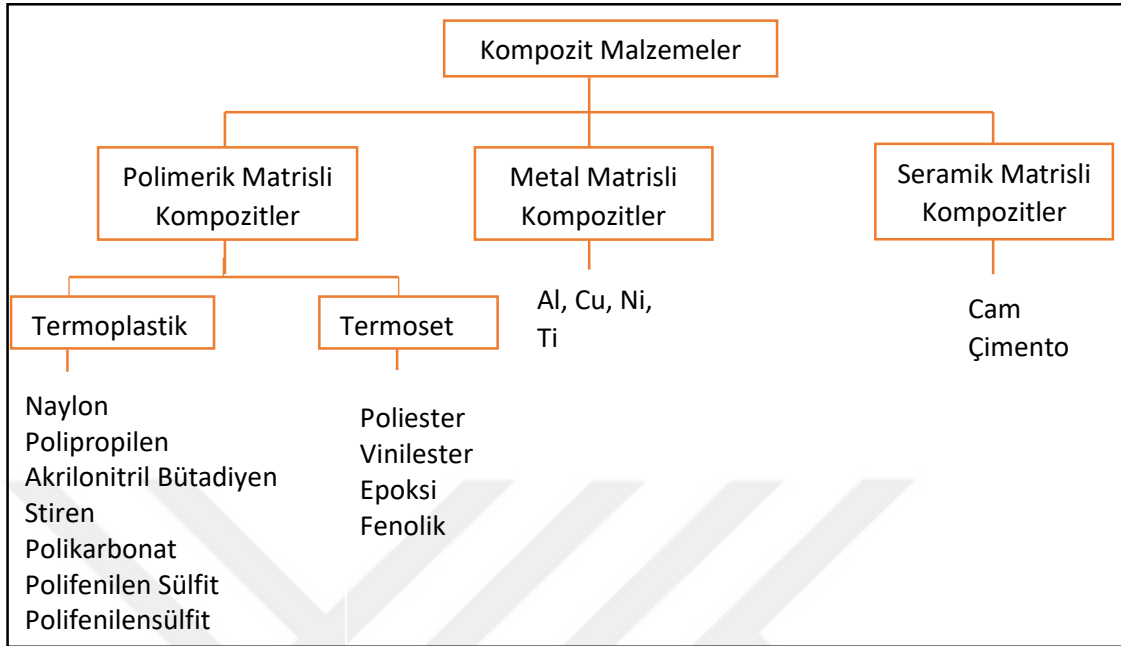
Polimer temelli kompozitlerin geliştirilmesindeki diğer bir motivasyon ise, uzay araçlarındaki ağır metal parçaların yerini alabilecek, daha hafif ve dayanıklı malzemelerin arayışıydı. Kompozitlerin metallerden üstün olduğu durumlar, aşağıdaki maddelerde özetlenmiştir:

- **İşlenilebilirlik:** Metallerin işlenmesinde çok fazla ısı kullanılır. Polimer kompozitlerin işlenmesi ise daha ekonomiktir.
- **Kullanım alanı:** Kompozit bileşenlerinin oranları ayarlanarak farklı özelliklerde ve farklı yerlerde kullanılabilecek ürünler hazırlanabilir.
- **Maliyet:** Kompozitler yerlerini aldıkları metallerden çoğunlukla daha ucuzdurlar.
- **Spesifik Dayanıklılık:** Cam lif takviyeli birçok kompozitin birim kütle başına yük kapasitesi titanyum ve çelik gibi metallerle karşılaştırılabilir düzeydedir.

2.1.3 Kompozitlerin Gruplandırılması

En basit haliyle kompozit malzeme, matris ve takviye edici olarak isimlendirilen iki bileşenden oluşur. Takviye edici bileşen kompozit yapının mekanik dayanıklılığından sorumludur ve dayanıklılığı arttırıcı etkisi çoğu zaman kompozit içerisindeki ağırlıkça yüzdesi %10'u geçtiğinde gözlenmeye başlanır. Matris ise, takviye maddesini bir arada tutmanın yanı sıra, takviye edici bileşeni dış etkilere korumaktan ve kompozitin şeklini belirlemekten sorumludur. Matris, kompozit boyunca kompozitin sürekli fazı iken;

takviye edici kompozitin kesikli fazıdır. Matris türüne göre kompozitler; polimerik, metalik ve seramik kompozitler olarak üçe ayrılırlar (Şekil 2.8).

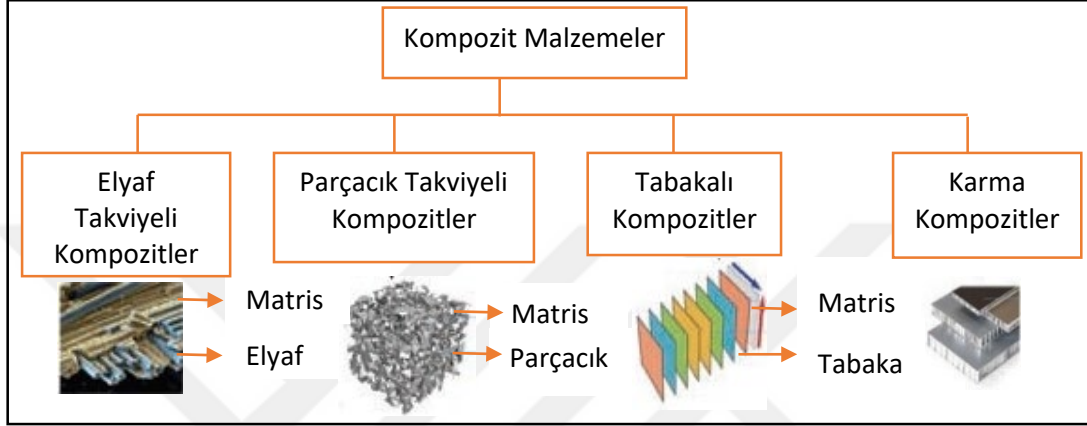


Şekil 2. 8 Kompozit malzemelerin matris türüne göre sınıflandırılması [33]

- **Plastik Matrisli Kompozitler:** Matris bileşen olarak kullanılabilecek polimer türleri; termoplastikler ve termosetlerdir. Termoplastikler ısıtıldığında yumuşamakta ve şekil verilip soğutulduğunda sertleşmektedir. Termoplastikler bu prosedür boyunca yapısal anlamda herhangi bir değişikliğe uğramamaktadır. Çoğunlukla 50°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda kullanılmazlar. Bu türdeki polimerlere örnek olarak; naylon, polietilen, karbonflorür, akrilikler, selülozikler ve viniller verilebilir. Termoset plastikler ise ısıtılıp şekillendirildikten sonra, yapısında meydana gelen değişim sebebiyle eski haline dönemezler. Bu türdeki polimerlere tipik örnekler poliesterler, epoksiler, alkiler ve aminlerdir.
- **Metal Matrisli Kompozitler:** Metal ve metal alaşımların çoğu yüksek sıcaklıklarda kırılğan bir yapıdadır. Metalik fiberlerle takviye edilmiş metal matrisli kompozit yapılar ise, yapıdaki iki fazın uyumlu olarak çalışması ile birlikte yüksek sıcaklıklarda yüksek mukavemet göstermektedir. Ayrıca, böyle bir kompozit oluşumu maliyeti de düşürmektedir. Bu yapılara örnek olarak; Wolfram ya da Molibden fiberli kompozitler, Bakır ve Alüminyum matrisli kompozitler ve Alüminyum–Bakır kompoziti gösterilebilir.

- Seramik Kompozitler: Bu tür kompozitler metal ve metal olmayan malzemelerin birleşiminden oluşurlar. Katı ve gevrek yapıdadırlar. Çok iyi yalıtkan olmalarının yanı sıra, yüksek sıcaklıklara karşı da çok iyi bir dayanım göstermektedirler.

Kompozitler, takviyeci edici yapı bileşenlerinin geometrilerine göre de tanecik takviyeli kompozitler, lif (fiber) takviyeli kompozitler, tabaka yapılı kompozitler (lamine kompozitler) ve dolgu yapılı kompozitler olarak dört gruba ayrılırlar (Şekil2.9) [33].



Şekil 2. 9 Kompozit malzemelerin takviye edici bileşenlerine göre sınıflandırılması

- Tanecik Takviyeli Kompozitler: Matris yapı içerisinde başka bir malzemenin parçacık olarak bulunması ile oluşturulurlar. Pelet, pul, küre, granül, disk v.b. geometrilerdeki veya şekilsiz küçük kırıntılar şeklindeki takviye ediciler bu grupta yer alırlar. Takviye edici parçacıkların boyutu $1\mu\text{m}$ 'den büyüktür ve matris içerisindeki ağırlıkça yüzdeleri %25'den fazla olmamaktadır. En çok kullanılan parçacıklar SiC ve Al_2O_3 gibi seramiklerdir.
- Lif Takviyeli Kompozitler: Makroskobik olarak, homojen boyu kesitinin 100 katı kadar olan esnek malzemeler lif olarak adlandırılır. Lif şeklindeki malzemelerin mukavemet ve rijitlikleri, kütle durumundaki değerlerinden daha iyi düzeyde olabilmektedir. Örneğin karbon fiberlerin çekme mukavemeti kütle durumundaki grafitten 50 kat, rijitlikleri ise onlardan 3 kat daha fazladır. Fiberler sahip olduğu bu üstün özelliklerinden dolayı, kompozitlerde takviye edici malzeme olarak kullanılmaktadır. Günümüzde düşük performanslı ev gereçlerinden roket motorlarına kadar geniş bir kullanım alanına sahiptirler.

- **Tabaka Yapılı Kompozitler:** En eski ve en yaygın temel kullanım alanına sahip olan kompozit türüdür. Farklı yapıda özelliklere sahip en az iki tabakanın birleşiminden oluşmaktadır. Örneğin enerji depolamak amacıyla kullanılan kondansatörler esas itibarıyla dönüşümlü olarak bir iletken ve bir yalıtkan katmanın üst üste gelerek meydana getirdiği katmanlı kompozitlerdir. Farklı lif yönlenmelerine sahip tabakaların birleşimi ile de yüksek mukavemet sağlanabilmektedir. Ayrıca, ısıya ve neme dayanıklı yapıların eldesi de tabaka yapılı kompozitlerle mümkün olmaktadır. Metallerle göre hafif ve dayanıklı olmaları nedeniyle de birçok uygulama alanında sıklıkla kullanılırlar.
- **Dolgu Yapılı Kompozitler:** Bu kompozitler üç boyutlu sürekli bir matris malzemesinin, üç boyutlu bir dolgu malzemesiyle doldurulması ile oluşturulurlar. Matris bileşeni farklı geometrik yapılarda olabilir. Düzgün petekler, hücreler ya da sünger şeklinde gözenekli yapılar arasında metal, organik ya da seramik katkı maddeleri kullanılabilir [33].

2.1.4 Polimerik Kompozitlerin Kullanım Alanları

Kompozitlerin yaygın olarak kullanıldığı ve potansiyel olarak kullanımlarının artacağı alanların başında spor ekipmanları gelmektedir. Tenis raketleri, sörfçüler, hokey sopaları, golf sopaları, balık oltaları, kar ve su kayakları kompozitlerden üretilen spor malzemelerine örnektir. Kompozitlerin ağırlığı azaltma, titreşimlere dayanma ve tasarım esnekliği sağlama gibi özellikleri, spor ekipmanlarında kullanımları için onları mükemmel aday malzeme yapmaktadır.

Lif takviyeli kompozitler özellikle havacılık ve askeri uygulamalarda hafif olmaları ve birim kütleleri başına yüksek yük taşıma özellikleri sebebiyle tercih edilirler. Uçak kanatları, gövdeleri ve bazı parçaları karbon lif ve aramitlerle takviye edilmiş polimerlerden yapılmaktadır. Uçaklarda en yaygın olarak kullanılan matris polimer ise epoksilerdir. Lif takviyeli epoksi polimerler kullanılarak askeri ve ticari helikopterlerin pervaneleri üretilmektedir. Bununla birlikte, karbon ve aramit takviyeli epoksit kompozitler, uçak ağırlığının yaklaşık %70'ine kadar yük taşıma kapasitesine sahiptir. Lif takviyeli polimerler hafiflikleri nedeniyle uzay araçlarında da kullanılmaktadır. Uzay

mekiklerinde aramit liflerle takviye edilmiş yüksek performanslı polimerlerden üretilmiş basınç kapları kullanılır. Lif takviyeli kompozit yapıların uzay teknolojisinde kullanılmalarının diğer bir nedeni ise, geniş bir sıcaklık aralığında boyutsal kararlılıklarını koruyabilmeleridir. C-tipi¹ cam takviyeli epoksiler uzay teleskoplarında ve yapay uydularda kullanılmaktadır.

Otomobillerin dış yüzeylerinde kullanılan temel parçalarda (kapıların dış paneli, tamponlar, motor kaputu v.b.), darbe dayanımı yüksek ve görünüm açısından uygun malzemelerin kullanımı önemlidir. Kompozitler bu gereksinimleri karşılayabilecek malzemelerdir. Aramit ve C-cam lif takviyeli kompozit yapılar otomobillerde kullanım açısından günümüz koşullarında pahalıdır ve bu nedenle otomobillerdeki kullanımları sınırlıdır. Bu nedenle, otomobillerin bazı temel parçaları daha ekonomik olan E-cam² lif takviyeli poliestерler ya da vinilesterlerden hazırlanan kompozitlerden yapılır. Ayrıca, cam liflerle takviye edilmiş poliestер kompozitler tekne gövdelerinde en yaygın kullanılan kompozitlerdir.

2.2 İletken Polimerler

Polimerler, keşiflerinden 1977'e kadar elektriksel bakımdan yalıtkan malzemeler olarak bilindiklerinden genellikle elektrik kablolarının yalıtımında yalıtkan kılıf olarak kullanılmışlardır. İşlenme kolaylıkları, estetik görünümleri, esneklikleri, hafiflikleri ve kimyasal açıdan kararlı olmaları, polimerlerin sahip oldukları üstün özelliklerden sadece birkaç tanesidir. Bununla birlikte metaller ise, hem yüksek elektriksel iletkenliğe hem de üstün mekanik özelliklere³ sahip başka bir malzeme grubudur. Metaller ve polimerler kıyaslandığında, metallerin polimerlere kıyasla daha ağır olmaları, üretim maliyetlerinin yüksek olması ve metallerin polimerler gibi kolayca şekillendirilememeleri, metallerin

¹ C- Tipi Cam Lifi: Korozyif asidik koşullara karşı kimyasal kararlılık sağlayan kalsiyum borosilikat camlardan oluşmaktadır [34].

² E- Tipi Cam Lifi: % 0,8'den daha az oranda alkali oksit bileşikler içeren aliminyumbor silikat camlarıdır.

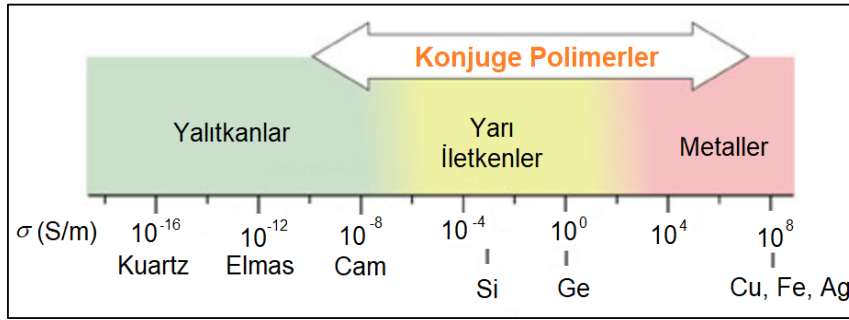
³ Metallerin elastiklik modülleri beton ve ahşap gibi malzemelerden 20-50 kat, dayanıklılıkları ise 5-20 kat daha yüksektir.

başlıca dezavantajlarıdır. Ayrıca metaller için bir başka önemli sorun ise korozyondur [35], [36].

Hem metallerin sahip olduğu elektrik ve mekanik özelliklere hem de polimerlerin yukarıda bahsedilen avantajlarına sahip bir malzeme üretebilmek, bilim insanları için her zaman ilgi çeken bir konu olmuştur. Bu amaçla yapılan ilk çalışmalar, polimerlerin iletken maddelerle karışımlarının hazırlanması şeklindeydi. Polimerler içerisinde uygun bir tuzun çözülmesi suretiyle iyonik iletkenlikten yararlanmak ise, polimerlerin iletkenliğini arttırmak üzere denenmiş bir başka metottur. Ancak tüm bu denemeler, polimerlere ancak belli bir düzeyde iletkenlik kazandırabilmiştir. Bu yöntemlerle hazırlanan malzemelerin iletkenlik değerleri yine metallere kıyasla çok düşük kalmıştır. Bu bağlamda, bu girişimlerde polimerler elektriksel olarak yalıtkan olma özelliklerini korumuş; sadece iletkenliği sağlayan diğer bileşen için taşıyıcı faz işlevi görmüşlerdir. Bir polimerin kendisinin elektriği doğrudan elektronlar aracılığıyla iletebileceği ise, ilk defa poliasetilen üzerine yapılan çalışmalarla keşfedilmiştir.

Poliasetilen normalde siyah toz halinde iletken olmayan bir polimerdir. 1974’de H. Shirakawa, Zeigler-Natta katalizörü ile metalik görünümde fakat yeterince iletken olmayan gümüş renginde poliasetilen filmler hazırlamıştır. 1977 yılında Shirakawa, A.J. Hegeer ve A.G. MacDiarmid ilgili poliasetilen filmleri iyot, flor ve klor buharına maruz bırakarak yükseltgediklerinde, polimerin iletkenliğinin 10^9 kat artarak 10^7 S/m düzeyine çıktığını gözlemlemişlerdir. Bu değer gümüş, bakır gibi iletken malzemelerin iletkenliği olan 10^8 S/m düzeyine oldukça yakındır (Şekil 2.10). Yakaladıkları bu müthiş iletkenlik artışına ve iletken polimerler olgusunu keşfetmelerine istinaden Shirakawa, Hegeer ve MacDiarmid, 2000 yılında Nobel Kimya Ödülü’ne layık görülmüşlerdir [35], [36].

Günümüzde polianilin (PAni), polipirol (PPy), politiyofen (PTh), polifuran (PFu), poliindol (PIIn), poli (N-vinil karbazol) (PVK) gibi çok sayıda iletken polimer olduğu bilinmekte ve bazılarının toz, süspansiyon, film ya da tabaka halinde ticari üretimi yapılmaktadır.

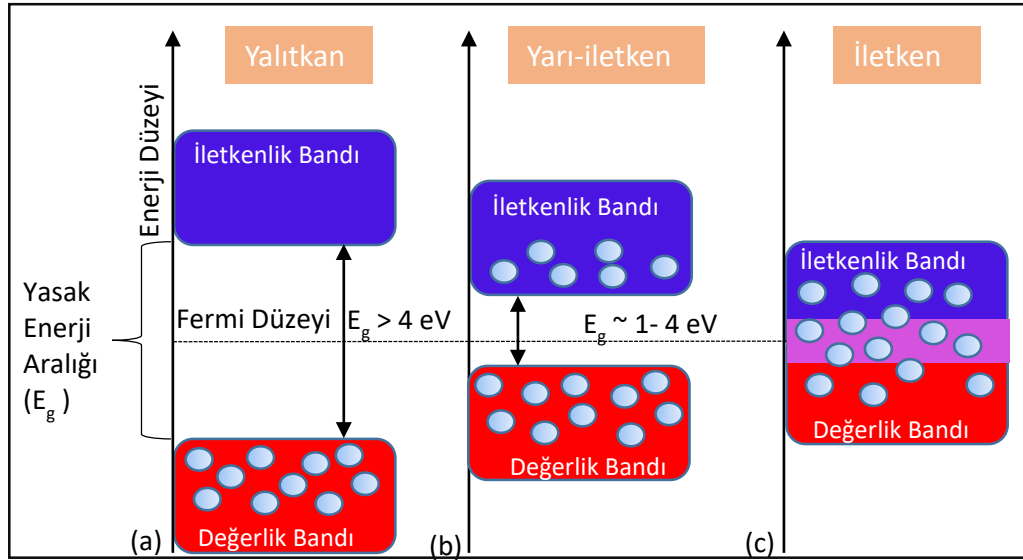


Şekil 2. 10 Kuvarstan bakıra kadar çeşitli materyallerin ve iletken polimerlerin iletkenlik mertebeleri

2.2.1 Konjuge Polimerlerde Elektriksel İletkenlik

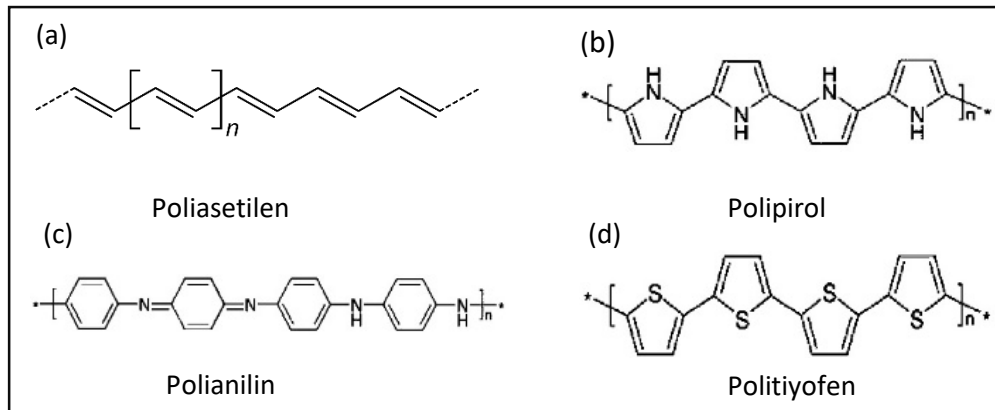
Bilindiği üzere elektrik akımı, iyonik ya da elektronik olarak iletilmektedir. Elektrik akımının elektronlar yardımıyla iletilmesine elektronik (ya da metalik), iyonlar yardımıyla iletilmesine ise iyonik (veya elektrolitik) iletkenlik adı verilir. Maddeler elektriksel iletkenliklerine göre ise; iletken, yarı iletken ve yalıtkan olarak sınıflandırılırlar.

Metaller elektriği elektronik olarak iletirler. Bu durum band teorisi ile açıklanır. Band teorisinde değerlik elektronların enerjilerini temsil eden band değerlik bandı (DB); serbest elektronların enerjilerini ifade eden band ise iletkenlik bandı (İB) olarak isimlendirilir. Bu iki bant arasındaki enerji farkı ise yasak enerji aralığı (E_g) olarak tarif edilir. Band teorisine göre bir maddenin iletkenliği, değerlik bandı ve iletkenlik bandı arasındaki enerji aralığına göre belirlenir (Şekil 2.11). İletkenlerde yasak enerji aralığı hemen hemen sıfır iken, yalıtkanlarda E_g elektron geçişini engelleyecek ölçüde büyüktür. Yarı iletkenlerde ise, yasak enerji aralığı 1-4 eV arasındadır. Bu enerji elektromanyetik spektrumda görünür bölgeye karşılık gelir. Bu nedenle bu tür maddeler genellikle renklidirler [35], [36], [37].



Şekil 2. 11 (a) İletken, (b) Yarı iletken ve (c) Yalıtkanların band yapısı

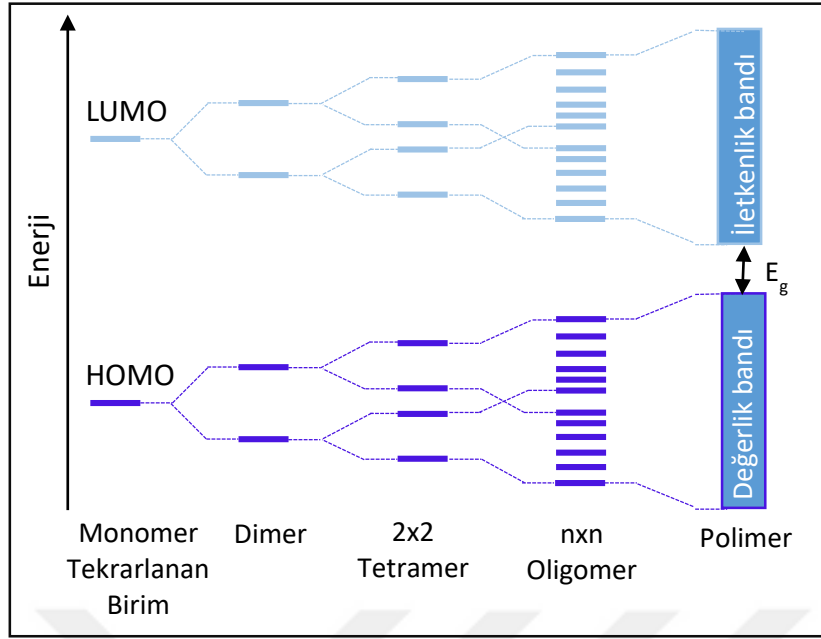
Genel olarak tüm iletken polimerler, ana polimer zincirlerinde zayıf bağlı elektronlara sahiptirler. Bu polimerlerin elektronik iletkenlik sergileyebilmesi için, elektronların zincir boyunca iletilmesini mümkün kılacak bir düzene ihtiyaç vardır. Bu düzen ana zincirinde konjuge çift karbon bağlarına sahip polimerlerde mevcuttur. Tüm iletken polimerlerin, polimer omurgaları boyunca konjuge çift bağlar içerdikleri bilinmektedir. Konjugasyon durumunda, karbon atomları arasında ardışık olarak değişen tek ve çift bağlar bulunmaktadır [38]. Tekli bağlar kuvvetli bir bağ olan sigma bağı (σ) iken; çiftli karbon bağlarından biri kuvvetli sigma bağı, diğeri ise ondan %30 daha zayıf bir bağ olan pi (π) bağıdır. Şekil 2.12’de ilk konjuge polimer olan poliasetilenin kimyasal yapısı ile birlikte bilinen bazı iletken polimerlerin kimyasal yapıları verilmektedir.



Şekil 2. 12 (a) Poliasetilen, (b) Polipirol, (c) Polianilin, (d) Politiyofen konjuge polimerlerin kimyasal yapıları

Konjuge yapılarda, p orbitallerin üstüste binmesi sayesinde tekli karbon bağları arasında köprü işlevi gören bir bölge mevcuttur. Bu bölge sayesinde hizalanmış komşu p-orbitalleri üzerinden π -elektronlarının iletimi gerçekleşir. İletkenlikten sorumlu ilgili π -elektronları tek bir bağ veya atoma değil, bir atom grubuna aittir [39].

Konjuge polimerlerin de tıpkı Şekil 2.11'dekine benzer bir band modeli vardır. Konjuge polimerler organik yarıiletkenler olduklarından; elektronik düzeyleri yarı iletkenlerin elektronik düzeylerine son derecede benzerdir. Konjuge polimerlerde de, elektronlar kesikli enerji seviyelerinde değil, bantlarda bulunurlar [40], [41]. Konjuge polimerlerde değerlik bandına karşılık gelen HUMO (**H**ighest **O**ccupied **M**olecular **O**rbital - En yüksek dolu moleküler yörünge) ve iletkenlik bandına karşılık olarak da LUMO (**L**owest **U**noccupied **M**olecular **O**rbital - En düşük boş moleküler yörünge) enerji seviyeleri ve bu iki enerji arasında bir yasak enerji aralığı söz konusudur. Konjuge polimerlerde band yapısı, ana zincir boyunca kendini tekrar eden birimlerin π -orbitallerinin etkileşiminden kaynaklanır ve konjugasyon arttıkça HOMO ve LUMO seviyeleri arasındaki enerji farkı azalarak iletkenlik artmaktadır [42]. Şekil 2.13'te π -konjuge polimerlerde band yapısının oluşumunun temsili gösterimi verilmiştir. Şekil 2.13'ten de görüleceği üzere, her yeni eklenen monomer, enerji seviyesinin hibridizasyonuna neden olmaktadır. Monomer seviyesi yeterince yüksek olduğunda, kesikli enerji düzeylerinden Şekil 2.13'teki gibi sürekli bir bant yapısına geçiş gerçekleşmektedir. Sonuç olarak, komşu moleküllerin π elektronlarının etkileşmesiyle üç boyutlu bir bant yapısı oluşmaktadır.



Şekil 2. 13 π -konjuge polimerlerde bant yapısının oluşumu¹

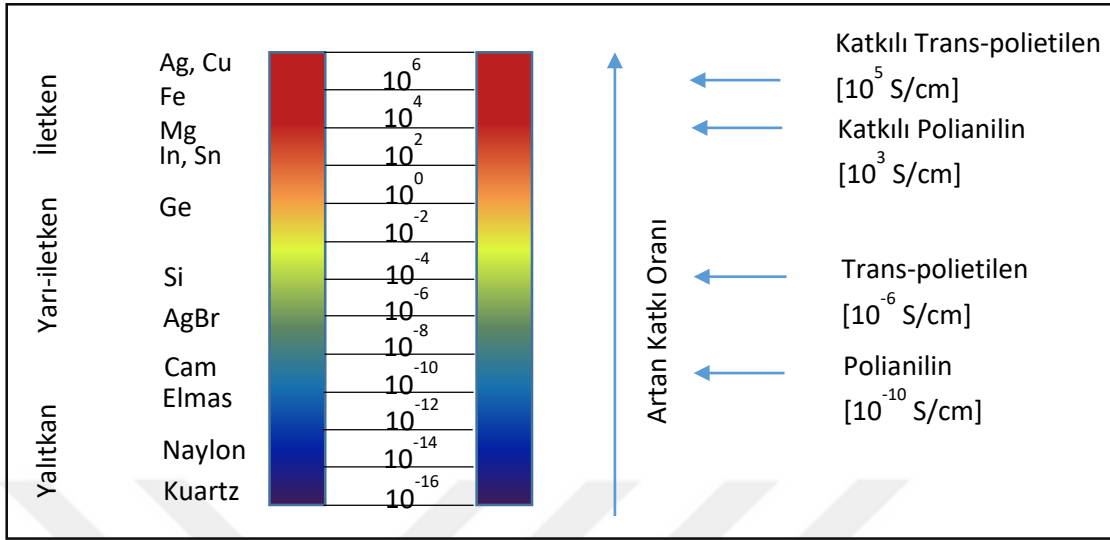
π -konjuge polimerlerin kimyasal yapısı neredeyse sınırsız sayıda konjugasyona izin verdiğinden, ilgili yarı iletken polimerlerin band yapısının kontrolü çok güncel bir araştırma alanıdır. Özellikle, “yasak enerji aralığı”nı değiştirerek istenilen elektrik ve optik özelliklere sahip polimerlerin eldesi mümkündür. Ayrıca yasak enerji aralığını sıfıra indirerek, kendiliğinden iletken olabilen polimer üretimi de, polimer mühendisliğinin halen üzerinde araştırma yaptığı bir konudur [43], [44], [45], [46]. Zira konjugasyon tek başına iletken polimer elde etmek için yeterli değildir. Bunun için konjuge polimerlere çeşitli katkılar yapılarak, iletken polimerler elde edilir. Katkılama işlemi ya malzemeden oksidasyonla (yükseltgeme) elektron uzaklaştırılması yoluyla ya da redüksiyonla (indirgeme) malzemeye elektron eklenmesi suretiyle yapılır [47].

2.2.2 Konjuge Polimerlerde Katkı ile İletkenlik Mekanizmasının Tesis Edilmesi

Bilindiği üzere polimerlerin iletkenliği 10^{-8} - 10^{-4} S/m mertebesinde, metalik iletkenlik mertebesine ($1-10^6$ S/cm) kadar katkılama yapılarak arttırılabilir. Dolayısıyla da sonlu yasak enerji aralığına sahip olan yarı iletken organik polimerler, polimer ana zincirine çeşitli metotlarla yük taşıyıcı getirilmesi ile iletken polimerlere dönüştürülürler. Şekil

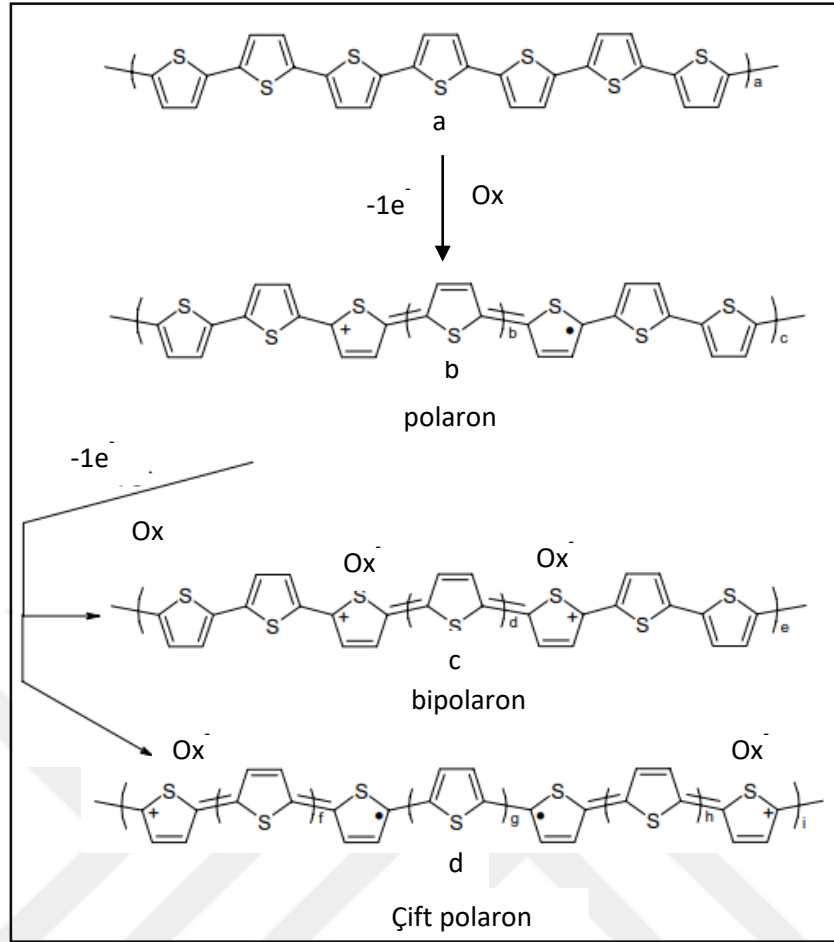
¹ Dimer iki monomer, tetramer dört monomer ve oligomer 100-1000 arası sayıda monomer içeren yapılara denir.

2.14'te, konjuge polimerlerin iletkenlik düzeylerinin iletkenliği bilinen başka malzemelerle kıyaslaması gösterilmektedir.

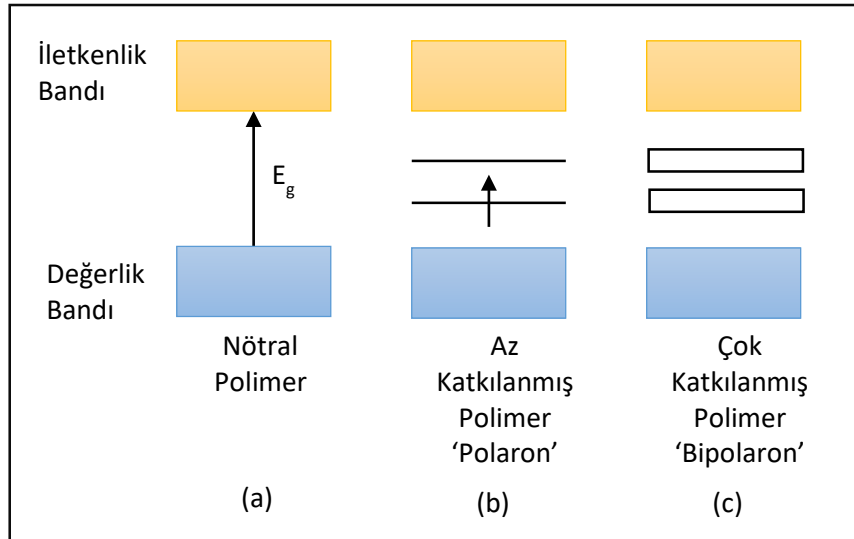


Şekil 2. 14 Bazı iletken, Yarı iletken ve Yalıtkanların iletkenlik düzeyleri [48]

iletken polimerlere iletkenlik kazandırmaya yönelik olarak en sık başvurulanan metotlar ya p-katkı (veya yükseltgeme) ile polimer zincirinden elektron uzaklaştırılması ya da n-katkı (veya indirgeme) ile polimer zincirine elektron eklenmesidir. Bugün bilinen konjuge polimerlerin büyük bir kısmı, I_2 veya $FeCl_3$ gibi yükseltgenler kullanılarak yapılan p-tipi katkılama ile iletken polimer haline geçmektedir. Şekil 2.15'te PTH'nin kimyasal yapısında yükseltgeme sonucu meydana gelen değişiklikler gösterilmiştir. Şekil 2.15(a)'da gösterildiği gibi PTH'nin ana zincirinden bir elektronun uzaklaştırılması sonucu, Şekil 2.15(b)'deki gibi radikal katyon olarak "polaron" adı verilen hareketli bir yük oluşur. Bu pozitif yük yerel atomik yer değiştirmelere neden olarak, malzeme içinde polaronik bir davranışa sebebiyet verir. Daha fazla yükseltgeme ile polaronlar ya Şekil 2.15(c)'deki gibi spini sıfır bipolaronlara dönüşür ya da Şekil 2.15(d)'deki gibi başka polaronların oluşumuna neden olur. Her iki durumda da her yeni "+" yük ona karşılık olan "-" bir yükün varlığı anlamına gelir. Bipolaronların çoğalması ile enerji düzeyleri üst üste örtüşür ve polimerin yasak enerji aralığı daralır (Şekil 2.16). Bu durumdaki bir polimere elektrik alan uygulandığında, polaronlar ve bipolaronlar polimer zinciri boyunca hareket ederek elektriksel iletkenliği sağlarlar. Polimer indirgendiğinde de benzer bir durum gerçekleşir fakat bu süreçte enerji düzeyleri iletkenlik bandının altındadır [36], [49].



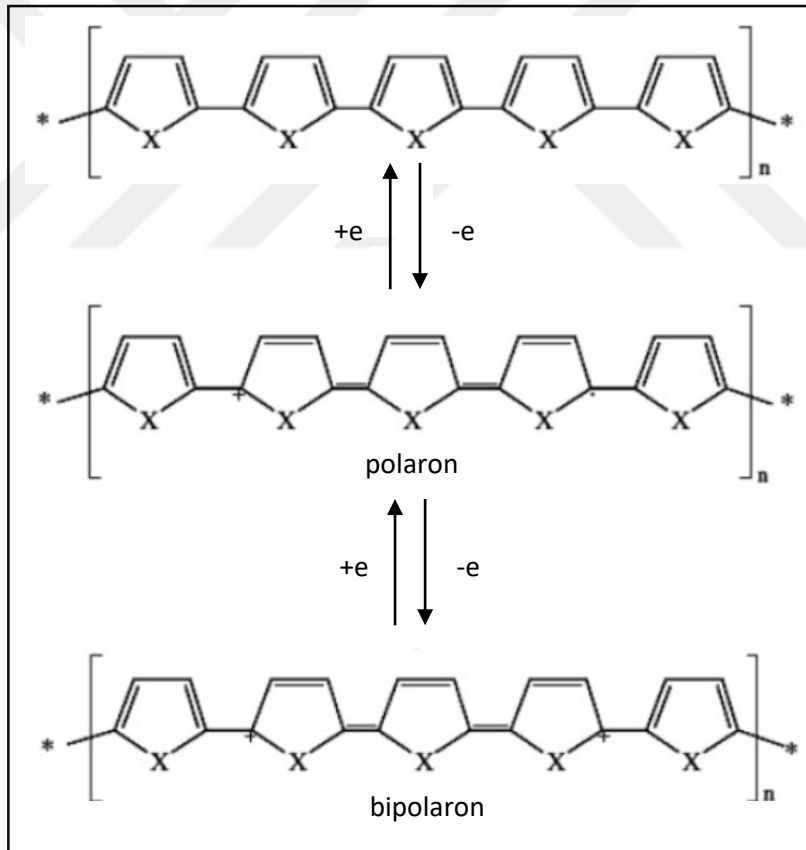
Şekil 2. 15 Uygun bir yükseltgeyici madde ile katkılama sonucu politiyofende meydana gelen yapısal değişiklikler [43]



Şekil 2. 16 a) Katkılanmamış b) Az katkılanmış ve c) Çok katkılanmış iletken polimerlerin bant yapıları

Diğer bir katkılama metodu ise, proton eklenebilecek bir bölgeye sahip konjuge polimerlerin asitle katkılandırılmasıyla, polimerin ana zincirinde yük oluşumuna dayanır. Asit katkılandırma suretiyle konjuge polimerin iletkenliğinin arttırılmasına en tipik örnek ise PANi'dir.

Katkılama işlemi genellikle polimerin zincir yapısını değiştirmeyen tersinir bir süreçtir (Şekil 2.17). Konjuge polimerler temel olarak beş farklı teknikle katkılandırılırlar. İlgili teknikler, "gaz fazında" ve "çözelti ortamında" katkılama, "elektrokimyasal" katkılama, "radyasyon kaynaklı" katkılama ve "iyon değişimi" ile katkılamadır [50]. Maliyet açısından özellikle tercih edilen katkılama teknikleri, gaz fazında ve çözelti ortamında katkılama ile elektrokimyasal katkılamadır. Gaz halinde katkılama sürecinde, polimer vakum altında kullanılacak katkı maddesinin buharına maruz bırakılırken çözelti ortamında katkılama sürecinde katkı maddesinin çözündüğü bir çözücü kullanılır [35].



Şekil 2. 17 Heterohalkalı bileşiklerin tersinir katkılama süreci

p-tipi kimyasal katkılama halojen gazların reaksiyonu ile ya da $FeCl_3$ çözeltisinde gerçekleşirken, n-tipi katkılama alkali metallerle gerçekleştirilir.

p-tipi katkılama bir polimerin I_2 ile yükseltgenmesi (2.1) ile n-tipi katkılama ise bir polimerin tetrahidrofuran çözeltisi içinde sodyum naftalid ile katılanması ile gerçekleştirilir (2.2).



(2.1) ve (2.2)'de verilen kimyasal reaksiyonlarda yer alan n; monomer sayısını, x; polimer zincirinden karşıt iyonlara transfer olan yük miktarını göstermektedir [36], [51].

Elektrokimyasal katkılama işlemi kontrol edilebilmesi bakımından en uygun katkılama yöntemidir. Elektrokimyasal katkılama sürecinde, katkılama ile meydana gelen değişikliklerin büyüklüğü, uygulanan elektriksel potansiyel ile kontrol edilebilir [36], [52]. Elektrokimyasal katkılama sürecinde; elektrot, konjuge polimerden elektron alır ya da polimere elektron verir. Aynı zamanda yük dengesini sağlamak için elektrolit içindeki karşıt iyonlar da polimer zincirine difüze olurlar [36], [53].

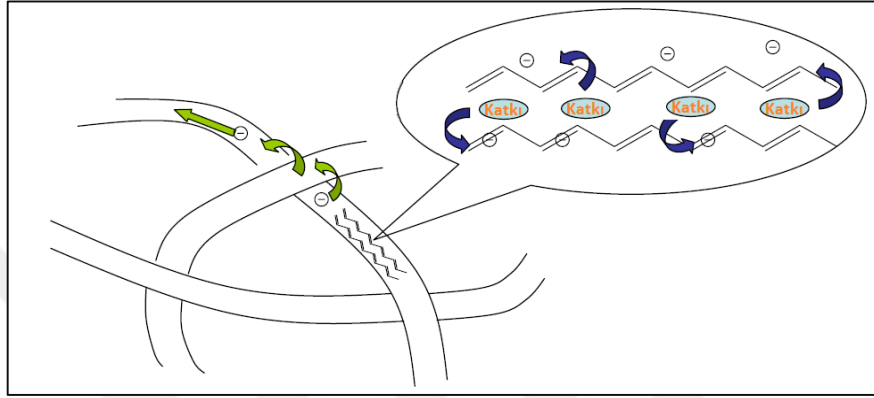
Elektrokimyasal katkılamada da benzer şekilde n-tipi ve p-tipi katkılama söz konusudur. p-tipi katkılamaya örnek olarak (2.3) eşitliği n-tipi katkılamaya örnek olarak (2.4) eşitliği verilebilir [51].



2.2.2.1 Sıçrama (Hopping)

Konjuge polimerlerin iletkenlik mekanizmasını anlamak ve karakterize etmek uzun yıllar almıştır. İletkenlik sürecinin detayları hala tam olarak anlaşılmamış olsa da, iletkenliği etkileyen bazı faktörler belirlenmiştir. Katkı işlemi, iletkenliği etkileyen en önemli etkidir. Diğer faktörler; polarizasyon, kristalinite ve iletken polimerin saflığıdır. Temel olarak iletken polimerlerin iletkenliği zincir içi, zincirler arası ve taneler arası (inter

domain) elektron transferinin sonucudur [54]. Zincir üzerinde yük taşıma, konjugasyon derecesine bağlı iken, zincirler arası taşıma polimer zincirlerinin birbirine yakın olmasıyla ilişkilidir. Dolayısıyla iletkenlik, yalnızca zincir boyunca yük taşınmasının bir sonucu değil, aynı zamanda aynı zincirin konjuge yapıdaki kısımları arasında elektronların sıçraması ile de meydana gelir. Sonuç olarak, iletken polimerlerde yük taşıyıcılarının hareketi ve buna bağlı iletkenlik, Şekil 2.18'deki temsili resimde de görüldüğü gibi, hem mikroskopik (zincir içi ve zincirler arası) hem de makroskopik (parçacıklar arası) değerlerle belirlenir.



Şekil 2. 18 İletken polimerlerde yük taşıyıcılarının zincir üzerinde, zincirler arasında ve parçacıklar arasında taşıma süreçlerinin temsili gösterimi [55]

2.3 Polimerlerin Elektriksel Özellikleri

2.3.1 Empedans ve Dielektrik Spektroskopisi

Empedans spektroskopisi (ES) malzemelerin, özellikle frekansa bağlı elektriksel özelliklerinin karakterizasyonu için kullanılan temel tekniklerden biridir. ES, polimerlerin ve biyolojik hücre süspansiyonlarının elektriksel iletkenlik mekanizmalarının spektroskopik analizi için 1950'lerden beri etkin olarak kullanılmaktadır [56], [57]. Ayrıca ES, biyomedikal implantların durum analizi ve korozyon kinetiğinin incelenmesinde [58], [59], [60], [61], pil teknolojilerinde [62], güneş pili uygulamalarında [63] da sıklıkla başvurulan bir ölçümdür. ES en genel anlamda bir devreye alternatif akım (AC) veya gerilim uygulandığında verilen frekansa bağlı tepkiyi inceleyen bir AC teori olarak ifade edilebilir [64]. Dielektrik spektroskopisi ise empedans spektroskopisinin bir türüdür ve malzemenin elektriksel polarizasyon (kutuplanma) özelliği ile ilgili olan elektron, atom, iyon, dipol ve ara yüzey etkileşimleri hakkında önemli bilgiler vermektedir [65].

2.3.1.1 Empedans Spektroskopisi Kavramları

Bir devre elemanının elektrik akımına karşı göstermiş olduğu mukavemet direnç (R) olarak adlandırılır. Ohm yasası gereğince (2.5)'de verildiği gibi, direnç devreye uygulanan potansiyel farkının akıma oranı olarak tanımlanır.

$$R = \frac{V}{I} \quad (2.5)$$

Ohm yasası devre elemanının ideal direnç olması durumunda geçerlidir. Zira ideal bir direncin, AC akım ve AC voltaj sinyalleri aynı fazdadır [64]. Bir kapasitörde ideal direnç yerini akım geçişini tamamen engelleyen ideal kapasitöre bırakır. İdeal bir kapasitörde AC akım ve voltaj sinyalleri faz dışıdır (voltaj, akımı takip eder). Son olarak, ideal bir indüktör ele alındığında ise devrede voltaj akımın gerisinde kalmaktadır.

Direnç, kondansatör ve indüktör gibi devre elemanlarından oluşan bir sistem ele alındığında ise Ohm yasası (2.6)'deki gibi ifade edilir.

$$Z' = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{V_A \sin(\omega t)}{I_A \sin(\omega t + \phi)} = Z_A \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \phi)} \quad (2.6)$$

$$\exp(j\phi) = \cos \phi + j \sin \phi \quad (2.7)$$

(2.7)'daki Euler açılımı kullanılarak, (2.8)'daki empedans denklemi kompleks bir fonksiyon olarak ifade edebilir:

$$Z^* = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{V_A e^{j\omega t}}{I_A e^{j\omega t - j\phi}} = Z_A e^{j\phi} (\cos \phi + j \sin \phi) = Z' + j Z'' \quad (2.8)$$

(2.8)'da $j = \sqrt{-1}$ olarak tanımlanır. Sonuç olarak, bir DC devresinde akıma engel olan nicelik direnç iken, bir AC devresinde akıma gösterilen direnç empedans ile temsil edilir. Diğer taraftan, direnç (R) skaler bir büyüklükken, empedans (Z*) kompleks bir büyüklüktür [64].

Empedansın büyüklüğü ve faz açısı ise sırasıyla (2.9) ve (2.10)'de ifade edildiği gibidir:

$$|Z^*| I = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (2.9)$$

$$\theta = \arctan\left(\frac{Z''}{Z'}\right) \quad (2.10)$$

Çizelge 2.3'te direnç, kondansatör veya indüktör içeren devreler için akım-gerilim bağıntıları ile empedans gösterimleri verilmiştir.

Çizelge 2. 3 Direnç, kondansatör ve indüktörün empedans gösterimleri ve akım-gerilim bağıntıları

Bileşen	Akım-Voltaj Bağıntıları	Empedans
Direnç	$V = IR$	$Z^* = Z' = R$
Kondansatör	$I = C \frac{dV}{dt}$	$Z^* = Z'' = -j \frac{1}{\omega C}$
İndüktör	$V = L \frac{dI}{dt}$	$Z^* = Z'' = j\omega L$

Çizelge 2.3'te belirtildiği gibi; kompleks bir nicelik olan empedans, faz açısının sıfır olduğu durumda ($\theta=0$) sadece reel bileşene sahiptir. Empedansın frekanstan tamamen bağımsız olduğu bu durum, lineer dirence karşılık gelir ($Z^* = Z' = R$). İndüktif ve kapasitif durumlarda ise empedans frekansa bağımlı durumdadır ve sadece sanal bileşen içerir.

2.3.1.2 Empedansa Bağlı Diğer AC Fonksiyonlar

Empedans spektroskopisi analizlerinde önemli rol oynayan birkaç nicelik mevcuttur. Bunlardan ikisi empedans (Z) ve admittanstır (Y).

Admittans, empedansın tersi şeklinde tanımlanmaktadır (2.11).

$$Y^*(\omega) = \frac{1}{Z^*(\omega)} = Y'(\omega) + jY''(\omega) = \frac{1}{R_p} + j\omega C_p \quad (2.11)$$

Burada R_p paralel direnç, C_p paralel kapasitanstır. Ayrıca $1/R_p$ terimi iletkenlik (G) ve ωC_p terimi ise suseptans (B) olarak isimlendirilir. Bu durumda (2.12);

$$Y^*(\omega) = G_p(\omega) + jB_p(\omega) \quad (2.12)$$

olarak yazılabilir. Bunun yanı sıra empedans (Z), (2.13) ile ifade edilir.

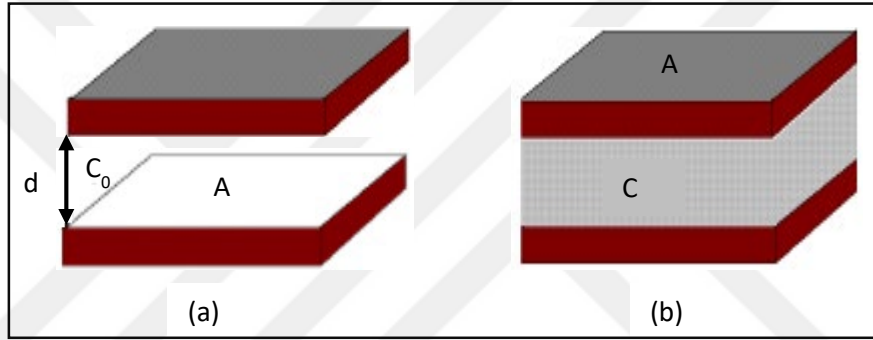
$$Z^*(\omega) = Z'(\omega) + jZ''(\omega) = R_s - jX_s \quad (2.13)$$

Burada R_s seri direnç, C_s seri kapasitanstır. X_s ise seri reaktans olarak isimlendirilir ve değeri $X_s = [\omega C_s(\omega)]^{-1}$ dır.

Empedans spektroskopisi analizlerinde kullanılan diğer iki nicelik, modülüs fonksiyonu (M) ve elektriksel geçirgenliktir (ε). Modülüs fonksiyonu elektriksel geçirgenliğin tersi şeklinde tanımlanır ($M^*(\omega) = 1/\varepsilon^*(\omega)$) ve (2.14) ile ifade edilir [64], [66].

$$M^*(\omega) = M' + jM'' = j\omega C_0 Z^* \quad (2.14)$$

Elektriksel geçirgenlik (ε), Şekil 2.19(a)'da gösterilen birbirinden d kadar uzağa yerleştirilmiş iletken plakaların arasında boşluk (Şekil 2.29a) ve dielektrik malzeme (Şekil 2.19b) bulunan A alanlı kondansatörler kullanılarak açıklanabilir.



Şekil 2. 19 Paralel plakalı kondansatör (a) plakalar arası boş, (b) plakalar arası dielektrik madde ile dolu [65]

Plakalar arasında boşluk olan kondansatörün sığası (2.15) ile plakalar arası dielektrik malzemeye dolu kondansatörün sığası ise (2.16) ile ifade edilmektedir.

$$C_0 = \varepsilon_0 \frac{A}{d} \quad (2.15)$$

$$C = \varepsilon' \varepsilon_0 \frac{A}{d} \quad (2.16)$$

(2.15) ve (2.16)'da, A elektrotların yüzey alanı, $\varepsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ F/m}$ boş uzayın elektriksel geçirgenliğini ve d elektrotlar arası mesafeyi temsil eder. Kompleks elektriksel geçirgenliğin gerçek ve sanal kısımları sırasıyla (2.17) ve (2.18) ile ifade edilir.

$$\varepsilon'(\omega) = \frac{C}{C_0} \quad (2.17)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{1}{R\omega C_0} \quad (2.18)$$

Ayrıca kompleks elektriksel geçirgenlik, kompleks empedansa bağlı olarak (2.19)'daki gibi ifade edilir.

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - j\varepsilon''(\omega) = \frac{-j}{\omega C_0 Z^*(\omega)} \quad (2.19)$$

Özet olarak tanımlanan bu dört niceliğin birbirleri arasındaki ilişki Çizelge 2.4'te verilmiştir.

Çizelge 2. 4 Empedans spektroskopisinin dört temel fonksiyonu arasındaki ilişki

	M	Z	Y	ε
M	M	μZ	μY ⁻¹	ε ⁻¹
Z	μ ⁻¹ M	Z	Y ⁻¹	μ ⁻¹ ε ⁻¹
Y	μM ⁻¹	Z ⁻¹	Y	με
ε	M ⁻¹	μ ⁻¹ Z ⁻¹	μ ⁻¹ Y	ε

Materyallerin kompleks iletkenlik değerleri σ*sembolü ile gösterilir ve (2.20) ile ifade edilir.

$$\sigma^* = \sigma' + j\sigma'' \quad (2.20)$$

(2.21)'de verilen kompleks iletkenliğin gerçek ve sanal bileşenleri

$$\sigma' = \omega \varepsilon_0 \varepsilon'' \quad (2.21)$$

$$\sigma'' = \omega \varepsilon_0 (\varepsilon' - \varepsilon_\infty) \quad (2.22)$$

olarak tanımlanır. Böylece A.C. iletkenlik (2.23)'te verilen halini alır.

$$\sigma^* = \omega \varepsilon_0 [\varepsilon'' + j(\varepsilon' - \varepsilon_\infty)] \quad (2.23)$$

(2.23)'te ε_∞ kompleks elektriksel geçirgenliğin gerçek bileşeninin açısal frekans sonsuza yakınsarken aldığı değerdir. Şayet (2.23)'teki (ε' - ε_∞) terimi küçük değerler alırsa, bu terim ihmal edilebilir. Dolayısıyla, toplam iletkenlik (2.24) ile tanımlanabilir:

$$\sigma_T = \sigma_{dc} + \sigma_{ac} + \omega \varepsilon_0 \varepsilon'' \quad (2.24)$$

(2.24)'te σ_{dc} , DC iletkenliği ifade etmektedir [66], [67].

Katılarda AC iletkenliğin açısal frekansa bağımlılığı, Jonscher g yasası ile analiz edilir. Jonscher'e göre, AC iletkenlik ile ω arasında (2.25) ile tanımlı bir ilişki vardır [68].

$$\sigma_{ac} = A\omega^s \quad (2.25)$$

(2.25)'te, A polarizasyon gücünü temsil eden bir sabiti ifade eder. Açısal frekansın üstel katsayısı s ise, hareketli iyonlar ile bulundukları konumdaki kristal örgüsü arasındaki etkileşim derecesini ifade etmektedir [69], [70].

Evrensel g yasası atomların ya da elektronların hareketi ile meydana gelen relaksasyon mekanizmasının, denge bölgeleri arasında sıçrama ya da tünelleme ile meydana geldiğini ifade eden iletkenlik modelleri önerir. Bu iletkenlik modelleri; Kuantum Mekaniksel Tünelleme (Quantum Mechanical Tunneling (QMT)) Modeli, Küçük Polaron Tünelleme (Small Polaron Tunnelling (SPT)) Modeli, Büyük Polaron Tünelleme (Large Polaron Tunnelling (LPT)) Modeli, Atomik Sıçrama (Atomic Hopping (AH)) Modeli ve ilişkilendirilmiş Engel Sıçrama (Correlated Barrier Hopping (CBH)) Modeli olarak tanımlanır [71].

(2.25)'te verilen s üstel parametresi genellikle 0 ile 1 arasında değer almaktadır. $s \approx 0$, $s \approx 0.5$ ve $0.7 \leq s < 1$ durumları sırasıyla DC iletkenlik Modeli, ilişkilendirilmiş Engel Sıçrama Modeli, Kuantum Mekaniksel Tünelleme Modeline uymaktadır. Eğer sıcaklık ve frekans değerleri yüksek değerele ulaşırsa s parametresi $s=1$, $s>1$ ve $s \approx 2$ gibi değerler alır. Bu durumla da sırasıyla Takriben Sabit Kayıp (Nearly Constant Loss (NCL)), Süper Lineer G Kanunu (Super Linear Power Law (SLPL)) ve Genişletilmiş ift Yaklaşımı (Extended Pair Approximation(EPA)) iletkenlik modellerine karşılık gelirler.

2.3.2 A.C. İletkenlik Mekanizmaları

- Frekansa Bağlı İletkenliğin Kaynağı

Bir dielektrik maddeye frekansa bağlı olarak değerlen bir $E(\omega)$ elektrik alanı uygulandığında, zamana bağımlı bir $P(E)$ polarizasyonu oluşur. Polarizasyon maddeye uygulanan elektrik alana bağımlıdır ve (2.26) ile ifade edilir.

$$P(\omega) = \epsilon_0 \chi(\omega) E(\omega) \quad (2.26)$$

Burada ε_0 boşluğun elektriksel geçirgenliği, $\chi(\omega)$ ise dielektrik duygunluğu ifade etmektedir. Dielektrik duygunluk kompleks bir niceliktir ve (2.27) ile verilmektedir [72].

$$\chi^*(\omega) = \chi'(\omega) - i\chi''(\omega) \quad (2.27)$$

Dielektrik duygunluğun bileşenleri, kompleks dielektrik geçirgenliğin bileşenleri ($\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega)$) ile ilişkilidir ((2.28) ve (2.29)).

$$\varepsilon'(\omega) = 1 + \chi'(\omega) \quad (2.28)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \chi''(\omega) \quad (2.29)$$

Bu durumda A.C. iletkenliğin gerçek ve sanal kısımları (2.30) ve (2.31) denklemleri ile ifade edilir.

$$\sigma'(\omega) = \varepsilon_0 \omega \varepsilon''(\omega) \quad (2.30)$$

$$\sigma''(\omega) = \varepsilon_0 \omega \varepsilon'(\omega) \quad (2.31)$$

Kayıp açısı δ ise dielektrik geçirgenliğin sanal bileşeninin gerçek bileşenine bağlı olarak (2.32)'deki gibi ifade edilmektedir.

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (2.32)$$

Dielektrik duygunluğun gerçek ve sanal bileşenlerinin birbirleriyle olan ilişkisi (2.33) ve (2.34)'de ifade edilen Kramers-Krönig (Hilbert) dönüşümleriyle verilmektedir.

$$\chi'(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{x \chi''(x) dx}{x^2 - \omega^2} \quad (2.33)$$

$$\chi''(\omega) = \frac{-2\omega}{\pi} \int_0^\infty \frac{\chi'(x) dx}{x^2 - \omega^2} \quad (2.34)$$

Kramers-Krönig dönüşümlerinde σ_{dc} ve ε_0 ifadeleri bulunmamaktadır. Bunun sebebi ε_0 'ın Hilbert dönüşümündeki değerinin sıfır olması ve σ_{dc} 'nin ise dielektrik sabitine katkı yapmamasıdır.

A.C. iletkenliği hesaplayabilmek için Debye modeli kullanılabilir. Debye modeli, ya iki lokalize bölgeden birini işgal edebilen bir izole yükün ya da eşdeğer iki uzaysal biçimden

sadece birini kabul edebilen dipolün alternatif elektrik alanına dielektrik tepkisini temsil etmektedir.

Debye modelinde, polarizasyonun zamana bağlı birinci dereceden türevi tek ve sabit τ relaksasyon zamanına bağlı olarak (2.35) ile ifade edilir.

$$\frac{dP}{dt} = -\frac{P}{\tau} \quad (2.35)$$

Bu denklemin çözümü ise eksponansiyel bir fonksiyona bağlı olarak (2.36)'da verildiği gibidir [71].

$$P(t) = P_0 e^{-t/\tau} \quad (2.36)$$

Dielektrik duygunluk ise $-dP/dt$ polarizasyon fonksiyonunun Laplace transformundan elde edilir (2.37).

$$\chi(\omega) = \frac{\chi(0)}{1+i\omega\tau} = \chi(0) \left[\frac{1}{1+\omega^2\tau^2} - \frac{i\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2} \right] \quad (2.37)$$

Relaksasyon zamanının sabit bir değere sahip olması durumunda $\frac{\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2}$ fonksiyonu $\omega\tau = 1$ 'de bir zirve noktasına sahip olacağından dielektrik kayıp χ'' 'nin de belirli bir açısıl frekans değerinde bir zirve sergileyeceği tahmin edilir.

AC iletkenliğin gerçek kısmı ise, sürekli bir dağılım fonksiyonu $n(\tau)$ kullanılarak, (2.38)'deki ile verilir.

$$\sigma'(\omega) = \int_0^{\infty} \alpha n(\tau) \frac{\omega^2 \tau}{1+\omega^2 \tau^2} d\tau \quad (2.38)$$

Burada α polarizasyon katsayısı olarak ifade edilir. Amorf yarıiletkenler için $n(\tau)$ fonksiyonu $1/\tau$ ile orantılı olarak ele alınır. Bu durumda A.C. iletkenliğin gerçek kısmı (2.39)'e indirgenir [80].

$$\sigma'(\omega) \propto \int \frac{\omega d(\omega\tau)}{1+\omega^2\tau^2} \propto \omega \quad (2.39)$$

$n(\tau)$ fonksiyonu, relaksasyon zamanı τ 'nın keyfi bir değişken olan ξ 'nin eksponansiyel bir fonksiyonu olarak (2.40)'daki gibi tanımlanmasını öngörmektedir.

$$\tau = \tau_0 \exp(\xi) \quad (2.40)$$

Burada ξ düz bir dağılıma sahiptir ve $n(\xi) = sbt$ ($n(\tau) = n(\xi) \frac{d\xi}{d\tau} \propto \tau^{-1}$) olarak tanımlanır.

Relaksasyon zamanı τ 'nın (2.40) ile ifade edilmesine sebep olan iki fiziksel mikroskobik relaksasyon mekanizması vardır.

- i) Bir taşıyıcının enerji olarak uyumlu iki bölgeyi ayıran potansiyel engeli üzerinden sıçraması (hopping)

$$\xi = W / kT \quad (2.41)$$

Sıçrama durumunda keyfi değişken (2.41) ile ifade edilir. Burada W engel yüksekliği, k Boltzman sabiti, T ise sıcaklıktır.

- ii) İki denge durumunu ayıran engel boyunca fonon destekli kuantum mekaniksel tünelleme

$$\xi = 2\alpha R \quad (2.42)$$

Kuantum mekaniksel tünelleme durumunda ise, keyfi değişken (2.42) ile ifade edilir ve belirli bir bölgede yerleşmiş bir yükün dalga fonksiyonu $e^{-\alpha R}$ ile orantılıdır:

Bu iki yaklaşım amorf yarıiletkenlerdeki birçok A.C. iletkenlik teorisinin de temelini oluşturmaktadır.

(2.38)'den görüldüğü gibi A.C. iletkenliği hesaplayabilmek için temelde üç nicelik gereklidir. Bunlar α polarizasyon katsayısı, $n(\tau)$ relaksasyon zamanı için dağılım fonksiyonu ve ξ cinsinden tanımlanan relaksasyon zamanı τ 'dur [71].

- Çift Yaklaşımında Relaksasyon Zamanı

Çift yaklaşımı ile polarizasyonun ilk incelenmesi 1961 yılında Pollak ve Geballe [73] tarafından Silisyum kristalinin iletkenlik mekanizmasının analizi sırasında gerçekleştirilmiştir.

Aralarında R uzaklığı ve Δ enerjisi bulunan iki bölge için polarizasyon, bu iki bölge arasındaki elektron transfer oranı denklemlerinden hesaplanabilir (2.43).

$$\dot{f}_1 = \omega_{21}f_2 - \omega_{12}f_1 = -\dot{f}_2 \quad (2.43)$$

Burada f_1 ve $f_2(1-f_1)$, sırasıyla elektronların 1 ve 2 durumlarını doldurma olasılıkları ve ω_{ij} ise geçiş olasılığıdır.

Sisteme bir E elektrik alanının uygulanması durumunda, enerji seviyeleri pertürbe olur ve doluluk değerlerinde değişim gözlenir. Elektrik alanın yeterince küçük olması durumunda ($eER \ll kT$), tepki (2.44)'teki gibi lineer olabilir.

$$\alpha = \frac{e^2 R^2}{12kT} \frac{1}{\cosh^2(\Delta / 2kT)} \frac{1}{1+i\omega\tau} \quad (2.44)$$

Relaksasyon zamanı (2.45) ile geçiş oranı ise (2.46) ile verilmektedir.

$$\tau = \frac{1}{2} \tau_0 [\cosh(\Delta / 2kT)]^{-1} \quad (2.45)$$

$$\omega_{ij} = \frac{1}{\tau_0} \exp\left(\frac{\Delta_{ij} + \Delta_{ji}}{2kT}\right) \quad (2.46)$$

Burada $\Delta_{12} = \Delta > 0$ durumunda 2. bölgenin enerjisi 1. bölgenin enerjisinden büyüktür. (2.46) denklemi Debye enerji değerinden daha büyük çoklu fonon geçişlerinde geçerlidir. Tek fonon geçiş durumları ise (2.47) ile verilmektedir [71], [72].

$$\omega_{ij} = \frac{\Delta_{ij}}{B [\exp(\Delta_{ij} / kT) - 1]} \quad (2.47)$$

Burada B etkileşim detaylarını içeren bir terimdir. (2.47) ile verilen geçiş oranı (2.44)'teki gibi bir polarizasyona neden olmaktadır. Ancak etkin relaksasyon zamanı (2.48)'deki gibi tanjant hiperbolik bir fonksiyon uyarınca değişmektedir.

$$\tau = \frac{1}{B\Delta_{12}} \tanh\left(\frac{\Delta_{12}}{2kT}\right) \quad (2.48)$$

2.3.2.1 Kuantum Mekaniksel Tünelleme Nedeniyle Relaksasyon

- **Elektronik Tünelleme**

Elektronik tünelleme ilk olarak Austin ve Mott tarafından amorf yarıiletkenlerde ve Pollak ve Geballe tarafından katkılı Silisyum kristalinde gözlemlenen ilk yük transfer prosesi olarak düşünülür.

