

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Al/(BSA KATKILI PANI)/p-InP SCHOTTKY DİYOTUN
HAZIRLANMASI VE DİELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN
FREKANS BAĞLI İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Nursel KARAOĞLAN

**Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ**
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Cuma BİNDAL

Temmuz 2020

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**Al/(BSA KATKILI PANI)/p-InP SCHOTTKY DİYOTUN
HAZIRLANMASI VE DİELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN
FREKANSA BAĞLI İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Nursel KARAOĞLAN

Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ

Bu tez 01 / 07 /2020 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı

Üye

Üye

Üye

Üye

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.



Nursel KARAOĞLAN

01.07.2020

TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim boyuncaengin bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, her konuda desteğini almaktan çekinmediğim, araştırmanın planlanmasından yazılmasına kadar tüm aşamalarında teşvik eden, aynı titizlikte beni yönlendiren Sayın Prof. Dr. Cuma BİNDAL’a, tez çalışması boyuncaengin bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım ve aynı zamanda laboratuvarında bulunan tüm imkanlardan da faydalanmamı sağlayan Sayın Prof. Dr. Şemsettin ALTINDAL’a, doktora sürecimde ilgisini, bilgisini ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, çalışmalarımı ışık tutan Sayın Prof. Dr. Habibe TECİMER’e, tez savunma sınavında tanıştığım, tez çalışmasının sonuçlandırılmasında büyük katkı sağlayan, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım Sayın Prof. Dr. Güven ÇANKAYA ve Sayın Prof. Dr. Mahmut ÖZACAR’a, jüri üyesi Sayın Doç. Dr. Mediha İPEK’e, tez sürecimin başında yönlendirmeleri ve bilgilendirmeleriyle çalışmamın şekillenmesine büyük katkı sağlayan Sayın Prof. Dr. Fatma MEYDANERİ TEZEL ve Sayın Doç. Dr. Serhat Orkun TAN’a, numunelerimin üretilmesi, testi ve ölçümü gibi deneysel çalışmalarımın başarılı bir şekilde gerçekleşmesinde, kurumsal olarak imkanlarından faydalandığım Sakarya Üniversitesi Biyomedikal, Manyetik, Yarıiletken Malzemeler Uygulama ve Araştırma Merkezi (BİMAYAM)’ne, Karabük Üniversitesi Demir-Çelik Enstitüsü’ne ve Bartın Üniversitesi Malzeme Laboratuvarı’na, her konuda sabırla yanımda olan eşim Kürşat Mustafa KARAOĞLAN’a, tez sürecimin içinde doğan ve büyüyen en büyük destekçilerim, ihmal etmemeye çalışsamda haklarını hiçbir zaman ödeyemeyeceğim canım oğlum Ahmet Tarık KARAOĞLAN ve canım kızım Nevşin KARAOĞLAN’a, aynı zamanda dua ve destekleriyle hep yanımda hissettiğim anneme, babama, aileme ve tüm sevdiklerime en kalbi duygularımla teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	vii
TABLolar LİSTESİ	x
ÖZET	xi
SUMMARY	xii
 BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
 BÖLÜM 2.	
TEORİK BİLGİLER	4
2.1. Polimerik Malzemeler	4
2.1.1. İletken polimerler	5
2.1.2. Polianilin (PANI) ve yapısı	16
2.1.3. PANI'nin sentez yöntemleri	21
2.1.4. PANI'nin çözünürlüğü	30
2.1.5. PANI'nin uygulama alanları	31
2.2. MPS Yapıdaki Schottky Diyotlar (SDs)	32
2.2.1. Omik ve Schottky kontak	36
2.2.2. İdeal Schottky Diyotlar (SDs)'ın yapısı	41
2.2.3. Schottky Diyotlar (SDs)'da idealden sapmalar	42
2.2.4. Dielektrik özellikler	44
2.2.5. Dielektrik polarizasyon	52

BÖLÜM 3.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR	57
3.1. Materyal	57
3.2. Polimer Sentezi ve Sentez Koşulları	58
3.2.1. PANI-BSA sentezi	58
3.2.2. PANI sentezi	60
3.3. Polimer Çözeltilerin Hazırlanması	61
3.4. Polimer Karakterizasyonunda Kullanılan Cihazlar	61
3.4.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)	61
3.4.2. Ultraviyole ve Görünür Bölge (UV-Vis) spektroskopisi	62
3.4.3. Difüz Reflektans Spektroskopisi (DRS)	63
3.5. Al/BSA-PANI/p-InP Schottky Diyotun Yapımı ve Karakterizasyonunda Kullanılan Cihazlar	65
3.5.1. Döndürerek Kaplama (Spin Coating) cihazı	65
3.5.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	68
3.5.3. Omik ve Schottky kontakların oluşturulması	68
3.5.4. Kapasitans-Voltaj (C-V) ve İletkenlik-Voltaj (G/ω-V) ölçümlerinde kullanılan cihazlar	70

BÖLÜM 4.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR ve TARTIŞMA	71
4.1. PANI-BSA ve PANI'nin Sentezi ve Karakterizasyonu	71
4.1.1. PANI-BSA ve PANI sentezi	71
4.1.2. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) analizi	74
4.1.3. Ultraviyole ve Görünür Bölge Spektroskopisi (UV-Vis) analizi	76
4.1.4. Difüz Reflektans Spektroskopisi (DRS) analizi	78
4.2. Al/BSA-PANI/p-InP Schottky Diyotun Kapasitans-Voltaj (C-V) ve İletkenlik-Voltaj (G/ω-V) Karakteristikleri	80
4.2.1. Dielektrik Sabiti, Dielektrik Kayıp ve Kayıp Tanjant'ın frekansa bağlı incelenmesi	82
4.2.2. Elektrik Modülüs ve iletkenliğin frekansa bağlı incelenmesi	92

BÖLÜM 5.

GENEL SONUÇLAR ve ÖNERİLER	99
----------------------------------	----

KAYNAKLAR	102
-----------------	-----

ÖZGEÇMİŞ	117
----------------	-----



SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

APS	: Amonyum peroksidisülfat
CB	: İletim bandı
C_o (F)	: Boş kondanstörün kapasitansı
C_{org} (F)	: Organik arayüzey tabakanın kapasitansı
CSA	: Kamfor Sülfonik Asit
C-V	: Kapasitans- Voltaj
DBSA	: Dodesil Benzen Sülfonik Asit
DMSO	: Dimetilsülfoksit
DRS	: Difüz Reflektans Spektroskopisi
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
G/ω -V	: İletkenlik- Voltaj
HOMO	: En yüksek işgal edilmiş molekül yörüngesi
InP	: İndiyum Fosfit
LUMO	: En düşük işgal edilmemiş molekül yörüngesi
M' (Birimsiz)	: Elektrik modülünün reel kısmı
M'' (Birimsiz)	: Elektrik modülünün imajiner kısmı
M^* (Birimsiz)	: Kompleks elektrik modülü
MOS	: Metal-Oksit-Yarıiletken
MPS	: Metal-Polimer-Yarıiletken
MS	: Metal-Yarıiletken
NMP	: N-Metil Prolidon
N_{ss}	: Arayüzey durum yoğunluğu
PA	: Poliasetilen
PANI	: Polianilin
PANI-BSA	: Benzen Sülfonik Asit katkılı Polianilin
PANI-EB	: Polianilin Emeraldin Baz

PANI-ES	: Polianilin Emeraldin Tuz
PANI-HCl	: Hidrojen Klorür Asit katkılı Polianilin
PEDOT	: Polietilendioksitiyofen
p-InP	: p-tipi İndiyum Fosfit
PPP	: Poliparafenilen
PPS	: Polifenilensülfür
PPV	: Poliparaviniliden
PPy	: Polipirol
PT	: Politiyofen
p-TSA	: para-Toluen Sülfonik Asit
R_s	: Seri direnç
R_{sh}	: Paralel direnç
SD	: Schottky Diyot
SDs	: Schottky Diyotlar
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
$\tan\delta$ (Birimsiz)	: Tanjant kayıp
UV-Vis	: Ultraviyole-Visible (Görünür Bölge) Spektroskopisi
VB	: Valans bandı
ϵ' (Birimsiz)	: Dielektrik sabitinin reel kısmı
ϵ'' (Birimsiz)	: Dielektrik sabitinin imajiner kayıp kısmı
ϵ^* (Birimsiz)	: Kompleks dielektrik sabiti
σ_{ac} (S.cm-1)	: AC iletkenlik
σ_{dc} (S.cm-1)	: DC iletkenlik

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Monomer, polimer yapıları.	4
Şekil 2.2. İletken polimerlerde konjuge çift bağ yapısı (a) Teorikte çift bağ yapısı (b) Rezonans nedeniyle meydana gelen delokalize çift bağ yapısı.	6
Şekil 2.3. Bir monomerde bulunan çift bağ yapısı.	7
Şekil 2.4. Yapısal iletken polimerlerin sınıflandırılması.	9
Şekil 2.5. H ₂ 'nin band yapısı [32].	11
Şekil 2.6. Monomer, oligomer ve polimer band yapıları [33].	12
Şekil 2.7. İletken, yarıiletken ve yalıtkanların band yapıları [35].	13
Şekil 2.8. Polipirol'deki yük taşıyıcıları: (a) polaron ve (b) bipolaron.	13
Şekil 2.9. Poliasetilende bipolarondan iki soliton oluşumu.	15
Şekil 2.10. PANI'nin farklı oksidasyon durumları, PANI'nin katkılı (tuz) ve katkısız (baz) tüm formları [45].	17
Şekil 2.11. PANI'nin benzenoid (y) ve kinoid (1-y) yapıları.	18
Şekil 2.12. PANI'nin farklı renklerdeki formları [41].	20
Şekil 2.13. PANI-BSA ve PANI filminin UV-vis spektrumları [41].	21
Şekil 2.14. Anilinin polimerizasyon denklemi.	22
Şekil 2.15. PANI-BSA ve PANI elde edilme şeması [58].	24
Şekil 2.16. Anilin monomerinin polimerizasyonunda ilk adım olan radikal katyon oluşumu ve rezonans yapıları [64].	26
Şekil 2.17. PANI polimer zinciri oluşum basamakları [64].	27
Şekil 2.18. PANI-ES oluşumunda renk değişim denklemi.	28
Şekil 2.19. PANI kimyasal oksidatif polimerizasyon (a) protonlu PANI (b) polaron oluşumu (c) polaron düzenlemesi (d) PANI-EB oluşumu [70].	29

Şekil 2.20. (a) Anilin molekülü. (b) Polimerde indirgenmiş bir "benzenoid" grubu, (c) Yükseltgenmiş bir "kinoid" grubu.	29
Şekil 2.21. İletken polimerlerin uygulama alanları [29].	32
Şekil 2.22. Si kristali (a), n-tipi katkılamada elektron oluşumu (b), p-tipi katkılamada boşluk oluşumu (c) [91].	35
Şekil 2.23. Farklı malzemelerde enerji bariyer oluşumu: (a) metal–vakum; (b) metal–metal; (c) SDs/MS yapısı; (d) p-n kontak [95].	37
Şekil 2.24. Metal/n-tipi yarıiletken Schottky kontağın enerji band diyagramı (a) kontakdan önce (b) kontakdan sonra [100].	39
Şekil 2.25. Metal/n-tipi yarıiletken Omik kontağın enerji band diyagramı (a) kontakdan önce, (b) kontakdan sonra [100].	40
Şekil 2.26. Metal/p-tipi yarıiletken Schottky kontağın enerji band diyagramı (a) kontakdan önce (b) kontakdan sonra.	41
Şekil 2.27. SDs’da arayüzeyde a) yığılma b) tükenim c) tersinim durumları [101].	41
Şekil 2.28. SDs’da arayüzey durumları [100].	42
Şekil 2.29. Rs direncine sahip bir MS/MPS tipi SD' un eşdeğer devresi [10].	43
Şekil 2.30. MPS yapıda Rs ve Nss durumlarının neden olduğu değişiklikler [10].	44
Şekil 2.31. Kapasitörün çalışma mekanizması [108].	46
Şekil 2.32. (a) Vakum ve (b) dielektrik malzemeli kapasitör [109].	47
Şekil 2.33. Kayıp tanjant vektör diyagramı [109].	50
Şekil 2.34. Polarizasyonun dielektrik spektroskopisi [123].	54
Şekil 3.1. İletken polimer PANI-BSA sentez koşulları.	59
Şekil 3.2. PANI-BSA eldesi.	59
Şekil 3.3. Yalıtkan form olan saf PANI eldesi.	60
Şekil 3.4. FTIR Spektrometre cihazı.	62
Şekil 3.5. UV-Vis Spektrofotometre cihazı.	63
Şekil 3.6. Katı bir yüzeyden ışığın düzgün ve dağınık yansıması [131].	64
Şekil 3.7. Döndürerek Kaplama yöntemiyle ince film eldesi [136].	66
Şekil 3.8. Döndürerek Kaplama (Spin Coating) cihazı.	67
Şekil 3.9. Carl Zeiss Ultra Plus Gemini FESEM.	68
Şekil 3.10. Omik (a) ve Schottky kontak (b) yapımında kullanılan maskeler [10].	69
Şekil 3.11. C-V ve G/ω-V ölçümlerinde kullanılan Empedans Analizörü.	70

Şekil 4.1. Anilin monomer damıtma düzeneği.....	72
Şekil 4.2. PANI-BSA numunesinde elde edilen ham ürün karışımı.	73
Şekil 4.3. PANI-BSA ve PANI FTIR spektrumu.	74
Şekil 4.4. PANI ve PANI-BSA'nın UV-Vis spektrum ölçümleri.	77
Şekil 4.5. PANI ve PANI-BSA için optik bant aralığı grafiği.	79
Şekil 4.6. BSA/p-InP yarıiletken kristaline ait SEM görüntüsü.....	81
Şekil 4.7. BSA/p-InP yarıiletken kristaline ait SEM, (1), (2) EDX görüntüsü.	82
Şekil 4.8. Al/BSA-PANI/p-InP SD'un 1-200 kHz aralığında C-V grafiği.	83
Şekil 4.9. Al/BSA-PANI/p-InP SD'un 1-200 kHz aralığında G / ω -V grafiği.	84
Şekil 4.10. Al/BSA-PANI/p-InP SD kapasitansının frekans ile değişimi.	86
Şekil 4.11. Al/BSA-PANI/p-InP SD iletkenliğinin frekans ile değişimi.	86
Şekil 4.12. Al/BSA-PANI/p-InP SD'un 1-200 kHz aralığında ϵ' -V grafiği.	88
Şekil 4.13. Al/BSA-PANI/p-InP SD'un 1-200 kHz aralığında ϵ'' -V grafiği.....	89
Şekil 4.14. Al/BSA-PANI/p-InP SD'un 1-200 kHz aralığında $\tan\delta$ -V grafiği.	89
Şekil 4.15. Al/BSA-PANI/p-InP SD'un 2-5 V aralığında ϵ' -f grafiği.....	90
Şekil 4.16. Al/BSA-PANI/p-InP SD'un 2-5 V aralığında ϵ'' -f grafiği.	91
Şekil 4.17. Al/BSA-PANI/p-InP SD'un 2-5 V aralığında $\tan\delta$ -f grafiği.	91
Şekil 4.18. Al/BSA-PANI/p-InP SD'un 1-200 kHz aralığında M'-V grafiği.	94
Şekil 4.19. Al/BSA-PANI/p-InP SD'un 1-200 kHz aralığında M''-V grafiği.....	94
Şekil 4.20. Al/BSA-PANI/p-InP SD'un 2-5 V aralığında M'-f grafiği.....	95
Şekil 4.21. Al/BSA-PANI/p-InP SD'un 2-5 V aralığında M''-f grafiği.	95
Şekil 4.22. Al/BSA-PANI/p-InP SD'un 1-200 kHz aralığında σ_{ac} -V grafiği.	96
Şekil 4.23. Al/BSA-PANI/p-InP SD'un 2-5 V aralığında σ_{ac} -f grafiği.	97
Şekil 4.24. Al/BSA-PANI/p-InP SD'un N_{ss} -V grafiği.....	98

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. Yaygın iletken polimer türleri [26].	8
Tablo 2.2. İletken polimerlerde yük taşıyıcılar [35].	16
Tablo 2.3. İletken polimerlerin kimyasal ve elektrokimyasal yollarla eldesinin karşılaştırılması [24].	22
Tablo 2.4. InP kristalinin elektriksel özellikleri	36
Tablo 2.5. İş Fonksiyonlarına göre doğrultucu ve omik kontaklar [99].	38
Tablo 3.1. PANI-BSA ve PANI çözünürlük test sonuçları.	61
Tablo 4.1. Elde edilen polimerlerin moleküler yapısı ve sentez koşulları.	73
Tablo 4.2. PANI-BSA ve PANI' nin FTIR spektrumu.	75
Tablo 4.3. PANI'nin UV-Vis spektrumunda gözlenen absorpsiyon değerleri.	77
Tablo 4.4. PANI-BSA'nın UV-Vis spektrumunda gözlenen absorpsiyon değerleri.	78
Tablo 4.5. PANI-BSA ve PANI numunelerinin iletkenlik, E_g ve çözünürlük değerleri.	80

ÖZET

Anahtar kelimeler: BSA katkılı-PANI, Schottky Diyot, bant aralığı, yarıiletken, kapasitans, polarizasyon.

Bu tez çalışmasında, Benzen Sülfonik Asit katkılı Polianilin (PANI-BSA) arayüzeyli Schottky Diyot (SD) hazırlanarak, bu diyotun hem elektrik hem de dielektrik özellikleri geniş bir frekans ve voltaj aralığında incelenmiştir. İlk olarak, PANI-BSA ve saf PANI polimerleri sentezlenmiştir. Elde edilen PANI-BSA ve PANI numunelerinin yapısal özellikleri Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) ve Ultraviole Visible Spektroskopisi (UV-Vis) ile belirlenmiştir. PANI-BSA ve PANI polimerlerinin bant aralığı Kubelka-Munk eşitliği yardımıyla sırasıyla 2,32 ve 2,88 eV olarak hesaplanmıştır. PANI-BSA DMSO da yüksek çözünürlük göstermiştir. İkinci olarak sentezlenen PANI-BSA InP üzerine arayüzey olarak ince film halinde kaplanmış ve Al/(BSA katkılı-PANI)/p-InP SD yapısı hazırlanmıştır. Diyot özelliğine etki etme potansiyeli olan arayüzey aynı zamanda metal ve yarıiletken arasında yük geçişini düzenlemek amacıyla kullanılmıştır. SD' un 1-200 kHz aralığında ölçülen kapasitans ve iletkenlik voltajı ($C \& G/\omega - V$) verileri kullanılarak kompleks geçirgenliği ($\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$), kayıp tanjant ($\tan\delta$), kompleks elektrik modülünün ($M^* = M' + jM''$) ve elektriksel iletkenliğin (σ) reel ve imajiner bileşenleri frekans ve voltaja bağlı detaylıca incelenmiştir. Tüm bu parametrelerde polarizasyon ve yüzey durumlarından (N_{ss}) dolayı özellikle düşük frekanslarda büyük farklılıklar gözlenmiştir. ϵ' , ϵ'' ve $\tan\delta$ 'daki frekans ve voltaja bağlı bu tür davranışlar, Maxwell-Wagner-Sillars gevşemesi ile açıklanmıştır. İletkenlik (σ) değerleri düşük-orta frekanslarda neredeyse hiç değişmezken, DC ve AC iletkenlik değerleri yüksek frekanslarda artmaya başlamıştır. Düşük frekans bölgesinde M' ve M'' değerleri düşüktür ve kısa mesafeli yük taşıyıcıları mobilitesi nedeniyle yığılma bölgesinde artan frekansla artmaktadır. Sonuçta, frekansa bağlı bu değişimler, arayüzey durumlarının varlığına, onların yaşam sürelerine, polarizasyona ve voltaj altındaki yeniden yapılanıp düzenlenlenmesine atfedilmiştir.

PREPARATION OF Al/(BSA DOPED PANI)/p-InP SCHOTTKY DIODE AND INVESTIGATION OF FREQUENCY DEPENDENT DIELECTRIC PROPERTIES

SUMMARY

Keywords: BSA doped-PANI, Schottky Diode, band gap, semiconductor, capacitance, polarization.

In this thesis, Benzen Sulfonic Acid doped Polyaniline (PANI-BSA) interface layered Schottky Diode (SD) was prepared and both the electrical and dielectric properties of this diode was investigated in a wide frequency and voltage range. Firstly, PANI-BSA and pure PANI polymers were synthesized. Structural properties of the obtained PANI-BSA and PANI samples were determined by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Ultraviolet Visible Spectroscopy (UV-Vis). Band gap of PANI-BSA and PANI polymers were calculated as 2,32 and 2,88 eV, respectively, with the help of Kubelka-Munk equation. PANI-BSA showed high resolution in DMSO. Secondly, it was coated as thin film as an interface on the synthesized PANI-BSA InP and, Al/(BSA doped-PANI)/p-InP SD structure was prepared. The interface, which has the potential to affect the diode feature, has also been used to regulate the charge transfer between metal and semiconductors. Using the data of capacitance and conductivity voltage ($C \& G/\omega - V$) measured in the range of 1-200 kHz of SD, the complex transmittance ($\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$), the lost tangent ($\tan\delta$), the complex electrical module ($M^* = M' + jM''$) and electrical conductivity (σ) has been investigated in detail depending on frequency and voltage. Due to polarization and surface conditions (N_{ss}), large differences were observed in all these parameters, especially at low frequencies. Such behaviors depending on frequency and voltage in ϵ' , ϵ'' and $\tan\delta$ are explained by the relaxation of Maxwell-Wagner-Sillars. While conductivity (σ) values are almost unchanged at low-medium frequencies, DC and AC conductivity values started to increase at high frequencies. The values of M' and M'' in the low frequency region are low and the short distance charge carriers increase with increasing frequency due to their mobility. Ultimately, these frequency-dependent changes have been attributed to the presence of interface states, their lifetimes, polarization, and reorganization and regulation under voltage.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

İletken polimerin, 1970'lerin sonlarında, metallerin iletkenliklerine yaklaşan elektriksel iletkenlik göstermesinin keşfiyle [1] başlayan önemi günümüzde halen tüm hızıyla devam etmektedir. Yeni fonksiyonel materyallerin ve üretilen yeni teknolojilerin yaşamımızı kolaylaştırıcı etkileri çeşitli alanlarda görülmektedir. Özellikle elektronik endüstrisinde esnekliği, devre elemanlarına uyumlu olmaları, maliyetin azlığı gibi sayısız özellikleriyle iletken polimerler artan ilgi gören malzemelerdir [2]. Özellikle sentetik ayarlanabilirlik elektronik endüstrisinde inorganik malzemeler yerine polimerlerin tercih edilmesi için önemli avantajlardır. Polimer yapısında gerçekleştirilebilecek kimyasal değişiklikler önemli optik ve fiziksel özellikler kazanmasını sağlamaktadır. İletken polimerler elektrik iletim ve dağıtım malzemelerinde; elektronik devrelerde resistör, kapasitör ve diyot olarak, pillerde, mikro elektronikte, mikromakinalarda kullanılabilmektedir [3].

Metal-Yarıiletken (MS) yapıların özel bir türü olan Schottky Diyotlar (SDs), elektronik bir aygıt olarak anahtarlama kabiliyeti, iletkenlik ve yalıtkanlık durumları arasındaki geçişlere hızlı cevap verebilmesi gibi özelliklerle diğer diyotlardan ayrılmaktadır. Metal-Oksit-Yarıiletken (MOS) diyotun özelliklerini ve performansını iyileştirmek amacıyla geleneksel olarak kullanılan SiO_2 ye alternatif olarak, metal ve yarıiletken arasına organik/polimer bir tabaka yerleştirilerek Metal-Polimer-Yarıiletken (MPS) yapılar oluşturularak diyot özelliklerinde önemli değişimler elde edilmektedir [4] [5]. Polimer tabaka sayesinde metal ile yarıiletken arasında yük geçişleri düzenlenmiş ve arayüzey durumları passivize edilerek diyotun performansı artırılmış olmaktadır. Böylece geleneksel inorganik materyallerin organik olanlarla yer değiştirmesinin yolu açılmıştır.

SDs'da Kapasitans-Voltaj (C-V) ve İletkenlik-Voltaj (G/ω -V) ölçümleri tek frekans değerinde ölçüldüğünde dielektrik özellik ile ilgili yeteri kadar güvenilirlikte bilgi elde edilememektedir [6] [7] [8] [9]. Bu nedenle ölçümler geniş bir frekans aralığında alınarak sonuçların güvenilirliği artırılmış olacak ve diyotun hangi frekans aralığında özelliklerinin değiştiği tespit edilebilecektir.

Polimer arayüzeyin sahip olduğu kalınlık, homojensizlik, katkı yoğunluğu gibi fiziksel ve kimyasal özellikleri yapılan çalışmalarda büyük önem taşımaktadır. Örneğin polimer tabakanın kalınlığı belirli bir değerden fazla ise ($>300\text{\AA}$) diyot özelliğinden değil kapasitör özelliğinden bahsedilmesi gerekmektedir [10]. Hem diyot hem de kapasitör özelliği gösteren bu yapılarda kullanılan polimerin iletkenliğini ve de dielektrik özelliklerini arttırabilmek için çeşitli katkıların (doping) çeşitli oranlarda kullanılması büyük farklılıklar oluşturacaktır. Polimerin seçiminde sentez biçimi ve kolaylığı, katkılama türü, işlenebilme kolaylığı, çözünürlük, çok yönlü uygulanabilirliği gibi pek çok özellik uygulamada başarı için önem taşımaktadır.

Günümüzde ticari olarak elde edilen pekçok polimerin yanısıra yeni polimerler de sentezlenmeye devam edilmektedir. Bu polimerlerden biri olan Polianilin (PANI), organik metal olarak da adlandırılmakta ve katkılama ile iletkenlik ve yalıtkanlığın geri dönüşümlü kontrolü, sentez kolaylığı, çevresel kararlılığı gibi özellikleri ile üzerinde çok sayıda çalışma yapılan iletken polimerler arasında ön sırada gelmektedir [11].

PANI sentezi kimyasal ve elektrokimyasal olarak her iki yolla da yaygın bir biçimde gerçekleştirilebilmektedir. Elektrokimyasal yöntemler kimyasal verimlere göre daha düşük verime sahip olma eğilimindedir [12]. Ayrıca, kimyasal yöntemler büyük ölçekli üretim için çok daha uygundur, bu nedenle tez çalışmasında kimyasal sentez yöntemleri üzerinde yoğunlaşmıştır. Anilin polimerizasyonu için çok sayıda kimyasal yöntem kullanılmış olup, bunların çoğu çözelti içinde gerçekleşmektedir. Kimyasal sentez yönteminde tipik olarak Demir (III) Klorür (FeCl_3) ve $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ formülüne sahip Amonyum Peroksidisülfat (APS) gibi kimyasal oksidanlar kullanılmaktadır. Reaksiyonlar tipik olarak 0 ila -5°C arasında yürütülmektedir. Düşük

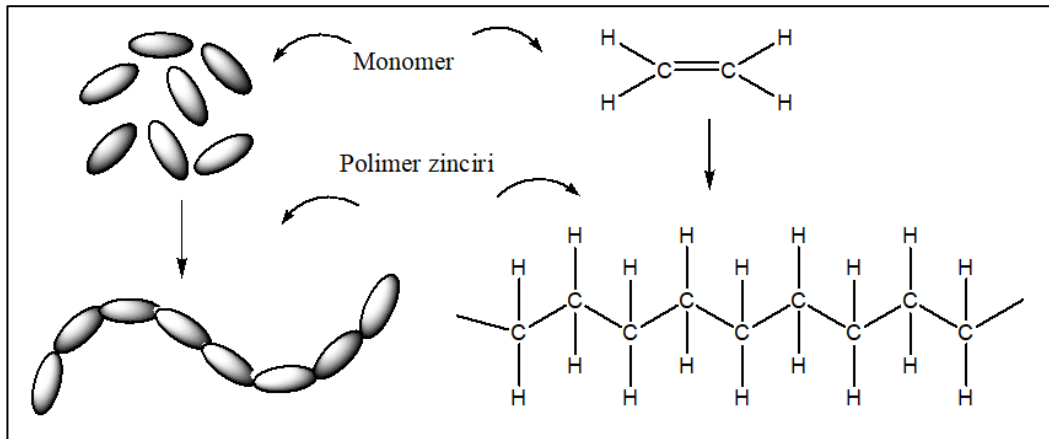
reaksiyon sıcaklığı daha yüksek moleküler ağırlığa yol açar; Bununla birlikte daha iyi bir oksidan olan APS, asidik ortamda düşük sıcaklıklarda çözünürlük sınırlamasına sahiptir [13]. Bu nedenle oda sıcaklığı ideal ortam sıcaklığını oluşturmaktadır. Katkılama genellikle HCl ve H₂SO₄ asidik bir çözelti içinde APS gibi güçlü oksitleyici ajanların kullanılmasıyla başlatılmaktadır. Elde edilen iletken PANI numuneleri çözünürlük olarak zayıf olduğundan polimerde ince film eldesi zorlaşmaktadır. Bu nedenle çözünürlüğü artıracak bir katkı maddesi olan BSA üzerinde çalışılmıştır. Kimyasal sentez yoluyla asidik sulu ortamlarda oksidan olarak APS kullanılarak anilin oksidasyonu, PANI'yi iletken polimer formunda elde etmek için en çok kullanılan sentetik yol haline gelmiştir.

Bu doktora tez çalışmasında, ilk olarak, Benzen Sülfonik Asit katkı Polianilin (PANI-BSA) ve saf PANI polimerleri kimyasal oksidasyon yöntemi ile sentezlenmiştir. Katkılamanın türü ve derecesini anlamak için polimer numunelerin yapısal ve optik özellikleri Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FTIR), Ultraviyole Visible spektroskopisi (UV-Vis) ve Difüz Reflektans Spektroskopisi (DRS) ile karakterize edilmiştir. SDs'ın performansı kullanılan metal ve yarıiletkenlerin türüne ve metal ile yarıiletken arasında kullanılan arayüzey tabakanın dielektrik sabitinin yüksekliğine bağlı olmaktadır. Metal ve yarıiletkeni izole etmek, yük geçişlerini düzenlemek ve aygıt performansını artırmak amacıyla arayüzey olarak PANI-BSA kullanılarak Al/(PANI-BSA)/p-InP SD yapısı elde edilmiştir. Al/(PANI-BSA)/p-InP SD'un dielektrik sabiti (ϵ'), dielektrik kayıp (ϵ''), dielektrik kayıp tanjantı ($\tan\delta$) ve elektrik modülüsün reel ve imajiner kısmı (M' ve M'') gibi dielektrik özellikleri ve elektrik iletkenlik (σ) değerleri de 1 kHz – 200 kHz frekans aralığında, oda sıcaklığında ve karanlıkta ölçülen Kapasitans-Voltaj (C-V) ve İletkenlik-Voltaj (G/ ω -V) ölçümlerinden hesaplanarak detaylı bir şekilde incelenmiştir.

BÖLÜM 2. TEORİK BİLGİLER

2.1. Polimerik Malzemeler

Polimer denildiğinde insanların ilk aklına gelen Polietilentereftalat (PET) veya Polivinilklorür (PVC) gibi plastiktikler olmaktadır. Biraz daha düşünüldüğünde kauçuklar (örn., Poliizopren- doğal kauçuk), farklı elyaflar (doğal ve sentetik elyaflar) ve kumaşlar (kadife, saten) akla gelen diğer polimerlerdendir. Polimerlerin keşfinden önce de insanlar günlük yaşamında giyinme (pamuk, ipek), dokuma (keten, yün), gıda (nişasta, jelatin), takı (kehribar, deniz kabuğu) gibi pek çok amaçla bu dev molekülleri kullanmışlardır. Ancak günlük yaşamda yararlandıkları bu doğal polimerik malzemelere ek olarak sentetik polimerik malzeme ürün çeşitliliğinde 1930 lardan başlayarak büyük bir artış gözlenmektedir. Bu artışın nedeni, polimer kimyasındaki gelişmelerdir ve temel yapıları polimer olan pek çok sentetik termoplastik, elastomer ve termosetlerin kullanıma sunulmasıdır [14]. Polimerler, monomer olarak adlandırılan birimlerin zincir benzeri tekrarından oluşan, dev moleküllerdir (Şekil 2.1.).



Şekil 2.1. Monomer, polimer yapıları.

Polimerler fiziksel yapısına (örn. iletkenliğine), kimyasal yapısına ve uygulamalara göre farklı isimlerle sınıflandırılmıştır. Zincir yapısına göre doğrusal, dallanmış veya çapraz bağlanmış olarak tanımlanmıştır. Monomer yapısına göre tüm monomerlerin aynı olduğu homopolimer veya iki veya daha fazla monomerin dahil olduğu kopolimer olarak sınıflandırılmaktadır. Kopolimerler, rastgele kopolimer, alternatif kopolimer, blok kopolimer ve graft kopolimerini içerecek şekilde kendi içinde sınıflandırılmaktadır. Bu homopolimer ve kopolimerler ayrıca yıldız polimeri, tarak polimeri, merdiven polimeri, dendrimer ve benzeri gibi farklı molekül segment düzenlemesi olan polimerler halinde de hazırlanabilmektedir. Isıya karşı gösterdiği davranışa göre termoplastik veya termoset polimerler olarak ikiye ayrılmaktadır. Fiziksel yapısına göre kristalimsi, yarı kristalimsi ve amorf olan polimerler veya iletken ve yalıtkan polimerler şeklinde sınıflandırmak mümkün olmaktadır.

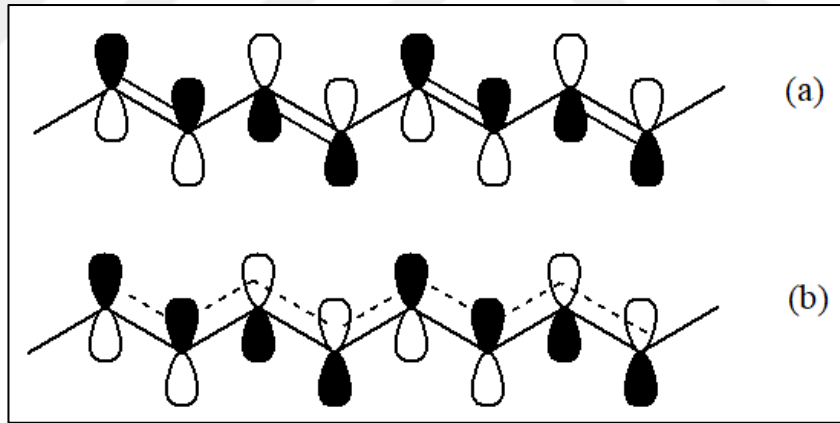
Günümüzde de hızla devam eden bilimsel çalışmalarla hafif, az maliyetli, mekanik özellikleri üstün, inert, korozyona karşı dirençli, düşük nem geçirgenlikli, elektriksel ve optik özellikleri geliştirilebilen yeni polimerler sentetik olarak üretilebilmektedir. Bu üstün özelliklerinden dolayı yalnızca kimyacıların değil, tekstil [15], nanoteknoloji [16], biyoteknoloji [17], savunma sanayi [18], fizik, malzeme alanında çalışan pek çok araştırmacının ilgisini çekmektedir.

2.1.1. İletken polimerler

Polimerler, yaygın olarak yalıtkan maddeler olarak bilinmekte ve kullanılmaktadır. Bu nedenle elektrik kablo yalıtımı, anti statik yer döşemesi gibi yalıtkan özellik aranan alanlarda sıklıkla kullanıldığı görülmektedir [19]. Ancak iletken ve elektroaktif polimerlerin keşfi bu duruma yeni bir bakış açısı getirmiş ve farklı özellikleri ile bu alanda yeni ufuklar açmıştır. İletken polimerler kimyasal olarak [20] veya elektrokimyasal [21] olarak kolayca sentezlenebilmelerinden dolayı birçok teknolojik uygulama için ileriye dönük materyaller haline gelmiştir. Polimerlerin iletkenliğinin öne çıktığı ilk önemli çalışmada, yalıtkan olarak bilinen siyah renkli toz halinde bir polimer olan Poliasetilen, 1974'te Ziegler-Natta katalizörü ile metalik görünümde düşük iletkenlik gösteren filmler halinde elde edilmiştir [22]. Ardından 1977'de

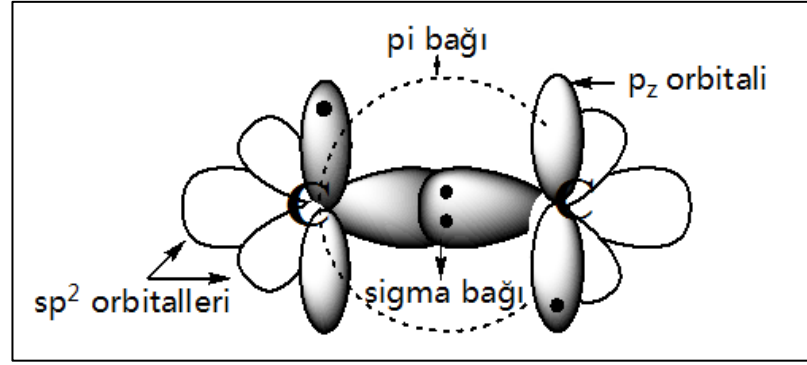
Shirakawa, Hegeer ve MacDiarmid birlikte yürüttükleri çalışmada, poliasetilen filmleri iyot buharına tutarak yükseltgediğinde iletkenliğinde 10^9 kat artış gözlemlemişler ve bu sayede metallerinkine yaklaşan bir iletkenlik elde etmişlerdir. Shirakawa, Hegeer ve MacDiarmid'in bu çalışmaları ile bilinen en yüksek polimer iletkenliği elde edilmiş ve kendilerine 2000 yılında Kimya Nobel ödülünü kazandırmıştır. Bu çalışmanın önemi ana zincir iletken polimerleri keşfi ve bu polimerlerde adına katkılama (doping) denilen işlem ile yalıtkandan metale kadar geniş bir yelpazede iletkenlik elde edebilme yeteneğine erişilebilmiş olmasıdır. Bu keşif, π -bağlı makromoleküllerin (konjuge polimerler) temel kimyası ve fiziğinin daha da anlaşılmasının yolunu açmıştır [23].

İletken polimerler, polimer örgüsünde elektronların zincir boyunca taşınmasını sağlayan konjuge çift bağlar bulundurmaktadırlar. Konjuge yapı, π -bağını oluşturmak için p-orbitallerin üst üste binen elektron bulutuyla meydana gelen alternatif tek ve çift bağ dizisine denilmektedir (Şekil 2.2.) [24].



Şekil 2.2. İletken polimerlerde konjuge çift bağ yapısı (a) Teorikte çift bağ yapısı (b) Rezonans nedeniyle meydana gelen delokalize çift bağ yapısı.

Bu konjuge yapı ardışık bir σ (sigma) ve bir π (pi) bağı içermektedir (Şekil 2.3.). σ bağı kuvvetli delokalizasyon içerir, fakat π bağlarında delokalizasyon daha zayıftır. Bu nedenle yüksek iletkenlik için konjugasyon tek başına yeterli olmamaktadır. Zincir üzerinde elektron fazlalığı veya elektron boşluğu oluşturmak delokalizasyona katkı sağlayacaktır [14].

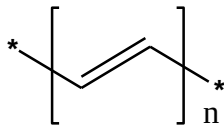
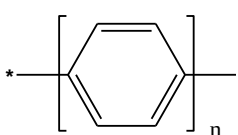
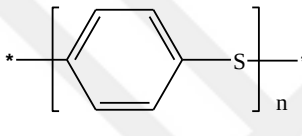
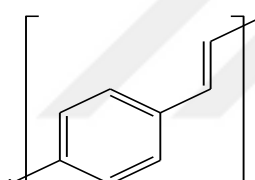
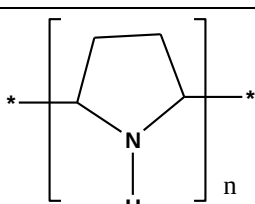
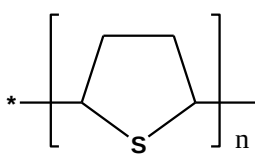
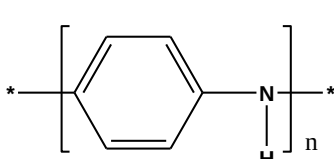


Şekil 2.3. Bir monomerde bulunan çift bağ yapısı.

Yani, elektronların π -orbitalleri içindeki hareketi, bu tip polimerler için iletkenlik kaynağıdır ve iletkenlik seviyesini arttırmak için çoğu zaman bir katkı maddesi gerekmektedir. Bu özelliği ile iletken polimerler, tüm elektronları numunede serbest hareket eden metallerle farklılık ortaya koymaktadır. Polimer omurgası boyunca sahip oldukları elektron delokalizasyonu onlara benzersiz optik ve elektriksel özellikler kazandırmaktadır [25]. İletken polimerler arasında Poliasetilen (PA), Polianilin (PANI), Polipirol (PPy), Politiyofen (PTh) ve daha yakın zamanda Polietilendioksitiyofen (PEDOT) yoğun olarak incelenmiş polimerlerdendir. Yaygın bilinen iletken polimerlerden bazıları ve iletkenlik değerleri Tablo 2.1’de verilmektedir.

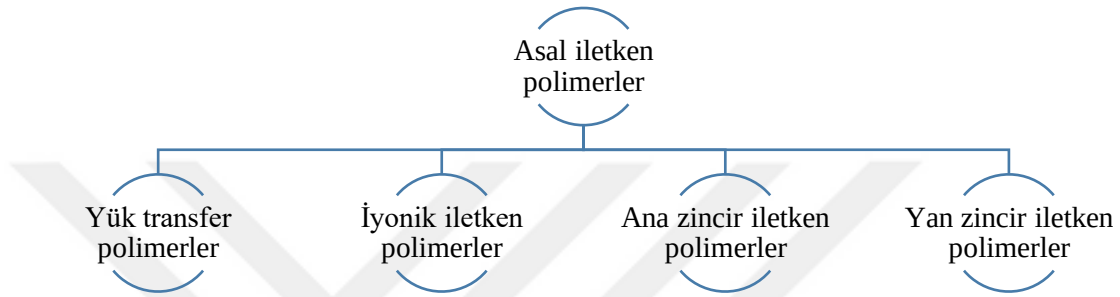
İletken polimerler, metaller ve plastiklerin birleşimi niteliğinde özelliklere sahiptir. Kendi içinde en geniş anlamda sınıflandırıldığında dolgulu (extrinsic) iletken polimerler ve asal (intrinsic) iletken polimerler olmak üzere iki tür iletken polimer ailesi mevcuttur. Bu iki tanımlama aynı zamanda yarıiletkenler (intrinsic ve extrinsic yarıiletkenler) içinde kullanılabilir. İletken olarak dolgulu polimerler genellikle karbon siyahı, grafit veya metal oksit parçacıkları gibi iletken katkı maddelerini yalıtıcı bir polimer matrisine yükleyerek imal edilmektedir. Yalıtkan bir polimer matrisi, yüksek iletkenlik sağlamak için bir karbon veya ametal gibi partikül veya lifli iletken dolgu maddeleriyle katkılılandırıldığında meydana gelen sistemi bir kompozit olarak adlandırmak daha doğru olmaktadır.

Tablo 2.1. Yaygın iletken polimer türleri [26].

İletken Polimer	Max. İletkenlik (S.cm ⁻¹)	KatkılamaTipi	
	Poliasetilen (PA)	200-1000	n, p
	Poliparafenilen (PPP)	500	n, p
	Poliparafenilensülfid (PPS)	3-300	p
	Poliparavinilen (PPv)	1-1000	p
	Polipirol (PPy)	40-200	p
	Politiyofen (PTh)	10-100	p
	Polianilin (PANI)	1-5	n,p

İşleme kolaylığı, iyi çevresel stabilite ve çok çeşitli elektriksel özellikler nedeniyle, iletken olarak dolgulu polimerlerin kullanımı artmasına rağmen çok fazlı olması nedeniyle homojenliğin sağlanamaması en büyük dezavantaj olmaktadır [27].

Asal iletken polimerler ise kendi içinde dört ana sınıfa ayrılabilir. Ayrılan bu sınıflar Şekil 2.4.'te verilmektedir.



Şekil 2.4. Yapısal iletken polimerlerin sınıflandırılması.

Polimer ana zinciri boyunca alternatif tek ve çift bağların veya konjuge bölümlerin varlığından dolayı “Ana zincir iletken polimer” olarak adlandırılan polimerler bu bölümde ayrıntılı bir şekilde ele alınacaktır. Bu ana zincir yarıiletken polimer, sırasıyla dopantların eklenmesiyle anyonlar veya katyonlarla sonuçlanan polimer ana zincirinden elektronların eklenmesi veya çıkarılmasıyla iletken bir forma dönüştürülebilmektedir. Elektriksel alanın etkisi altında, radikal anyonlar veya radikal katyonlar, bir sahadan diğerine atlayan yük taşıyıcıları olarak hareket etmekte, böylece iletkenliği arttırmaktadır. Bununla birlikte, ana zincirde metal benzeri değerlik bantları olmadığından, katkılı olmayan ana zincir iletken polimerleri genellikle daha düşük iletkenlik göstermektedir [28].

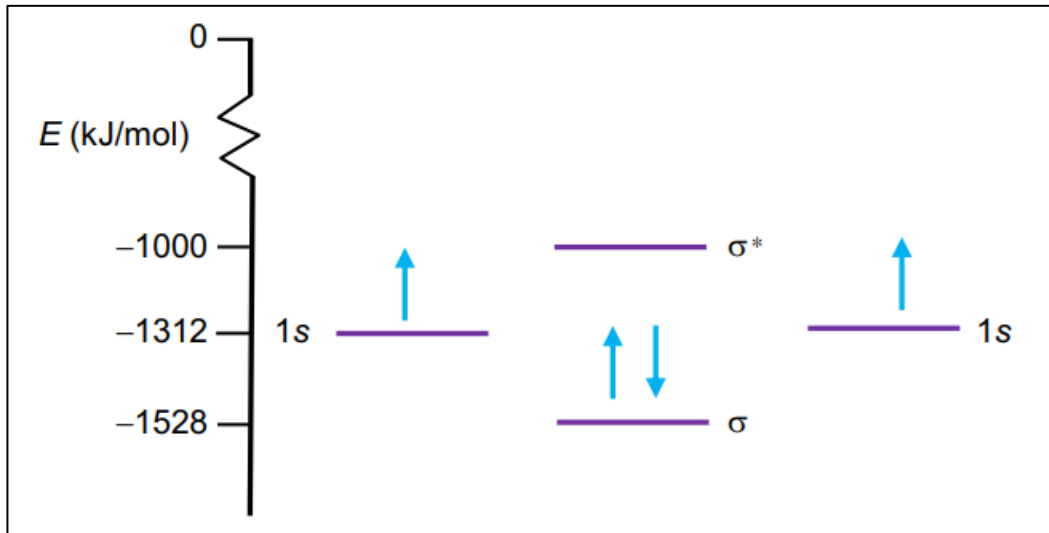
π -konjuge polimerlerin iletkenliğini artırmada kullanılan "doping" maddesi geleneksel inorganik yarıiletkenlerden önemli ölçüde farklılıklar göstermektedir.

Bu farklılıklar şu şekilde listelenmiştir [29]:

- a. İletken polimerlerde doping, inorganik yarıiletkenlerden farklı olarak bir oksidasyon (p tipi doping) veya redüksiyon (n-tipi doping) işlemidir. Her iki reaksiyonu da gerçekleştirebilen amfoterik polimerler de bulunmaktadır.
- b. İletken polimerlerde iletkenlik artışı için sadece π -konjuge yapı yeterli değildir, ayrıca dopingin neden olduğu karşıt iyonları da içermelidir. İnorganik yarıiletkenlerde karşıt iyon bulunmamaktadır.
- c. Yalıtkan konjuge polimerler, kimyasal veya elektrokimyasal doping yoluyla iletken polimerlere dönüştürülebilmekte ve sonuçta doping yoluyla yalıtkan durumuna getirmek için tekrar kullanılabilir. De-doping olarak adlandırılan bu özellik inorganik iletkenlerde bulunmamaktadır.
- d. İnorganik yarıiletkenlerde doping derecesi çok düşük ($\sim 0,1\%$) iken, polimerlerin yapımında doping derecesi 50% ye kadar çıkabilmektedir. Dolayısıyla iletken bir polimerdeki elektron yoğunluğu inorganik yarıiletkenlerden daha yüksektir fakat yük taşıyıcılarının mobilitesi, kusurlar veya zayıf kristallenme nedeniyle inorganik yarıiletkenlerden düşüktür.