Elektronik Tünelleme modelinde relaksasyon zamanı (τ), (2.40) ve (2.42) kullanılarak $\tau \propto \exp(2\alpha R)$ şeklinde, ya da eşdeğer olarak (2.45)'e $\tau = 2\tau_{0t} \exp(2\alpha R)$ ifadesinin ilave edilmesiyle,

$$\tau = \frac{\tau_{0t} \exp(2\alpha R)}{\cosh(\Delta / 2kT)} \quad (2.49)$$

şeklinde elde edilir. Genel olarak elektron transferinin olduğu merkezlerin gelişigüzel dağıldığı kabul edildiğinde, uzaklığa bağlı polarizasyon fonksiyonu $P(R)$ (2.50)'deki gibi ifade edilir:

$$P(R)dR = 4\pi NR^2 dR \quad (2.50)$$

A.C. iletkenliğin gerçek kısmı ise (2.38), (2.44), (2.45), (2.49) ve (2.50)'nin birleşmesiyle (2.51)'deki gibi elde edilir.

$$\sigma(\omega) = \frac{\pi N^2 e^2 \omega}{6\alpha kT} \int_{\tau_{\min}}^{\tau_{\max}} \frac{R^4 d(\omega\tau)}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2.51)$$

Denklem (2.51) oluşturulurken $\Delta=0$ olarak kabul edilmiştir (Bu yalnızca $\Delta < kT$ olan bölgelerin kayıplara katkıda bulunduğu varsayılması anlamına gelmektedir).

(2.51)'deki $\omega\tau / (1 + \omega^2 \tau^2)$ terimi τ uzayında keskin bir zirve değerine sahiptir ve böylece bir delta fonksiyonu ile matematiksel olarak karakterize edilebilir. Dolayısıyla (2.51)'de yer alan integraldeki R^4 ifadesi kaldırılabilir. Belirli bir ω değeri için R_ω tünelleme uzaklığını temsil etmek üzere,

$$R_\omega = \frac{1}{2\alpha} \ln\left(\frac{1}{\omega\tau_0}\right) \quad (2.52)$$

Şeklinde alınarak, A.C. iletkenliğin gerçek kısmı (2.53)'deki halini alır [71].

$$\sigma'(\omega) = \frac{Ce^2kT}{\alpha} N^2(E_F) \omega R_\omega^4 \quad (2.53)$$

Burada $N(E_F)$ Fermi düzeyindeki durum yoğunluğu, $N = kTN(E_F)$ ise A.C. kayıplarına neden olan durum sayısıdır. C sabiti ise $\frac{1}{12}\pi^2$, ye karşılık gelir.

Bu modelin öngördüğü $\sigma'(\omega)$ değeri $\sigma(\omega) = A\omega^s$ ifadesi ile tanımlı evrensel güç yasasına uygundur ve s parametre değeri;

$$s = 1 - \frac{4}{\ln(1/\omega\tau_0)} \quad (2.54)$$

olarak ifade edilir. (2.54)'ten görüldüğü gibi s değeri 1 den küçük değerler almaktadır ve frekansla birlikte azalmaktadır.

- **Küçük Polaron Tünellemesi (Small Polaron Tunnelling (SPT))**

Küçük polaron kovalent katılarda bir bölgeye yük taşıyıcı ilavesiyle oluşur ve bu durumda sistemin toplam enerjisi W_p polaron enerjisi kadar azalır. Bu iletkenlik modelinde isminden de anlaşılacağı gibi, küçük polaronların lokalize olduğu ve küçük polaron bozukluk bulutlarının üst üste binmeyecek şekilde yerleştikleri varsayılır. Polaron transferi için gerekli aktivasyon enerjisi (W_H) (2.55) ile tanımlıdır.

$$W_H \approx \frac{1}{2}W_p \quad (2.55)$$

Yüksek sıcaklıklarda SPT modeli için relaksasyon zamanı τ ,

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{W_H}{kT}\right) \exp(2\alpha R) \quad (2.56)$$

ile ifade edilir. Çok düşük sıcaklıklarda ise (Debye sıcaklığı altında) relaksasyon zamanı (2.57) ile ifade edilmektedir.

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{W_H}{\frac{1}{8\pi}h\omega_0}\right) \exp(2\alpha R) \quad (2.57)$$

Burada ω_0 örgü bozukluklarını ifade eden titreşim frekansdır. Relaksasyon zamanını ifade eden (2.56) ve (2.57) denklemlerinde elektronik tünelleme modeli incelemesinde yapıldığı gibi Δ terimi ihmal edilmiştir.

SPT modelinde ω frekansındaki tünelleme mesafesi (2.58) ile ifade edilir.

$$R_\omega = \frac{1}{2\alpha} \left[\ln\left(\frac{1}{\omega\tau_0}\right) - \frac{W_H}{kT} \right] \quad (2.58)$$

A.C. iletkenlik (2.58) denkleminin, (2.53)'te verilen denklemde yerine yazılmasıyla elde edilir.

Dolayısıyla Elektronik Tünelleme modelinin tersine SPT modelinde tünelleme mesafesi ve s parametresi sıcaklığa bağlıdır ve (2.59) ile ifade edilir [71].

$$s = 1 - \frac{4}{\ln(1/\omega\tau_0)} \quad (2.59)$$

- **Büyük Polaron Tünellemesi (Large Polaron Tunnelling (LPT))**

Polaron bozukluk bulutlarının üst üste bindiği durumu ifade eden LPT modeli A.C. iletkenlik mekanizmasında polaronların tünellemesinin en baskın olduğu mekanizmadır. Bu polaronlar için, Coulomb etkileşimlerinin uzun menzilli olmaları sebebiyle komşu bölgelerin potansiyel duvarları üst üste binmekte ve böylece polaron sıçrama enerjisi W_H kadar azalmaktadır.

$$W_H = W_{H0}(1 - r_0/R) \quad (2.60)$$

Burada r_0 polaron yarıçapıdır. Tünelleme mesafesi R_ω ise (2.61) ile ifade edilir.

$$R_\omega = \frac{1}{4\alpha} \left[\ln\left(\frac{1}{\omega\tau_0}\right) - \frac{W_{H0}}{kT} \right] + \left[\left[\ln\left(\frac{1}{\omega\tau_0}\right) - \frac{W_{H0}}{kT} \right]^2 + \frac{8\alpha r_0 W_{H0}}{kT} \right]^{1/2} \quad (2.61)$$

A.C. iletkenliğin geçek bileşeni (2.61)'in, (2.53)'te yerine yazılmasıyla elde edilir.

$$\sigma'(\omega) = \frac{\pi^4}{12} e^2 (kT)^2 N^2(E_F) \frac{\omega R_\omega^4}{2\alpha kT + W_{H0} r_0 / R_\omega^2} \quad (2.62)$$

LPT modelinde s parametresi frekansa ve sıcaklığa bağlı olarak (2.63) ile ifade edildiği gibi değişir.

$$s = 1 - \frac{1}{R'_w} \frac{4 + 6W_{H0}r'_0 / kTR_w'^2}{(1 + W_{H0}r'_0 / kTR_w'^2)^2} \quad (2.63)$$

Burada $R'_w = 2\alpha R_w$ ve $r_0^2 = 2\alpha r_0'$ dir. (2.63)'ten görüleceği gibi r_0' 'ın büyük değerleri için sıcaklık arttıkça azalmaktadır. r_0' 'ın düşük değerleri ve belirli bir sıcaklık değeri için s minimum bir değeri almakta ve sonra artan sıcaklıkla s parametresi artmaktadır [71].

- **Atomik Tünelleme**

Atomik tünelleme modeli düşük sıcaklıklarda geçerli olan bir A.C. iletkenlik mekanizmasıdır. Tek fonon destekli geçişler bu modelde baskın durumdadır ve relaksasyon zamanı (τ), (2.64) denklemi ile ifade edilmektedir.

$$\tau = \frac{B}{\Delta} \exp(2\lambda) \tanh\left(\frac{\Delta}{2kT}\right) \quad (2.64)$$

Denklem (2.64)'te λ tünelleme parametresi ($\lambda = R[8\pi^2 mV / h^2]^{1/2}$) ve B ise fonon etkileşim gücünü ifade eden bir sabittir. Atomik tünelleme modelinde A.C. iletkenliğin gerçek bileşeni (2.65) ile ifade edilmektedir.

$$\sigma'(\omega) = \frac{\pi}{6} \frac{Np_0^2}{\Delta_0 \lambda_0} \omega \tanh\left(\frac{\Delta_0}{2kT}\right) \quad (2.65)$$

(2.65)'ten de tahmin edilebileceği gibi iletkenlik frekansla doğru orantılıdır [71].

2.3.2.2 Sıçrama (Hopping) Nedeniyle Relaksasyon

- **Atomik Sıçrama**

Amorf yarıiletkenlerdeki saf sıçrama mekanizması ile ilgili ilk inceleme Pollak ve Pike tarafından yapılmıştır. Pollak ve Pike tamamen ya da kısmen iyonize durumdaki atomların, aralarındaki enerji farkı D olan ve W yüksekliğiyle ayrılmış iki bölge üzerinde sıçrayarak hareket edebileceğini önermişlerdir.

Atomik sıçrama modelindeki relaksasyon zamanı,

$$\tau = \tau_0 \exp(W / kT) \quad (2.66)$$

ile verilir. Bu eşitlik $W \gg kT$ ve $\Delta_0 \gg kT$ olması durumunda geçerlidir. Engel yüksekliğinin dağılımı $P(\omega)$ 'nin $0 \langle W \rangle W_0$ arasında sabit bir değerde olduğu ve Δ 'nın, 0 ile Δ_0 arasında gelişi güzel dağılmış olduğu varsayılarak A.C. iletkenliğin gerçek kısmı (2.67) ile ifade edilir.

$$\sigma'(\omega) = \pi p_0^2 \frac{NkT}{6W_0\Delta_0} \omega \tanh\left(\frac{\Delta_0}{2kT}\right) \quad (2.67)$$

(2.67) incelendiğinde iletkenliğin hem sıcaklığa hem de frekansa bağımlı olduğu görülmektedir [71].

- **İlişkilendirilmiş Engel Sıçrama (Correlated Barrier Hopping (CBH)) Modeli**

Önceki modellerde açıklanan sıçrama mekanizmalarında relaksasyon değişkeni W bölgeler arası uzaklık R 'den bağımsız kabul edilmiş ve böylece sıçrama uzaklığının frekansa bağlı olmadığı bir durum ele alınmıştı. Bu sınırlamayı ortadan kaldırmak üzere düzenlenen modelde, yük taşıyıcıların iki bölgeyi ayıran engelden ısı uyarımlarla transfer edildiği kabul edilmektedir. Aralarında R mesafesi bulunan komşu iki bölgenin Coulomb potansiyelleri üst üste biner. Bu durum, mevcut engel yüksekliğinin W_M 'den bir W değerine düşmesi anlamına gelir. Tek elektron geçişi durumunda bu nicelikler arasındaki ilişki (2.68) ile verilmektedir.

$$W = W_M - \frac{e^2}{\pi\epsilon\epsilon_0 R} \quad (2.68)$$

Dolayısıyla A.C. iletkenlik $\sigma'(\omega)$, polarizasyon için (2.44) ve durulma zamanı için (2.69) kullanılarak ve $\Delta_0 \ll kT$ koşuluyla (2.70) şeklinde ifade edilir.

$$\tau = \frac{\tau_0 \exp(W / kT)}{\cosh(\Delta / 2kT)} \quad (2.69)$$

$$\sigma'(\omega) = \frac{1}{24} \pi^3 N^2 \epsilon\epsilon_0 \omega R_\omega^6 \quad (2.70)$$

CBH modelindeki sıçrama mekanizması (2.71) ile $\Delta_0 \gg kT$ sınırındaki A.C. iletkenlik ise (2.72) ile verilmektedir [71].

$$R_{\omega} = \frac{e^2}{\pi \epsilon \epsilon_0 [W_M - kT \ln(1 / \omega \tau_0)]} \quad (2.71)$$

$$\sigma'(\omega) = \frac{1}{12} \pi^3 \rho_0^2 (kT)^2 \omega R_{\omega}^6 \quad (2.72)$$

(2.82)'deki ρ_0 bir sabit olup N / Δ_0 'a eşittir.

CBH modeli, frekansın üstel değeri olan s parametresinin her iki sınır değeri için (2.73) ile ifade edilebileceğini işaret etmektedir.

$$s = 1 - \frac{6kT}{W_M - kT \ln(1 / \omega \tau_0)} \quad (2.73)$$

(2.73)'ten görülebileceği gibi s , önceki modellerin aksine W_M / kT 'nin küçük değerleri için frekansla artmakta, W_M / kT 'nin büyük değerlerinde ise 1'e yakın değerler almaktadır. Bu iletkenlik modeli A.C. iletkenliğin sıcaklığa bağlılığının $n = (1-s) \ln(1 / \omega \tau_0)$ olmak üzere $\sigma'(\omega) \propto T^n$ şeklinde olduğunu ifade eder. Kusurlar arasında eş zamanlı iki elektronun sıçraması durumunda bu ifadelerde düzeltme yapılması gerekir. Böyle bir durumda polarizasyon 4 ile (2.68) ise 2 ile çarpılmalıdır. Bu düzeltmeler yapıldığında dar band sınırında ($\Delta_0 \ll kT$), A.C. iletkenliğin gerçek kısmı (2.74), sıçrama mesafesi (2.75) halini alır [71].

$$\sigma'(\omega) = \frac{1}{12} \pi^3 N^2 \epsilon \epsilon_0 \omega R_{\omega}^6 \quad (2.74)$$

$$R_{\omega} = \frac{2e^2}{\pi \epsilon \epsilon_0 [W_M - kT \ln(1 / \omega \tau_0)]} \quad (2.75)$$

2.3.3 Polarizasyon (Kutuplanma) Mekanizmaları

Aralarında belirli bir mesafe bulunan eşit ve zıt işaretli bir yük çiftinin oluşturulduğu elektrik dipolü bir elektrik alan içerisine yerleştirilirse, dipolü oluşturan yükler işaretlerine göre elektrik alan yönünde veya ona zıt yönde yönelmeye başlar. Bu kutuplanmaya bağlı olarak da, dipol kendi etrafında dönmeye başlar. Elektrik dipol alternatif bir elektrik alan içine yerleştirilirse, dipol dönme hareketine devam eder ve uygulanan alanın frekansı dipolün dönme frekansına eşit olduğunda rezonans

gerçekleşir. Dipol fazla sürtünmeli bir ortamda bulunursa, dönme hareketi zaman içinde sönümlenir. Başka bir deyişle dipolün dönme frekansı uygulanan elektrik alanın frekansının gerisinde kalır ve relaksasyon yani “durulma” gerçekleşir. Dielektrik sistemlerde, bu durum “relaksasyon zamanı” ile tanımlanır. Relaksasyon zamanı (τ), aynı zamanda madde içinde bulunan moleküllerin mobilitesinin de bir ölçüsüdür. Relaksasyon zamanı, elektrik alanda sıralanmış bir dipoller sisteminin, dipollerinin rastgele sıralandığı denge durumunun $1/e$ 'sine veya 0.368'ine dönmesi için gerekli süredir. Sistemdeki dipollerin yönelmeleri esnasında meydana gelen iç çarpışmalar, τ relaksasyon zamanının üstel olarak azalmasına sebep olur. Elektrik alan ortadan kaldırıldığında ise, süreç tersine döner ve sistem başlangıçtaki durumuna geri döner.

Relaksasyon frekansı f_r ile gösterilir ve R dirençli, C sığalı bir dielektrik malzeme için;

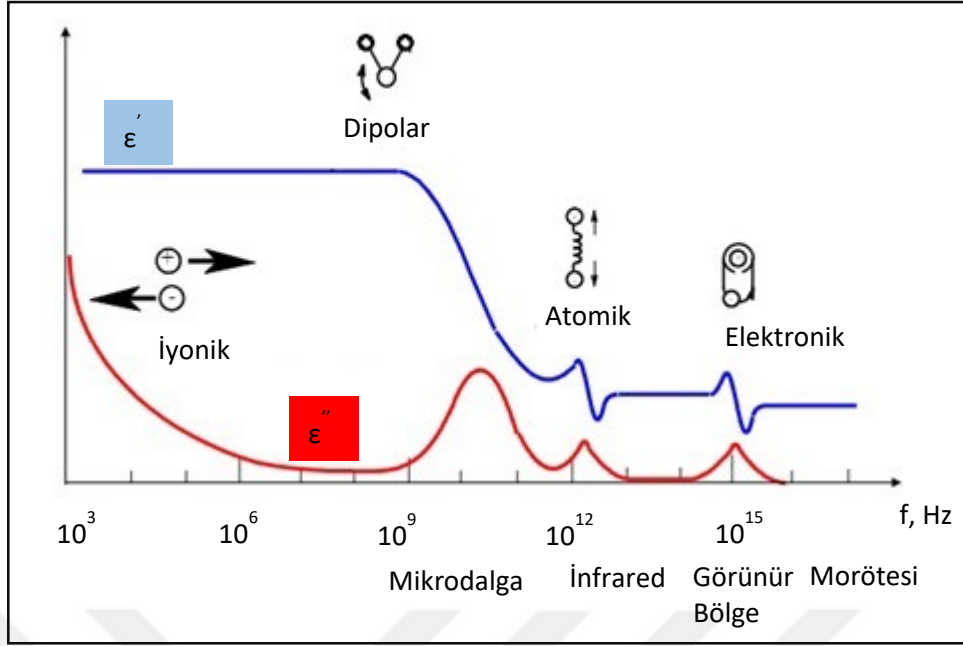
$$\omega_{maks} \cdot \tau = \omega_{maks} \cdot RC = 1 \quad (2.76)$$

ile ifade edilir. Maksimum açısal frekansın $\omega_{maks} = 2\pi f_r$ olduğu düşünülürse, relaksasyon zamanı;

$$\tau = \frac{1}{2\pi f_r} = RC \quad (2.77)$$

olarak tanımlanır. (2.77)'de belirtildiği gibi, relaksasyon zamanı ile relaksasyon frekansı ters orantılıdır.

Relaksasyon frekansı, malzemenin rezonans frekansına karşılık gelir. Elektrik alanın frekansı, malzemenin relaksasyon frekansından küçük ise polarizasyon kolaylıkla oluşur ve dipoller elektrik alanı takip eder. Elektrik alanın frekansı relaksasyon frekansına yaklaştığında dipoller elektrik alana uymakta zorlanır ve bu durumda kayıplar maksimum olur. Eğer frekans artmaya devam ederse, artık dipoller elektrik alanı takip edemez ve polarizasyon oluşmaz. Bunun sonucu olarak, kompleks elektriksel geçirgenliğinin gerçek kısmı hızla azalır ve dielektrik kayıp oluşmaz [74].



Şekil 2. 20 Dielektrik sabitinin gerçekte ve sanal kısmının spektrumu [75]

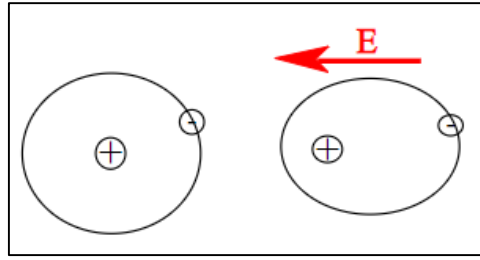
Şekil 2.20'den de görüleceği üzere, her bir dielektrik mekanizma karakteristik bir relaksasyon ve rezonans frekansına sahiptir. Frekans artarken yavaş mekanizmalar yerini hızlı mekanizmalara bırakırlar ve bu durum sanal dielektrik sabitinde kritik bir tepe noktası oluşturur. Rezonans etkisi genellikle elektronik ve atomik kutuplanma ile ilişkili iken, durulma etkisi yönelimli kutuplanma ile ilişkilidir [74], [76].

2.3.3.1 Elektronik Polarizasyon

Her atom pozitif yüklü bir çekirdek ve onu çevreleyen bir elektron bulutundan oluşur. Atoma bir dış elektrik alan uygulandığı zaman, pozitif yüklü çekirdek alan yönünde, negatif yüklü elektron bulutu ise elektrik alana ters yönde bir miktar hareket eder. Yük merkezlerinde meydana gelen bu kayma, atom içinde bir polarizasyon meydana getirmiş olur. Bu polarizasyon 10^{-15} s gibi çok küçük bir zaman aralığında ve morötesi veya görünür bölgeye karşılık gelen yüksek frekanslarda gerçekleşir. Elektronik polarizasyonun etkisi küçük ve geçicidir. Elektronik polarizasyon tüm atom ya da iyonlarda meydana gelir ve dielektrik malzeme içinde gerçekleşebilen diğer polarizasyon türlerinden bağımsız olarak tüm dielektriklerde gözlenebilir.

Elektronik polarizasyon atom çekirdeği ve onu çevreleyen elektron bulutunun simetrisinin elektrik alan altında bozulması durumunda gerçekleşir. Şekil 2.21'de

elektronik polarizasyona uğrayan hidrojen atomunun (+) ve (-) yük merkezlerinin elektrik alanda yer değiştirmesi temsili olarak gösterilmektedir.



Şekil 2. 21 Hidrojen atomunda elektronik polarizasyon

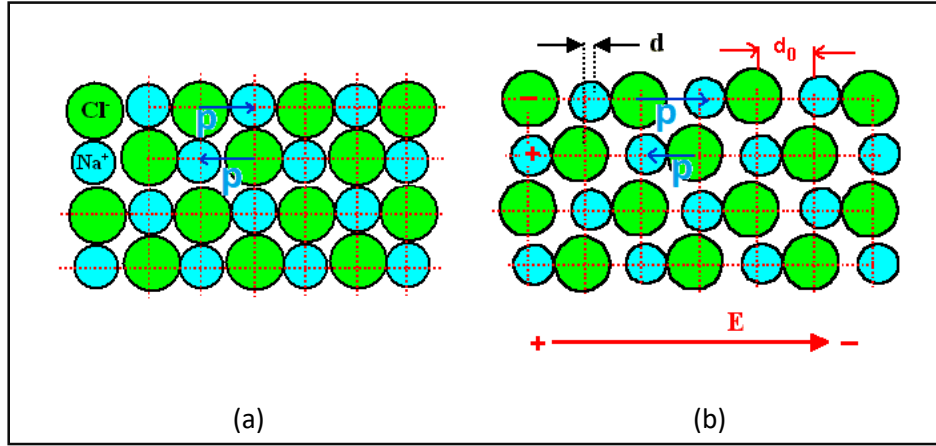
2.3.3.2 Atomik ve İyonik Polarizasyon

Atomik polarizasyon, elektrik alana yerleştirilen iyonik bağlı bir maddenin, iyonları arasındaki bağların deformasyonu ile oluşur. Birbirine yakın konumda bulunan pozitif ve negatif iyonlar elektrik alan altında zıt yönlerde hareket edeceğinden, aralarındaki bağlar gerilir. Dış elektrik alanın yönüne bağlı olarak, anyonlar (- yüklü iyonlar) ve katyonlar (+ yüklü iyonlar) beraber yaklaşır ya da uzaklaşır. Atomik polarizasyonda geçici bir kutup çifti oluşur ve bundan kaynaklanan etki maddenin boyutunu değiştirebilir. Bu polarizasyon türü atomik boyutlarda gerçekleştiği için “atomik polarizasyon” olarak adlandırılır ve elektromanyetik spektrumda kızıl ötesi ya da kızıl ötesine yakın frekans bölgesinde gerçekleşir [74]. Şekil 2.22’de atomik polarizasyona maruz kalmış bir iyon çiftin temsili resmi gösterilmektedir.



Şekil 2. 22 Atomik polarizasyonun bir iyon çifti için temsili gösterimi.

İyonik polarizasyon, iyonik kristallerdeki pozitif ve negatif yüklü iyonların dış elektrik alan etkisiyle yer değiştirmeleri suretiyle oluşur. Şekil 2.23’te NaCl iyonik kristali için iyonik polarizasyon temsili olarak gösterilmiştir.



Şekil 2. 23 NaCl kristalinde dış elektrik alan etkisinde iyonik polarizasyon [77]

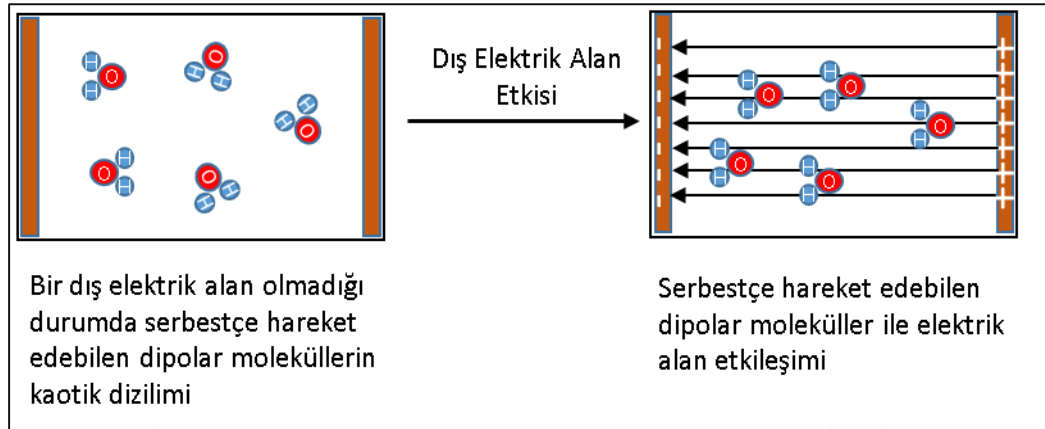
Şekil 2.33'te herhangi bir dış elektrik alan olmadığı durumda (a), hangi Na⁺ ve Cl⁻ çiftinin seçildiğine bakılmaksızın net dipol moment sıfırdır. Çünkü pozitif yöndeki her p dipolüne karşılık negatif yönde bir p dipolü vardır. Sisteme dış elektrik alan uygulandığında (b), pozitif yükler elektrik alan yönünde negatif yüklerse elektrik alanın tersi yönde bir kuvvete maruz kalırlar. Bu durumda Na⁺ iyonları elektrik alan yönünde, Cl⁻ iyonları ise elektrik alana ters yönde bir miktar hareket ederler. Dolayısıyla her Na⁺ ve Cl⁻ çifti arasında yük merkezlerinin hareketinden kaynaklanan bir p dipol momenti oluşur. Bu durum atomik ya da iyonik kutuplanma olarak isimlendirilir [77].

2.3.3.3 Dipolar (Yönelimli) Polarizasyon

Moleküller genel olarak atomların bir ya da daha fazla elektronunu paylaşarak bir araya gelmesi ile oluşur. Molekülü oluşturan atomların elektronlarındaki bu yeni düzen, yük dağılımında bir dengesizliğe neden olur. Buna bağlı olarak da moleküler yapıda daimi bir elektrik dipol moment oluşturur. Bu elektrik dipol momentler dış elektrik alan yokken rastgele yönelmiş durumdadırlar. Moleküle dışarıdan bir elektrik alan uygulandığında ise elektrik dipole etki eden tork sonucu dipoller elektrik alan yönünde sıralanırlar. Dipollerin yönlenmesine eşlik eden sürtünme ise dielektrik kayıplara sebep olur. Dipollerin yönelmesi genellikle mikrodalga frekansında (yaklaşık 10^8 Hz) gerçekleşir ve bu frekansta elektriksel geçirgenliğin gerçek ve sanal bileşeninde bir değişim gözlenir.

Kendiliğinden polarize yani daimi elektrik dipol momente sahip olan polar moleküllerde dipolar kutuplanma baskındır. Bu mekanizma, sabit dipol momente sahip moleküllerin elektrik alan boyunca yönelmeleri ile gerçekleşir. Bu tür polarizasyon "dipolar

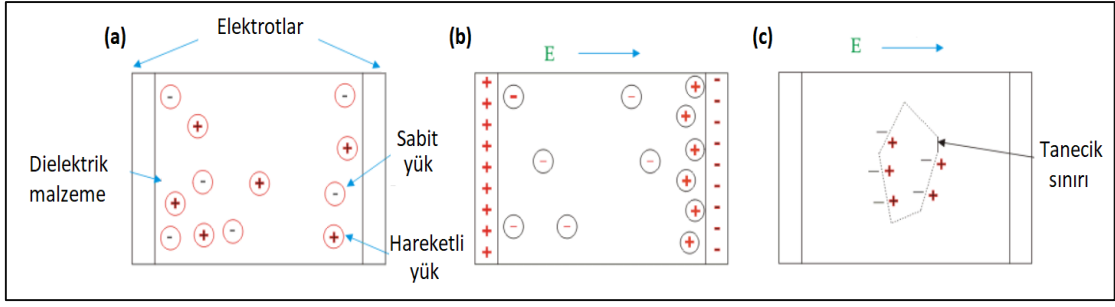
polarizasyon” olarak da bilinir ve ilk olarak Debye tarafından incelenmiştir [74]. Şekil 2.24’te dipolar polarizasyona örnek olarak, su molekülünün dış elektrik alan etkisi altında yönelişi temsili olarak gösterilmiştir.



Şekil 2. 24 Su molekülünün düzgün dış elektrik alanda dipolar polarizasyonu [78]

2.3.3.4 Arayüzey (Uzay-Yük) Polarizasyonu

Elektronik, atomik ve dipolar polarizasyon homojen maddelerde gözlenir ve atoma (ya da moleküle) yerel olarak bağlı yüklerin hareketi ile gerçekleşir. Heterojen maddelerde ise dördüncü tür bir polarizasyon türü diğerlerine göre daha baskındır. Heterojen maddeler bünyelerinde farklı yapılar barındırırlar. Bu maddelerde bağıl olarak serbest hareket edebilen yük taşıyıcıları bulunur. Düşük frekanslı bir elektrik alan altında, yük taşıyıcıları madde içinde belirli bir uzaklığa kadar yer değiştirebilirler ve malzemenin ara yüzeyleri içerisinde yükler tuzaklanabilir. Bu olaya “ara yüzey” ya da “uzay-yük” polarizasyonu denir. Şekil 2.25’te ara yüzey polarizasyonun oluşumu (a), (b) ve (c) aşamalarında temsili olarak gösterilmiştir. Şekil 2.25(a)’dan görüleceği üzere dış elektrik alan uygulanmadığında dielektrik malzeme içindeki yükler arasında belirli bir ayrılma durumu söz konusu değildir. Aynı dielektrik malzeme dış elektrik alana maruz bırakıldığında, Şekil 2.25(b)’deki gibi hareketli (+) yükler (-) yüklü elektrota doğru sürüklenirlerken; ilgili elektrot tarafında bir (+) yük topluluğu oluşur. Böylelikle, Şekil 2.25(c)’de gösterildiği gibi tanecik sınırları (grain boundaries) oluşur.



Şekil 2. 25 Ara yüzey polarizasyonunun temsili gösterimi [79]

Yukarıda bahsedilen yük birikmesi, diğer polarizasyon türlerinin aksine elektrik alanı değiştirir. Malzemenin ara yüzeylerinde biriken bu yükler madde içindeki elektrik alanın ve dolayısıyla malzemenin sığasının artmasına neden olur. Böylece enerji depolanmasını temsil eden ϵ' değerinde de bir artış oluşur [79], [80]. Bununla birlikte, ara yüzey polarizasyonu iyonik boyutta meydana geldiği için diğer kutuplanma türlerinden daha uzun bir zamanda meydana gelir. Bu sebeple düşük frekans bölgesinde ve genellikle radyo frekansının altında etkilidir.

2.3.4 Dipolar Polarizasyonda Relaksasyon Süreçleri için Temel Bağıntılar

Dipolar polarizasyonda relaksasyon süreçlerinin belirlenmesinde “Debye” ve “Cole-Cole” temel denklemleri kullanılmaktadır.

Tek relaksasyon zamanına sahip homojen sistemlerin, kompleks elektriksel geçirgenlikleri Debye denklemi ile incelenir. Bu tür malzemeler aşırı bastırılmış harmonik osilatörler olarak ele alınır ve maksimum hareket frekansı sistemin zaman sabitini belirler [74], [81].

Debye denklemi (2.78) ile tanımlanır:

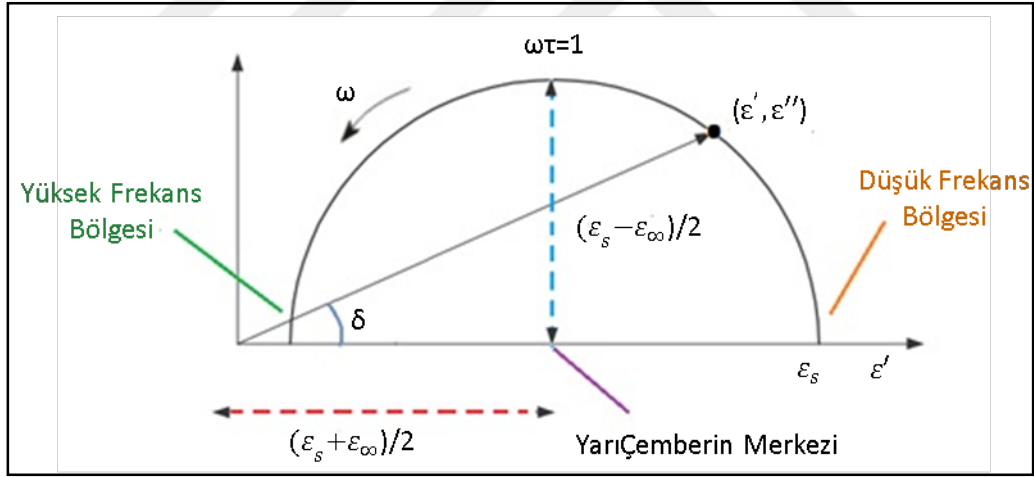
$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} \quad (2.78)$$

(2.78)'de yer alan ϵ_∞ ve ϵ_s sırasıyla kompleks elektriksel geçirgenliğin gerçek bileşeninin açılal frekans sonsuza ve sıfıra yakınsarken aldığı değerlerine karşılık gelir. (2.78)'in sol tarafına kompleks elektriksel geçirgenliğin gerçek ve sanal bileşenleri içeren ifadesi yazılırsa, elektriksel geçirgenliğin gerçek ve sanal bileşenleri için sırasıyla (2.79) ve (2.80) elde edilir:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2.79)$$

$$\varepsilon''(\omega) = (\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}) \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2.80)$$

(2.79) ve (2.80)'da tanımlı $\varepsilon'(\omega)$ ve $\varepsilon''(\omega)$ 'nın açısal frekanstan bağımsız olarak kompleks elektriksel geçirgenlik düzleminde gösterimi ise Şekil 2.26'daki gibidir. Bu tür grafik gösterimler, dielektrik malzemenin enerjiyi depolama oranı ve kaybolan enerji oranını daha net olarak gözleme imkânı sağlar. Bu grafiklere “argand diyagramı” denir. Bu grafikler ilk kez Cole-Cole tarafından çizildiği için ayrıca “Cole-Cole diyagramı” olarak da adlandırılır. Cole-Cole diyagramı, sistemin tek bir relaksasyon zamanına sahip olup olmadığının bulunması için de kullanılan bir metottur [74], [82]. Şekil 2.26'da verilen Cole-Cole eğrisi, merkezi kompleks elektriksel geçirgenliğin gerçek bileşenine ait eksenin üzerinde bulunan tam bir yarı çemberdir ve bu Cole-Cole eğrisine sahip malzeme tek bir relaksasyon zamanına sahiptir.



Şekil 2. 26 Tek bir relaksasyon zamanına sahip Debye modeline uyan tipik bir Cole-Cole eğrisi.

Şekil 2.26'da verilen Debye ilişkisini sağlayan ve tek bir relaksasyon zamanına sahip bir dielektrik malzeme için yarı çemberin merkezi yatay eksen üzerinde iken, kayıp faktörünün tepe noktası ise $\omega \tau = 1$ noktasındadır. Ayrıca her bir $(\varepsilon', \varepsilon'')$ çifti için kayıp açısı (δ),

$$\delta = \tan^{-1} \left(\frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \right) \quad (2.81)$$

ile tanımlıdır. Bilindiği üzere, $tg \delta=D$ ise kayıp tanjantı olarak adlandırılır. İlgili tam yarı çemberin yarıçapı ise sırasıyla

$$\varepsilon' = \frac{(\varepsilon_s + \varepsilon_\infty)}{2} \quad (2.82)$$

ve

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{2} \quad (2.83)$$

bağıntılarıyla tanımlıdır (Şekil 2.27). Birden fazla relaksasyon zamanına sahip bir dielektrik malzeme için ise, Cole-Cole eğrisi ya merkezi kompleks elektriksel geçirgenliğin gerçekte ekseninin altında bir yarı çember (simetrik dağılım) ya da bir yay oluşur [74], [83], [84].

Debye, Cole-Cole dielektrik ifadesini kompleks düzlemdeki yay şekli için genelleştirilmiştir. Bunu relaksasyon zamanı dağılımlarının belirli bir tipine uygulamıştır. Bu durumda, kompleks elektriksel geçirgenlik (2.84)'teki gibi tanımlamıştır:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (2.84)$$

(2.84)'te yer alan α sabiti sıcaklığa, dielektrik malzemenin yapısına ve basınca bağlı fiziksel bir parametredir ($0 \leq \alpha < 1$) [85], [86]. Bununla birlikte, (2.84) esasında relaksasyon zamanı dağılım fonksiyonunun simetrik bir genişlemesini ifade eder. Bu durumda, kompleks elektriksel geçirgenliğin gerçekte ve sanal kısımları sırasıyla (2.85) ve (2.86)'deki gibi ifade edilmiştir.

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \cos \varphi}{A} = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \cos \varphi A^{-1} \quad (2.85)$$

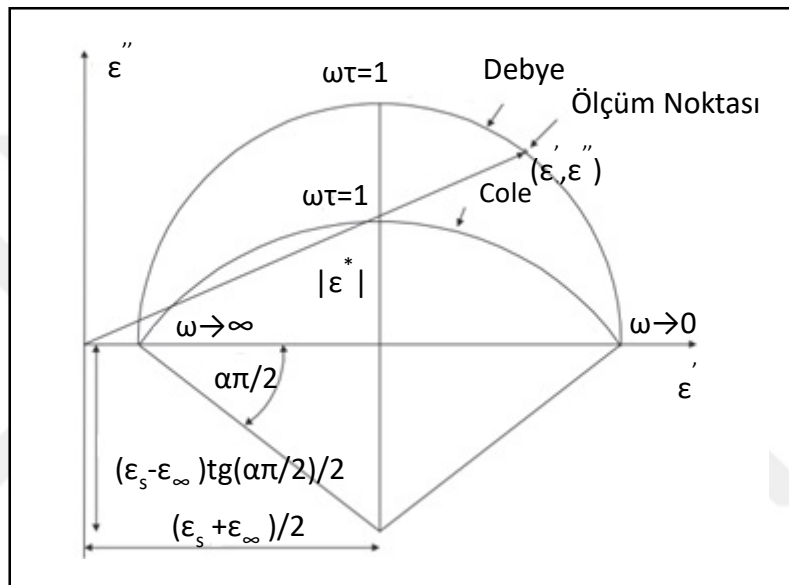
$$\varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon_\infty - \varepsilon_s) \sin \varphi}{A} = (\varepsilon_\infty - \varepsilon_s) \sin \varphi A^{-1} \quad (2.86)$$

(2.85) ve (2.86)'da yer alan A ve Φ parametreleri sırasıyla (2.87) ve (2.88)'deki gibi tanımlıdır:

$$A = [1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \sin \frac{\alpha\pi}{2} + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)}]^{1/2} \quad (2.87)$$

$$\varphi = \arctan \left[\frac{(\omega\tau)^{l-\alpha} \cos \frac{\alpha\pi}{2}}{1 + (\omega\tau)^{l-\alpha} \sin \frac{\alpha\pi}{2}} \right] \quad (2.88)$$

Bu durumda yarım çemberin merkezi yatay ekseninden altında olacaktır. Şekil 2.27’de Debye ve Cole-Cole eğrileri kıyaslamalı bir şekilde verilmiştir [74].



Şekil 2. 27 Debye ve Cole-Cole dağılımlarının kıyaslaması [95]

Şekil 2.27'den de görüleceği üzere, ε'' maksimum iken $\varepsilon'' = [(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) / 2] \tan(\alpha\pi / 2)$ ve $\varepsilon' = [(\varepsilon_s + \varepsilon_\infty) / 2]$ olmaktadır. Çembersel yay her iki taraftan $\alpha\pi/2$ 'lik bir dar açı ile ε' eksenini keser. $\alpha=0$ olduğunda ise, eşitlik Debye eşitliğine indirgenir ve yarı çember tam bir yarı çember olur [74], [83].

BÖLÜM 3

MALZEME ve YÖNTEM

Bölüm 3 genel olarak üç alt başlıktan oluşmaktadır. İlk alt başlık altında, iletken polimerlerin sentezi, takviye maddeleri ve takviye maddelerinin karakterizasyonu için gerçekleştirilen temel ölçümler ve kompozit üretim yöntemleri açıklanmıştır. İkinci alt başlıkta, tez çalışmaları kapsamında üretilen kompozitlerin yapısal analizi için gerçekleştirilen FTIR ve SEM analizi sonuçlarına değinilmiştir. Üçüncü alt başlıkta ise elektriksel özelliklerinin belirlenmesinde başvuru alan dielektrik spektroskopisi yöntemi açıklanmaktadır.

3.1 Sentez

3.1.1 İletken Polimerlerin Sentezi

3.1.1.1 Kullanılan Kimyasallar

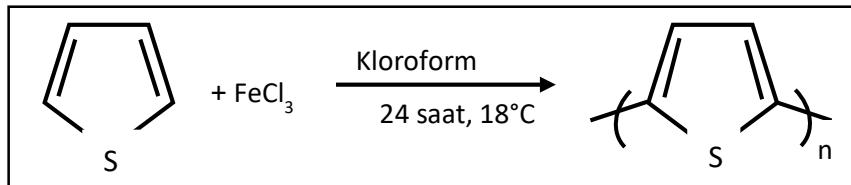
Tez çalışmaları kapsamında sentezlenen iletken polimerlerin üretiminde kullanılan kimyasal maddeler Çizelge 3.1’de verilmektedir. Kimyasal maddelere herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmadan kullanılmıştır.

Çizelge 3. 1 Kimyasal Maddeler ve Özellikleri

Kimyasal Madde	Özellikleri	Üretici Firma
Tiyofen (C ₄ H ₄ S)	M _A :84.140 g/mol p: 1.062 g/cm ³	Merck
Pirol (C ₄ H ₅ N)	M _A :67.090 g/mol p: 0.967 g/cm ³	Merck
İndol (C ₈ H ₇ N)	M _A :84.140 g/mol p: 1.062 g/cm ³	Merck
Demir Klorür (FeCl ₃)	M _A :162.20 g/mol p: 2.900 g/cm ³	Merck
Kloroform (CHCl ₃)	M _A :119.30 g/mol p: 1.492 g/cm ³	Sigma-Aldrich
Metanol (CH ₃ OH)	M _A :32.040 g/mol p: 1.110 g/cm ³	Sigma-Aldrich
Etanol (C ₂ H ₅ OH)	M _A :47.070 g/mol p: 1.590 g/cm ³	Sigma-Aldrich
Amonyum metatungstat hidrat ((NH ₄) ₆ H ₂ W ₁₂ O ₄₀ .xH ₂ O)	M _A :2956.3 g/mol	Sigma-Aldrich
Hidroklorik Asit (HCl) %37	M _A :36.460 g/mol p: 1.180 g/cm ³	Sigma-Aldrich

3.1.1.2 Politiyofen (PTh) Sentezi

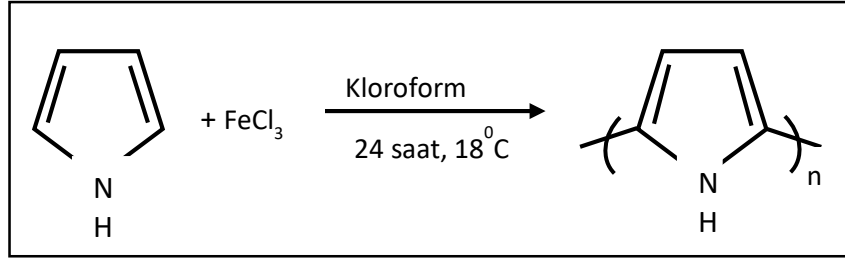
PTh'nin sentezi kimyasal polimerizasyon yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. $n_{\text{yükseltgeyici}}/n_{\text{monomer}}$ oranı 2.5 olarak belirlenmiş ve yükseltgeyici ajan olarak FeCl₃ kullanılmıştır. Sentez prosedüründe öncelikle 0.02 mol tiyofen 70 ml kloroform içerisinde çözülmüştür. Ayrı bir beherde, 0.05 mol Demir(III) Klorür 180 ml kloroform içerisinde disperse edilmiştir. Daha sonra, Demir Klorür çözeltisi hazırlanan Tiyofen çözeltisine damla damla eklenerek polimerleşmenin gerçekleşmesi için karışım 24 saat oda sıcaklığında karıştırılmıştır. İlgili polimerizasyon reaksiyonu, Şekil 3.1'de gösterildiği gibidir. 24 saatin sonunda çözelti süzülerek, önce kloroform sonra da metanol ile birkaç kez yıkanmıştır. Elde edilen kahverengi çökelti 60°C sıcaklıkta vakum etüvünde 24 saat kurutulmuştur.



Şekil 3. 1 PTh'nin Kimyasal Sentezi

3.1.1.3 Polipirol (PPy) Sentezi

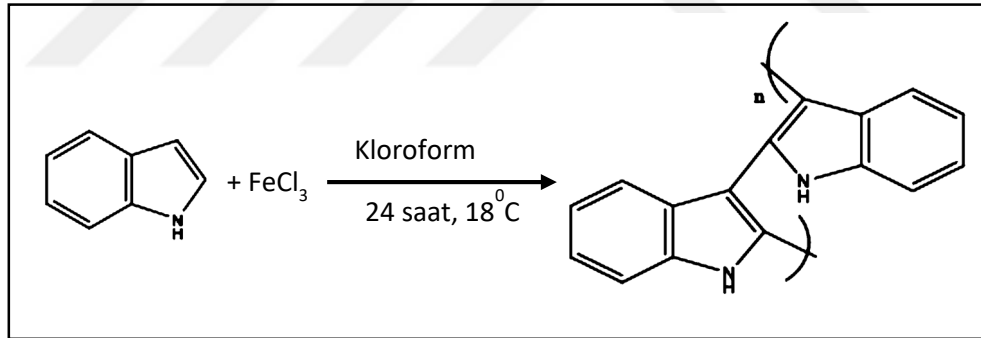
PPy'nin kimyasal sentezi de PTh'ye benzer şekilde gerçekleştirilmiştir. Tiyofen monomeri yerine pirol monomeri kullanılmış, mol oranları değiştirilmemiştir. PPy'nin sentez şeması Şekil 3.2'de gösterilmektedir.



Şekil 3. 2 PPy'nin Kimyasal Sentezi

3.1.1.4 Poliindol (PIn) Sentezi

PIn'nin kimyasal sentezinde $n_{\text{yükseletgeyici}}/n_{\text{monomer}}$ oranı 2.3'e eşit olacak şekilde, 0.035 mol Demir(III) Klorür ve 0.015 mol İndol monomeri kullanılmıştır. Sentez işleminde, 0.035 mol Demir(III) Klorür 35 ml kloroform içerisinde disperse edilmiştir. 0.015 mol İndol monomeri 60 ml kloroform içinde çözülmüş ve Demir Klorür çözeltisi, İndol çözeltisine damla damla eklenmiştir. Polimerleşmenin gerçekleşmesi için karışım 24 saat oda sıcaklığında karıştırılmıştır. İlgili reaksiyon Şekil 3.3'teki gibidir. 24 saatin sonunda çözelti süzülerek önce kloroform sonra da metanol ile birkaç kez yıkanmıştır. Elde edilen kahverengi çökelti 60°C sıcaklıkta vakum etüvünde 24 saat kurutulmuştur.



Şekil 3. 3 PIn'nin Kimyasal Sentezi

3.1.2 Polimer Kompozitlerde Kullanılan Takviye Edici Maddeler ve Sentezleri

Tez çalışmaları dâhilindeki polimer kompozitlerde, mikro boyutlu takviye edici malzemeler olarak; doğadan toplanarak temin edilen volkanik bir kayaç ile ticari olarak satın alınan iki çeşit ucuz maliyetli mineral (Boraks ve Sodyum Meta Silikat) kullanılmıştır. Nano boyutlu takviye edici malzeme olarak ise hidrotermal yöntemle sentezlenmiş Tungsten oksit (WO_3) nanoparçacıklar kullanılmıştır.

3.1.2.1 Doğal Takviye Edici Malzeme Olarak Seçilen Volkanik Kayaç

Türkiye’de Van bölgesinden toplanmış volkanik kayaç örneği, literatürde bir volkanik kayaç türü olan bazaltın iletken polimerlerin dielektrik özelliklerini modifiye edebilme potansiyeline dayanılarak [88], ilgili iletken polimerler için doğal bir takviye edici malzeme olarak seçilmiştir. İlgili volkanik kayacın kimyasal içeriği Bölüm 3.2.1.1’de açıklanacaktır.

3.1.2.2 Ticari Takviye Edici Malzemeler

Çalışmada kullanılan ticari olarak satın alınan düşük maliyetli takviye edici maddeler olan Boraks ve Sodyum Meta Silikatın (SMS) özellikleri Çizelge 3.2’de gösterilmektedir.

Çizelge 3. 2 Katkı Maddeleri ve Özellikleri

Katkı Maddesi	Özellikleri	Üretici Firma
Boraks ($\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)	$M_A: 201.20 \text{ g/mol}$ $\rho: 1.73 \text{ g/cm}^3$	Balmumcu Kimya
Sodyum Meta Silikat (SMS) (Na_2SiO_3)	$M_A: 122.06 \text{ g/mol}$ $\rho: 2.40 \text{ g/cm}^3$	Balmumcu Kimya

3.1.2.3 Nano Boyutta Takviye Edici Olarak Kullanılan Tungsten Oksit (WO_3) Nanoparçacıkların Hidrotermal Yöntemle Sentezi

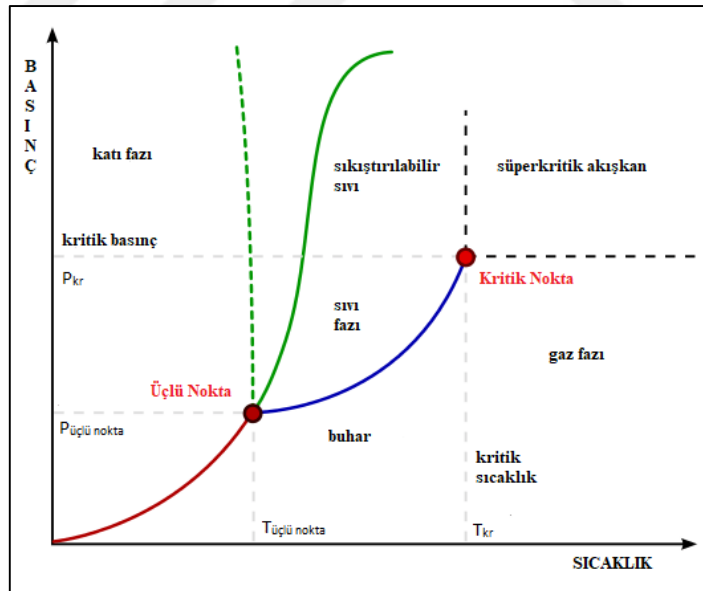
- **Hidrotermal Sentez Yöntemi**

Hidrotermal sentez yöntemi, yüksek sıcaklık ve basıncı temel alan bir bilim dalıdır. Hidrotermal terimi basınç altındaki ısı ve suyun birleşimiyle ilgili olarak jeolojik temellidir. İlk olarak İngiliz jeolog Roderick Murchison tarafından yer kabuğunda çeşitli kayaçların ve minerallerin oluşumuna neden olan yüksek sıcaklık ve basınçtaki suyun hareketini tanımlamak için kullanılmıştır [89]. Günümüzde ise jeologlar, biyologlar, fizikçiler, kimyagerler, mühendisler, seramikçiler ve malzeme bilimcileri gibi farklı bilim dallarından bilim insanlarının dikkatini çeken disiplinler arası bir tekniktir. Doğada oluşan en büyük tek kristaller, sentetik kristallerin bazıları ve minerallerin çoğu hidrotermal kökenlidir.

Hidrotermal yöntemle madde sentezinde, “paslanmaz çelik otoklav” ya da “bomb” olarak isimlendirilen yüksek basınç ve sıcaklık reaktörü kullanılır. Maddeler su ile çözülerek, kritik su sıcaklığını yakın ya da yüksek bir sıcaklığa maruz bırakılırlar. Byrappa

(1992) hidrotermal sentezi, herhangi bir sulu bir ortamda, oda sıcaklığının üstünde ve 1 atm'den daha büyük bir basınçta gerçekleştirilen heterojen bir reaksiyon olarak tanımlar. Yoshimora (1994) ise, 100°C ve 1 atm basınçtan yüksek basınç ve sıcaklıkta meydana gelen reaksiyonları hidrotermal sentez olarak isimlendirmektedir. Çoğu bilim insanı hidrotermal sentezi 100°C ve 1 atm basınçtan yüksek basınç ve sıcaklıkta meydana geldiğini belirtmesine rağmen sıcaklık ve basınç değerleri için bir alt sınır mevcut değildir [89].

Su dahil tüm sıvılar, özellikle belirli bir kritik sıcaklıktaki hidrotermal koşullarda farklı özellikler gösterirler. Şekil 3.4'te gösterilen kritik nokta su için kritik sıcaklık (T_{kr}) ve kritik basınç (P_{kr}) değerinde sıvı-gaz birlikteliğinin son bulduğu durumu belirtir. Su bu kritik sıcaklık ve basınç değerinin üzerinde süperkritik akışkan olarak bulunur. Süperkritik akışkan durumdaki su, sıcaklık ve basınca bağlı olarak özellikleri değişebilen bir sıvının ve bir gazın özelliklerinin ikisine de sahiptir. Sıcaklık yükseldikçe, sıvı termal genişlemenin sonucu olarak daha yoğun olurken, gaz daha az yoğun bir hal alır. Kritik nokta da her iki faz da aynı yoğunluktadır. Dolayısıyla su, kritik noktanın üzerinde ne sıvı ne de gaz haldedir. Bir süperkritik akışkan olarak gaz ve sıvı özellikleri sergiler (Şekil 3.4).



Şekil 3. 4 Suyun faz diyagramı

Hidrotermal sentez koşulu altındaki su, süperkritik akışkan durumundadır ve önemli özellikler gösterir. Böyle bir durumdaki su bileşiği, çözünemez yapıdaki iyonik olmayan kovalent bileşikler çözülür. Yüksek sıcaklık ve basınçlarda viskozite azalır, mobilite

artarak difüzyon prosesi kolaylaşır. Süperkritik suyun düşük viskozitesi ve yüksek mobilitesi, kaliteli tek kristalleri hazırlamak için çok uygun bir ortam sağlar [89], [90].

Hidrotermal sentezde su; çözücü olarak, basınç aktarıcı ortam olarak ve bazen bir reaktan olarak görev yapar. Ancak bazı bileşikler, süper kritik veya süper kritik şartlara yakın durumlarda bile suda yeterli çözünürlüğe sahip değildir. Bu nedenle, kristalizasyon işlemini hızlandırmak için "mineral" olarak adlandırılan bazı küçük, iyonik ve çözünür bileşikler reaksiyon ortamına eklenebilir. Mineraller başlangıç maddesiyle etkileşerek çözünmeyi kolaylaştırırlar. Alkali metaller, silikatlar, germanatlar, zayıf asitlerin alkali tuzları (Na_2CO_3 , Na_3BO_3 , Na_2S) mineral olarak kullanılabilir [90], [91].

Hidrotermal yöntemin diğer sentez yöntemlerinden en önemli farkı sentez tepkimesinin, jelleşmeye geçmeden, yüksek basınçta ve 100-250°C gibi sıcaklık değerlerinde tepkimenin gerçekleştirilmesidir. Bu yöntemin en önemli avantajı, elde edilen ürünün homojen yapıda, nano boyutta olması ve işlem süresinin kısa olmasıdır. Reaksiyon sıcaklığının artmasıyla birlikte meydana gelen hızlı genleşme ile parçacıkların küçük parçacıklara bölünebilmesi parçacık boyutunun küçülmesine neden olur. Dolayısıyla sıcaklık artışıyla beraber bu ince birincil parçacıklar birbirlerine temas ederek bağlanarak, sert aglomerler oluştururlar. Bu durum da yüzey alanının azalmasına neden olmaktadır. Ayrıca, düşük sıcaklıklarda oluşan aglomerler ise yumuşak ve yüksek yüzey alanına sahiptirler [92].

- ***Hidrotermal Yöntem ile WO_3 Nanoparçacık Sentezi***

İletken polimerlere nano boyutta takviye edici malzeme olarak, hidrotermal yöntemle sentezlenmiş Tungsten oksit (WO_3) nanoparçacıkları kullanılmıştır. Hidrotermal yöntemle parçacık sentezinde Şekil 3.5'te gösterilen paslanmaz çelik otoklav adı verilen bir sıcaklık ve basınç reaktörü kullanılmıştır. Madde sentezi hazırlanan sentez çözeltisinin paslanmaz çelik otoklav içerisine yerleştirilerek uygun sıcaklık, süre, pH değerlerinin ayarlanmasıyla gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3. 5 Paslanmaz çelik otoklav

WO₃ nanoparçacıkların sentezi, Nguyen ve arkadaşlarınca kullanılan yöntem [93] esas alınarak gerçekleştirilmiş; ancak başlangıç maddesi olarak amonyum metatungstat hidrat (AMT) kullanılmıştır. Sentez prosedüründe; öncelikle 4.125 g AMT 12.5 ml saf su içerisinde çözülmüştür. pH değerini 1.9'a ayarlamak için 3M HCl çözeltisi, AMT çözeltisine damla damla eklenmiştir. Çözelti 1.9 pH değerine ulaştığında elde edilen şeffaf çözelti 4 saat oda sıcaklığında karıştırılmış ve 50 ml paslanmaz çelik otoklav içerisine yerleştirilmiştir. Otoklav kapatılarak, 180°C'de 24 saat hidrotermal işleme maruz bırakılmıştır. 24 saat sonunda otoklav açılarak elde edilen sarı renk çökelti sırasıyla saf su ve etanolle yıkanmıştır. Elde edilen WO₃ parçacıklar, 80°C'de 24 saat kurutulmuş ve 450°C'de 1 saat tavlansmıştır. İlgili nanoparçacıkların yapısal karakterizasyonları Bölüm 3.2.1.2'de anlatılacaktır.

3.1.3 Polimer Kompozitlerin Sentezi

3.1.3.1 İletken Polimer-Mikro Boyutlu Takviye Edici Malzeme Kompozitlerin Sentezi

Kompozitlerin sentezinde mekanik karıştırma yöntemi tercih edilmiştir. Tipik bir sentezde ağırlıkça %10, 25 ve 50 oranında takviye edici madde içerecek şekilde polimer-takviye edici toz karışımları hazırlanmış ve homojen bir yapı elde etmek için karışımlar agat havanda öğütülmüştür. Sonuç olarak üretilen kompozitler Çizelge 3.3'te verilmiştir.

Çizelge 3. 3 Mikro boyutlu takviye edici madde içeren polimer kompozitler

Polimer	Boraks	Sodyum Metasilikat (SMS)	Volkanik Bazalt (VB)
Politiyofen	PTH-%10, 25, 50 Boraks	PTH-%10, 25, 50 SMS	PTH-%10, 25, 50 VB
Polipirol	PPY-%10, 25, 50 Boraks	PPY-%10, 25, 50 SMS	PPY-%10, 25, 50 VB
Poliindol	Pln-%10, 25, 50 Boraks	Pln-%10, 25, 50 SMS	Pln-%10, 25, 50 VB

3.1.3.2 İletken Polimer-Tungsten Oksit (WO₃) Kompozitlerinin Sentezi

İletken polimer-WO₃ kompozitlerinin sentezi de Bölüm 3.1.3.1'de ifade edildiği gibi mekanik karıştırma yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan kompozitler Çizelge 3.4'te verilmektedir.

Çizelge 3. 4 İletken Polimer-Tungsten Oksit Kompozitleri

Polimer	Tungsten Oksit (WO ₃)
Politiyofen	PTH-%1, 2, 3 WO ₃
Polipirol	PPY-%1, 2, 3 WO ₃
Poliindol	Pln- %1, 2, 3 WO ₃

3.2 Yapısal Karakterizasyon

3.2.1 Katkı Maddelerinin Yapısal Karakterizasyonu

3.2.1.1 Doğal ve Ticari Takviye Edici Parçacıkların Yapısal Karakterizasyonu ve Boyut Analizleri

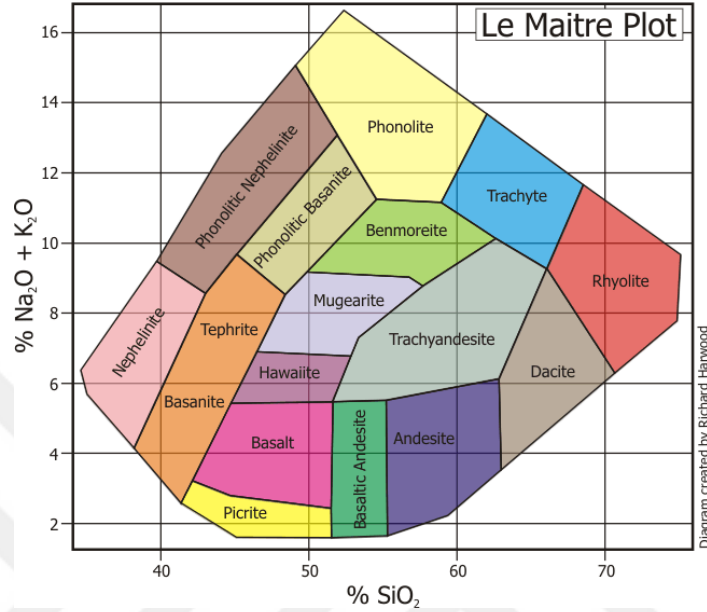
Takviye edici madde olarak kullanılan Van bölgesinden toplanarak temin edilen volkanik bir kayaç olan volkanik bazalt (VB)'ın kimyasal bileşimi Philips PW-2400 XRF cihazı ile analiz edilmiştir. XRF sonuçları Çizelge 3.5'te verilmektedir.

Çizelge 3. 5 Volkanik bazaltın kimyasal bileşimi

Bileşen	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Toplam
Ağırlıkça Yüzde	47.7	1.39	16.91	10.87	0.16	7.61	11.35	3.13	0.51	0.22	100

VB'nin XRF sonuçları incelendiğinde (Çizelge 3.5), bazalt örneğinin %47.7 SiO₂ ve %5 den daha az alkali oksit bileşenler (Na₂O ve K₂O) içerdiği görülmektedir. Bilindiği gibi kayaçların sınıflandırması için iki temel diyagram kullanılmaktadır. Bunlar; Mineralojik

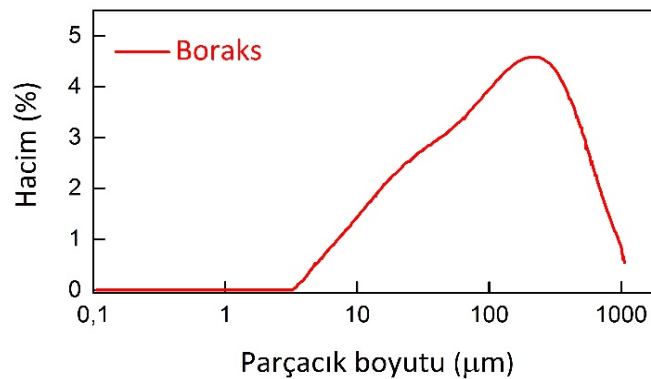
kompozisyona dayalı magmatik kayalar için Kuartz (Quartz), Alkali feldspat (Alkali-feldspar), Plajiyoklaz (Plagioclase) ve Feldspatoid (Foid) (QAPF) diyagramı ve volkanik kayalar için Toplam (Total) Alkali (Alkali) Silika (Silica) (TAS) diyagramı [94]'dır. TAS sınıflaması Şekil 3.6'daki gibi ifade edilmektedir.



Şekil 3. 6 Volkanik kayaları için TAS sınıflaması [95]

VB'nin kimyasal içeriği Şekil 3.6'da verilen TAS sınıflandırması açısından incelendiğinde; çalışmada kullanılan volkanik kayacın bazalt olduğu tespit edilmiştir.

Bunun yanı sıra, kompozitlerde takviye edici malzeme olarak kullanılan Boraks ve Volkanik Bazalt (VB)'in parçacık boyutu dağılımı Mastersizer, Malvern Hydro 2000MU model cihazla, SMS'nin ortalama parçacık boyutu ise Malvern Zetasizer Nano ZS model cihaz ile tespit edilmiştir. Boraksın parçacık boyut dağılım grafiği ve parçacık boyut dağılım yüzdeleri sırasıyla Şekil 3.7 ve Çizelge 3.6'da verilmektedir.



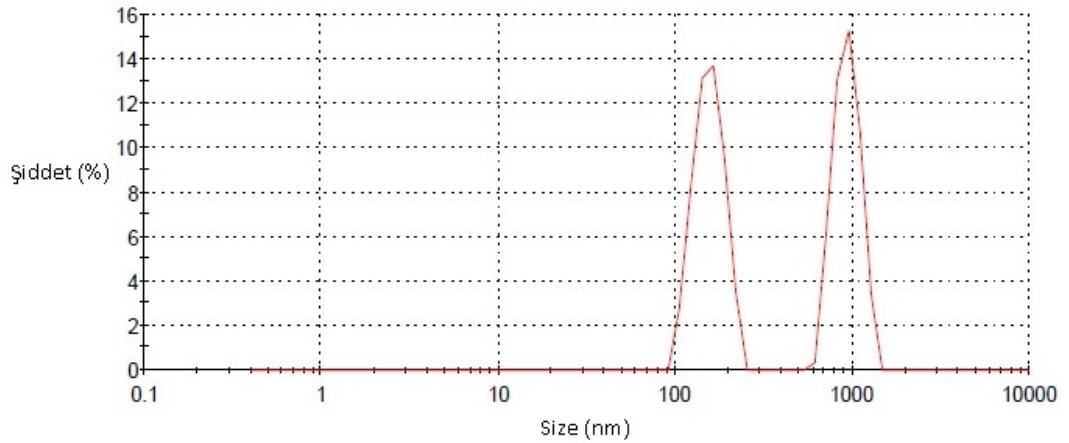
Şekil 3. 7 Boraks'ın parçacık boyut dağılım grafiği

Çizelge 3. 6 Boraks'ın parçacık boyut dağılım yüzdeleri

Boyut (μm)	Yüzde hacim	Boyut (μm)	Yüzde hacim	Boyut (μm)	Yüzde hacim	Boyut (μm)	Yüzde hacim
0.01-3.31	0	17.4	1.88	91.2	3.37	478.6	3.27
3.80	0.09	19.9	2.03	104.7	3.53	549.5	2.66
4.37	0.25	22.9	2.16	120.2	3.69	631.0	2.32
5.01	0.42	26.3	2.29	138.0	3.84	724.4	1.86
5.75	0.58	30.2	2.41	158.5	3.97	831.8	1.44
6.61	0.74	34.7	2.50	182.0	4.06	955.0	1.05
7.59	0.90	39.8	2.61	209.0	4.12	1096.5-10000	0.72
8.71	1.07	45.7	2.71	239.9	4.14		
10.0	1.22	52.5	2.81	275.4	4.09		
11.5	1.40	60.3	2.94	316.2	3.98		
13.2	1.56	69.2	3.06	363.1	3.80		
15.1	1.73	79.4	3.21	416.9	3.52		

Boraksın parçacık boyutu dağılımı grafiği (Şekil 3.7) ve grafikten elde edilen parçacık yüzdeleri (Çizelge 3.6) incelendiğinde, boraks parçacıklarının %90'ının 481.982 μm'den daha küçük, %50'sinin 115.173 μm'den daha küçük ve %10'unun 15.185 μm'den daha küçük boyutta olduğu belirlenmiştir.

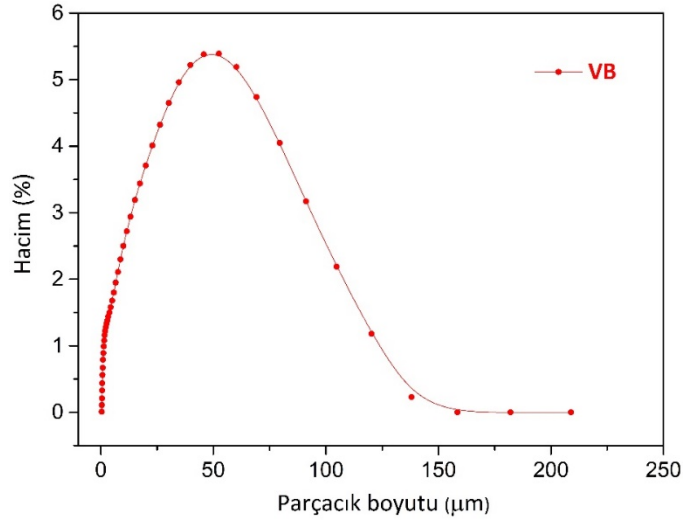
Ticari olarak elde edilen SMS'nin parçacık boyut dağılım grafiği ise Şekil 3.8'de verilmektedir.



Şekil 3. 8 SMS'nin parçacık boyut dağılım grafiği

Şekil 3.8'e göre, SMS'in ortalama parçacık boyutunun 0.75μm olduğu görülmüştür.

VB'nin parçacık boyut dağılım grafiği ve parçacık boyut dağılım yüzdeleri ise sırasıyla Şekil 3.9 ve Çizelge 3.7'de verilmektedir.



Şekil 3. 9 VB'nin parçacık boyut dağılımı

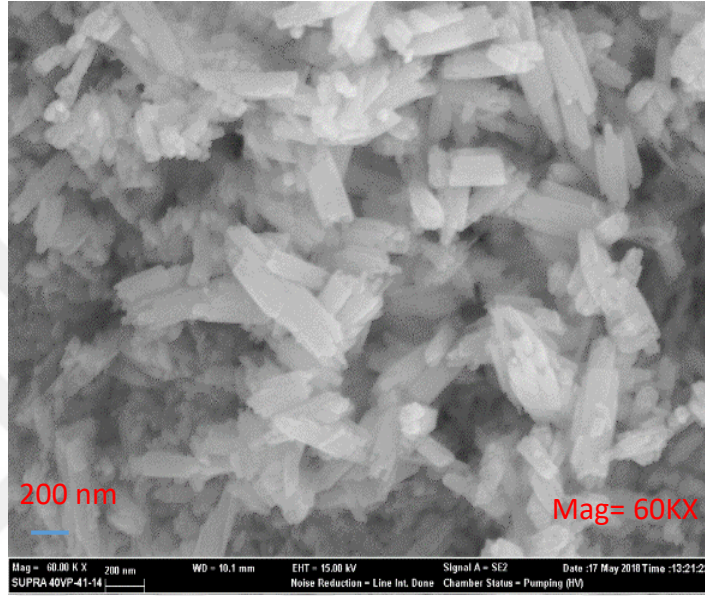
Çizelge 3. 7 VB'nin parçacık boyut dağılım yüzdeleri

Boyut (μm)	Yüzde hacim	Boyut (μm)	Yüzde hacim	Boyut (μm)	Yüzde hacim	Boyut (μm)	Yüzde hacim
0.01-0.32	0.00	1.45	1.16	7.59	2.30	39.81	5.38
0.36	0.01	1.66	1.22	8.71	2.50	45.71	5.39
0.42	0.11	1.91	1.28	10.00	2.72	52.48	5.19
0.48	0.21	2.19	1.33	11.48	2.94	60.26	4.74
0.55	0.33	2.51	1.38	13.18	3.19	69.18	4.05
0.63	0.44	2.88	1.44	15.14	3.44	79.43	3.17
0.72	0.56	3.31	1.50	17.38	3.71	91.20	2.19
0.83	0.67	3.80	1.58	19.95	4.01	104.71	1.18
0.96	0.79	4.37	1.68	22.91	4.32	120.23	0.23
1.09	0.89	5.01	1.80	26.30	4.65	138.04-1000	0.00
1.10	0.99	5.75	1.95	30.20	4.96		
1.30	1.08	6.61	2.11	34.67	5.22		

VB örneğinin parçacık boyutu dağılımı grafiği (Şekil 3.9) ve grafikten elde edilen parçacık yüzdeleri (Çizelge 3.7) incelendiğinde, VB parçacıklarının %90'ının 71.01 μm'den küçük, %50'sinin 23.42 μm'den küçük ve %10'unun da 2.249 μm'den küçük olduğu görülmüştür.

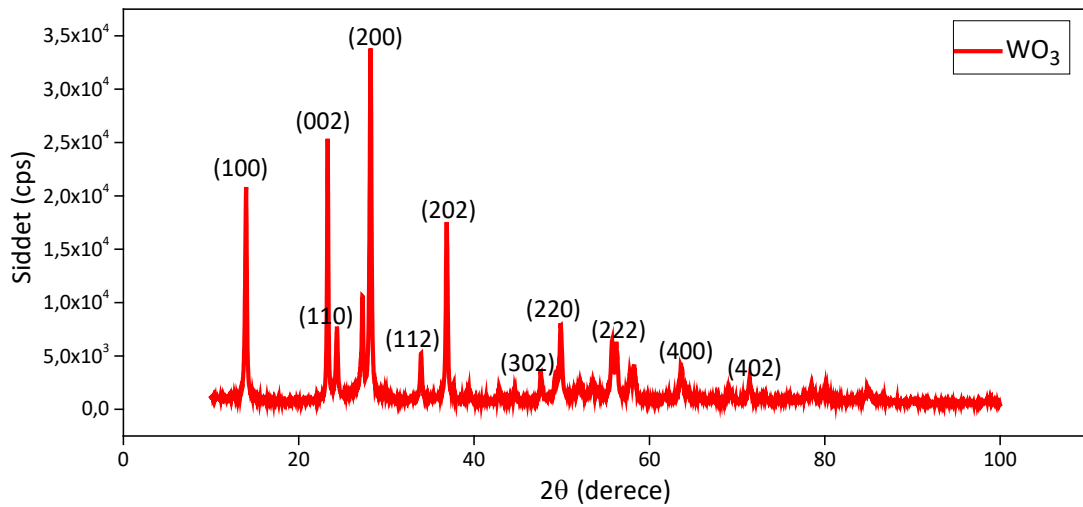
3.2.1.2 WO₃ Nanoparçacıkların Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), X-Işını Kırınım (XRD), Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) ve Enerji Dağıtıcı X-Işını (EDX) Spektroskopi Analizleri

Üretilen Tungsten oksitin Zeiss-EVO LS 10 model SEM cihazı ile alınan görüntüsü, Şekil 3.10'da verilmektedir. SEM görüntüsü uyarınca görüntülenen parçacıkların üstüste binmiş tel şekline benzer yapılardan oluştuğu gözlenmektedir.



Şekil 3. 10 WO₃ nanoparçacıkların SEM görüntüsü

Toz halindeki WO₃ örneğinin XRD deseni, Cu X-ışını tüplü X-ışını kırınımı cihazı ile CuK_β ışınlarının birinci mertebeden (n=1) kırınım açıları ölçülerek belirlenmiştir. WO₃ nanoparçacıkların XRD spektrumu Şekil 3.11'de verilmektedir.



Şekil 3. 11 WO₃ nanoparçacıkların XRD spektrumu

Şekil 3.11’de verilen XRD deseni ve kırınım zirve pozisyonları, WO₃ nanoparçacıkların hekzagonal yapıda kristalize olduğunu göstermiştir (JCPDS 85-2459) [104]. 2θ değerinin 13.99, 23.29, 28.18, 36.5° olduğu zirveler sırasıyla (100), (002), (200), (202) düzlemleri ile ilişkilidir. Örgü parametreleri a=b= 7.30 Å ve c=7.6328 Å olarak belirlenmiştir.¹.

WO₃ parçacık boyutu (3.1) de verilen Scherer formülü kullanılarak hesaplanmıştır.

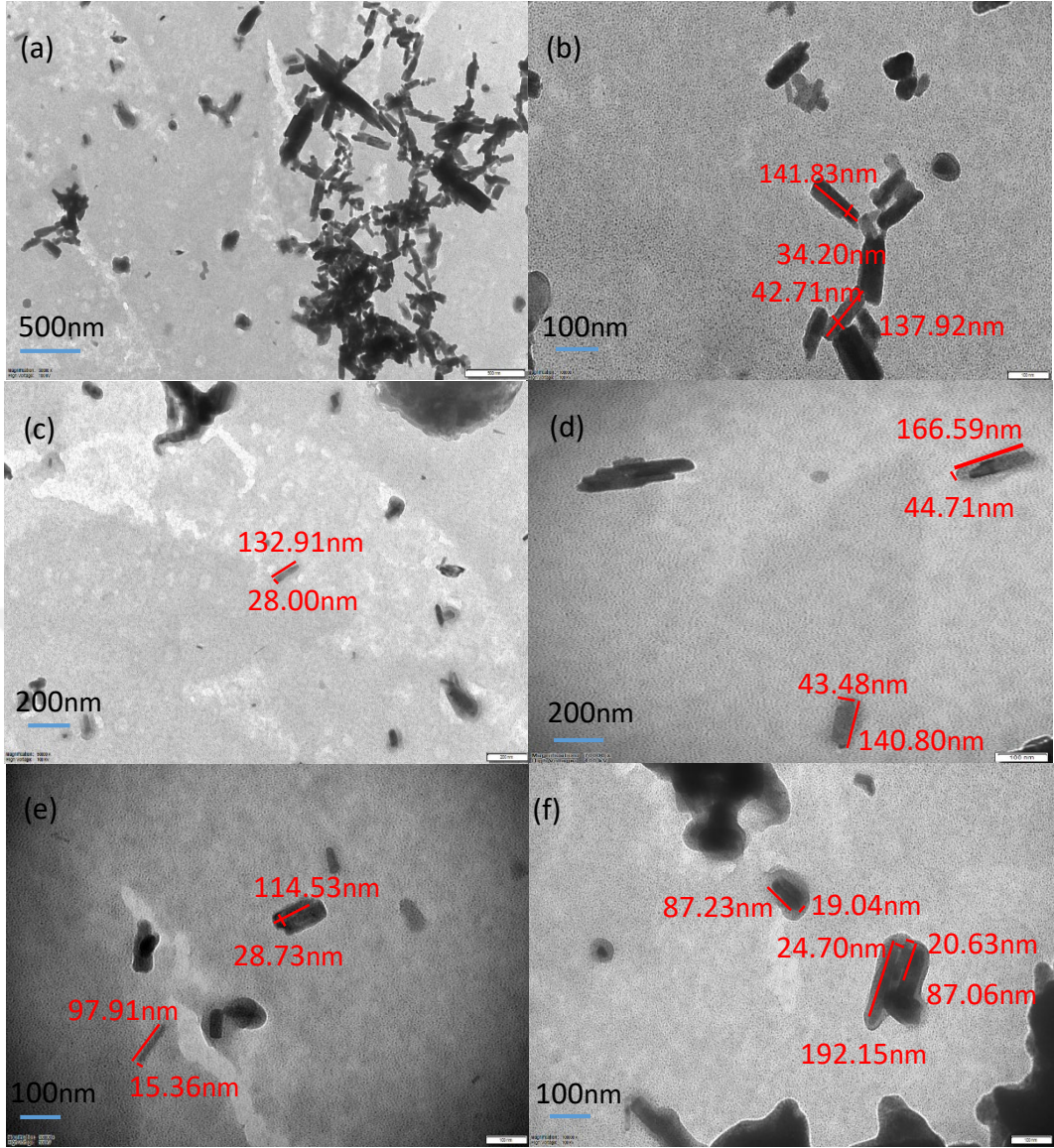
$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.1)$$

Burada; D: tanecik boyutu, λ: kullanılan X-ışını kaynağının dalga boyu, β: zirve şiddetinin yarı yüksekliğinin açısal genişliği, θ: kırınım açısı değerini ifade etmektedir. (3.1) kullanılarak WO₃ nanoparçacıkların ortalama boyutları 33.47 nm olarak hesaplanmıştır.

WO₃’ün TEM analizi, JEOL JEM 1220 marka TEM cihazıyla gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.12(a-f)’de WO₃ parçacıklarının TEM görüntüleri verilmektedir. Görüntüler incelendiğinde, WO₃ parçacıklarının yapısında 15.36 nm ile 44.71 nm arasında değişen boyutlarda parçacıklar bulunduğu görülmektedir. Bu sonuçlar XRD analizi ile hesaplanan 33.47nm’lik ortalama parçacık boyutu ile de uyumludur.

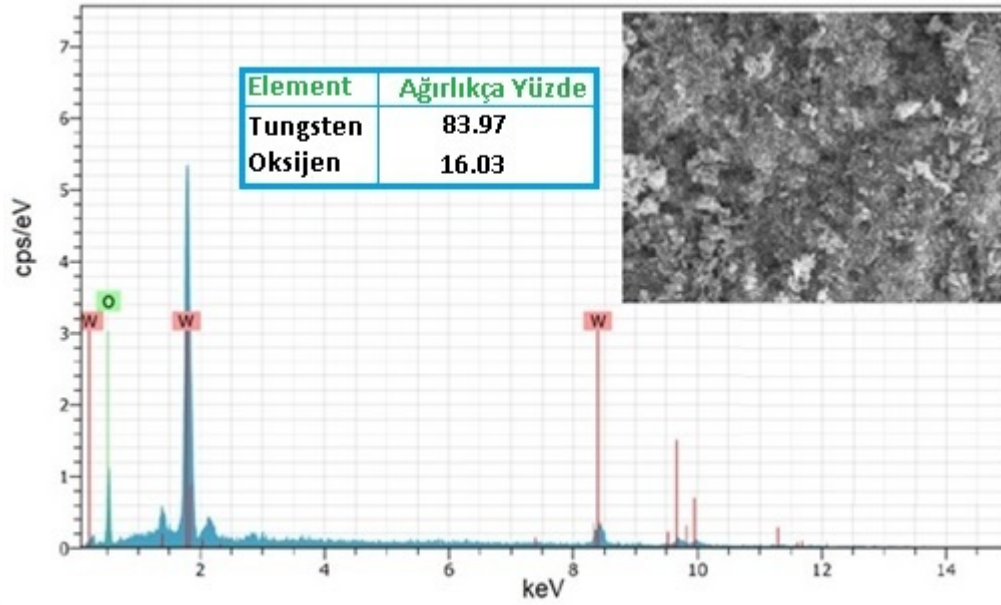
¹ Hekzagonal kristal yapı için örgü parametreleri $\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$ formülü ile hesaplanır.

Burada h,k ve l miller indislerini, d ise düzlemler arası uzaklığı ifade etmektedir.



Şekil 3. 12 WO₃ nanoparçacıkların TEM görüntüsü

Sentezlenen nanoparçacıkların kimyasal içeriğinin belirlenmesi için Enerji Dağıtıcı X-Işını (Energy-Dispersive X-ray (EDX)) spektroskopi analizi de yapılmıştır (Şekil 3.13). Bruker marka EDX spektrometresi ile malzemenin atomik ve ağırlıkça, tungsten (W) ve oksijen (O) yüzdeleri (Şekil 3.13'deki tablo) sentezlenme sitokiyometresi ile uyumlu olarak tespit edilmiştir. Ölçümlerdeki hata payı $\pm\%5$ olarak belirlenmiştir.



Şekil 3. 13 WO₃ nanoparçacıkların EDX spektrumu

3.2.2 İletken Polimer Kompozitlerin Yapısal Karakterizasyonu

Doktora tez çalışmaları kapsamında hazırlanan numunelerin yapısal karakterizasyonları iki ana başlık altında gerçekleştirilmiştir. İlk yapısal inceleme, numunelerin Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi spektrumlarının analizi iken, ikinci yapısal inceleme yüzey morfolojilerinin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile belirlenmesi olmuştur. Bu bağlamda, Bölüm 3.2.2.1 ana başlığı altında öncelikle genel olarak FTIR analizinin temel prensiplerinden bahsedilerek sırasıyla PTh, PPY ve PIn temelli mikro ve nano boyutlu takviye edici malzemeler kullanılarak hazırlanan kompozitlerin FTIR analizleri yapılmıştır. Bölüm 3.2.2.2'de sırasıyla SEM analizi hakkında genel bilgiler verilmiş ve sırasıyla PTh, PPY ve PIn temelli mikro ve nano boyutlu takviye edici malzemeler kullanılarak hazırlanan kompozitlerin SEM görüntüleri incelenmiştir.

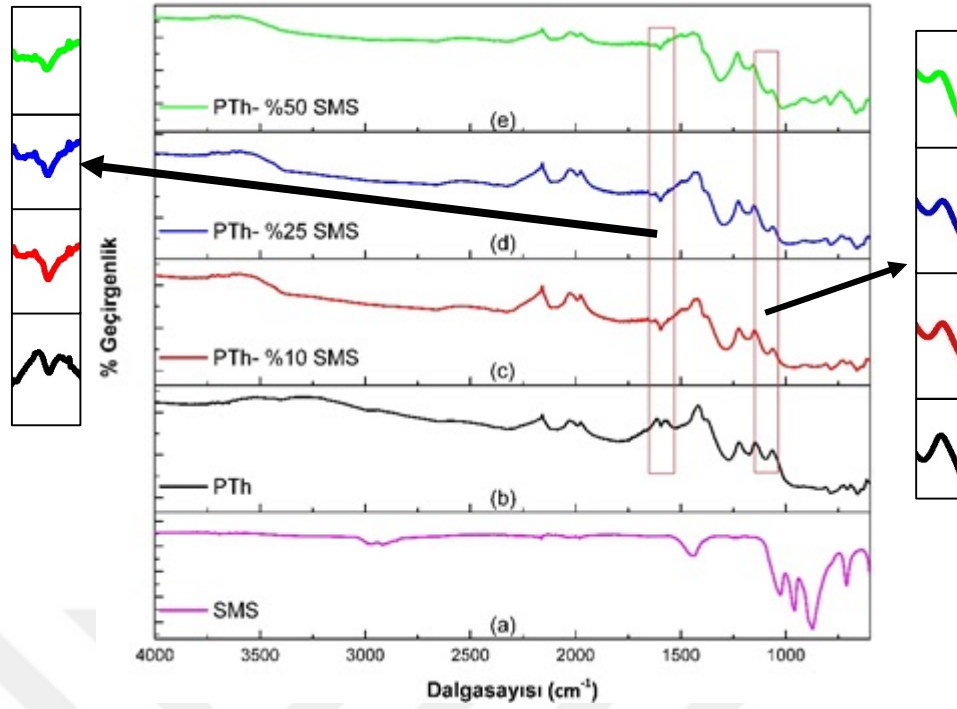
3.2.2.1 Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi (FTIR) Spektroskopisi ile Numunelerin Analizi

FTIR spektroskopisi, organik ya da inorganik maddelerin kimyasal bileşenlerinin karakterizasyonu için sıklıkla kullanılan yöntemlerden biridir. FTIR spektroskopisi temelde malzemeye gönderilen kızılötesi (infrared) ışın sonucunda, maddeyi oluşturan atomlar arasındaki bağların titreşim frekanslarına karşılık gelen absorpsiyon bandlarının incelenmesine dayanır. Kızılötesi ışınımına maruz kalan malzemedeki moleküller sadece kendilerine özgü enerji değerlerini absorbe ederler. Bunun sonucu olarak moleküllerin

titreşimsel enerji seviyeleri temel durumdan uyarılmış durumlara geçer. Absorpsiyon band (tepe) noktasının frekansı, titreşimsel enerji boşluğu ile belirlenir. Absorpsiyon band noktalarının sayısı molekülün titreşim özgürlüğünün sayısı ile ilişkili iken, absorpsiyon band şiddeti moleküllerin dipol momentinin değişmesi ve enerji seviyeleri arasındaki geçiş olasılığı ile ilişkilidir. Bu nedenle bir malzemenin kızılötesi tayfı analiz edilerek, malzemenin kimyasal yapısı hakkında detaylı bilgi elde edilebilir. Analiz işlemi yapısı bilinen malzemelerin absorpsiyon bandları ile karakterize edilmek istenen malzemenin bandlarının karşılaştırılması yoluyla gerçekleştirilir. Böylece yapısı bilinmeyen malzemelerin içeriğinin tespiti mümkün olur [97]. Tez çalışması kapsamında hazırlanan kompozitlerin FTIR analizleri, Bruker marka TENSOR 27 FTIR spektrometresi ile 600-4000 cm^{-1} aralığında ve geçirgenlik modunda elde edilmiştir.

Kompozitlerin FTIR analizi polimer bazlı gruplama ile verilmektedir. Bu amaçla öncelikle PTh esaslı tüm kompozitler her bir katkı için sırasıyla SMS, Boraks, VB ve WO_3 olacak şekilde ayrı ayrı düzenlenerek incelenmiştir. Daha sonra ise PTh uygulanan bu sistem sırasıyla PPy ve Pln için gerçekleştirilmiştir.

Şekil 3.14’de PTh, SMS ve PTh-SMS kompozitlerinin FTIR spektrumları ve Çizelge 3.8’de PTh ve SMS’nin FTIR absorpsiyon bandları verilmektedir.



Şekil 3. 14 PTh, SMS ve PTh-SMS kompozitlerinin FTIR spektrumu

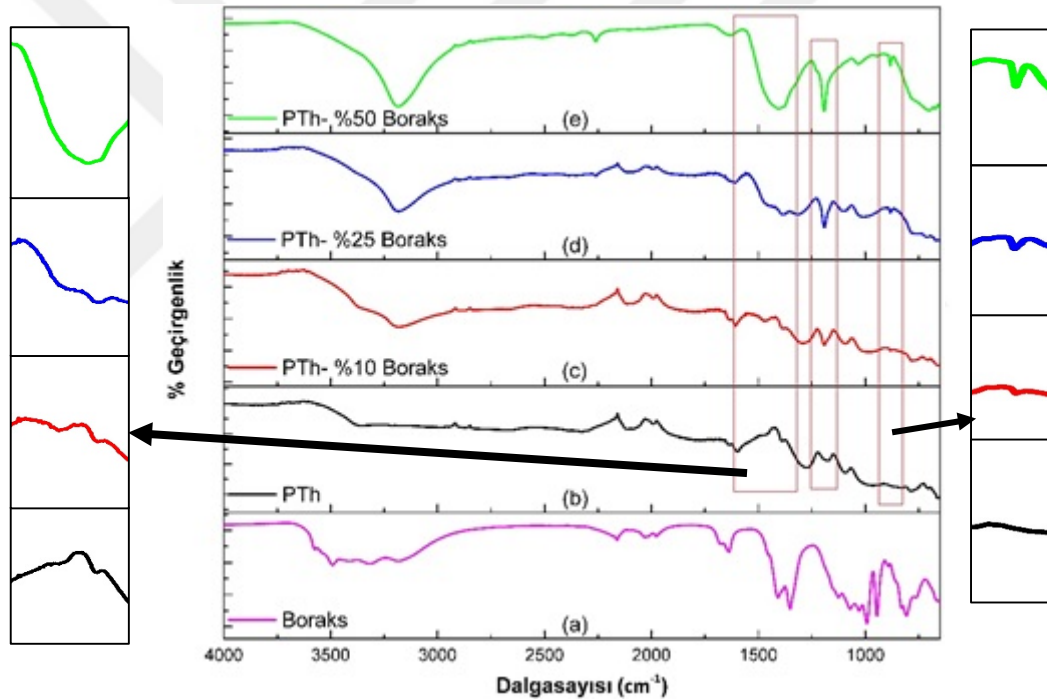
Çizelge 3. 8 PTh ve SMS'nin FTIR absorpsiyon bandları [98], [99], [100]

Örnek	Fonksiyonel Grup	Dalgasayısı (cm ⁻¹)
PTh	C-S eğilme bandı	630
	C-S-C deformasyon bandı	660
	Düzlem dışı C-H eğilme bandı	788
	Düzlem içi C-H eğilme bandı	1095
	C-C gerilme bandı	1400
	C=C gerilme bandı	1590
SMS	O-Si-O gerilme bandı	957
	Si-O-Si gerilme bandı	1026
	Si-OH gerilme bandı	1436

Şekil 3.14(b)'de verilen saf PTh'ye ait FTIR spektrumu, Çizelge 3.8'de PTh için tanımlı karakteristik FTIR absorpsiyon bandlarını içermektedir. Dolayısıyla, sentezlenen PTh'ye ait bandların bilimsel literatürdeki karakteristik FTIR bandlarıyla örtüştüğü tespit edilmiştir. Ayrıca Şekil 3.14(c), (d) ve (e)'den de görüleceği üzere, kompozitlerin yapısında da PTh'nin karakteristik FTIR bandları gözlenmiştir. Bununla birlikte, kompozitlerin FTIR bandlarında SMS katkısı nedeniyle çeşitli kaymalar belirlenmiştir. Örneğin, PTh'de 630 cm⁻¹ de gözlenen C-S eğilme bandı, kompozitlerde 629-635 cm⁻¹ arasında, 660 cm⁻¹ deki C-S-C deformasyon bandı kompozitlerde 662-665 cm⁻¹ arasında ve 1095 cm⁻¹ de gözlenen içi C-H eğilme bandı ise kompozitlerde 1085-1097 cm⁻¹ de

gözlenmiştir. Bu kaymalara ek olarak, SMS katkısı nedeniyle kompozitlerin FTIR spektrumlarında bazı bandlarda bükülmeler olduğu belirlenmiştir. Çizelge 3.8’de SMS için belirtilen karakteristik FTIR absorpsiyon bandları göz önüne alınarak kompozitlerin spektrumları ele alındığında, SMS’nin FTIR spektrumunda 1436 cm^{-1} ’de gözlenen Si-OH gerilmesini belirten band, PTh’de gözlenen 1590 cm^{-1} ’deki C=C gerilme bandının bükülmesine ve kompozitlerde artan SMS yüzdesiyle birlikte daha keskin bir bandın oluşmasına neden olmuştur (Şekil 3.14 sol kutucuk). Bunun yanı sıra, SMS’nin 1026 cm^{-1} ’deki Si-O-Si gerilme bandı etkisiyle, kompozitlerde 1095 cm^{-1} ’deki C-H eğilme bandı bükülmektedir (Şekil 3.14 sağ kutucuk).

Şekil 3.15’te ise PTh, Boraks ve PTh-Boraks kompozitlerinin FTIR spektrumları ve Çizelge 3.9’da da Boraks’ın FTIR absorpsiyon bandları verilmektedir.



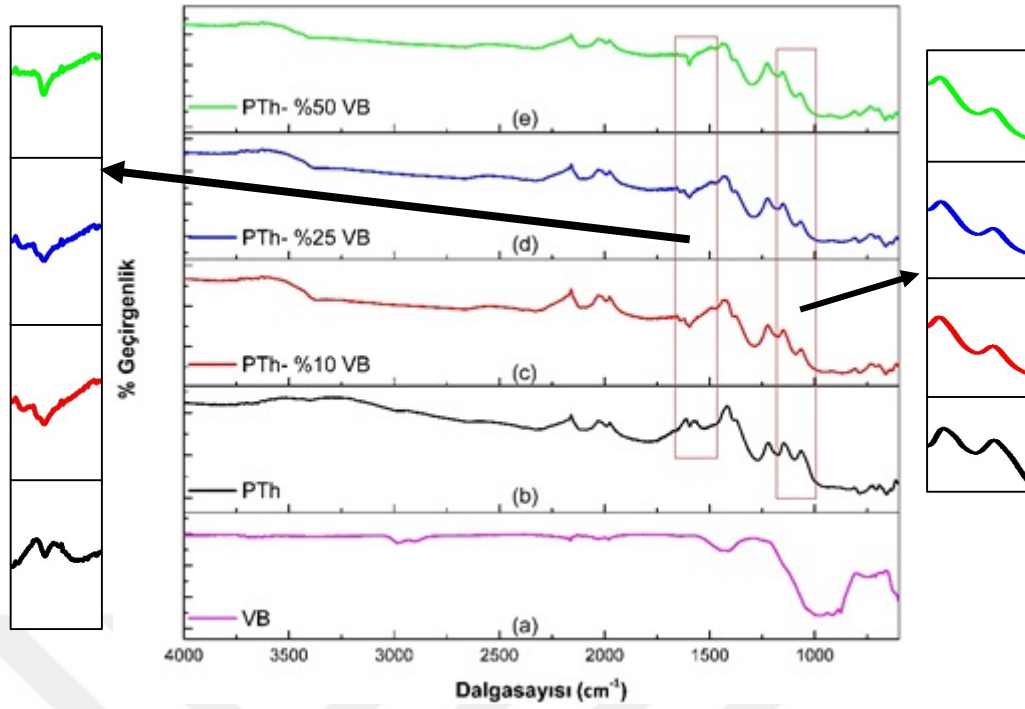
Şekil 3. 15 PTh, Boraks ve PTh-Boraks kompozitlerinin FTIR spektrumu

Çizelge 3. 9 Boraks'ın FTIR absorpsiyon bandları [101]

Örnek	Fonksiyonel Grup	Dalgasayısı (cm ⁻¹)
Boraks	BOH düzlem içi eğilme bandı	815, 834
	Dörtüzlü BO ₄ grubunun antisimetrik gerilme bandı	945
	B-O gerilme bandı	1125
	BO ₃ gruplarının antisimetrik gerilme bandı	1351, 1408
	OH gerilme bandı	3323

Şekil 3.15, Çizelge 3.8 ve Çizelge 3.9'da tanımlanan karakteristik PTh ve Boraks FTIR absorpsiyon bandları bağlamında incelendiğinde PTh'nin karakteristik bandları kompozit yapılarda net bir şekilde gözlenmekle birlikte, boraks katkısı nedeniyle söz konusu bandlarda bazı kaymalar olduğu gözlenmiştir. Ayrıca, Şekil 3.15(a)'da verilen boraksın karakteristik FTIR absorpsiyon bandlarının bazılarının kompozitlerin yapısında da gözlemlendiği tespit edilmiştir. Örneğin 945 cm⁻¹'deki BO₄ grubunun antisimetrik gerilme bandı, kompozitlerde 880 cm⁻¹'de yeni bir band oluşmasına neden olmuştur (Şekil 3.15 sağ kutucuk). Bunun dışında, boraksın kendine özgü 1125 cm⁻¹'deki B-O gerilme bandı nedeniyle, PTh'de 1095cm⁻¹'de gözlenen düzlem içi C-H eğilme bandı kompozitlerde bükülmüştür. Ayrıca, boraksa ait 1400 cm⁻¹ civarında gözlenen BO₃ gerilme bandı, kompozitlerde artan boraks katkısı ile birlikte giderek genişleyen bir band olarak kendini göstermiştir (Şekil 3.15 sol kutucuk). Bunun yanı sıra boraks katkısıyla birlikte 3400 cm⁻¹'deki OH gerilme bandının genişlediği görülmektedir.

Şekil 3.16'da PTh, VB ve PTh-VB kompozitlerinin FTIR spektrumları ve Çizelge 3.10'da VB'nin FTIR absorpsiyon bandları verilmektedir.



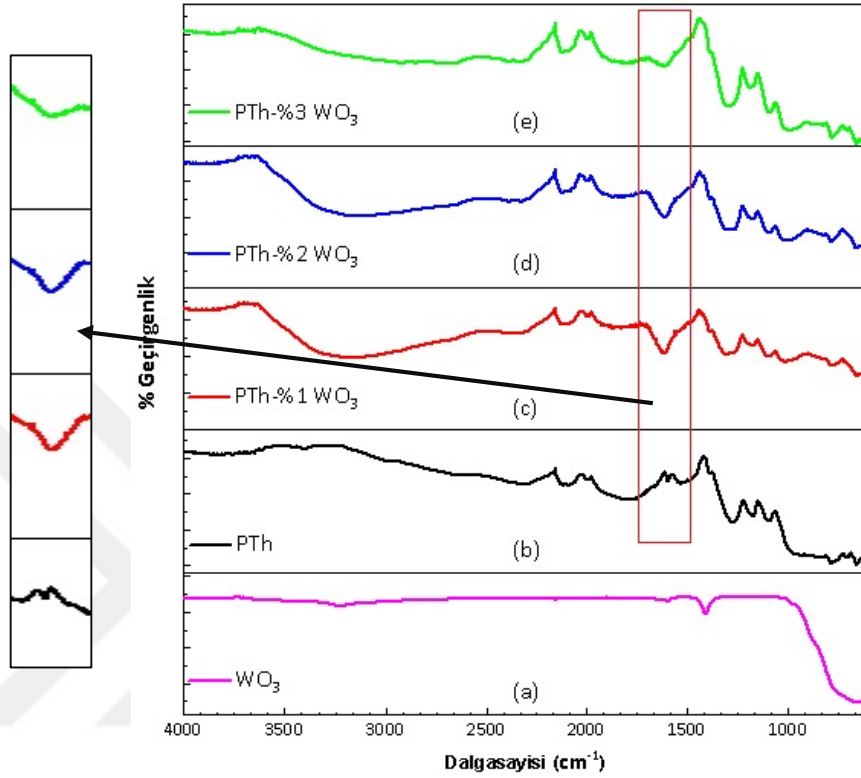
Şekil 3. 16 PTh, VB ve PTh-VB kompozitlerinin FTIR spektrumu

Çizelge 3. 10 VB'nin FTIR absorpsiyon bandları [102], [103], [104], [105]

Örnek	Fonksiyonel Grup	Dalgasayısı (cm ⁻¹)
VB	Fe-O-H eğilme bandı	631
	Al-O-Al gerilme bandı	749
	Si-O-Si gerilme bandı	980
	O-C-O gerilme bandı	1430

Şekil 3.16(a)'da verilen VB'ye ait FTIR spektrumu, Çizelge 3.10'da verilen karakteristik VB absorpsiyon bandları ile karşılaştırıldığında VB'nin FTIR spektrumunda VB'nin içeriğiyle uyumlu olarak SiO₂, Al₂O₃ ve Fe₂O₃'in varlığına işaret eden bandlar bulunmuştur. İlgili bandlar 631 cm⁻¹'de Fe-O-H eğilme bandı, 749 cm⁻¹'de Al-O-Al gerilme bandı ve 980 cm⁻¹'de Si-O-Si gerilme bandıdır. Ayrıca, Şekil 3.16(a)'da 1430 cm⁻¹ de gözlenen band, O-C-O gerilme bandına işaret etmektedir. Kompozitlerde ise VB etkisiyle, bazı bandların bükülerek keskinleştiği gözlenmiştir. Örneğin, saf PTh için 1590 cm⁻¹'de gözlenen C=C gerilme bandı, VB katkısı ile birlikte bükülerek kompozitlerde daha keskin bir band haline gelmiştir (Şekil 3.16 sol kutucuk). Ayrıca, VB'nin spektrumunda 980 cm⁻¹ 'de gözlenen Si-O-Si gerilme bandı nedeniyle, kompozitlerde PTh'nin 1095 cm⁻¹'de gözlenen düzlem içi C-H eğilme bandı da bükülmüştür (Şekil 3.16 sağ kutucuk).

WO₃ nano parçacık takviyesinin PTh'nin FTIR spektrumuna etkisi ise, Şekil 3.15'te verilen FTIR spektrumları yardımıyla incelenmiştir. Şekil 3.17(a)'da WO₃, 3.17(b)'de saf PTh, 3.17(c-e)'de ise PTh-WO₃ kompozitlerinin FTIR spektrumları gösterilmiştir. Ayrıca Çizelge 3.11'de WO₃'ün karakteristik FTIR absorpsiyon bandları verilmiştir.



Şekil 3. 17 PTh, WO₃ ve PTh-WO₃ kompozitlerinin FTIR spektrumu

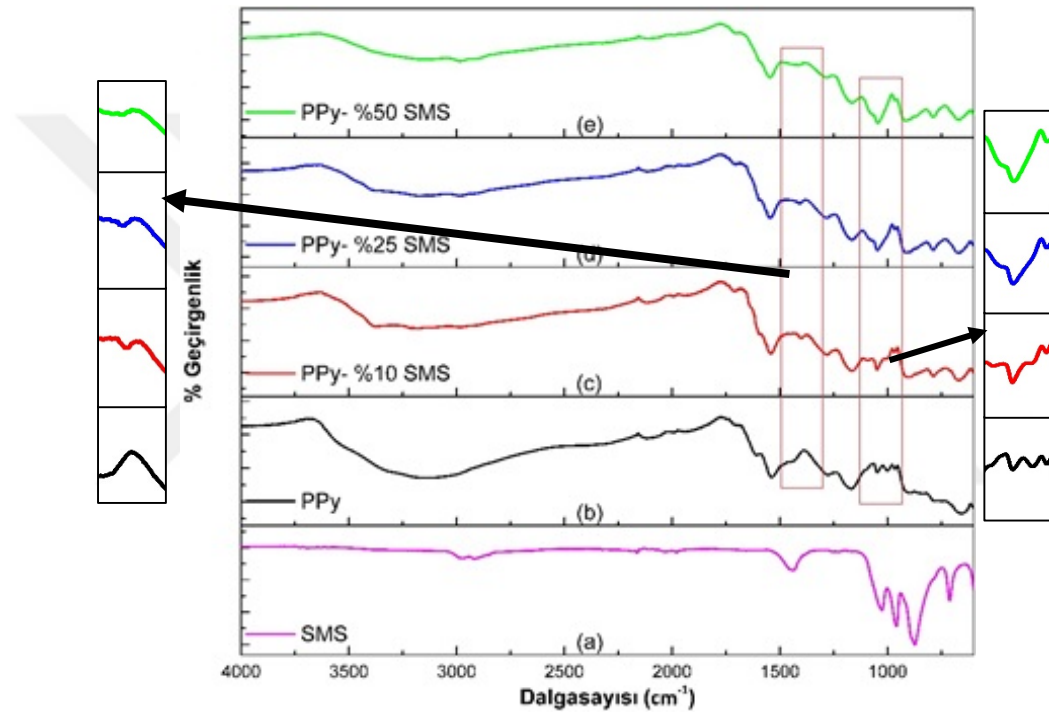
Çizelge 3. 11 WO₃'ün FTIR absorpsiyon bandları [106], [107]

Örnek	Fonksiyonel Grup	Dalgasayısı (cm ⁻¹)
WO ₃	O-W-O gerilme bandı	649
	O-H gerilme bandı	1408

Bilimsel literatürde belirtildiği üzere, WO₃'ün FTIR spektrumu genel olarak üç ana bölümden oluşmaktadır. 500 cm⁻¹ ve altındaki bölge W-O titreşimlerine, 500-1100 cm⁻¹ arası W-O-W ve O-W-O titreşimlerine ve 1300 cm⁻¹ üstündeki bölge H-O-H titreşimlerine karşılık gelmektedir [108]. Şekil 3.17(a)'da görüldüğü gibi WO₃, 649 cm⁻¹'de geniş bir banda sahiptir, bu band O-W-O gerilme bandına karşılık gelmektedir. Ayrıca 1500 cm⁻¹'de de literatürle uyumlu olarak O-H gerilme bandı gözlenmiştir. Şekil 3.17(c-e)'de verilen PTh-WO₃ nanokompozitlerin FTIR spektrumları incelendiğinde ise, Çizelge 3.8'de belirtilen PTh'ye ait karakteristik FTIR bandlarının kompozitlerin yapısında da olduğu görülmüştür. Ayrıca, kompozitlerde WO₃ takviyesi nedeniyle, ilgili karakteristik FTIR

absorbsiyon bandlarında kaymalar tespit edilmiştir. Bununla birlikte, WO_3 spektrumunda 1408 cm^{-1} 'de gözlenen O-H gerilme bandı nedeniyle, PTh- WO_3 kompozitlerin FTIR spektrumunda 1590 cm^{-1} de gözlenen PTh'ye ait C=C gerilme bandının genişlediği görülmüştür (Şekil 3.17 sol kutucuk).

PPy temelli SMS takviye edici madde kullanılarak hazırlanan kompozitlerin FTIR analizleri Şekil 3.18'de, PPy'nin FTIR absorpsiyon bandları ise Çizelge 3.12'de verilmiştir. Şekil 3.18(a)'da SMS, Şekil 3.18(b)'de saf PPy ve Şekil 3.18(c-e)'de ise PPy-SMS kompozitlerin FTIR spektrumları gösterilmiştir.

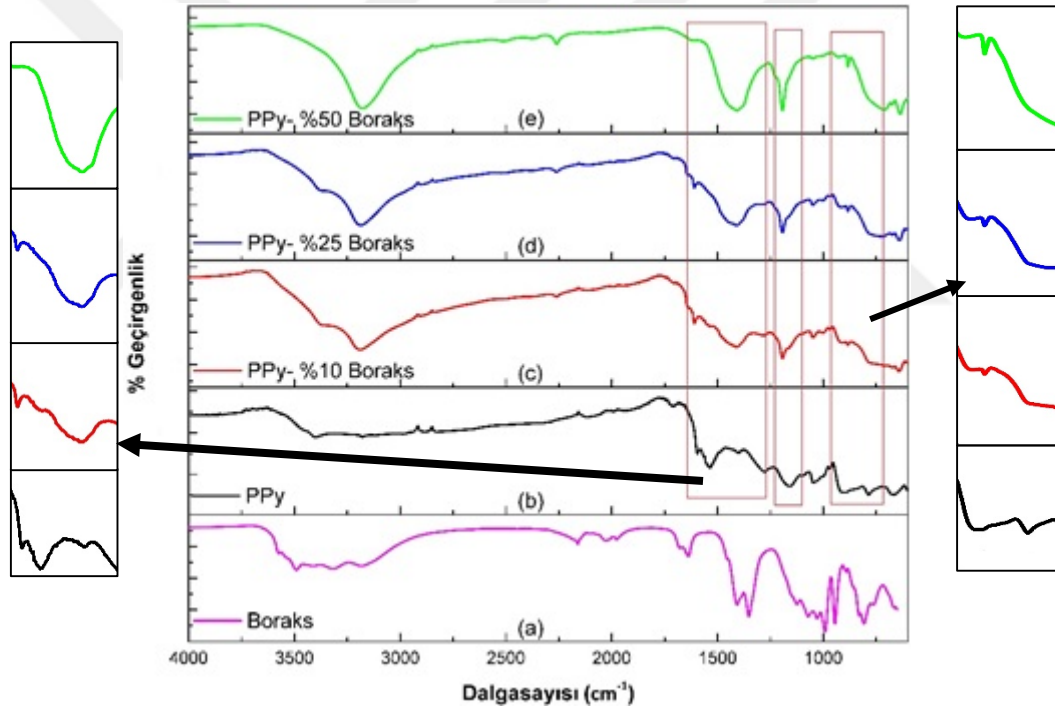


Şekil 3. 18 PPy, SMS ve PPy-SMS kompozitlerinin FTIR spektrumu

Çizelge 3. 12 PPy'nin FTIR absorpsiyon bandları [109], [110], [111], [112], [113], [114], [115]

Örnek	Fonksiyonel Grup	Dalga Sayısı (cm^{-1})
PPy	C-H gerilme bandı	781
	C-H düzlem dışı deformasyon bandı	909
	C-H düzlem içi gerilme bandı	1045
	C-N gerilme bandı	1411
	C=C/C gerilme bandı	1596
	N-H gerilme bandı	3381

PPy-SMS kompozitlerinin FTIR spektrumları incelendiğinde, Çizelge 3.12’de belirtilen PPy’ye ait karakteristik bandların, kompozitlerin yapısında da olduğu görülmüştür. Ayrıca SMS katkısı nedeniyle ilgili FTIR bandlarının dalgasayısı değerlerinde kaymalar belirlenmiştir. SMS’ye ait 1436 cm^{-1} ’deki Si-OH gerilme bandı, kompozitlerin yapısında 1404 cm^{-1} ’de gözlenmektedir (Şekil 3.18 sol kutucuk). Bunun yanı sıra, 1026 cm^{-1} ’deki Si-O-Si gerilme bandı kompozitlerde 1045 cm^{-1} ’de gözlenmiştir (Şekil 3.18 sağ kutucuk). Ayrıca 3380 cm^{-1} ’deki saf PPy’ye ait N-H gerilme bandının, %50 SMS katkısı sonucu genişleyerek merkezi yaklaşık 3000 cm^{-1} olan geniş bir band oluşturduğu görülmektedir. Şekil 3.19’da da, Boraks takviyesinin PPy’nin FTIR spektrumuna etkisi irdelenmiştir. Bu bağlamda Boraks, saf PPy ve PPy-Boraks kompozitlerin FTIR spektrumları sırasıyla Şekil 3.19(a), Şekil 3.19(b) ve Şekil 3.19(c-e)’de verilmektedir.

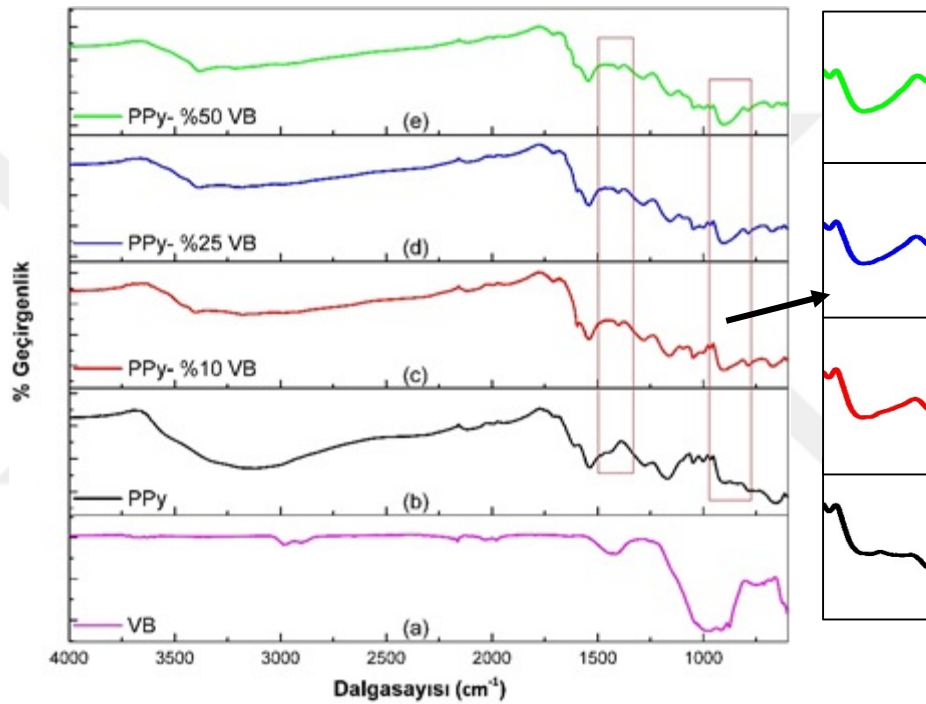


Şekil 3. 19 PPy, Boraks ve PPy- Boraks kompozitlerinin FTIR spektrumu

Şekil 3.19(c-e)’den de görüleceği üzere, PPy-Boraks kompozitlerinin FTIR spektrumlarında, Çizelge 3.12’de belirtilen PPy’nin karakteristik FTIR absorpsiyon bandları mevcuttur. Ayrıca boraksının varlığına işaret eden BO_3 antisimetrik gerilme bandı kompozitlerde 1424 cm^{-1} ’de (Şekil 3.19 sol kutucuk) ve düzlem içi B-O eğilme bandı ise 1190 cm^{-1} civarında gözlenmiştir. 945 cm^{-1} ’de gözlenen BO_4 gerilme bandı ise kompozitlerde artan boraks yüzdesiyle birlikte 880 cm^{-1} civarında yeni bir bandın

oluşumuna neden olmuştur (Şekil 3.19 sağ kutucuk). Ayrıca, 3380cm^{-1} 'deki saf PPy'ye ait N-H gerilme bandı boraksın 3300 cm^{-1} 'deki OH gerilme bandı sebebiyle %50 boraks katkısı içeren kompozit de merkezi yaklaşık 3250 cm^{-1} olan daha keskin bir banda değişmektedir.

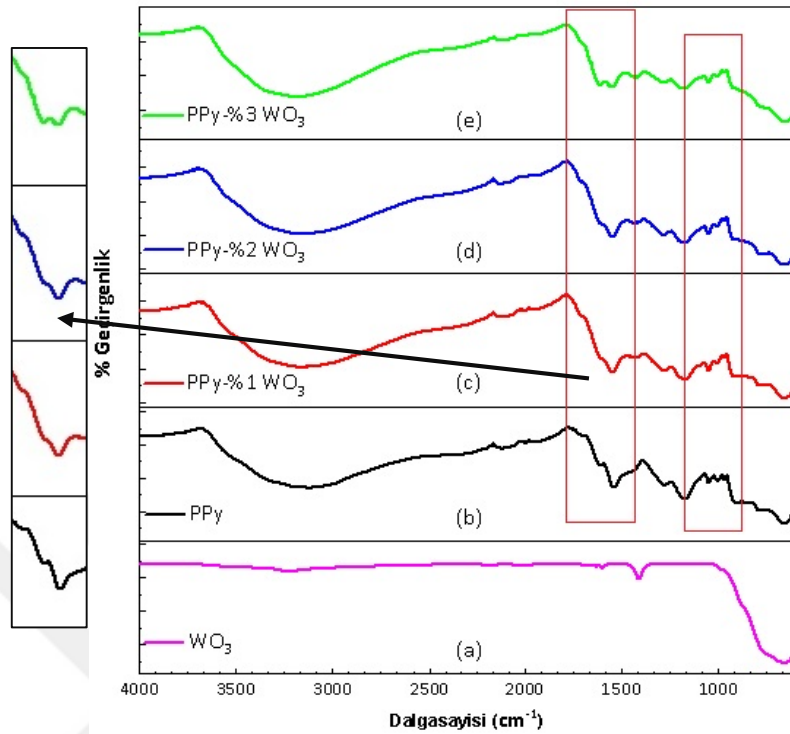
VB içeren PPy temelli kompozitlerin FTIR spektrumlarının, saf PPy ve VB'ye ait FTIR spektrumları ile karşılaştırılması ise Şekil 3.20'de verildiği gibidir. VB ve saf PPy malzemeleri ile PPy-VB kompozitlerinin FTIR spektrumları sırasıyla Şekil 3.20(a), Şekil 3.20(b) ve Şekil 3.20(c-e)'de gösterilmiştir.



Şekil 3. 20 PPy, VB ve PPy-VB kompozitlerinin FTIR spektrumu

Sırasıyla Çizelge 3.12 ve Çizelge 3.10'daki PPy ve VB'ye ait karakteristik FTIR absorpsiyon bandları dikkate alınarak PPy-VB kompozitlerin FTIR spektrumları incelendiğinde, 1430cm^{-1} 'da VB'ye ait O-C-O gerilme bandının, kompozitlerde 1420 cm^{-1} 'de artan VB katkısıyla daha belirgin hale gelen bir band oluşturma eğiliminde olduğu görülmüştür. Ayrıca VB takviyesi nedeniyle, PPy-VB kompozitlerin FTIR absorpsiyon spektrumlarında kaymalar olduğu belirlenmiştir. VB'nin spektrumunda 980 cm^{-1} de gözlenen Si-O-Si gerilme bandı ise kompozitlerde artan VB yüzdesiyle birlikte geniş bir band oluşturarak 970 cm^{-1} civarında gözlenmiştir (Şekil 3.20 sağ kutucuk).

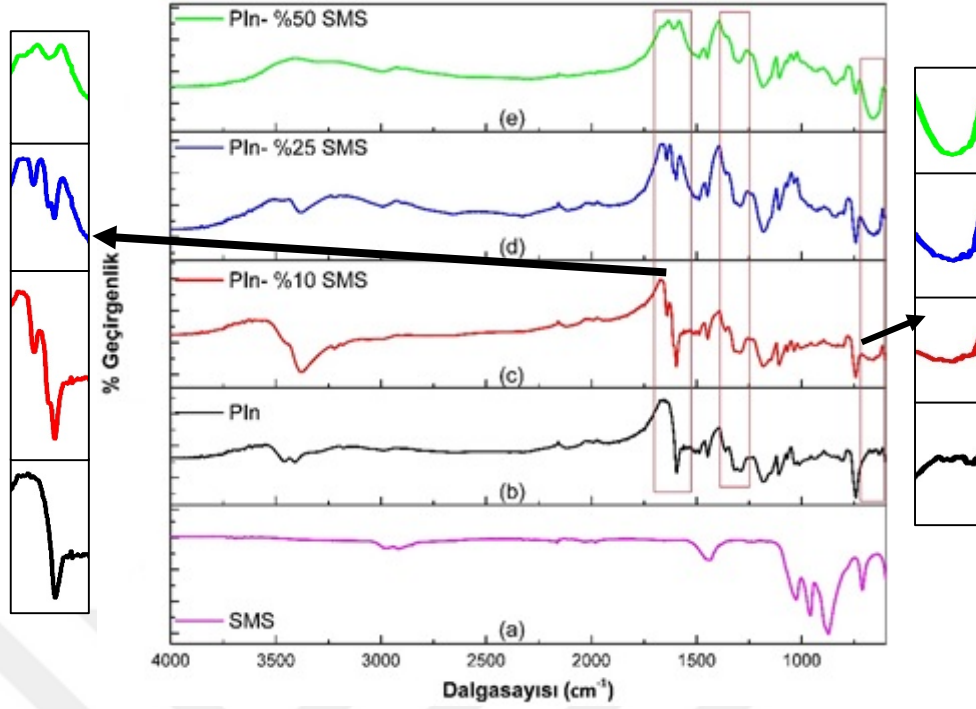
Şekil 3.21’de ise, nano WO₃ takviyeli PPy nanokompozitlerin FTIR spektrumları ile birlikte WO₃ ve saf PPy’nin FTIR grafikleri verilmiştir.



Şekil 3. 21 PPy, WO₃ ve PPy-WO₃ kompozitlerinin FTIR spektrumu

Şekil 3.21(b) ile 3.21(c-e) karşılaştırıldığında, PPy temelli kompozitlerin Çizelge 3.12’de verilen ve PPy’yi tarif eden karakteristik FTIR bandlarını içerdiği tespit edilmiştir. Bununla birlikte artan WO₃ takviyesiyle birlikte, kompozitlerin spektrumlarında ilgili bandların dalga sayılarında kaymalar gözlenmiştir. Örneğin Şekil 3.21(a)’da 649 cm⁻¹’de görülen O-W-O gerilme bandı nedeniyle, kompozitlerin spektrumunda 1045 cm⁻¹’de PPy’nin C-H gerilme bandını temsil eden band keskinleşmektedir. Ayrıca WO₃ spektrumundaki O-H gerilme bandı nedeniyle PPy’nin 1596 cm⁻¹’deki C=C/C gerilme bandının keskinleşerek ikinci bir boyun oluşturduğu görülmektedir (Şekil 3.21 sol kutucuk).

Şekil 3.22’de PIn, SMS ve PIn-SMS kompozitlerinin FTIR spektrumları ile Çizelge 3.13’te PIn’nin karakteristik FTIR absorpsiyon bandları verilmektedir. Şekil 3.22(b) ve Çizelge 3.13 birlikte değerlendirildiğinde öncelikle sentezlenen PIn polimerinin, literatürle uyumlu IR absorpsiyon bandlarına sahip olduğu görülmüştür [116], [117], [118], [119]. Benzer şekilde, kompozitlerin FTIR spektrumları da PIn’ye ait karakteristik FTIR absorpsiyon bandlarını sergilemektedir.



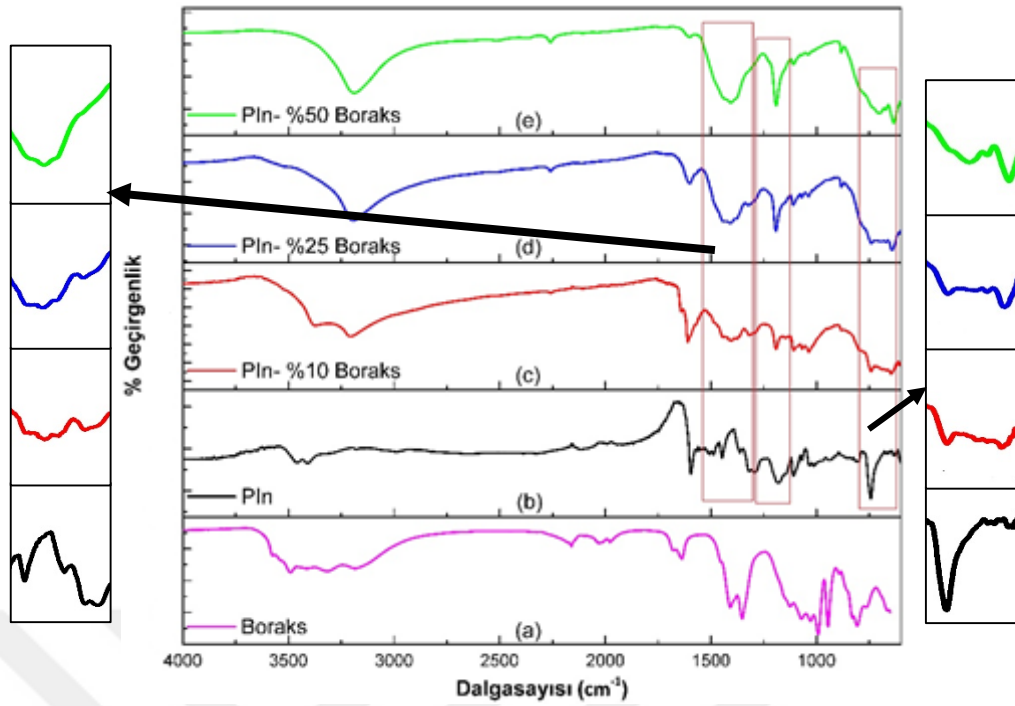
Şekil 3. 22 PIn, SMS ve PIn-SMS kompozitlerinin FTIR spektrumu

Çizelge 3. 13 PIn'nin FTIR absorpsiyon bandları [116], [117], [118], [119]

Örnek	Fonksiyonel Grup	Absorpsiyon Bandı (cm ⁻¹)
PIn	N-H gerilme bandı	3459
	C-N gerilme bandı (iki indol birimi arasında)	1318
	C=C gerilme bandı	1594
	C-H düzlem dışı deformasyonu	742
	C-H aromatik gerilme bandı	2998

Çizelge 3.8'de SMS için tanımlanmış karakteristik FTIR bandları ve Şekil 3.22(c-e)'deki spektrumlar ele alındığında öncelikle artan SMS katkısıyla birlikte kompozitlerin spektrumunda kaymalar gözlenmiştir. Söz konusu bu kaymalara ek olarak SMS'ye ait 1436 cm⁻¹'deki Si-OH gerilme bandı hem kompozitlerde kendini 1630 cm⁻¹ civarında oluşan yeni bandlar ile belli etmiş (Şekil 3.22 sol kutucuk), hem de saf PPy için 1365 cm⁻¹'de gözlenen boyunun yüksek SMS katkısında neredeyse kaybolmasına neden olmuştur. Ayrıca, 957 cm⁻¹'deki O-Si-O gerilme bandı, kompozitlerde 650 cm⁻¹ civarında geniş bir band ile karakterize olmuştur (Şekil 3.22 sağ kutucuk).

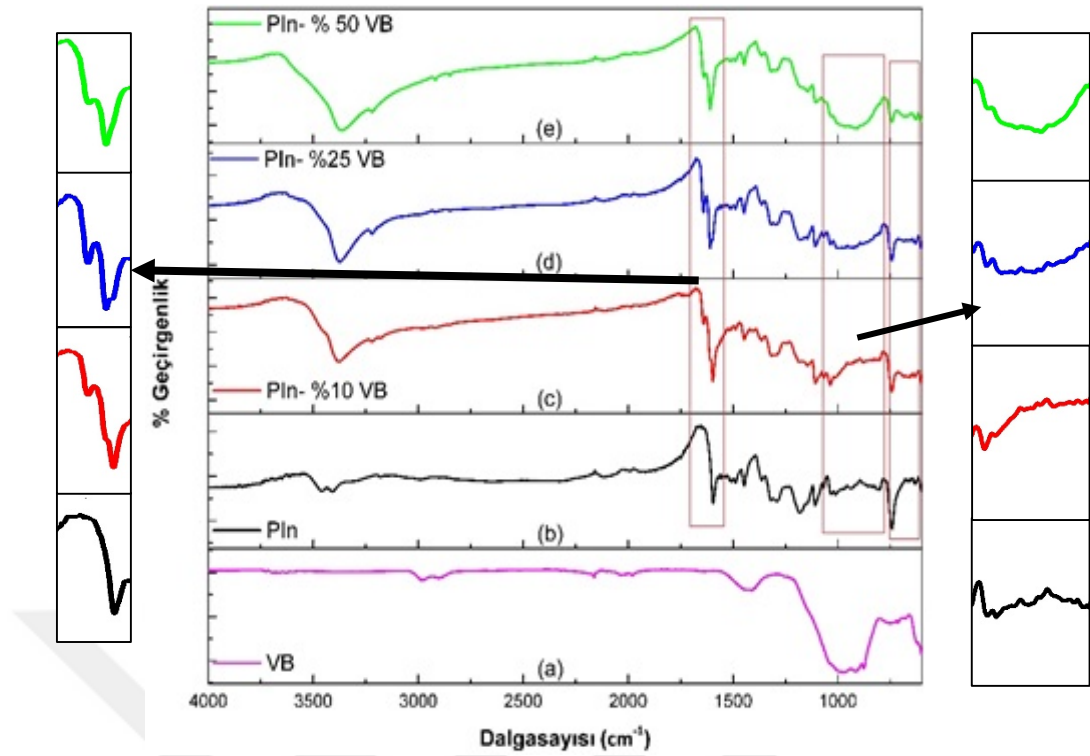
Şekil 3.23'te PIn, Boraks ve PIn-Boraks kompozitlerinin FTIR spektrumları boraks katkısının PIn'nin FTIR absorpsiyon bandlarına etkisini irdelemek amacıyla birlikte verilmiştir.



Şekil 3. 23 PIn, Boraks ve PIn-Boraks kompozitlerinin FTIR spektrumu

PIn-Boraks kompozitlerinin FTIR spektrumları incelendiğinde PIn'nin karakteristik bandlarının yanı sıra, boraksın kompozit yapısında bulunduğu işaret eden boraksa ait FTIR absorpsiyon bandları da gözlenmektedir. Örneğin, boraksın spektrumundaki 1125cm^{-1} 'de beliren B-O titreşim bandı kompozitlerde 1200 cm^{-1} de, 1400 cm^{-1} de, 1405cm^{-1} 'deki BO_3 gerilme bandı kompozitlerde 1400 cm^{-1} de görülmektedir (Şekil 3.23 sol kutucuk). Ayrıca 815 cm^{-1} 'deki BOH gerilme bandı kompozitlerde 720 cm^{-1} 'de gözlenmektedir (Şekil 3.23 sağ kutucuk).

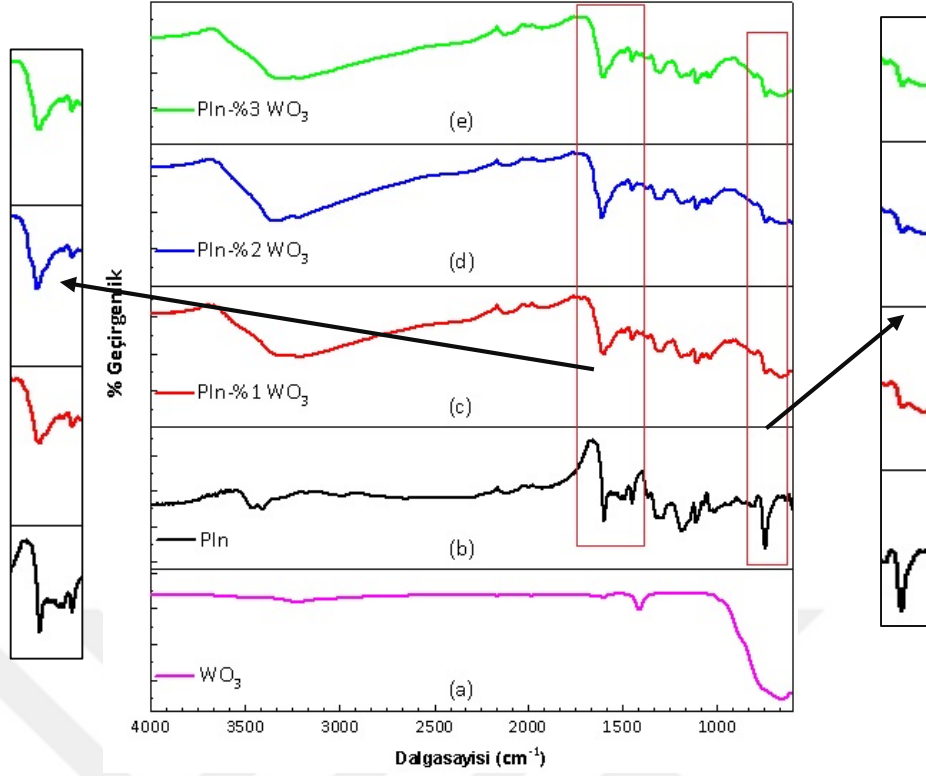
Şekil 3.24'te de saf PIn, VB ve PIn-VB kompozitlerinin FTIR spektrumları birlikte ele alınmıştır.



Şekil 3. 24 PIn, VB ve PIn-VB kompozitlerinin FTIR spektrumu

Şekil 3.24(c-e)'de görüldüğü gibi, Çizelge 3.13'te belirtilen PIn'nin karakteristik FTIR bandları kompozitlerin yapısında mevcut olmakla birlikte, kompozitlerin spektrumlarında kaymalar gözlenmektedir. VB'nin Si-O-Si gerilimine karşılık gelen 983 cm^{-1} 'deki band, kompozitlerde $980\text{-}995\text{ cm}^{-1}$ civarında gözlenmekte ve VB katkısı arttıkça daha belirgin olmaktadır (Şekil 3.24 sağ kutucuk). Ayrıca VB'nin spektrumunda 750 cm^{-1} gözlenen Al-O-Al gerilme bandı kompozitlerde 650 cm^{-1} de bir genişlemeye neden olmakta ve 1430 cm^{-1} 'deki O-C-O gerilme bandına karşılık gelen band kompozitlerde 1650 cm^{-1} civarında yeni bir band oluşumu ile kendini göstermektedir (Şekil 3.24 sol kutucuk). Ayrıca VB katkısıyla birlikte 3400 cm^{-1} de gözlenen O-H gerilme bandının giderek genişlediği görülmektedir. Bu durum katkı ile birlikte kompozit yapısına giren nem ile ilişkilendirilmektedir.