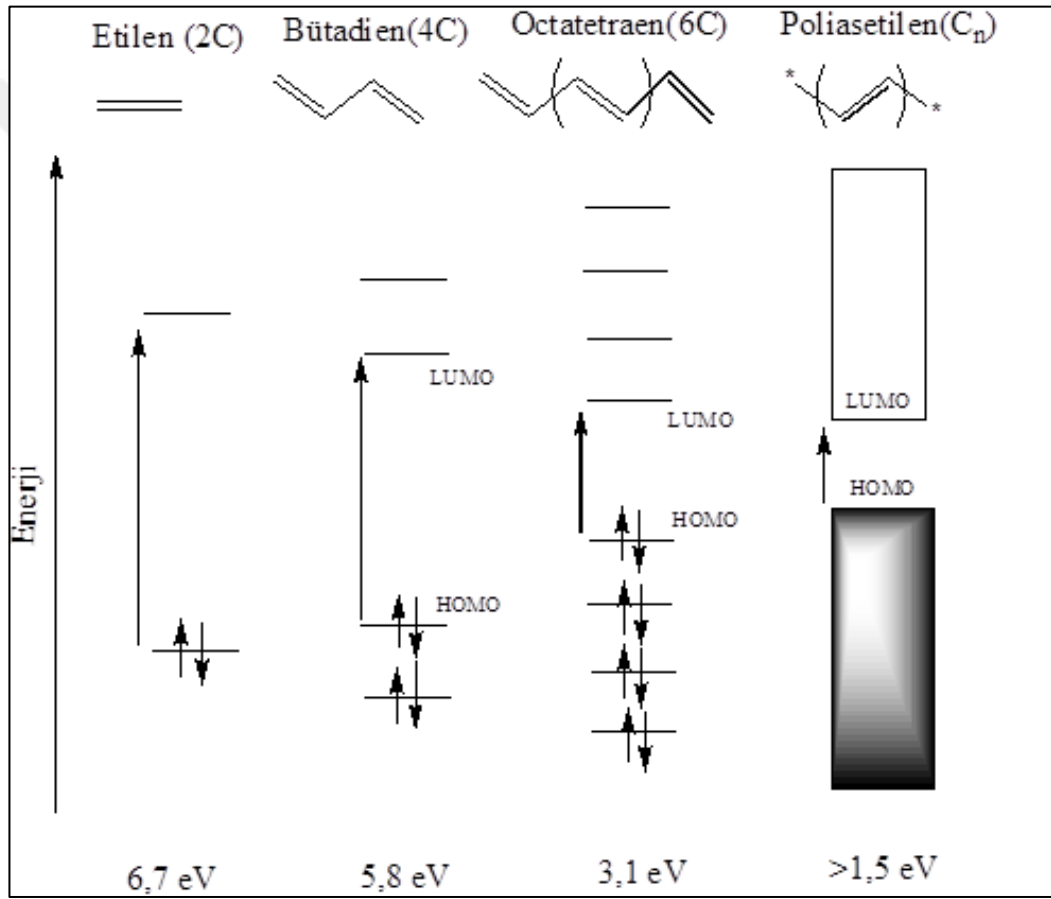
Katkı maddesi (doping), nötr bir polimeri yükseltgeme (p-doping) veya indirgeme (n-doping) ve sırasıyla bir karşıt anyon veya katyon (dopant iyonu) sağlama işlemidir. Katkılama üzerine, karşıt iyonların yüklü iletken polimer omurgasında tuz oluşturması nedeniyle net sıfır yüklü bir iletken polimer sistemi üretilmektedir. Ardından polimerde yüklü polaronlar (yani, radikal iyonlar) veya bipolaronlar (yani, dikatyonlar veya dianyonlar) şeklinde yük taşıyıcıları meydana gelmektedir. Elektronların tekrarlanan polimer ünitesi olan monomerler arasında çekimden kaynaklanan hareketliliği, genellikle "elektron atlaması (hopping)" olarak adlandırılan, zincirler boyunca ve zincirler arasında yük hareketliliği sağlamaktadır. Bu yük taşıyıcıların konjuge iletken polimer omurgası boyunca sıralı hareketi elektriksel iletkenlik sağlamaktadır. İletken polimer üzerine çalışmalar, konjuge çift bağ (π -bağlı) sisteminin düzlemsel konformasyonunun iletkenlik için kritik olduğunu göstermiştir [24]. Polimerlerde elektron lokalizasyonu vasıtasıyla, tıpkı bir metalde veya yarıiletkende olduğu gibi, bir polimer birim hücresinin tüm komşularıyla etkileşimi,

elektronik bantların oluşmasına yol açmaktadır [28]. Bir iletken polimer için bant boşluğu (yani, iletken bant ve valans bandı arasındaki mesafe) ne kadar küçük olursa iletkenlik o kadar yüksek olmaktadır. Bu bant aralığını ve dolayısıyla iletkenliği etkileyen dopant, oksidasyon seviyesi / doping yüzdesi ve sentez metodu ve sıcaklığı gibi birçok faktör bulunmaktadır. Bu nedenle, farklı araştırma gruplarının sunduğu sonuçlar arasında sıklıkla tutarsızlıklar olabilmektedir [24]. İletkenlik mekanizmalarının ayrıntılı çalışmalarını, Heeger [30] ve Bredas [31] gerçekleştirmiştir. Polimerlerin iletkenliği de bant teorisiyle açıklandığından ve bant aralığının iletkenlik açısından malzemeler üzerindeki etkisini ortaya koyması açısından burada bant teorisini açıklamak önem taşımaktadır. Kuantum teorisinde atomik spektrumun en basit atom olan hidrojenin açıklanması önemli bir başlangıç sayılmaktadır. Kristal bir katıda atomlar birbirine yakın oldukları ve çevresindeki atomlarla kimyasal bağ içinde oldukları için farklı atomlar gibi düşünülmezler, çok sayıda bağ ve anti bağ bir araya geldiği için bir enerji bandı olarak değerlendirilmektedir. Bu nedenle bant teorisi, aynı atoma sahip iki atomlu bir molekül içinde çok sayıda atom içeren büyük moleküller içinde benzer şekilde kullanılmaktadır. Bu teoriye göre en yüksek işgal edilen elektronik seviyeler iletim bandını (CB) ve en düşük boşluksuz seviyeler, valans (değerlik) bandını (VB) oluşturmaktadır (Şekil 2.5.).



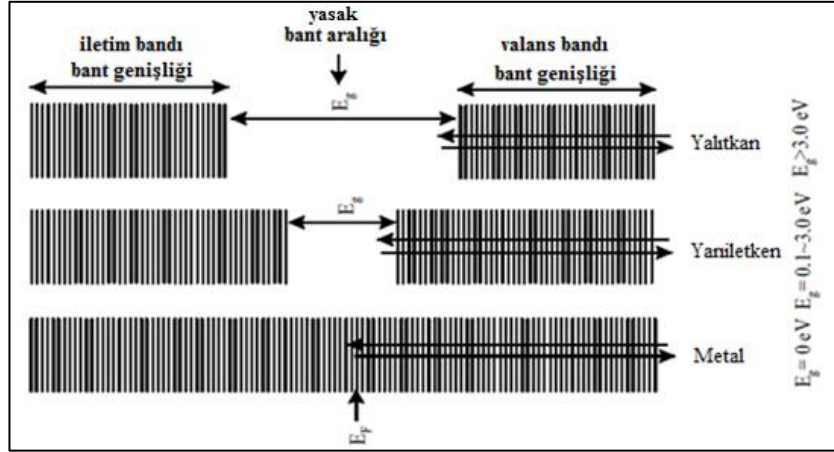
Şekil 2.5. H₂'nin band yapısı [32].

PA, esas olarak mevcut araştırma için ilgisiz bir malzeme olmasına rağmen, tıpkı H_2 gibi yapısal sadeliği, bant aralığının anlaşılması için uygun bir durum sağlamaktadır. PA, alternatif tek ve çift bağ, $(CH)_x$ ile bağlanmış bir sp^2 melezlenmiş karbon atomu zincirinden oluşmaktadır. Monomeren polimere doğru band yapıları sırasıyla Şekil 2.6.'da görüldüğü gibidir. Etilen yapısından polimere doğru artan elektron sayısı ile moleküler orbital tipleri olan HOMO (Highest occupied molecular orbital- En yüksek işgal edilmiş molekül yörüngesi) ve LUMO (Lowest unoccupied molecular orbital- En düşük işgal edilmemiş molekül yörüngesi) bir band görünümünü almaktadır.



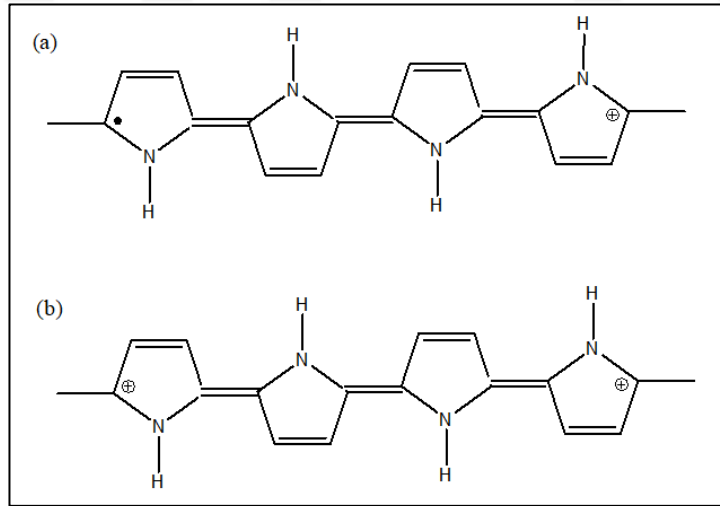
Şekil 2.6. Monomer, oligomer ve polimer band yapıları [33].

Bu iki bandın arasındaki enerji farkı yasak bant aralığı veya bant aralığı (E_g) olarak adlandırılır ve malzemelerin elektriksel özelliklerini belirlemektedir [31]. Metallerde olduğu gibi değerlik bandı ile iletim bandı çakıştığında değerlik bandından elektronlar iletim bandına geçebilmekte ve madde iletken olarak adlandırılmaktadır (Şekil 2.7.).



Şekil 2.7. İletken, yarıiletken ve yalıtkanların band yapıları [35].

Yalıtkanlarda, bant aralığı geçilemeyecek kadar büyüktür ve valans bandı elektronlar tarafından dolu olduğundan iletim bandına elektron geçişi olmamaktadır. Yarıiletkenlerde ise değerlik bandındaki elektronlar ısı veya ışık etkisiyle (uyarılma) ile iletim bandına geçebilirler ve ardında bıraktığı artı yüklü küçük enerji boşluklarına sahiptir. Yarıiletkenlerde akımın iletilmesine elektron ve elektrona ters yönde hareket eden boşluk (hole) katkıda bulunmaktadır [34].



Şekil 2.8. Polipirol'deki yük taşıyıcıları: (a) polaron ve (b) bipolaron.

Her ne kadar iletken polimerlerin iletim mekanizması tam olarak anlaşılamamışsa da, davranışlarının, termal uyarım altındaki elektronların değerlik bandından (VB) iletim bandına (CB) atlayarak iletkenliğe yol açması yönünden yarıiletken benzer olduğu fark edilmiştir. Bu, dar bir bant aralığı için geçerlidir, ancak bant aralığı çok genişse,

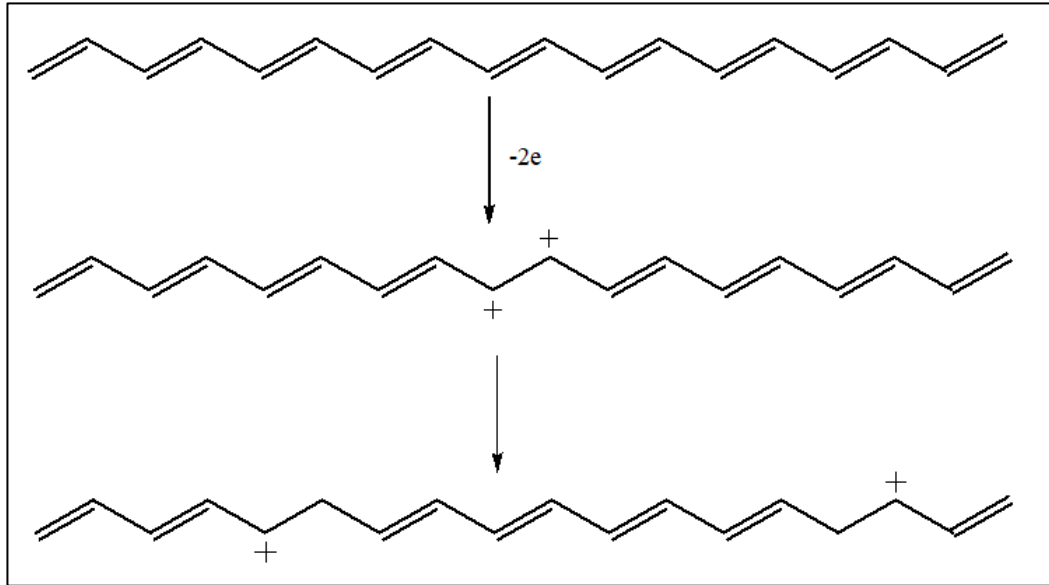
oda sıcaklığında termal uyarma altındaki elektronlar, boşlukta dolaşacak kadar enerjiye sahip değildir. Bu nedenle, bant teorisine ek olarak, yük taşıyıcıların özelliklerini de incelemek önem taşımaktadır.

Değerlik bandından iletim bandına serbest hareket eden elektron elde etmenin iyi bilinen bir yolu da polimeri indirgemek veya yükseltgemektir. Polimerlerde bu işlem, katkılama (doping veya dop etme) ile gerçekleşmektedir. Polimerlerdeki doping, kimyasal yapılarının farklılığı nedeniyle inorganik yarıiletkenlerdeki doping işleminden farklıdır. Bu süreç en iyi redoks reaksiyonu olarak açıklanmaktadır. Yalıtkan nötr polimer, bir polimerik katyon (veya anyon) ve indirgeyici maddenin indirgenmiş formu (veya indirgeyici maddenin oksitlenmiş formu) olan bir karşı iyonlardan oluşan bir iyonik kompleks haline dönüştürülmektedir. Katı hal fiziği terminolojisinde, bir oksitleyici ajanın kullanımı p-tipi dopinge ve indirgeyici ajanın kullanımı ise n-tipi dopinge karşılık gelmektedir. Polimerin indirgenme ve oksitlenme de kolaylığı belirleyici olmaktadır. Oksidasyon/redüksiyon işlemi ile polaron (radikal iyon), bipolaron (anyon veya katyon çifti) veya solitonlar şeklinde yük taşıyıcıları meydana gelmektedir [36][37][38][31]. Yük taşıyıcıları, değerlik bandı ile iletim bandı arasında yeni bir yere yerleşerek yasak bant aralığını düşürmektedir. Pek çok iletken polimerin bant aralığı 1,5 eV dan daha fazladır ve en fazla yarıiletken olarak adlandırılabilir.

Polimerler katkılandıklarında bant aralığı içinde elektronların ulaşabileceği yeni durumlar oluşmaktadır. Bu sayede iletkenliklerinde önemli artışlar yaşanmaktadır [31]. Örneğin, Polipirrol (PPy)’e bir oksidan ilavesiyle bir elektronun bir polimer zincirinden çıkarılmasının bir sonucu olarak hem pozitif bir yük hem de halka üzerindeki 4 ila 5 konumlar arasında, bir kinoid yapıya bağlı, bir eşlenmemiş elektron oluşmuştur (Şekil 2.8.). Bu oluşan radikal katyon yapısına “polaron” adı verilmektedir. Polaron içeren bir PPy zincirinin daha fazla oksidasyonu, iki kat yüklü ve diyamanyetik olan bir “bipolaron” oluşturmaktadır. Bir bipolaronun oluşumu, daha yüksek oksidasyon seviyesindeki iki polaronun üzerinde 0,45 eV ile enerjik olarak daha elverişli yani daha kararlıdır. PPy’de ana yük taşıyıcısı bipolaronlardır. Pozitif yükler, konjuge bağların polimer zincirleri boyunca yeniden düzenlenmesi yoluyla

hareket edebilmektedirler. PPy’de pozitif polaron ve bipolaron oluşumu açıklanan durum negatif polaron ve bipolaron içinde söylenebilmektedir [39]. PPy örneğinde olduğu gibi poliaromatik ve heterohalkalı iletken polimerler (PANI, PT, PPy gibi) dejenere olmayan temel seviyeye sahiptirler. Bu iletken polimerlerde iletkenlikten polaron ve bipolaronlar sorumlu olmaktadır. Düşük doping seviyesinde polaron yapı gözlenirken, yüksek doping seviyesinde bipolaron yapı oluşmaktadır [39].

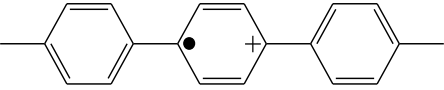
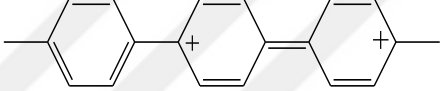
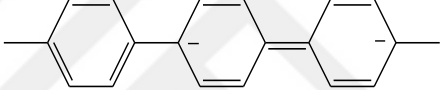
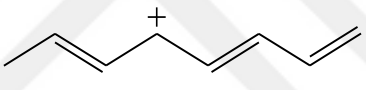
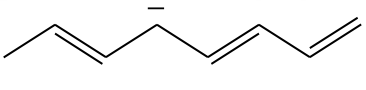
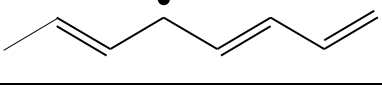
Poliasetilen (PA), cis ve trans izomeri bulunan, doping yoluyla elektrik iletkenliği metalik seviyelere yükseltilebilen yarıiletken bir polimerdir. PA örneğinde iki dejenere temel seviye bulunmaktadır. İlk eşdeğer enerjili potansiyel kuyusu bulundurması sebebiyle oluşan katyonik bipolaron yapı yani iki pozitif yük kolayca ayrışmaktadır. Düşük doping seviyelerinde absorpsiyon spektrumlarının, polaron oluşumu ile uyumlu olduğu, daha yüksek doping seviyelerinde, polaronlar arasındaki etkileşim, hiç spin taşımayan yüklü “solitonların” oluşumuna yol açtığı, doping seviyesinin arttırılması ile kafesin daha kuvvetli bir deformasyonunu gerektiren ve hiç spin taşımayan iki-kutuplu bipolaron (çift yüklü kusurlar) oluşumuna yol açtığı anlaşılmaktadır [31]. PA’da baskın yük taşıyıcıların solitonlar olduğu söylenebilmektedir (Şekil 2.9.).



Şekil 2.9. Poliasetilende bipolarondan iki soliton oluşumu.

Yük taşıyıcılarda özetle, soliton dejenere olmuş bir iletken polimer (örneğin PA) için yük taşıyıcı olarak görev yaparken, polaron veya bipolaron dejenere olmayan bir iletken polimerde (örneğin PPy ve PANI) yük taşıyıcı olarak kullanılmaktadır. Soliton, polaron ve bipolaron için kimyasal terim, yük ve spin türü Tablo 2.2.'de verilmiştir.

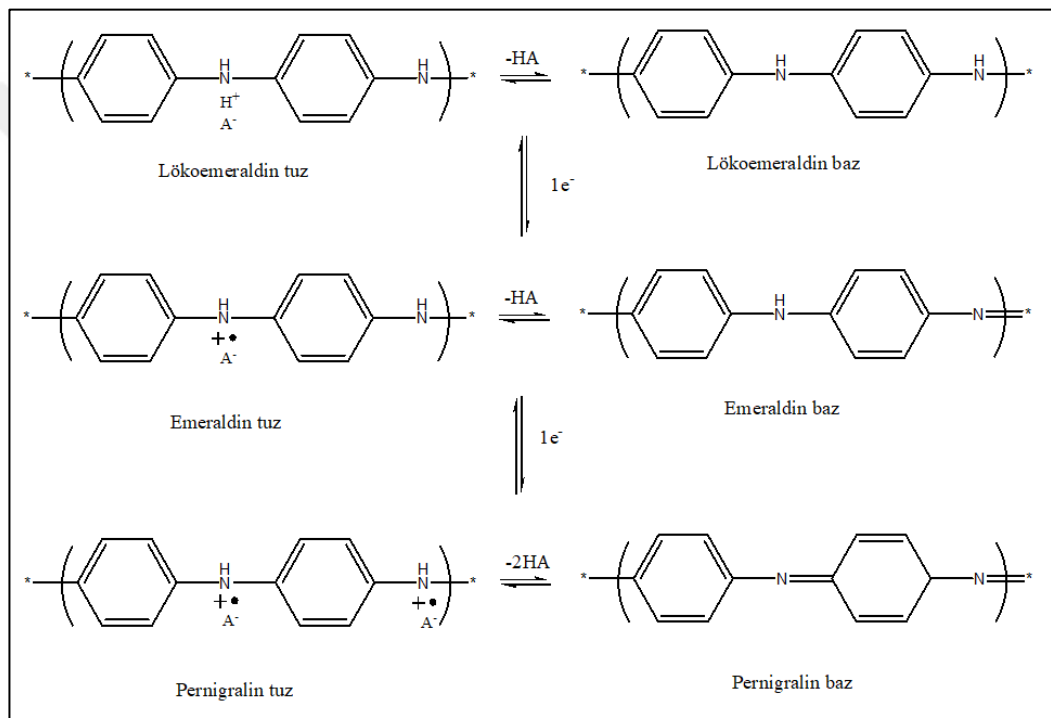
Tablo 2.2. İletken polimerlerde yük taşıyıcılar [35].

Taşıyıcı Türü		Kimyasal yapısı	Yük	Spin
Pozitif polaron (p^+)	Radikal kation		+1e	1/2
Negatif polaron (p^-)	Radikal anyon		-1e	1/2
Pozitif bipolaron (Bp^{2+})	Dikasyon		+2e	0
Negatif bipolaron (Bp^{2-})	Dianyon		-2e	0
Pozitif soliton	Kasyon		+1e	0
Negatif soliton	Anyon		-1e	0
Nötral soliton	Nötral radikal		0	1/2

2.1.2. Polianilin (PANI) ve yapısı

PANI, Asal (intrinsic) iletken polimerlerin arasında en uzun tarihe sahip olan polimerdir. PANI'nin keşfi 1800'lü yıllarda anilin eldesine kadar uzanmaktadır. Runge, 1834 yılında porselen bir plaka üzerindeki bakır klorür ve anilin nitrat karışımının 100°C'ye ısıtılmasıyla siyaha dönüşen koyu yeşil bir rengin üretildiğini bildirmiştir [40]. Birkaç yıl sonra, 1840-1843 döneminde, Fritzsche, anilin tuzunun kromik asit ile oksidasyonu üzerine rengi mavimsi siyaha dönüştüren koyu yeşil bir çökeltinin oluştuğunu, buna karşın etanol ile süzme ve yıkama üzerine koyu yeşile dönüşen çivit mavisi bir topak çökeltiyi, anilin tuzunun hidroklorik asit ile asitlendirilmiş sulu bir etanol çözeltisi içinde potasyum klorat ile oksidasyonu ile

oluşturulmuş olduğunu bildirmiştir [41]. PANI ismiyle 20. yy ortalarında anılan fakat anilin siyahı denilen polimer ilk olarak 1862’de bildirilmiştir. Letheby, 1862’de anilin sülfatın elektrolizi üzerine anotta koyu mavi bir ürünün oluştuğunu bildirmiştir. Siyah/koyu yeşil/koyu mavi/koyu menekşe renkli anilin oksidasyonunun çözünmeyen ürünleri, yaygın olarak bilinen “anilin black” ticari ismi altında boyama ve baskı imalatında/endüstrisinde kullanılmaya başlanmıştır. 19. yüzyıl boyunca anilin siyahının hazırlanması, ayrıca redoks ve asit-baz dönüşümlerini içeren çok sayıda çalışma gerçekleşmiştir.