Şekil 3.25'te PIn, WO_3 ve PIn- WO_3 kompozitlerinin FTIR spektrumları verilmektedir.



Şekil 3. 25 PIn, WO₃ ve PIn- WO₃ kompozitlerinin FTIR spektrumu

PIn'nin Çizelge 3.13'te verilen karakteristik FTIR absorpsiyon bandları PIn-WO₃ nano kompozitlerin FTIR spektrumlarında da gözlenmektedir. Bununla birlikte, Şekil 3.25'te sağ kutucuktan görüldüğü gibi, WO₃'e ait 649 cm⁻¹'deki O-W-O gerilme bandı kompozitlerde yeni bir bandı oluşturma eğilimindedir. Ayrıca 1450 cm⁻¹'deki O-H gerilme bandına karşılık olarak kompozitlerde PIn'ün 1594 cm⁻¹ civarındaki C=C gerilme bandının keskinleştiği gözlenmektedir (Şekil 3.25 sol kutucuk).

Sonuç olarak tüm kompozitlerin FTIR spektrumları incelendiğinde, saf durumdaki polimerlere ait karakteristik titreşim bandlarının polimerlerin spektrumlarında net olarak mevcut olduğu belirlenmiştir. Ayrıca bu bandlar kompozitlerin yapısında mevcut olmakla birlikte katkı maddelerinin eklenmesiyle bu bandlarda kaymalar gözlenmiştir. Boraks kompozitlerinde boraksa ait 945 cm⁻¹'deki BO₄ gerilme bandı, 1125 cm⁻¹'deki B-O gerilme bandı ve 1405 cm⁻¹'deki BO₃ antisimetrik gerilme bandı tüm kompozitlerin yapısında gözlenmiştir. VB kompozitleri incelendiğinde ise, VB'nin FTIR spektrumunda 980 cm⁻¹'de gözlenen Si-O-Si gerilme bandının PPy ve PIn kompozitlerinde 950-1000 cm⁻¹ aralığında gözlenmekte olduğu, PTh kompozitlerinde ise bu bandın etkisiyle saf PTh'nin spektrumundaki 1095 cm⁻¹'deki C-H gerilme bandının büküldüğü görülmektedir. Bunun

yanı sıra VB'nin spektrumundaki 1430 cm^{-1} 'deki O-C-O gerilme bandı PPy ve PIn kompozitlerinin spektrumunda da mevcuttur ve Al-O-Al titreşimine karşılık gelen 750 cm^{-1} 'deki band PIn kompozitlerinin spektrumunda da gözlenmektedir. SMS kompozitlerinin FTIR analizlerine göre, SMS'nin spektrumunda 1436 cm^{-1} 'de gözlenen Si-OH gerilme bandı PPy ve PIn kompozitlerinde de gözlenmiş ve PTh kompozitlerinde ise 1590 cm^{-1} 'deki C=C gerilme bandının bükülmesine neden olmaktadır. Bunun yanı sıra 1026 cm^{-1} 'deki Si-O-Si gerilme bandı PPy kompozitlerinde gözlenmiş ve PTh kompozitlerinde ise 1095 cm^{-1} 'deki C-H bandının bükülmesine sebep olmuştur. Ayrıca PIn kompozitlerinde 957 cm^{-1} civarında O-Si-O gerilme bandı da net olarak mevcuttur. Nanokatkılı kompozitlerin spektrumları incelendiğinde ise, WO_3 'ün spektrumunda 649 cm^{-1} deki O-W-O gerilme bandının PIn kompozitlerinde yeni bir band oluşturma eğiliminde olduğu, PPy kompozitlerinde ise C-H gerilme bandını keskinleştirdiği gözlenmiştir. Bunun yanı sıra WO_3 'ün spektrumunda 1408 cm^{-1} 'deki O-H gerilme bandının etkisiyle PTh ve PIn kompozitlerinde 1590 cm^{-1} 'deki C=C gerilme bandının büküldüğü, PPy kompozitlerinde ise C=C gerilme bandının ikinci bir boyun oluşturduğu görülmektedir.

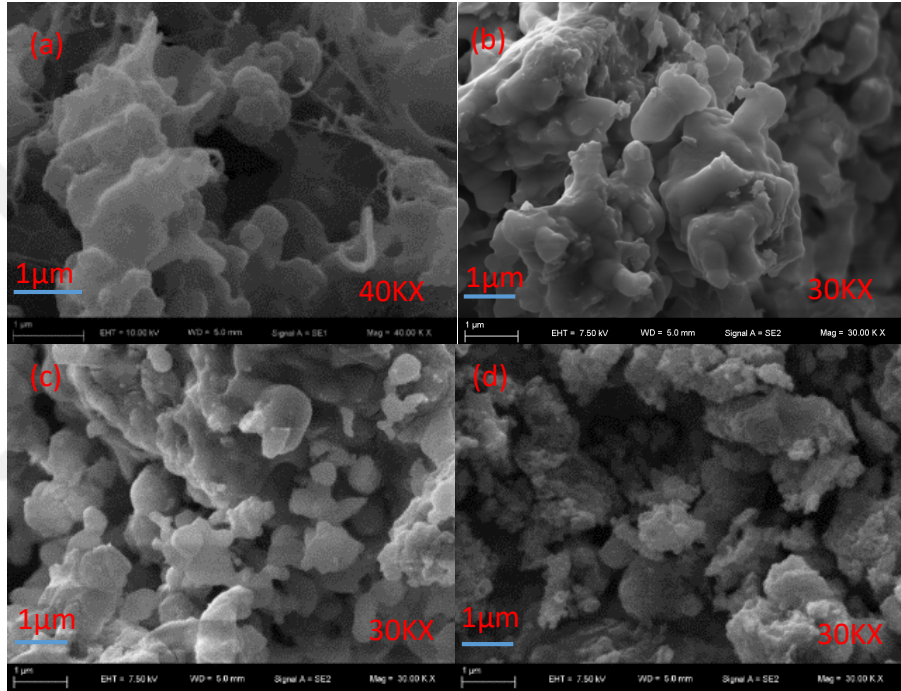
Tüm bunları özetlemek gerekirse, katkı maddelerinin kompozitlerin yapısında olduğunu kanıtlayan karakteristik bandlar kompozitlerin yapısında net olarak gözlenmiş ya da var olan bandlarda genişlemelere veya bükülmelere yol açtığı belirlenmiştir.

3.2.2.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) İle Numunelerin Yüzey Morfoloji Analizleri

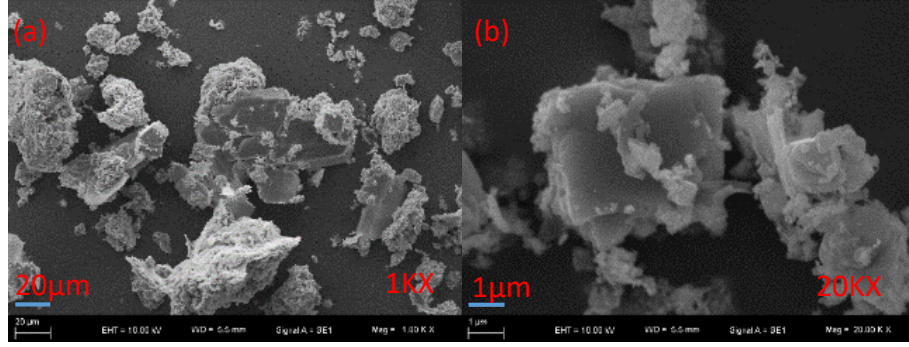
Taramalı elektron mikroskobu (SEM) odaklanmış bir elektron demeti yardımıyla numune yüzeyini tarayarak görüntü elde eden bir mikroskop çeşididir. Elektronlar maddedeki atomlarla etkileşerek numune yüzeyindeki topografi ve kompozisyon ile ilgili bilgiler içeren farklı sinyaller üretir. Elektron demeti numune yüzeyini tarar ve demetin konumu algılanan sinyalle eşleştirilerek görüntü oluşturulur. Tez çalışmasında örneklerin yüzey morfolojileri Zeiss-EVO LS 10 model SEM cihazı ve JEOL-JMS6060 model SEM-EDX cihazıyla incelenmiştir. Tez çalışmaları kapsamında sentezlenen polimerlerin ve polimer kompozitlerin SEM görüntüleri polimer bazlı olarak sınıflandırılmıştır. Bu amaçla öncelikle PTh esaslı tüm kompozitler her bir katkı için sırasıyla SMS, Boraks, VB ve WO_3

olacak şekilde ayrı ayrı düzenlenerek SEM analizleri yapılmıştır. Daha sonra aynı sistem sırasıyla PPy ve Pln için uygulanmıştır. Mikrokatkılı kompozitlerin SEM analizleri Zeiss-EVO LS 10 model SEM cihazı ile Nano-WO₃ katkıli kompozitlerin SEM analizleri ise JEOL-JMS6060 model SEM-EDX cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

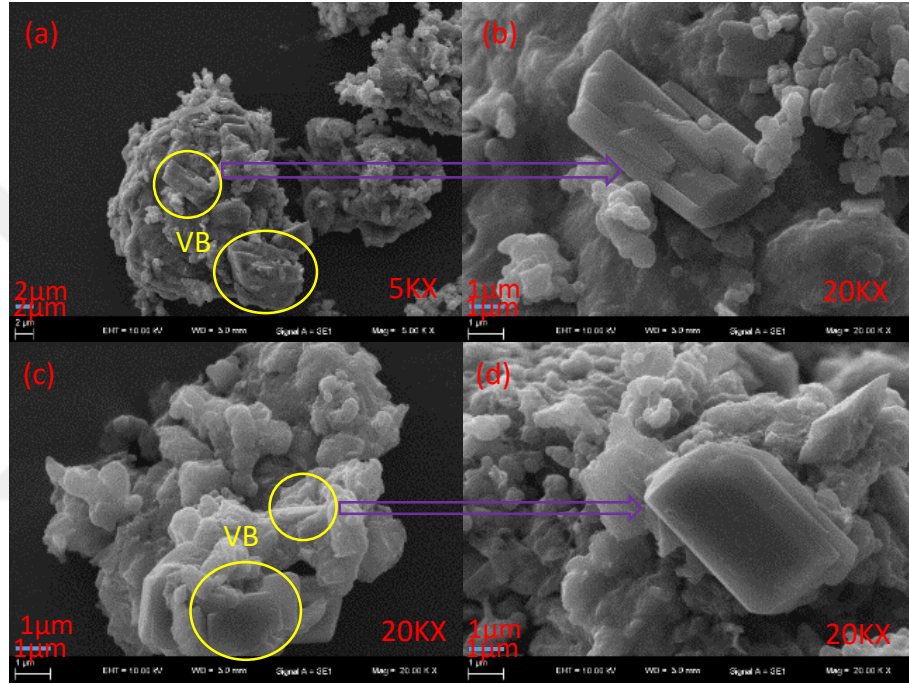
Saf PTh ve bünyesinde kütlece farklı yüzdelerde SMS, Boraks, VB ve WO₃ bulunan PTh-SMS, PTh-Boraks ve PTh-VB kompozitlerinin SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 3.26, Şekil 3.27 ve Şekil 3.28’de verilmiştir. PTh-%3WO₃ kompozitinin SEM-EDX görüntüsü ise Şekil 3.29’da verilmiştir.



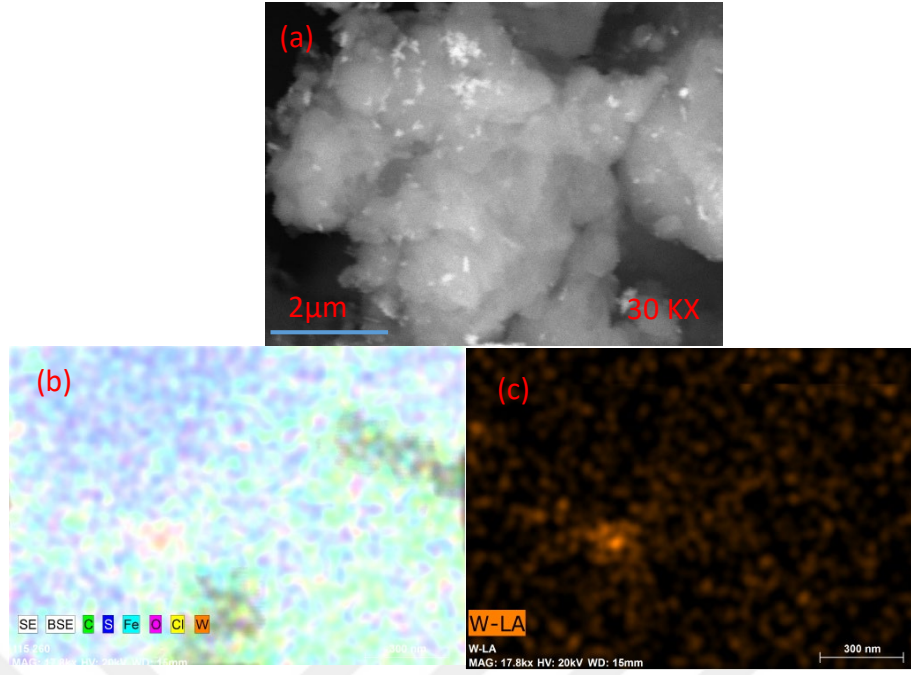
Şekil 3. 26 a) PTh b)PTh-%10SMS c) PTh-%25SMS ve d) PTh-%50SMS kompozitlerinin SEM görüntüsü



Şekil 3. 27 a) 1KX Büyütme ile ve b) 20 KX büyütme ile PTh-%50Boraks kompozitinin SEM görüntüsü



Şekil 3. 28 a) 5KX büyütme ile b) 20KX büyütme ile PTh-%10VB kompoziti c) ve d) 20 KX büyütme ile PTh-%50VB kompozitinin SEM görüntüsü



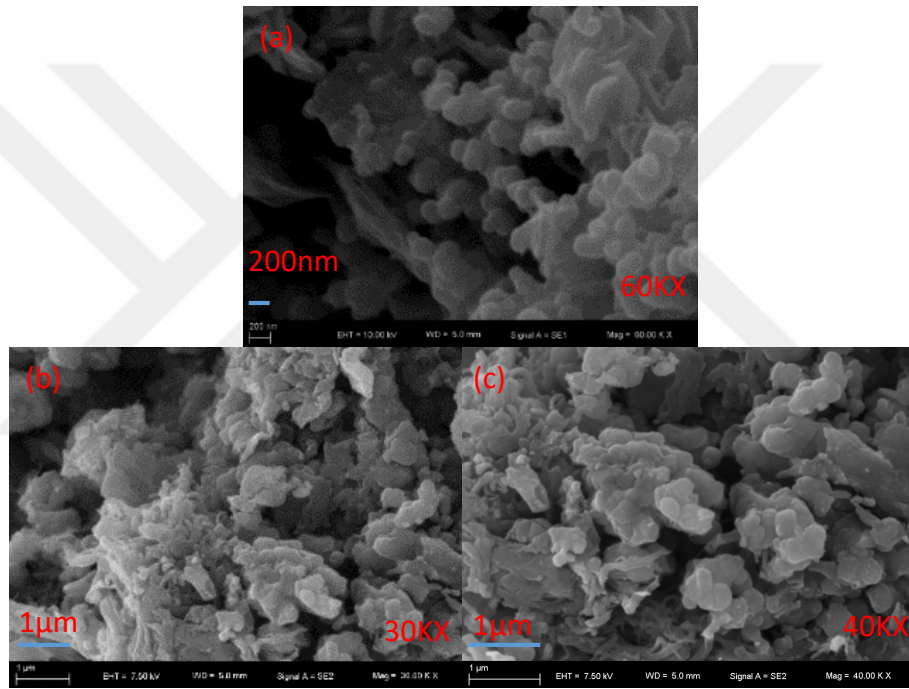
Şekil 3. 29 PTh-%3WO₃ kompozitinin a) SEM görüntüsü ve b) Elementel EDX haritası ve c) Tungsten haritası

PTh (Şekil 3.26a) ve PTh kompozitlerin SEM görüntüleri incelendiğinde, PTh'nin bilimsel literatürle uyumlu olarak karnabahar şeklini andıran bir yapıya sahip olduğu görülmektedir [120]. Kompozitlerin SEM görüntülerinde ilk göze çarpan ayrıntı takviye edici maddelerinin polimer içine nüfus etmediği, yapıda iki ayrı fazın mevcut olduğu fakat katkı ile birlikte kompozit bir yapının oluştuğudur. Ayrıca, SEM görüntülerine göre katkı maddelerinin polimer matrisi içerisinde gelişigüzel dağılmış durumda olduğu görülmektedir. Şekil 3.27a ve b'den de görüleceği üzere, boraks parçacıkları neredeyse dikdörtgenler prizması şeklinde düzensiz katmanlı bir yapıya sahiptir. Numunelerin SEM görüntülerinin alındığı bölgelerde ise, boraks parçacıklarının boyutlarının Bölüm 3.2.1.1'deki parçacık boyut dağılımı analizini destekler nitelikte 8-40 μm aralığında olduğu gözlenmiştir.

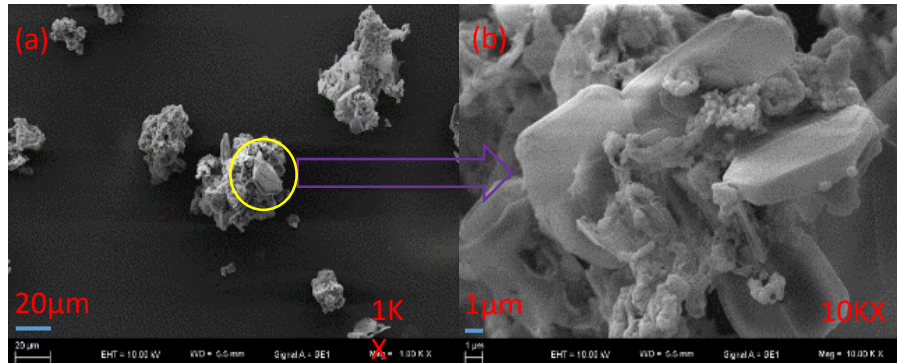
VB parçacıklarının boyutları (Şekil 3.28) ise 8-50 μm boyutlarında ve paralelkenar prizmasına benzer şeklindedir. Şekil 3.26'daki SMS kompozitlerinin görüntülerinde SMS parçacıklarının PTh içinde katkı miktarıyla orantılı olarak artan şekilde dağılmış olduğu ve PTh ile bütünleşik bir yapı oluşturduğu görülmektedir. Şekil 3.29a'daki PTh-%3WO₃ kompozitinin SEM görüntüsünde, WO₃ parçacıklarının polimer matrisi içerisinde rastgele dağılmış durumda olduğu görülmektedir. Bunun yanı sıra, Şekil 3.29b'de verilen EDX

analiz haritasında kompozit yapının içerisinde Fe ve Cl elementlerinin bulunduğu görülmektedir. Bu elementlerin varlığı yükseltgeyici olarak kullanılan FeCl_3 'ün yapıdan tamamen uzaklaşmadığına işaret etmektedir. Ayrıca Tiyofen halkasında mevcut olan Kükürt (S) ve WO_3 içeriğine işaret eden Tungsten (W) ve Oksijen (O) elementleri de kompozit yapı içerisinde bulunmaktadır. Şekil 3.29c'de görülen Tungsten haritasında ise bazı Tungsten parçacıklarının topaklanmış yapılar oluşturduğu görülmektedir.

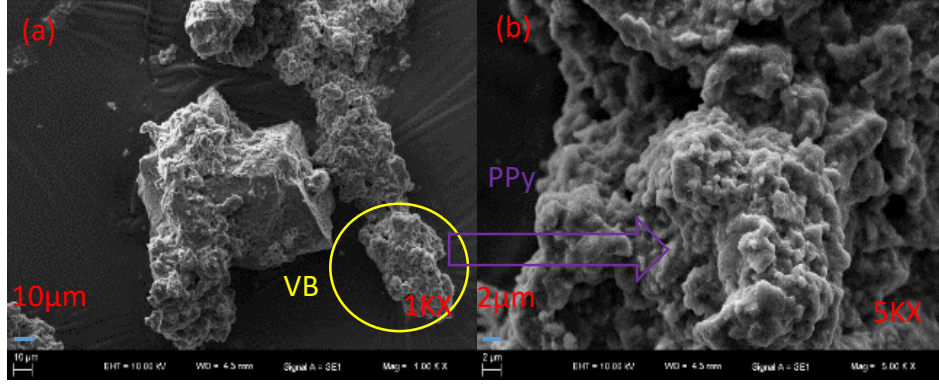
PPy ve PPy-SMS, PPy-Boraks ve PPy-VB kompozitlerinin SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 3.30, Şekil 3.31 ve Şekil 3.32'de verilmektedir. PPy-%3 WO_3 kompozitinin SEM-EDX görüntüsü ise Şekil 3.33'de verilmektedir.



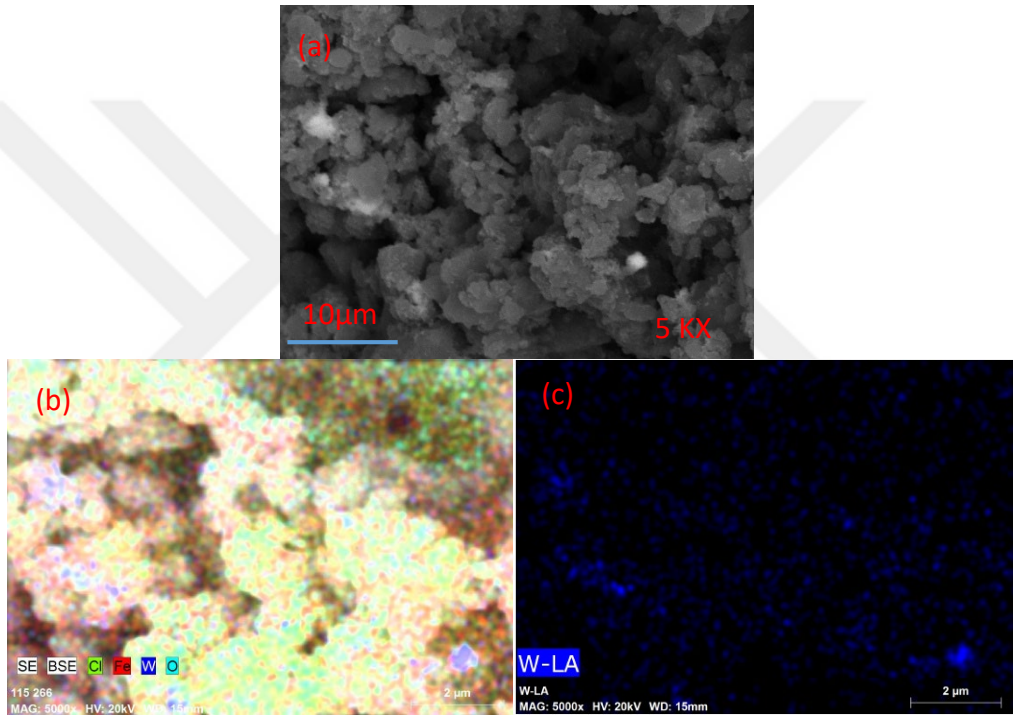
Şekil 3. 30 a)PPy b)PPy-%25SMS ve c)PPy-%50SMS kompozitlerinin SEM görüntüsü



Şekil 3. 31 a) 1KX büyütme ile b)10KX büyütme ile PPy-%50Boraks kompozitinin SEM görüntüsü



Şekil 3. 32 a) 1KX büyütme ile b) 5KX büyütme ile PPy-%50VB kompozitinin SEM görüntüsü

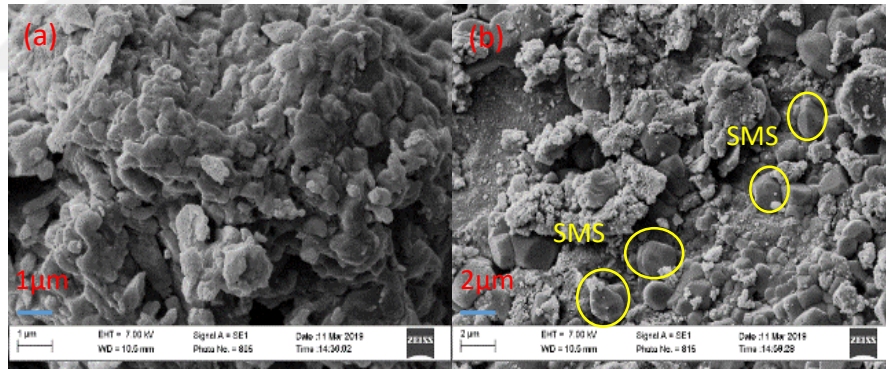


Şekil 3. 33 PPY-%3WO₃ kompozitinin a) SEM görüntüsü ve b) Elementel EDX haritası ve c) Tungsten haritası

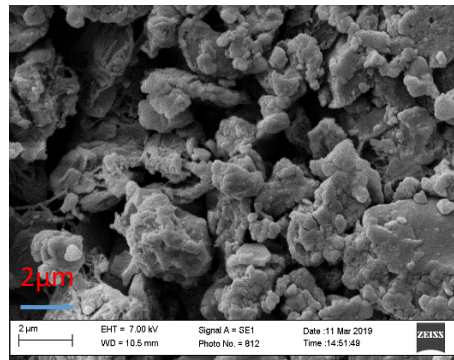
PPy (Şekil 3.30a) ve PPy kompozitlerinin SEM görüntülerine göre, yine bilimsel literatürle uyumlu olarak, PPy'nin farklı boyutlarda tanecikli bir yapı sergilediği gözlenmektedir [121]. Başka bir deyişle, PPy'nin yüzey morfolojisi de PTh'ye benzer olarak aralarında eşit olmayan boşluklar bulunan tipik karnabahar benzeri taneler şeklindedir [122]. SMS kompozitlerinin SEM görüntülerinde katkı miktarının artmasıyla birlikte SMS parçacıklarının artarak, PTh kompozitlerinde olduğu gibi iç içe geçmiş bütünleşik bir yapı oluşturduğu görülmektedir (Şekil 3.30). Şekil 3.31'deki Boraks kompozitlerinin SEM görüntülerinde polimer matrisi içerisine dağılmış farklı boyutlardaki dikdörtgensel

boraks parçacıkları net olarak görülmektedir. Boraksın dikdörtgenler prizması şeklinde düzensiz katmanlı morfolojisi, bilimsel literatürde Li ve arkadaşlarının [123] ve Bingöl ve Çopur'un [124] tespit ettiği bulgularla uyumlu niteliktedir. PPy-VB kompozitlerinin SEM görüntülerinde ise, çeşitli boyutlardaki paralel kenar prizması şeklinde VB parçacıklarının PPy ile kaplanmış vaziyette olduğu görülmektedir (Şekil 3.32). Şekil 3.33a'da verilen PPy-%3WO₃ kompozitinin SEM görüntüsünde PPy matrisi içerisinde rastgele dağılmış WO₃ parçacıklarının yanı sıra, topaklanmış WO₃ parçacıkları net olarak görülmektedir. Şekil 3.33b'de verilen EDX haritasında ise kompozit yapılar içerisinde yükseltgeyici FeCl₃'ün yapıdan tamamen uzaklaşmadığını gösteren Fe ve Cl elementleri, WO₃ varlığına işaret eden W ve O elementleri belirlenmiştir. Şekil 3.33c'de verilen Tungsten haritasında ise SEM görüntüsünü destekler nitelikte rastgele dağılmış Tungsten parçacıklarının yanı sıra topaklanmış bölgeler oluşturan Tungsten parçacıkları görülmektedir.

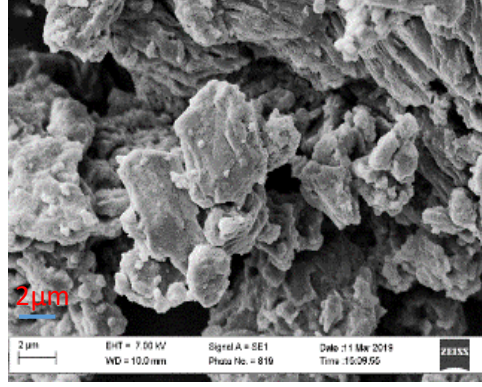
PIn ve PIn-SMS, PIn-Boraks ve PIn-VB kompozitlerinin SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 3.34, Şekil 3.35 ve Şekil 3.36'da verilmektedir. PIn-%3WO₃ kompozitinin SEM-EDX görüntüsü ise Şekil 3.47'de verilmiştir.



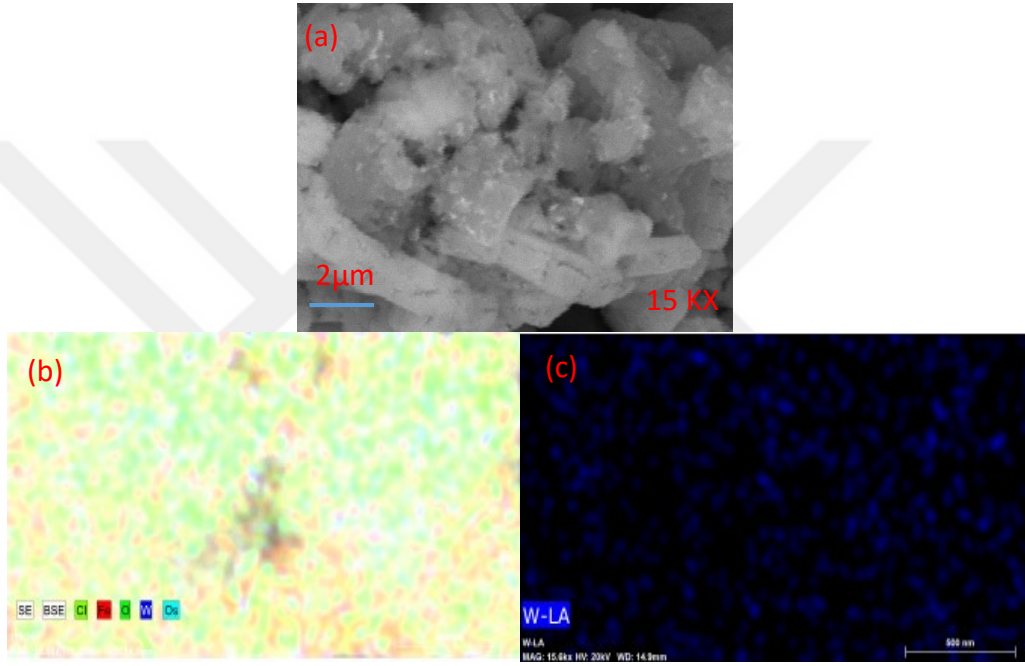
Şekil 3. 34 a)PIn, b)PIn-%50SMS kompozitinin SEM görüntüsü



Şekil 3. 35 PIn-%50Boraks kompozitinin SEM görüntüsü



Şekil 3. 36 PIn-%50VB kompozitinin SEM görüntüsü



Şekil 3. 37 PIn-%3WO₃ kompozitinin a) SEM görüntüsü ve b) Elementel EDX haritası ve c) Tungsten haritası

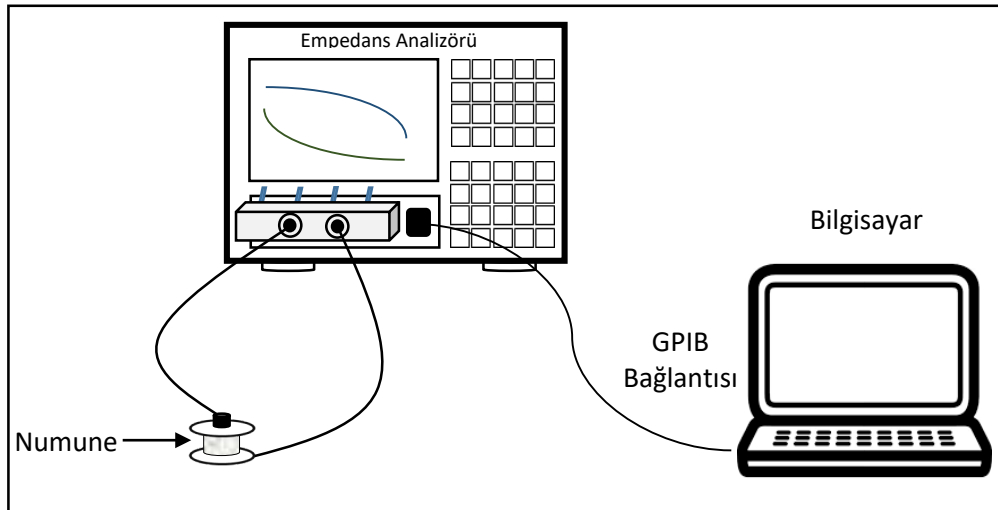
PIn ve PIn kompozitlerinin SEM görüntülerine bakıldığında, PIn'nin literatürle uyumlu olarak istiflenmiş tanecikli bir yapı sergilediği görülmektedir [125]. Şekil 3.34'deki PIn-%50 SMS kompozitinin görüntüsüne göre, farklı boyutlarda gelişmiş güzel dağılmış SMS parçacıkları polimer içerisinde net bir şekilde görülmektedir. PIn-%50 Boraks kompozitinde ise neredeyse dikdörtgenler prizması şeklindeki boraks parçacıkları PIn ile kaplanmış durumda olduğu görülmektedir. Şekil 3.36'daki PIn-%50 VB kompozitinde, PTh-VB ve PPy-VB kompozitinde olduğu gibi paralel kenarlı prizma şeklindeki VB parçacıkları, PIn içerisinde dağılmış durumdadır. Şekil 3.37a'daki PTh-%3WO₃ kompozitinin SEM görüntüsüne göre polimer matrisi içerisinde gelişigüzel dağılmış WO₃ parçacıkları görülmektedir. Bu durumu Şekil 3.37c'de verilen Tungsten içerik haritası da

doğrulamaktadır. Ayrıca EDX elemental analiz sonuçlarına göre, PIn-WO₃ kompozit yapı içeriğinde yükseltgeyici ajan olarak kullanılan FeCl₃'ün yapıda hala var olduğuna işaret eden Fe ve Cl elementleri, WO₃'ün varlığına işaret eden W ve O elementleri belirlenmiştir.

3.3 Empedans Spektroskopisi Ölçüm Sistemi

Empedans analizörü ölçümleri tipik olarak değişken bir elektriksel alanın (AC dalga) numuneye uygulanması ve uygulanan AC frekans karşısında C (sığa) ve D (kayıp faktörü) niceliklerinin izlenmesini içerir. Empedans spektroskopisi frekansa bağlı olarak C (sığa) ve D (kayıp faktörü)'nin yanısıra, kompleks ϵ (elektriksel geçirgenlik), Z (empedans), Y (admittans), M (modülüs), σ (iletkenlik) vb. fonksiyonların incelenmesine olanak sağlayarak malzemenin elektriksel özelliklerini detaylı olarak karakterize etmektedir.

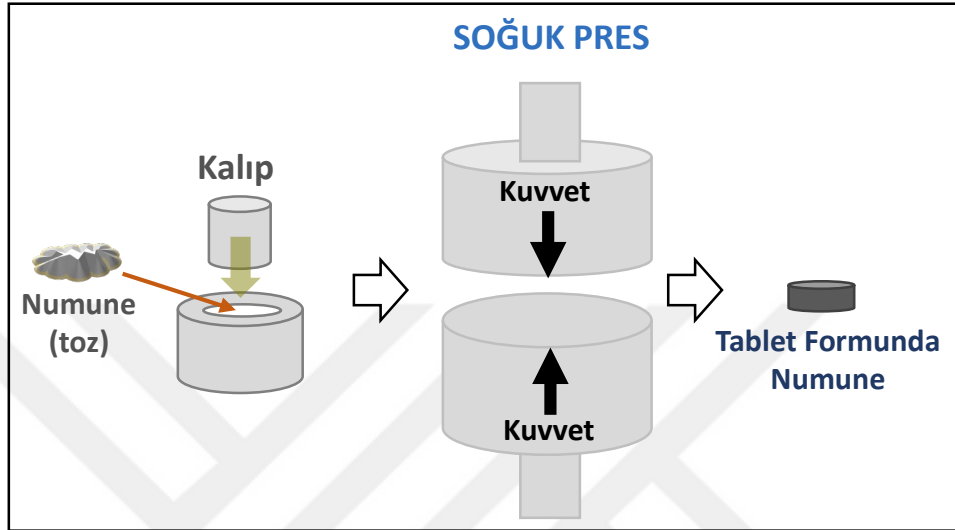
Doktora tez çalışması çerçevesinde, AC ölçümler HP model 4194A ve Wayne Kerr model 6500B empedans analizörler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Empedans ölçümleri 10Hz-15MHz frekans aralığında sıcaklıktan bağımsız olarak alınmıştır. Şekil 3.38'de ise empedans analizör ile yapılan ölçümlere ait deney düzeneğinin temsili şekli yer almaktadır.



Şekil 3. 38 Empedans analizörü deney düzeneği

Empedans ölçümleri numunelerin Şekil 3.43'ten de görüleceği gibi iki dairesel altın elektrot arasına yerleştirilip kondansatör yapısı oluşturulmasıyla gerçekleştirilmiştir. Bu amaca yönelik olarak toz halinde hazırlanan numuneler tablet formuna getirilerek

kullanılmıştır. Numuneleri tablet formuna getirebilmek için Şekil 3.39’da gösterilen soğuk pres cihazı kullanılmıştır. Soğuk pres yöntemi toz halindeki numunenin bir kalıp içerisine alınarak yüksek basınç altında sıkıştırılması esasına dayanır. Tez çalışmasında kullanılan numuneler soğuk pres cihazı ile 7 ton basınç altında yaklaşık 0.5 cm çapında dairesel tablet haline getirilmiştir.



Şekil 3. 39 Soğuk pres cihazı

İki altın elektrot arasına yerleştirilen tablet formundaki numunenin sığası ve kayıp faktörü empedans analizörü ile ölçülmüştür. Ölçülen C sığası ve altın plakalar arasının boş olduğu duruma karşılık gelen C_0 sığası oranlanarak, numunenin kompleks elektriksel geçirgenliğin gerçek bileşeni (3.2) uyarınca hesaplanmıştır. Kompleks elektriksel geçirgenliğinin sanal bileşeni ise, kayıp faktörü ($tg\delta$) kullanılarak (3.3) ile hesaplanmıştır.

$$\varepsilon'(\omega) = \frac{C}{C_0} \quad (3.2)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \varepsilon'(\omega)tg\delta \quad (3.3)$$

Bunların yanı sıra, kompleks dielektrik fonksiyonun gerçek (dielektrik sabiti) ve sanal (dielektrik kaybı) bileşeni kullanılarak M (modülüs) ((3.4) ve (3.5)), σ (iletkenlik) ((3.6)), Z (empedans) ((3.6) ve (3.7)), gibi nicelikler hesaplanarak maddenin elektriksel özellikleri incelenmiştir.

$$M'(\omega) = \frac{\varepsilon'}{(\varepsilon')^2 + (\varepsilon'')^2} \quad (3.4)$$

$$M''(\omega) = \frac{\varepsilon''}{(\varepsilon')^2 + (\varepsilon'')^2} \quad (3.5)$$

$$\sigma = 2\pi f \varepsilon_0 \varepsilon' \operatorname{tg} \delta \quad (3.6)$$

$$Z'(\omega) = \frac{\varepsilon''}{\omega C_0 [(\varepsilon')^2 + (\varepsilon'')^2]} \quad (3.7)$$

$$Z''(\omega) = \frac{\varepsilon'}{\omega C_0 [(\varepsilon')^2 + (\varepsilon'')^2]} \quad (3.8)$$

NUMUNELERİN FREKANS BAĞLI ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNİN ANALİZİ

Bu bölümde, hazırlanan örneklerin frekansa bağlı elektriksel özelliklerini belirleyebilmek için kompleks elektriksel geçirgenlik (ϵ^*), kompleks elektriksel modülüs (M^*) ve AC iletkenlik (σ^*) gibi nicelikleri incelenmiştir. İlk ana başlıkta A.C. elektriksel geçirgenliğin gerçek ve sanal bileşenlerinin frekansla değişimleri incelenirken, sonrasında sırasıyla elektriksel modülüsün gerçek ve sanal bileşenlerinin frekansla değişimleri tartışılmış ve A.C. iletkenlik araştırmaları polimerlere yapılan mikro ve nano boyutlu katkılar ayrı ayrı ele alınarak gerçekleştirilmiştir. Son kısımda ise hazırlanan bazı numunelerin dielektrik relaksasyon mekanizmaları analiz edilmiştir.

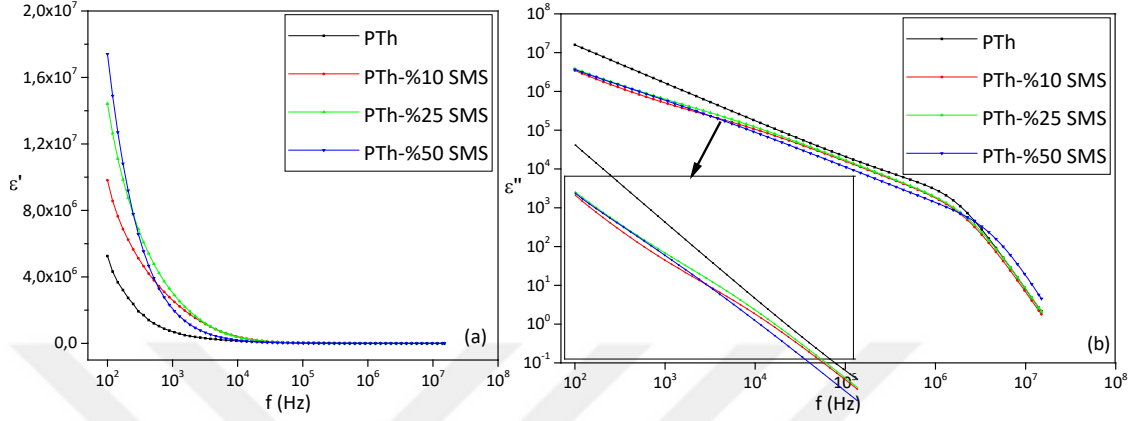
4.1 AC Elektriksel Geçirgenlik

4.1.1 Mikro Katkılı Kompozitlerin AC Elektriksel Geçirgenlik Analizi

Bu başlık altında sırasıyla SMS, Boraks ve VB takviye edici maddelerin PTh, PPy ve Pln polimerlerinin elektriksel geçirgenlikleri üzerine etkileri incelenmiştir.

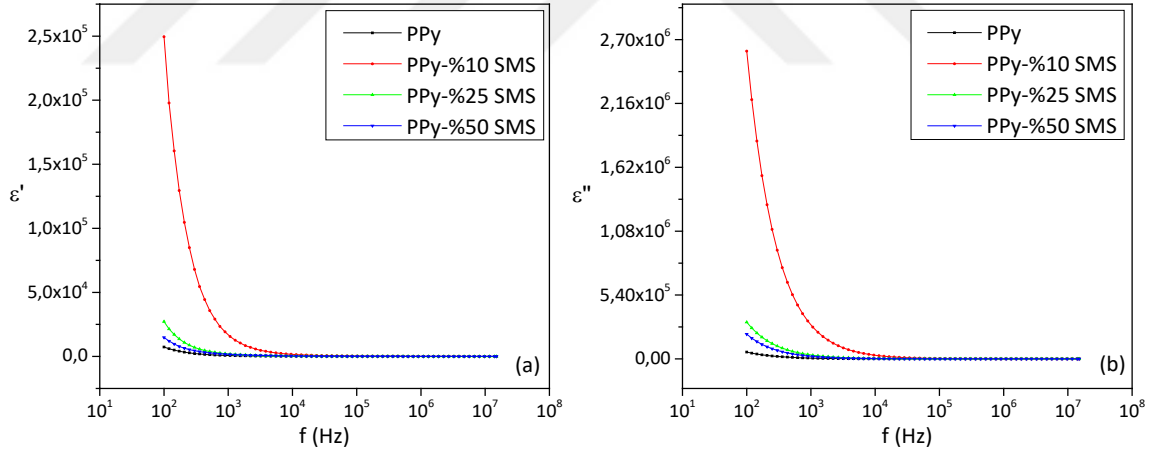
4.1.1.1 PTh-SMS, PPy-SMS ve PIn-SMS Kompozitlerinin AC Elektriksel Geçirgenlik Analizleri

PTh ve PTh-SMS kompozitlerinin oda sıcaklığında elektriksel geçirgenliklerinin gerçek ve sanal kısımlarının frekansla değişimleri sırasıyla Şekil 4.1a ve b'de verilmektedir.



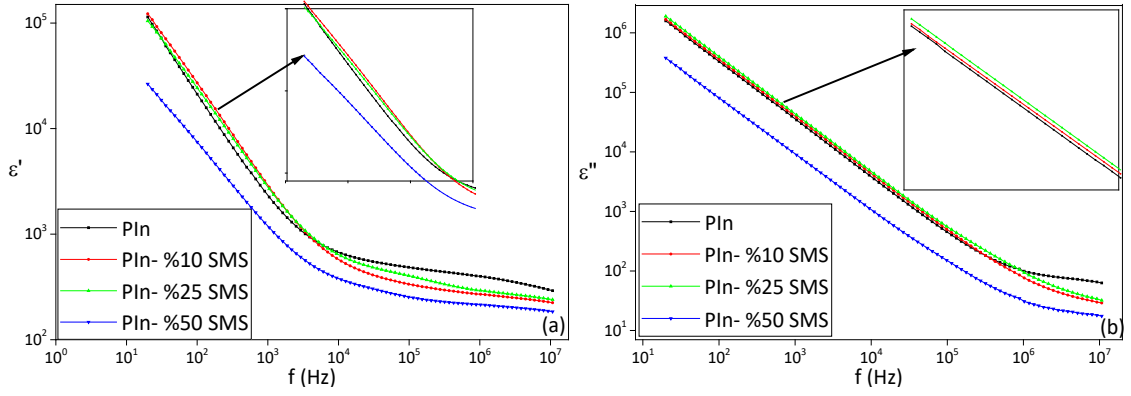
Şekil 4. 1 PTh ve PTh-SMS kompozitlerinin a) ϵ' - f ve b) ϵ'' - f grafikleri

Oda sıcaklığında PPy'nin frekansa bağlı olarak elektriksel geçirgenliğinin gerçek ve sanal kısımlarının SMS katkısına bağlı değişimleri ise sırasıyla Şekil 4.2a ve b'de verildiği gibidir.



Şekil 4. 2 PPy ve PPy-SMS kompozitlerinin a) ϵ' - f ve b) ϵ'' - f grafikleri

Artan SMS katkısına göre, oda sıcaklığında PIn polimerinin elektriksel geçirgenliğinin gerçek ve sanal kısımlarının frekansla değişimleri de, sırasıyla Şekil 4.3a ve b'de gösterildiği gibidir.

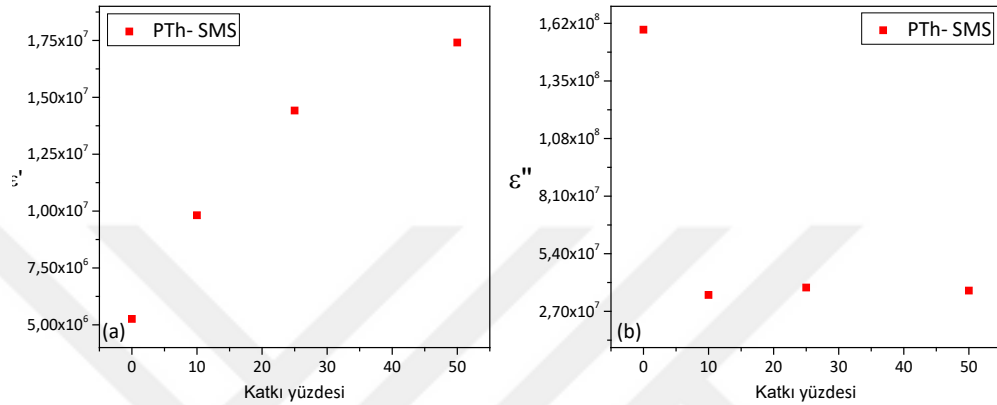


Şekil 4. 3 PIn ve PIn-SMS kompozitlerinin a) ϵ' – f ve b) ϵ'' – f grafikleri

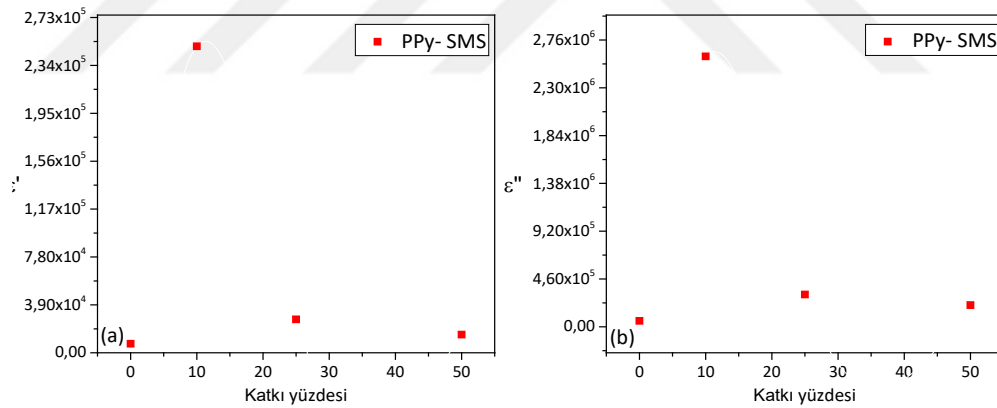
Şekil 4.1, Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'te verilen grafiklere göre; katkısız durumdaki PTH, PPy ve PIn'nin ϵ' ve ϵ'' mertebeleri incelendiğinde, değerlerin bilimsel literatürle uyumlu olduğu görülmektedir [126], [127], [128], [129]. Örneğin, Tarcan kimyasal polimerizasyon yöntemiyle sentezlediği PTH'nin 10 kHz frekans değerindeki A.C. elektriksel geçirgenliğin gerçek ve sanal kısımlarını sırasıyla 30 ve 18 olarak ölçmüştür [127]. Tez çalışmasında hazırlanan saf PTH'nin 10 kHz'de AC elektriksel geçirgenliğin gerçek kısmı 81.8 iken, ϵ'' faktörü ise 70 olarak tespit edilmiştir. Bunun dışında, Bashir ve ark. ları kimyasal polimerizasyonla sentezlendikleri PPy-Hematit kompozitlerinin dielektrik özelliklerini incelemişler ve katkısız PPy'nin 1 kHz frekans değerinde ϵ' değerini 3.7×10^2 ve dielektrik kayıp faktörünü de 0.37×10^3 olarak ölçmüşlerdir [130]. Tez çalışması kapsamında hazırlanan PPy'nin 1kHz frekanstaki dielektrik sabiti ise 7.1×10^2 dielektrik kayıp faktörü ise 5.5×10^3 olarak ölçülmüştür. Pradyumnan ve ark. ları ise yine kimyasal polimerizasyon yöntemi ile hazırladıkları PIn için 1 kHz frekans değerinde dielektrik sabitini 1×10^4 olarak belirlemişlerdir [131]. Tez kapsamında hazırlanan PIn'nin 1 kHz frekanstaki dielektrik sabiti ise 3.4×10^4 'tür. Bu bağlamda, üretilen saf polimerlerin ϵ' değerlerinin hem mertebe bakımından bilimsel literatürle uyumlu olduğu hem de literatürdeki değerlere kıyasla bir miktar daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra tez kapsamında üretilen saf polimerlerin ϵ' değerlerinin frekans arttıkça azalma eğiliminde olması da yukarıda bahsedilen çalışmalar ile uyum içindedir. Ayrıca artan frekansla ϵ' değerlerinin azalma davranışı, kompozitlerin ϵ' – f grafiklerinde de tespit edilmiştir. Bu davranış, Koops teorisi [132] bağlamında açıklanabilir: Koops teorisine göre maddelerin dielektrik yapısı iletken taneciklerden (grains) ve zayıf iletken tanecik sınırlarından (grain boundary) oluşmaktadır. Elektrik alan uygulandığında yük

taşıyıcıların hareketi tanecik sınırlarında kesilir ve yük taşıyıcıları ara yüzey polarizasyonuna neden olan tanecik sınırlarının tabakaları arasındaki ara yüzeyde birikirler [36,37]. Dolayısıyla, artan frekansla birlikte ε' değerlerinde bir azalma gözlenir.

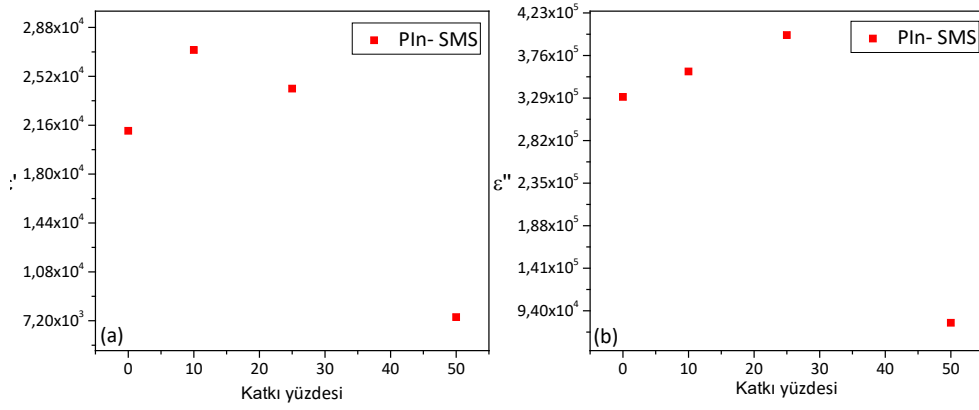
Tez çalışması kapsamında üretilen PTh-SMS, PPy-SMS ve PIn-SMS kompozitlerinin 100 Hz frekansındaki dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp değerlerinin katkı yüzdesine bağlı değişimleri ise sırasıyla Şekil 4.4, Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da verilmektedir.



Şekil 4. 4 PTh- SMS kompozitleri için 100 Hz frekans değerinde a) ε' ve b) ε'' değerinin katkı ile değişimi



Şekil 4. 5 PPy- SMS kompozitleri için 100 Hz frekans değerinde a) ε' ve b) ε'' değerinin katkı ile değişimi



Şekil 4. 6 PIn- SMS kompozitleri için 100 Hz frekans değerinde a) ϵ' ve b) ϵ'' değerinin katkı ile değişimi

Şekil 4.4a, Şekil 4.5a ve Şekil 4.6a'da verilen sabit 100Hz frekansında ϵ' değerlerinin artan katkı yüzdesine bağlı değişim grafiklerine göre, PTh matris içindeki SMS katkı yüzdesi arttıkça, PTh'nin düşük frekanslardaki ϵ' değerinde kademeli bir artış gözlenmektedir. Bunun yanı sıra, PPy kompozitleri içinde sadece %10 SMS katkısının PPy'nin ϵ' değerinde saf PPy'ye kıyasla 33 katlık ciddi bir artışa neden olduğu tespit edilmiştir. Kütlece %10'dan daha büyük SMS katkılarında ise, saf PPy'ye kıyasla daha büyük ϵ' değerleri gözlenmişse de, Şekil 4.5a'dan görüleceği üzere, bu değerler hep %10 katkıdaki değerin altında kalmıştır. Bununla birlikte, Şekil 4.6a'dan görüleceği gibi PIn kompozitleri için %10 SMS takviyesinde saf PIn'ye göre 1.3 katlık çok az bir artış kaydedilmişse de, %10 ve %25 SMS katkısının PIn'nin ϵ' değerlerinde ciddi bir değişikliğe sebep olmadığı söylenebilir. Ancak, SMS katkısı kütlece %50'yi bulduğunda, PIn'nin düşük frekans ϵ' değerleri kayda değer şekilde azalmıştır.

Kompozitlerin ϵ' değerlerinde gözlenen tüm bu değişimler özetlenecek olunursa, SMS'nin ilgili polimerlerin içerisindeki yük taşıyıcıları üzerinde etkin bir rol oynadığı söylenebilir [133]. Bunun yanı sıra, Şekil 4.1, Şekil 4.2 ve Şekil 4.3a'dan tespit edileceği gibi, kullanılan SMS takviye maddesi çalışılan iletken polimerlerden daha az iletken olduğundan SMS katkısı kullanılan iletken polimerin çeşidine bağlı olarak az veya çok oranda iletken polimer matris içindeki yük taşıyıcılarının hareketini zorlaştırarak, malzeme içinde uzamsal olarak rasgele dağılmış enerji bariyerlerinin oluşumuna neden olmuştur. Bu rastgele dağılmış farklı enerjilerdeki bariyerler de malzeme içinde bir düzensizliğin oluşmasına neden olabilmektedir [134]. Buna bağlı olarak, PTh ve PPy için kompleks elektriksel geçirgenlik fonksiyonun gerçek kısmı SMS katkısına bağlı olarak

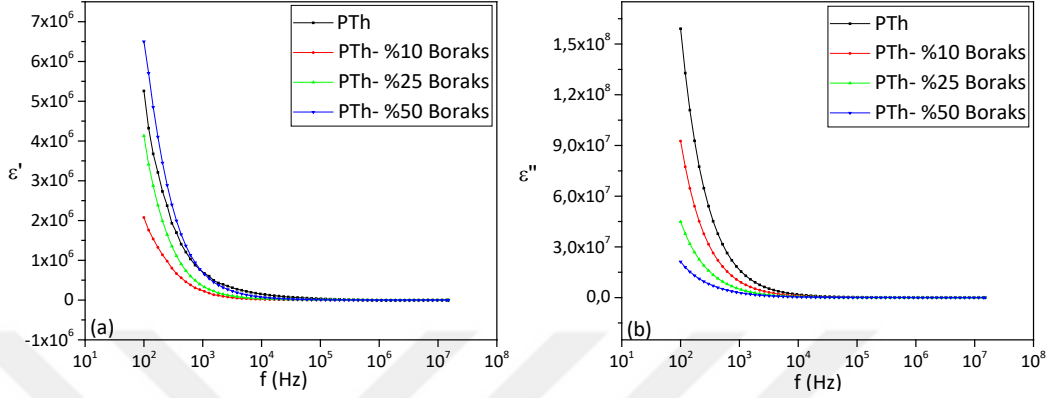
farklı yüzdelerde artarken, sadece %50 SMS katkısında PIn'de ϵ' değerinde bir azalış tespit edilmiştir.

Kompozitlerin kompleks dielektrik sabitinin sanal kısmının (dielektrik kaybı) frekansla değişimi incelendiğinde (Şekil 4.1b, Şekil 4.2b, Şekil 4.3b), dielektrik kayıp değerinin düşük frekanslarda polarizasyon etkileri nedeniyle daha yüksek değerde olduğu, ara yüzeydeki elektrik alanın elektron hareketini sınırlaması nedeniyle artan frekansla birlikte azaldığı görülmektedir. Bunun yanı sıra, Şekil 4.4b incelendiğinde PTh-SMS kompozitlerinin ϵ'' değerinin saf PTh'ye kıyasla 4-4.5 kat düştüğü gözlenmektedir. Ayrıca, PTh-SMS kompozitlerinin, ϵ' değerlerinde saf PTh'ye kıyasla maksimum 3.2 kata varan bir artış ve dielektrik kayıpta da yukarıda ifade edildiği gibi ciddi bir düşüş gözlenmiştir. Dolayısıyla, SMS gibi son derece ucuz bir katkıyla hazırlanan PTh-SMS kompozitleri kondansatör uygulamalarında az kayıplı ve yüksek dielektrik sabitli malzemeler olarak önerilebilirler [147], [148], [149]. Şekil 4.5b'de PPy-SMS kompozitlerinin dielektrik kayıp değerinin katkı ile değişimi incelenirse, ϵ' değerinde olduğu gibi %10 SMS katkısında ϵ'' değeri saf PPy kıyasla 48 kat artmakta, %25 ve %50 SMS katkısında ise saf PPy kıyasla daha yüksek ϵ'' değerleri gözlenirse de bu değerler %10 SMS katkısına göre çok düşük kalmaktadır. Aynı şekilde PIn-SMS kompozitlerinde de, ϵ' -katkı değişiminde olduğu gibi düşük katkı konsantrasyonunda ϵ'' değeri saf PIn'ye göre az bir artış göstermekte, %50 SMS katkısında ise ϵ'' değeri yaklaşık 4 kat düşmektedir.

Dolayısıyla 100 Hz frekansında en yüksek dielektrik sabitine sahip kompozitler PPy-%10 SMS, PIn-%10 SMS ve PTh-%50 SMS kompozitleri olduğu tespit edilmiştir. İlgili kompozitler 100 Hz frekansında sırasıyla 2.5×10^5 , 2.77×10^4 ve 1.73×10^7 mertebesinde yüksek dielektrik sabitine sahiptirler. Bilindiği gibi yeni nesil kapasitör uygulamaları hafif, düşük boyutlu, yüksek dielektrik sabitine sahip materyaller gerektirmektedir [135]. Dolayısıyla üretilen bu düşük maliyetli kompozitlerin sahip oldukları yüksek dielektrik sabiti değerleri nedeniyle kapasitör uygulamaları için önemli birer aday olacağı düşünülmektedir [136].

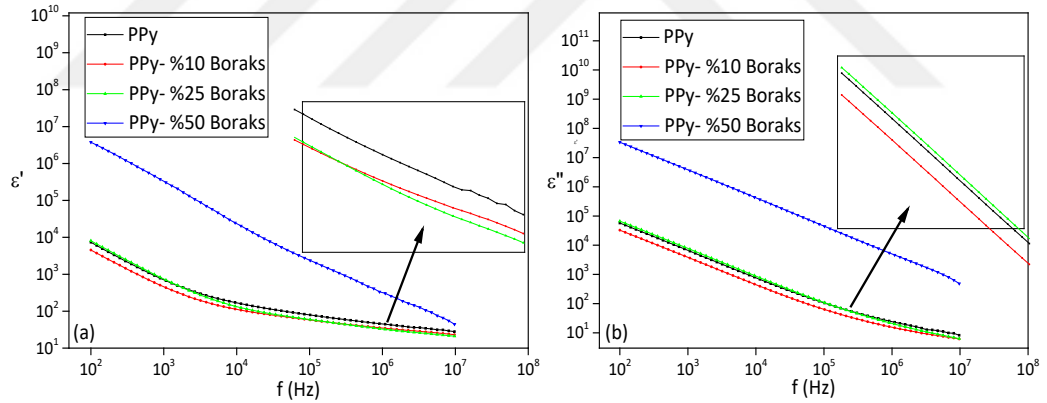
4.1.1.2 PTh-Boraks, PPy-Boraks ve PIn-Boraks Kompozitlerinin AC Elektriksel Geçirgenlik Analizleri

PTh ve PTh-Boraks kompozitlerinin oda sıcaklığında elektriksel geçirgenliklerinin gerçek ve sanal bileşenlerinin frekansla değişimleri sırasıyla Şekil 4.7a ve b'de verilmektedir.



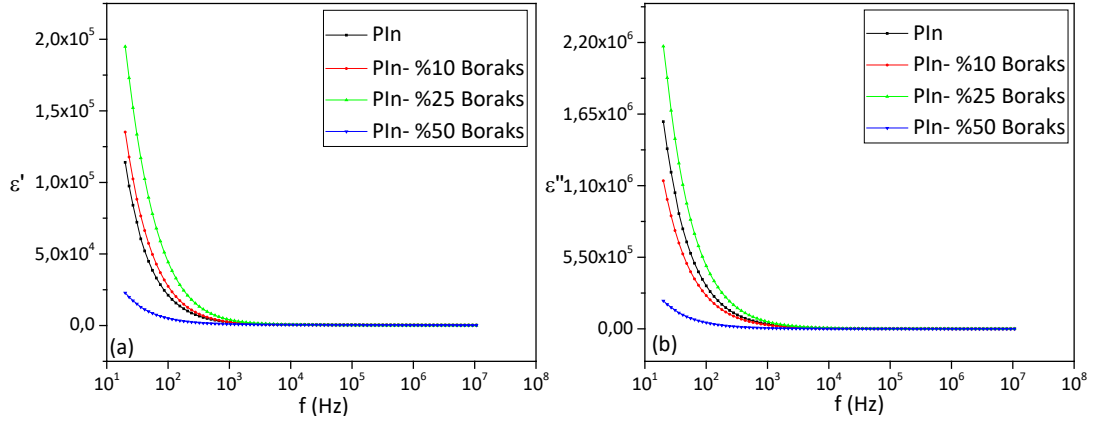
Şekil 4. 7 PTh ve PTh-Boraks kompozitlerinin a) ε' – f ve b) ε'' – f grafikleri

PPy ve PPy-Boraks kompozitlerinin kompleks elektriksel geçirgenliklerinin gerçek ve sanal kısımlarının frekansla değişimleri ise sırasıyla Şekil 4.8a ve b'deki gibidir.



Şekil 4. 8 PPy ve PPy-Boraks kompozitlerinin a) ε' – f ve b) ε'' – f grafikleri

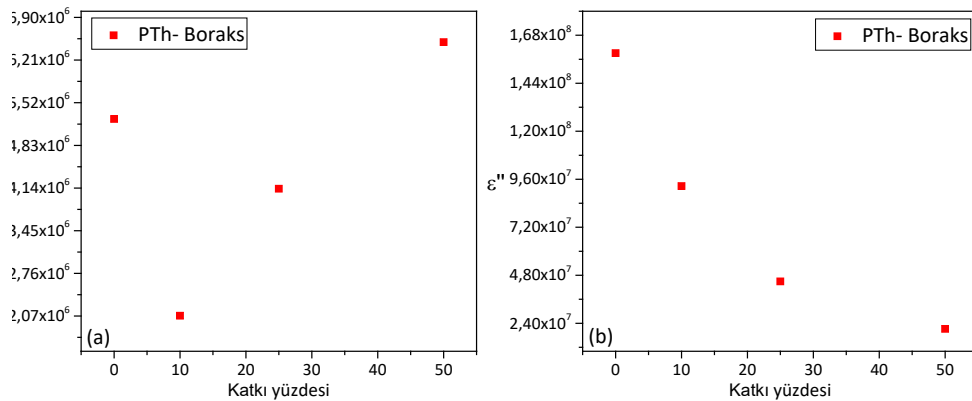
Benzer şekilde, PIn'ye kütlece değişik oranlarda yapılan boraks takviyesinin, PIn'nin kompleks elektriksel geçirgenliğinin gerçek ve sanal bileşenlerinin frekansla değişimine etkileri ise sırasıyla Şekil 4.9a ve b'de verildiği gibidir.



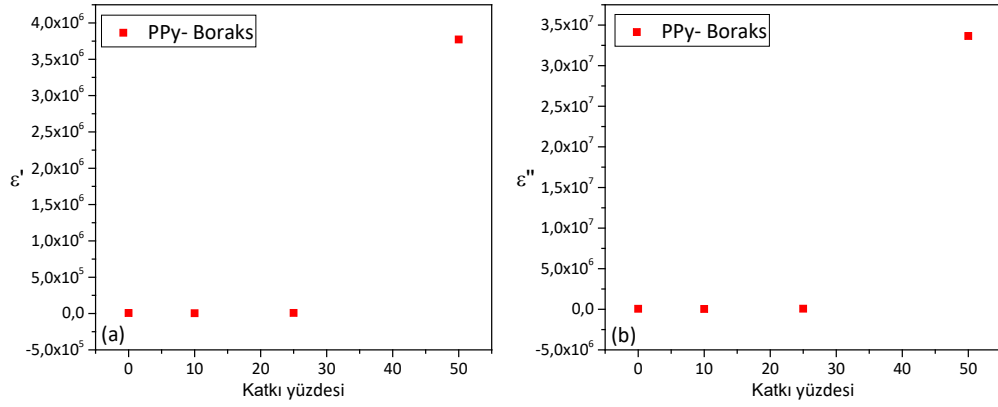
Şekil 4. 9 PI ve PI-Boraks kompozitlerinin a) ϵ' – f ve b) ϵ'' – f grafikleri

Şekil 4.7a, Şekil 4.8a ve Şekil 4.9a birlikte incelendiğinde tüm boraks içeren kompozitler için Bölüm 4.1.1.1’de incelenen SMS kompozitlerinde olduğu gibi frekans arttıkça ϵ' değerlerinin azaldığı ve yüksek frekans bölgesinde en düşük değerini alarak doyuma ulaştığı görülmektedir. Tüm örneklerin ϵ' – f eğrisinde yüksek frekans değerlerinde gözlenen sabit ve düşük frekanslarla kıyaslandığında oldukça düşük kalan ϵ' değeri, elektrik dipollerinin yüksek frekanslarda (yeterli durulma süresi mevcut olmadığı için) kendilerini yönlendirememesine bağlı olarak açıklanabilir. Kompleks elektriksel geçirgenliğin gerçek kısmının düşük ve yüksek frekanslardaki bu davranışı yine Koops teorisine uygun olarak izah edilebilir [132], [137].

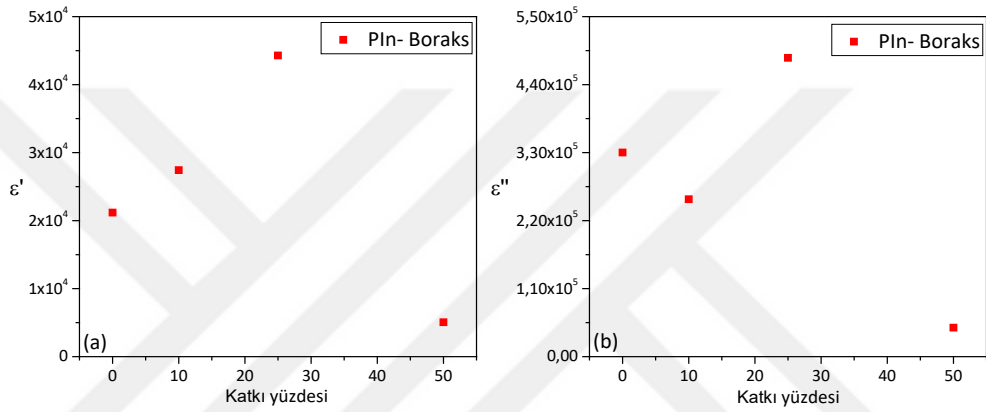
Tez çalışması kapsamında üretilen PTh-Boraks, PPy-Boraks ve PI-Boraks kompozitlerinin 100 Hz frekansındaki ϵ' ve ϵ'' değerlerinin katkı yüzdesine bağlı değişim grafikleri sırasıyla Şekil 4.10, Şekil 4.11 ve Şekil 4.12’de verilmektedir.



Şekil 4. 10 PTh-Boraks kompozitleri için 100 Hz frekans değerinde a) ϵ' ve b) ϵ'' değerinin katkı ile değişimi



Şekil 4. 11 PPy-Boraks kompozitleri için 100 Hz frekans değerinde a) ϵ' ve b) ϵ'' değerinin katkı ile değişimi



Şekil 4. 12 Pln-Boraks kompozitleri için 100 Hz frekans değerinde a) ϵ' ve b) ϵ'' değerinin katkı ile değişimi

Şekil 4.10 ve Şekil 4.11 incelendiğinde, PTh-Boraks kompozitlerinin ϵ' değerlerinin %10 Boraks katkısında saf PTh'ye göre 2.5 kat düşmekte, %25 Boraks katkısında bu değere göre bir artış göstermesine rağmen saf PTh'nin altında kaldığı görülmektedir. PPy-Boraks kompozitlerinde ise, %10 ve %25 Boraks katkılı kompozitlerinin ϵ' değerlerinin saf PPy'ye göre belirgin bir değişiklik göstermediği görülmektedir. PTh-%50 Boraks ve PPy-%50 Boraks kompozitlerinde ise, PTh-%50 Boraks kompozitinin ϵ' değeri saf PTh'ye göre 1.24 kat artmakta, PPy-%50 Boraks kompozitinin ϵ' değeri ise saf PPy'ye göre 5×10^4 kat artmaktadır. Bu açıdan PTh-Boraks ve PPy-Boraks kompozitleri arasında en yüksek dielektrik sabitine ve dolayısıyla da en fazla yük depolama özelliğine sahip kompozitlerin PTh-%50 Boraks ve PPy-%50 Boraks kompozitleri olduğu söylenebilir. İlgili kompozitlerde gözlenen bu yüksek dielektrik sabiti değeri, yüksek katkı konsantrasyonu ile birlikte tanecik sınırında biriken yük miktarının artması ve böylece tanecik sınır direncinin yükselmesinden kaynaklanmaktadır. PPy ve PTh kompozitlerinde gözlenen bu davranışa

benzer bir davranış Panwar ve ark. tarafından incelenen polypropilen-grafit kompozitlerinde de gözlenmiştir [136]. Şekil 4.12 incelendiğinde ise, PIn-Boraks kompozitlerinin ϵ' değerlerinin; %10 Boraks katkısında saf PIn'ye göre 1.3 kat , %25 boraks katkısında ise 2.1 kat artmakta olduğu katkı yüzdesi %50 olduğunda ise saf PIn'ye göre değerinin 3.96 kat azaldığı görülmüştür. Dolayısıyla, %25 ile %50 arasındaki bir boraks katkı yüzdesinde PIn için en yüksek ϵ' değerinin gözleneceği düşünülebilir.

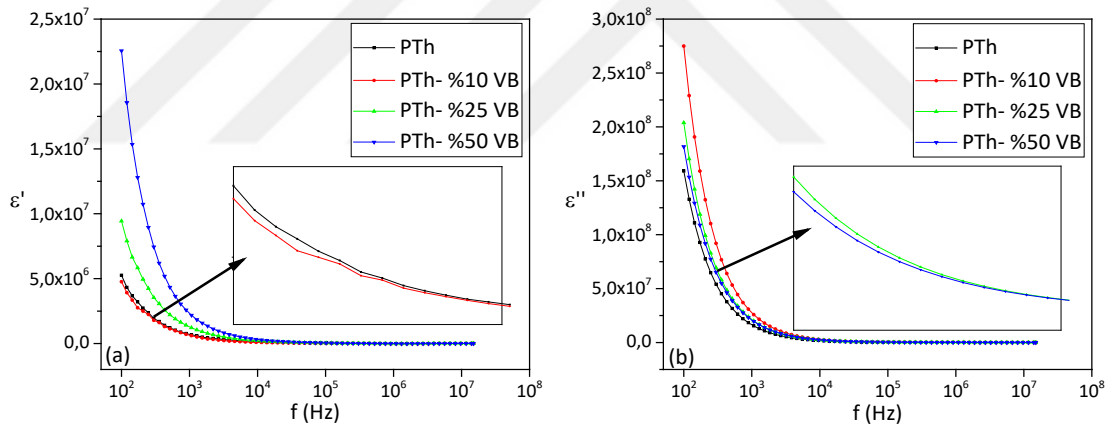
Şekil 4.7, Şekil 4.8 ve Şekil 4.9'da görüldüğü gibi, Boraks ilave edilmiş polimer kompozitlerin dielektrik kaybının SMS takviyeli kompozitlerde olduğu gibi artan frekansla birlikte azalmakta ve yüksek frekans değerlerinde sabit bir değere ulaşmakta olduğu görülmektedir. Bu genel davranış kompozitlerin düşük frekanslarda yüksek, yüksek frekanslarda da düşük dirence sahip olmalarıyla ilişkilidir. Bu durum ise ara yüzeyde biriken pozitif yüklerin oluşturduğu elektrik alanın elektron hareketini engellemesi ile açıklanabilir.

Sabit frekansta (100Hz) dielektrik kaybın boraks takviye yüzdesine bağlı değişimi üç polimer için sırasıyla irdelenecek olunursa, Şekil 4.10b'de görüldüğü gibi, PTh-Boraks kompozitleri için ϵ'' değeri artan katkı oranıyla beraber kademeli olarak azalmaktadır. Daha da önemlisi, PTh için en yüksek ϵ' ve en düşük ϵ'' değerleri PTh-%50 Boraks kompozitinde elde edilmiştir. Bu bakımdan, PTh-%50 Boraks kompozit kondansatör uygulamalarında dielektrik katman olarak kullanılabilme potansiyeline sahiptir. Diğer taraftan, PPy-Boraks kompozitleri için ϵ'' değeri, Şekil 4.11'de görüldüğü gibi, %10 Boraks katkısında saf PPy'ye göre 1.76 kat düşmekte, %25 Boraks katkısında saf PPy'ye göre 1.16 kat artmakta ve %50 Boraks katkısında ise 5×10^2 kat artmaktadır. Dolayısıyla, en yüksek ϵ' değerine sahip PPy-%50 Boraks kompoziti aynı zamanda en yüksek dielektrik kaybına da sahip olmuştur. Şekil 4.12'deki PIn-Boraks kompozitlerinin ϵ'' değerleri incelendiğinde ise, en yüksek dielektrik kayıp değerinin %25 Boraks katkısında olduğu görülmektedir. Boraks katkısı %50'ye ulaştığında ise saf PIn'ye göre dielektrik kaybın 2.5 kat azaldığı görülmektedir. Bu bakımdan, en yüksek ϵ' değerine sahip PIn-%25 Boraks kompozitin, en yüksek dielektrik kaybı da sahip olduğu tespit edilmiştir. Hem yüksek ϵ' hem de yüksek dielektrik kayıplı PPy-%50 Boraks ve PIn-%50 Boraks

kompozitlerin dekopljaj (decoupling) kondansatör¹ uygulamaları için önemli birer aday malzeme olduğu düşünülmektedir. Zira Panwar ve ark. polipropilen/grafit [136] ve Madhu [138] ise PVP/MgO nanokompozitlerin sahip oldukları yüksek ε' ve yüksek dielektrik kayba istinaden dekopljaj kondansatörleri için uygun malzemeler olduklarına vurgu yapmışlardır. PTh ve PIn temelli Boraks içeren bazı kompozitlerde ise ilgili frekansta ε' değeri artarken; dielektrik kayıp değeri azalmaktadır. Bu bakımdan, PTh-%50 Boraks ve PIn-10%Boraks kompozitlerinde kondansatör uygulamalarında kullanılma potansiyeli çok yüksektir.

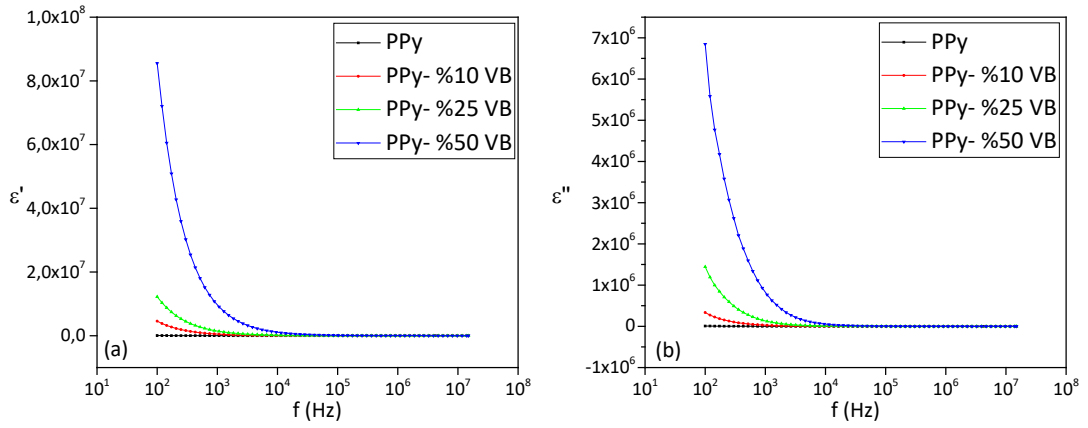
4.1.1.3 PTh-VB, PPy-VB ve PIn-VB Kompozitlerinin AC Elektriksel Geçirgenlik Analizleri

PTh ve PTh-VB, PPy ve PPy-VB ile PIn ve PIn-VB kompozitlerinin oda sıcaklığında kompleks elektriksel geçirgenliğin gerçekte ve sanal kısımlarının frekansla değişimleri sırasıyla Şekil 4.13a ve b'de, Şekil 4.14a ve b'de Şekil 4.15a ve b'de verildiği gibidir.

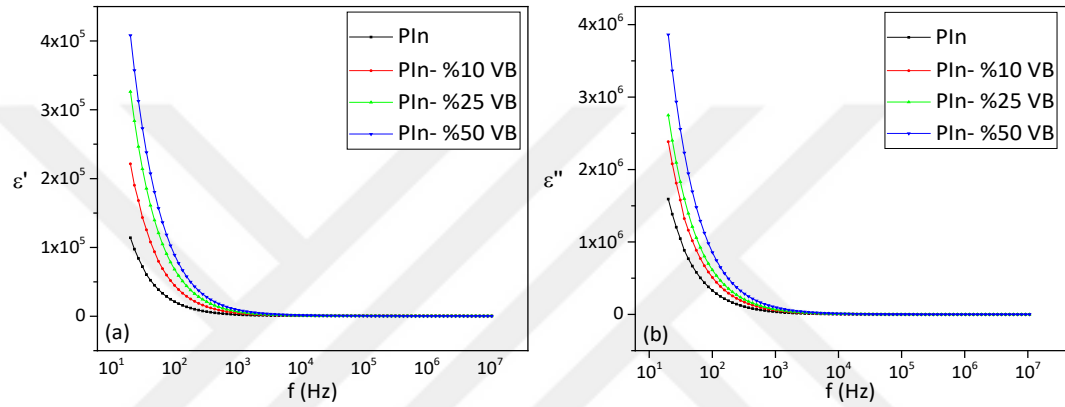


Şekil 4. 13 PTh ve PTh-VB kompozitlerinin a) ε' – f ve b) ε'' – f grafikleri

¹ Dekupljaj kondansatör, kapasitör özelliğinin yanı sıra DC filtre olarak çalışan kondansatörleridir.



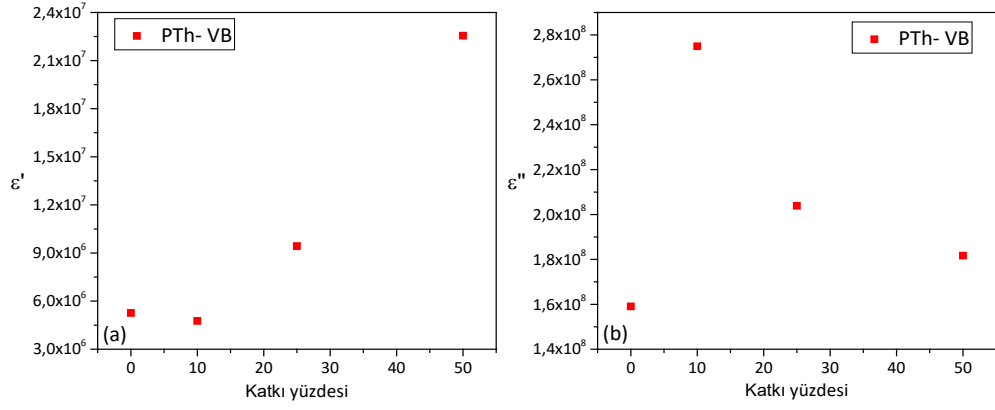
Şekil 4. 14 PPy ve PPy-VB kompozitlerinin a) ε' – f ve b) ε'' – f grafikleri



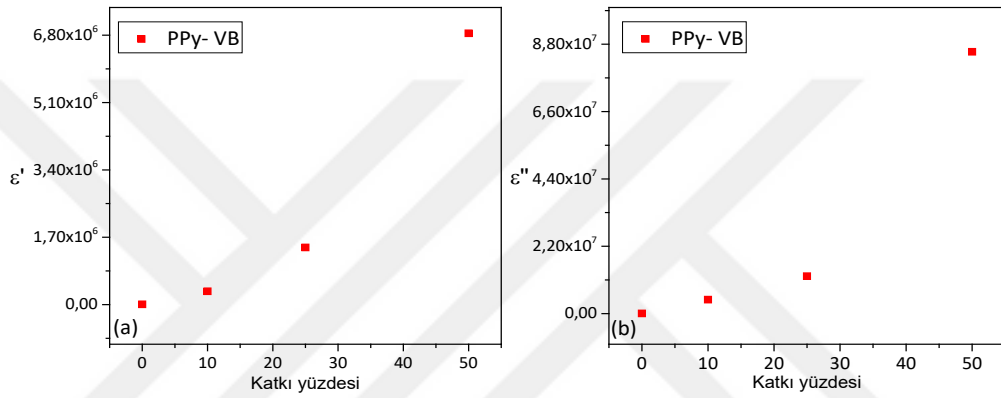
Şekil 4. 15 PIn ve PIn-VB kompozitlerinin a) ε' – f ve b) ε'' – f grafikleri

İlgili malzemelerin elektriksel geçirgenliklerinin gerçek bileşenlerinin frekansla değişimlerini gösteren Şekil 4.13a, Şekil 4.14a ve Şekil 4.15a incelendiğinde, SMS ve Boraks kompozitlerinde olduğu gibi VB doğal takviye maddesi içeren polimer kompozitlerin hepsinde ε' frekans arttıkça azalmakta ve yüksek frekans bölgesinde en düşük değerinde doyuma ulaşmaktadır. Tüm örneklerin ε' – f eğrisinde yüksek frekans değerlerinde gözlenen sabit ε' değeri Koops teorisine uymaktadır. Bunun yanı sıra, Şekil 4.13b, Şekil 4.14b ve Şekil 4.15b'de görüldüğü gibi, dielektrik kaybında yüksek frekanslarda gözlenen sabit değer, yüksek frekanslarda elektrik dipollerinin kendilerini uygulanan elektrik alan doğrultusunda yönlendirememelerinden kaynaklanmaktadır.

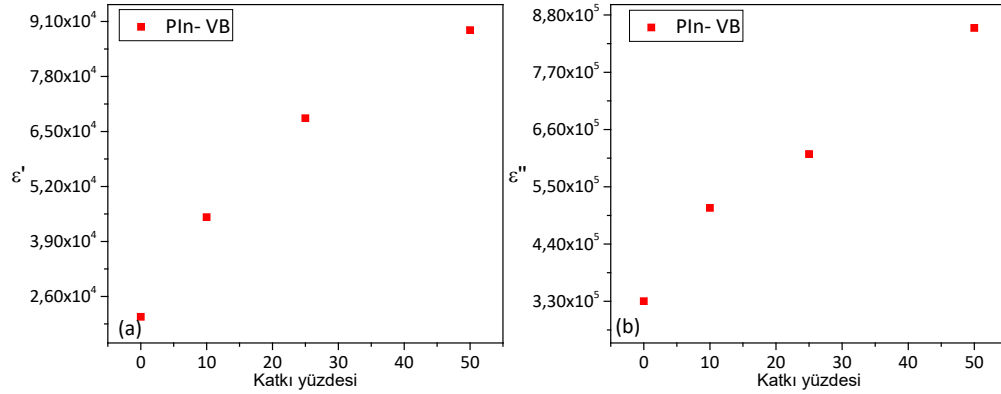
Tez çalışmasının kapsamında üretilen PTh-VB, PPy-VB ve PIn-VB kompozitlerinin 100 Hz frekansındaki ε' ve ε'' değerlerinin VB katkı yüzdesine bağlı değişim grafikleri sırasıyla Şekil 4.16, Şekil 4.17 ve Şekil 4.18'de verilmektedir.



Şekil 4. 16 PTh-VB kompozitleri için 100 Hz frekans değerinde a) ϵ' ve b) ϵ'' değerinin katkı ile değişimi



Şekil 4. 17 PPy-VB kompozitleri için 100 Hz frekans değerinde a) ϵ' ve b) ϵ'' değerinin katkı ile değişimi



Şekil 4. 18 PIn-VB kompozitleri için 100 Hz frekans değerinde a) ϵ' ve b) ϵ'' değerinin katkı ile değişimi

Şekil 4.16'da verilen PTh-VB kompozitlerinin dielektrik sabitinin 100 Hz deki değerleri incelendiğinde PTh-VB kompozitleri için ϵ' değeri %10 katkısında saf PTh'ye göre önemli bir etki oluşturmazsa da, %25 VB katkısında saf PTh'ye göre 1.9 kat artmakta ve %50 VB katkısında ise ϵ' değerinin saf PTh'ye göre 4.6 kat arttığı gözlenmektedir. Şekil 4.17'deki

PPy-VB kompozitlerinde ise VB katkısı ile birlikte PPy'nin dielektrik sabitinin önemli ölçüde arttığı söylenebilir. VB katkısının %10 olduğu durumda, saf PPy'ye göre dielektrik sabitini 77 kat arttığı gözlenmektedir. Katkı oranı %25 olduğunda ϵ' değeri saf PPy'ye göre 2×10^2 kat artmakta ve %50 katkıda ise ϵ' değeri $1,4 \times 10^3$ kat artmaktadır. Şekil 4.18'de verilen PPy-VB kompozitlerinde ise VB katkısı ile birlikte ϵ' değerinin kademeli olarak arttığı görülmektedir. PIn-%10 VB kompozitinin ϵ' değeri saf PIn'ye göre 1.9 kat artmakta, %25 kompozitinde ϵ' değeri saf PIn'ye göre 2.9 kat ve %50 VB kompozitinde ise 3.58 kat artmaktadır. Dolayısıyla, VB katkısının ilgili polimerlerin (PTh, PPy ve PIn) dielektrik sabitini dolayısıyla yük depolama özelliğini önemli ölçüde geliştirdiği söylenebilir. Özellikle PPy'nin ϵ' değerinde maksimum VB katkısında $1,4 \times 10^3$ katlık ciddi bir artış sağlamaktadır. Bu bakımdan, Şekil 4.16a, Şekil 4.17a ve Şekil 4.18a'dan görüleceği üzere, her üç polimer için de %50 VB katkısında en yüksek ϵ' değerine ulaşılmıştır.

Şekil 4.16b, Şekil 4.17b ve Şekil 4.18b'de verilen değişimler ele alındığında ise dielektrik kayıp PPy ve PIn kompozitleri için dielektrik sabiti değeriyle paralel olarak katkı ile birlikte artarak %50 katkıda en yüksek değerine ulaşırken, PTh için SMS ve Boraks kompozitlerinde de olduğu gibi, artan katkı konsantrasyonuyla birlikte azalmaktadır. Şekil 4.17b'de görüldüğü gibi, PPy-VB kompozitlerinde VB katkısı ile birlikte ϵ' değerinde olduğu gibi ϵ'' değerinde de önemli bir artış gözlenmiştir. %10VB katkılı PPy kompozitinin ϵ'' değeri saf PPy'ye göre 62 kat artmakta, %25 VB katkısında ϵ'' değeri saf PPy'ye göre 250 kat artmakta ve %50 VB katkısında saf PPy'ye göre ϵ'' değerinde 1.1×10^3 kat artış kaydedilmektedir. PIn-VB kompozitlerinde ise (Şekil 4.18b) katkı ile birlikte ϵ'' değerlerinde kademeli bir artış gözlenmektedir. %10 VB katkısında ϵ'' değeri saf PIn'ye göre 1.5 kat artarken, %25 ve %50 VB katkılarında sırasıyla 1.8 kat ve 2.53 kat artmıştır. Bu bağlamda, %50 VB katkılı PPy ve PIn kompozitlerin dekaplaj kondansatörlerde dielektrik katman olarak kullanılma potansiyelinin yüksek olduğu sonucuna varılabilir. Öte yandan, Şekil 4.16'dan görüldüğü gibi PTh-VB kompozitlerinde, VB katkısı kompozitlerin ϵ'' değerini saf PPy'ye göre arttırmaktadır. Ayrıca, PTh-VB kompozitleri için, PTh-SMS ve PTh-Boraks kompozitlerinde olduğu gibi en yüksek dielektrik sabitine sahip kompozit düşük ϵ'' değerine, düşük dielektrik sabitine sahip kompozitin ise yüksek ϵ'' değerine sahip olduğu gözlenmektedir. Bu bakımdan en

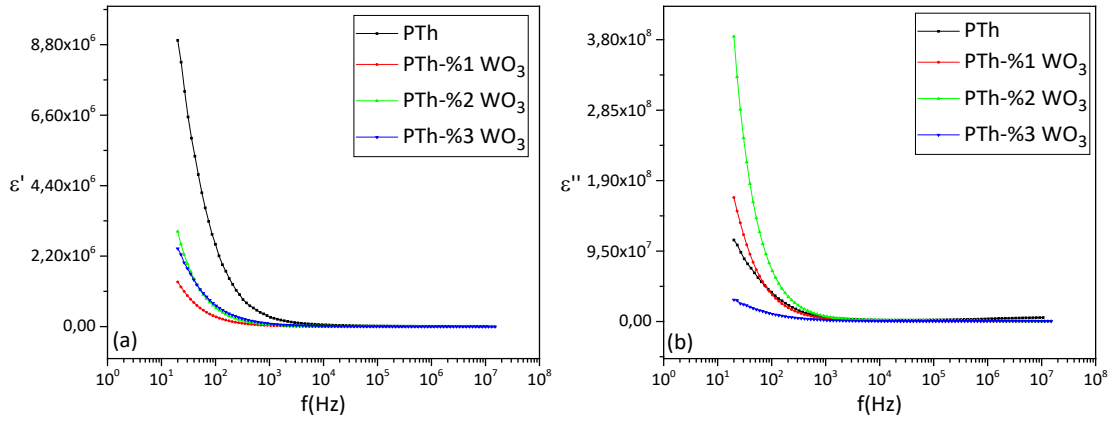
yüksek dielektrik sabitine sahip PTh-%50VB kompoziti süperkapasitör uygulamaları için önemli bir adaydır.

4.1.2 Nano Katkılı Kompozitlerin AC Elektriksel Geçirgenlik Analizleri

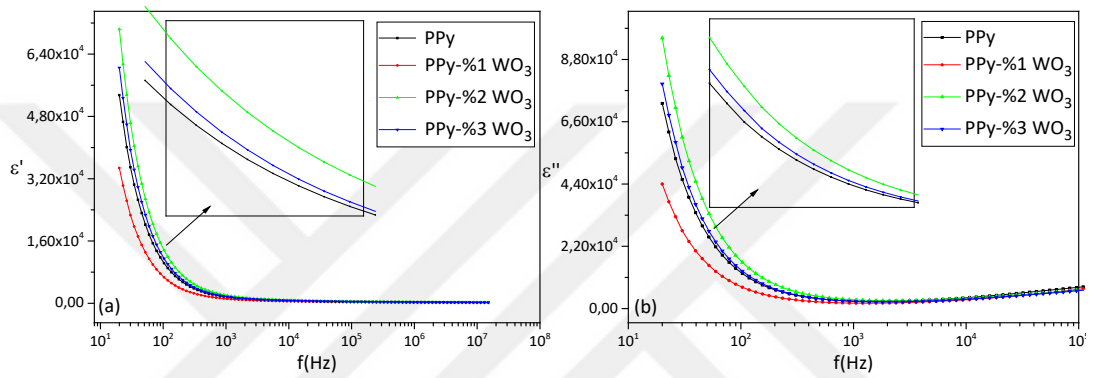
Bu başlık altında, sentezlenen üç polimere ağırlıkça farklı yüzdelerde yapılan WO₃ nanoparçacık katkısının, elektriksel geçirgenliklerin gerçek ve sanal bileşenine etkisi incelenmiştir. Bu analize geçmeden önce, aşağıda kısaca neden polimer-nanoparçacık kompozit üretiminin tez çalışmalarına dahil edildiğini ve niçin WO₃ nanoparçacığının seçildiğine değinilmiştir.

Lewis'in önerdiğine göre katkı parçacıklarının boyutları nanometre düzeyine düştüğü zaman polimer-katkı maddesi arayüzey özellikleri, üretilen kompozit malzemenin temel özellikleri üzerinde baskın bir etki oluşturmaktadır [139], [140]. Katkı parçacıklarının boyutunu küçültmek ve böylece yüzey alanını arttırmak, bu parçacıklarının matris içerisinde daha iyi dağılmasını sağlamaktadır. Aynı zamanda Metaloksit/iletken polimer hibrit malzemeler, bileşenlerin birbirinden bağımsız olarak erişemeyecekleri özelliklerin hibrit yapıda elde edilmesi sebebiyle büyük bir ilgi çekmektedir [141]. Tungsten oksit (WO₃), sahip olduğu multifonksiyonel özellikleri sayesinde geniş bir uygulama alanına sahiptir [142]. WO₃, n-tipi bir yarı-iletken ve iletkenlik bandı O_{2p} orbitaline, valans bandı ise W_{5d} orbitaline karşılık gelen geniş band aralığına (E_g) sahiptir [143], [144]. Sahip olduğu bu band yapısından dolayı, elektrokromik uygulamalarda sıklıkla kullanılmaktadır [142]. WO₃'ün sahip olduğu üstün özelliklerden dolayı bu doktora tez çalışmasında iletken polimer/WO₃ nanokopozitlerin elektriksel geçirgenlik özellikleri incelenmiştir.

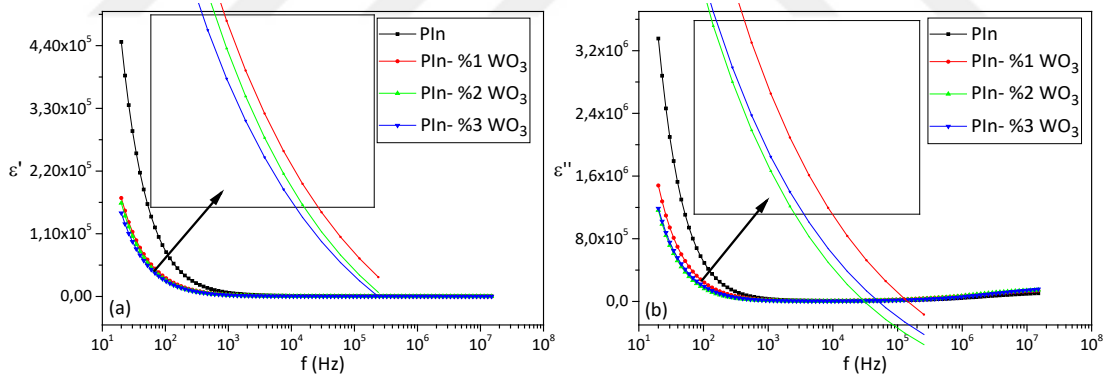
Ağırlıkça farklı oranlarda WO₃ ile takviye edilmiş PTh, PPy ve PIn temelli kompozitlerin oda sıcaklığında AC elektriksel geçirgenliklerinin gerçek ve sanal bileşenlerinin frekansla değişimleri sırasıyla Şekil 4.19a ve b'de, Şekil 4.20a ve b'de ve Şekil 4.21a ve b'de gösterilmiştir.



Şekil 4. 19 PTh ve PTh-WO₃ kompozitlerinin a) ε' – f ve b) ε'' – f grafikleri



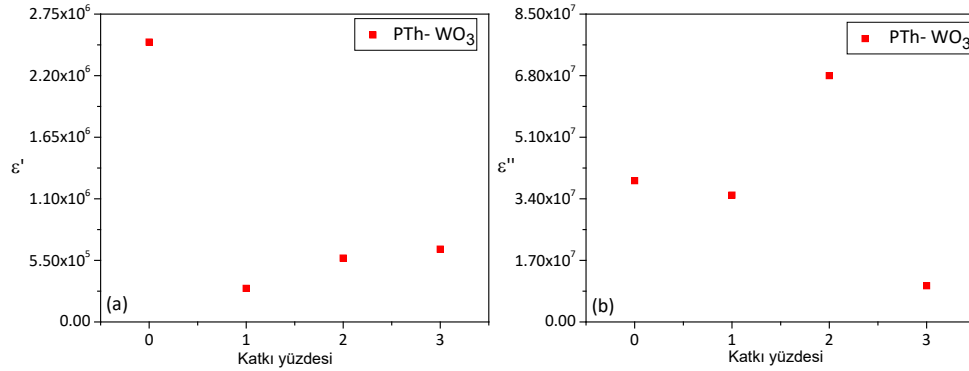
Şekil 4. 20 PPy ve PPy-WO₃ kompozitlerinin a) ε' – f ve b) ε'' – f grafikleri



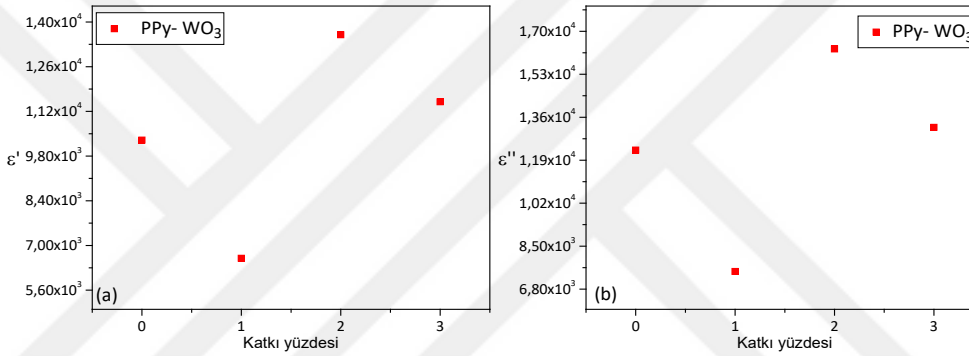
Şekil 4. 21 PIn ve PIn-WO₃ kompozitlerinin a) ε' – f ve b) ε'' – f grafikleri

İlgili nanokompozitlerin AC elektriksel geçirgenliklerinin gerçek bileşenlerinin frekansla değişimleri genel olarak mikro parçacık katkıli kompozitlerle aynı karakterdedir. Bu bağlamda, yine hem ara yüzey polarizasyonun hem de yönelimsel polarizasyonun düşük frekanslarda etkin olduğu genel kanısına varılabilir. WO₃ katkısının düşük frekans bölgesinde seçilen sabit bir frekansta ε' ve ε'' üzerine etkisini daha kolay inceleyebilmek adına PTh-WO₃, PPy-WO₃ ve PIn-WO₃ kompozitlerinin 100 Hz

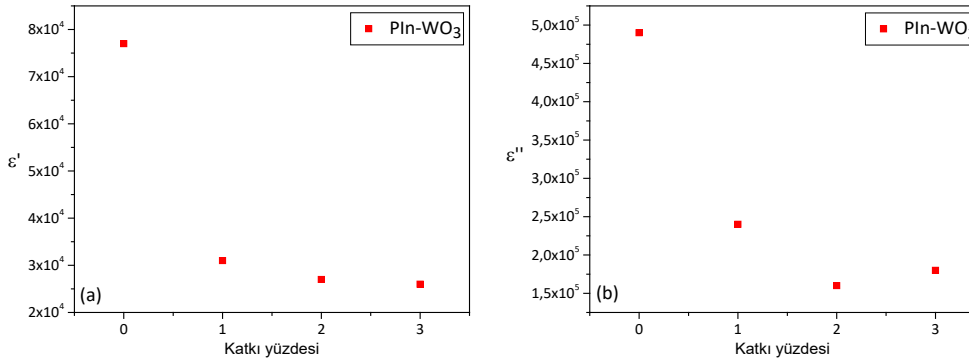
frekansındaki ϵ' ve ϵ'' değerlerinin katkı yüzdesine bağlı değişim grafikleri sırasıyla Şekil 4.22, Şekil 4.23 ve Şekil 4.24'te verilmiştir.



Şekil 4. 22 PTh-WO₃ kompozitleri için 100 Hz frekans değerinde a) ϵ' ve b) ϵ'' değerinin katkı ile değişimi



Şekil 4. 23 PPy-WO₃ kompozitleri için 100 Hz frekans değerinde a) ϵ' ve b) ϵ'' değerinin katkı ile değişimi



Şekil 4. 24 Pln-WO₃ kompozitleri için 100 Hz frekans değerinde a) ϵ' ve b) ϵ'' değerinin katkı ile değişimi

Şekil 4.22a, Şekil 4.23a ve Şekil 4.24a'da görüldüğü gibi, PTh ve Pln kompozitleri için tüm kompozitlerin ϵ' değeri saf polimerden düşük düzeydedir. PPy kompozitleri için ise %1WO₃ katkılı kompozitin ϵ' değeri saf polimerden düşükken, diğer katkı oranlarındaki kompozitlerin ϵ' değerleri saf polimerden yüksek değer almaktadır. Şekil 4.22a

incelendiğinde PTh-WO₃ kompozitleri için ϵ' değeri tüm katkılarda saf polimerden düşük kalmakla birlikte; WO₃ katkısıyla birlikte ϵ' değerinde artış gözlenmektedir. %1 WO₃ katkısında ϵ' değeri saf PTh'e göre 0.12 kat düşmekte, %2 WO₃ katkısında %1WO₃ katkılı kompozite göre 1.89 kat artmakta, %3WO₃ katkısında ise %1WO₃ katkılı kompozite göre 2.15 kat artmaktadır. PTh-WO₃ kompozitlerinde gözlenen WO₃ katkısıyla birlikte ϵ' değerindeki artışın nedeni; WO₃ katkısı ile birlikte kompozit içindeki iletken parçacıkların ince yalıtkan katmanlarla ayrılması ile birlikte mikro boyutlu kapasitörlerin oluşması ve böylece ϵ' değerinde bir artış oluşturması şeklinde yorumlanabilir. Şekil 4.23a'daki PPy-WO₃ kompozitlerinin ϵ' değerleri incelendiğinde en düşük WO₃ katkısıyla birlikte (%1WO₃ katkısı) saf PPy'ye göre ϵ' değeri 0.64 kat azalmakta, %2WO₃ katkısında saf PPy'ye göre 1.32 kat artmakta, %3 WO₃ katkısında %2WO₃ katkılı kompozite göre 0.84 kat azalmakta fakat saf PPy'ye göre daha yüksek ϵ' değeri göstermektedir. PPy-WO₃ katkılı kompozitler arasında en yüksek dielektrik sabitine sahip kompozit PPy-%2WO₃ kompozitidir. Bu durum %2WO₃ katkısının malzeme içinde arayüzeyde biriken yük miktarının artmasıyla birlikte arayüzey polarizasyonunu arttırarak dielektrik sabitinde bir artış yarattığı anlamına gelmektedir. %3 WO₃ katkısındaki azalmanın nedeni ise, katkı miktarının belirli bir katkı yüzdesine artmasıyla birlikte katkı maddeleri arası mesafe ve dolayısıyla parçacıklar arası ara yüzeylerin küçülmesinden dolayı, bağlı yüklerin polarizasyonunun kısıtlanması ve dolayısıyla ϵ' değerine bir katkı yapamaması olarak düşünülmektedir. Bu durum ϵ' değerinde bir azalmaya neden olduğu düşünülmektedir [145]. Şekil 4.24a'da verilen PIn-WO₃ kompozitlerinin ϵ' değerleri incelendiğinde ise, tüm kompozitlerin ϵ' değerinin saf PIn'den düşük olduğu ve WO₃ katkısı ile birlikte dielektrik sabitinin kademeli olarak azalmakta olduğu görülmektedir. %1WO₃ katkılı kompozitin ϵ' değeri saf PIn'e göre 0.4 kat azalmakta, %2WO₃ katkılı kompozitin ϵ' değeri saf PIn'e göre 0.35kat, %3WO₃ katkılı kompozitin ϵ' değeri ise 0.34 kat daha düşük değer almaktadır. ϵ' değerinde WO₃ katkısı ile birlikte gözlenen azalmanın nedeni, katkı miktarının artmasıyla birlikte arayüzeylerin küçülmesi ve bağlı yük polarizasyonunun sınırlanması olarak yorumlanabilir.

WO₃ katkılı kompozitlerin dielektrik kayıp faktörleri incelendiğinde (Şekil 4.19b, Şekil 4.20b ve Şekil 4.21b) ϵ'' değerlerinin, mikro katkılı kompozitlerde de olduğu gibi artan

frekansla birlikte azalmakta ve yüksek frekans değerlerinde sabit bir değere ulaşmakta olduğu görülmektedir.

Şekil 4.22b, Şekil 4.23b ve Şekil 4.24b’de verilen 100Hz frekans değerindeki ϵ'' değerleri incelendiğinde ise; PPy ve PIn kompozitleri için dielektrik sabiti değeriyle paralel olarak yüksek ϵ' değerine karşılık yüksek ϵ'' değeri, düşük ϵ' değerine karşılık ise düşük ϵ'' değeri gözlenmektedir. PTh kompozitlerinde ise, %3WO₃ kompoziti dışında diğer kompozitlerin düşük dielektrik sabiti değerlerine karşılık yüksek kayıp faktörü gösterdikleri görülmektedir. PTh-%3WO₃ kompozitinde gözlenen düşük ϵ'' değeri, yüksek WO₃ katkısıyla birlikte kompozit içerisinde topaklanmış yapıların oluşumuyla ilişkilendirilebilir. PTh kompozitleri için en yüksek ϵ'' değeri %2WO₃ katkısında gözlenmekte ve bu değer saf PTh’ye göre 1.74 kat daha yüksektir. ϵ'' değeri %1 ve %3 WO₃ katkılarda ise saf PTh’e göre sırasıyla 0.89 ve 0.26 kat azalmaktadır. PPy kompozitlerinin ϵ'' değerleri incelendiğinde ise, ϵ' değerleriyle paralel olarak en yüksek ϵ'' değeri %2 WO₃ katkısında gözlenmekte ve bu değer saf PPy’ye göre 1.32 kat daha yüksek değer almaktadır. %3WO₃ katkısında saf PPy’ye göre 1.07 kat daha yüksek değer gözlenmekte iken, %1WO₃ katkısında saf PPy’ye göre 0.60 kat daha düşük ϵ'' değerleri gözlenmektedir. PIn kompozitlerinde (Şekil 4.24b), ϵ'' değeri PPy kompozitlerinde olduğu gibi ϵ' değerleriyle paralel artış ve azalış gösterme eğilimindedir. En yüksek ϵ'' değeri en yüksek ϵ' değerlerine sahip %1WO₃ katkılı PIn kompozitinde gözlenmektedir ve bu değer saf PIn’e göre 0.48 kat daha düşük değerdedir. %2WO₃ ve %3WO₃ katkılı kompozitin ϵ'' değeri saf polimere göre sırasıyla 0.33 ve 0.38 kat düşük değerdedir.

Sonuç olarak, en yüksek ϵ' değerine sahip WO₃ katkılı kompozitlerin PTh-%3WO₃, PPy-%2WO₃ ve PIn-%1WO₃ kompozitleri olduğu görülmektedir. Bu üç kompozitten en yüksek ϵ' değeri gösteren kompozit ise PTh-%3WO₃ kompozitidir. Fakat bu kompozitin ϵ' değeri saf PTh’den düşük düzeyde kalmaktadır. Bunun yanı sıra, PPy kompozitleri arasında PPy-%2WO₃ ve PPy-%3WO₃ kompozitleri saf PPy’ye göre daha yüksek dielektrik sabiti değerine sahiptirler. Bu kompozitler aynı zamanda yüksek ϵ'' değerine de sahiptirler. Bu bakımdan bu yüksek dielektrik sabiti ve yüksek kayıp faktörüne sahip kompozitlerin kapasitör uygulamaları için aday malzemeler olduğu söylenebilir.

4.2 AC Elektriksel Modülüs

Elektriksel modülüs, fiziksel olarak malzemedeki elektrik alanın relaksasyonuna karşılık gelmektedir ve malzemenin elektriksel geçirgenliği ile ters orantılı olarak (4.1)'deki gibi ifade edilmektedir.

$$M^* = \frac{I}{\varepsilon^*} = \frac{I}{(\varepsilon' - j\varepsilon'')} = M' + jM'' = \frac{\varepsilon'}{[(\varepsilon')^2 + (\varepsilon'')^2]} + j \frac{\varepsilon''}{[(\varepsilon')^2 + (\varepsilon'')^2]} \quad (4.1)$$

(4.1)'deki M' ve M'' sırasıyla AC modülüs fonksiyonunun gerçek ve sanal kısımlarını temsil etmektedir. Elektriksel modülüs malzemenin elektriksel tepkisini analiz etme, kompleks empedans eğrilerinden ayırt edilemeyen yüksek sıcaklıklardaki tane, tane sınır etkileri arasındaki belirsizliği giderme, kısa veya uzun menzil iletkenlik durumlarını inceleme ve dielektrik relaksasyon prosesini mikroskobik açıdan inceleme imkânı sunmaktadır [146], [147], [148].

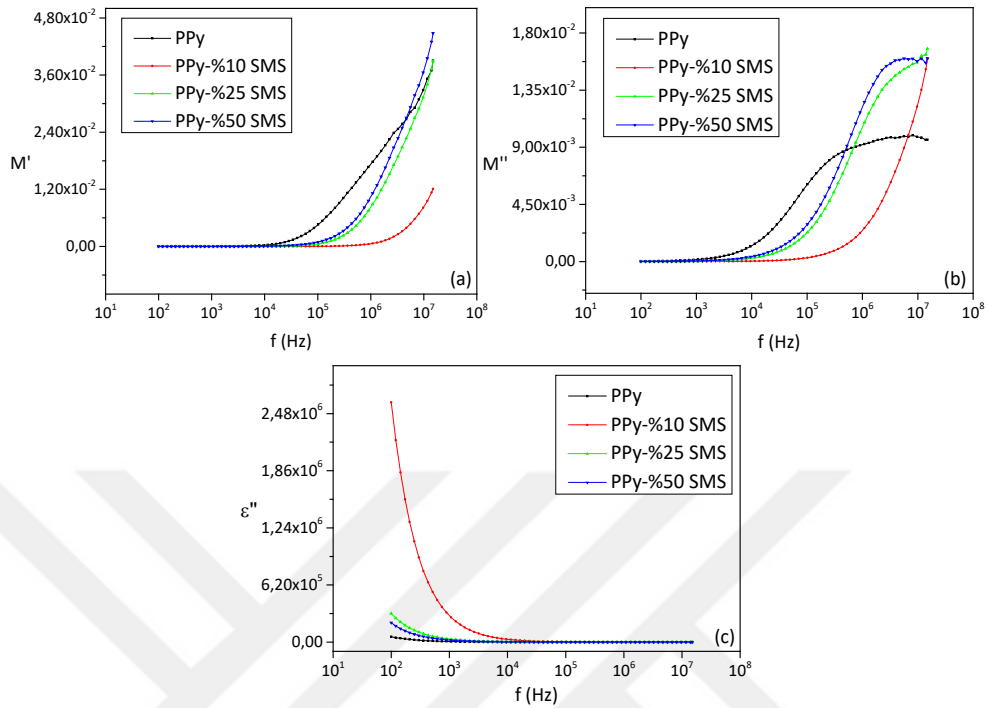
Elektriksel modülüsün yukarıda bahsedilen analizleriyle elde edilen bilgilere ek olarak, kompleks elektriksel modülüs ve elektriksel geçirgenliğin sanal bileşenlerinin relaksasyon tepeleri açısından kıyaslanması da, malzeme açısından önemli bilgiler vermektedir. Zira bilindiği üzere M^* ve ε^* nin sanal bileşenleri sırasıyla, iletkenlik ve dielektrik relaksasyon mekanizması hakkında bilgiler içermektedir [168]. İletkenlik relaksasyon sürecinin baskın olduğu durumlarda sadece $M''-f$ grafiğinde zirve gözlenirken, dielektrik relaksasyon sürecinin baskın olduğu hallerde hem $M''-f$ hem grafiğinde hem de $\varepsilon''-f$ grafiğinde zirve gözlenmektedir [149], [150], [151].

4.2.1 Mikro Katkılı Kompozitlerin AC Elektriksel Modülüs Analizleri

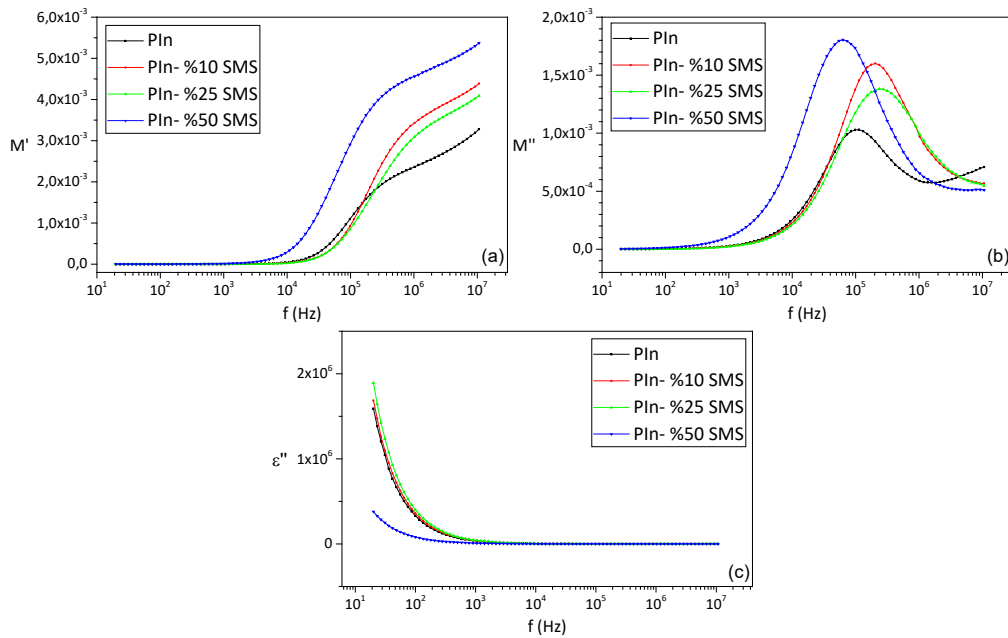
4.2.1.1 PPy-SMS, PIn-SMS ve PTh-SMS Kompozitlerinin AC Elektriksel Modülüs Analizleri

PPy ve PPy-SMS, PIn ve PIn-SMS, PTh ve PTh-SMS kompozitlerinin kompleks elektriksel modülüs fonksiyonunun gerçek ve sanal bileşenlerinin frekansla değişimleri sırasıyla Şekil 4.25a ve b, Şekil 4.26a ve b ve Şekil 4.27a ve b'de verilmektedir. Ayrıca, ilgili numunelerin dielektrik kaybının frekansla değişimleri ise $M''-f$ grafikleri ile

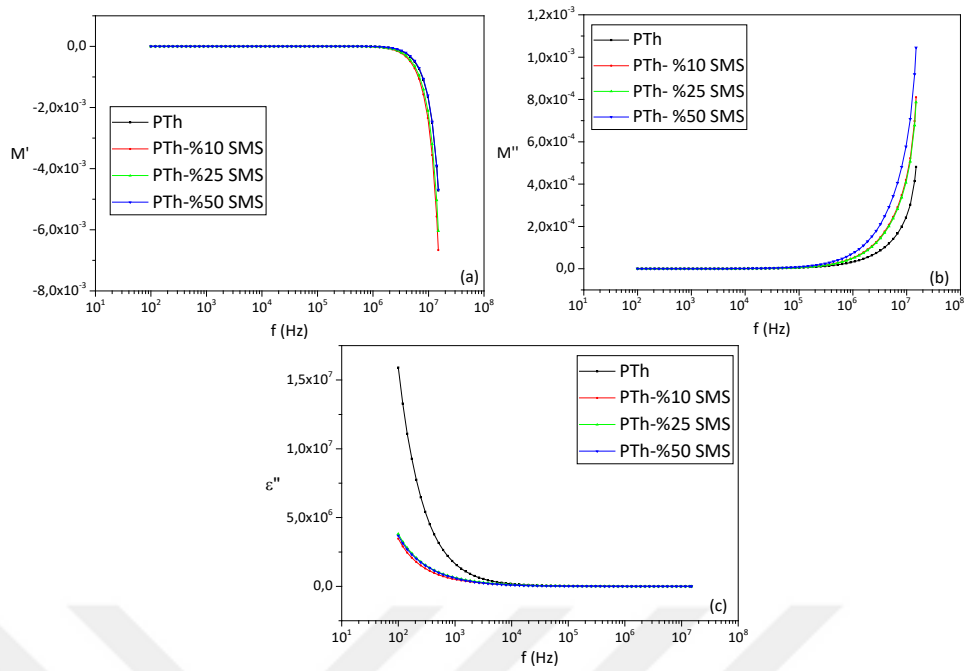
kıyaslamanın kolaylıkla yapılabilmesi adına tekrar Şekil 4.25, Şekil 4.26 ve Şekil 4.27’de gösterilmektedir.



Şekil 4. 25 PPy ve PPy-SMS kompozitlerinin a) M' – f grafikleri b) M'' – f grafikleri ve c) ϵ'' – f grafikleri



Şekil 4. 26 PIn ve PIn-SMS kompozitlerinin a) M' – f grafikleri b) M'' – f grafikleri ve c) ϵ'' – f grafikleri



Şekil 4. 27 PTh ve PTh-SMS kompozitlerinin a) $M' - f$ grafikleri b) $M'' - f$ grafikleri ve c) $\varepsilon'' - f$ grafikleri

Şekil 4.25b ve c, Şekil 4.26 b ve c ile Şekil 4.27b ve c'de görüldüğü gibi, PPy, PPy-SMS kompozitleri ve PIn, PIn-SMS kompozitleri $M'' - f$ grafiklerinde bir relaksasyon zirvesine sahipken; $\varepsilon'' - f$ grafiklerinde bir relaksasyon zirvesi göstermemektedirler. Dolayısıyla, bu kompozitlerde saf iletkenlik prosesinin daha baskın olduğu söylenebilir. PTh ve PTh-SMS kompozitlerinde ise hem $M'' - f$ grafiğinde hem de $\varepsilon'' - f$ grafiğinde bir zirve mevcut değildir. PTh kompozitlerinde gözlenen bu durum, ilgili kompozitler için 5Hz-13MHz arasındaki bölgede iletkenlik relaksasyonunun baskın olmadığı anlamına gelmektedir.

İlgili numunelerin $M' - f$ grafikleri incelendiğinde ise, tüm numunelerin M' değerleri düşük frekans bölgesinde sıfıra yakın iken, frekansın artmasıyla birlikte PPy ve PIn kompozitleri için M' değerinde artış, PTh kompozitleri için ise bir azalış görülmektedir. M' değerinde gözlenen bu karakteristik elektrot polarizasyon etkilerinin gözardı edilebileceğinin önemli bir işaretidir. [151], [152].

Bunların yanı sıra $M'' - f$ grafiğinde gözlenen zirve frekansı değerleri malzemedeki yük taşıyıcıların hareketi ile ilgili bilgiler de sağlamaktadır. Yüksek frekanslarda gözlenen

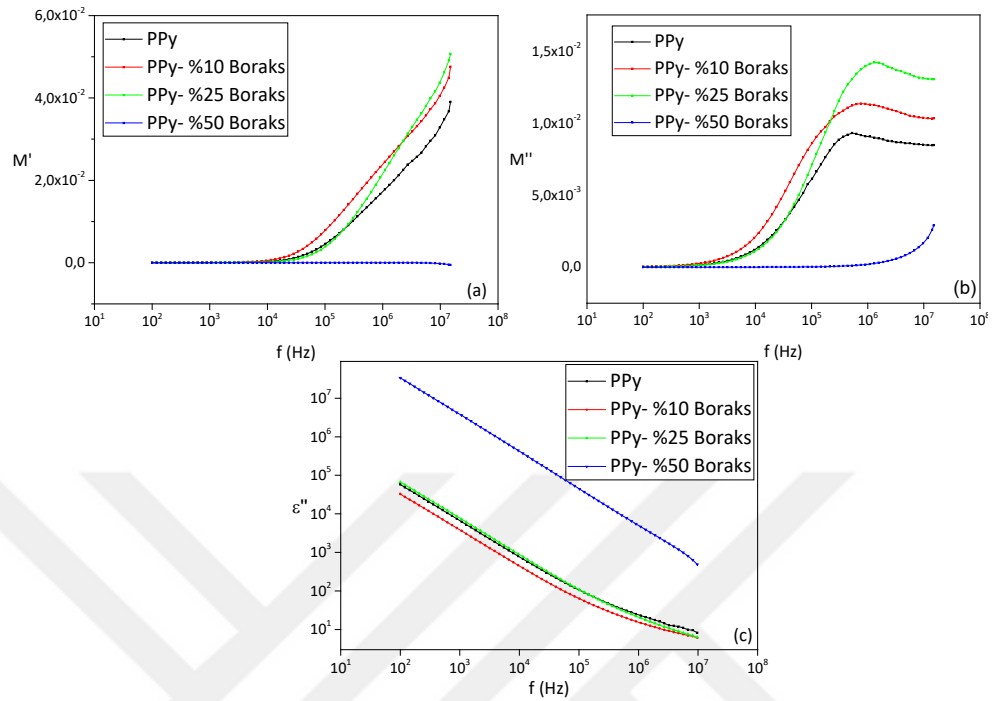
relaksasyon frekansı yük taşıyıcılarının daha kolay hareket ettiğine işaret ederken, düşük frekanslardaki relaksasyon frekansı yük taşıyıcılarının hareketinin daha yavaş olduğu anlamına gelmektedir. Başka bir deyişle, yüksek relaksasyon frekansına sahip malzemelerin iletkenlik değerlerinin yüksek olması beklenebilir. PPy-SMS kompozitlerinin Şekil 4.25b’de verilen $M''-f$ grafikleri incelendiğinde artan SMS katkısı ile birlikte kompozitlerin relaksasyon frekans değerlerinin daha düşük frekanslara kaymakta olduğu ve PPy-%10 SMS kompoziti için ölçüm sınırları dışında kaldığı düşünülmektedir. En yüksek relaksasyon frekansı PPy-%10SMS kompozitinde, en düşük relaksasyon frekansı ise saf PPy’de gözlenmektedir. Bu bağlamda, PPy-SMS örneklerinde, her katkı oranında kompozitin iletkenliğinin saf PPy’den daha yüksek değerde olması ve en iyi iletken kompozitin ise PPy-%10 SMS kompoziti olması beklenmektedir. Öte yandan PIn-SMS kompozitlerinin $M''-f$ grafikleri (Şekil 4.26b) incelendiğinde, relaksasyon frekansının saf PIn’ye göre SMS katkısıyla birlikte kademeli olarak arttığı ve %50 SMS katkısında ise saf PIn’nin relaksasyon frekansından daha düşük değere gittiği görülmektedir. Dolayısıyla, bu durum en yüksek relaksasyon frekansına sahip PIn-%25SMS kompozitinin, PIn-SMS kompozitleri için en yüksek iletkenliğin gözlenebileceği kritik SMS katkı konsantrasyonu içeren malzeme olacağı anlamına gelmektedir.

Ayrıca, $M''-f$ grafiğinde gözlenen zirvenin frekans değeri yük taşıyıcılarının hareket alanı ile ilgili bilgiler sağlamaktadır. Düşük frekanslarda gözlenen M'' zirvesi, yük taşıyıcılarının sıçrayarak (hopping) uzun menzilli hareket edebildiğini gösterirken, yüksek frekanslarda gözlenen M'' zirvesi yük taşıyıcılarının kısa menzilli hareketini ifade eder [153]. Bu açıdan; PPy- %10 SMS ve PIn- % 25 SMS kompozitlerinde gözlenen yüksek relaksasyon zirvesi bu kompozitlerdeki yük taşıyıcıların kısa menzilli mobiliteye sahip olduğu göstermektedir.

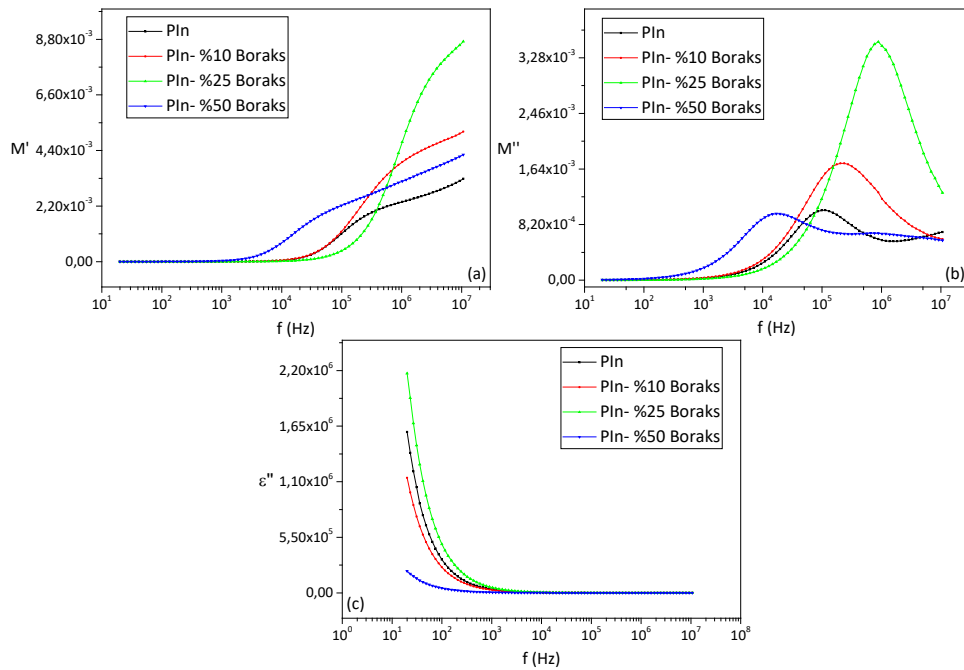
4.2.1.2 PPy-Boraks, PIn-Boraks ve PTh-Boraks Kompozitlerinin AC Elektriksel Modülüs Analizleri

PPy ve PPy-Boraks, PIn ve PIn-Boraks ve PTh, PTh-Boraks kompozitlerinin kompleks elektriksel modülüs fonksiyonunun gerçek ve sanal bileşenlerinin frekansla değişimleri

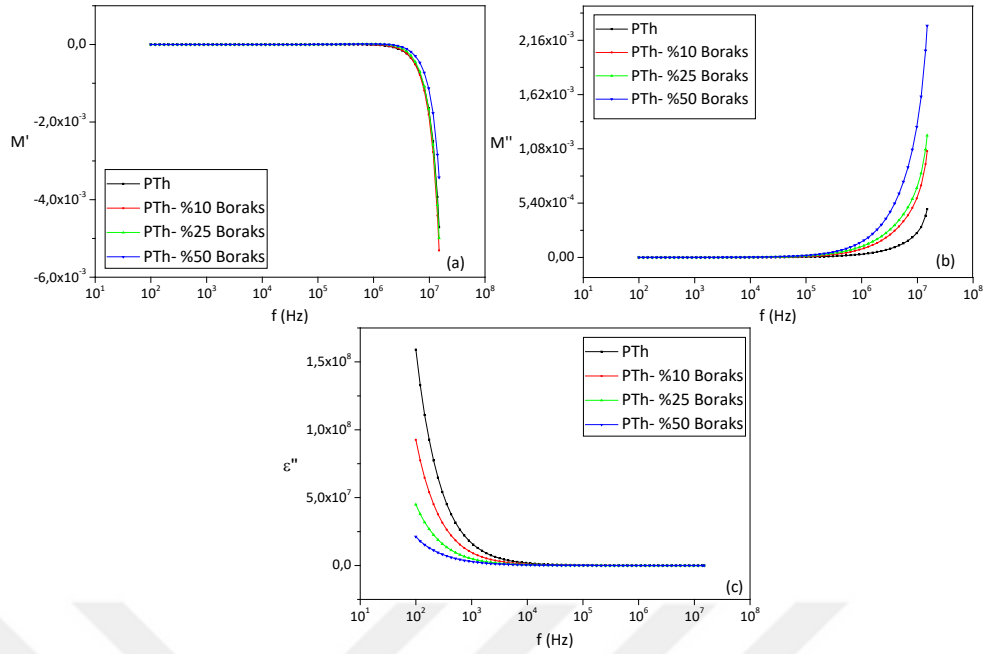
ile aynı numunelerin dielektrik kaybının frekansla değişimleri Şekil 4.28, Şekil 4.29 ve Şekil 4.30'da verilmektedir.



Şekil 4. 28 PPy ve PPy-Boraks kompozitlerinin a) $M' - f$ grafikleri b) $M'' - f$ grafikleri ve c) $\epsilon'' - f$ grafikleri



Şekil 4. 29 PIn ve PIn-Boraks kompozitlerinin a) $M' - f$ grafikleri b) $M'' - f$ grafikleri ve c) $\epsilon'' - f$ grafikleri



Şekil 4. 30 PTh ve PTh-Boraks kompozitlerinin a) $M' - f$ grafikleri b) $M'' - f$ grafikleri ve c) $\varepsilon'' - f$ grafikleri

Şekil 4.28b ve c, Şekil 4.29b ve c ve Şekil 4.30b ve c'de görüldüğü gibi, PPy ve PIn kompozitleri $\varepsilon'' - f$ grafiğinde bir relaksasyon zirvesi göstermezken $M'' - f$ grafiğinde bir relaksasyon zirvesine sahiptirler. Dolayısıyla bu kompozitlerde saf iletkenlik prosesinin geçerli olduğu söylenebilir. PTh-Boraks kompozitlerinde ise, PTh-SMS kompozitlerinde olduğu gibi hem $M'' - f$ grafiğinde hem de $\varepsilon'' - f$ grafiğinde bir zirve mevcut değildir. Bu durum PTh-Boraks kompozitlerinde ilgili frekans bölgesinde iletkenlik relaksasyonunun olmadığı anlamına gelmektedir. Bunun yanı sıra Şekil 4.28a, Şekil 4.29a ve Şekil 4.30a da verilen $M' - f$ grafikleri incelendiğinde ise, SMS kompozitlerinde olduğu gibi M' değeri düşük frekanslarda sıfıra yakın değerdekken yüksek frekanslarda PPy ve PIn kompozitleri için yükselmekte, PTh kompozitleri için ise düşmektedir. Düşük frekanslarda M' değerinde gözlenen bu sıfıra yakın değerler, elektrot polarizasyon etkilerinin göz ardı edilebileceğini göstermektedir [151], [152].