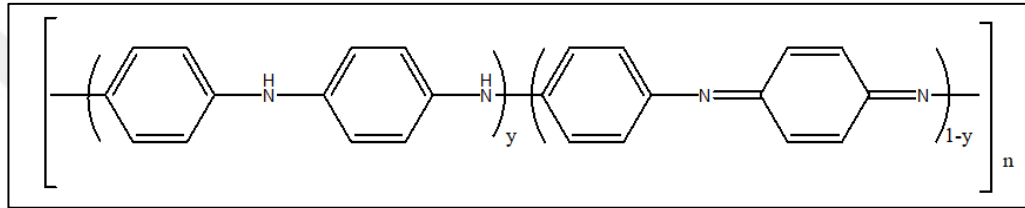


Şekil 2.10. PANI’nin farklı oksidasyon durumları, PANI’nin katkılı (tuz) ve katkısız (baz) tüm formları [45].

Bu çalışmalar neticesinde anilin siyahının oluşumunun sadece asidik şartlarda mümkün olduğu (“asitsiz siyah olmaz” kuralı) ortaya çıkmıştır. Fakat yine, çeşitli anilin siyahlarının elementel bileşimleri oligomerik yapılarını gösterdiği çalışmalar neticesinde anlaşılmıştır [42]. PANI’de dahil olmak üzere tüm iletken polimerlerin önemi, MacDiarmid ve Epstein’in öncü çalışmaları ve MacDiarmid ve Heeger’ in Nobel ödülüyle anlaşılmıştır. PANI hem oksidatif polimerizasyon hem de protonik asit katkı ile elde edilen, yapısal iletken polimer ailesinin seçkin bir üyesi olarak araştırmacılara oldukça yeni perspektifler açmıştır. PANI, iletken polimerler arasında

sentez kolaylığı, çevresel kararlılık, tersine çevrilebilir asit/baz dönüşümü ile iletkenliğinin kontrolü ile en çok araştırılan polimerlerden birisidir [43]. PANI, toz, film ve lif halinde olmak üzere çeşitli formlarda elde edilebilmektedir [44].

PANI üç farklı oksidasyon durumunda bulunabilmektedir (Şekil 2.10.). “Lökoemeraldin” tamamen indirgenmiş yapıyı (tüm azot atomları amindir, -NH-) ve “Pernigranilin”, tamamen yükseltgenmiş yapıyı (tüm nitrojen atomları imindir, -N=) ifade etmektedir. “Emeraldin” ise yarı indirgenmiş/yarı yükseltgenmiş yapıyı göstermektedir.



Şekil 2.11. PANI'nin benzenoid (y) ve kinoid (1-y) yapıları.

Şekil 2.11.'de belirtildiği gibi benzenoid ve kinoid sıralı birimlerinden oluşan polimer zincirinde y'nin değerine göre üç farklı oksidasyon durumu ortaya çıkmaktadır. Bu durumda y=0,5 olduğunda elde edilen yapı Emeraldin, y=1 olduğunda tamamen indirgenmiş yapı Lökoemeraldin ve y=0 olduğunda ise tamamen yükseltgenmiş yapı Pernigralin oluşmaktadır [46]. Emeraldin direkt olarak sentezlenir ve kolayca katkılı iletken ve katkısız yalıtkan formlara dönüştürülebilmektedir.

Heteroatom olan azot (N) atomu polimer omurgasının ayrılmaz bir parçasıdır, bu PANI'yi diğer iletken polimerlerin büyük çoğunluğundan ayıran en büyük faktördür. Azot atomlarının polimer kafesdeki birincil bölgeleri kaplaması, (yani sürekli karbon karbon bağı olmaması), heteroatomun sistemin elektronik yapısında önemli bir rol oynamasını sağlamaktadır. Bununla birlikte, Polianilin Pernigralin Baz (PANI-PB), kinoid gruplarının hidrolize olma eğilimi nedeniyle sentezlenmesi neredeyse imkansızdır. Lökoemeraldin bazı (PANI-LB), nispeten kolay bir şekilde sentezlenebilir (en azından PANI-PB ile karşılaştırıldığında), ancak havadaki oksidasyon için kararsızdır. Polianilin Emeraldin Baz (PANI-EB) ise normal atmosfer

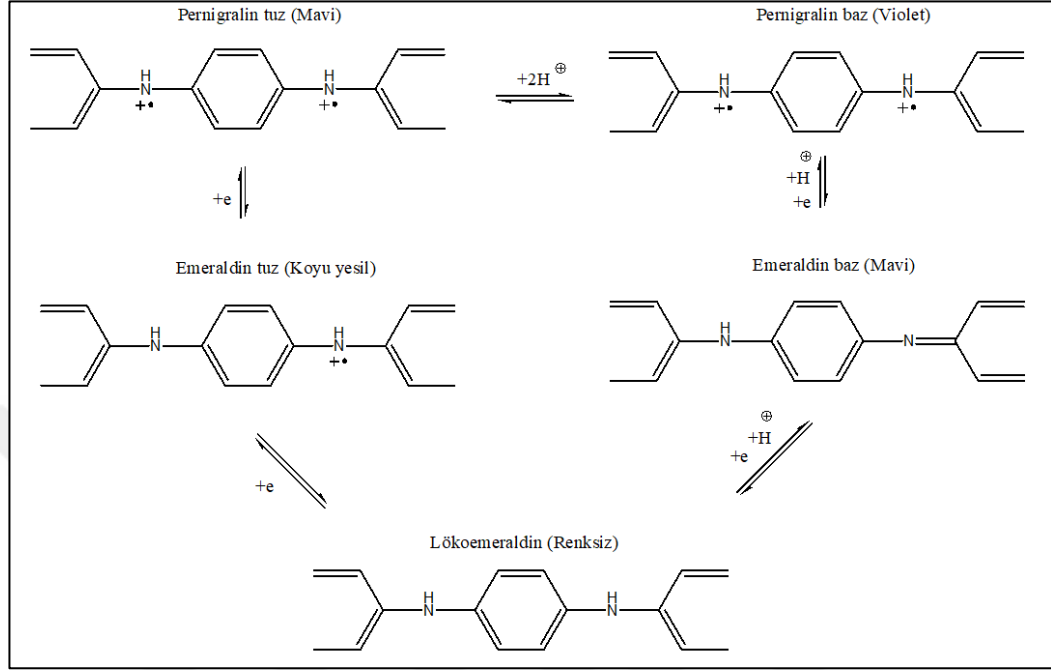
koşullarında üretilmesi basittir ve kararlıdır. Bu kararlılık, çözünürlük yani işlenebilirlik (bazı polar solventlerde) ile birleştirildiğinde, PANI-EB'yi elektrik uygulamaları için uygun bir malzeme haline getirmektedir [47].

MacDiarmid, ilk kez, bir sulu asit çözeltisindeki (örn. 1,0 mol/L HCl) anilin monomerinin APS ile kimyasal olarak oksitlenerek yeşil renkli iletken toza dönüştüğünü bulmuştur. 1986 yılında yapılmış bu çalışmada dört nokta yöntemi ile ölçülen 3 S.cm^{-1} iletkenlik değeri ile PANI bir konjuge polimerin, protonik katkılama (doping) ile oldukça iletken bir polimere dönüşen ilk sentez özelliği taşımaktadır. Protonik doping, yüksek iletkenliği ($\sim 3 \text{ S.cm}^{-1}$) olan protonlu bir emeraldin bazı formunu üretmek üzere, emeraldin baz formunun (EB, $y = 0,5$), protonik bir asit (örneğin, 1,0 mol/L HCl) ile katkılандığı anlamına gelir; elde edilen iletken form Polianilin Emeraldin tuzu formu (PANI-ES) olarak adlandırılmaktadır. Protonik doping sırasında polimer omurgasında elektron sayısı değişmemektedir. Bu durumda protonik doping, polimer omurgasına elektronların kısmi olarak eklenmesini (indirgenme) veya çıkarılmasını (oksidasyonunu) içeren redoks dopinginden büyük ölçüde farklıdır. Bu nedenle protonik doping, diğer iletken polimerlerden farklı olarak PANI'nın ana karakteristik özelliğidir [48].

Oksidatif dopingde ise, Lökoeemeraldinden elektron alışverişi yoluyla PANI-ES elde edilmektedir. Yapısal değişikliklere neden olan mekanizma esas olarak polimer omurgasında -NH grubunun varlığı ile tanınır, bu da protonasyon ve deprotonasyon esnasında elektrik iletkenliğinde ve polimerin renginde bir değişiklik meydana getirmektedir. Yani renkdeğişimiyle PANI nin iletken/yalıtkan dönüşümü gözle görülebilmektedir [49].

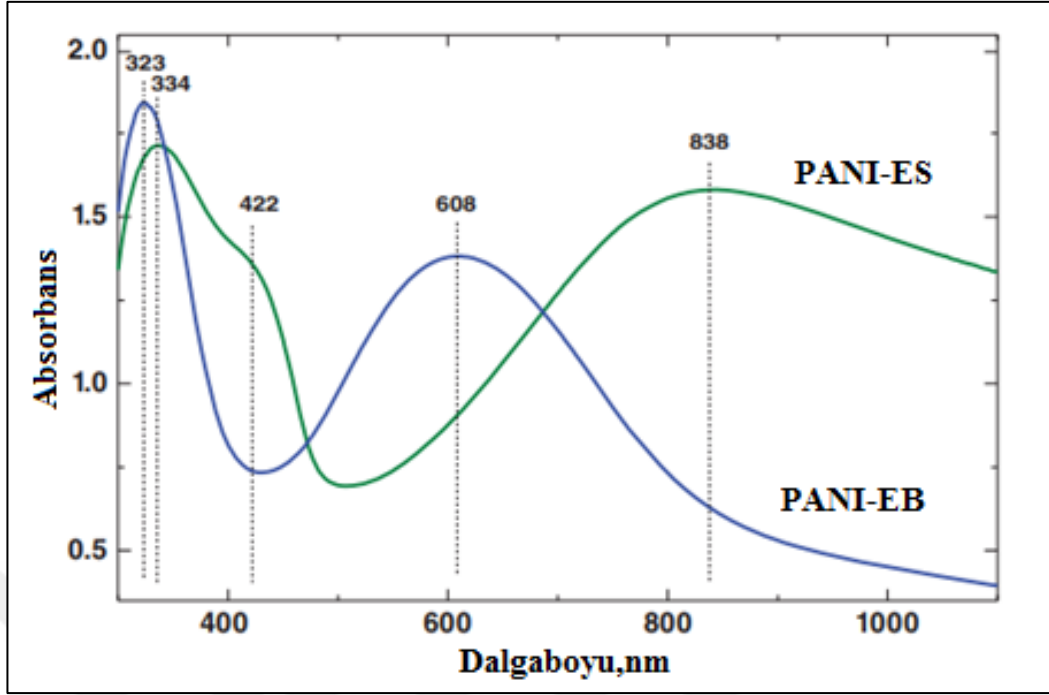
Sulu asidik ortamda, polimerizasyonun bir oksitleyici ve anilinyum iyonlarının redoks işlemi yoluyla anilin katyon radikallerinin oluşturulmasıyla başlatıldığı bilinmektedir. Bu katyon radikalleri tüm azot atomlarının imin formunda olduğu tamamen okside olmuş mavi renkli pernigranilini oluşturmaktadır. Pernigralin karasız bir yapıdadır ve kolayca kinoid yapıya dönüşmektedir. İşlem, tüm oksitleyici madde tüketilene kadar

devam ederek emeraldin tuzunu oluşturmaktadır. Bu işlem sırasında reaksiyon karışımı maviden koyu yeşile dönmekte ve bir çökelti elde edilmektedir.



Şekil 2.12. PANI'nin farklı renklerdeki formları [41].

MacDiarmid ve diğ. [50], polaronun Şekil 2.12.'de gösterildiği gibi yarı kinon formunda olduğunu ileri sürmüştür. Bu, emeraldin bazında imin azot atomunun proton dopingiyle tamamen protonasyonunun, lokalize bir poli-yarı-kinon radikal katyonunun oluşmasıyla sonuçlandığı anlamına gelmektedir. Yazar ayrıca, UV-Vis ve ESR spektrumları incelemesi ile sonuçları şöyle özetlenmiştir: Protonlama işlemi sadece poli-emeraldin zincirinin imin segmentinde gerçekleşmektedir. Şekil 2.13.'te gösterildiği gibi, PANI-EB formu için UV-Vis spektrumları, sırasıyla poli-emeraldin zinciri üzerindeki amin ve imin segmentinin uyarılmasına atfedilen 323 ve 608 nm'de iki pik göstermektedir. Bu, PANI-EB formunun moleküler yapısının, Poli-emeraldin zinciri üzerindeki bir amin ve imin segmentinden oluşması ile tutarlıdır. Öte yandan, tamamen protonlu PANI-EB formu için, 608 nm'deki pik kaybolmuş ve 838 nm'de proton doping tarafından üretilen proton bandı olarak atanan yeni bir pik oluşmuştur. Ek olarak, 323 nm'deki pikin konumu protonasyon durumunda çok fazla değişmemekte, ancak bu pikin yoğunluğu protonasyon durumunda azalmaktadır.



Şekil 2.13. PANI-BSA ve PANI filminin UV-vis spektrumları [41].

PANI sentezi ayrıca FTIR spektrumları ile de desteklenmektedir. Örneğin, kinoid (1570 cm^{-1}) ve benzenoid halkalarının (1494 cm^{-1}) C=C germe deformasyonu, ikincil aromatik aminin (1300 cm^{-1}) C-N gerilmesi, düzlem eğilme (1141 cm^{-1}) ve 1,4-ikame edilmiş benzen halkasında (821 cm^{-1} ve 505 cm^{-1}) C-H'nin düzlem dışı deformasyonu ve düzlemde aromatik C-H proton doping PANI ile ilişkili 1141 cm^{-1} bandında gözlenmiştir [51]. Diğer iletken polimerlere benzer şekilde, PANI-ES formu (yani iletken durum), bir baz (örneğin NaOH veya Amonyak çözeltisi) ilavesi ile PANI-EB formuna (yani yalıtkan durum) kolayca dönüştürülebilmektedir [52].

2.1.3. PANI'nin sentez yöntemleri

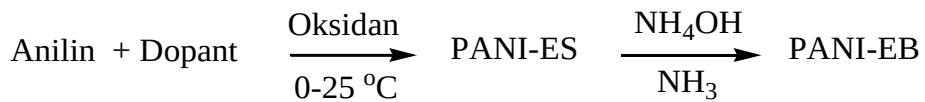
İletken polimerler arasında PANI'nin diğer iletken polimerlere göre birçok avantajı vardır. PANI, 250°C 'ye kadar termal olarak kararlıdır ve çeşitli organik çözücülerde ve/veya sulu ortamda kolayca sentezlenebilmektedir [53]. Ayrıca iletken polimer arasında, PANI, sentezi herhangi bir özel ekipman veya önlem gerektirmeyen bir polimer olma özelliği taşımaktadır. İletken polimerlerin özellikleri büyük ölçüde doping seviyesine, protonasyon seviyesine, dopantın iyon boyutuna ve su içeriğine bağlı olmaktadır. Bu da sentez yöntemini önemli hale getirmektedir. PANI üretmek

için literatürde, kimyasal, elektrokimyasal, kalıp (template), enzimatik, plazma, foto ve diğer bazı özel yöntemler de dahil olmak üzere pek çok yöntem bulunmaktadır [11][54]. Diğer iletken polimerler gibi, PANI genellikle hem kimyasal hem de elektrokimyasal yöntemlerle sentezlenmektedir. Bu yöntemlerin karşılaştırılması Tablo 2.3.'te verilmektedir [24].

Tablo 2.3. İletken polimerlerin kimyasal ve elektrokimyasal yollarla eldesinin karşılaştırılması [24].

Polimerizasyon yaklaşımı	Avantajları	Dezavantajları
Kimyasal polimerizasyon	Büyük ölçekli üretim mümkündür	İnce film elde etmek zordur
	İletken polimer zincirinde değişiklik daha kolay olmaktadır	Sentezi karmaşıktır
Elektrokimyasal polimerizasyon	İnce film elde etmek daha kolaydır	Elektrot yüzeyinden uzaklaştırmak zordur
	Sentez daha kolaydır	
	Doping eşzamanlı olmaktadır	

PANI sentezi kimyasal ve elektrokimyasal olarak her iki yolla da gerçekleştirilebilen, polimerizasyon ve dopingin aynı anda sağlandığı oksidatif polimerizasyon yoluyla olmaktadır [55].

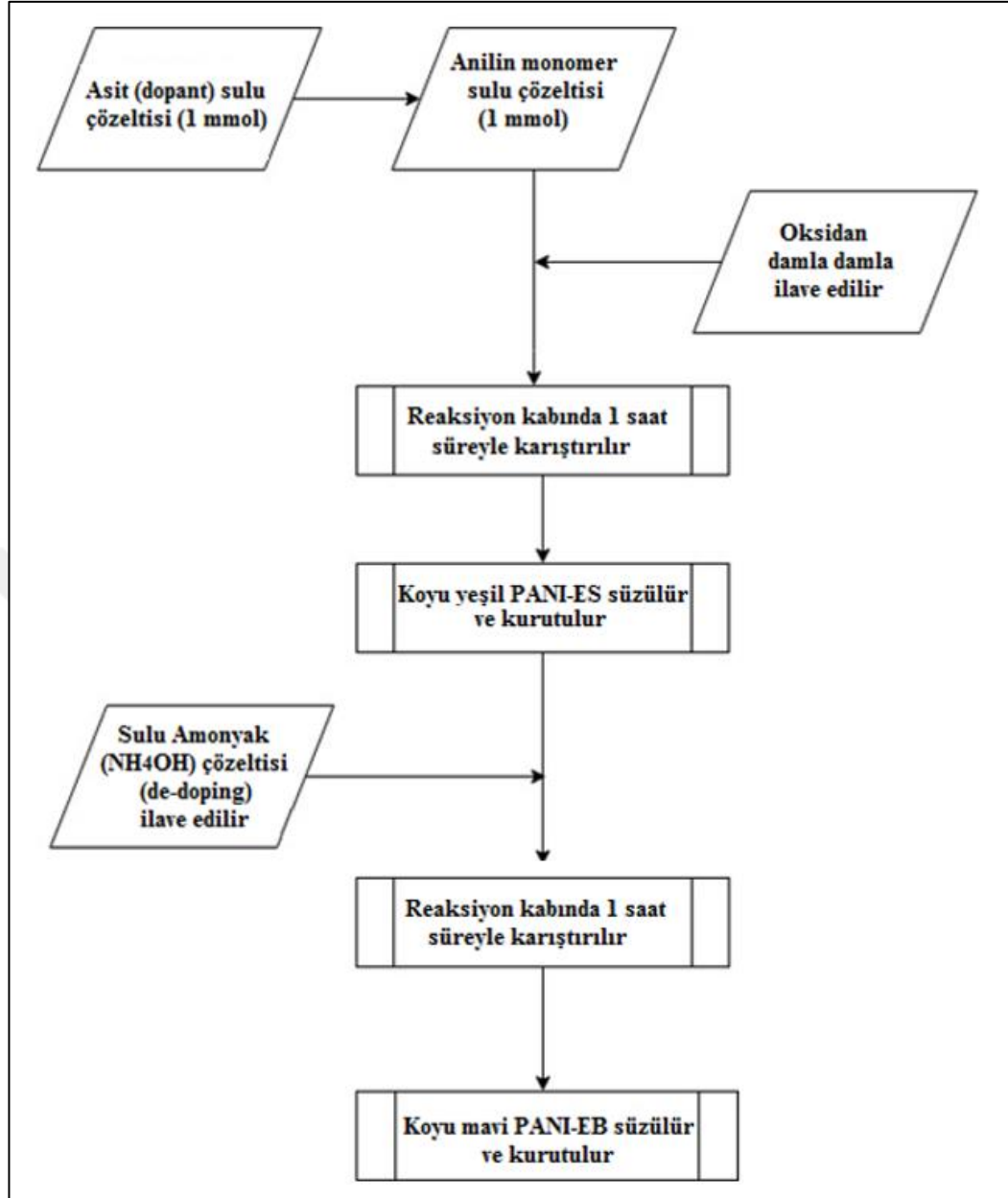


Şekil 2.14. Anilinin polimerizasyon denklemi.

Elektrokimyasal yöntemler kimyasal verimlere göre daha düşük verime sahip olma eğilimindedir [12]. Ayrıca, kimyasal yöntemler büyük ölçekli üretim için çok daha uygundur, bu avantajlarından dolayı tezimizde odak noktası kimyasal sentez yöntemleri üzerinde olacaktır. Anilinin polimerizasyonu için çok sayıda kimyasal

yöntem kullanılmış olup, bunların çoğu çözelti içinde gerçekleşmektedir. PANI eldesi için en yaygın kullanılan yöntem kimyasal olup anilin monomerinin oksidasyonundan elde edilen 1,4 birleştirme (coupling) ürünüdür. Birleştirme genellikle HCl ve H₂SO₄ asidik bir çözelti içinde APS gibi güçlü oksitleyici ajanların kullanılmasıyla başlatılmaktadır. Kimyasal sentez yoluyla asidik sulu ortamlarda oksidan olarak amonyum peroksidisülfat kullanılarak anilin oksidasyonu, PANI'yi PANI-ES formunda elde etmek için en çok kullanılan sentetik yol haline gelmiştir. Kimyasal sentez yönteminde tipik olarak Demir (III) klorür (FeCl₃) ve (NH₄)₂S₂O₈ formülüne sahip APS gibi kimyasal oksidanlar kullanılmaktadır. Ancak Hidrojen peroksit (H₂O₂) ve Potasyum kromat (K₂Cr₂O₇) kullanılan diğer oksitleyicilerdendir. Anilin oksidasyonu ekzotermiktir, bu nedenle sabit reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon kontrolünün sağlanabilmesi için oksidan ilavesinin oranı çok yavaş olmaktadır. Reaksiyonlar tipik olarak 0 ila -5°C arasında yürütülmektedir. Düşük reaksiyon sıcaklığı daha yüksek moleküler ağırlığa yol açmaktadır. Bununla birlikte APS, asidik ortamda düşük sıcaklıklarda çözünürlük sınırlamasına sahiptir [56]. Bu nedenle oda sıcaklığı ideal ortam sıcaklığını oluşturmaktadır.

Monomer ve oksidan suda çözünür ve polimer katkılıandığında reaksiyon çözeltisinde koyu yeşil renkli bir çökelti olarak elde edilmektedir. Bu yöntem oksidatif polimerizasyon olarak da bilinmektedir [57]. Çok miktarda PANI hazırlamak için oksidatif polimerizasyon yöntemi en yaygın şekilde kullanılmaktadır. PANI, yeşil renkli protonlanmış PANI-ES alkali (örneğin NH₃ çözeltisinde) içinde deprotonlanarak mavi ve iletken olmayan PANI-EB elde edilmektedir [47]. PANI kimyasal bellek ile yüksek ölçüde geri çevrilebilir redoks davranışı sergilemesi nedeniyle, endüstriyel sensörler gibi cihazların üretilmesi için önemli yeni malzemeler olarak düşünülmüştür. Anilin polimerizasyonunun reaksiyon sistemi (Şekil 2.15.), sadece monomer, dopant ve oksidan ve sudan oluşan uygulanabilirliği yüksek özellik taşımaktadır. Bu reaktifler arasında, dopant en önemli reaktiftir, çünkü esas olarak PANI'nın elektriksel özelliklerini oldukça etkilemektedir.