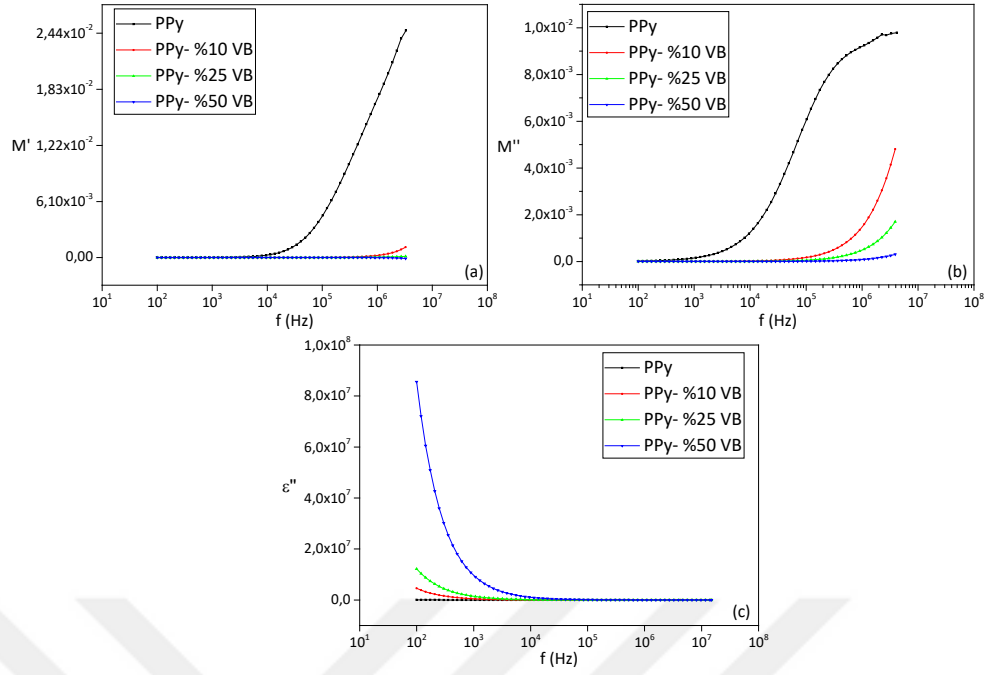
Şekil 4.28b'de verilen PPy-Boraks kompozitlerine ait $M'' - f$ grafikleri incelendiğinde, PPy-%50 Boraks kompozitinin bir relaksasyon zirvesine sahip olmadığı görülmektedir. Fakat 1MHz üzerindeki frekanslarda M'' değerinin artması bu kompozitin de yüksek frekanslarda bir relaksasyon zirvesine sahip olabileceğini düşündürmektedir.

Ayrıca, PPy-Boraks kompozitleri için en düşük relaksasyon zirvesine sahip örnek saf durumdaki PPy'dir ve artan Boraks katkısı ile birlikte relaksasyon frekansı daha yüksek değerlere kaymaktadır. En yüksek relaksasyon frekansı değeri ise beklenildiği üzere en yüksek Boraks katkısında gözlenmektedir. Bu durum boraks katkısının malzemedeki yük taşıyıcılarının artışına neden olarak relaksasyon zirvesini yüksek frekanslara kaydırmasına bağlı açıklanabilir. Bu bağlamda, en yüksek iletkenlik değerinin de PPy-%50Boraks kompozitinde olması beklenmektedir.

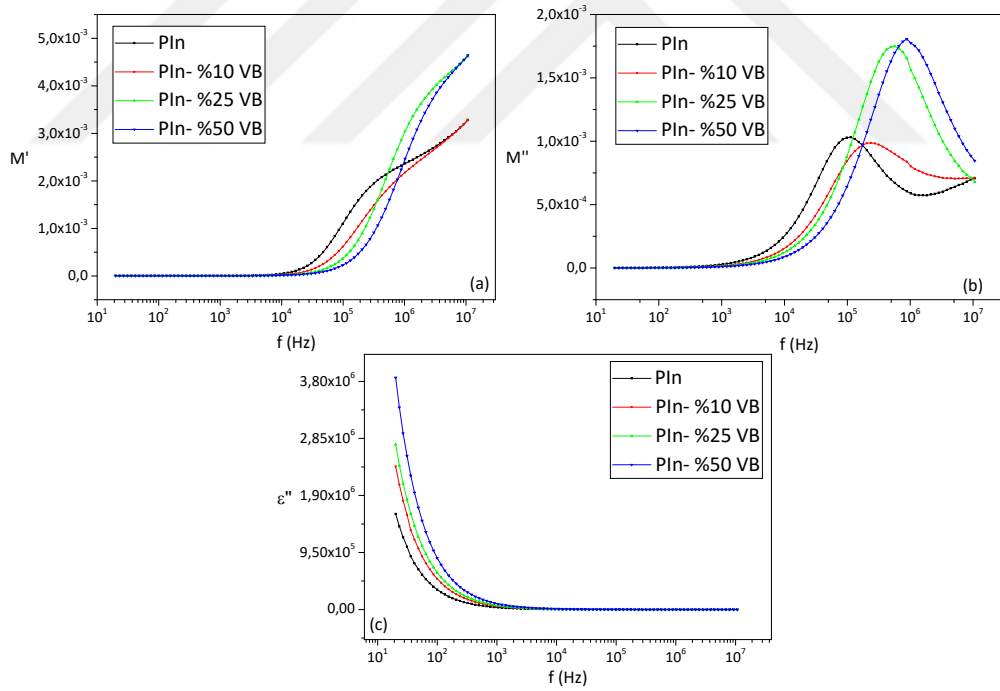
Şekil 4.29b'de verilen PIn-Boraks kompozitlerinin $M''-f$ grafikleri değerlendirildiğinde, örneklerin relaksasyon frekanslarının Boraks katkısı %10'dan %25'e artınca saf PIn'ye göre daha yüksek değerlere kaydığı ve %50 Boraks katkısında ise saf PIn'nin relaksasyon frekansından daha düşük bir değere gerilediği görülmüştür. Bu durum, %25 Boraks katkısının PIn-Boraks kompozitleri için kritik bir katkı değeri olduğu anlamına gelmektedir. Başka bir açıdan, en yüksek iletkenlik değerinin PIn-%25 kompozitinde, en düşük iletkenlik değerinin ise PIn-%50Boraks kompozitinde olması beklenmektedir.

4.2.1.3 PPy-VB, PIn-VB ve PTh-VB Kompozitlerinin AC Elektriksel Modülüs Analizleri

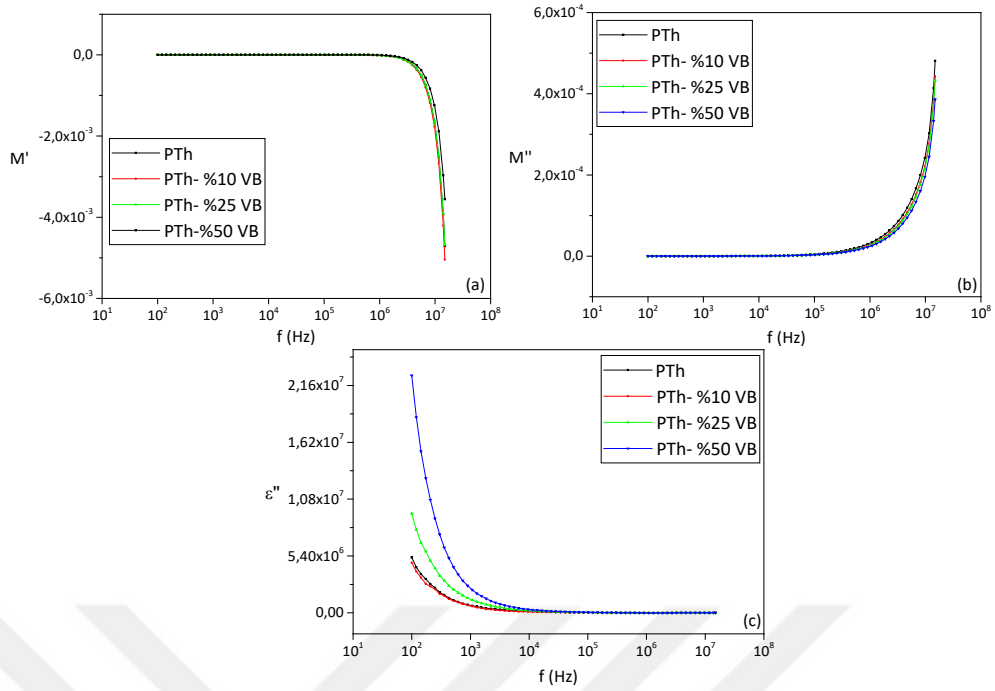
PPy ve PPy-VB, PIn ve PIn-VB ve PTh ve PTh-VB kompozitlerinin kompleks elektriksel modülüs fonksiyonunun gerçek ve sanal bileşenlerinin frekansla değişimleri ve ilgili numunelerin dielektrik kayıplarının frekansla değişimleri sırasıyla Şekil 4.31, Şekil 4.32 ve Şekil 4.33'te verilmektedir.



Şekil 4. 31 PPy ve PPy-VB kompozitlerinin a) $M' - f$ grafikleri b) $M'' - f$ grafikleri ve c) $\varepsilon'' - f$ grafikleri



Şekil 4. 32 PIn ve PIn-VB kompozitlerinin a) $M' - f$ grafikleri b) $M'' - f$ grafikleri ve c) $\varepsilon'' - f$ grafikleri



Şekil 4. 33 PTh ve PTh-VB kompozitlerinin a) $M' - f$ grafikleri b) $M'' - f$ grafikleri ve c) $\varepsilon'' - f$ grafikleri

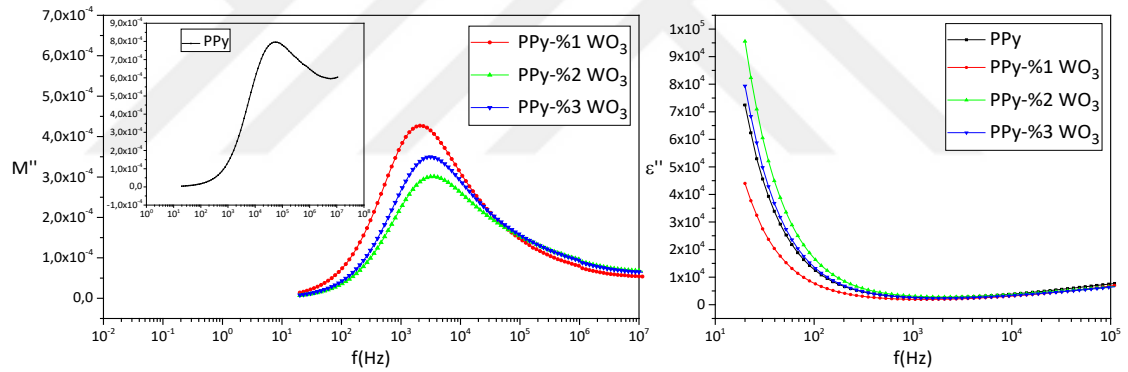
Şekil 4.31a, Şekil 4.32a ve Şekil 4.33a'da görüldüğü gibi, tüm VB kompozitleri için M' değerleri SMS ve Boraks kompozitlerinde olduğu gibi düşük frekanslarda sıfıra yakın değerler almaktadır. Bu durum polarizasyon etkilerinin göz ardı edilebileceğini belirtmektedir. Bunun yanı sıra, Şekil 4.32b'den görülebileceği gibi, PIn kompozitleri sadece $M'' - f$ grafiğinde bir relaksasyon zirvesine sahiptirler ve dolayısıyla saf iletkenlik süreci bu numunelerde dominant olmaktadır. PTh kompozitleri ise, hem $M'' - f$ grafiğinde hem de $\varepsilon'' - f$ grafiğinde bir zirvesine sahip değildirler. Şekil 4.31b'ye göre ise PPy-VB kompozitleri için $M'' - f$ grafiğinde saf PPy dışında bir relaksasyon zirvesi gözlenmemektedir. Fakat grafiklerin yüksek frekanslardaki durumu ve PPy-SMS, PPy-Boraks katkılı kompozitlerin sonuçları dikkate alındığında, PPy-VB kompozitlerinin de empedans analizörün ölçüm aralığına denk gelmeyen daha yüksek bir frekansta bir relaksasyon zirvesine sahip olabileceği düşünülebilir. Ayrıca bu durum, PPy-VB kompozitlerinin relaksasyon frekansının saf PPy'ye göre çok daha yüksek değerlerde olacağı anlamına da gelmektedir. Dolayısıyla, PPy-VB kompozitlerinin iletkenlik değerlerinin PPy'ye göre çok daha yüksek değerde olması beklenmektedir.

Şekil 4.32b’de verilen PIn-VB kompozitlerinin $M''-f$ grafikleri incelendiğinde, en düşük relaksasyon frekansının saf PIn’de olduğu ve VB katkı oranı arttıkça relaksasyon frekansının daha yüksek değerlere gittiği gözlenmiştir. Dolayısıyla kompozitlerin iletkenlik değerlerinde VB katkısıyla birlikte kademeli bir artış beklenmekte ve en yüksek iletkenliğin de PIn-%50VB kompozitinde olması beklenmektedir.

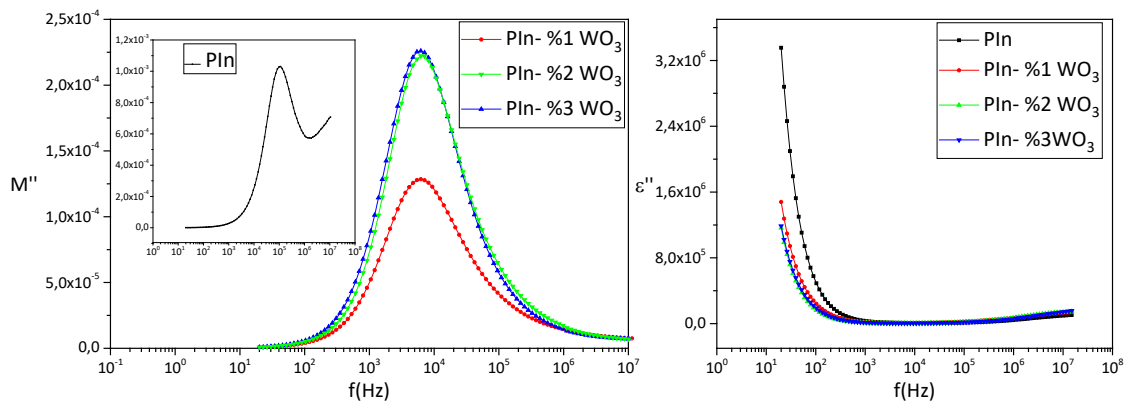
Tüm bunları özetlemek gerekirse, PPy-VB kompozitlerinin $M''-f$ grafikleri de dikkate alındığında, hem PPy hem de PIn için VB katkısının yük taşıyıcılarının hareketini arttırdığı söylenebilir.

4.2.2 Nano Katkılı Kompozitlerin AC Elektriksel Modülüs Analizleri

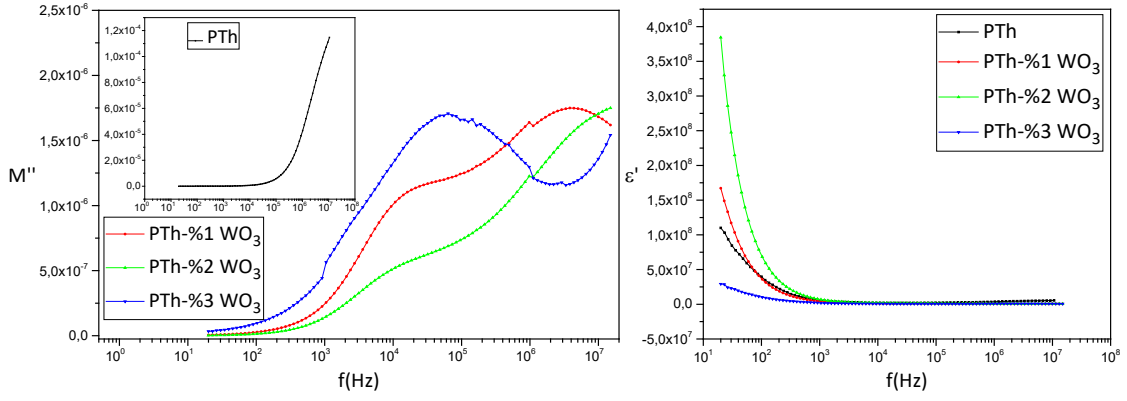
PPy ve PPy- WO_3 , PIn ve PIn- WO_3 , PTh ve PTh- WO_3 kompozitlerinin kompleks elektriksel modülüs fonksiyonunun sanal bileşenlerinin ve ε'' değerlerinin frekansla değişimleri sırasıyla Şekil 4.34, Şekil 4.35 ve Şekil 4.36’da verilmektedir.



Şekil 4. 34 PPy ve PPy- WO_3 kompozitlerinin a) $M''-f$ ve b) $\varepsilon''-f$ grafikleri



Şekil 4. 35 PIn ve PIn- WO_3 kompozitlerinin a) $M''-f$ ve b) $\varepsilon''-f$ grafikleri



Şekil 4. 36 PTh ve PTh-WO₃ kompozitlerinin a) $M''-f$ ve b) $\varepsilon''-f$ grafikleri

Şekil 4.34a ve b, Şekil 4.35a ve b ve Şekil 4.36a ve b'de görüldüğü gibi, tüm kompozit grupları $\varepsilon''-f$ grafiğinde bir relaksasyon zirvesine sahip değilken; $M''-f$ grafiklerinde saf PTh dışında bir relaksasyon zirvesi mevcuttur. Bu bakımdan, saf PTh dışındaki tüm numunelerde saf iletkenlik sürecinin baskın olduğu genel kanaatine varılabilir.

Şekil 4.34a ve b'de verilen PPy-WO₃ kompozitlerinin $M''-f$ grafikleri incelendiğinde, PPy-WO₃ kompozitleri için en yüksek relaksasyon frekansının PPy-%2WO₃ kompozitinde en düşük relaksasyon frekansının ise PPy-%1WO₃ kompozitinde olduğu görülmektedir. Kompozitlerin relaksasyon frekansı değerleri WO₃ katkı oranı %1'den %2'ye yükseldiğinde artmakta, WO₃ katkı oranı %3 olduğunda ise azalmaktadır. Bu durumda, %2 WO₃ katkısının PPy kompozitleri için kritik kabul edilebilecek bir katkı konsantrasyonu olduğu söylenebilir. PPy kompozitleri için %2WO₃ katkısından sonra artan WO₃ katkısıyla birlikte relaksasyon frekansında gözlenen düşük değerler yüksek WO₃ katkısının yük taşıyıcılarının hareketini kısıtladığı anlamına gelmektedir. Bu açıdan en yüksek iletkenliğin en yüksek relaksasyon frekansına sahip PPy-%2 WO₃ kompozitinde gözlenmesi beklenmektedir. PIn-WO₃ kompozitlerinin $M''-f$ grafiklerinde ise (Şekil4.35b), en yüksek relaksasyon frekansının PIn-%2WO₃ kompozitinde en düşük relaksasyon frekansının ise PIn-%1 WO₃ kompozitinde olduğu görülmektedir. $M''-f$ grafiğinde gözlenen yüksek frekans değeri malzemenin daha iyi iletken olduğuna işaret ettiğinden; PIn-WO₃ kompozitleri arasında en yüksek relaksasyon frekansı değerine sahip PIn-%2WO₃ kompozitinin en yüksek iletkenliğe, PIn-%1WO₃ kompozitinin ise en düşük iletkenliğe sahip kompozit olması beklenmektedir. PTh-WO₃ kompozitlerinin Şekil

4.36’da verilen $M''-f$ grafikleri incelendiğinde ise, en yüksek relaksasyon frekansının PTh-%3WO₃ kompozitinde olduğu görülmektedir. Bu yüksek relaksasyon frekansı değeri nedeniyle PTh-WO₃ kompozitleri arasında en yüksek iletkenliğin PTh-%3WO₃ olması beklenmektedir.

4.3 AC İletkenlik

Kompozitlerin frekansa bağlı yük iletim mekanizmalarını incelemek amacıyla A.C. iletkenlikleri (4.2) formülü uyarınca hesaplanmış ve ac iletkenliklerinin açısal frekansla değişimleri $\ln \sigma_{ac} = f(\ln \omega)$ grafikleri yardımıyla analiz edilmiştir.

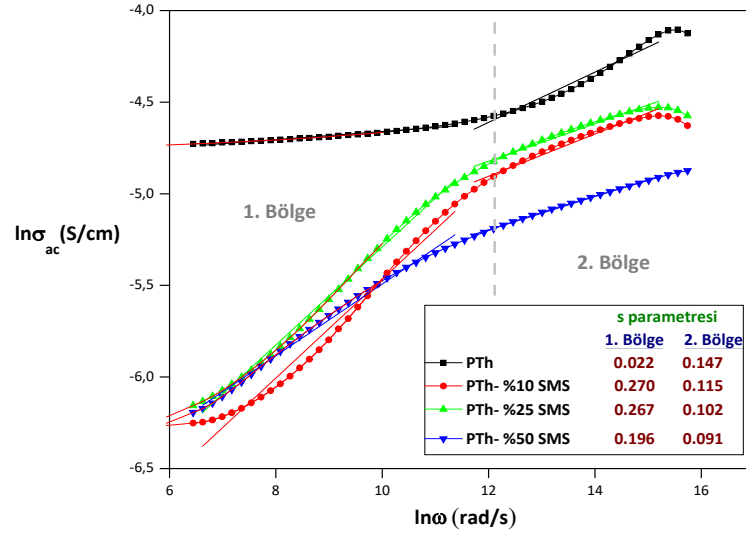
$$\sigma = 2\pi f \varepsilon_0 \varepsilon' \tan \delta \quad (4.2)$$

İlgili grafiklerde düşük ve orta frekans bölgesi (1. Bölge) ile yüksek frekans bölgesindeki (2. Bölge) eğimler s parametre değerini belirlerken; grafiklerde $\omega=0$ değerine karşılık gelen iletkenlik değerleri numunelerin DC iletkenliği olarak ele alınmıştır.

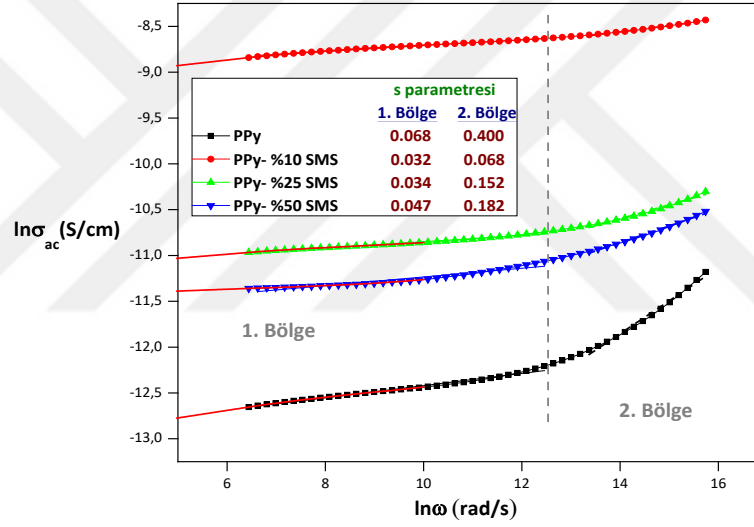
4.3.1 Mikro Katkılı Kompozitlerin AC İletkenlik Analizleri

4.3.1.1 PTh-SMS, PPy-SMS ve PIn-SMS Kompozitlerinin AC İletkenlik Analizleri

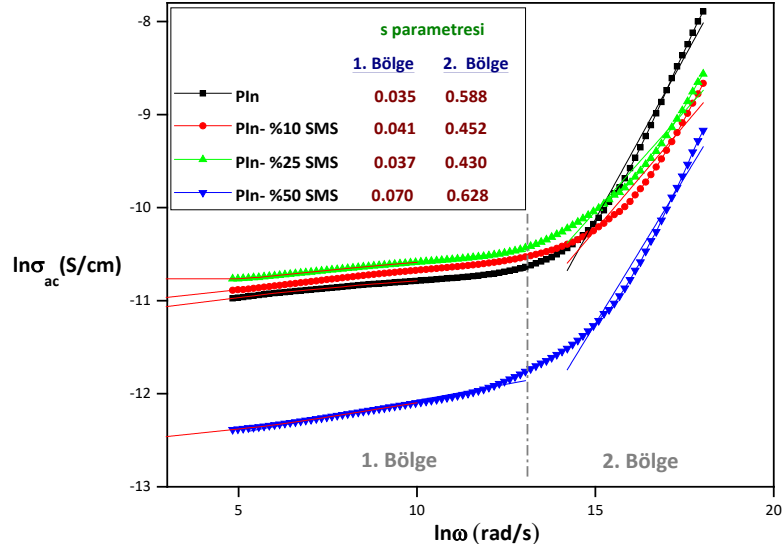
PTh ve PTh-SMS, PPy ve PPy-SMS, PIn ve PIn-SMS kompozitlerinin $\ln \sigma_{ac} = f(\ln \omega)$ grafikleri kullanılarak hesaplanan düşük ve yüksek frekans bölgesine ait s parametre değerleri sırasıyla Şekil 4.37, Şekil 4.38 ve Şekil 4.39’da verildiği gibidir.



Şekil 4. 37 PTh ve PTh-SMS kompozitlerinin $\ln \sigma_{ac} = f(\ln \omega)$ eğrileri ve s parametre değerleri



Şekil 4. 38 PPy ve PPy-SMS kompozitlerinin $\ln \sigma_{ac} = f(\ln \omega)$ eğrileri ve s parametre değerleri



Şekil 4. 39 PIn ve PIn-SMS kompozitlerinin $\ln \sigma_{ac} = f(\ln \omega)$ eğrileri ve s parametre değerleri

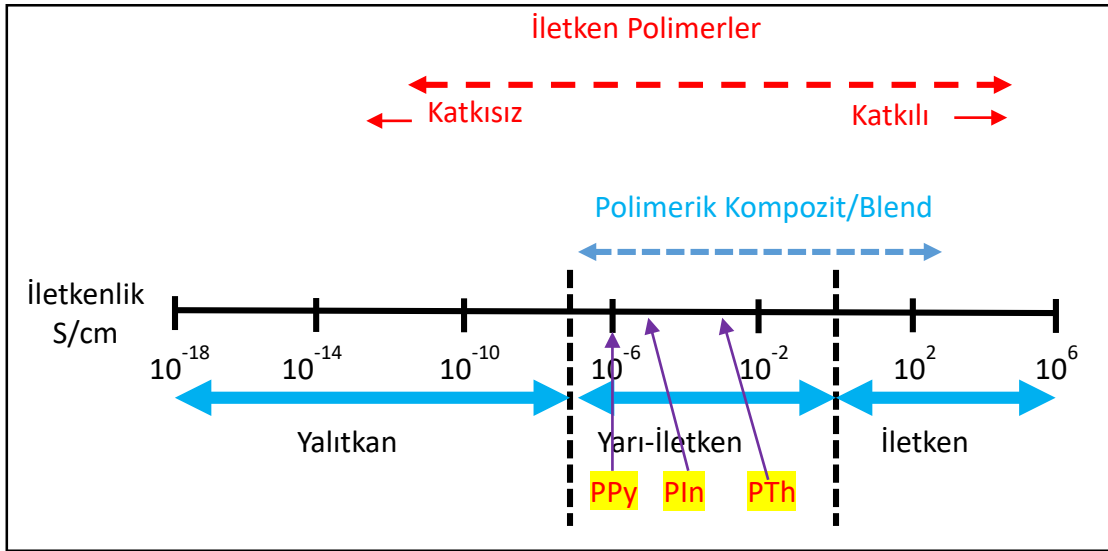
İletkenlik grafiklerine göre, düşük frekans bölgesindeki (1.Bölge) s parametre değerleri incelendiğinde, PTh-SMS kompozitleri dışındaki tüm örneklerin düşük frekanslardaki s parametre değerlerinin yaklaşık olarak sıfır olduğu görülmektedir. Bu açıdan ilgili kompozitlerin düşük frekans bölgesinde ac iletkenlik mekanizmalarının tamamen gölgelendiği ve baskın iletkenlik mekanizmasının frekanstan bağımsız DC iletkenlik mekanizması olduğu düşünülebilir. Bununla birlikte PTh-SMS kompozitlerinin SMS katkısına bağlı olarak düşük frekans bölgesinde 0.196 ile 0.270 arasında değişen s parametre değerleri ise, ilgili kompozitlerin iletkenlik mekanizmalarının kısa menzilli yük sıçrama ötelemesine (short range translational hopping) dayandığını göstermiştir [154]. Bunların yanı sıra yüksek frekans bölgesinde s parametre değerleri incelendiğinde PTh- %50 SMS ve PPy- %10 SMS kompozitinin DC iletkenlik, saf durumdaki PPy, PIn ve tüm PIn kompozitlerin CBH iletkenlik modeline uydukları görülmektedir. Saf PTh, PTh- %10SMS ve PTh- %25SMS kompozitleri, PPy- %25SMS ve PPy- %50SMS kompozitleri ise kısa menzilli yük sıçrama ötelemesi iletkenli modeline uymaktadır.

Tüm kompozitlerinin $\omega=0$ frekans değerindeki DC iletkenlik düzeyleri $\ln \sigma_{ac} = f(\ln \omega)$ grafiği kullanılarak hesaplanarak Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4. 1 PPy ve PPy-SMS, PIn ve PIn-SMS, PTh ve PTh-SMS kompozitlerinin oda sıcaklığında DC iletkenlik düzeyleri

Örnek	$\sigma_{dc} (S / cm)$
PPy	1.88×10^{-6}
PPy- %10 SMS	9.81×10^{-5}
PPy- %25 SMS	1.30×10^{-5}
PPy- %50 SMS	1.03×10^{-5}
PIn	1.36×10^{-5}
PIn- %10 SMS	1.54×10^{-5}
PIn- %25 SMS	2.12×10^{-5}
PIn- %50 SMS	3.44×10^{-6}
PTh	8.21×10^{-3}
PTh- %10 SMS	1.62×10^{-3}
PTh- %25 SMS	9.61×10^{-4}
PTh- %50 SMS	9.58×10^{-4}

Çizelge 4.1'deki saf polimerlerin iletkenlik düzeyleri, Şekil 4.40'da verilen iletkenlik düzeyleri ile kıyaslandığında katkısız durumdaki PTh, PPy ve PIn'nin yarı iletken sınıfında oldukları görülmektedir. Çizelge 4.1'e göre katkısız PTh'nin iletkenliği $8.21 \times 10^{-3} S/cm$ düzeyindedir. Bunun yanı sıra, Deshpande ve ark.ları, kimyasal polimerizasyonla sentezledikleri PTh'nin iletkenliğini $11 \times 10^{-3} S/cm$ olarak belirlemişlerdir [155]. Bu değer tez kapsamında üretilen PTh'nin iletkenliğine yakın bir değerdir. Çizelge 4.1'de görüldüğü gibi, PPy'nin iletkenlik düzeyi ise 1.88×10^{-6} 'dır. Bu değer Xie ve ark.larının kimyasal polimerizasyonla sentezledikleri katkısız PPy'nin iletkenlik değeri olan $1.6 \times 10^{-6} S/cm$ ile uyumlu bir değerdir [156]. Bunların yanı sıra çalışma kapsamında üretilen saf PIn'nin iletkenlik değeri 1.36×10^{-5} olarak belirlenmiştir. Bu değer de, Jayakrishnan ve ark.larının ürettiği saf PIn'nin iletkenliği olan $7.4 \times 10^{-5} S/cm$ değeriyle uyumludur [131].



Şekil 4. 40 Malzemelerin iletkenlik düzeylerinin kıyaslanması

Çizelge 4.1'deki iletkenlik düzeylerine göre PPy-SMS kompozitleri için tüm katkı oranlarındaki kompozitlerin iletkenliğinin saf PPy'nin iletkenliğinden yüksek olduğu görülmektedir. Bunun yanı sıra, SMS katkısı ile birlikte DC iletkenlik azalmaktadır ve en yüksek iletkenliğe sahip kompozit PPy-%10SMS kompozitidir. İletkenlik düzeyleri kıyaslanırsa PPy-%10SMS kompozitinin iletkenliğinin saf PPy'nin iletkenliğinden yaklaşık 52 kat daha yüksek olduğu görülmektedir. %25 ve %50 SMS katkılı kompozitler ise saf PPy'nin iletkenliğini sırasıyla yaklaşık 6.9 ve 5.47 kat arttırmaktadır. Dolayısıyla SMS katkısının tüm katkı değerleri için iletkenliği önemli oranda arttırdığı söylenebilir. PIn-SMS kompozitlerinin iletkenlik düzeyleri incelendiğinde ise, en yüksek iletkenliğin %25 SMS katkılı kompozitte olduğu görülmektedir. %10 ve %25 katkılı kompozitlerin iletkenliği katkı ile birlikte kademeli olarak artarken, katkı değeri %50 olduğunda iletkenlik değeri saf PIn'nin iletkenliğinin altında bir değere düşmektedir. Dolayısıyla bu durum %25 SMS katkısının PIn için kritik katkı değeri olduğunu göstermektedir. İletkenlik değerleri kıyaslanırsa %10 SMS katkılı kompozitin iletkenliği saf PIn'ye göre 1.13 kat daha yüksek değerde, %50 SMS katkısında iletkenlik saf PIn'nin iletkenliğinden yaklaşık 0.25 kat daha düşük durumda olduğu görülmektedir. Kritik katkı değeri olan %25 katkıda ise iletkenlik saf PIn'ye göre yaklaşık 1.55 kat artmaktadır. Tüm bu sonuçlara göre PPy-SMS ve PIn-SMS kompozitleri arasında en yüksek iletkenliğe sahip kompozitlerin PPy-%10 SMS ve PIn-%25 SMS kompozitleri olduğu belirlenmektedir. Bu kompozitler aynı zamanda Bölüm 4.2.1.1'de tartışıldığı gibi $M''-f$ grafiğinde ilgili kompozit grubu içinde

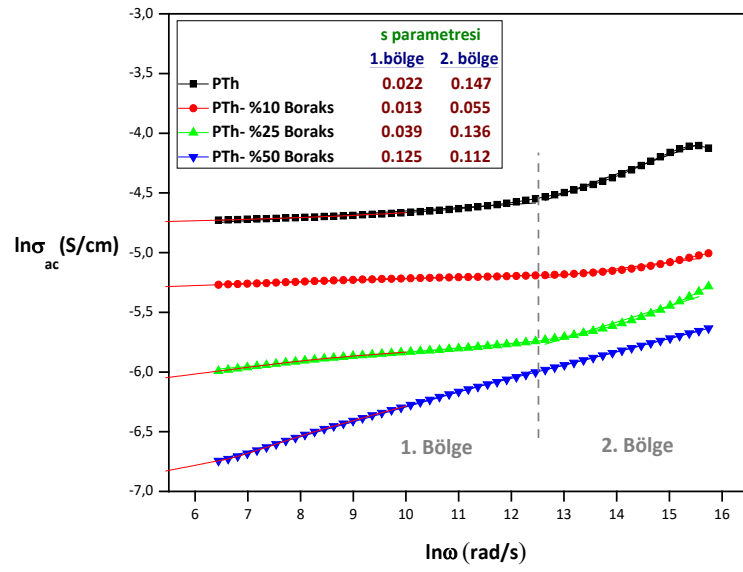
en yüksek relaksasyon zirve frekansına sahip kompozitlerdir. Yüksek frekanslarda görülen relaksasyon tepe değerleri elektronların hareketinin kolaylaştığı anlamına gelmektedir. Bu durum, ilgili kompozitlerde gözlenen yüksek iletkenlik değerlerini de desteklemektedir.

PTh-SMS kompozitlerinin DC iletkenlik değerleri incelendiğinde ise, tüm kompozitlerin iletkenliğinin saf PTh'den daha düşük olduğu görülmektedir. Kompozitler arasındaki en yüksek iletkenlik PTh-%10 SMS kompozitindedir. Bu kompozitin DC iletkenliği ise, saf PTh'den yaklaşık 0.19 kat düşüktür. Ayrıca, DC iletkenlik düzeyi katkı miktarıyla birlikte kademeli olarak azalmaktadır. Bu durum PTh kompozitleri için SMS katkısının artmasıyla yük taşıyıcıların hareketinin kısıtlandığı anlamına gelmektedir.

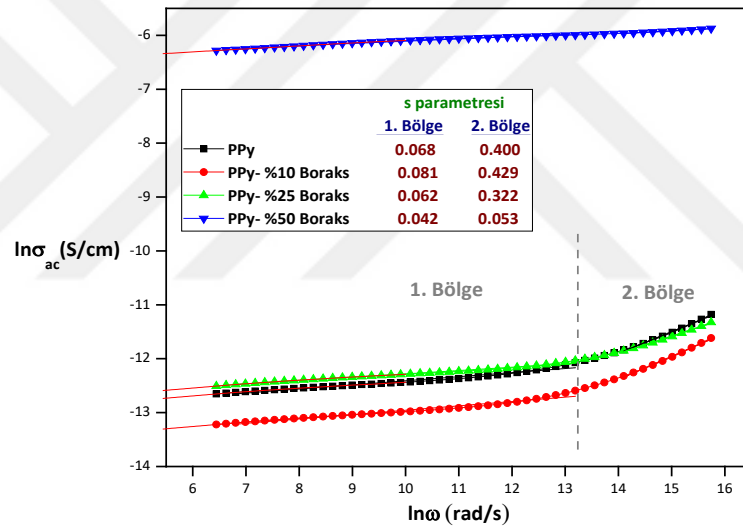
Sonuç itibarıyla SMS katkılı kompozitlerin iletkenlik özellikleri özetlenecek olunursa, SMS katkısının PPy'nin iletkenliğinde önemli bir etki oluşturduğu söylenebilir. %10 SMS katkılı PPy kompozitinin iletkenliğinin, saf PPy'ye göre yaklaşık 52 kat artması dikkate değerdir. PIn kompozitlerinde ise, en yüksek DC iletkenlik kritik katkı değeri olan %25 SMS katkısında görülmüştür. İlgili kompozitin iletkenliği, PIn'nin iletkenliğinin 1.55 kat yüksek değerdedir. PTh kompozitlerinin iletkenlik değerleri ise SMS takviyesi ile birlikte düşmekte ve tüm katkılarda saf PTh'nin iletkenliğinin altında kalmaktadır.

4.3.1.2 PTh-Boraks, PPy-Boraks ve PIn-Boraks Kompozitlerinin AC İletkenlik Analizleri

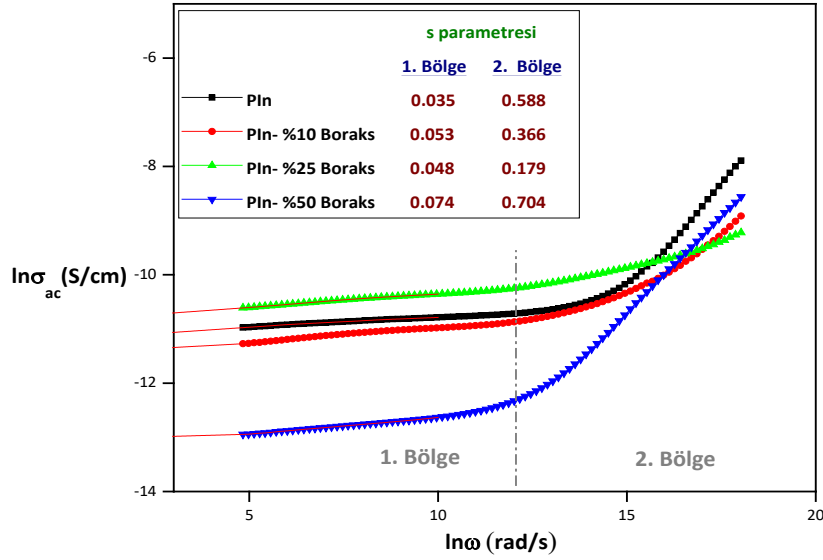
PTh ve PTh-Boraks, PPy ve PPy-Boraks, PIn ve PIn-Boraks kompozitlerinin $\ln \sigma_{ac} = f(\ln \omega)$ grafikleri ve bu grafikten elde edilen s parametre değerleri sırasıyla Şekil 4.41, Şekil 4.42 ve Şekil 4.43'te verilmektedir.



Şekil 4. 41 PTh ve PTh-Boraks kompozitlerinin $\ln \sigma_{ac} = f(\ln \omega)$ eğrileri ve s parametre değerleri



Şekil 4. 42 PPy ve PPy-Boraks kompozitlerinin $\ln \sigma_{ac} = f(\ln \omega)$ eğrileri ve s parametre değerleri



Şekil 4. 43 PIn ve PIn-Boraks kompozitlerinin $\ln \sigma_{ac} = f(\ln \omega)$ eğrileri ve s parametre değerleri

PTh-Boraks, PIn-Boraks ve PPy-Boraks kompozitlerinin Şekil 4.41, Şekil 4.42 ve Şekil 4.43'te verilen $\ln \sigma_{ac} = f(\ln \omega)$ grafikleri ve s parametre değerleri incelendiğinde, PTh-%50 Boraks kompoziti dışındaki tüm kompozitlerin ve katkısız polimerlerin düşük frekanslarda s parametre değerlerinin yaklaşık olarak sıfır olduğu görülmektedir. Dolayısıyla bu kompozitlerin düşük frekans bölgesinde DC iletkenlik özelliği gösterdiği söylenebilir. Bunun yanı sıra PTh-%50 Boraks kompozitinin $s=0.125$ değerine istinaden, kısa menzilli yük sıçrama ötelemesine dayanan bir iletkenlik modeline uyduğu görülmektedir. Yüksek frekans bölgesindeki s parametre değerleri incelendiğinde ise, PTh-%10Boraks ve PPy-%50 Boraks kompoziti DC iletkenlik gösterirken; saf PTh, PTh-%25Boraks, PTh-%50Boraks ve PIn-%25Boraks kompozitleri kısa menzilli yük sıçrama ötelemesine dayanan bir iletkenlik modeli sergilemektedir. Ayrıca, saf PPy, saf PIn, PPy-%10Boraks ve PPy-%25Boraks, PIn-%10Boraks kompozitleri CBH iletkenlik modeline uyarken, PIn-%50Boraks kompoziti Kuantum Mekaniksel Tünelleme iletkenlik modeline uymaktadır.

Saf polimerler ile boraks takviyesi içeren örneklerin $\ln \sigma_{ac} = f(\ln \omega)$ grafiklerinin $\omega=0$ değerine ekstrapolasyonu sonucu elde edilen DC iletkenlik değerleri ise Çizelge 4.2'de verilmektedir.

Çizelge 4. 2 PPy ve PPy-Boraks, PIn ve PIn-Boraks, PTh ve PTh-Boraks kompozitlerinin oda sıcaklığında DC iletkenlik düzeyleri

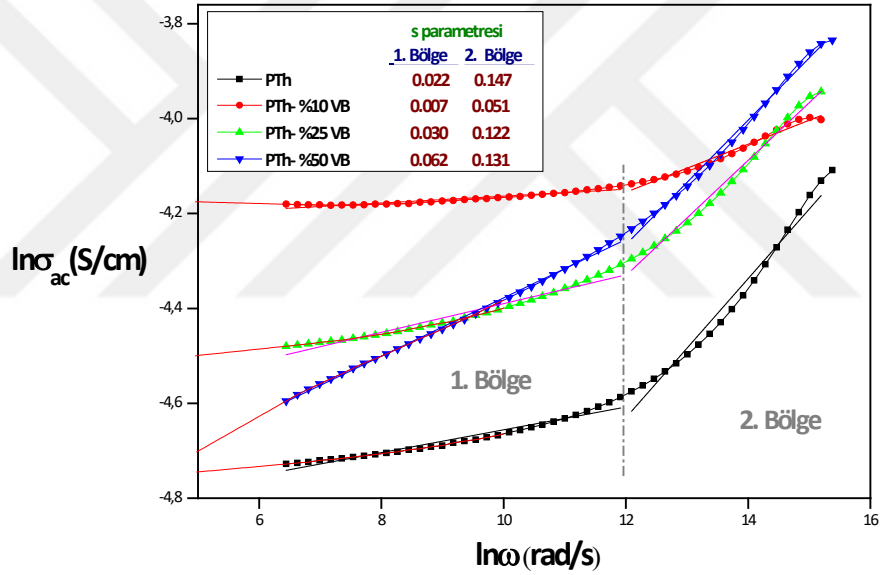
Örnek	$\sigma_{dc} (S / cm)$
PPy	1.88×10^{-6}
PPy- %10 Boraks	1.05×10^{-6}
PPy- %25 Boraks	2.19×10^{-6}
PPy- %50 Boraks	1.28×10^{-3}
PIn	1.36×10^{-5}
PIn- %10 Boraks	1.06×10^{-5}
PIn- %25 Boraks	1.94×10^{-5}
PIn- %50 Boraks	2.17×10^{-6}
PTh	8.21×10^{-3}
PTh- %10 Boraks	4.67×10^{-3}
PTh- %25 Boraks	1.74×10^{-3}
PTh- %50 Boraks	6.78×10^{-4}

PPy-Boraks kompozitlerinin DC iletkenlik değerleri incelendiğinde, %10 Boraks katkısıyla birlikte saf PPy'ye göre iletkenlikte bir 0.55 katlık bir azalma görülmektedir. Katkı değeri %25 olduğunda ise iletkenlik saf PPy'ye göre yaklaşık 1.16 kat artmaktadır. Bu kompozit grubundaki en önemli etki PPy-%50Boraks kompozitinde gözlenmektedir: PPy-%50 Boraks kompozitinin iletkenlik değeri saf PPy'ye göre yaklaşık 680 kat artmaktadır. Dolayısıyla boraks katkısı ile birlikte PPy'nin iletkenliğinde önemli bir gelişim gözlenmektedir. PIn kompozitlerinde ise iletkenlik, katkı oranı %10 iken saf PIn'ye göre 0.77 kat düşmekte, katkı oranı %25'e yükseldiğinde saf PIn'ye göre 1.42 kat artmakta ve %50 katkıya ulaşıldığında ise iletkenlik saf PIn'ye göre 0.15 kat düşmektedir. Katkı konsantrasyonuna bağlı olarak iletkenlik değerlerinde gözlenen bu dalgalanma, ilgili kompozitlerin dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp değerlerinde de görülmektedir. Bu durumda, %25 Boraks katkısının PIn-Boraks kompozitleri için kritik katkı değeri olduğu söylenebilir. PTh-Boraks kompozitlerinde ise iletkenlik PTh-SMS kompozitlerinde olduğu gibi saf PTh'ye kıyasla daha düşük düzeydedir ve Boraks konsantrasyonu arttıkça daha düşük değerlere doğru gitmektedir. %10 Boraks katkılı kompozitin iletkenliği saf PTh'ye göre 0.56 kat düşük değerdeyken, %25 ve %50 Boraks katkılı kompozitler için iletkenlik değerleri saf PTh'ye göre sırasıyla 0.21 ve 0.08 kat daha düşük değerdedir.

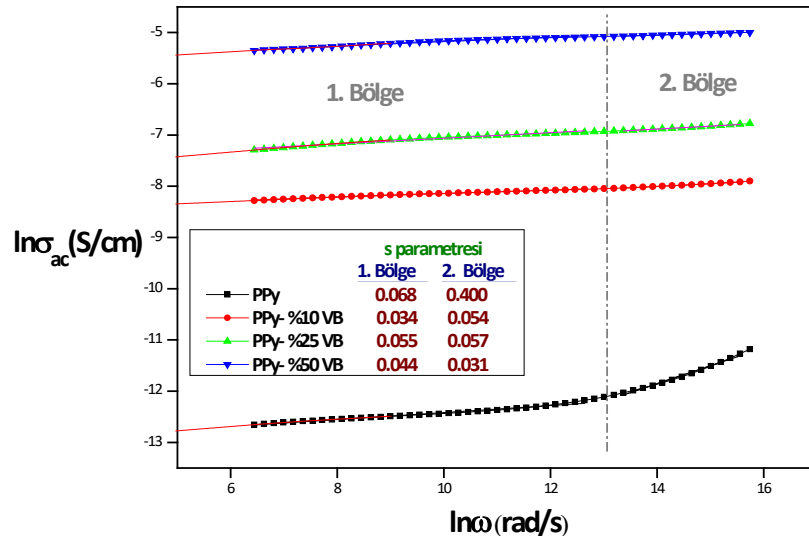
Özetle, Boraks katkısının PPy, PTh ve PIn polimerlerine etkisi incelendiğinde, PPy kompozitleri için iletkenlik %25 katkıda 1.16 kat artarken, %50 katkıda yaklaşık 644 kat artmaktadır. Bu bakımdan %50 Boraks katkısının iletkenlikte kayda değer bir artışa neden olduğu söylenebilir. PIn kompozitlerinde %25 Boraks katkısı maksimum iletkenlik göstermektedir ve bu değer saf PIn'nin iletkenliğinden 1.42 kat yüksektir. PTh kompozitlerinde ise iletkenliğin katkı ile birlikte azalmakta olduğu görülmektedir.

4.3.1.3 PTh-VB, PPy-VB ve PIn-VB Kompozitlerinin AC İletkenlik Analizleri

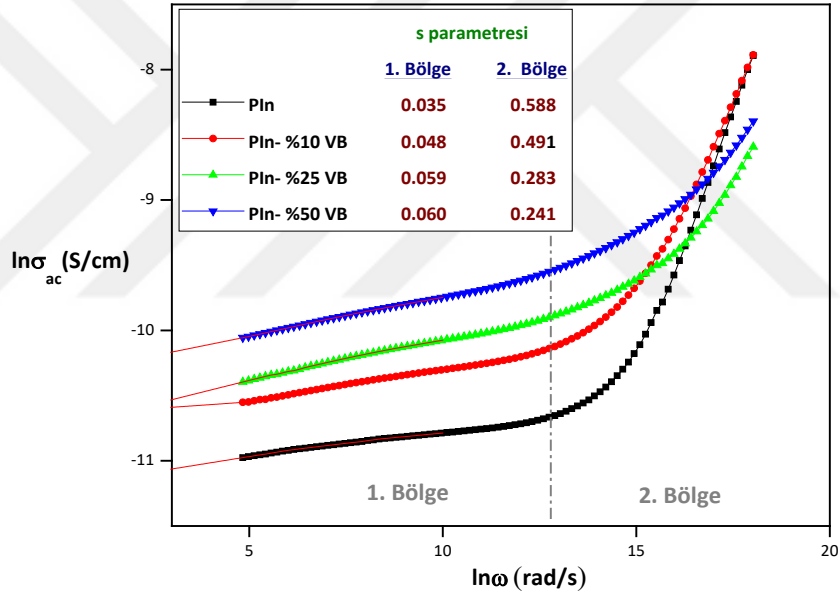
PTh ve PTh-VB, PPy ve PPy-VB ve PIn ve PIn-VB kompozitlerinin $\ln \sigma_{ac} = f(\ln \omega)$ grafikleri ve bu grafikten elde edilen düşük ve yüksek frekans s parametre değerleri sırasıyla Şekil 4.44, Şekil 4.45 ve Şekil 4.46'da verilmektedir.



Şekil 4. 44 PTh ve PTh-VB kompozitlerinin $\ln \sigma_{ac} = f(\ln \omega)$ eğrileri ve s parametre değerleri



Şekil 4. 45 PPy ve PPy-VB kompozitlerinin $\ln \sigma_{ac} = f(\ln \omega)$ eğrileri ve s parametre değerleri



Şekil 4. 46 PIn ve PIn-VB kompozitlerinin $\ln \sigma_{ac} = f(\ln \omega)$ eğrileri ve s parametre değerleri

PTh ve PTh-VB, PPy ve PPy-VB, PIn ve PIn-VB kompozitlerinin Şekil 4.44, Şekil 4.45 ve Şekil 4.46'da belirtilen s parametre değerleri incelendiğinde düşük frekans bölgesinde tüm örnekler frekandan bağımsız DC iletkenlik mekanizmasına sahip olduğu görülmektedir. Yüksek frekanslarda tüm PPy-VB kompozitleri ve PTh-%10 VB kompoziti DC iletkenlik göstermektedir. Ayrıca, PTh-%25VB ve PTh-%50VB kompoziti, PIn-%25VB ve PIn-%50VB kompozitleri ise kısa menzilli yük sıçrama ötelemesine dayanan bir

iletkenlik modeline uyduğu görülmektedir. Bunların yanı sıra PIn-%10VB kompoziti CBH iletkenlik modeline uymaktadır.

$\ln \sigma_{ac} = f(\ln \omega)$ grafiklerinden hesaplanan $\omega=0$ frekans değerindeki DC iletkenlik düzeyleri Çizelge 4.3'te verilmektedir.

Çizelge 4. 3 PPy ve PPy-VB, PIn ve PIn-VB ve PTh ve PTh-VB kompozitlerinin oda sıcaklığında DC iletkenlik düzeyleri

Örnek	$\sigma_{dc} (S / cm)$
PPy	1.88×10^{-6}
PPy- %10 VB	1.95×10^{-4}
PPy- %25 VB	3.80×10^{-4}
PPy- %50 VB	3.17×10^{-3}
PIn	1.36×10^{-5}
PIn- %10 VB	2.30×10^{-5}
PIn- %25 VB	2.54×10^{-5}
PIn- %50 VB	3.23×10^{-5}
PTh	8.21×10^{-3}
PTh- %10 VB	1.56×10^{-2}
PTh- %25 VB	1.03×10^{-2}
PTh- %50 VB	8.70×10^{-3}

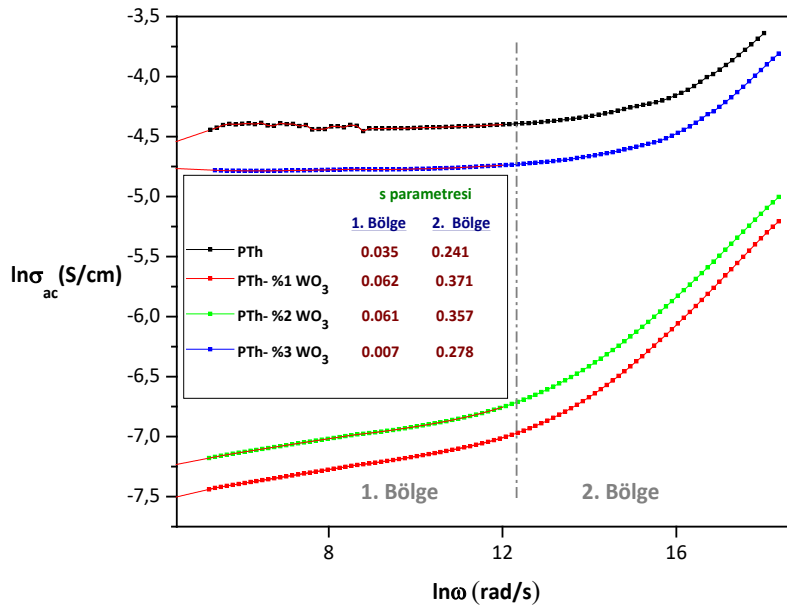
PPy ve PPy-VB kompozitlerin iletkenlik düzeyleri incelendiğinde, iletkenlik değerlerinde saf PPy'ye göre VB katkısıyla birlikte kademeli olarak önemli bir artış görülmektedir. İletkenlik %10 VB katkısında, PPy'ye göre yaklaşık 103 kat artmakta iken VB katkı oranı %25 olduğunda saf PPy'ye göre iletkenlikte 202 katlık bir artış gözlenmektedir. PPy-%50 VB katkılı kompozitin iletkenliğinde ise saf PPy'ye göre yaklaşık 1686 katlık büyük bir artış oluşmuştur. Dolayısıyla, VB katkısı PPy'nin iletkenliğinde önemli bir artış yaratmakta ve özellikle %50 VB katkısında iletkenlik 1686 kat artmaktadır. PIn-VB kompozitlerin iletkenlik düzeyleri incelendiğinde ise, iletkenliğin katkı konsantrasyonunun artmasıyla birlikte yükseldiği görülmektedir. En yüksek iletkenlik %50 VB katkısındadır ve bu değer saf PPy'nin iletkenliğine kıyasla yaklaşık 2.3 kat daha yüksek değerdedir. Ayrıca, %10 ve %25 VB katkısında iletkenlik saf PIn'ye göre sırasıyla yaklaşık 1.6 ve 1.8 kat artmaktadır. Dolayısıyla, VB katkısının PIn ve PPy kompozitleri için yük taşıyıcıların hareketini kolaylaştırarak iletkenlikte bir artışa sebep olduğu söylenebilir. PTh-VB kompozitleri için ise, iletkenlik tüm kompozitler için saf PTh'ye kıyasla daha yüksek değerdedir. Fakat en

yüksek iletkenlik minimum VB katkısındadır ve katkı oranı yükseldikçe %10 VB katkısındakine oranla iletkenlik düşmektedir. PTh-%10VB katkılı kompozitin iletkenliği saf PTh'ye göre yaklaşık 1.9 kat daha yüksek değerde iken, %25 ve %50 Boraks katkısında sırasıyla 1.2 ve 1 katlık artış oluşmaktadır.

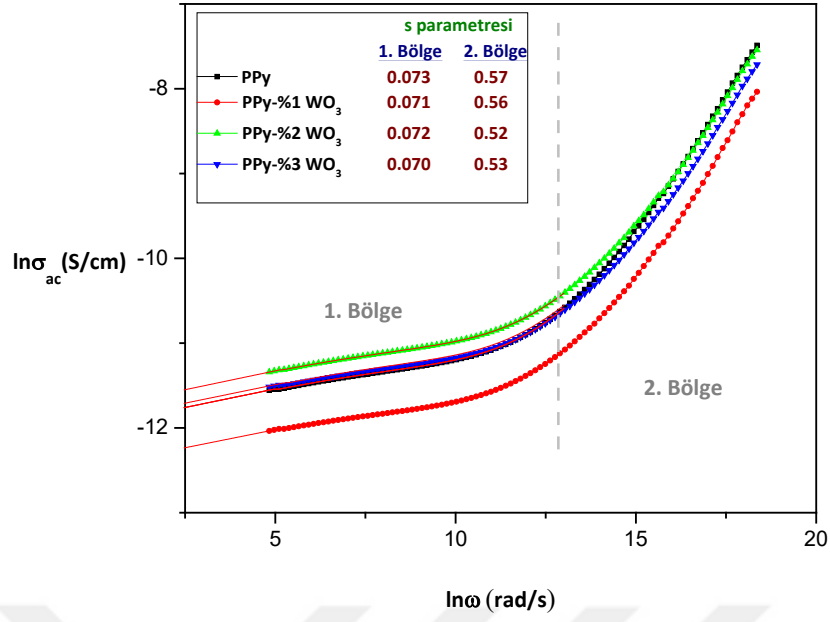
Sonuç olarak, tüm VB içeren kompozitlerin iletkenlik değerleri karşılaştırılırsa, VB katkısı iletkenlik açısından en önemli etkiyi, PPy polimerine yapmıştır. Bu kompozitlerin iletkenliğinde en az 103 katlık bir artış gözlenmiştir ve PPy-%50VB kompozitinin iletkenliği saf PPy'ye kıyasla 1686 kat artmıştır. Bunun yanı sıra, PIn kompozitlerinde VB katkısıyla birlikte iletkenlikte de artış gözlenmektedir. İletkenlik değerindeki artış PPy kompozitlerinde olduğu kadar yüksek olmasa da %50 VB takviyesinde iletkenlik 2.3 katlık bir artış göstermiştir. PTh kompozitlerinde ise en düşük VB katkısı olan %10VB katkılı kompozitin iletkenliği 1.9 kat artmıştır.

4.3.2 Nano Katkılı Kompozitlerin AC İletkenlik Analizleri

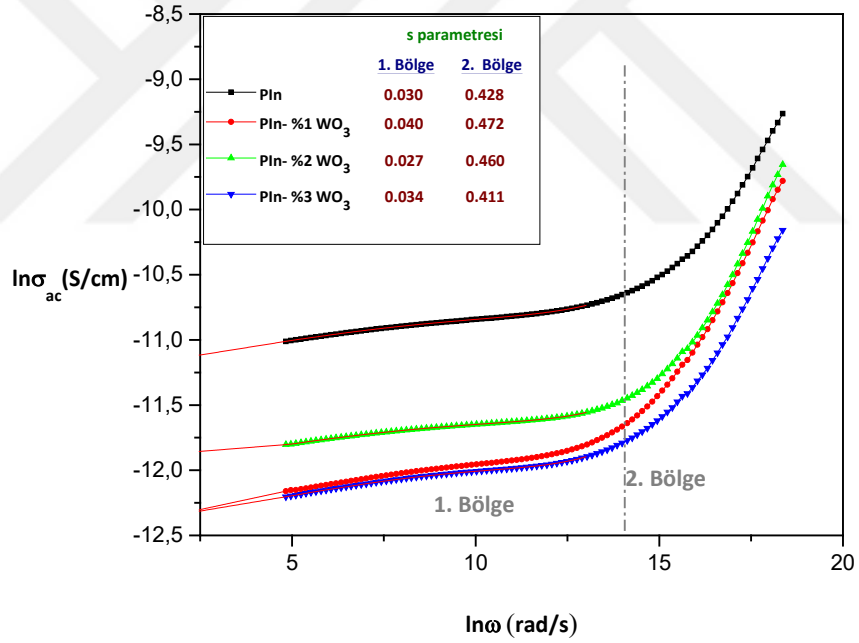
Nanoboyutlu WO_3 parçacıkların katkı maddesi olarak kullanıldığı PTh ve PTh- WO_3 , PPy ve PPy- WO_3 , PIn ve PIn- WO_3 kompozitlerinin $\ln \sigma_{ac} = f(\ln \omega)$ grafikleri ve bu grafikler kullanılarak elde edilen s parametre değerleri sırasıyla Şekil 4.47, Şekil 4.48 ve Şekil 4.49'da verilmektedir.



Şekil 4. 47 PTh ve PTh- WO_3 kompozitlerinin $\ln \sigma_{ac} = f(\ln \omega)$ eğrileri ve s parametre değerleri



Şekil 4. 48 PPy ve PPy-WO₃ kompozitlerinin $\ln \sigma_{ac} = f(\ln \omega)$ eğrileri ve s parametre değerleri



Şekil 4. 49 PIn ve PIn-WO₃ kompozitlerinin $\ln \sigma_{ac} = f(\ln \omega)$ eğrileri ve s parametre değerleri

PPy-WO₃, PIn-WO₃ ve PTh-WO₃ kompozitlerinin düşük frekanslardaki s parametreleri incelendiğinde tüm örneklerin DC iletkenlik gösterdiği görülmektedir. Yüksek frekanslardaki s parametre değerlerine göre ise, saf PTh ve PTh-WO₃ kompozitlerinin kısa menzilli yük sıçrama ötelemesi (short range translational hopping) modeline, saf PPy, saf PIn ve PPy-WO₃, PIn-WO₃ kompozitlerinin ise CBH iletkenlik modeline uydukları

görülmektedir. Tüm örneklerin $\omega=0$ frekans değerine karşılık gelen DC iletkenlikleri $\ln \sigma_{ac} = f(\ln \omega)$ kullanılarak hesaplanmış ve Çizelge 4.4'te verilmiştir.

Çizelge 4. 4 PPy ve PPy-WO₃, PIn ve PIn-WO₃, PTh ve PTh-WO₃ kompozitlerinin oda sıcaklığında DC iletkenlik düzeyleri

Örnek	$\sigma_{dc} (S / cm)$
PPy	6.33×10^{-6}
PPy- %1 WO ₃	3.95×10^{-6}
PPy- %2 WO ₃	7.73×10^{-6}
PPy- %3 WO ₃	6.79×10^{-6}
PIn	1.36×10^{-5}
PIn- %1 WO ₃	3.91×10^{-6}
PIn- %2 WO ₃	6.72×10^{-6}
PIn- %3 WO ₃	3.99×10^{-6}
PTh	6.13×10^{-3}
PTh- %1 WO ₃	3.78×10^{-4}
PTh- %2 WO ₃	5.31×10^{-3}
PTh- %3 WO ₃	9.14×10^{-3}

PPy-WO₃ kompozitlerinin Çizelge 4.4'te verilen iletkenlik grafikleri incelendiğinde, en yüksek iletkenliğin %2 WO₃ katkısında olduğu görülmektedir. Bu kompozitin iletkenlik değeri, saf PPy'nin iletkenliğinden yaklaşık 1.22 kat daha yüksektir. Bunun yanı sıra; PPy-%3WO₃ kompozitinin iletkenlik değeri saf PPy'den 1.07 kat yüksek, PPy-%1WO₃ kompozitinin iletkenlik değeri ise saf PPy'den 0.62 kat daha düşük değer almaktadır. Bölüm 4.2.2'de verilen $M''-f$ grafikleri incelendiğinde de en yüksek relaksasyon frekansına sahip kompozitin PPy-%2WO₃ kompoziti olduğu görülmektedir. Dolayısıyla bu durum, PPy-%2 WO₃ kompozitinde gözlenen yüksek iletkenliği desteklemektedir. Diğer PPy kompozitlerinin $M''-f$ grafikleri incelendiğinde ise, iletkenlik değerleriyle orantılı olarak, iletkenliği düşük kompozitin relaksasyon frekansının düşük değerlerde, iletkenliği yüksek kompozitlerin relaksasyon frekansının ise yüksek değerlerde olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.4'te verilen PIn-WO₃ kompozitlerinin iletkenlik değerleri incelendiğinde, tüm kompozitlerin iletkenliğinin saf PIn'nin iletkenliğinin altında kaldığı görülmektedir. İletkenlik değerleri incelendiğinde ise, PIn-%2WO₃ kompozitinin iletkenliği saf PIn'den 0.49 kat, PIn-%1WO₃ kompozitinin iletkenliği saf PIn'den 0.28kat, PIn-%3WO₃

PTH-WO₃ kompozitlerinin iletkenlik değerleri incelendiğinde ise (Çizelge 4.4) PTH-%3WO₃ kompoziti dışındaki tüm kompozitlerin iletkenliğinin, saf PTH'den düşük durumda olduğu görülmektedir. PTH-%3WO₃ kompoziti ise saf PTH'in iletkenliğinden 1.49 kat daha yüksek iletkenliğe sahiptir. Bölüm 4.2.2'de verilen $M''-f$ grafikleri incelendiğinde de en yüksek relaksasyon frekansına sahip kompozitin PTH-%3WO₃ kompoziti olduğu görülmektedir. Bu durum ilgili kompozitteki yüksek iletkenlik değerini desteklemektedir. Bunun yanı sıra, kompozitlerin iletkenlik değerlerinde WO₃ katkı oranının artışı ile birlikte kademeli olarak artış gözlenmekte ve %3WO₃ katkısı ile birlikte ise saf PTH'in iletkenliğinden daha yüksek değerler görülmektedir. Dolayısıyla WO₃ katkısının PTH kompozitlerinde yük taşıyıcılarının sayısını arttırarak iletkenlik değerlerinde bir artış oluşturduğu yorumu yapılabilir.

4.4 Üretilen Bazı Kompozitlerin Dielektrik Relaksasyon Analizi

138

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{\infty} + (\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}) \frac{1 + (\omega\tau_0)^{1-\alpha} \sin(\alpha\pi/2)}{1 + 2(\omega\tau_0)^{1-\alpha} \sin(\alpha\pi/2) + (\omega\tau_0)^{2(1-\alpha)}} \quad (4.3)$$

(4.3)'teki ε_{∞} ve ε_s sırasıyla açılal frekansın en yüksek ve en düşük olduğu durumlarda gözlenen ε' değlerini temsil ederken, τ_0 ve α ise sırasıyla relaksasyon zamanını ve absorpsiyon katsayısını ifade etmektedir. Absorpsiyon katsayısı olarak ifade edilen (4.3)'teki üstel bileşen, 0 ile 1 arası değler almaktadır ve farklı spektral şekilleri tanımlamaya olanak vermektedir. $\alpha = 0$ olduğunda Cole-Cole modeli, Debye modeline indirgenir. $\alpha > 0$ olduğunda relaksasyon gerilir ve böylece Debye relaksasyonundan daha geniş bir logaritmik ω ölçeğine genişler. Başka bir deyişle, sıfır yakın α değleri Standart Debye tipi relaksasyon modeline uyarken (0,1) arasındaki bölge Debye olmayan (non-Debye) tip relaksasyon modeline karşılık gelmektedir [157]. Debye ve Debye olmayan relaksasyon arasındaki temel fark ise EK-B'de ayrıca verilmiştir.

Absorpsiyon katsayısı ve relaksasyon zamanının yanısıra, dielektrik malzemelerin toplam polarizasyonunu ifade eden bir başka önemli parametre ise (4.4) ile verilen relaksasyon gücüdür.

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_{\infty} \quad (4.4)$$

Bu bakımdan ilgili kompozitlerin dielektrik güç değleri hesaplanarak incelenmiştir.

Dielektrik relaksasyon analizi için seçilen ilk malzeme grubu PPy-Boraks kompozitlerdir. İlgili kompozitlere (4.3) uyarınca yapılan uyumlandırma sonucunda hesaplanan dielektrik parametreler Çizelge 4.5'te verilmiştir.

Çizelge 4. 5 PPy ve PPy-Boraks kompozitleri için bazı dielektrik parametreler

Örnek	R^2	α	$\tau_0(ms)$	ϵ_s	ϵ_∞	$\Delta\epsilon$
PPy	0.8340	0.1542	7.21	61255.772 74	55.4305	61200.3422
PPy- %10 Boraks	0.9867	0.1657	6.09	29992.074 82	40.9117	29951.1630
PPy- %25 Boraks	0.9958	0.1601	4.86	43140.453 74	34.7351	43105.7186
PPy- %50 Boraks	0.9994	0.1584	2.70	1.14292 $\times 10^7$	11.2460	1.1429×10^7

Çizelge 4.5'te R^2 , uyumluluk doğruluk oranını ifade etmektedir. Çizelge 4.5'te verilen PPy-Boraks kompozitlerinin dielektrik parametreleri incelendiğinde, tüm örneklerin absorpsiyon katsayısı değerlerinin sıfırdan büyük olduğu görülmektedir. Sıfırdan büyük absorpsiyon katsayısı değerleri Debye olmayan tip relaksasyon modelini işaret etmektedir. Dolayısıyla, Çizelge 4.5'te verilen tüm örnekler için relaksasyon mekanizmasının Debye olmayan tip relaksasyon mekanizması olduğu söylenebilir. Bunun yanı sıra, örneklerin dielektrik güç ($\Delta\epsilon$) değerleri incelenirse, PPy-%50 Boraks kompozitinin en yüksek dielektrik gücüne sahip olan kompozit olduğu görülmektedir. Bu durum ilgili kompozit içerisinde yüksek mobiliteli çok sayıda dipolün mevcut olduğuna işaret etmektedir. Ayrıca, dielektrik gücü değerlerinin boraks katkısı ile birlikte arttığı görülmektedir. Bu durum ise, boraks katkısı arttıkça dipollerin daha kolay yönlendiği anlamına gelmektedir. Diğer yandan, Çizelge 3.17'de verilen relaksasyon zamanı (τ_0) değerlerine göre, boraks katkı konsantrasyonu arttıkça relaksasyon zamanının azaldığı belirlenmiştir. En düşük relaksasyon zamanına sahip örnek PPy-%50 Boraks kompozitidir. Düşük relaksasyon zamanı sahip malzemenin daha iyi iletken olduğu anlamına gelirken, yüksek relaksasyon zamanı iletkenlik düzeyinin düşük olduğu anlamına gelmektedir. Dolayısıyla PPy-%50 Boraks kompozitinin en iyi iletken kompozit olduğu düşünülebilir. Bunun yanı sıra relaksasyon zamanı ve relaksasyon frekansı arasındaki ilişkinin (4.5) ile verildiği düşünülürse, düşük relaksasyon zamanına sahip malzemelerin yüksek relaksasyon frekansına sahip olduğu sonucu çıkarılmaktadır.

$$\omega_{maks} \tau = \omega_{maks} RC = 1 \quad (4.5)$$

Bu durum $M''-f$ grafiğinde relaksasyon değerleri incelenerek belirlenebilir. PPy-Boraks kompozitlerinin Bölüm 4.2.1.2'de incelenen $M''-f$ grafikleri düşünülür ise, en yüksek M'' değerinin gözlemlendiği frekansa sahip kompozitin, PPy-%50 Boraks kompoziti olduğu görülmektedir. Ayrıca, Bölüm 4.3.1.2'de tartışılan PPy-Boraks kompozitinin iletkenlik değerleri incelendiğinde ise en yüksek iletkenliğe sahip kompozitin yine PPy-%50 Boraks kompoziti olduğu belirlenmiştir. Bu bakımdan, PPy-%50 Boraks kompozitinde hesaplanan en düşük relaksasyon zamanı değeri, bu kompozitdeki yüksek iletkenlik bulgusunu da desteklemektedir.

PPy-VB ve PTh-VB kompozitlerinin, bazı dielektrik parametreleri benzer şekilde Cole-Cole eşitliği kullanılarak $\epsilon'-f$ eğrilerinin uyumlandırılması suretiyle belirlenmiş olup, Çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4. 6 PPy ve PPy-VB, PTh ve PTh-VB kompozitleri için bazı dielektrik parametreler

Örnek	R^2	α	$\tau_0(ms)$	ϵ_s	ϵ_∞	$\Delta\epsilon$
PPy	0.99682	0.154	7.21	61255.77274	55.430	61200.3422
PPy- %10 VB	0.99994	0.150	0.643	2.16803×10^5	28.90	2.16775×10^5
PPy- % 25 VB	0.99991	0.128	0.425	6.77889×10^5	4.87	6.77884×10^5
PPy- %50 VB	0.99998	0.126	0.306	2.98169×10^6	171.39	2.98151×10^6
PTh	0,60576	0.223	13.97	6.16332×10^7	974.94	6.16322×10^7
PTh- %10 VB	0,60576	0.178	10.20	4.72632×10^8	1913.9	4.72630×10^8
PTh- %25 VB	0,60576	0.189	4.38	9.14618×10^8	1166.8	9.14616×10^8
PTh- %50 VB	0,60576	0.206	4.16	7.49987×10^8	851.52	7.49986×10^8

Çizelge 4.6'a göre PPy-VB kompozitleri için α parametre değerleri incelenirse, tüm örneklerin Debye olmayan tip relaksasyon modeli gösterdikleri görülmektedir, fakat VB katkısı arttıkça α katsayısı değeri düşmektedir. Dolayısıyla VB katkısının PPy kompozitlerinin relaksasyon mekanizmasını Debye tipi relaksasyona yaklaştırdığı söylenebilir. İlgili kompozitler için, dielektrik güç değerleri incelenirse VB katkısı ile birlikte dielektrik güç değeri de kademeli bir artış gözlenmektedir. Dolayısıyla VB katkısının, elektrik dipollerin yönlenmesi kolaylaştırdığı ve böylece bu yönlenmeyle birlikte ihtiyaç duyulan enerji gereksiniminin azaldığı söylenebilir. Ayrıca Bölüm 4.1.1.3'te tartışıldığı gibi, en yüksek dielektrik sabitine sahip kompozitin PPy-%50VB

kompozit olması yine bu durumla uyumludur. Bunun yanı sıra, relaksasyon zamanı da VB katkı miktarıyla birlikte kademeli olarak düşmektedir. Dolayısıyla, en yüksek VB katkısına sahip PPy-%50 VB kompoziti en düşük relaksasyon zamanına ve en yüksek dielektrik güç değerine sahiptir. Bu açıdan, PPy-%50 VB kompozitin VB katkılı PPy temelli kompozitler içinde en yüksek iletkenliğe sahip kompozit olacağı düşünülebilir. Bölüm 4.3.1.3'te incelenen iletkenlik analizi göz önüne alındığında iletkenliğin relaksasyon zamanıyla uyumlu biçimde, VB katkısıyla birlikte arttığı ve en yüksek iletkenliğin PPy-%50 VB kompozitinde olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.6'daki PTh-VB kompozitlerin relaksasyon parametreleri incelendiğinde ise, yine sıfırdan büyük α değerleri nedeniyle, tüm kompozitlerin Debye olmayan relaksasyon mekanizmasına sahip olduğu söylenebilir. Bunun yanı sıra, dielektrik güç değerinin VB katkısıyla birlikte saf PTh'ye göre arttığı görülmektedir. Bu durum VB katkısı ile birlikte dipollerin hareketinin kolaylaştığı anlamına gelmektedir. En yüksek dielektrik güç değeri, PTh-%25VB kompozitindedir ve Bölüm 4.1.1.3'te incelenen dielektrik parametreler dikkate alındığında, PTh-VB kompozitleri için en yüksek dielektrik sabiti değeri ise PTh-%50VB kompozitte görülmektedir. Dielektrik analizi ile relaksasyon analizi arasındaki bu fark ilgili uyumlandırma doğruluk oranının $R^2=0,6057$ olmasından kaynaklanmaktadır. PTh-VB örneklerinin relaksasyon zamanı değerleri ele alındığında, tüm kompozitlerin relaksasyon zamanının PTh'den düşük olduğu ve VB katkısıyla birlikte relaksasyon zamanının azaldığı görülmektedir. Bu durumda en yüksek iletkenliğin de PTh-%50VB kompozitinde olması beklenmektedir. Bölüm 4.3.1.3'te tartışılan iletkenlik değerleri incelendiğinde tüm PTh-VB örneklerin iletkenliğinin beklendiği gibi saf PTh'den yüksek olmakla beraber, en yüksek iletkenliğin PTh-%10VB kompozitinde olduğu görülmektedir. İletkenlik analizi ile dielektrik relaksasyon analizi arasındaki bu farkın nedeni, ilgili uyumlandırma doğruluk oranının $R^2=0,6057$ olmasından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle, PTh-VB kompozitlerin ayrıca AC empedans analizi yapılmış ve sonuçlar EK A-2 de incelenmiştir.

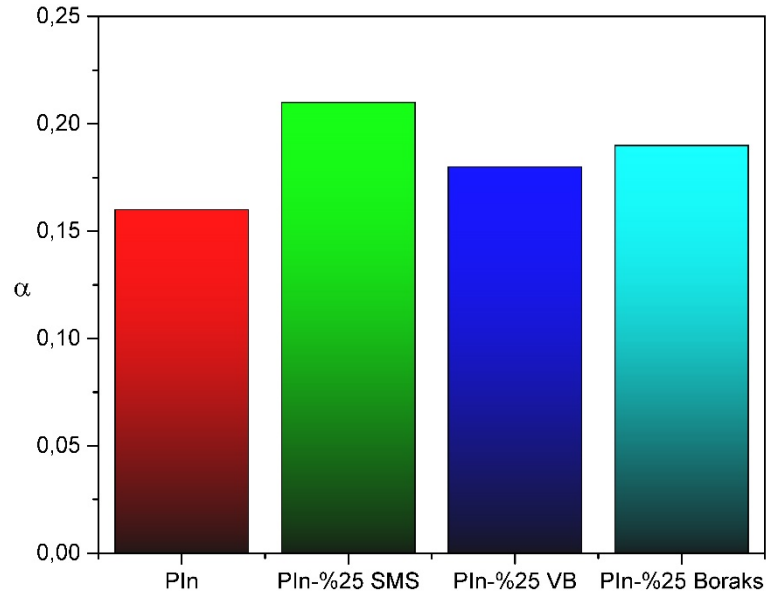
PPy-SMS kompozitlerinin dielektrik relaksasyon analizi $\varepsilon'-f$ eğrilerinin (4.3) ile uyumlandırılması sonucu elde edilen dielektrik parametreler Çizelge 4.7'de verildiği gibidir.

Çizelge 4. 7 PPy ve PPy-SMS kompozitleri için dielektrik parametreler

Örnek	R^2	α	$\tau_0(ms)$	ϵ_s	ϵ_∞	$\Delta\epsilon$
PPy	0,9999 11	0.154	7.21	61255.77	55.430	61200.3422
PPy- %10 SMS	0,9998 79	0.1227	4.45	1.35×10^6	107.239	1352107.24
PPy- %25 SMS	0,9998 84	0.0985	9.5	421976.4	71.0635	421905.4339
PPy- %50 SMS	0,8470 8	0.1319	16.36	347766.1	106.813	347659.3186

Çizelge 4.7’de yer alan α parametreleri değerlendirildiğinde, PPy-%25 SMS kompozit dışındaki diğer iki kompozit ile saf PPy’nin Debye olmayan tip relaksasyon mekanizmasına uyduğu, PPy- %25 SMS kompozitinin ise Debye tipi relaksasyon mekanizmasını sergilediği sonucuna varılabilir. Bununla birlikte, en yüksek dielektrik güç değerine ve en düşük relaksasyon zamanına sahip kompozitin, PPy-%10 SMS olduğu görülmektedir. Bu kompozit Bölüm 4.2.1.1’de tartışıldığı gibi, $M''-f$ grafiğinde en yüksek relaksasyon zirve frekansına sahiptir. Yüksek relaksasyon frekansı değeri (4.5)’e uygun olarak malzemenin düşük relaksasyon zamanına sahip olduğunu anlamına gelir. Zira, Çizelge 4.7’den görüldüğü gibi PPy-%10 SMS kompoziti en düşük relaksasyon zamanına sahip kompozittir. Bu açıdan bu kompozitin en iyi iletken kompozit olması beklenmektedir. Bölüm 4.3.1.1’de belirlenen iletkenlik düzeyleri incelendiğinde ise yine en yüksek iletkenliği, PPy-%10 SMS kompozitinin gösterdiği görülmektedir.

Saf PIn ve PIn temelli %25 SMS, %25 VB ve %25 Boraks içeren kompozitlerin dielektrik relaksasyon mekanizmaları ise, ilgili malzemelerin $\epsilon'-f$ eğrilerinin Cole-Cole denklemine göre uyumlandırılması sonucu elde edilen α parametreleri yardımıyla tespit edilmiştir. Şekil 4.50’de α parametresinin ağırlıkça %25 oranında SMS, VB ve Boraks takviyesi durumunda değişimi verilmektedir.



Şekil 4. 50 PIn ve PIn-%25SMS, PIn-%25VB, PIn-%25Boraks kompozitleri için α parametreleri

Şekil 4.50'den görüleceği üzere numunelerin relaksasyon mekanizması Debye olmayan relaksasyon ile uyumludur. Ayrıca SMS, VB ve Boraks katkısı ile birlikte α parametresinin saf PIn'ye nazaran farklı oranlarda yükseldiği görülmektedir. α değerindeki en büyük artış SMS katkısı oluştururken, en düşük değişimi VB katkısı göstermiştir.

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu doktora tez çalışması iki ana başlık altında toplanmıştır. İlk başlık altında mikro boyutlu, ticari olarak temin edilen Sodyum Meta Silikat (SMS), Boraks ve Van bölgesinden sağlanan Volkanik Bazalt (VB) katkıları, kimyasal polimerizasyonla sentezlenmiş Politiyofen (PTh), Polipirol (PPy) ve Poliindol (PIIn) matrisi içine mekanik karıştırma yöntemi ile ayrı ayrı ağırlıkça farklı oranlarda katkılandırılarak kompozit yapılar oluşturulmuştur. İkinci başlıkta ise hidrotermal sentez yöntemi ile üretilen WO₃ nanoparçacıkları yine aynı iletken polimerlere mekanik karıştırma yöntemi ile ağırlıkça farklı oranlarda katkılandırılarak nanokompozit yapılar elde edilmiştir. Hazırlanan bu kompozit yapıların elektriksel özellikleri empedans analizörü ölçümleri ile belirlenerek, sonuçlar detaylı olarak incelenmiştir.

Çalışmada kullanılan ticari takviye edici katkı maddelerinin (SMS ve Boraks) ve doğal katkı maddesi olan VB'nin parçacık boyutu Mastersizer ve Zetasizer parçacık boyut analizörü ile araştırılmıştır. Parçacık boyut ölçüm sonuçlarına göre SMS, Boraks ve VB'nin mikro boyutta taneciklerden oluştuğu görülmüştür. Ayrıca, VB'nin yapısal içeriğini belirlemek için gerçekleştirilen XRF spektroskopisi ölçümü ile kayaç örneğinin %47.7 SiO₂ ve %5 ten daha az alkali oksit bileşenler (Na₂O ve K₂O) içerdiği ve dolayısıyla TAS sınıflandırmasına göre bazalt sınıfında yer aldığı belirlenmiştir. Hidrotermal yöntemle sentezlenen WO₃ parçacıkların yapısal analizi ise SEM, XRD, TEM ve EDX spektroskopisi ölçümleri ile gerçekleştirilmiştir. SEM görüntülerine göre WO₃ parçacıklarının üstüste binmiş yapıda olduğu ve tel morfolojisine benzer bir yapı sergilediği görülmüştür. Bunun yanı sıra, XRD analizi ile WO₃ nanoparçacıkların hekzagonal yapıda kristalize olduğu belirlenmiş ve ortalama parçacık boyutu 33.47 nm olarak hesaplanmıştır. TEM ölçüm

sonuçlarına göre ise WO₃ parçacıklarının XRD analizi ile belirlenen 33.47nm'lik ortalama parçacık boyutu değeriyle uyumlu olarak, 15.36 nm ile 44.71 nm arasında değişen boyutlarda parçacıklar içerdiği görülmüştür. Bunların yanı sıra EDX analizi ile yapının, ağırlıkça %83.97 Tungsten, ağırlıkça %16.03 Oksijen içerdiği belirlenmiş ve böylece söz konusu yapının WO₃ olduğu yapılan bu karakterizasyonla da desteklenmiştir.

Mikro ve nano katkılı kompozitlerin yapısal karakterizasyonu için FTIR spektroskopisi ve SEM/SEM-EDX analizleri kullanılmıştır. FTIR sonuçlarına göre katkısız durumdaki iletken polimerlerin FTIR spektrumlarında, polimerlere ait karakteristik absorpsiyon bandları net olarak gözlenmiştir. Kompozitlerin FTIR spektrumlarında ise polimerlere katkılanan katkı maddelerine ait bandlar, hem polimere ait bandlarda kaymalara yol açmış hem de var olan bandları genişletmiştir. Bazı kompozitlerde ise katkı malzemeleri yeni bandların oluşmasına neden olmuştur. Bu bağlamda hazırlanan kompozitlerde katkı maddesi ve polimer matris arasındaki etkileşim FTIR analizler ile ortaya konmuştur. SEM analiz sonuçlarına göre ise PTh, PPy ve Pln'nin literatürle uyumlu farklı boyutlarda tanecikli yapı sergiledikleri görülmüştür. Kompozitlerin görüntülerinde 1-3 µm boyutlarında tanecikli yapıda SMS parçacıkları, 8-40 µm boyutlarında ve neredeyse dikdörtgenler prizması şeklindeki Boraks parçacıkları, 8-50 µm boyutlarında ve paralel kenar prizması şeklindeki VB parçacıkları ve WO₃ parçacıkları belirgin olarak gözlenmiştir. Ayrıca nanokatkılı kompozitlerin SEM-EDX ölçümlerinde yüksek katkılı kompozitlerde (%4WO₃ ve %5WO₃), WO₃ parçacıklarının topaklanma eğiliminde olduğu görülmüştür. Kompozit yapıların görüntülerine göre ise, katkı maddelerin polimer içine tamamen nüfuz etmediği, yapıda iki ayrı fazın mevcut olduğu fakat katkı ile birlikte bir kompozit yapının oluştuğu gözlenmiştir.

Üretilen kompozitlerin A.C. elektriksel geçirgenlik analizine geçildiğinde, elektriksel geçirgenliğin gerçek kısmının tüm kompozitler için frekans arttıkça azalmakta ve yüksek frekans bölgesinde en düşük değerinde doyuma ulaşmakta olduğu gözlenmiştir. Yüksek frekans değerlerindeki bu sabit ϵ' değeri, elektrik dipollerinin yüksek frekanslarda (yeterli durulma süresi mevcut olmadığı için) kendilerini yönlendirememesinden kaynaklanmaktadır. Kompleks elektriksel geçirgenliğin gerçek kısmının düşük ve yüksek frekanslardaki bu davranışı Koops teorisine uygun olarak açıklanmıştır. Kompleks elektriksel geçirgenliğin sanal kısmı ise düşük frekanslarda polarizasyon etkileri

nedeniyle daha yüksek değerde iken, ara yüzeydeki elektrik alanın elektron hareketini sınırlaması nedeniyle artan frekansla birlikte azalmaktadır.

Kompleks elektriksel geçirgenliğin gerçek kısmı malzemenin yük depolayabilme ölçüsünü ifade ettiğinden, yüksek ε' değeri gösteren malzemeler kapasitör uygulamaları için kullanım alanına sahip olmaktadır. Hazırlanan kompozit yapılar arasında en yüksek dielektrik sabitine sahip kompozitlerin ε' değerleri Çizelge 5.1'de listelenmiştir.

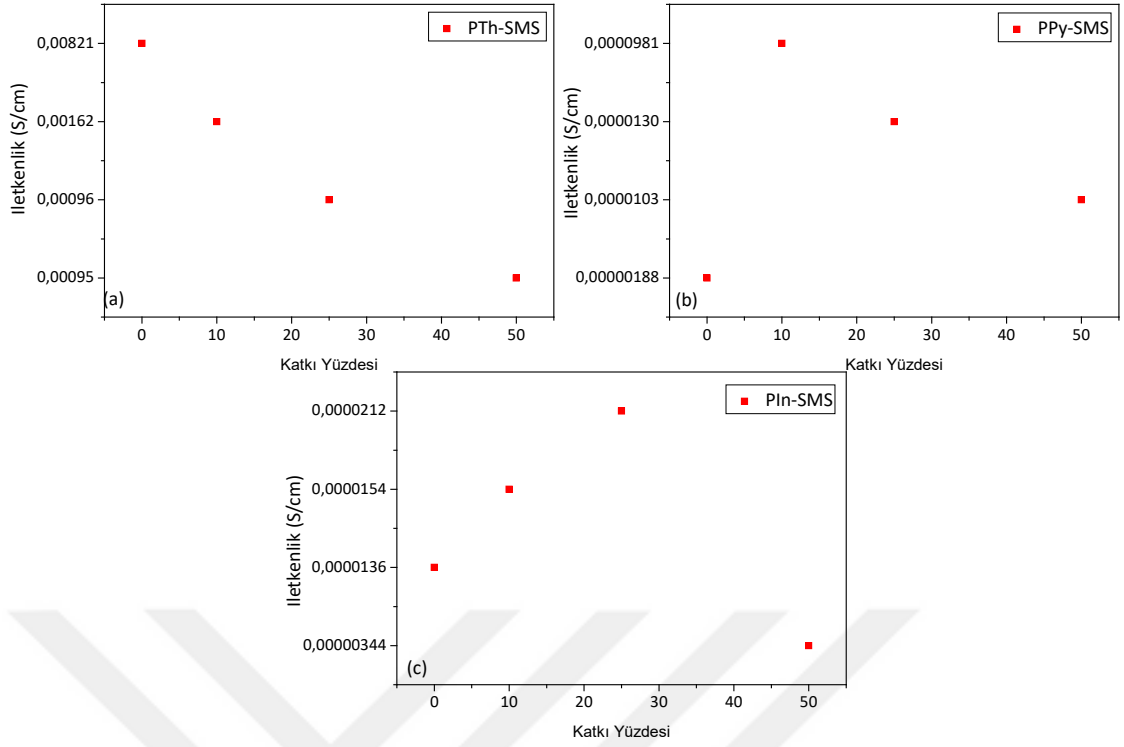
Çizelge 5. 1 Oda sıcaklığında 100Hz sabit frekans değerinde en yüksek ε' değerine sahip kompozitler ve ilgili ε' değerleri

Katkı	PTh	PPy	PIIn
SMS	PTh-%50 SMS 1.73 x10 ⁷	PPy-%10 SMS 2.5 x10 ⁵	PIIn-%10 SMS 2.77 x10 ⁴
Boraks	PTh- %50 Boraks 6.54 x10 ⁶	PPy-%50 Boraks 3.70 x10 ⁶	PIIn-%25 Boraks 4.5 x10 ⁴
VB	PTh-%50VB 2.25x10 ⁷	PPy-%50VB 8.57x10 ⁷	PIIn-%50VB 2.90x10 ⁵
WO₃	PTh-%3WO ₃ 6.50x10 ⁵	PPy-%2WO ₃ 1.36x10 ⁴	PIIn-%1WO ₃ 3.10x10 ⁴

Çizelge 5.1'e göre tüm kompozitlerin ε' değerleri kıyaslandığında, farklı katkıları içeren her polimer grubu içinde (PTh, PPy, PIIn) en yüksek dielektrik sabiti değerine VB katkısında ulaşıldığı görülmektedir. Ayrıca, her üç polimer grubu içinde (PTh, PPy, PIIn) VB katkılı tüm kompozitler arasında en yüksek dielektrik sabiti maksimum %50VB katkısında gözlenmektedir. Dolayısıyla, maksimum VB katkısının diğer katkı maddelerine kıyasla dielektrik özellikleri geliştirmek açısından daha önemli bir etki yarattığı söylenebilir. Bunun yanı sıra, PTh kompozitleri arasında %50 SMS katkılı PTh'nin dielektrik sabiti, en yüksek ε' değerine sahip PTh-%50VB kompozitinin ε' değerine yakın bir değerdedir. VB katkılı kompozitler ve PTh-%50SMS kompoziti dışında, Çizelge 5.1'de belirtilen diğer kompozitler için ε' değerleri, yüksek dielektrik sabitine sahip kompozitlere kıyasla 10-1000 kat düşük düzeyde kalmaktadır. Bunların yanı sıra genel olarak her katkı grubu için en yüksek dielektrik sabiti değeri PTh kompozitlerinde gözlenmiştir. Bu açıdan PTh'nin diğer iletken polimerler arasında en yüksek dielektrik sabitine sahip polimer olduğu söylenebilir. Ayrıca, PTh kompozitleri arasında yüksek dielektrik sabitine sahip PTh-%50 VB ve PTh-%50 SMS kompozitleri Bölüm 4.1.1'de

belirtildiği gibi aynı zamanda en düşük dielektrik kaybına da sahiptirler. Yüksek dielektrik sabitine ve düşük kayıp faktörüne sahip kompozitler süperkapasitör uygulamaları için en çok tercih edilen materyallerdir. PPy ve PIn kompozitleri için ise yüksek dielektrik sabitli PPy-%50 VB ve PIn-%50VB kompozitleri aynı zamanda yüksek dielektrik kaybına sahiptirler (Bölüm 4.1.1). Panwar ve ark.'nın önerdiği gibi yüksek dielektrik sabiti ve yüksek dielektrik kaybına sahip kompozitler dekuplaj kapasitörleri için uygun malzemelerdir [144]. Literatürde PTh, PPy, PIn esaslı kompozitlerin süperkapasitif etkilerini belirlemek ve kapasitif özelliklerini geliştirmek üzerine çok sayıda çalışma yapılmıştır [158], [159], [160], [161], [162], [163], [164], [165], [166], [167]. Polimerler hafif olmaları, kimyasal açıdan kararlı olmaları, ucuz olmaları, kolay üretilmeleri ve esnek olmaları gibi birçok avantaja sahip olduğundan, iletken polimer esaslı kompozitler hazırlamak ve dielektrik özelliklerini geliştirmek, önem arz etmektedir. Dolayısıyla, tez çalışması kapsamında üretilen yüksek elektriksel geçirgenlik özelliklerine sahip kompozit yapıların kapasitör uygulamalarında kullanım alanı bulabilecek olması, önemli bir sonuçtur.

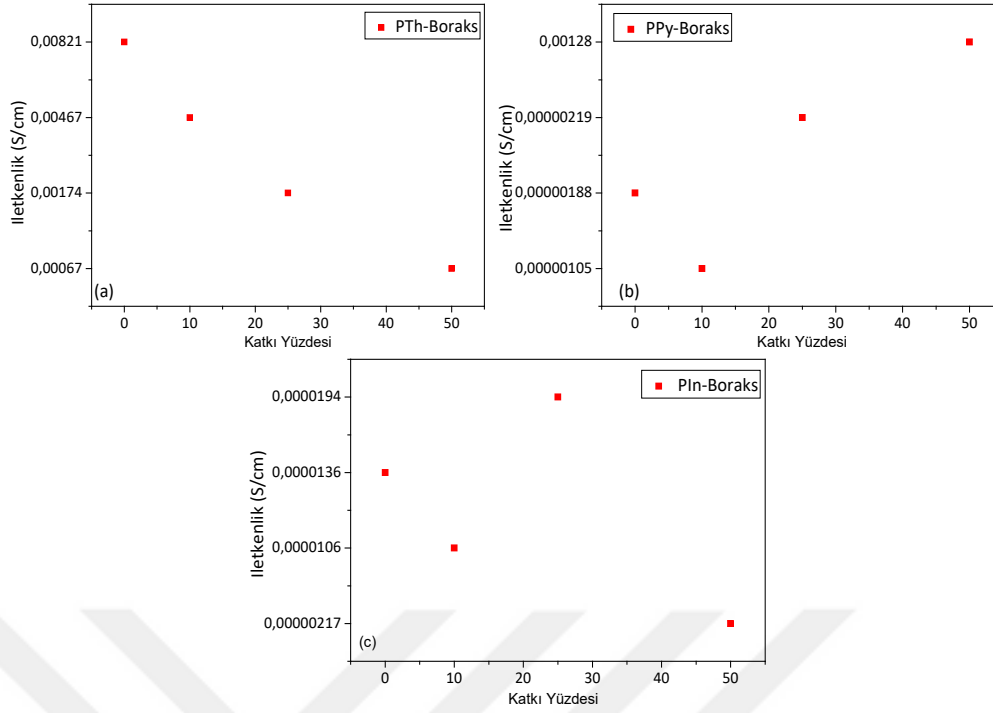
Üretilen kompozitlerin Bölüm 4.3'te tartışılan oda sıcaklığındaki, $\omega = 0$ frekans değerindeki DC iletkenlik özellikleri, katkı miktarına bağlı olarak çizilen iletkenlik grafikleri ile analiz edilmiştir. Şekil 5.1'de SMS takviyeli kompozitlerin iletkenliklerinin katkı ile değişimi verilmektedir.



Şekil 5. 1 SMS kompozitlerinin DC iletkenlik değerlerinin katkı yüzdesi ile değişimi

Şekil 5.1’de verilen grafikler incelendiğinde, PTh-SMS kompozitlerinin iletkenlik değerlerinin (Şekil 5.1a) katkıyla birlikte azaldığı ve tüm kompozitler için saf PTh’nin iletkenlik düzeyinin altında kaldığı görülmüştür. Bu durum yük taşıyıcı konsantrasyonunun artmasıyla ara yüzeyde biriken yük miktarının artması ve yük taşıyıcılarının hareketinin kısıtlanmasıyla ilişkilendirilmiştir. SMS katkıli kompozitlerin iletkenlik değerlerindeki en önemli artış PPy kompozitlerinde (Şekil 5.1b) görülmektedir. PPy-%10SMS kompozitinin iletkenliği saf PPy’ye göre 52 katlık önemli bir artış kaydetmiştir. Bunun yanı sıra, %25 ve %50 SMS katkıli PPy kompozitlerinin iletkenlikleri de PPy-%10SMS kompozitine göre düşük değerde olmasına rağmen, saf PPy’ye göre sırasıyla 6.9 ve 5.4 kat daha yüksek değerdedir. PIn kompozitlerinin iletkenlikleri (Şekil 5.1c) ise, PPy kompozitlerine göre daha düşük düzeyde kalmasına rağmen, %10 ve %25 SMS katkısında saf PIn’ye göre sırasıyla 1.13 kat ve 1.55 kat artış göstermektedir. %50 SMS katkısında ise iletkenlikte bir düşüş gözlenmiştir.

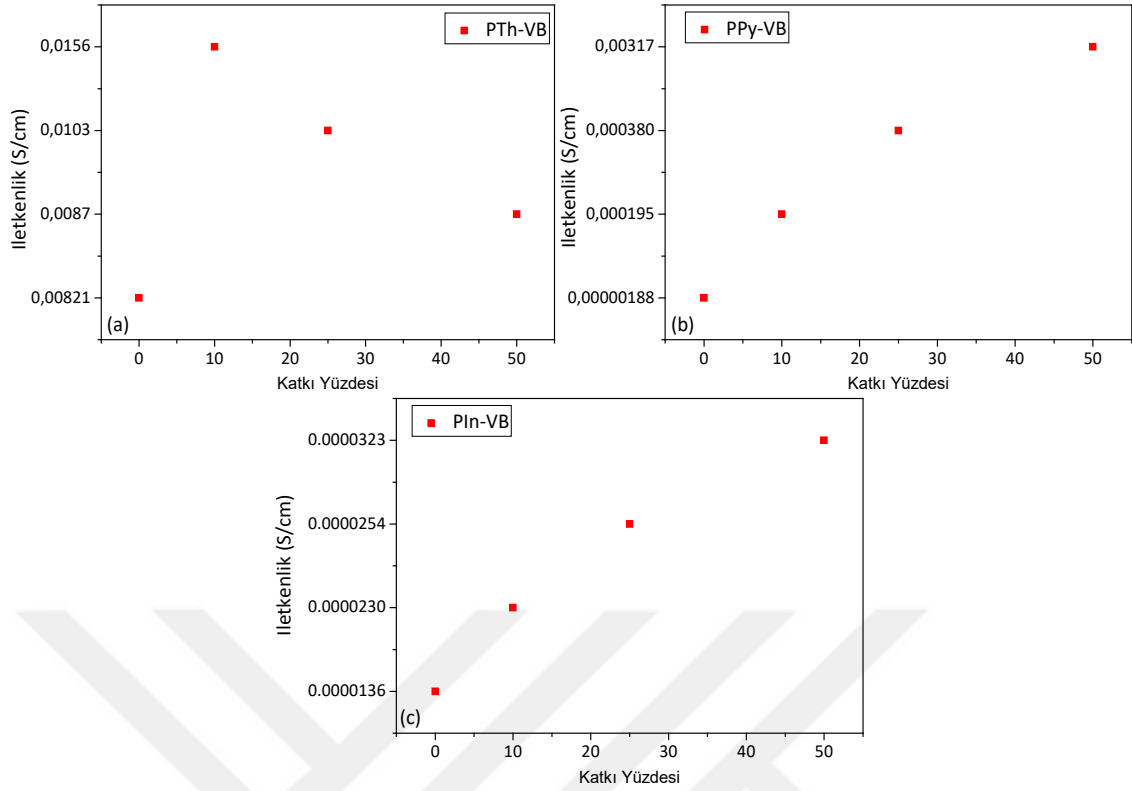
Boraks katkıli kompozitlerin iletkenlik düzeylerinin katkı ile değişimini belirten grafikler ise Şekil 5.2’de verilmektedir.



Şekil 5. 2 Boraks kompozitlerinin DC iletkenlik değerlerinin katkı yüzdesi ile değişimi

Şekil 5.2’de verilen grafikler incelendiğinde PTh-Boraks kompozitlerin iletkenlik düzeylerinin SMS kompozitlerinde olduğu gibi saf PTh’nin iletkenliğinin altında kaldığı görülmektedir (Şekil 5.2a). Ayrıca boraks katkısıyla birlikte PTh esaslı kompozitlerinin iletkenlik değerlerinde kademeli bir azalma belirlenmiştir. Şekil 5.2c’de verilen PIn temelli kompozitlerinin iletkenlik düzeylerine göre, %25 Boraks katkılı kompozitin iletkenliğinin saf PIn’den 1.42 kat daha yüksek olduğu ve diğer katkı oranlarında ise saf PIn’den daha düşük iletkenlik değerleri gösterdiği görülmüştür. Bunların yanı sıra, Şekil 5.2b’de görüldüğü gibi, PPy-Boraks kompozitleri arasında %50 Boraks katkılı kompozitin iletkenlik değeri saf PPy’ye göre 680 katlık önemli bir artış göstermiştir. %25Boraks katkılı PPy kompoziti için iletkenlik değeri ise saf PPy’ye göre 1.16 kat artış gözlenmekte iken, %10 Boraks katkısında saf PPy’ye göre daha düşük iletkenlik değeri gözlenmektedir. Bu bağlamda, son derece ucuz maliyetli Boraks katkısının ilgili polimerlerin iletkenliklerini değiştirmek üzerine önemli bir etkisi olduğunu ve iletkenlik açısından en önemli etkiyi saf PPy’ye göre 680 katlık bir artış ile PPy-%50Boraks kompozitinde oluşturduğu sonuçlarına varılmıştır.

VB katkılı PTh, PPy ve PIn polimerlerinin iletkenlik değerlerinin katkı ile değişim grafikleri ise Şekil 5.3’te verildiği gibidir.

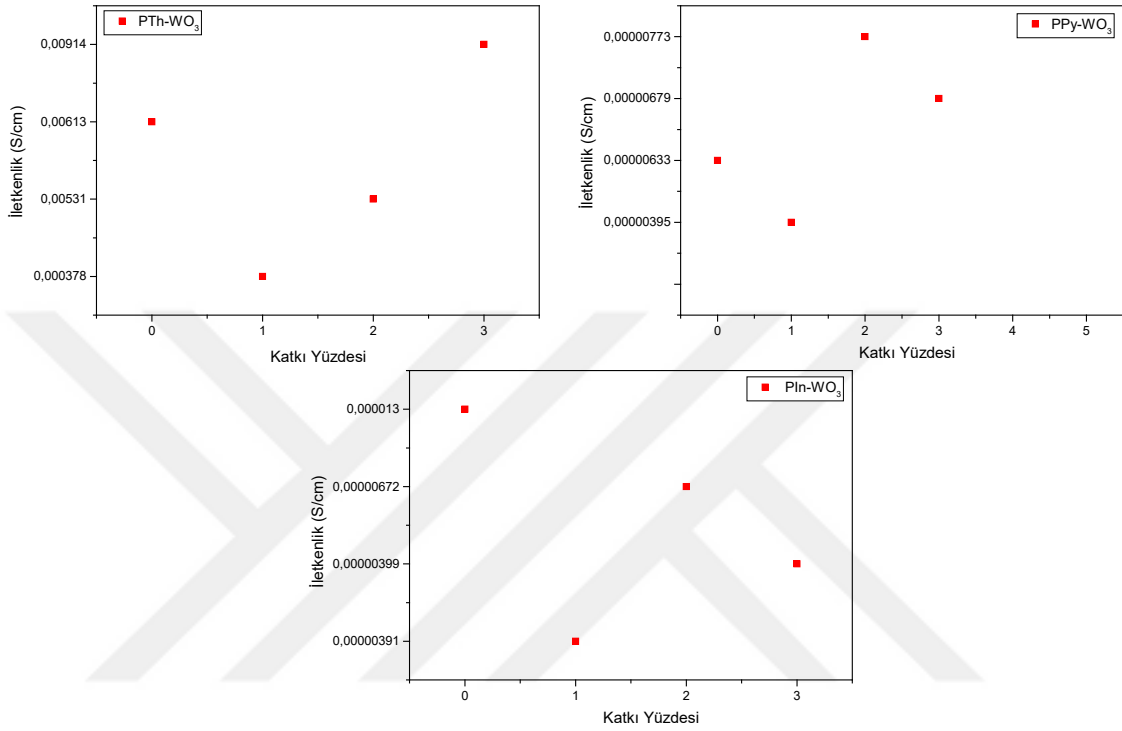


Şekil 5. 3 VB kompozitlerinin DC iletkenlik değerlerinin katkı yüzdesi ile değişimi

Şekil 5.3'te de belirtilen DC iletkenlik sonuçlarından görüldüğü gibi, SMS ve Boraks katkılarına kıyasla iletkenlikte en belirgin artış VB kompozitlerinde gözlenmiştir. Grafikler incelendiğinde, tüm kompozitlerin iletkenliğinin saf polimerlerin iletkenliğinden daha yüksek olduğu görülmektedir. İletkenlikteki en büyük artış PPy-%50 VB kompozitinde kaydedilmiştir. İlgili kompozitin iletkenliği saf PPy'ye göre 1686 kat daha yüksek değerdedir. %10 ve %25VB katkılı PPy-VB kompozitlerinin iletkenliğinde de sırasıyla 103 ve 202 katlık yine önemli bir artışlar elde edilmiştir. Bunların yanı sıra, PIn kompozitlerinin iletkenlikleri de VB katkısıyla kademeli bir artış göstermiştir ve en yüksek iletkenliğe sahip PIn-%50VB katkılı kompozitin iletkenliği saf PIn'ye kıyasla 2.3 kat artmıştır. PTh kompozitlerinin iletkenlikleri %10VB katkısıyla artıp daha sonra artan VB katkısıyla azalsa da tüm PTh-VB kompozitleri için iletkenlik saf PTh'nin iletkenliğinden daha yüksek olmuştur. Yukarıda da belirtildiği gibi, PTh-VB kompozitleri içinde en yüksek iletkenlik PTh-%10VB katkısında yakalanmıştır ve bu kompozitin iletkenliği saf PTh'nin iletkenliğinden 1.9 kat daha büyük değerdedir. Tüm bu sonuçlar dikkate alındığında, tamamen doğal ve hiçbir maliyeti olmadan elde edilen VB katkısının polimerlerin iletkenliğinde diğer katkılara göre en ciddi artışı sağladığı söylenebilir. Özellikle PPy-

%50VB katkılı kompozitin iletkenliği saf PPy'ye göre 1686 katlık bir artış göstererek PPy esaslı kompozitler arasında en yüksek DC iletkenlik değeri elde edilmiştir.

Son olarak, nano boyutlu WO_3 katkılı kompozitlerin iletkenlik düzeylerinin katkı ile değışim grafikleri Şekil 5.4'te verilmiştir.



Şekil 5. 4 WO_3 kompozitlerinin DC iletkenlik değeri katkısı ile değışimi

WO_3 katkılı polimer kompozitlerin Şekil 5.4'te belirtilen iletkenlik düzeyleri kıyaslandığında, iletkenlikteki en büyük değışimin PTh-%3 WO_3 kompozitinde olduğu görülmüştür. Bu kompozitin iletkenliği saf PTh'den 1.5 kat daha yüksek değerdendir. Diğer PTh kompozitlerin iletkenliklerinde ise, WO_3 katkı oranının artmasıyla birlikte iletkenlikte kademeli bir artış görülmektedir. Bu durum WO_3 artmasıyla birlikte yapıdaki yük taşıyıcılarının sayısındaki artış ile açıklanabilir. Şekil 5.4b'de verilen PPy- WO_3 kompozitlerinin iletkenlik değeri incelendiğinde, %1 WO_3 katkılı kompozitin iletkenliğinin saf PPy'den 0.62 kat düşük olduğu, %2 WO_3 katkılı kompozitin iletkenliğinin saf PPy'den 1.22 kat yüksek olduğu görülmektedir. %3 WO_3 katkı oranı ile birlikte ise iletkenlikte bir düşüş gözlenmektedir. Sonuç olarak, PPy- WO_3 kompozitleri arasındaki en yüksek iletkenlik PPy-%2 WO_3 kompozitinde görülmektedir. Bu durum PPy- WO_3 kompozitleri arasında Bölüm 4.2.2'de tartışılan $M''-f$ grafiklerinde en yüksek

relaksasyon frekansına sahip kompozitin PPy-%2WO₃ kompoziti olması ile de desteklenmektedir. Şekil 5.4b'deki PIn-WO₃ kompozitlerinin iletkenlik değerleri incelendiğinde ise, tüm kompozitlerin iletkenlik değerlerinin saf PIn'den düşük olduğu görülmektedir. En yüksek iletkenlik PIn-%2WO₃ kompozitindedir ve bu kompozitin iletkenliği saf PIn'den 0.49 kat daha düşük değerdedir. Tüm bu sonuçlara göre, WO₃ katkısı ile birlikte iletkenlik değerlerindeki en büyük değişim PTh-%3WO₃ kompozitinde gözlenmiştir. Bunun yanı sıra PPy-%2WO₃ ve PPy-%3WO₃ kompozitlerinin iletkenlikleri de saf polimerden yüksek değerler almıştır.

Mikro ve Nano katkılı tüm kompozitlerin belirlenen bu iletkenlik düzeylerine göre, katkı maddelerindeki yük taşıyıcılarının hareketini etkileyerek iletkenlikler üzerinde bir değişim oluşturduğu görülmüştür. Kompozit oluşumu ile bazı katkı oranlarında saf haldeki polimere göre iletkenlik düzeyinde düşüş gözlenirse de, diğer kompozitlerin iletkenliklerinde 1.1-1686 kat arasında önemli bir artış kaydedilmiştir.

Örneklerin Bölüm 4.2'de incelenen elektriksel modülüs analizlerine göre, PTh ve PTh-SMS, PTh-VB ve PTh-Boraks kompozitleri dışındaki tüm örneklerin saf iletkenlik prosesine uyum sağladıkları görülmüştür. Ayrıca $M''-f$ grafiğinde gözlenen relaksasyon frekans değerleri örneklerin iletkenlik düzeyleri ile kıyaslama yapılmasına olanak vermiştir. Yüksek frekanslarda gözlenen relaksasyon frekansı malzemenin iyi iletken olduğuna işaret ederken, düşük frekanslarda gözlenen relaksasyon frekansı iletkenlik düzeyinin düşük olduğuna işaret etmektedir. Dolayısıyla, modülüs analiziyle relaksasyon frekans değerlerine göre belirlenen iletkenlik düzeylerinin, Bölüm 4.3'te verilen iletkenlik düzeyleriyle uyumlu olduğu belirlenmiştir.

Bölüm 4.4'te, üretilen kompozitler arasından PPy-Boraks, PPy-SMS, PPy-VB, PTh-VB kompozitlerinin, $\epsilon'-f$ eğrileri (4.3)'te verilen Cole-Cole eşitliği açısından Origin Lab 8.5 programıyla uyumlandırılıp dielektrik relaksasyon analizleri yapılmış, relaksasyon zamanı (τ_0), absorpsiyon katsayısı (α) ve dielektrik güç ($\Delta\epsilon$) değerleri hesaplanmıştır. Bu analizler yardımıyla, ilgili numunelerin relaksasyon mekanizması ve dielektrik özellikleri araştırılmıştır. Ayrıca saf durumdaki PTh, PIn, PPy ve bazı PTh-WO₃, PIn-WO₃, PPy-WO₃ kompozitleri ve PIn-%25SMS, PIn-%25Boraks ve PIn-%25VB kompozitlerinin absorpsiyon katsayısı değerleri incelenerek; WO₃ katkısının relaksasyon mekanizmasına etkisi

irdelenmiştir. Bunların yanı sıra, örneklerin Bölüm 4.4'te incelenen relaksasyon analizini ve Bölüm 4.2'de belirlenen iletkenlik değerlerini desteklemek, tane sınırı-tane elektrot etkilerini birbirinden ayırt etmek ve tane direnci (R_g), tane sığası (C_g), tane relaksasyon frekansı (f_g), tane sınır direnci (R_{gb}) gibi eşdeğer devre parametrelerini incelemek amacıyla PPy-Boraks, PPy-VB ve PTh-VB kompozitlerinin Nyquist eğrileri uyumlandırılarak incelenmiştir.

Bölüm 4.4'te incelenen kompozitlerin (PPy-Boraks, PPy-VB, PTh-VB ve PPy-SMS) Çizelge 4.5, Çizelge 4.6 ve Çizelge 4.7'de verilen α değerlerine göre, relaksasyon mekanizması incelenen PPy-%25SMS dışındaki tüm kompozitlerin absorpsiyon katsayısı değerlerinin sıfırdan büyük olduğu görülmüştür. Bu açıdan, ilgili kompozitlerin relaksasyon mekanizmasının Debye olmayan relaksasyon mekanizması olduğu belirlenmiştir. Bu durumu EK A-1 ve EK A-2 de, PPy-Boraks, PPy-VB ve PTh-VB kompozitleri için çizilen Nyquist eğri analizleri desteklemektedir. Zira ilgili kompozitler için Nyquist eğrileri yüksek frekans bölgesinde bir yarıçember olma eğiliminde iken düşük frekans bölgesinde farklı eğimlerle bir düz çizgi olma eğilimindedir. Ayrıca, ilgili yarım çemberlerin merkezi Z' ekseninin altındadır. Bu durum relaksasyon mekanizmasının Debye olmayan tip olmasını destekleyen bir diğer bulgudur. PPy-%25SMS kompoziti ise sıfıra yakın absorpsiyon mekanizması nedeniyle Debye tipi relaksasyon mekanizmasına uyum sağlamaktadır. Bunun yanında, PPy-Boraks kompozitlerin relaksasyon zamanı değerleri kıyaslandığında (Çizelge 4.5), en düşük relaksasyon zamanına sahip kompozitin PPy-%50Boraks kompoziti olduğu görülmüştür. PPy-Boraks kompozitlerinin Bölüm 4.2.1.2'de incelenen $M''-f$ grafikleri incelenir ise, en yüksek M'' değerinin gözlendiği zirve frekansına sahip kompozitin de PPy-%50Boraks kompoziti olduğu görülmektedir. Ayrıca, Bölüm 4.3.1.2'de tartışılan PPy-Boraks kompozitinin iletkenlik değerleri incelendiğinde ise en yüksek iletkenliğe sahip kompozitin yine PPy-%50Boraks kompoziti olduğu görülmüştür. Dolayısıyla, PPy-%50 Boraks kompozitindeki en düşük relaksasyon zamanı değeri, bu kompozitteki yüksek iletkenliği de desteklemiştir. Ayrıca EK A-1'deki Nyquist analizleri incelenirse (Çizelge A.1) en düşük tane sınır direncine (R_{gb}) sahip kompozitin PPy-%50 Boraks kompoziti olduğu görülmektedir. Bu nedenle, bu durumda en iyi iletken kompozit PPy-%50 Boraks olarak düşünülmektedir. Ayrıca, diğer PPy-Boraks

kompozitlerinin Çizelge A-1'deki tane sınır direnci değerine göre en yüksek R_{gb} direncinin PPy-%10Boraks kompozitinde olduğu ve katkı ile birlikte direnç değerinin azaldığı görülmüştür. Bölüm 4.3.1'de verilen iletkenlik değerleri incelendiğinde ise iletkenliğin katkı konsantrasyonunun artmasıyla arttığı görülmektedir. Bunun yanı sıra, PPy-Boraks kompozitleri için dielektrik güç değerlerinin (Çizelge 4.5) katkı ile birlikte arttığı ve en yüksek dielektrik güce sahip kompozitin PPy-%50Boraks kompoziti olduğu görülmektedir. Bu sonuç, ilgili kompozit yapı içerisinde çok sayıda elektriksel dipolün varlığına işaret etmektedir ve PPy-Boraks kompozitleri arasında Bölüm 4.1.1.2'de tartışıldığı gibi, en yüksek dielektrik sabitinin bu kompozitte gözlenmesi bu yorumu desteklemektedir. PPy-VB kompozitinin dielektrik relaksasyon mekanizmasına göre ise, Çizelge 4.6'da verildiği gibi relaksasyon zamanının VB katkı miktarıyla birlikte kademeli olarak düştüğü görülmüştür. Dolayısıyla, en yüksek VB katkısına sahip PPy-%50 VB kompoziti en düşük relaksasyon zamanına sahiptir ve bu kompozitin en iyi iletkenliğe sahip kompozit olacağı düşünülebilir. Bölüm 4.3.1.3'te incelenen iletkenlik analizi göz önüne alındığında da, iletkenliğin relaksasyon zamanı ile uyumlu biçimde VB katkısıyla birlikte arttığı ve en yüksek iletkenliğin PPy-%50VB kompozitinde olduğu görülmektedir. Bunlara ek olarak, EK A-2'de tartışılan empedans analizine göre, Nyquist uyumlandırmalarından elde edilen ve Çizelge A-2'de verilen tane sınır dirençleri kıyaslandığında PPy-VB kompozitlerinin R_{gb} değerlerinin katkı konsantrasyonu arttıkça düştüğü ve dolayısıyla en düşük değerin PPy-%50VB katkısında olduğu görülmüştür. Bu bakımdan, en iyi iletken PPy-%50VB kompoziti olmalıdır ki; bu relaksasyon zamanı ve iletkenlik analizi sonuçlarınca önerilen yüksek iletkenlik değerini desteklemektedir. Bunların dışında, PPy-VB kompozitleri için dielektrik güç değerinin de iletkenlik değeri gibi katkı ile birlikte arttığı ve en yüksek değeri PPy-%50VB katkısında aldığı görülmüştür. Dolayısıyla bu sonuca göre, PPy-VB kompozitlerinin dielektrik sabiti değerlerinin de katkı ile birlikte artması ve en yüksek değere %50VB katkısında ulaşması gerekmektedir ki, Bölüm 4.1.1.3'te elektriksel geçirgenlik analizi sonuçlarında belirlendiği gibi ilgili kompozitlerin dielektrik sabitleri katkı ile birlikte artmaktadır. Dolayısıyla burada ulaşılan dielektrik güç değeri, PPy-VB kompozitlerinin dielektrik sabiti değerlerini desteklemektedir. PPy-SMS kompozitlerinin dielektrik relaksasyon mekanizması incelendiğinde ise (Çizelge 4.7), en yüksek dielektrik güç değerine ve en düşük

relaksasyon zamanına sahip kompozitin, PPy-%10 SMS olduğu gör÷lmektedir. Bu kompozit Bölüm 4.2.1.1'de tartışıldığı gibi, $M''-f$ grafiğinde en yüksek relaksasyon zirve frekansına sahiptir. Yüksek relaksasyon frekansı değeri malzemenin düşük relaksasyon zamanına sahip olduğunu anlamına gelir. Dolayısıyla bu durum, PPy-%10SMS kompozitinin Çizelge 4.7'de verilen düşük relaksasyon zamanını desteklemektedir. Bu açıdan bu kompozitin en iyi iletken kompozit olduğu de düşün÷lmektedir. Tüm bu yorumlarla uyumlu şekilde, Bölüm 4.3.1.1'de belirlenen iletkenlik düzeyleri incelendiğinde ise yine en yüksek iletkenliğinin PPy-%10 SMS kompozitinde olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, PPy-SMS kompozitlerinin Çizelge 4.7'deki dielektrik güç değeri kıyaslandığında ise, en yüksek dielektrik güç değeri PPy-10SMS kompozitinde, en düşük dielektrik güç değeri ise PPy-%50SMS kompozitinde olduğu gör÷lmüştür. Bu durumda %10SMS katkılı PPy kompozitinin yapısında çok sayıda elektrik dipol barındırdığı söylenebilir. Bu sonuç Bölüm 4.1.1.1'de tartışılan elektriksel geçirgenliğin gerçek bileşenine ait yorumlarla da uyum içindedir. Çizelge 4.6'da verilen PTh-VB kompozitinin dielektrik relaksasyon parametrelerine bakılırsa, katkı miktarıyla birlikte relaksasyon zamanının kademeli olarak önemli ölçüde azaldığı gör÷lmektedir. Bu açıdan, VB katkısının örneklerin iletkenlik değeri arttırdığı sonucu çıkarılabilir. Dolayısıyla da, iletkenlik değeri VB katkısı ile birlikte artması ve en yüksek iletkenliğin de PTh-%50VB kompozitinde olması beklenmektedir. Fakat Bölüm 4.3.1.3'te tartışılan iletkenlik değeri incelendiğinde tüm PTh-VB örneklerin iletkenliğinin beklendiği gibi saf PTh'den yüksek olmakla beraber, en yüksek iletkenliğin PTh-%10VB kompozitinde olduğu ve VB katkısıyla birlikte iletkenlik düzeyinin düştüğü gör÷lmektedir. İletkenlik analizi ile dielektrik relaksasyon analizi arasındaki bu farkın nedeni, ilgili uyumlandırma doğruluk oranının $R^2=0,6057$ olmasından kaynaklanabilir. Bu nedenle, PTh-VB kompozitlerin ayrıca AC empedans analizi yapılmış ve sonuçlar EK A-2'de incelenmiştir. PTh-VB kompozitlerinin, Çizelge A-2'de verilen tane direnç değeri incelendiğinde en düşük tane direncinin PTh-%10VB kompozitinde olduğu ve katkı konsantrasyonu arttıkça tane direnci değeri yükseldiği gör÷lmektedir. Dolayısıyla bu durum, Bölüm 4.3.1.3'te verilen iletkenlik değeri ile uyumlu olarak en yüksek iletkenliğe sahip kompozitin PTh-%10VB kompoziti, en düşük iletkenliğe sahip kompozitin ise PTh-%50VB kompoziti olmasını gerektirmektedir. Bölüm 4.4'te verildiği gibi, Pln ve Pln-%25VB, Pln-%25Boraks,

PIn-%25SMS kompozitlerinin dielektrik relaksasyon mekanizmasının belirlenmesi ve katkılama ile birlikte relaksasyon mekanizmasında meydana gelen değişimi incelemek adına, ilgili kompozitlerin $\varepsilon' - f$ eğrileri (4.3)'te verilen Cole-Cole eşitliğine göre Origin Lab 8.5 programıyla uyumlandırılarak absorbsiyon katsayısı (α) değerleri belirlenmiştir. İlgili PIn-mikrokatkı kompozitlerinin α parametreleri incelendiğinde ise (Şekil 4.50), tüm kompozitlerin diğer kompozitlerde olduğu gibi Debye olmayan relaksasyon mekanizmasına uyum sağladıkları görülmüştür. Ayrıca SMS, VB ve Boraks katkısı ile birlikte α parametresinin daha yüksek değerlere gittiği görülmektedir. α değerindeki en büyük değişimi SMS katkısı oluştururken, en düşük değişimi VB katkısı oluşturmuştur. Ancak her üç polimerde de α katsayısı değerinde bir artış söz konusudur.

Bu Doktora tez çalışmasını takiben yapılabilecek devam niteliğindeki araştırma önerileri aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Çalışmada iletken polimer matris olarak kullanılan PTh, PPy ve PIn ile benzer özellik gösteren ve iletken bir polimer olan PAni (Polianilin) kullanılarak, çalışmada kullanılan katkı maddeleri ile kompozit yapılar oluşturularak elektriksel özellikleri incelenmesi,
- Çalışmada seçilen katkı oranları arttırılarak ya da azaltılarak farklı iletken polimer kompozitlerin üretilmesi ve elektriksel ve yapısal özelliklerinin incelenmesi,
- Çalışmada seçilen nano parçacığın sentezinde kullanılan hidrotermal yöntemle ait başlangıç koşullarının (çözelti pH değeri, sıcaklık ve işlem süresi) değiştirilmesi ile elde edilecek farklı boyutlardaki nano parçacık takviyesinin PPy, PTh ve PIn'nin elektrik özelliklerine etkisinin araştırılması,
- İletken polimerlerin sahip olduğu yüksek redoks aktivitesi dikkate alındığında, üretilen kompozit yapıların redoks aktivitesi incelenerek, ilgili kompozitlerin lityum esaslı pillerde anot ve katot malzemesi, boya duyarlı güneş pillerinde katot malzemesi olarak kullanım alanlarının araştırılması,
- İletken polimerlerin ve WO_3 'ün üstün elektrokromik özellikleri göz önünde bulundurularak, hazırlanan iletken polimer- WO_3 nanokompozitlerinin elektrokromik özellikleri incelenmesi sağlanabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Katon, J.E. ve Wildi, B.S., (1964). "Semiconducting Organic Polymers Derived from Nitriles. Thermoelectric Power and Thermal Conductivity Measurements", The Journal of Chemical Physics, 40: 2977-2982.
- [2] Pohl, H.A., (1961). "The Organic Semiconductor Challenge", Chem Eng., 68: 105-108.
- [3] Pohl, H.A., Bornmann, J. A., Itoh, W., (1962). Organic semiconductors, J. J. Brophy and J. W. Buttrey, 142, New York.
- [4] Pohl, H.A. ve Engelhardt, E.H., (1962). "Synthesis and characterization of some highly conjugated semiconducting polymers", The Journal of Physical Chemistry, 66: 2085-2095.
- [5] Chiang, C.K., Druy, M.A., Gau, S.C., Heeger, A.J., Louis, E.J., MacDiarmid, A.G., Park, Y.W. ve Shirakawa, H., (1978). "Synthesis of highly conducting films of derivatives of polyacetylene, (CH)_x", Journal of the American Chemical Society, 100: 1013-1015.
- [6] The Nobel Prize, <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2000/summary/>, 15 Nisan 2019.
- [7] Devi, D.S.P., (2012). Synthesis, Characterization and Properties of Conductive Elastomeric Composites based on Polypyrrole and Short Nylon-6 Fiber, Doktora Tezi, Cochin University of Science and Technology, Kerala.
- [8] Bai, H. ve Shi, G., (2007). "Gas Sensors Based on Conducting Polymers", Sensors, 7: 267-307.
- [9] Shen, Y., Chen, F.E., Wu, P. ve Shi, G., (2003). "A two-dimensional Raman spectroscopic study on the structural changes of a polythiophene film during the cooling process", The Journal of Chemical Physics, 119: 11415-11419.
- [10] Bobade Rajeshwar, S., (2011). "Polythiophene composites: a review of selected applications", Journal of Polymer Engineering., 31: 209-215.
- [11] Kong, F., Wang, Y., Zhang, J., Xia, H., Zhu, B., Wang, Y., Wang, S. ve Wu, S., (2008). "The preparation and gas sensitivity study of polythiophene/SnO₂ composites", Materials Science and Engineering B, 150: 6-11.

- [12] Su, W.P., Schrieffer, J.R. ve Heeger, A.J., (1979). "Solitons in Polyacetylene", *Physical Review Letters*, 42: 1698-1701.
- [13] Cai, Z. ve Yang, G., (2010). "Synthesis of polyindole and its evaluation for Li-ion battery applications", *Synthetic Metals*, 160: 1902-1905.
- [14] Liu, Q., Luo, Y., Chen, W., Yan, Y., Xue, L. ve Zhang, W., (2018). "CoP₃@PPy microcubes as anode for lithium-ion batteries with improved cycling and rate performance", *Chemical Engineering Journal*, 347: 455-461.
- [15] Şahan, A., (2007). *Farmosetik Maddelerin Aktif Çamur Arıtma Prosesinde Abiyotik Gideriminin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.*
- [16] Zoleikani, L., Issazadeh, H. ve ZareNezhad, B., (2015). "Preparation of new conductive polymer nanocomposites for cadmium removal from industrial wastewaters", *Journal of Chemical Technology & Metallurgy*, 50: 71-80.
- [17] Chandraprabha, G., Sankarappa, T. ve Sujatha, T., (2018). "Dielectric Properties and AC Conductivity Studies of PTh-Co Nanocomposites", *Iranian Journal of Materials Science & Engineering*, 15: 33-40.
- [18] Kattimani, J., Sankarappa, T., Ashwajeet, J.S., Ramanna, R., Praveenkumar, K., Chandraprabha G., (2015). "DC Conduction in Polythiophene Nanocomposites doped with V₂O₅", *Research Journal of Material Sciences*, 3:1-6.
- [19] Ananda, S.R., Murugendrappa, M.V., (2016). "Structural and Electrical Characterization of Polypyrrole and Cobalt Aluminum Oxide Nanocomposites", *Engineering and Technology International Journal of Materials and Metallurgical Engineering*, 10: 1334-1339.
- [20] Murugavel, S., Malathi, M., (2016). "Structural, photoconductivity, and dielectric studies of polythiophene-tin oxide nanocomposites", *Materials Research Bulletin*, 81: 93-100.
- [21] Chandraprabha, G., Sankarappa, T., Praveenkumar, K., Ashwajeet, J.S, Ramanna, R., (2016). "Dielectric Studies in PTh-Ni Composites", *Journal of Advanced Chemical Sciences*, 2: 208-211.
- [22] Ballav, N. ve Biswas, M., (2003). "Preparation and evaluation of a nanocomposite of polythiophene with Al₂O₃", *Polymer International*, 52: 179-184.
- [23] Tabrizi, F., Parhizkar, M., Bidadi, H. ve Ghafouri, M., (2018). "Dielectric characteristics and nonlinear properties of ZnO-polypyrrole composites", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 28: 1377-1385.
- [24] Bashir, T., Shakoar, A., Ahmed, E., Niaz, N.A., Akhtar, M.S., Raza, M.R., Malik, M.A. ve Foot, P.J.S., (2018). "Polypyrrole-Fe₂O₃ Nanocomposites with High Dielectric Constant: In Situ Chemical Polymerisation", *Polymers and Polymer Composites*, 26: 233-241.
- [25] Khalil, A., Kanwal, F., Ramay, S.M., Mahmood, A., Atiq, S., Al-Zaghayer, Y.S., (2016). "High Dielectric Constant Study of TiO₂-Polypyrrole Composites with Low

Contents of Filler Prepared by In Situ PolymerizationAdvances in Condensed Matter Physics", Advances in Condensed Matter Physics, 5:1-6.

- [26] Jayakrishnan, P., Paradyumnan., P.P., Ramesan, M.T., (2016). "Thermal and Electrical Properties of Polyindole/Magnetite Nanocomposites", Journal of the American Institute of Chemists, 89: 27-32.
- [27] Bhagat, D. ve Dhokane, G.R., (2017). "Frequency Dependent Conductivity and Dielectric Behavior Studies of Cu Doped Polyindole in Presence of Poly(Vinyl Acetate)", Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 27: 46-52.
- [28] Maji, P., Choudhary, R.B. ve Majhi, M., (2017). "Effect of Y₂O₃ on polyindole for high frequency capacitor application", AIP Conference Proceedings, 1832: 070003.
- [29] Saçak, M., (2005). Polimer Teknolojisi, Gazi Kitapevi, Ankara.
- [30] Yalçinkaya, E., Polimer Teknolojisi, <https://docplayer.biz.tr/1910229-Polimer-teknolojisi-kimya-muhendisligi-bolumu-yrd-doc-dr-eylem-ycinkaya-i-bolum.html>, 16 Nisan 2019.
- [31] Hyatt, J.W., (1914). "Address of Acceptance of The Perkin Medal", Journal of Industrial & Engineering Chemistry, 6: 158-161.
- [32] Baekeland, L.H., (1909). "The Synthesis, Constitution, and Uses of Bakelite", Journal of Industrial & Engineering Chemistry, 1: 149-161.
- [33] Onat, A., Kompozit Malzemeler, http://content.lms.sabis.sakarya.edu.tr/Uploads/78375/31395/kompozit_malzemeler_ders_notu.pdf, 16 Nisan 2019.
- [34] Özdemir, D., Mecit, H.D., Seventekin, N., Öktem, T., Cam Lifleri, <http://arelyaf.com/cam-lifleri-glass-fibers/>, 16 Nisan 2019.
- [35] Saçak, M., (2002). Polimer Kimyası, Gazi Kitapevi, Ankara.
- [36] İş, Ö.D., (2009). Ana Zincirinde PiroL ve Karbazol İçeren İmin Polimerlerin Sentezi ve Bazı Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çanakkale.
- [37] Blasse, G. ve Grabmaier, B.C., (1994). Luminescent materials, Springer Science & Business Media, Berlin.
- [38] Jenkins, A.D., (1992). "Polymers: chemistry & physics of modern materials", Polymer International, 28: 95-96.
- [39] Schleyer, P.V.R., (2005). "Introduction: Delocalization Pi and Sigma", Chemical Reviews, 105: 3433-3435.
- [40] Ahn, T., Jang, M.S., Shim, H.K., Hwang, D.H. ve Zyung, T., (1999). "Blue Electroluminescent Polymers: Control of Conjugation Length by Kink Linkages and Substituents in the Poly(p-phenylenevinylene) Related Copolymers", Macromolecules, 32: 3279-3285.