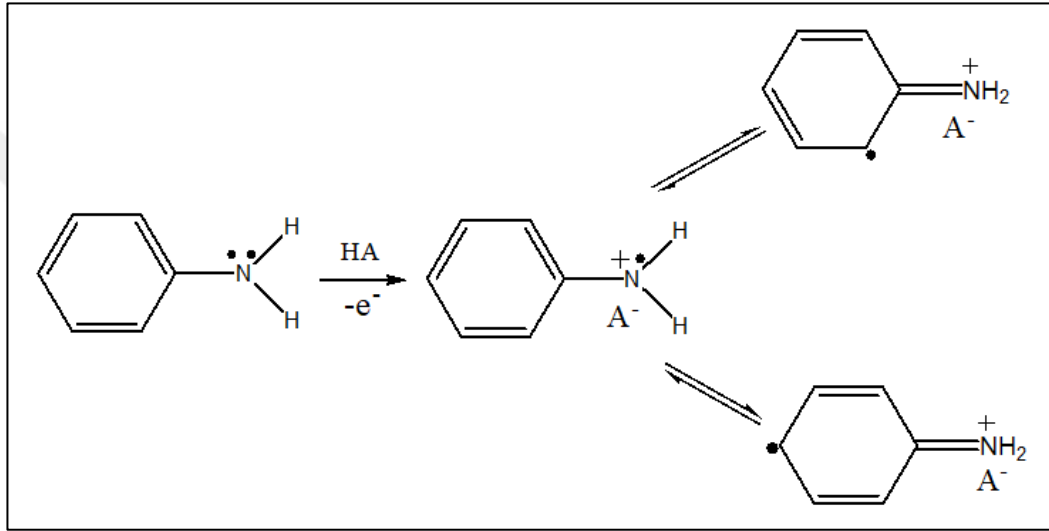
Şekil 2.15. PANI-BSA ve PANI elde edilme şeması [58].

Genel olarak, inorganik asitler (örneğin, HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 ve HF) ve organik asitlerin bazıları PANI dopingi için dopantlar olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. PANI'nın uygulanmasını sınırlayan sorunlardan biri, diğer konjuge polimerlere benzer şekilde, iletken PANI-ES formundaki zayıf çözünürlüğün neden olduğu zayıf işlenebilirliktir [11]. Yani PANI-EB formundaki PANI, N-metilpirolidon (NMP) ve Dimetilsülfoksit (DMSO) gibi bazı polar organik çözücülerde çözünür, ancak bir yalıtkandır. PANI-ES ise iletkendir, ancak genellikle çözünmez ve işlenemez olarak tanımlanmaktadır.

PANI'nin çözünürlüğünün olmayışı, ana zincirinin sertliği ve kuvvetli bir şekilde konjuge elektron sisteminin varlığından kaynaklanabilmektedir [59]. Pek çok araştırmacı, bu problemin çözümünü, PANI'nin aromatik halkasının $-CH_3$, $-OCH_3$, $-SO_3$ gibi gruplarla sübstitüe ederek ve bu sayede polimer zincir sertliği ve polimer zincirleri arasındaki etkileşimin azaltarak organik çözücülerdeki çözünürlüğünü arttırmakta bulmuştur. Doping ajanını değiştirmek suretiyle çözünürlüğü artırmak mümkün olmaktadır. Ancak, PANI'yi iletken PANI-ES formunda çözülmesi hala zor bir konu olarak durmaktadır. Dahası, sübstitüe gruplar tarafından indüklenen sterik engelleme, artan zincir uzunluğu ve konjügasyon uzunluğunun azalması iletkenliğin azalmasına neden olmaktadır [60].

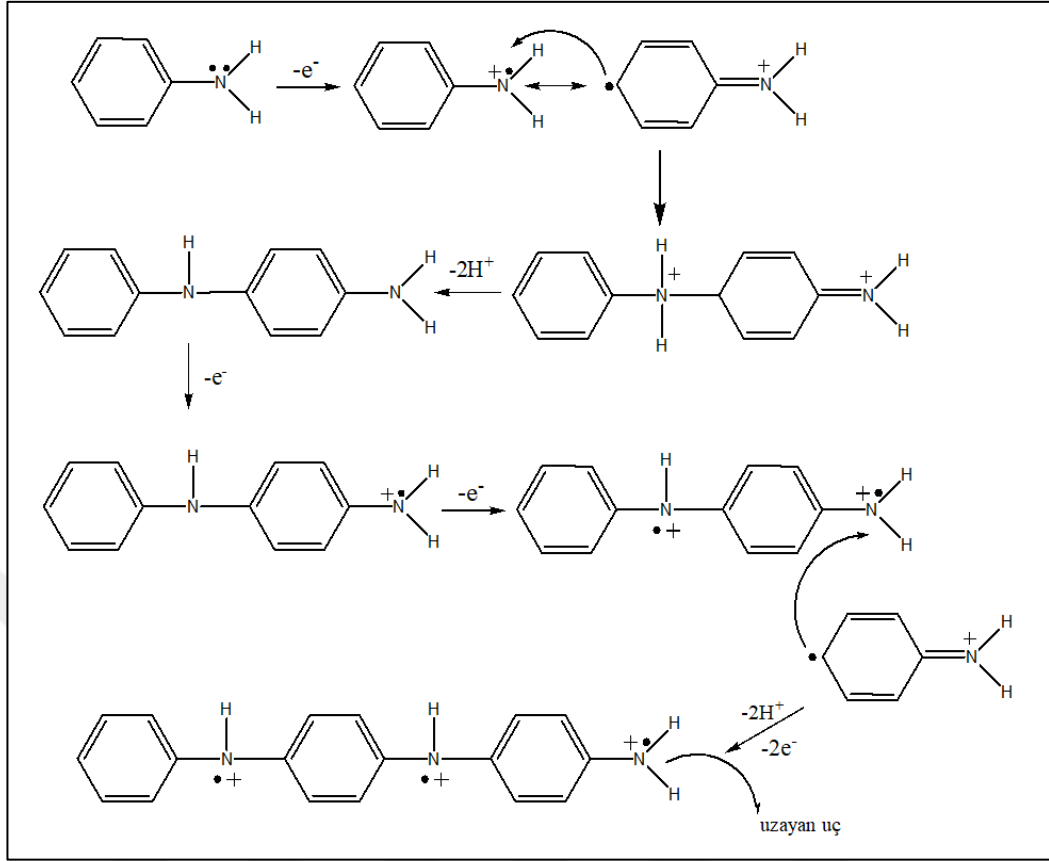
Son zamanlarda, Cao ve ark., PANI'nın, fonksiyonel olarak protonik asitlerle örneğin kamphorsülfonik asit (CSA) ve dodesilbenzensülfonik asit (DBSA) vb.) ile dopingi yaygın polar olmayan veya zayıf polar organik çözücüler içinde iletken PANI-ES formunda çözünürlüğünün arttığını bildirmiştir. Bu karışıt iyonlu işlenebilirlik sadece ortak organik çözücüler içinde PANI-ES'in işlenmesini kolaylaştırmakla kalmaz, aynı zamanda PANI polimer blendlerinin hazırlanmasını da kolaylaştırmaktadır [61]. Poussin ve ark., [62], iki farklı sülfonik asit, Dodesilbenzen Sülfonik Asit (DBSA) ve p-Tolüensülfonik Asit (p-TSA) kullanarak PANI-EB polianilin formunun termal katkısını incelemişlerdir. Katkılama işlemi ile ilişkili termal olayları kaydetmek için diferansiyel taramalı kalorimetreyi (DSC) kullanmışlardır. Her iki asitle de artan asit oranında katkılama gerçekleştirilmiştir. PANI-EB'yi DBSA ve p-TSA katkı maddeleri ile 1: 0.5, 0.7, 1, 2 ve 4 molar oranında oda sıcaklığında bir akik havanda karıştırarak bir macun elde etmişlerdir. Dopant içeriği ile çözünürlüğün 2 mol oranına kadar yükseldiği ($0,035 \text{ mol.dm}^{-3}$) ve daha sonra 4 mol oranında $0,018 \text{ mol.dm}^{-3}$ 'e düştüğünü bildirmişlerdir. Ayrıca, son yıllarda, özellikle, çözünürlük, işlenebilirlik ve elektriksel iletkenlik gibi özellikleri iyileştirmek üzere kimyasal olarak sentezlenmiş PANI'yi katkılamak için, poliasitler ve fonksiyonel asitler gibi yeni tip protonik asitler kullanılmıştır. Bazı durumlarda iletkenlik, HCl veya H_2SO_4 gibi geleneksel inorganik dopant ile katkılı PANI örneklerinden daha yüksek olabilmektedir. Ayrıca, uzun esnek bir zincirin PANI'nin katı konjuge omurgasına eklenmesinin, işlenebilir malzemeler elde etmek için oldukça etkili bir yöntem olduğu kanıtlanmıştır [59].

Oksidatif polimerizasyon genellikle bir çeşit polikondensasyon (basamaklı polimerizasyon) olarak kabul edilmektedir, çünkü zincir büyümesine düşük moleküler ürünlerin oluşumu eşlik etmektedir. Ancak, bu durum her zaman geçerli olmamaktadır. Zincir oluşumu katyon radikal oksidasyon bölgelerinin rekombinasyonu (yeniden birleşme) adı verilen bir yöntemle gerçekleşebilmektedir. Bu durumda, polimer büyüme işlemi, herhangi bir uzunlukta fragmanlar birleşeceğinden polikondensasyon gerçekleşmiş olacaktır [63].



Şekil 2.16. Anilin monomerinin polimerizasyonunda ilk adım olan radikal katyon oluşumu ve rezonans yapıları [64].

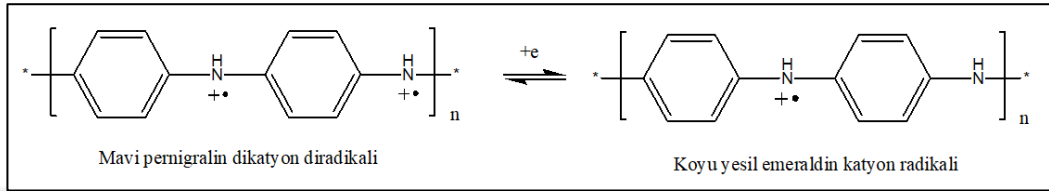
Zincir büyümesi elektrofilik süstitüsyondur (elektroncul yerdeğiştirme); anilin durumunda, oksitlenmiş azot içeren yapı başka bir anilin molekülünün fenil halkasına saldırmakta ve halkanın bir protonuna bağlanmaktadır. İlk adımda, Şekil 2.16.'da gösterildiği gibi, anilin üç rezonans formunda bulunan radikal bir katyona oksidasyonu gerçekleşmektedir. Bu adım, reaksiyondaki en yavaş adımdır, bu nedenle anilin polimerizasyonunda hız belirleyici adım olarak kabul edilmektedir [65].



Şekil 2.17. PANI polimer zinciri oluşum basamakları [64].

Hem halka hem de azot içeren yapı bir proton kaybetmektedir. Bundan sonra, monomer birimleri birbirine bağlanmakta ve zincir uzamaktadır (Şekil.2.17.). Oksidatif polimerizasyonda kullanılan monomerler, belirgin elektron donör özellikleri ve yüksek oksidasyon eğilimiyle karakterize edilmektedir. Bu özellikler, özellikle, benzen veya heterosiklik halkada elektron verici sübstitüe ediciler aromatik aminler, fenoller ve tiyofenoller veya sülfür ve azot içeren heterosikliler gibi grupların varlığından dolayı kazanılmaktadır. Monomerin oksidasyonu inorganik (veya organik) oksitleyici ajan ile gerçekleşmektedir. Bu işlem sırasında, katyon veya katyon radikal bölgeleri monomer molekülünde üretilmekte ve böylece polimer büyümesi başlamaktadır. Monomer birimleri arasında birçok bağlantı türü vardır. Örneğin, anilin durumunda, “kafa kafaya” (head-to-head), “kuyruktan kuyruğa” (tail-to-tail) ve “kafadan kuyruğa” (head-to-tail) konfigürasyonları bulunmaktadır. Ek olarak, son iki durumda, fenil halkasında orto-, para- ve meta monomer birimlerinin oluşumu ile yer değiştirmesi nedeniyle zincir düzeneği oluşabilmektedir. Bu nedenle, oksidatif polimerizasyon, çok çeşitli monomer birim yapılarına sahip zincirler vermektedir [63].

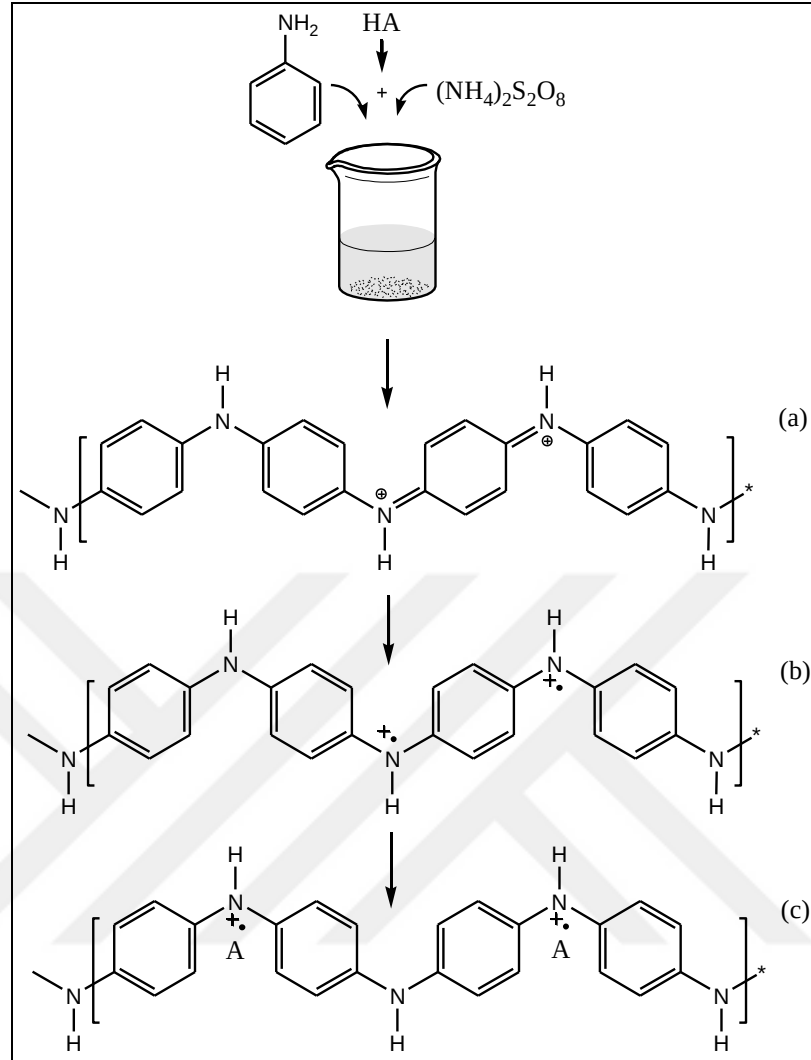
Anilinin asit varlığında oksidasyonu sırasında bir dizi renk değişimi gözlenmektedir. Reaksiyonun başlangıç aşamasında dimerik ürünler oluşmakta bu sırada renk değişimi sarı olmaktadır. Giderek koyulaşan mavi renk oluşumu ile devam eden reaksiyonda pernigralin oluşmakta ve dikasyon, diradikal yapılar meydana gelmektedir (Şekil 2.18.). Anilin tamamen tükendiğinde PANI-ES yapısı meydana geldiğinde reaksiyon karışımı koyu yeşil renge dönüşmektedir [66].



Şekil 2.18. PANI-ES oluşumunda renk değişim denklemi.

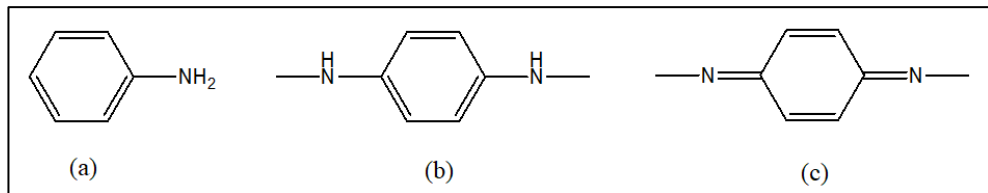
PANI iyot gibi oksidanlarla doping yoluyla da üretilebilmekte, ancak sonuçta meydana gelen iletkenlik, protonik asit katkısı ile elde edilenden daha düşük olmaktadır. İletim mekanizmasının polaron adı verilen yük taşıyıcıları üzerinden yürütüldüğüne inanılmaktadır. Protonlanmış emeraldin durumunda, delocalize bir poli semikinon radikal katyonu polaron taşıyıcıdır. İletkenlik su içeriğinden etkilenmektedir. Tamamen kuru numuneler, bazı su içeren numunelerden beş kat daha az iletken olduğu görülmüştür [67].

PANI-EB N-metilpirrolidon (NMP) ve dimetilsülfoksit (DMSO) gibi bazı polar organik çözücüler içinde çözünür, ancak bir yalıtkandır. İletken olan PANI-ES ise genellikle çözünmez ve işlenemez durumundadır. Çözünürlüğü kolaylaştırmak için verimli ve çok yönlü bir yöntem asit-baz kimyası ile EB-ES dönüşümünü seçimli olarak gerçekleştirmek mümkün olmaktadır. Çözünürlüğü artırmak için kamphorsülfonik asit (CSA), dodesilbensensülfonik asit (DBSA) veya p-tolüensülfonik asit (p-TSA) gibi uzun alkil yan zincirleri içeren protonik organik asitlerle doping edilmiştir [68][69]. PANI-ES eldesinde izlenen rota ve gerçekleşen reaksiyonlar Şekil 2.19.'da verilmiştir.



Şekil 2.19. PANI kimyasal oksidatif polimerizasyon (a) protonlu PANI (b) polaron oluşumu (c) polaron düzenlemesi (d) PANI-EB oluşumu [70].

PANI'nin genel formülü $[(-\text{B}-\text{NH}-\text{B}-\text{NH}-)_y (-\text{BN}=\text{Q}=\text{N}-)_{1-y}]_x$ 'tir; buradaki B ve Q, sırasıyla benzenoid ve kinonoid formlarında C_6H_4 halkalarını belirtmektedir (Şekil 2.20.).



Şekil 2.20. (a) Anilin molekülü. (b) Polimerde indirgenmiş bir "benzenoid" grubu, (c) Yükseltgenmiş bir "kinoid" grubu.

Anilin oksidasyonunun moleküler mekanizmasının anlaşılması, PANI sentezinin başarılı kontrolü için bir temel sağlamaktadır. Yani, oksidasyon ürünlerinin moleküler yapısını belirleyen moleküler prosesler, ürünlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini ve supramoleküler yapılarının doğasını da belirlemektedir [53]. PANI, protonlanmış formda bile, düşük oksidasyon potansiyeli sergilemektedir, yani tipik bir indirgeyici gibi davranmaktadır. Reaksiyon karışımının asiditesi, pH'ı, anilin oksidasyonu üzerinde güçlü bir etkiye sahip olmaktadır. pH'ı 0'dan 6'ya çıkarılırken, PANI'nın oksidasyonu giderek daha kolay bir şekilde ilerlemekte ve pH'nın azalması yani, anilin ilavesi ile artan zorluklarla gerçekleşmektedir. İletkenliği $>10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ olan iletken bir polimer, yalnızca kuvvetli asidik ortamlarda, $\text{pH} < 2,5$ 'te üretilmektedir. Her pH değerinde sistem, PANI'nın tanımlanmış bir oksidasyon durumuna karşılık gelen bir denge durumuna ulaşmaktadır. Ortamın pH'ı ne kadar yüksekse ve oksidan konsantrasyonu (veya anot potansiyeli) ne kadar yüksek olursa, PANI'nın oksidasyonu da o kadar artmaktadır. Anilin hafif asidik, nötr veya hatta alkalik ortamlarda oksidasyonu, ürünler veya ürünlerin ana bileşenleri olarak iletken olmayan oligomerler vermektedir. Dolayısıyla, sistem bir tampon içermediğinde, sadece ilk pH'ı değil denge durumuna karşılık gelen pH değeri de dikkate alınmalıdır [65].

2.1.4. PANI'nin çözünürlüğü

PANI'nin eritilerek işlenmesi, yumuşama sıcaklığının veya erime noktasının altında meydana gelen polimer ayrışması nedeniyle mümkün olmamaktadır. Bu sorunun üstesinden gelmek için çözünürlüğü artırmak gerekmektedir. Çözünebilir iletken PANI-ES'nin sentezlenmesi, PANI'nin teknolojiye pek çok uygulamada anahtar görevi görmektedir. PANI-EB bazı organik çözücülerde (örn., NMP) çözünebilirken, katkılı PANI-ES organik çözücü veya sulu çözelti içinde çözünmez olarak bilinmektedir. PANI'nin çözünürlüğünü ve işlenebilirliğini artırmak, yalnızca ticari uygulama için değil, aynı zamanda temel araştırmalar (örneğin yapısal karakterizasyonlar) için de gerekmektedir. 1980'lerin başına kadar, PANI organik çözücülerde gözlenen zayıf çözünürlük derecesinden ötürü zor çözünen bir polimer olarak düşünülmüştür. PANI'nin çözünürlüğünü artırmak ve işlenebilirliğinin geliştirilebilmesi için literatürde çok sayıda çalışma bildirilmiştir. Örneğin,

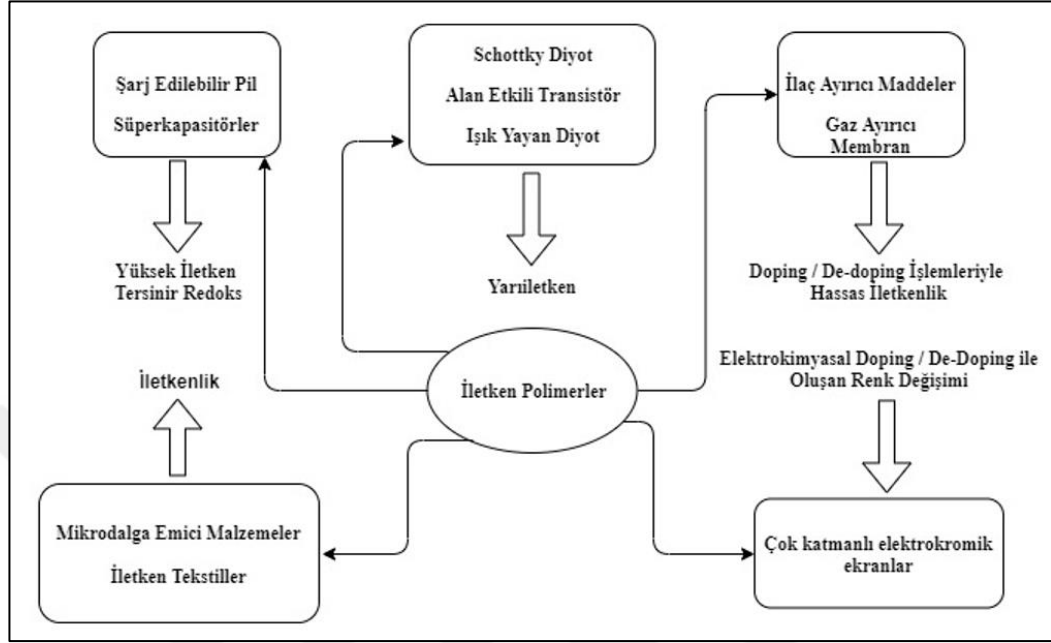
sülfonasyon veya N-alkil-sülfonik asit yan gruplarının dahil edilmesi [53][71][69], kendiliğinden katkılı PANI [72], mikro emülsiyon polimerizasyonu [73] gibi pek çok çalışmanın amacı PANI'nin işlenebilirliğinin artırılmasına yöneliktir. Polimer zincirine bağlı alkil ve aril sübstitüsyonu, organik çözücü veya sulu çözelti içinde çözünen PANI'nin sentezlenmesi için yaygın bir araç gibi görünmektedir. Fakat asit katkılı işleminden sonra alkil ve alkoksi halkaları sübstitüe edilmiş PANI, ortalama olarak 10^{-1} - 10^{-3} S.cm⁻¹ iletkenliğe sahiptir, ancak moleküler ağırlıkları genellikle düşük kalmaktadır. Sulu çözelti içinde çözünürlüğü olan iletken bir PANI elde etmenin en başarılı yolu sülfonik asit grupları ile sağlanmıştır. Birçok PANI türevi arasında, kendinden katkılı PANI (self doping PANI) bu özellikleri nedeniyle geniş bir uygulama alanında umut verici kılmaktadır [72].

2.1.5. PANI'nin uygulama alanları

PANI, yüksek konjuge polimer zincir yapısı, özel doping yöntemi, geri dönüşümlü doping/de-doping işlemine sahip olması, iyi optik özellikleri ve metal veya yarıiletkenlere özgü elektriksel özellikler gibi iletken polimerlerin benzersiz özellikleri ile geleneksel polimerler için gözlemlenenlere yakın mekanik özellikler göstermesi ile teknolojik uygulamalar için ideal bir iletken polimer olmasını sağlamaktadır. Elde edilen iletkenlik, dopantın tipine, polimer özelliklerine (spesifik tekrar ünitesi ve moleküler kütle, dallanma ve kimyasal heterojenlik gibi zincir kusurları) ve polimerin nasıl işlendiğine bağlı olmaktadır [74].

İletken polimerler, son 20 yıldır Schottky Diyotlar ve p-n kontaklar, transistörler, ışık yayan cihazlar, fotovoltaiik hücreler, şarj edilebilir piller gibi pek çok elektronik çalışma alanında kullanılmıştır [75]. İletken polimerlerin metal benzeri iletkenliği, yeniden şarj edilebilir pillerde ve süper kapasitörlerde kullanılmasını sağlamaktadır [76]. Elektroaktiviteye dayanan bir başka uygulama elektrokromik hücrelerdir. Redoks durumuna göre iletken polimerlerin renk değişikliği, çoklu kromik ekranların veya elektrokromik pencerelerin imalatında kullanım sağlamaktadır [77]. İletken polimerlerin ters çevrilebilir doping/de-doping işlemi ile hassas iletkenliği, ilaç salıcı ajanları, gaz ayırma membranını ve kimyasal veya biyokimyasal sensörleri imal etmek

için kullanılabilmektedir [29]. Uygulama alanları ve iletken polimerlerin karşılık gelen özellikleri Şekil 2.21.'de özetlenmiştir.



Şekil 2.21. İletken polimerlerin uygulama alanları [29].

İletken polimerler arasında, PANI, düşük maliyeti, sentez kolaylığı ve nispeten yüksek iletkenliği nedeniyle redoks süper kapasitörlerinde elektrot malzemeleri için en umut verici malzemelerden biri olarak kabul edilmiştir [78]. PT, PA, Polianilin ve PPy gibi iletken polimerler MS yapıların arayüzeyinde büyütülerek diyot özellikleri araştırılmıştır. Geleneksel MS kontaklarının elektriksel özelliklerinden farklı olarak, polimer esaslı kontakların özellikleri, polimer ve katkı maddesinin seçimi yoluyla değiştirilebilir olması pek çok avantaj sağlamaktadır. Bu değişiklikler sayesinde iletken polimerlerin bant aralığı yaklaşık >2 eV seviyelerinde değiştirilebilmektedir [79].

2.2. MPS Yapıdaki Schottky Diyotlar (SDs)

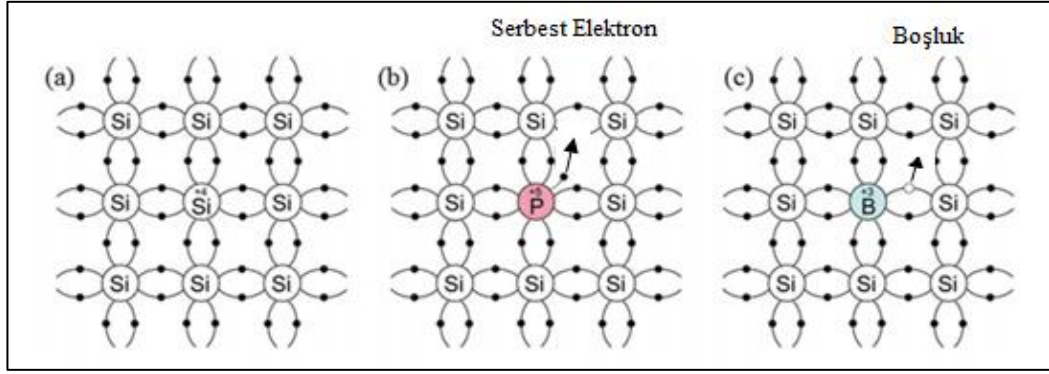
Schottky Diyotlar (SDs) bir metal ile yarıiletkenin atomik boyutta sıkı kontak edilmesiyle meydana gelmektedir. SDs Metal-Yarıiletken (MS) yapıların özel bir türü olup, bariyer oluşumu ile ilgili ilk kapsamlı çalışmayı yapan W. Schottky'nin adına ithafen adlandırılmıştır [80]. MS yapılar ise alan etkili transistörler, güneş pilleri ve

fotodetektörler gibi bir dizi yarıiletken elektronik cihazın temelini oluşturmaktadır [81]. Bu yapının doğrultucu özelliğinin keşfi ilk olarak F. Braun [82] tarafından, 1874 yılında elektrik akımının metal yarıiletken arayüzler arasında taşınmasında asimetrikler gözlemlenmesiyle gerçekleşmiştir. Ancak 20. yüzyılın başlarında MS yapılarla ilgili ilk ciddi çalışmalar Pickard ve ark. [83] tarafından silisyum (Si) kullanılarak bir nokta temaslı dedektörünün yapılması ve patent çalışması ile hız kazanmıştır. Ardından Pierce 1907'de üzerine metal püskürtülerek elde edilen yarıiletken diyotların doğrultma karakteristiklerini açıklamıştır [84]. Bu sayede elde edilen doğrultucular nokta temaslı doğrultucuların yerini almıştır. Schottky ve diğ. [85] tarafından 1930'larda bariyer oluşumu için bir metal-yarıiletken (MS) kontak modeli önerilmiştir. Bu çalışmadan sonra araştırmacılar bu kontakın arayüzeyinde oluşan potansiyel engelin doğasını araştırmışlardır. Daha sonra, Schottky [86] ve Mott [87] engel oluşum mekanizmasını açıklamış ve engel hesaplama modelinin yüksekliğini ve şeklini önermişlerdir.

MS yapıda, metal/yarıiletken (M/S) arayüzeyinde yarıiletken üzerine oluşturulan ince bir polimer arayüzey tabakası MS yapıyı MPS yapıya dönüştürmektedir [88]. Polimer arayüzey tabakalı yarıiletkenler elektronik teknolojisinde geniş bir uygulamaya sahiptir. Bu malzemelerin cazip özellikleri, cihaz işleme, esnek alt tabakalarla uyumluluk ve ultra ince moleküler filmler için düşük malzeme tüketimi sayesinde ucuz fotovoltajik enerji üretimi beklentisini sunmaktadır. Büyük ölçekli üretimi inorganik malzemelere göre daha kolay olmaktadır. Organik malzemelerin en büyük özelliği, bant boşluğu, değerlik ve iletim bandı enerjilerini, yük taşıma ve ayrıca çözünürlük veya diğer yapısal özellikleri ayrı ayrı kimyasal olarak ayarlanabilmesidir [89]. MPS yapıda kullanılan organik arayüzey kalınlığı 300-400 Å dan fazla olduğunda, yapı diyot özelliğini büyük ölçüde kaybedip, paralel plakalı bir kapasitör özelliği göstermektedir ve artık yük iletiminden ziyade depolama özelliğinden bahsedilmesi gerekmektedir [10]. Poliasetilen (PA), Polifenilenvinilen (PPV), Polipirol (PPy), Poli 3,4-etilenedioksitofen (PEDOT), Politiyofen (PT) ve Polianilin (PANI) gibi iletken polimerler türevleri veya katkılı konjüge polimerler, cihaz uygulamalarında kullanılabilecek yarıiletken davranış göstermiştir [79].

SDs son derece yüksek anahtarlama hızına (nanosaniyeden daha hızlı) sahiptir ve 0,6-0,7 temas potansiyeli aralığında çalışmaktadır. Gerek diyot gerekse de transistör gibi elektronik aygıtların çalışma mekanizmasının anlaşılabilmesi için n tipi ve p tipi yarı iletken malzeme arasında bir bağlantı sağlayıcı olarak tanımlayabileceğimiz p-n eklemlerin yapısı temel bir bilgi niteliği taşımaktadır. Aynı zamanda bu yapılardaki çoğunluk taşıyıcıları olan elektron ve boşluk hareketleri de yük taşınımı açısından açıklayıcı olmaktadır. Serbest yük taşıyıcıları olan elektronlar veya delikler ve sabit yük arasındaki ayrım önem taşımaktadır [90].

Periyodik cetvelde IV A grubu elementleri olan Ge ve Si üzerinden n-tipi ve p-tipi yarıiletken özellikleri açıklanabilmektedir. Bir yarıiletkenin en önemli özelliklerinden biri, öz direncini değiştirmek için farklı türdeki safsızlık atomlarıyla katkılanabilmesidir. Kristal kafese eklenen katkı atomları sabit yük olarak adlandırılmaktadır. Her bir sabit yük atomu, tüm yapının yük nötrlüğünün korunması için (cihaz elektriksel olarak izole edildiği sürece) tek bir serbest yük taşıyıcı sağlamaktadır. Şekil 2.22. bir yarıiletkenin üç temel bağ yapısını göstermektedir. Şekil 2.22.(a), çok saf olan ve ihmal edilebilir derecede az miktarda safsızlık içeren silisyum kristalini göstermektedir. Si atomlarının değerlik elektron sayıları 4 tür ve eğer karşı atomdan 4 elektron bulabilirlerse son yörüngelerini 8 elektrona (oktet) tamamlayarak kararlı duruma geçerler. Fakat örneğin Si atomunun karşısında VA grubu bir atom (örn., fosfor, arsenik, antimon) varlığında son yörüngede bir elektron fazlalığı oluşmaktadır. Bu da onu elektron negatif yük taşıyıcısı baskın n-tipi katkılı yarıiletken haline getirmektedir (Şekil 2.22.(b)). Yabancı atom elementleri burada donör olarak adlandırılmaktadır. Yine Si atomu karşısında kovalent bağ yapmak üzere IIIA grubu bir atom (örn., bor, galyum, indiyum) ile kovalent bağ yaptığında son yörüngesinde bir elektron boşluğu meydana gelmektedir. Bu da onu boşluk (hole) denilen pozitif yük taşıyıcısı baskın p-tipi katkılı yarıiletken hale getirmektedir (Şekil 2.22.(c)). Si örgüsünde safsızlık halinde bulunan bu atomlar akseptör olarak adlandırılmaktadır. Şekil 2.22. oluşan bu yüksek iletkenliğe sahip p ve n-tipi katkılı yarıiletkenlerin bağ yapısını göstermektedir [90].



Şekil 2.22. Si kristali (a), n-tipi katkılamada elektron oluşumu (b), p-tipi katkılamada boşluk oluşumu (c) [91].

Bu p-tipi ve n-tipi yarıiletkenler temas ettirildiğinde, uygulanan elektrik alan serbest taşıyıcıları tükenim bölgesi olarak bilinen bir bölgeden uzaklaşmaya zorlamaktadır. Birleşme noktasının her iki tarafında bulunan bu serbest yüklerden tükenmiş bölge, büyük ölçüde sabit katkı maddesi atomları tarafından tanımlanmaktadır. Bu bölge akım iletiminde potansiyel bir engel görevi görmektedir.

III-V tipi yarıiletkenler ise IIIA grubu katyonlarından ve VA grubu anyonlarından geliştirilen bir malzeme ailesidir. Bu grubun üyeleri arasında yer alan GaAs, InAs, InP, GaN, AlSb, vb. gibi ikili yarıiletkenler, teknolojiye yararlı olan çok çeşitli elektronik yapılarda kullanılmaktadır [92]. Yarıiletkenler arasında İndiyum fosfit (InP), üstün fiziksel ve elektriksel özellikleri sayesinde, özellikle de optoelektronik ve yüksek hızlı cihazlar için alt tabaka olarak uygun özellikler taşımaktadır (Tablo.2.4.). 1,35 eV bant aralığı nedeniyle, InP'nin yarıiletken kristalleri $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 'den daha yüksek özdirence sahiptir [93]. InP, hem aktif hem de pasif optik cihazlar sağlayabilen birkaç yarıiletkenden biridir.

Yarıiletken malzemelerin iletkenliğini geniş bir aralıkta değiştirme yeteneği, diyot, kapasitör ve transistör dahil olmak üzere birçok yararlı cihazda doğrudan kullanılmalarını sağlamaktadır. Bir yarıiletken, diyotlarda akımın sadece bir yönde iletilmesine izin vermektir. İdeal bir diyot, akımı güç iletimi olmadan “düz (forward)” yönde iletmekte, yani voltaj düşüşü olmadan sonsuz akıma izin vermekte ve “ters (reverse)” yönde akımı bloke etmekte, yani kaçak akım (leakage current) ve kırılma

voltajı (breakdown voltage) olmamaktadır. Ancak uygulamada, diyotlarda bu ideal davranışlardan oldukça sapmalar olmaktadır [94].

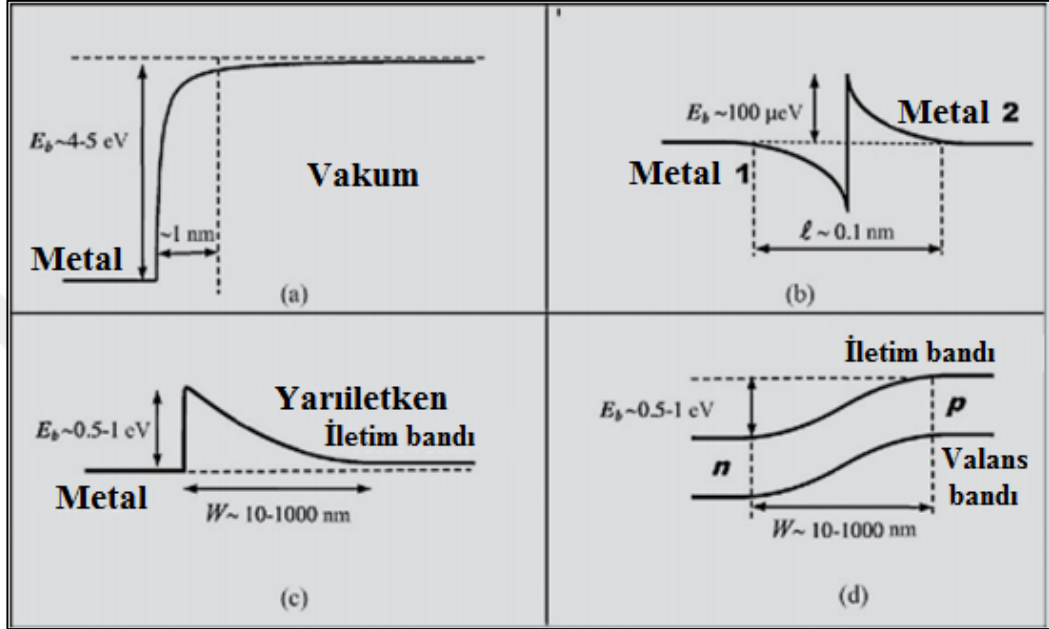
Tablo 2.4. InP kristalinin elektriksel özellikleri

Özellikleri	Birimi	Değeri
Kristal yapısı		Sfalerit
Kafes parametresi	Å	5,86
Bant boşluğu	eV	1,35
Yoğunluk	g/cm ³	4,79
Modülüs	dyn/cm ²	7,1x10 ¹¹
Termal iletkenlik	W/cm.K	0,68
Isıl genleşme katsayısı	K ⁻¹	4,6x10 ⁻⁶
Elektron etkin kütle	m ₀	0,078
Elektron mobilitesi	cm ² /V.s	≤5400
Özdirenc	Ω.cm	8,2x10 ⁷

2.2.1. Omik ve Schottky kontak

SDs'da metal ve yarıiletken gibi iki farklı yüzey atomik düzeyde temas (kontak) ettirildiğinde oluşan arayüzeyde tıpkı p-n eklemde olduğu gibi iş fonksiyonları arasındaki farktan kaynaklanan bir engel oluştuğu bilinmektedir. Bu enerji bariyerinin kökeni, benzer olmayan malzemelerdeki elektrik yüklerinin farklı konsantrasyon ve dağılımından kaynaklanmaktadır. Elektronik pek çok aygıtın çalışma prensibi zıt yüklerin oluşumu ve bunların hareketine dayanmaktadır. Bir malzemede harici bir elektrik alan uygulandığında bu kuvvet atomlara çarparak pozitif ve negatif yüklü parçacıklar oluşmasına neden olmaktadır. Aynı zamanda zıt yüke sahip bu parçacıklar diğer yüklerin hareketini kolaylaştıracak bir enerjiye sahiptir. Ancak zıt yüklerin doğasında rekombinasyon da denilen yeniden birleşme eğilimi vardır. Rekombinasyonu önlemek ve zıt yükleri ayrı tutmak için bir bariyer oluşumu gerekmektedir. Benzer bir durum depolanan yüklerin saklanması içinde geçerli olmaktadır [95]. Belirli safsızlık atomları bir yarı iletken malzeme matrisine sokulduğunda, bu atomlar kendiliğinden iyonlaşır, böylece n-tipi ve p-tipi bölgeler oluşturarak yarıiletken matrisinde yerleşik pozitif veya negatif yükler oluşturmaktadır. Bu n-tipi ve p-tipi bölgelerin birleşimi, Şekil 2.23.(d)'de gösterilen bir bariyer yapısına

yol açmaktadır. Oluşan bu bariyer akım iletimini ve yüklerin taşınmasını kontrol etmektedir. Metal ile yarıiletken kontak edildiğinde ise Şekil 2.23.(c)'deki gibi bir bariyer oluşmaktadır. Bariyer oluşum şekilleri farklı malzemelerde Şekil 2.23.'de ki gibi verilmektedir.



Şekil 2.23. Farklı malzemelerde enerji bariyer oluşumu: (a) metal–vakum; (b) metal–metal; (c) SDs/MS yapısı; (d) p-n kontak [95].

SDs bir azınlık taşıyıcı cihaz olan p-n ekleme kıyasla çoğunluk taşıyıcı bir cihazdır. SDs'da metal / n-tipi yarıiletkenlerdeki elektronlar ve metal / p-tipi yarıiletken yapılarıdaki boşluklar nedeniyle akım geçişi olurken p-n ekleme ise n-tipi bölgedeki boşluklar ve p-tipi bölgedeki elektronlar nedeniyle akım geçişi gerçekleşmektedir [96]. Bunun dışında kolay üretilmesi, akım-voltaj çalışma aralığının düşük olması gibi avantajlı yönleri ile SDs p-n eklemlerden daha fazla ilgi çekmektedir. Metal ve yarıiletken arasında kontak edildikten sonra yük geçişleri meydana gelmektedir. Metalden yarıiletken, yarıiletkenden metale doğru olan bu yük geçişleri iki taraftaki elektron-boşluk sayıları eşit olana kadar devam etmekte veya başka bir ifadeyle metal ve yarıiletkenin eşit Fermi enerjisine sahip olana kadar devam etmektedir [97].

Yarıiletken üzerinde büyütülen ince bir metal tabaka ile elde edilen SDs için yarıiletkenin çalışma fonksiyonuna ve metal ile ilişkisine bağlı olarak Omik ve Doğrultucu olmak üzere iki tip kontak bahsetmek mümkündür;

- a. Doğrultucu akım-gerilim karakteristiğine sahip, lineer olmayan, elektronların geçişine bir yönde izin verirken diğer yönde oluşan bariyer nedeniyle izin vermeyen, “Schottky kontak” olarak da adlandırılan doğrultucu kontak,
- b. Lineer akım-gerilim karakteristiğine sahip, elektronların her iki yönde de geçişine izin veren “Omik kontak” olarak da adlandırılan doğrultucu olmayan kontak [98].

Omik veya doğrultucu kontak oluşumu, metal ile yarıiletkenin iş fonksiyonları tarafından belirlenmektedir. Doğrultma işlemi, alternatif akımı doğru akıma çevirme işlemine denilmektedir. Bu işlem elektronik sistemlerde diyotlar ile gerçekleşmektedir ve günlük hayatta pek çok cihazda gerek duyulmaktadır (Tablo 2.5.).

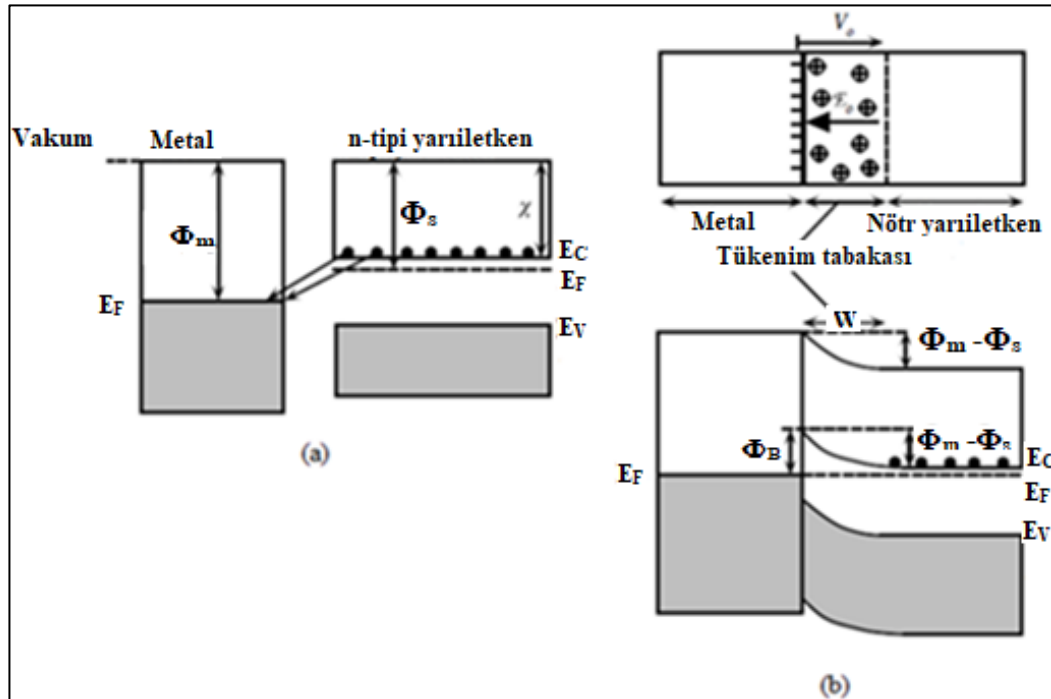
Tablo 2.5. İş Fonksiyonlarına göre doğrultucu ve omik kontaklar [99].