- [41] Cho, H.N., Kim, D.Y., Kim, Y.C., Lee, J.Y. ve Kim, C.Y., (1997). "Blue and green light emission from new soluble alternating copolymers", *Advanced Materials*, 9: 326-328.
- [42] Rehahn, M., (2003). "Elektrisch leitfähige Kunststoffe: Der Weg zu einer neuen Materialklasse", *Chem. Unserer Zeit*, 1:18-30.
- [43] Mullekom, H.A.M., (2000). The chemistry of high and low band gap π -conjugated polymers, Doktora Tezi, Eindhoven Teknik Üniversitesi, Eindhoven.
- [44] Cimrova, V., Neher, D., Remmers, M. ve Kminek, I., (1998). "Blue Light-Emitting Devices Based on Novel Polymer Blends", *Advanced Materials*, 10: 676-680.
- [45] Kim, K.D., Park, J.S., Kim, H.K., Lee, T.B. ve No, K.T., (1998). "Blue Electroluminescence from Novel Silicon-Containing Poly(Cyanoterephthalylidene) Copolymers", *Macromolecules*, 31: 7267-7272.
- [46] Garten, F., Hilberer, A., Cacialli, F., Esselink, E., Dam, Y., Schlatmann, B., Friend, R.H., Klapwijk, T.M. ve Hadziioannou, G., (1997). "Efficient Blue LEDs from a Partially Conjugated Si-containing PPV Copolymer in a Double-layer Configuration", *Advanced Materials*, 9: 127-131.
- [47] Heeger, A.J., (2001). "Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials", *The Journal of Physical Chemistry B*, 105: 8475-8491.
- [48] Mishra, A.K., (2018). "Conducting Polymers: Concepts and Applications", *Journal of Atomic, Molecular, Condensate & Nano Physics*, 5:159-193.
- [49] Tanguy, J., Slama, M., Hoclet, M. ve Baudouin, J.L., (1989). "Impedance measurements on different conducting polymers", *Synthetic Metals*, 28: 145-150.
- [50] Bernasik, A., Haberko, J., Włodarczyk-Miskiewicz, J., Rączkowska, J., Luzny, W., Budkowski, A., Kowalski, K. ve Rysz, J., (2005). "Influence of humid atmosphere on phase separation in polyaniline–polystyrene thin films", *Synthetic Metals*, 155: 516-522.
- [51] İletken Polimerler, <http://blog.kmu.edu.tr/bbcarbas/wp-content/uploads/sites/70/2018/02/Bölüm.2-İletken-Polimerler.pdf>, 16 Nisan 2019.
- [52] Nalwa, H.S., (1997). *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers, Conductive Polymers: Transport, Photophysics and Applications*, Wiley, New York.
- [53] MacDiarmid, A.G. ve Heeger, A.J., (1980). "Organic metals and semiconductors: The chemistry of polyacetylene, (CH)_x, and its derivatives", *Synthetic Metals*, 1: 101-118.
- [54] Dai, L., (2007). "Conjugated and Fullerene-Containing Polymers for Electronic and Photonic Applications: Advanced Syntheses and Microlithographic Fabrications", *Polymer Reviews*, 39:273-387.

- [55] Doping of Conducting Polymers, http://kwansc.gabiweb.com/data/bbs/file_tJCqT8.pdf, 16 Nisan 2019.
- [56] Grimnes, S., Martinsen, O.G., (2000). Bioimpedance and Bioelectricity Basics, Academic Press, London.
- [57] Asami, K., (1995). Evaluation of colloids by dielectric spectroscopy, HP Application Note, 380-3.
- [58] Krause, S., (2001). Impedance Methods, Encyclopedia of electrochemistry, Wiley-VCH, 3, Weinheim.
- [59] Gabrielli, C., (1998). Identification of electrochemical processes by frequency response analysis, Solartron Analytical, Paris.
- [60] Lasia, A., (1999). Electrochemical impedance spectroscopy and its applications, in modern aspects electrochemistry, Kluwer Academic/Plenum, New York.
- [61] Conway, B.E., (1999). Electrochemical Supercapacitors, Springer US, New York.
- [62] Sluyters, J.H. ve Oomen, J.J.C., (1960). "On the impedance of galvanic cells: II. Experimental verification", Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas, 79: 1101-1110.
- [63] Michael F., Weber, L.C.S. ve Dignam, M.J., (1982). "Effect of Hydrogen on the Dielectric and Photoelectrochemical Properties of Sputtered TiO₂ Films", J. Electrochem. Soc., 129: 2022-2028.
- [64] Lvovich, V.F., (2012). Impedance Spectroscopy: Applications to Electrochemical and Dielectric Phenomena, Wiley, New Jersey.
- [65] Okutan, M., (2010). Fulleren ve Azo Boya Katkılı Nematik Sıvı Kristal Sistemlerde Dielektrik ve Optik Spektroskopi Yöntemleri ile Moleküler Durulma Zamanlarının ve Kırılma İndisi Değişimlerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- [66] Barsoukov, E. ve Macdonald, J.R., (2005). Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment and Applications, Wiley, New Jersey.
- [67] Onimisi, M.Y., Ikyumbur, T., (2015). "Comparative Analysis of Dielectric Constant and Loss Factor of Pure Butanol and Ethanol", American Journal of Condensed Matter Physics, 5: 69-75.
- [68] Jonscher, A.K., (1983). Dielectric relaxation in solids, Chelsea Dielectrics Press, London.
- [69] Jonscher, A.K., (1999). "Dielectric relaxation in solids", Journal of Physics D: Applied Physics, 32: R57-R70.
- [70] Sambasiva, R.K., Murali, K.P., Madhava, P.D., Swana, L.T., Satyanarayana, C, (2008). "Low frequency dielectric dispersion studies in ferroelectric ceramics of Pb_{0.77}Ko_{0.26}Li_{0.2}Ti_{0.25}Nb_{1.8}O₆", Indian Journal of Engineering and Materials Sciences (IJEMS), 15: 215-223.
- [71] Elliott, S.R., (1987). "A.c. conduction in amorphous chalcogenide and pnictide semiconductors", Advances in Physics, 36: 135-218.

- [72] Çelik, A.Ö., (2009). Sol-Gel Yöntemiyle Hazırlanan WO₃ Filmlerin Elektriksel ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [73] Pollak, M., Geballe, T.H., (1961). "Low-Frequency Conductivity Due to Hopping Processes in Silicon", American Physical Society, 122: 1742.
- [74] Keleş, F., (2006). Katı Kil Numunelerinin Dielektrik Özellikleri Üzerine Nemin Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- [75] Ganchev, S., Materials Measurement Techniques & Applications, <https://slideplayer.com/slide/4561901/>, 16 Nisan 2019.
- [76] Bartolomeo, P., Chailan, J.F. ve Vernet, J.L., (2001). "On the use of WLF equation to study resin curing by dielectric spectroscopy", Polymer, 42:4385-4392.
- [77] Ionic Polarization, https://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/elmat_en/kap_3/backbone/r3_2_3.html, 16 Nisan 2019.
- [78] Using Dielectric Spectroscopy to Measure Dough Consistency, <http://www.bakingbiscuit.com/in-depth-information/using-dielectric-spectroscopy-to-measure-dough-consistency.html>, 16 Nisan 2019.
- [79] Mechanism of Polarization, <https://www.electrical4u.com/mechanism-of-polarization/>, 16 Nisan 2019.
- [80] Pandita, S., Tickoo, R., Bamzai, K. ve Kotru, P.N., (2001). Dielectric characteristics of gel grown mixed rare earth (didymium) heptamolybdate crystals, Materials Science and Engineering B, 87:122-129.
- [81] Debye, P., (1929). "Polar molecules", Journal of the Society of Chemical Industry, 48: 1036-1037.
- [82] Daniel, V.V., (1967). Dielectric relaxation, Academic Press, London.
- [83] Basics of Measuring The Dielectric Properties of Materials, <http://literature.cdn.keysight.com/litweb/pdf/5989-2589EN.pdf>, 16 Nisan 2019.
- [84] Tsangaris, G.M., Psarras, G.C. ve Kouloumbi, N., (1998). " Electric modulus and interfacial polarization in composite polymeric systems", Journal of Materials Science, 33: 2027.
- [85] Kakalios, J., Street, R.A. ve Jackson, W.B., (1987). "Stretched-exponential relaxation arising from dispersive diffusion of hydrogen in amorphous silicon", Phys. Rev. Lett, 59: 1037.
- [86] Fischer, E.W., Donth, E. ve Steffen, W., (1992). "Temperature dependence of characteristic length for glass transition", Phys. Rev. Lett, 68: 2344.
- [87] Wtorek, J., Zduniak, A. ve Jonas, H., EUEM2 The EU in Humanitarian Demining-State of the Art on HD Technologies, Products, Services and Practices in Europe, https://www.gichd.org/fileadmin/GICHDresources/recdocuments/report_central_eastern_europe.pdf, 12 Nisan 2019.

- [88] Kiliç, M., Karabul, Y., Okutan, M. ve İçelli, O., (2016). "A Comprehensive Study on Dielectric Properties of Volcanic Rock/PANI Composites", Journal of Physics: Conference Series, 707: 012054.
- [89] Byrappa, K., (2001). Yoshimura, M. Handbook of Hydrothermal Technology: A Technology for Crystal Growth And Materials Processing,. William Andrew, New York.
- [90] Önen, B., (2011). Hydrothermal Synthesis and Characterization of Vanadium and Tungsten Oxide Containing Organic Inorganic Hybrid Material, Yüksek Lisans Tezi, İzmir Yüksek Teknoloji Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- [91] Schubert, U., Hüsing, N., (2000). Synthesis of Inorganic Materials, Wiley, Weinheim.
- [92] Benli, Y., (2014). Gümüş ile Doplanmış Nano-TiO₂'in Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [93] Dien, N., Vuong, D.D. ve Nguyen, D.C., (2015). Hydrothermal synthesis and NH₃ gas sensing property of WO₃ nanorods at low temperature, Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, 6:1-6.
- [94] Le Bass, M.J., Le Maiter, R.W., Woolley, A.R., (1992). "The construction of the Total Alkali-Silica chemical classification of volcanic rocks", Mineralogy and Petrology, 46: 1-22.
- [95] TAS Diagram for Volcanic Rocks, <https://geology-fundamentals.fandom.com/wiki/4246591/tas-diagram-for-volcanic-rocks>, 16 Nisan 2019.
- [96] Zhu, J., Wang, S., Xie, S. ve Li, H., (2011). "Hexagonal single crystal growth of WO₃ nanorods along a [110] axis with enhanced adsorption capacity", Chemical Communications, 15:4403-4405.
- [97] Sandler, S., Karo, W., Bonesteel, J., Pearce, E., (1998). Polymer Synthesis and Characterization : A Laboratory Manual, Academic Press, San Diego.
- [98] Shanmugapriya, C. ve Velraj, G., (2016). "Investigation on structural and electrical properties of FeCl₃ doped polythiophene (PT) blended with micro and nano copper particles by mechanical mixing", Optic, 127: 8940-8950.
- [99] Erdönmez, S. ve Ozkazanc, E., (2014). "Power-law conductivity in polythiophene/copper(II) acetylacetonate composites", Polymer International, 63: 31-36.
- [100] Zhang, K., Chew, C.H., Xu, G.Q., Wang, J., Gan, L.M., (1999). "Synthesis and Characterization of Silica-Copper Oxide Composite Derived from Microemulsion Processing", Langmuir, 15:3056-3061.
- [101] Gumus, O.Y., Unal, H.I., Erol, O. ve Sari, B., (2011). "Synthesis, characterization, and colloidal properties of polythiophene/borax conducting composite", Polymer Composites, 32: 418-426.
- [102] Ogbole, E.O., Lou, J., Shamsuddin, I., Desmane, V., (2017). "Influence of surface-treated SiO₂ on the transport behavior of O₂ and N₂ through

- polydimethylsiloxane nanocomposite membrane", *Separation and Purification Technology*, 175: 358-364.
- [103] Zhang, S., Wu, W., Xiao, X., Zhou, J., Ren, F., Jiang, C., (2011). "Preparation and characterization of spindle-like Fe_3O_4 mesoporous nanoparticles", *Nanoscale Res Lett.*, 6: 89.
 - [104] Huang, X., Chen, Z., Gao, T., Huang, Q., Niu, F., Qin, L. ve Huang, Y., (2013). "Hydrogen Generation by Hydrolysis of an $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Composite Powder After Heat Treatment", *Energy Technology*, 1: 751-756.
 - [105] Song, M., Jianzhong, L., Jiaping, L., Yaocheng, W., Liang, S., Qian, J., (2018). "Property and Microstructure of Waterborne Self-Setting Geopolymer Coating: Optimization Effect of $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ Molar Ratio", *Minerals*, 8:162.
 - [106] Dawson, G., Zhou, W. ve Blackley, R., (2011). "Accelerated electron beam induced breakdown of commercial WO_3 into nanorods in the presence of triethylamine", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13: 20923-20926.
 - [107] Chaudhary, V. ve Kaur, A., (2015). "Enhanced room temperature sulfur dioxide sensing behaviour of in situ polymerized polyaniline–tungsten oxide nanocomposite possessing honeycomb morphology", *RSC Advances*, 5: 73535-73544.
 - [108] Zhu, J., Vasilopoulou, M., Davazoglou, D., Kennou, S., Chroneos, A. ve Schwingenschlögl, U., (2017). "Intrinsic Defects and H Doping in WO_3 ", *Scientific Reports*, 7: 40882.
 - [109] Basevaraja, C., Veerenagouda, Y., Kyoung, L., Vishnuvardhan, T.K., Pierson, R.ve Huh, D.S., (2010). "Synthesis and characterization of conducting polypyrrole-polymannuronate nanocomposites", *Journal of Polymer Research*, 17:233-239.
 - [110] Nicho, M.E. ve Hu, H., (2000). "Fourier transform infrared spectroscopy studies of polypyrrole composite coatings", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 63: 423-435.
 - [111] Gao, F., Hou, X., Wang, A., Chu, G., Wu, W., Chen, J. ve Zou, H., (2016). "Preparation of polypyrrole/ TiO_2 nanocomposites with enhanced photocatalytic performance", *Particuology*, 26: 73-78.
 - [112] Kera, N.H., Bhaumik, M., Ballav, N., Pillay, K., Ray, S.S. ve Maity, A., (2016). "Selective removal of Cr(VI) from aqueous solution by polypyrrole/2,5-diaminobenzene sulfonic acid composite", *Journal of Colloid and Interface Science*, 476: 144-157.
 - [113] Maity, A. ve Sinha Ray, S., (2008). "Highly Conductive Core–Shell Nanocomposite of Poly(N-vinylcarbazole)–Polypyrrole with Multiwalled Carbon Nanotubes", *Macromolecular Rapid Communications*, 29: 1582-1587.
 - [114] Karim, M.R., Lee, C.J., Chowdhury, A.M.S., Nahar, N. ve Lee, M.S., (2007). "Radiolytic synthesis of conducting polypyrrole/carbon nanotube composites", *Materials Letters*, 61: 1688-1692.

- [115] Yang, C., Liu, P., Guo, J. ve Wang, Y., (2010). "Polypyrrole/vermiculite nanocomposites via self-assembling and in situ chemical oxidative polymerization", *Synthetic Metals*, 160: 592-598.
- [116] Chhattise, P., Handore, K., Horne, A., Mohite, K., Chaskar, A., Dallavalle, S. ve Chabukswar, V., (2016). "Synthesis and Characterization of Polyindole and Its Catalytic Performance Study as a Heterogeneous Catalyst", *Journal of Chemical Sciences*, 128:467-475.
- [117] Trung, Q.V. ve Huyen, D.N., (2009). "Synthesis, properties and application of polyindole/TiO₂ nanocomposites", *Journal of Physics: Conference Series*, 187:1-6.
- [118] Rejania, P., Beena, B., (2013). "Structural and Optical Properties of Polyindole-Manganese Oxide Nanocomposite", *Indian Journal of Advances in Chemical Science*, 2:244-248.
- [119] Şahan, B., (2011). Poliindol/TiO₂ Hibrit Nanokompozit Sentezi, Karakterizasyonu ve Elektoreolojik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [120] Liu, R. ve Liu, Z., (2009). "Polythiophene: Synthesis in aqueous medium and controllable morphology", *Chinese Science Bulletin*, 12:2028-2032.
- [121] Ganiger, K.S., Chaluvaraju, .B.V., Murugendrappa, M.V., (2014). "Synthesis, Characterization and A.C. Conductivity Study of Polypyrrole/Strontium Arsenate (Ceramic) Composites", *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*, 3: 14303-14313.
- [122] Karthikeyan, P., Sathishkumar, S., Pandian, K., Mitu, L. ve Rajavel, R., (2018). "Novel copper doped Halloysite Nano Tube/silver-poly(pyrrole-co-3,4-ethylenedioxythiophene) dual layer coatings on low nickel stainless steel for anti-corrosion applications", *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 3: 59-67.
- [123] Li, Y., Ruoff, R.S. ve Chang, R.P.H., (2003). "Boric Acid Nanotubes, Nanotips, Nanorods, Microtubes, and Microtips", *Chemistry of Materials*, 15: 3276-3285.
- [124] Bingöl, M.S. ve Çopur, M., (2019). "Determination of optimum conditions for boric acid production from colemanite by using CO₂ in high-pressure reactor", *Journal of CO₂ Utilization*, 29: 29-35.
- [125] Eraldemir, Ö., Sari, B., Gök, A. ve Unal, H., (2008). "Synthesis and Characterization of Polyindole/Poly(vinyl acetate) Conducting Composites", *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 45:205-211.
- [126] Shakoar, A., Niaz, N.A., Khan, W., Asghar, G., Khalid, N.R., Rehman, M.N., Bashir, T., Anwer, N. ve Rizvi, T.Z., (2016). "Dielectric properties of polypyrrole multi-walled carbon nanotubes nanocomposites", *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 11:1145-1153.
- [127] Tarcan, E., (2015). "Structural and Dielectric Properties of Polythiophene/Chrom(III) Acetylacetonate Composites", *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, 54:897-906.

- [128] Rajasudha, G. ve Arumainathan, S., (2012). "Effect of Iron Oxide on Ionic Conductivity of Polyindole Based Composite Polymer Electrolytes", *Advanced Materials Research*, 584:536-540.
- [129] Okutan, M., Yerli, Y., San, S.E., Yılmaz, F., Günaydın, O. ve Durak, M., (2007). "Dielectric properties of thiophene based conducting polymers", *Synthetic Metals*, 157: 368-373.
- [130] Bashir, T., Shakoar, A., Ahmed, E., Niaz, N.A., Saeed Akhtar, M., Rafi Raza, M. Malik, M. ve Foot, P.J.S., (2018). "Polypyrrole-Fe₂O₃ Nanocomposites with High Dielectric Constant: In Situ Chemical Polymerisation", *Polymers & Polymer Composites*, 26:233-240.
- [131] Jayakrishnan, P., Pradyumnan, P.P. ve Ramesan, M.T., (2016). "Thermal and electrical properties of polyindole/magnetite nanocomposites", *The Chemist*, 89:27-32.
- [132] Koops, C.G., (1951). "On the Dispersion of Resistivity and Dielectric Constant of Some Semiconductors at Audio Frequencies", *Physical Review*, 83:121-124.
- [133] Collins, G.E. ve Buckley, L.J., (1996). "Conductive polymer-coated fabrics for chemical sensing", *Synthetic Metals*, 78: 93-101.
- [134] Sakellis, I., Papathanassiou, A. ve Grammatikakis, J., (2009). "Effect of composition on the dielectric relaxation of zeolite-conducting polyaniline blends", *Journal of Applied Physics*, 105, 064109.
- [135] Cava, R.J., (2001). "Dielectric materials for applications in microwave communications", *Journal of Materials Chemistry*, 11: 54-62.
- [136] Panwar, V., Park, J.O., Park, S.H., Kumar, S. ve Mehra, R.M., (2010). "Electrical, dielectric, and electromagnetic shielding properties of polypropylene-graphite composites", *Journal of Applied Polymer Science*, 115: 1306-1314.
- [137] Wagner, K.W., (1913). "Zur Theorie der unvollkommenen Dielektrika", *Annalen der Physik*, 345: 817-855.
- [138] Jayanna, M., (2017). *Studies on Metal Oxide Nanoparticle Doped PVP Polymer Nanocomposites*, IGI Global, USA.
- [139] Lewis, T.J., (2004). "Interfaces are the dominant feature of dielectrics at the nanometric level", *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 11: 739-753.
- [140] Lewis, T.J., (2005). "Interfaces: Nanometric dielectrics", *Journal of Physics D: Applied Physics*, 28:202-212.
- [141] Guo, X.Z., Kang, Y.F., Yang, T.L. ve Wang, S.R., (2012). "Low-temperature NO₂ sensors based on polythiophene/WO₃ organic-inorganic hybrids", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 22: 380-385.
- [142] Nwanya, A.C., Jafta, C.J., Ejikeme, P.M., Ugwuoke, P.E., Reddy, M.V., Osuji, R.U., Ozoemena, K.I. ve Ezema, F.I., (2014). "Electrochromic and electrochemical capacitive properties of tungsten oxide and its polyaniline nanocomposite films

- obtained by chemical bath deposition method", *Electrochimica Acta*, 128: 218-225.
- [143] Gillet, M., Aguir, K., Lemire, C., Gillet, E. ve Schierbaum, K., (2004). "The structure and electrical conductivity of vacuum-annealed WO₃ thin films", *Thin Solid Films*, 467: 239-246.
 - [144] Gullapalli, S.S., Vemuri, R. ve Ramana, V.C., (2010). "Structural transformation induced changes in the optical properties of nanocrystalline tungsten oxide thin films", *Applied Physics Letters*, 96: 171903.
 - [145] Tiwari, D.C., Sen, V., Sharma, R., (2012). "Temperature dependent studies of electric and dielectric properties of polythiophene based nano composite", *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, 50: 49-56.
 - [146] Lvovich, V.F., (2012). *Impedance Spectroscopy: Applications to Electrochemical and Dielectric Phenomena*, Wiley, New Jersey.
 - [147] Gogoi, P., Pattipaka, S., Sharma, P. ve Pamu, D., (2015). "Optical, Dielectric Characterization and Impedance Spectroscopy of Ni-Substituted MgTiO₃ Thin Films", *Journal of Electronic Materials*, 45:899-909.
 - [148] Lefi, R., Ben Nasr, F., Hrichi, H. ve Guermazi, H., (2016). "Optical, electrical properties and characterization of (C₂H₅NH₃)₂CdCl₄ compound", *Optic*, 127: 5534-5541.
 - [149] Hodge, I.M., Ingram, M.D. ve West, A.R., (1976). "Impedance and modulus spectroscopy of polycrystalline solid electrolytes", *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 74: 125-143.
 - [150] Gerhardt, R., (1994). "Impedance and dielectric spectroscopy revisited: Distinguishing localized relaxation from long-range conductivity", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 55: 1491-1506.
 - [151] El-Gamal, S., Ismail, A. ve El-Mallawany, R., (2015). "Dielectric and nano-scale free volume properties of polyaniline/ polyvinyl alcohol nanocomposites", *Journal of Materials Science Materials in Electronics*, 26:7544-7553.
 - [152] Qureshi, A., Singh, N.L., Shah, S., Singh, F. ve Avasthi, D.K., (2008). "Ion Beam Modification of Polymethyl methacrylate (PMMA) Polymer Matrix Filled with Organometallic Complex", *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 45: 265-270.
 - [153] Thanigainathan, P. Karthikeyan, P.P., Kavitha, R., Ramasamy, S. ve Murty, B., (2007). "Dielectric relaxation studies of nanocrystalline CuAlO₂ using modulus formalism", *Journal of Applied Physics*, 102:104104.
 - [154] Bauerle, J.E., (1969). "Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 30: 2657-2670.
 - [155] Deshpande, M. ve Kondawar, S., (2015). "Electrical conductivity of multi-walled carbon nanotubes doped conducting polythiophene", *International Journal for Research in Applied Science & Engineering Technology (IJRASET)*, 2:25-29.

- [156] Xie, H.Q., Liu, C.M. ve Guo, J.S., (1999). "Preparation of conductive polypyrrole composites by in-situ polymerization", *Polymer International*, 48:1099-1107.
- [157] Gmelin, L., (1980). *Gmelin-Handbuch der anorganischen Chemie: B Boron compounds*, Springer, Berlin.
- [158] Li, Y., Zhou, M., Wang, Y., Pan, Q., Gong, Q., Xia, Z. ve Li, Y., (2019). "Remarkably enhanced performances of novel polythiophene-grafting-graphene oxide composite via long alkoxy linkage for supercapacitor application", *Carbon*, 147:519-531.
- [159] Li, J., Guo, Q., Lu, Y. ve Nie, G., (2019). "Polyindole vertical nanowire array based electrochromic-supercapacitor difunctional device for energy storage and utilization", *European Polymer Journal*, 113: 29-35.
- [160] Zhuo, H., Hu, Y., Chen, Z. ve Zhong, L., (2019). "Cellulose carbon aerogel/PPy composites for high-performance supercapacitor", *Carbohydrate Polymers*, 215: 322-329.
- [161] Chen, Y., Zhang, X., Xu, C. ve Xu, H., (2019). "The fabrication of asymmetry supercapacitor based on MWCNTs/MnO₂/PPy composites", *Electrochimica Acta*, 309: 424-431.
- [162] Guo, M., Zhou, Y., Sun, H., Zhang, G. ve Wang, Y., (2019). "Interconnected polypyrrole nanostructure for high-performance all-solid-state flexible supercapacitor", *Electrochimica Acta*, 298: 918-923.
- [163] Majumder, M., Choudhary, R.B., Koiry, S.P., Thakur, A.K. ve Kumar, U., (2017). "Gravimetric and volumetric capacitive performance of polyindole/carbon black/MoS₂ hybrid electrode material for supercapacitor applications", *Electrochimica Acta*, 248: 98-111.
- [164] Patil, B.H., Jagadale, A.D. ve Lokhande, C.D., (2012). "Synthesis of polythiophene thin films by simple successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method for supercapacitor application", *Synthetic Metals*, 162: 1400-1405.
- [165] Fu, C., Zhou, H., Liu, R., Huang, Z., Chen, J. ve Kuang, Y., (2012). "Supercapacitor based on electropolymerized polythiophene and multi-walled carbon nanotubes composites", *Materials Chemistry and Physics*, 132: 596-600.
- [166] Xu, Q., Wei, C., Fan, L., Rao, W., Xu, W., Liang, H. ve Xu, J., (2018). "Polypyrrole/titania-coated cotton fabrics for flexible supercapacitor electrodes", *Applied Surface Science*, 460: 84-91.
- [167] Wang, W. ve Wu, S., (2016). "A New Ternary Composite based on Carbon Nanotubes/Polyindole/Graphene with Preeminent Electrocapacitive Performance for Supercapacitors", *Applied Surface Science*, 28:1360-1367.
- [168] Liu, J., Duan, C.G., Yin, W.G., Mei, N.W., Smith, R. ve Hardy, R.J., (2003). "Dielectric Permittivity and Electric Modulus in Bi₂Ti₄O₁₁", *J. Chem. Phys*, 2812.
- [169] Mahamoud, H., Louati, B., Hlel, F. ve Guidara, K., (2011). "Impedance and modulus analysis of the (Na_{0.6}Ag_{0.4})₂PbP₂O₇ compound", *Journal of Alloys and Compounds*, 509: 6083-6089.

- [170] Kaushal, A., Olhero, S.M., Singh, B., Fagg, D.P., Bdikin, I. ve Ferreira, J.M.F., (2014). "Impedance analysis of $0.5\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3\text{--}0.5(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ ceramics consolidated from micro-granules", *Ceramics International*, 40: 10593-10600.
- [171] Hill, R.M. ve Dissado, L.A., (1985). "Debye and non-Debye relaxation", *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 18: 3829-3836.
- [172] Köhler, J.W.L., Koops, C.G., (1946). "Philips Research Reports", *Nature Research*, 1, 419.

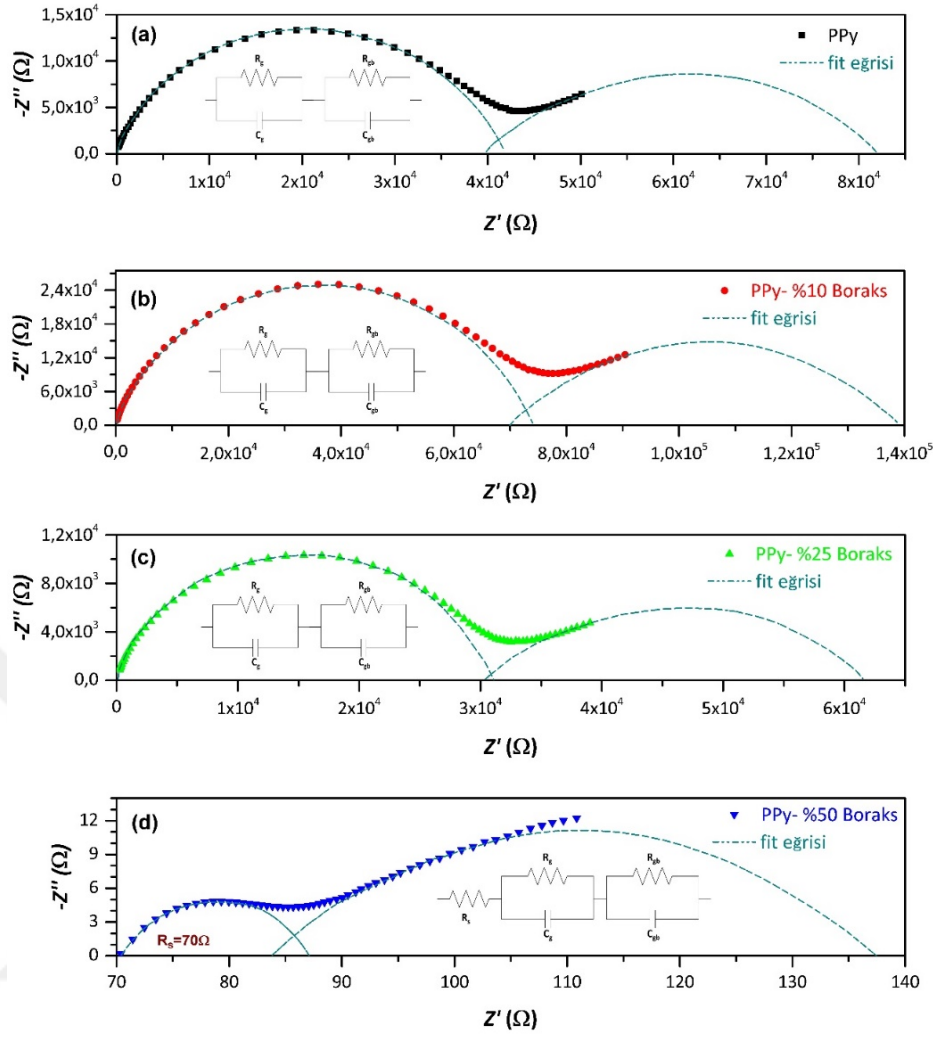


TEZ KAPSAMINDA ÜRETİLEN BAZI KOMPOZİTLERİN NYQUIST ANALİZLERİ

Tane sınırı-tane elektrot etkilerini birbirinden ayırt etmek ve tane direnci (R_g), tane sığası (C_g), tane relaksasyon frekansı (f_g), tane sınır direnci (R_{gb}) gibi bazı eşdeğer devre elemanları ile kritik frekansları incelemek amacıyla bazı kompozitlerin Nyquist eğrilerinin ($-Z''=f(Z')$) uyumlandırılması EK-A kapsamında gerçekleştirilmiştir.

A-1 PPy-Boraks Kompozitlerinin Nyquist Analizleri

PPy-Boraks kompozitlerinin, tane direnci (R_g), tane sığası (C_g), tane relaksasyon frekansı (f_g), tane sınır direnci (R_{gb}) parametrelerini belirleyebilmek için Nyquist eğrileri ($-Z''=f(Z')$) uyumlandırılarak eşdeğer devre modelleri belirlenmiş ve Şekil A.1'de verilmiştir.



Şekil A. 1 a) PPy, b) PPy- %10 Boraks, c) PPy %25 Boraks, d) PPy- %50 Boraks kompozitlerinin Nyquist eğrileri ve uyumlandırımları

Şekil A.1’de görüldüğü gibi, PPy- %50 Boraks kompoziti dışındaki tüm numunelerin Nyquist eğrileri yüksek frekans bölgesinde bir yarım çember olma eğilimindeyken, düşük frekans bölgesinde küçük eğimli düz bir çizgi olma eğilimindedir. Yarım çemberlerin merkezi ise kompleks empedansın gerçekte eksenin (Z') altındadır. Bu durum ilgili malzemelerde non-Debye tipi bir relaksasyonun varlığına işaret etmektedir. Zira Bölüm 4.4’te $\varepsilon'-f$ eğrilerinin uyumlandırılmasıyla hesaplanan absorpsiyon katsayıları da Debye olmayan tip relaksasyon mekanizmasını doğrular niteliktedir. PPy-%50 Boraks kompozitinin Nyquist eğrisi incelendiğinde düşük frekanslarda bir yarım çember oluşturmak için x-eksenine doğru bükülme eğiliminin olduğu görülmektedir. Kompozitlerde gözlenen yarı çembersel davranışı tamamlama eğilimi, malzemelerde hem lokalize hem de lokalize olmayan iletim proseslerinin varlığını göstermektedir. Şekil

A.1’de gösterilen uyumlandırma eğrilerinde yüksek frekanslardaki nispeten küçük yarım çember tane (grain) etkisini işaret ederken, düşük frekanslardaki daha büyük yarım çember ise tane sınır (grain boundary) etkisini ifade etmektedir. Z' ekseninde küçük ve büyük yarım çemberlerin kesişimleri sırasıyla R_g ve R_{gb} dirençlerine karşılık gelmekte ve C_g sığası ise (A.1) ile hesaplanmaktadır.

$$\omega\tau = 2\pi f_r RC = 1 \quad (\text{A.1})$$

(A.1)’de f_r relaksasyon frekansını ve τ relaksasyon zamanını ifade etmektedir. PPy ve PPy-Boraks kompozitleri için, Nyquist uyumlandırmalarından elde edilen ilgili eşdeğer devre elemanı değerleri ile relaksasyon frekansları Çizelge A.1’deki gibidir. Ayrıca Nyquist uyumlaması sonucu PPy ve tüm PPy kompozitleri için eşdeğer devre modellemesi, iki tane paralel bağlı RC devresinin birbirine seri bağlanmasıyla ifade edilen bir devre modeline uymaktadır.

Çizelge A. 1 PPy-Boraks kompozitlerinin eşdeğer devre parametreleri

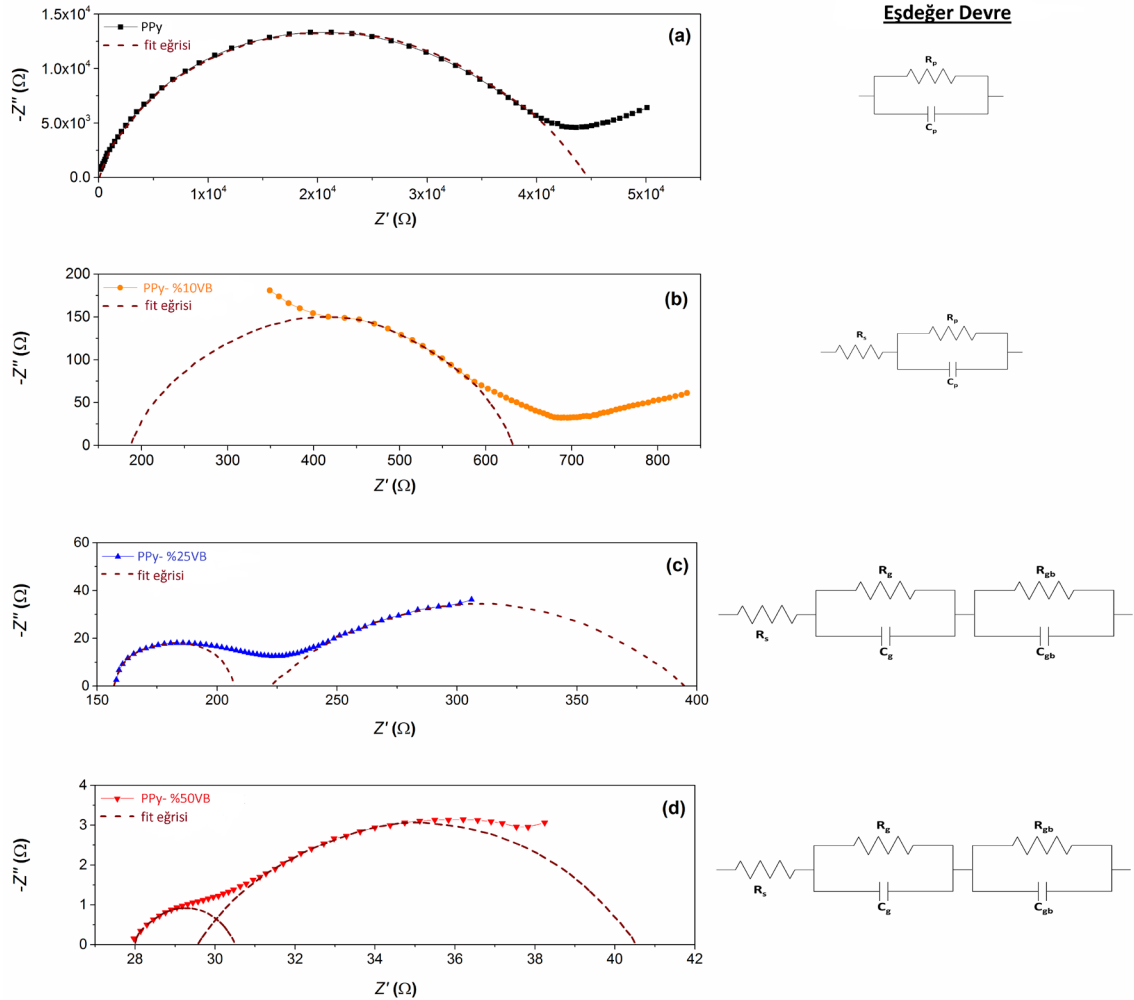
Örnek	$f_g (Hz)$	$R_g (\Omega)$	$R_{gb} (\Omega)$	$C_g (F)$
PPy	70880	4.179×10^4	8.201×10^4	5.372×10^{-11}
PPy- %10 Boraks	59067	7.399×10^4	13.875×10^4	3.641×10^{-11}
PPy- %25 Boraks	146980	3.110×10^4	6.148×10^4	3.481×10^{-11}
PPy- %50 Boraks	365730	87.110	137.226	4.995×10^{-9}

Çizelge A.1’den görülebileceği gibi C_g sığa değerleri 10^{-11} ve 10^{-9} F düzeyindedir. Bu değer [168]’daki tane sığa değerleri ile uyumludur. En yüksek ve en düşük R_{gb} direnç değerleri sırasıyla %10 ve %50 boraks katkılı kompozitlerde gözlenmiştir. R_{gb} değerinin yüksek olması tane sınırında çok sayıda yüklü parçacığın tuzaklandığı anlamına gelmektedir. Dolayısıyla, düşük R_{gb} değerine sahip örneklerin daha iyi iletken olması beklenirken, yüksek R_{gb} değeri iletkenliğin düşük olduğunu ifade etmektedir. Bu açıdan, PPy-Boraks kompozitlerinin Bölüm 4.3.1.2’de tartışılan iletkenlik düzeyleri incelendiğinde en yüksek iletkenliğe sahip kompozitin düşük R_{gb} direncine sahip PPy-%50 Boraks kompoziti olduğu görülmekte ve en düşük iletkenliğe sahip kompozitin ise

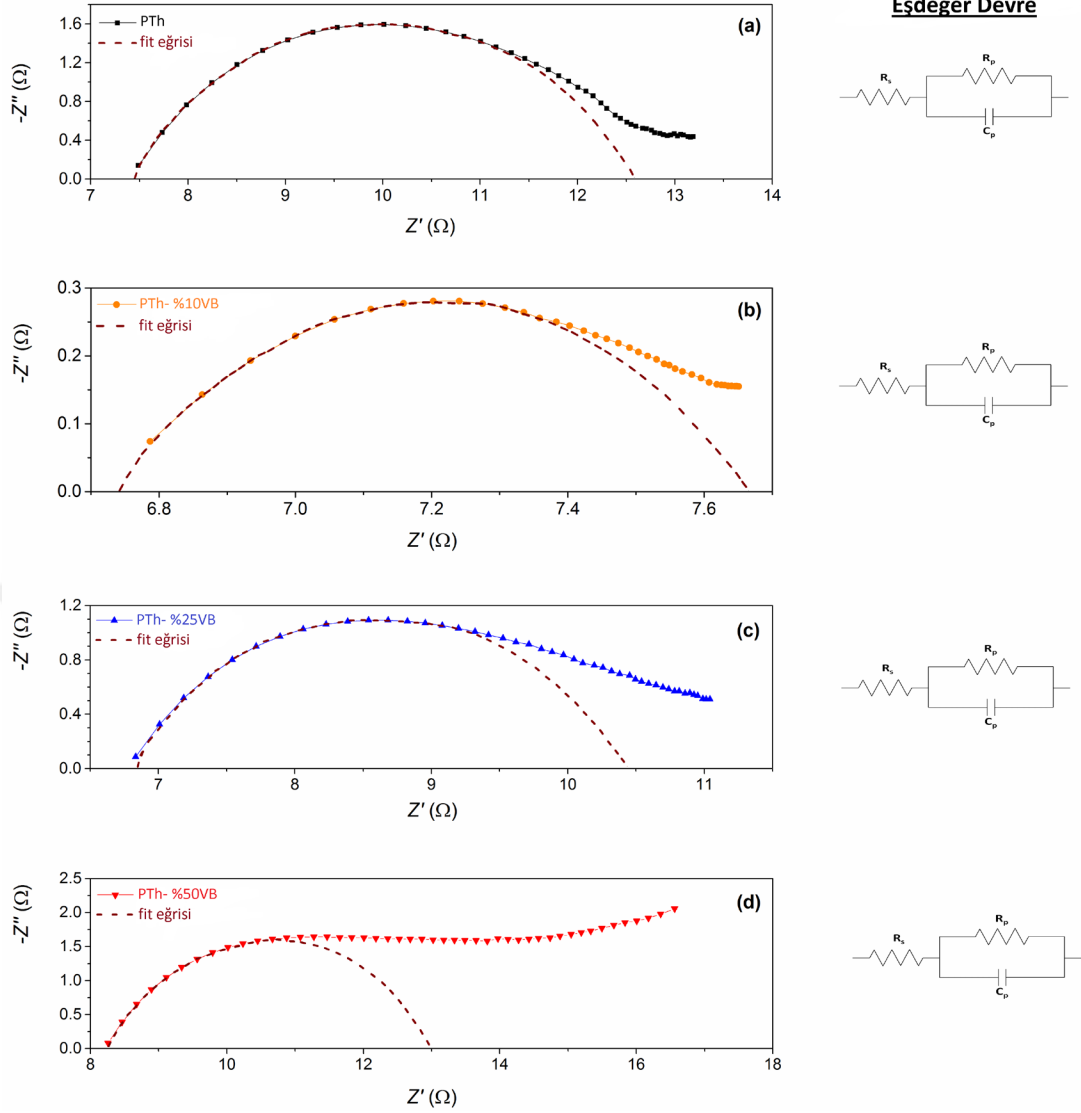
en yüksek R_{gb} değerine sahip PPy-%10 Boraks kompoziti olduğu görülmektedir. Bunun yanı sıra, örneklerin R_g değerlerinin ilgili R_{gb} değerlerinden daha düşük düzeyde olduğu belirlenmiştir. Bu bakımdan, tane katkısına karşılık gelen yarı çemberin ilgili frekans aralığında gölgelenerek kendini gösteremediği sonucu çıkarılabilir. Ayrıca, daha yüksek tane sınır direnç değerleri, tane sınırına yakın atomik düzendeki bozukluğu ifade eder ki bu durum elektronların tuzaklanmasına yol açmaktadır [169], [170].

A-2 PPy-VB ve PTh-VB Kompozitlerinin Nyquist Analizleri

PPy-VB ve PTh-VB kompozitlerinin elektriksel davranışını incelemek için Nyquist eğrileri ve eşdeğer devre modelleri sırasıyla Şekil A.2 ve Şekil A.3'te gösterilmiştir.



Şekil A. 2 a) PPy b) PPy- %10 VB c) PPy- %25 VB ve d) PPy- %50 VB için Nyquist uyumlandırma eğrileri ve eşdeğer devre modelleri



Şekil A. 3 a) PTh b) PTh- %10 VB c) PTh- %25 VB ve d) PTh- %50 VB için Nyquist uyumlandırma eğrileri ve eşdeğer devre modelleri

Şekil A.2 ve Şekil A.3'ten görüldüğü üzere, %10 VB katkılı PPy dışındaki tüm Nyquist eğrileri yüksek frekans bölgesinde bir yarı çember olma eğiliminde iken düşük frekans bölgesinde farklı eğimlerle bir düz çizgi olma eğilimindedir. Ayrıca Bölüm 4.4'te $\varepsilon' - f$ eğrilerinin uyumlandırılmasıyla hesaplanan sıfırdan farklı absorpsiyon katsayıları nedeniyle önerilen Debye olmayan tip relaksasyon, yarı çemberlerin merkezinin gerçek eksenin altında olması sebebiyle desteklenmektedir.

Şekil A.2 ve Şekil A.3'te verilen eşdeğer devre modellerine göre saf PPy, %10, %25 ve %50 VB katkılı PPy kompozitlerin dışındaki tüm örnekler birbirine paralel bağlı tane direnci (R_{gb}) ve tane sığası (C_g) ve bunlara seri bağlı tane direncinden (R_g)

oluşmaktadır. Ayrıca Şekil A.2c ve d’de verilen PPy-VB kompozitlerinin uyumlandırma eğrilerine göre, yüksek frekanslarda tane etkisini belirten nispeten küçük bir yarı çember ortaya çıkıyorken, düşük frekanslarda tane sınır etkisini ifade eden daha büyük bir yarı çember gözlenmektedir.

Tüm kompozitler için Nyquist eğrilerinden elde edilen eşdeğer devre parametreleri Çizelge A.2’de verilmektedir.

Çizelge A. 2 PPy-VB ve PTh-VB kompozitleri için eşdeğer devre parametreleri

Örnek	$f_g (Hz)$	$R_g (\Omega)$	$R_{gb} (\Omega)$	$C_g (F)$
PPy	70880	4.4×10^4	--	5.045×10^{-11}
PPy- %10 VB	6.761×10^6	631.351	--	3.728×10^{-11}
PPy- %25 VB	1.310×10^6	207.196	396.64	5.864×10^{-10}
PPy- %50 VB	85056	30.502	40.514	6.134×10^{-8}
PTh	85056	12.585	--	1.486×10^{-7}
PTh- %10 VB	49222	7.665	--	4.218×10^{-7}
PTh- %25 VB	59067	10.436	--	2.582×10^{-7}
PTh- %50 VB	59067	13.000	--	2.073×10^{-7}

Çizelge A.2’deki veriler değerlendirildiğinde, PPy örnekleri için en yüksek ve en düşük R_g değeri sırasıyla saf PPy ve PPy-%50VB kompozitinde görülmektedir. Ayrıca, VB katkısıyla birlikte R_g değerinin azaldığı görülmektedir. Düşük tane direnci, yüklü parçacıkların malzeme içinde daha kolay hareket edebildiği anlamına gelmektedir. Dolayısıyla, VB katkısıyla birlikte iletkenliğin kademeli olarak artacağı ve en yüksek iletkenliğe sahip kompozitin PPy-%50 VB kompoziti olacağı önerilebilir. Bölüm 4.3.1.3’te incelenen iletkenlik analizinde de iletkenliğin VB katkısı ile birlikte arttığı ve en yüksek iletkenliğe sahip kompozitin PPy-%50 VB kompoziti olduğu görülmektedir. Bunların yanında, PPy-Boraks kompozitlerinde olduğu gibi, R_{gb} direnç değerlerinin ilgili R_g değerinden daha yüksek değerdedir. Dolayısıyla, tane yarı çemberinin ilgili frekans aralığında gölgelenerek kendini gösteremediği sonucu çıkarılabilir. PTh örneklerinin tane dirençleri incelendiğinde ise, değerler arasında PPy örnekler kadar büyük farkın olmadığı görülmektedir. En düşük tane direnci PTh-%10VB kompozitindedir ve katkı konsantrasyonu arttıkça tane direnci yükselmektedir. Bu durum Bölüm 4.3.1.3’te verilen iletkenlik değerleri ile de uyum içindedir.

DEBYE ve DEBYE OLMAYAN RELAKSASYON MEKANİZMASI

Dielektrik relaksasyon temel olarak iki kategoriye ayrılabilir. Bunlar, Debye tipi relaksasyon mekanizması ve Debye olmayan (non-Debye) relaksasyon mekanizmasıdır. Debye relaksasyonu malzeme içindeki tüm dipollerin aynı relaksasyon zamanına sahip olduğu tek relaksasyon içeren sistemleri ifade ederken, Debye olmayan durum birden fazla relaksasyona sahip sistemleri ifade etmektedir.

Polarizasyonun değişme hızının polarizasyon ile orantılı olması şartıyla, Debye relaksasyonunun açıklanması için bir başlangıç noktası olarak (B-1)'i kullanabiliriz;

$$\frac{dP(t)}{dt} = \frac{-P(t)}{\tau} \quad (B.1)$$

Burada $\tau \geq 0$ 'dır ve τ relaksasyon zamanını ve $P(t)$ ise toplam polarizasyonu ifade etmektedir. Polarizasyon, yükleme durumunda (B-2) ile boşalma durumunda ise (B-3) ile ifade edilmektedir.

$$P(t) = P_0(1 - e^{-t/\tau}) \quad (B.2)$$

$$P(t) = P_0 e^{-t/\tau} \quad (B.3)$$

Polarizasyonun değişim oranı akımla ilişkilidir ve (B-4)'deki gibi verilir.

$$j(t) = \pm P_0 e^{-t/\tau} \quad (B.4)$$

Polarizasyon ve akımın (B-2), (B-3) ve (B-4)'e bağlı olarak değiştiği ve sistemin tek relaksasyona sahip olduğu durum, Debye relaksasyonu olarak ifade edilmektedir.

Debye olmayan durumda ise, sistem birden fazla relaksasyona sahip olduğu için, (B-4)'deki akım ifadesi (boşalma durumu için), relaksasyon zamanı üzerinden integral alınarak hesaplanır. İlgili integral (B-5)'deki gibi tanımlıdır.

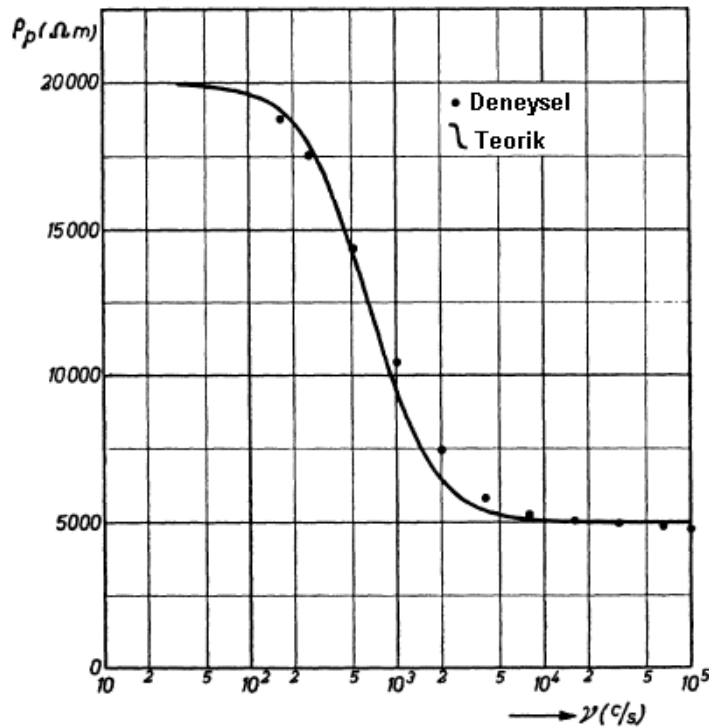
$$j(t) = -P_0 \int_0^x g(\tau) \tau^{-1} e^{-t/\tau} d\tau \quad (\text{B.5})$$

Burada $g(\tau)$, bir δ fonksiyonudur: dolayısıyla sistemde tek relaksasyon olması durumunda (B-5), (B-4)'e indirgenmektedir [171].

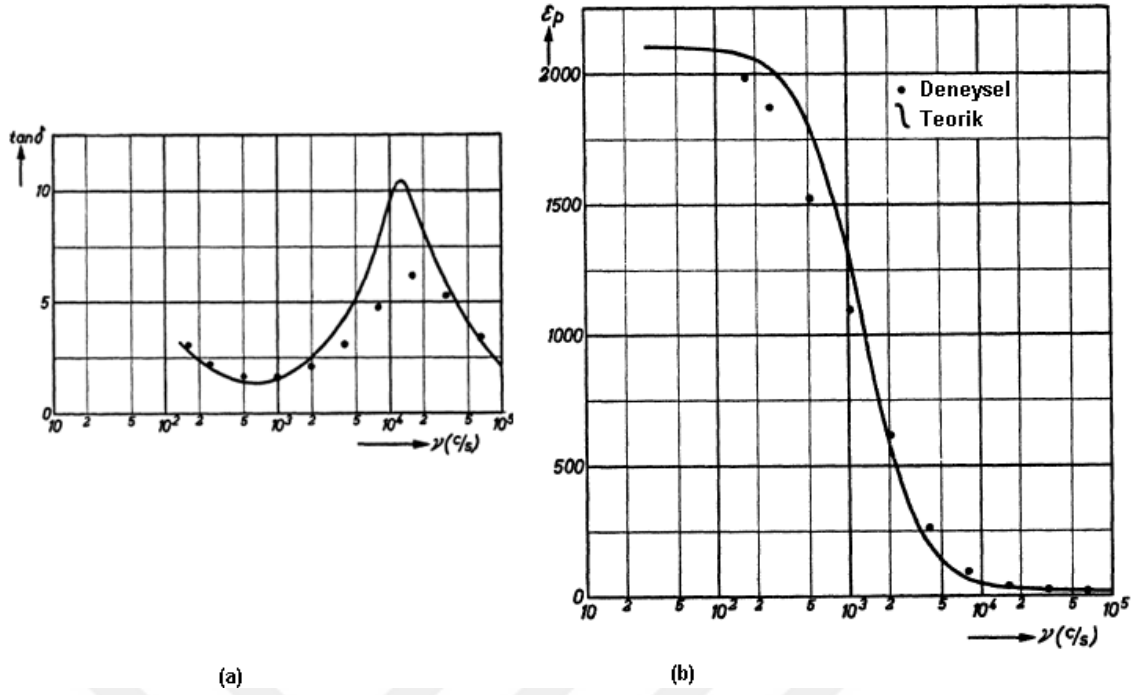
KOOPS TEORİSİ

1951 yılında C.G.Koops $\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ yarıiletkeninin, A.C. direncini ve dielektrik sabitini kendi ismini verdiği bir modelle açıklamıştır [132]. Söz konusu ferrit malzemeyi, katıhal tepkime yoluyla üretilmiş ve elektriksel özellikleri Köhler ve Koops [172] tarafından tanımlanan bir alternatif akım köprüsü yardımıyla ölçmüştür.

Ölçüm sonuçlarına göre malzemenin ρ_p öz direnci, ϵ_p dielektrik sabiti ve $\tan \delta$ kayıp faktörünün frekansa bağlı olarak değişimleri Şekil C.1 ve Şekil C.2'deki gibi belirlenmiştir.

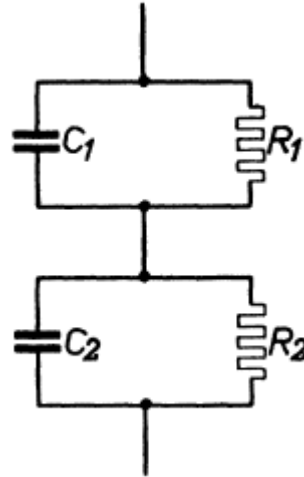


Şekil C. 1 $\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ yarıiletkeninin öz direnç-frekans değişimi [132]



Şekil C. 2 $\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ yarıiletkeninin a) Kayıp faktörü-frekans ve b) Dielektrik sabiti-frekans değişimleri [132]

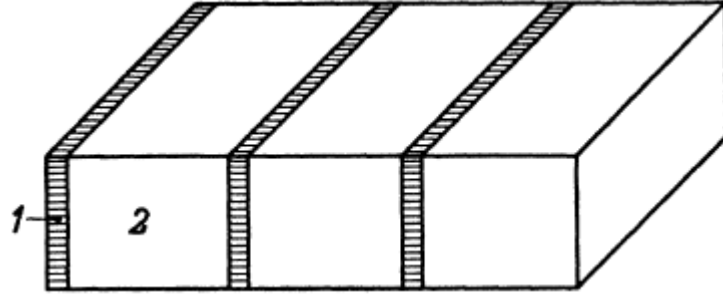
Koops, Şekil C.2a’da verilen $\tan \delta - \nu$ grafiğini incelediğinde, bir zirve değeri sergileyen böylesi bir grafiğin eşdeğer devre modelinin Şekil C.3’te verildiği gibi, birbirine paralel bağlı bir kondansatör ve dirençten oluşan iki devrenin birbirine seri bağlanmasıyla elde edilen bir devre modeline uyduğunu belirlemiştir.



Şekil C. 3 $\text{Ni}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ yarıiletkeninin eşdeğer devre modeli [132]

Koops, böyle bir eşdeğer devre modeline sahip bir malzemenin iyi iletken taneciklerden (Şekil C.4’de gösterilen 2.bölge) ve zayıf iletken katmanlardan (Şekil C.4’de gösterilen

1.bölge) oluştuğunu ve akımın birbirine Şekil C.4'te gösterildiği gibi paralel hizalanmış tanecikler boyunca aktığını önermiştir.



Şekil C. 4 Tanecik yapılı iletken modeli

x katmanların kalınlığının taneciklerin kalınlığına oranı, ρ_1 ve ε_1 sırasıyla katman özdirenci ve dielektrik sabiti, ρ_2 ve ε_2 sırasıyla tanecik direnci ve dielektrik sabiti olarak tanımlansın. $x \ll 1$ olmak üzere malzemenin A.C. analiz parametreleri aşağıdaki denklemlerle belirlenmektedir.

$$\rho_p = \rho_p^\infty + \frac{\rho_p^0 - \rho_p^\infty}{1 + \tau_p^2 \omega^2} \quad (C.1)$$

$$\rho_p = \frac{\rho_1 \rho_2 (\varepsilon_1 + x \varepsilon_2)^2}{\rho_1 \varepsilon_1^2 + x \rho_2 \varepsilon_2^2} \quad (C.2)$$

$$\rho_p^0 = x \rho_1 + \rho_2 \quad (C.3)$$

$$\tau_p = \varepsilon_0 \left(\frac{\rho_1 \rho_2 (\rho_1 \varepsilon_1^2 + x \rho_2 \varepsilon_2^2)}{x \rho_1 + \rho_2} \right)^{1/2} \quad (C.4)$$

$$\varepsilon_p = \varepsilon_p^\infty + \frac{\varepsilon_p^0 - \varepsilon_p^\infty}{1 + \tau_\varepsilon^2 \omega^2} \quad (C.5)$$

$$\varepsilon_p^\infty = \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + x \varepsilon_2} \quad (C.6)$$

$$\varepsilon_p^0 = \frac{x \rho_1^2 \varepsilon_1 + \rho_2^2 \varepsilon_2}{(x \rho_1 + \rho_2)^2} \quad (C.7)$$

$$\tau_\varepsilon = \varepsilon_0 \frac{\rho_1 \rho_2 (\varepsilon_1 + x \varepsilon_2)}{x \rho_1 + \rho_2} \quad (C.8)$$

$$\tau_\varepsilon = (\rho_p^\infty / \rho_p^0)^{1/2} \tau_p \quad (C.9)$$

ρ_p ve ε_p , (C.1), (C.2), (C.3), (C.4) denklemleri yardımıyla fit edilse bile, bu denklemlerdeki değişkenlerden sadece 4 tanesi belirlenebilir. Fakat Koops'un önerdiği bu teori ile birlikte tek bir varsayım yapılması koşuluyla 5 nicelik belirlenebilir. Bu varsayım $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$ 'dir¹. Bu durumda denklemler aşağıdaki gibi düzenlenir.

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_2 \quad (C.10)$$

$$\rho_p^\infty = \rho_2 \tau_p = \varepsilon_0 \varepsilon_2 [\rho_1^2 \rho_2 / (x \rho_1 + \rho_2)]^{1/2} \quad (C.11)$$

$$\varepsilon_p^\infty = \varepsilon_2 \quad (C.12)$$

$$\varepsilon_p^0 = \varepsilon_2 \frac{x \rho_1^2 + \rho_2^2}{(x \rho_1 + \rho_2)^2} \quad (C.13)$$

$$\tau_\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_2 \frac{\rho_1 \rho_2}{x \rho_1 + \rho_2} \quad (C.14)$$

Dolayısıyla bu denklemler aracılığıyla ulaşılan teorik değerlerin, Şekil C.1 ve Şekil C.2'de görüldüğü gibi deneysel sonuçlarla uyum içerisinde olduğu görülmektedir. Sonuç olarak Koops bu çalışması ile ferrit esaslı yarıiletken malzemenin deneysel değerleri yardımıyla özdirenç ve dielektrik sabiti değerinin artan frekansla birlikte azaldığını, kayıp faktörünü ise bir zirve noktası değeri gösterdiğini gözlemlemiştir. Eşdeğer devre analizini göz önünde bulundurduğunda ise, malzemenin iyi iletken taneciklerden ve zayıf iletken tabakalardan oluştuğunu önermiştir. Bu durumda artan frekansla birlikte dielektrik sabitinde gözlenen azalmanın yük taşıyıcıların tabakalar etrafında hareketinin sınırlanması nedeniyle gerçekleştiğini belirlemiştir.

¹ Bu varsayım çeşitli oksitlerin ölçülen gerçek ε_1 ve ε_2 değerlerinin aynı olmasından dolayı belirlenmiştir. Farklı maddelerin yapılarındaki küçük değişimler ρ_1 ve ρ_2 değerlerinde çok büyük sapmalara yol açmaz ve bu durumda ε_1 ve ε_2 değerleri değişmez.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Seda ERDÖNMEZ
Doğum Tarihi ve Yeri : 04.08.1985, Lüleburgaz
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : sedaerdonmez@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Fizik	Kocaeli Üniversitesi	2012
Lisans	Fizik	Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi	2008
Lise	Fizik	Marmara Lisesi	2002

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2014	YTÜ/Fizik Bölümü	Araştırma Görevlisi

YAYINLARI

Makale

1. **Erdönmez S.**, Özkazanç E., (2014). "Power-law conductivity in polythiophene/copper(II) acetylacetonate composites", *Polymer International*, 63:31-36.
2. **Erdönmez S.**, Karabul Y., Bulgurcuoğlu A.E., Kiliç M., Güven Özdemir Z., İçelli O., (2017). "Sodium Meta Silicate Doped PPy and PT Composites with Giant Dielectric Constant ", *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 24:3031-3037.
3. Buyukeksi S.I., Sengul A., **Erdönmez S.**, Altındal A., Orman E.B., Ozkaya A.R., (2018). "Spectroscopic, electrochemical and photovoltaic properties of Pt(II) and Pd(II) complexes of a chelating 1,10-phenanthroline appended perylene diimide", *Dalton Transactions*, 47:2549-2560.
4. Karabul Y., Kiliç M., Güven Özdemir Z., **Erdönmez S.**, İçelli O., (2018). "Polythiophene Based Composite with Enhanced Dielectric Performance with Basalt", *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 25:325-333.
5. Erden İ., Arslan Faideci M., **Erdönmez S.**, (2018). "Dye-sensitized solar cell performance of a cobalt(III/II) redox mediator with the 4,5-diazafluoren-9-one ligand", *Transition Metal Chemistry*, 43:1-6.
6. Kiliç M., Karabul Y., Güven Özdemir Z., **Erdönmez S.**, Bulgurcuoğlu A.E., Yeşilkaya S.S., Okutan M., İçelli O., (2018). "The Effect of Borax Additive on the Dielectric Response of Polypyrrole", *Bulletin of Materials Science*, 41:1-10.
7. Bulgurcuoğlu, A.E., Karabul, Y., Kiliç, M., Güven Özdemir, Z, **Erdönmez, S.**, Süngü Misirlioğlu, B., Okutan, M. and İçelli, O., "Structural Analysis and Dielectric Relaxation Mechanism of Conducting Polymer/ Volcanic Basalt Rock Composites", *Materials Science-Poland*, (2019). (DOI: 10.2478/msp-2019-0042)

Bildiri

1. **Erdönmez S.**, Süngü Misirlioğlu B., Altındal A., "Dye-sensitized solar cell based on ball type phthalocyanine dyes", (2015). 9th International Physics Conference of the Balkan Physical Union (BPU9), İstanbul.
2. **Erdönmez S.**, Bulgurcuoğlu A.E., Karabul Y., Kiliç M., Güven Özdemir Z., Okutan M., et al., (2016). "A Comprehensive Study on Dielectric Mechanism of Conducting Polymers/ Sodium Silicate Composites", 2nd International Conference on Organic Electronic Material Technologies (OEMT-2016), Çanakkale.
3. Bulgurcuoğlu A.E., **Erdönmez S.**, Karabul Y., Kiliç M., Yılmaz Canlı N., İçelli O., et al. (2016). "Impedance Properties of Conducting Polymers Basalt Composites Under Magnetic Field", 2nd International Conference on Organic Electronic Material Technologies (OEMT-2016), Çanakkale
4. Kiliç M., Karabul Y., **Erdönmez S.**, Bulgurcuoğlu A. E., Yağci Ö., Alkan Ü., et al., (2016). "Dielectric Characterization of Conducting Polymers/Borax Composites", 2nd

International Conference on Organic Electronic Material Technologies (OEMT-2016), Çanakkale.

5. Bilen O., Karabul Y., **Erdönmez S.**, Kiliç M., Güven Özdemir Z., (2017). "Polythiophene/Basalt Composites: Synthesis, Structural Analysis and Dielectric Properties ", 70th IASTEM International Conference on Environment and Natural Science, Londra.

6. **Erdönmez S.**, Karabul Y., Kiliç M., İçelli O., Güven Özdemir Z., (2018). "The Influence of Nano Structured Tungsten Oxide Additive On The Impedance Spectrum of Polythiophene", 3rd International Conference on Organic Electronic Material Technologies (OEMT2018), Kırklareli.

7. Alkan Ü., Kiliç M., **Erdönmez S.**, Karabul Y., Güven Özdemir Z., İçelli O., (2018) "Mechanical Performance of PP/BiSr₂CaCu₂O_{6.5} Composites", 3rd International Conference on Organic Electronic Material Technologies (OEMT2018), Kırklareli.

8. **Erdönmez S.**, Topuz S., Karabul Y., Kiliç M., İçelli O., Güven Özdemir Z., (2019). "Enhanced Conductivity at PPy with the Addition of Tungsten Based Oxide Nanoparticles", Balkan 1. Uluslararası Uygulamalı Bilimler Kongresi, Edirne.

9. **Erdönmez S.**, Ongun İ.E., Karabul Y., Kiliç M., İçelli O., Güven Özdemir Z., (2019). "The Complex Permittivity and AC Conductivity Analysis of PIn/Nano Structured WO₃ Composites", Balkan 1. Uluslararası Uygulamalı Bilimler Kongresi, Edirne.

10. Keskin U., **Erdönmez S.**, Karabul Y., Kiliç M., İçelli O., Güven Özdemir Z., (2019). "AC Electrical Parameters of Polyindole/Volcanic Rock Composites", Balkan 1. Uluslararası Uygulamalı Bilimler Kongresi, Edirne.

11. İncedal İ., **Erdönmez S.**, Karabul Y., Kiliç M., İçelli O., Güven Özdemir Z., (2019). "Comparison of The Structural and AC Impedance Properties of PIn/Na₂SiO₃ and PIn/Na₂B₄O₇ Composites", Balkan 1. Uluslararası Uygulamalı Bilimler Kongresi, Edirne.

Proje

1. YTÜ DOP- İletken Polimer Kompozitlerin Sentezi ve Elektriksel Özelliklerinin Belirlenmesi, (2016-01-01-DOP03) (2016-2019).