İş Fonksiyonları İlişkisi	Yarıiletken Türü	Kontak Türü
$\Phi_m > \Phi_s$	n-tipi	Doğrultucu
$\Phi_m < \Phi_s$	n-tipi	Omik
$\Phi_m > \Phi_s$	p-tipi	Omik
$\Phi_m < \Phi_s$	p-tipi	Doğrultucu

Bir metalin iş fonksiyonu (Φ_m), bir elektronu metalin Fermi enerjisinden vakum seviyesine çıkarmak veya yüzeyden elektron koparmak için gereken enerji miktarı olarak tanımlanmaktadır. Fotonların elektronları metalden koparacak yeterli enerjiye sahip olması ve onları vakum ortamına itmesi gerekmektedir. İş fonksiyonu bu enerjiye eşit olmaktadır. Aynı tanım, bir yarıiletkendeki elektronlara da uygulanabilmektedir. Yarıiletkenin iş fonksiyonu (Φ_s) ise bir elektronu yarıiletkenin yüzeyinden elektron koparmak için gereken enerji miktarı olarak tanımlanmaktadır [99]. Metal ve yarıiletken arasında kontak edildikten sonra yük geçişlerinden sonra yasak enerji bandı değişmediğinden dolayı iletken bant kenarı yukarı doğru bükülmektedir. İletim bandı da aynı anda eğildiğinde, yarıiletkendeki vakum seviyesi

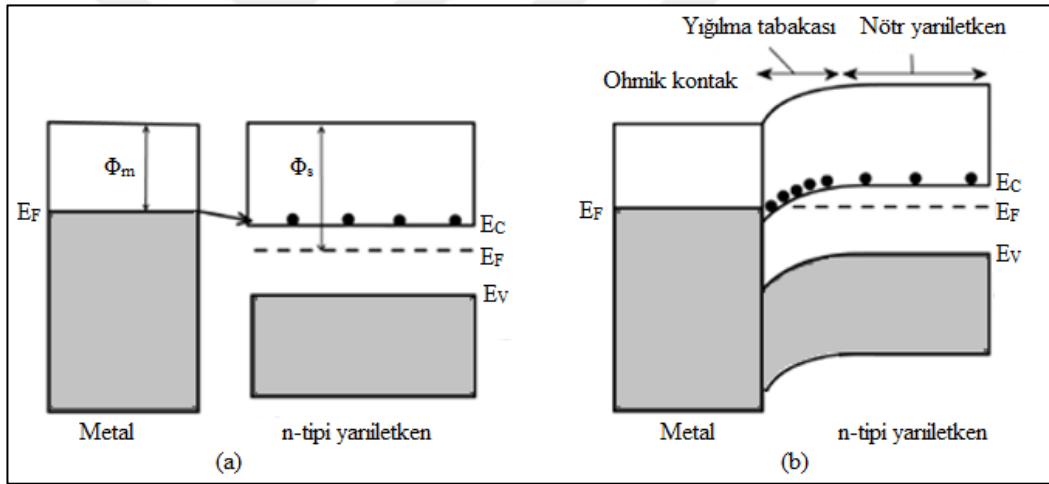
iletken bant ile aynı varyasyonları izlemektedir. Bunun nedeni, yarıiletkenin elektron ilgisinin (χ_s), metal teması yapıldıktan sonra bile değişmeden kaldığı varsayılmasıdır. Elektron ilgisi, vakum seviyesi yani dış yüzeyde hareketsiz olan elektron seviyesinden yarıiletken iletim bandı tabanındaki elektronun enerjileri arasındaki farktır [99].

SDs için Metal/n-tipi yarıiletken ve Metal/p-tipi yarıiletken olmak üzere iki türden bahsetmek mümkündür. Yaygın olarak hazırlanan Metal/n-tipi yarıiletken Doğrultucu (Schottky) kontak oluşumu Şekil 2.24.'te verilmektedir. Metalin E_F seviyesi n-tipi yarıiletkenden iş fonksiyonları farkı olan $\Phi_m - \Phi_s$ kadar aşağıdadır. Daha düşük enerji seviyesine geçmek isteyen n-tipi yarıiletkendeki çoğunluk yük taşıyıcısı olan elektronlar metale doğru akmaktadır. Bu akış daha önce de bahsedildiği gibi fermi seviyeleri eşitlenene kadar devam etmektedir. Metalin yüzeyi elektron akışından dolayı negatif yüklenirken yarıiletkenin yüzeyinde pozitif yükler oluşmaktadır. Arayüzey bölgesi veya tükenim tabakası (W veya W_0) olarak da adlandırılan serbest yüklerden arınmış pozitif yüklü, yüksek dirençli, yalıtkan bir bölge meydana gelmektedir. Dengeye gelen sisteme dışarıdan bir gerilim uygulandığında ise tüm gerilim neredeyse bu bölgeye düşerek tükenim tabakasının genişliğine etki etmektedir.



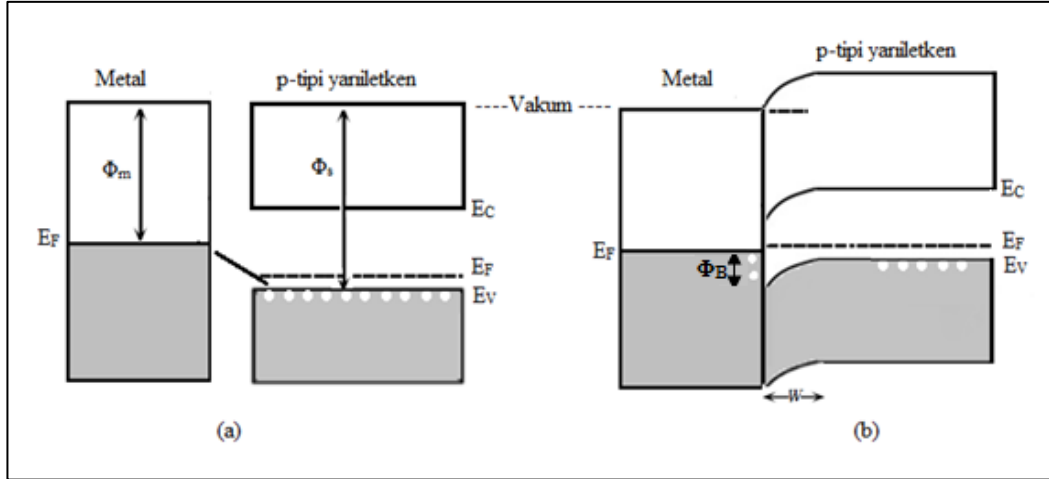
Şekil 2.24. Metal/n-tipi yarıiletken Schottky kontakının enerji band diyagramı (a) kontakdan önce (b) kontakdan sonra [100].

Yüklerin aktarımı sonucu oluşan elektrik alan pozitif yükten negatife doğrudur. Bu da bir temas potansiyeli (V_o) oluşumuna yol açmaktadır. Temas potansiyeli (V_o) bantlardaki bükülme miktarını vermektedir. Metal tarafından bakıldığında ise elektronun tekrar yarıiletkeni geçebilmesi için Φ_B kadar bir bariyeri geçmesi gerekmektedir. Doğrultucu kontakta akımın bir yönde serberstçe geçip diğer yönde geçememesi bu bariyer nedeniyle olmaktadır. Bir metal kendisinden daha büyük iş fonksiyonuna sahip n-tipi yarıiletkenle ($\Phi_m < \Phi_s$) temas ettirildiğinde ise ortaya çıkan kontak akım akışını sınırlamayan özellikte olan omik kontaklıdır. Bu defa elektronların hareketi metalden n-tipi yarıiletkeni doğrudur. Böylece arayüzeyde yarıiletken tarafında bir yığılma (accumulation) bölgesi oluşmaktadır. Bu bölgede elektron yoğunluğu yarıiletkeni göre daha fazla olduğu için iletkenlik daha fazla olmaktadır. Böylece omik kontakta bu bölge her iki yönde elektron geçişine olanak sağlamaktadır.



Şekil 2.25. Metal/n-tipi yarıiletken Omik kontakın enerji band diyagramı (a) kontakdan önce, (b) kontakdan sonra [100].

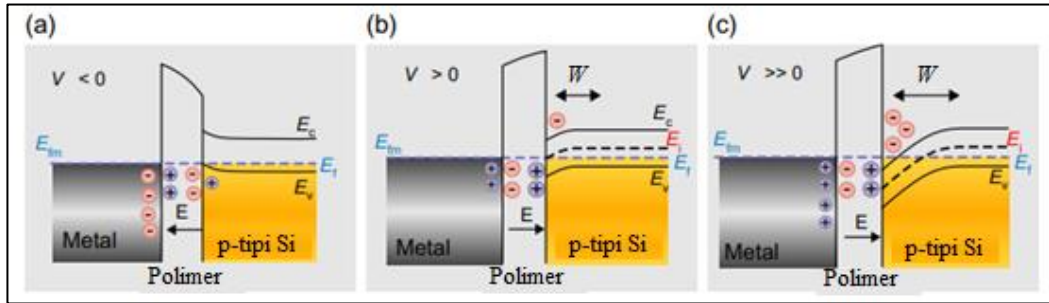
Bu tez çalışmasında kullanılan yarıiletken türü p-tipi olduğundan yaygın olan n-tipi yarıiletken için açıklanan durum p-tipi için benzer şekilde açıklanabilmektedir. Farklı olarak p-tipi yarıiletkende çoğunluk taşıyıcılar boşluklardır ve metal ile kontak edildiğinde elektron hareketi metalden yarıiletkeni, boşluk hareketi ise yarıiletkenden metale doğru olmaktadır. Schottky kontak oluşumu Metal/p-tipi yarıiletkende Şekil 2.26.'da gösterildiği gibi gerçekleşmektedir.



Şekil 2.26. Metal/p-tipi yarıiletken Schottky kontağın enerji band diyagramı (a) kontakta önce (b) kontakta sonra.

2.2.2. İdeal Schottky Diyotlar (SDs)'ın yapısı

Metal ve yarıiletken arasındaki kontak özellikleri incelenirken kontakta ideal olduğu varsayılmaktadır. İdeal SDs yapısında bir öngerilim koşulları altında herhangi bir arayüzey tuzağı, kusurlar veya herhangi bir sabit yük olmadığı kabul edilmektedir. Ayrıca arayüzey durumları ve seri direnç ihmal edilecek kadar düşük olmaktadır. Bu yapı negatif veya pozitif voltajlarla beslendiğinde yarıiletken arayüzeyinde temelde yığılma, tükenim ve tersinim olmak üzere üç durum meydana gelmektedir (Şekil 2.27.);



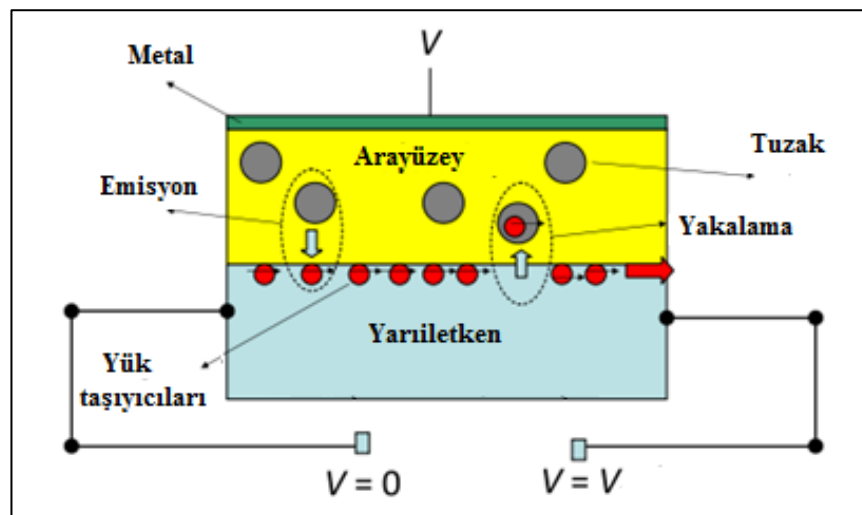
Şekil 2.27. SDs'da arayüzeyde a) yığılma b) tükenim c) tersinim durumları [101].

Metal kontak üzerine negatif bir voltaj ($V < 0$) uygulandığında metal üzerindeki negatif yük baskın taşıyıcılar olan boşlukları yarıiletken yüzeyde biriktirmekte ve bu duruma yığılma (accumulation) denilmektedir. Bu yükün biriktirilmesi için az miktarda

aşağıya doğru bant bükülmesi gerekmektedir. Uygulanan küçük pozitif voltaj ($V>0$) bantda yukarıya doğru bükülmeye neden olmakta ve yarıiletken biriken negatif yük polimer yarıiletken arayüzeyinden başlayarak boşluk yüklerinin tükenmesine neden olmaktadır. Bu duruma tükenim (depletion) denilmektedir. Uygulanan pozitif voltaj arttıkça yukarıya doğru olan band bükülmesini daha da artırarak Fermi enerji (E_f) seviyesinden de yukarıya çıkarmaktadır. Bu durumda baskın taşıyıcılar elektronlar olmaktadır. Böylece yüzeyde tersine bir yük oluşumu olmakta ve bu durum tersinim (inversion) olarak adlandırılmaktadır. Benzer durumlar voltajın polaritesini değiştirmek şartıyla n-tipi yarıiletken içinde yazılabilmektedir [99].

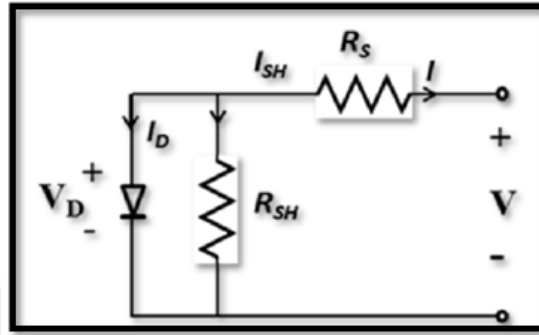
2.2.3. Schottky Diyotlar (SDs)' da idealden sapmalar

İdeal SDs özelliklerini etkileyecek arayüzey tuzakları ve yükler mevcuttur. MOS yapıdaki yükler, Şekil 2.28.'de gösterildiği gibi mobil iyonik yükler, sabit oksit yükleri, sıkışmış oksit yükleri ve sıkışmış arayüzey yükleridir. Arayüzey durumu (N_{ss}) denilen arayüzey tabakadaki bu homojensizlik aygıtın pek çok özelliğine etki etmektedir. Diyot fabrikasyonu esnasında yüzey her ne kadar kimyasallar ile temizlense de, yarıiletkenin üzerinde yeya ortamdaki organik ve diğer kirliliklerden/safsızlıklardan dolayı metal, yarıiletken ve arayüzey tabaka birleşim noktalarında ve yarıiletkenin yasak enerji bandında istenmeyen birçok arayüzey durumu (N_{ss}) oluşmaktadır.



Şekil 2.28. SDs' da arayüzey durumları [100].

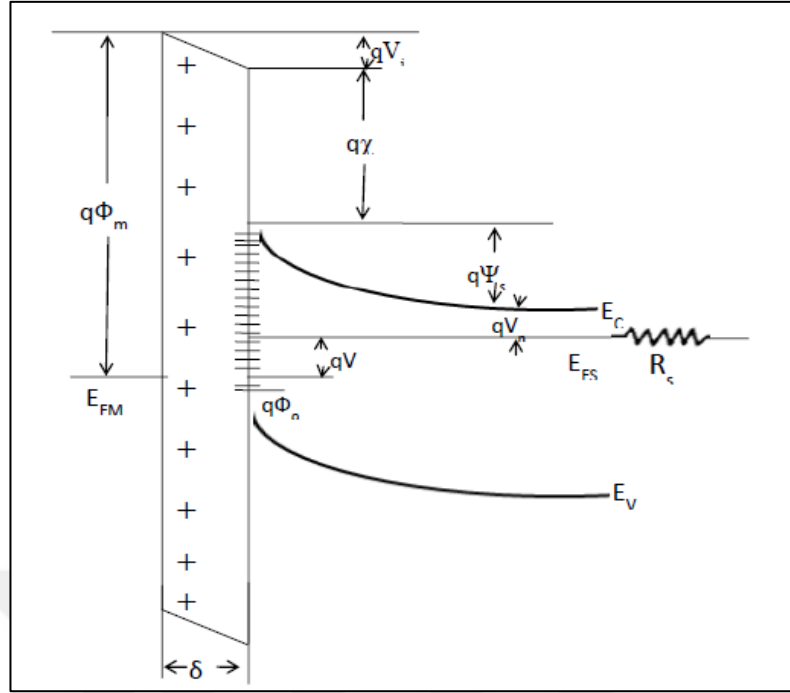
SDs'ın önemli elektriksel parametrelerinden birisi de seri direnç (R_s) ve paralel direnç (R_{sh}) olarak adlandırılan ve diyotun performansına etki eden parametrelerdir. Özellikle düşük seri direnç ve yüksek kısa devre direnci aranan özelliklerdendir. Çünkü düşük R_s değerleri için, devreye voltaj uygulandığında voltajın az bir kısmı direnç üzerinde daha fazla kısmı diyot üzerinde kalacaktır. R_{sh} değeri yüksek olduğunda üzerinden geçen akım sıfır olacağı için tüm akım diyot üzerinden geçebilecektir (Şekil 2.29.)[10].



Şekil 2.29. R_s direncine sahip bir MS/MPS tipi SD'un eşdeğer devresi [10].

İdeal bir SD'da R_s değeri yaklaşık sıfır olması R_{sh} değerinin ise $>10^9 \Omega$ olması durumunda diyot maksimum güç değerine sahip olmaktadır. Fakat pratikte kontakların alınmasında kullanılan teller, yüzeylerin kirlilikten arındırılmaması, arayüzey durumları gibi fabrikasyondan dolayı oluşan sebeplerle bu güce ulaşamamaktadır. R_{sh} değerinin düşük çıkması bazen oksitlenme ve ölçüm sistemi kaynaklı olabilmektedir. R_s değeri C-V ve G/ω -V eğrilerinin yığılma bölgelerinde etkili olabilmektedir. Fakat düşük voltaj ve düşük frekansta R_s etkisi ihmal edilecek kadar düşük olmaktadır [102].

MS ve MPS yapılarında omik ve Schottky kontaklar bir metalden buharlaştırılarak oluşturulmaktadır. Bu işlem öncesinde yarıiletken yüzeyin temizlenmesi ve bu işlemin yapıldığı ortam koşulları çok önem taşımaktadır. Arayüzey temizliği ne kadar dikkatli temizlenirse temizlensin yine de organik safsızlıklar veya kirlilikler barındırmaktadır. Bu durum arayüzey ve yarıiletken tabaka yüzeylerinde ve yarıiletken yasak enerji bandında istenmeyen birçok arayüzey durumu (N_{ss}) oluşmaktadır [103]. R_s ve N_{ss} durumlarının neden olduğu MPS diyotun enerji band diyagramındaki değişiklikler Şekil 2.30.'da verilmektedir.



Şekil 2.30. MPS yapıda Rs ve Nss durumlarının neden olduğu değişiklikler [10].

Bu tuzaklar p-tipi yarıiletkenlerde valans bandına yakınsa sığ, daha derinlerde ise derin tuzak olarak adlandırılmaktadır. Arayüzey durumları diyot performansına olumsuz olarak etki etmektedir. İdeal MS yapıda sıfıra yaklaştığı, idealden uzaklaştıkça 10^{15} eV seviyelerine kadar çıktığı deneysel olarak belirlenmiştir [104].

2.2.4. Dielektrik özellikler

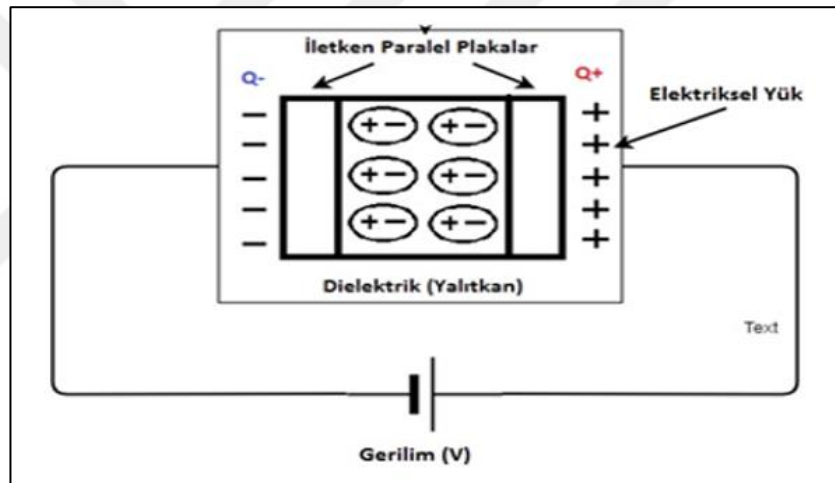
“Dielektrik” terimi, alternatif elektrik alanlarının madde üzerindeki etkisi göz önüne alındığında daha sık kullanılırken, “yalıtkan” terimi, malzeme yüksek elektrik alana dayanacak olduğunda daha sık kullanılmaktadır. Dielektrik malzemeler, elektrik yüklerini ve elektrik enerjilerini kontrol etmek ve depolamak için kullanılmakta ve modern elektrik elektronik güç sistemlerinde önemli rol oynayan malzemeler olarak bilinmektedir. Bu malzemeler elektrik akımına karşı yüksek dirençlidirler ve bu özellikleri ile elektronik devrelerde ince film halinde kullanılabilmişlerdir. Filmler genellikle amorf yapıda olup kristal yapıda olanlara oranla dirençleri daha yüksektir. Entegre devrelerde, tipik olarak kapasitörde genelde metal Schottky kontak ile yarıiletken arasına farklı büyütme teknikleri ile sandviçlenen dielektrikli malzemeler

hem metali yarıiletkenle izole etmekte hem de aralarındaki yük geçişlerini düzenlemektedir. Dielektrik sabitinin yüksek oluşu, düşük dielektrik kaybı ve yüksek kopma mukavemeti, termal ve mekanik kararlılık, hafiflik, ucuz ve basit yöntemlerle büyütülebilmek gibi özellikleri nedeniyle poliüretanlar, epoksiler, florokarbonlar, silikonlar, poliviniller gibi pek çok polimer mikroelektronik ürünlerde kullanılmaktadır [105]. Yüksek dielektrik ve yüksek kırılma gerilmelerine sahip malzemeler gelecekte enerji depolama cihazları için iyi bir aday olma özelliği taşımaktadır. Çünkü dielektrik arayüzey tabakalı bir kondansatörün kapasitansı (sığası) dielektrik sabiti ile doğru orantılı ve dielektrik tabakanın kalınlığı ile de ters orantılıdır (Eşitlik 2.3.). Ancak atomik kalınlıkta bir dielektrik film üretmek oldukça zordur. Fakat ferroelektrik, grafen-oksit (GO), metal veya grafen katkılı yüksek dielektrikli malzemeler kondansatörde daha çok miktarda yük depolayabilmekte veya başka bir ifadeyle çok miktarda enerji depolayabilmektedir. Bu tür kapasitörler ultra-kapasitör veya süper kapasitör olarak bilinmektedir [106].

Arayüzey tabakalı SDs, polimer tabakasının dielektrik özelliğinden dolayı paralel levhalı bir kondansatöre benzemektedir. Bu diyotun dielektrik özellikleri paralel levhalı kondansatörde olduğu gibi polimer ve polimer-yarıiletken arayüzey özellikleri tarafından belirlenmektedir. Bu arayüzey yalıtkan polimer tabaka metal ile yarıiletkeni birbirinden ayırmaktadır ve metal ile yarıiletken arasındaki yük geçişlerini düzenlemektedir [4]. Ana yapısal katman, inorganik bir yarıiletkenidir. En yaygın olarak bu malzeme silisyumdur (Si) ve uygulamaya bağlı olarak p tipi veya n tipi katkılı ve katod bağlantı malzemesi olarak işlev görmektedir.

Birbirlerinden bir boşluk, bir yalıtkan, ferroelektrik veya polimer ile ayrılmış iki iletken veya biri iletken diğeri yarıiletken malzeme bir kondansatör oluşturmaktadır. Dolayısıyla kapasitör, en basit haliyle birbirine paralel bağlanmış iki iletken plakadan oluşmaktadır. Bu plakalar arası boş ise “boş kapasitör” doluyorsa “dolmuş kapasitör” olarak adlandırılmaktadır. Ayrıca bu plakalar arasındaki arayüzey tabakası (yalıtkan, ferroelektrik veya polimer) ince ise bu yapılar MIS, MFS, MPS tipi diyot, fakat yeterince kalın ise bu yapılar (MOS, MFS, MPS) tipi kapasitör olarak da adlandırılmaktadır. Bu iki metal plakaya uygulanan gerilimle (V) birlikte elektronlar

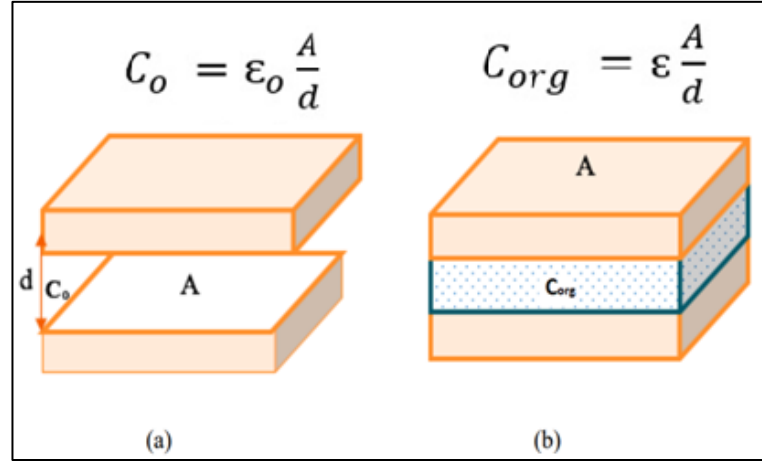
bir iletkenen diğerine akmaya başlamakta ve her bir plakada saklanabilen bir yük meydana gelmektedir. Sonuçta her iki plakada eşit ve zıt yükler oluşmakta ve kapasitördeki net yük sıfır olmaktadır. Bu yük en genel haliyle aşağıdaki eşitlikte (Denklem 2.1) verilen matematiksel formül ile hesaplanmaktadır. İletken tabakalar arasında potansiyel bir fark olduğunda, dielektrik içindeki yüklerin hizalanması/polarize olması nedeniyle dielektrik boyunca bir statik elektrik alanı gelişmektedir. Bu, bir plaka üzerinde pozitif ve diğer plaka üzerinde negatif yükün birikmesine neden olmaktadır. Kondansatörün enerjisi elektrostatik alanda depolanmaktadır [107]. Dielektrik malzemedeki yüklerin kutuplanması dahil olmak üzere bir devrede paralel bir plakalı kapasitör çalışma mekanizması Şekil 2.31.'de gösterilmiştir.



Şekil 2.31. Kapasitörün çalışma mekanizması [108].

$$Q = C \cdot V \quad (2.1)$$

Eşitlikte (Denklem 2.1) verilen C parametresi kapasitansı, Q depolanan yükü ve V ise gerilimi ifade etmektedir. Kapasitans, bir kapasitörde depolanan elektrik yükünün bir ölçüsüdür. Elektrotlar arasındaki boşluk katmanının kapasitans değeri (C_0) iken dielektrik malzeme (organik bir malzeme) tabakası ile doldurulduğunda kapasitans değeri ($C_{org} = \epsilon' C_0$), dielektrik çarpanı kadar artmaktadır. Şekil 2.32.'de boşluklu ve yalıtkan tabaka ile doldurulmuş kapasitör verilmektedir.



Şekil 2.32. (a) Vakum ve (b) dielektrik malzemeli kapasitör [109].

Dielektrik malzeme çıkarıldığında yük değişmemektedir. İlk kapasitans değeri dielektrik yokken $C_o = Q/V_o$, dielektrik var iken $C_{org} = Q/V$ dir ve C_{org} daima C_o 'dan büyüktür [108]. Plakalar arasındaki hacim tamamen dielektrik ile dolu ise, C_{org}/C_o oranına malzemenin dielektrik katsayısı denir ve ϵ' ile gösterilmektedir. Boşluğun veya havanın dielektrik sabiti/katsayısı 1 iken diğer malzemelerde 1'den yüksektir. Hiçbir dielektrik gerçekte mükemmel yalıtkan değildir ve kapasitörün plakaları arasında her zaman “kaçak akım” oluşmaktadır. Malzemenin geçirgenlik/dielektrik sabiti her zaman boşluğun dielektrik sabiti cinsinden aşağıdaki eşitlik (Denklem 2.2) ile verilmektedir.

$$\epsilon = \epsilon' \epsilon_o \quad (2.2)$$

Aşağıda eşitlikte (Denklem 2.3) ise dielektrik içeren kapasitörün kapasitansı verilmektedir.

$$C = \epsilon' C_o = \epsilon' \epsilon_o \frac{A}{d} = \epsilon \frac{A}{d} \quad (2.3)$$

Boşlukta $\epsilon' = 1$ 'dir ve dolayısıyla $\epsilon = \epsilon_o$ 'dir. Bu nedenle ϵ_o boş uzayın geçirgenliği veya vakumun permitivitesi (8.854×10^{-14} F/cm), yalıtkan tabaka kalınlığını (d) (cm), yüzey alanını ise A (cm^2) temsil etmektedir [110]. Dielektriklerde elektrik yüklerinin dışarıdan bir etkiyle hareket etmeye zorlanması polarizasyon, elektriksel iletkenlik,

dielektrik kayıpları (elektrik enerjisinin absorpsiyonu) ve elektriksel bozulma (dielektrik breakdown) gibi elektriksel özelliklerin değişmesine neden olmaktadır [111].

Bir dielektrik malzemenin kompleks dielektrik sabiti $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$ formülü ile ifade edilmektedir. Bu eşitlikten ($j = \sqrt{-1}$) ve ϵ' kompleks dielektrik sabitinin reel kısmı ϵ'' ise imajiner kısmı olup sırasıyla kapasitans (C) ve kondüktans (G) değerlerinden elde edilmektedir [94]. ϵ' dielektrik sabitinin reel kısmını ve ϵ'' ise dielektrik kaybını veya imajiner kısmı temsil etmektedir [112]. ϵ' , ϵ'' ve $\tan\delta$ formüllerinin analizini yapmak frekansa bağlılığı ortaya çıkarmak için gerekli olmaktadır. Dielektrik sabiti Denklem 2.4 ve Denklem 2.5'te verilen formüllerle ifade edilmektedir.

$$\epsilon' = \frac{C_{org}}{C_0} \quad (2.4)$$

Denklem 2.4'te verilen ifadede C_0 yerine Denklem 2.3'te verilen ifade yazıldığında Denklem 2.5'te C_{org} , ϵ_0 , d ve A parametrelerine bağlı ifadeye ulaşılmaktadır.

$$\epsilon' = \frac{C_{org}}{C_0} = \frac{C_{org} d}{\epsilon_0 A} \quad (2.5)$$

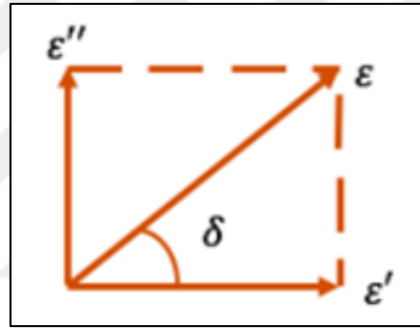
Kapasitans, dielektrik sabiti ve elektrik modülü, cihaz uygulaması için malzeme seçiminde önemli parametrelerdir. Yalıtkan veya (PANI-BSA) gibi polimer arayüzeyli diyot veya kapasitörlerin ϵ' , ϵ'' , dielektrik kayıp açısı ($\tan\delta$), ac elektriksel iletkenliği (σ_{ac}) değerleri ölçülen C ve G/ω değerlerinden hem geniş bir frekans hem de voltaj aralığında belirlenebilmektedir. ϵ' ve ϵ'' sırasıyla ölçülen kapasitans (C_{org}) ve iletkenlik (G_{org}/ω) parametreleriyle birlikte hesaplanabilmektedir (Denklem 2.5 ve Denklem 2.6) [113]. Dielektriksel kaybı (ϵ'') ifade eden matematiksel ifade aşağıdaki eşitlikte (Denklem 2.6) verilmektedir.

$$\epsilon'' = \frac{G_{org}}{C_0 \omega} = \frac{d}{A \epsilon_0} \frac{G_{org}}{\omega} \quad (2.6)$$

Dielektrik sabiti (ϵ'), malzemenin kapasitif davranışını veya polarlama kabiliyetini gösterirken, dielektrik kayıp (ϵ'') ise polarizasyon ve ilettime bağlı enerji kayıplarını göstermektedir. Kayıpların en basit mekanizması yük taşıyıcıların sılması üzerine olmaktadır. Bu durum iletkenlik olarak da açıklanabilmektedir. Bu kayıplar tüm dielektriklerde gözlenebilmektedir. Reel dielektrik sabiti, bir malzemedeki elektriksel yük dağılımının bir elektriksel alanın uygulanmasıyla polarlanabileceğinin bir ölçüsüdür [94]. Dielektrik kayıplar, dielektrikteki yapısal kusurların en hassas göstergeleridir. Bu nedenle bu kayıpların yapısal kusurlara ve çeşitli faktörlere (sıcaklık, voltaj, frekans) bağıllığı üzerine yapılan çalışmalar dielektriklerin uygulanmasında büyük ilgi uyandırmaktadır [111]. İdeal durumda, dielektrik sabiti frekans, sıcaklık, voltaj ve zaman açısından sabit olmalıdır. İdeal durumda aygıtın Seri Direncinin (R_s) ve Ara Yüzey Durumu (N_{ss}) sıfır olduğu kabul edildiği için C ve G/ω değerlerinin frekanstan bağımsız olması gerekmektedir. Fakat uygulamada durum oldukça farklıdır. Yani arayüzey tabaka, N_{ss} ve metal ile yarıiletken arasında oluşan engelin homojensizliğinden dolayı ideal durumdan oldukça sapmalar görülmektedir. Dolayısıyla hem ölçülen C hem de G/ω değerleri frekans ve voltajla oldukça değişmektedir. Bununla birlikte, her polarizasyon mekanizmasının karakteristik bir relaksasyon frekansı bulunmaktadır. Dielektrik değerlerindeki değişme özellikle N_{ss} ve polarizasyondan dolayı küçük frekanslarda oldukça değişmeler gözlenmekte ancak bu değişimler yüksek frekanslarda azalmaktadır. Bu nedenle bir aygıtın tek veya dar bir frekans, sıcaklık ve voltaj aralığında ölçülen empedans değerleri (C, G) bize elektriksel ve dielektrik parametreler ve iletim mekanizmaları hakkında yeterince detaylı bilgi verememektedir. Ancak geniş bir frekans, sıcaklık ve voltaj aralığında gerçekleştirilen bu ölçümler ise aygıtın elektrik, dielektrik ve iletim mekanizmaları hakkında daha çok doğru, güvenilir sonuçlar verebilmektedir. $\tan\delta$ olarak gösterilebilecek kayıp tanjantı, dielektrik sabitinin imajiner kısmın (ϵ'') reel kısmına (ϵ') oranından hesaplanmaktadır (Denklem 2.7) [114].

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (2.7)$$

Maksimum verim elde etmek için ϵ'' değerin minimum olması istenmektedir. Dielektrik kayıp tanjantı ($\tan\delta$) dielektrik maddenin önemli bir özelliğidir (Şekil 2.33.) ve distorsiyon, dipolar, arayüzey ve iletim kayıplarının bir sonucudur. Kompleks dielektrik sabiti basit vektör diyagramı olarak gösterildiğinde reel ve imajiner kısımları arasındaki açı 0 ile 90° arasında değişmektedir. Kompleks dielektrik sabitin reel kısmı (ϵ') x eksenini ile δ açısı yapmaktadır. İdeal bir kondansatör için dielektrik sabitin imajiner kısmı (ϵ'') sıfırdır veya kayıp yoktur. Bununla birlikte, gerçek bir kondansatör için iki tip kayıp vardır. Birincisi, yüklerin uzun menzilli hareketinden kaynaklanan frekanstan bağımsız omik iletim kayıpları, ikincisi ise yükleri alanla birlikte hareket ettirmek için enerjinin emilimi ile ilişkili frekansa bağımlı dielektrik kayıplarıdır [115].



Şekil 2.33. Kayıp tanjant vektör diyagramı [109].

Kompleks elektrik modülünün ($M^*=1/\epsilon^*=M'+jM''$) reel ve imajiner kısımları ise, yine kompleks dielektrik sabitin elde edilen reel ve imajiner kısımları kullanılarak aşağıda verilen eşitlikten (Denklem 2.8) hesaplanabilmektedir [114]:

$$M^* = \frac{1}{\epsilon^*} = M' + jM'' = \frac{\epsilon'}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} + j \frac{\epsilon''}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} \quad (2.8)$$

Organik olan polimerik malzemeler, düşük maliyetleri/ucuz, hazırlanma/yapım metodları basit, hafif, esnek ve iyi elektriksel yalıtım özellikleri nedeniyle son zamanlarda yalıtkanlardan daha yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Polietilen, polipropilen, epoksiler, silikonlar, polimidler gibi bazı polimerik dielektrik örneklerdendir ve bu malzemelerin iletken olma eğilimleri yüksek değildir. Polimer

molekülünde polar dipollerin hizalanması için gereken zaman ve uygun bir frekansa sahip alternatif akım arasında yüksek dielektrik sabiti için önemli bir bağlantı vardır. Çok düşük frekanslarda, dipoller yön ve dielektrik sabitini değiştirmeden önce alanla hizalanmak için yeterli zamana sahiptir. Polimerlerde dielektrik sabiti bu nedenle düşük frekanslarda en yüksek değere sahiptir. Çok yüksek frekanslarda dipollerin alan yön değiştirmeden önce hizalanması için zamanları yoktur ve bu nedenle dielektrik sabiti azalmaktadır.

Polimerlerin iletkenlik ve dielektrik değerleri genellikle düşüktür. Ancak onların hem iletkenlikleri hem de dielektrik değerleri uygun oranlarda (%1-10) uygun metal, metal-oksit ve grafen gibi malzemeler ile katkılanarak artırılabilir [102]. Geleneksel polimerik dielektrikler ile karşılaştırıldığında, polar polimer zinciri nedeniyle, 10'un üzerinde dielektrik sabitlerine sahip olabilen birkaç ferroelektrik polimer bulunmaktadır. Örneğin, saf poliviniliden florür (PVDF) polimeri, 1000 Hz frekansta ve oda sıcaklığında dielektrik sabiti yaklaşık 12 dir [116]. Bu değer geleneksel SiO₂ gibi yalıtkanların dielektrik sabitinden ($3,8\epsilon_0$) bile oldukça fazladır. Poli (viniliden fluoridetrifloroetilen) (P (VDF-TrFE) kopolimer, ışınlama işleminden sonra oda sıcaklığında yaklaşık 40 birimlik nispeten yüksek dielektrik sabitine sahip olabilmektedir. Ancak, büyük dielektrik kayıpları özellikle hızlı şarj/deşarj döngüleri gerektiren yüksek frekanslı uygulamalarda (> 100 kHz) kullanımlarını sınırlamaktadır [117].

İletken polimerler, süperkapasitörlerde kompozit olarak kullanılmaktadır. Düz karbon elektrotların aksine, iletken malzemenin tamamı boyunca polimer iletimi gerçekleşmektedir. Yan ve diğ., süperkapasitörler için elektrot malzemeleri olarak çeşitli kombinasyonlarda karbon nanotüpleri, grafeni ve polianilini (PANI) incelemişlerdir. Her ne kadar GNS/CNT/PANI'nin spesifik kapasitansı GNS/PANI'ninkinden biraz daha düşük olsada, 1000 döngüden sonra, kapasite, GNS/PANI için % 52 ve % 67'ye kıyasla başlangıç kapasitesinin sadece % 6'sını azaltmıştır. GNS/CNT/PANI süper kapasitörler için oldukça uygun ve umut verici bir elektrot malzeme olduğunu göstermiştir [118].

Elektrik modül formülü, polimerlerin ve polimer kompozitlerin dielektrik spektrumlarına uygulandığında özellikle yararlıdır. Polimerler ve polimer kompozit sistemleri, Maxwell-Wagner-Sillars (MWS) etkisi olarak da bilinen arayüzey polarizasyonunu içermektedir [119]. MWS etkisi mevcuttur çünkü dolgu maddeleri, katkı maddeleri ve hatta kirlilikler heterojen bir sistem oluşturabilmektedir. İletken bileşenler içeren sistemlerde, arayüzeysel gevşeme, esasen hedeflenen moleküler gevşemeleri maskeleyen iletkenlik ile gizlenebilmektedir. Elektrik modülünün kullanılması, iletkenlik etkilerini çıkartarak ve moleküler gevşemeleri açığa çıkararak iyonik iletkenliğin neden olduğu gevşemeleri ortaya çıkarmaktadır. Metaller serbest elektronlara sahiptir ve dolayısıyla akım sadece elektronlar tarafından sağlanırken, yarıiletkenler de ise ancak bir dış elektrik alan altında elektrik iletimi serbest yük taşıyıcıları (boşluklar/elektronlar) tarafından sağlanmaktadır. Dielektriklerde ise yalıtkan olduklarından, elektriği iletmek için herhangi bir serbest elektrona veya serbest yük taşıyıcısına sahip değildirler ve bu nedenle atomları veya molekülleriyle ilişkili yükler, yalnızca kutuplaşmaya neden olan elektrik alanlarına maruz kaldıklarında yer değiştirmektedir [120]. Polimer nanokompozitlerin enerji yoğunluğu kullanılan malzemelere bağlıdır ve dielektrik malzemeler olarak bilinir. Elektrik alanın geçişine izin vermekte, ancak yüklerin uzun vadeli hareketini sınırlamaktadır [18]. Dielektrikler genelde doğrusal ve doğrusal olmayan dielektrikler olarak sınıflandırılır. Doğrusal dielektrikler kalıcı dipoller içermez ve dielektrik yerdeğiştirme sıfır kalıntı polarizasyonlu alana göre doğrusal olarak değişmektedir. Poli (etilen tereftalat) (PET) ve hatta naylon-6 gibi numaralandırılmış naylonlar, doğrusal dielektriklerin örnekleridir [121].

2.2.5. Dielektrik polarizasyon

Dielektrik malzeme, harici bir elektrik alanı uygulandığında enerji depolayabilen malzeme olarak tanımlanmaktadır. Bir kondansatörün paralel plakaları arasına bir dielektrik malzeme yerleştirildiğinde, uygulanan elektrik alan altında malzemenin içindeki atom ve/veya iyonların küçük yerdeğiştirmeleri sonucu bir kutuplaşma meydana gelecektir. Bu olguya dielektrik polarizasyon denilmektedir. Bir malzemenin bu şekilde polarize edilebilme derecesi, geçirgenliği veya dielektrik sabiti ile ifade

edilmektedir (Denklem 2.9) [122]. Diğer bir tanımla polarizasyon, birim hacim başına bir dielektrikteki toplam dipol momentini olarak ifade edilebilmektedir [123]. Bir ortamın dielektrik sabiti, ortamdaki toplam gevşeme (yani polarizasyon) ile orantılıdır. Aynı zamanda polarizasyon (P) düşük elektrik alandaki elektrik alanı kuvveti ile de doğrusal olarak artmaktadır.

$$P = (\epsilon' - 1) \epsilon_0 E \quad (2.9)$$

Burada, ϵ' dielektrik sabiti ve E de uygulanan elektrik alandır. Ölçüm sırasında dış elektrik alanının frekansındaki artışı ortamdaki dielektrik gevşemelere atfedilebilen bir gecikme izlemektedir. Uygulanan alanın etkisi altındaki polarizasyon derecesi, duyarlılık (χ) adı verilen bir terimle ölçülmektedir (Denklem 2.10) [124].

$$\chi = (\epsilon' - 1) = \frac{P}{\epsilon_0 E} \quad (2.10)$$

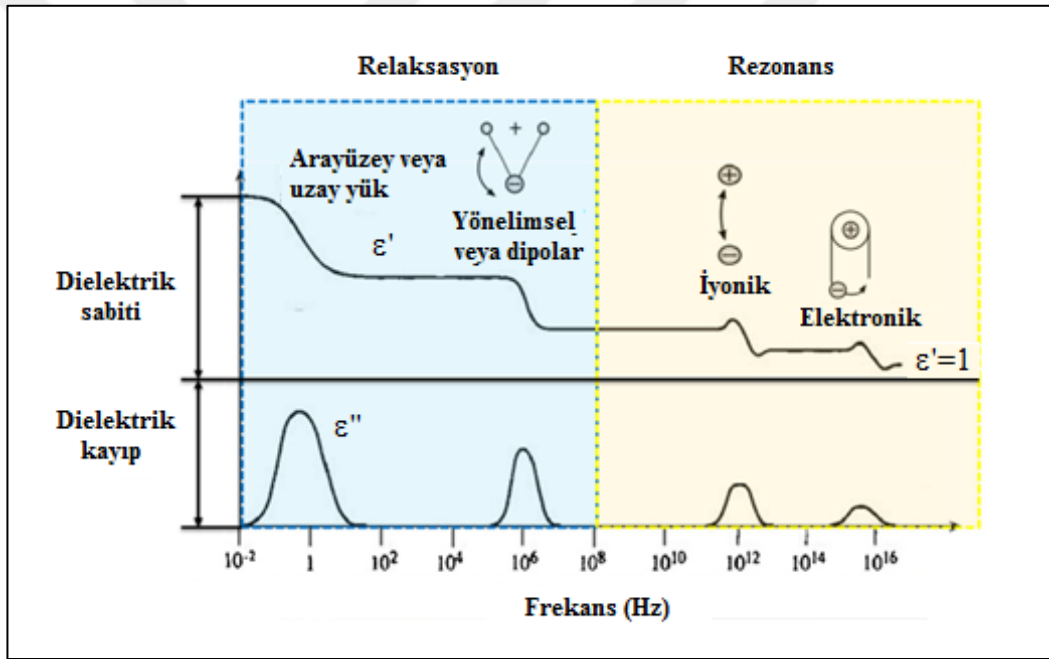
Yüksek enerji yoğunluğu, yüksek sıcaklık ve düşük kayıplı polimer dielektrikler, elektrikli araçlarda elektrik enerjisi depolama uygulamaları için oldukça arzu edilmektedir. Fakat temel olarak, yüksek polarizasyon her zaman yüksek dielektrik kaybı oluşturmaktadır, çünkü daha fazla polarizasyon süreci daha fazla kayıp mekanizmasını içerecektir. Bu nedenle, sadece yüksek dielektrik sabiti değil aynı zamanda makul derecede düşük dielektrik kayıp elde etmek çalışmalarda amaçlanmaktadır [125].

Dielektrik malzemeler için dört tip polarizasyon (P) vardır [126]. Bunlar elektronik, yönelimli (veya dipolar), iyonik ve arayüzey (veya interfacial) polarizasyonlarıdır.

- a. Elektronik polarizasyon (P_e)
- b. Dipolar polarizasyon (P_d)
- c. İyonik polarizasyon (P_i)
- d. Arayüz polarizasyon (P_a)

Dielektrik malzemelerde, iletkenlerden farklı olarak, yükler ilişkili protonlarla sıkıca tutulmaktadır. Elektrik alan uygulandığında kutuplaşmaya neden olmaktadır. Bir malzemedeki net polarizasyon, Şekil 2.34.'te gösterildiği gibi aşağıdaki dört polarizasyon türünün kümülatif etkisinden kaynaklanmaktadır [124]. Her polarizasyon türünü gerçekleştirmek için zaman gerektirmektedir. Bu nedenle, genel polarizasyonun derecesi elektrik alanın zaman içindeki değişmesine bağlı olmaktadır. Genellikle, dielektriklerde basitleştirilmiş polarizasyon aşağıdaki eşitlikte (Denklem 2.11) yazılabilir:

$$P_{\text{net}} = P_e + P_i + P_d + P_a \quad (2.11)$$



Şekil 2.34. Polarizasyonun dielektrik spektroskopisi [123].

Farklı polarizasyon türlerinin frekansa bağlılıklarının gösterildiği Şekil 2.34.'ten anlaşılacağı üzere elektronik (P_e) ve iyonik (P_i) gevşemeler sadece çok yüksek frekanslarda (>10¹⁰ Hz) ölçülebilmektedir. Bunun nedeni zayıf dipollerin çok hızlı salınımları ile ilgilidir. Bu polarizasyon türlerinin tipik özellikleri aşağıdaki gibi açıklanmaktadır [127].

1. Elektronik polarizasyon: Pozitif çekirdeklerin ve negatif elektronların aynı atom içindeki zıt yer değiştirmesi nedeniyle oluşmaktadır. Elektronik veya optik polarizasyon (P_e), elektron bulutunun, uygulanan elektrik alanın etkisi altındaki çekirdeğe göre yer değiştirmesi ile ilişkili olup elektrik alanın uygulanmasından kaynaklanmaktadır. Teorik olarak nötr bir atomda yük toplamı sıfırdır. Bununla birlikte, pratik durumlarda nötr bir atom nadiren bulunur ve atomlar genellikle net bir dipol momentine sahiptir. Atomda harici bir elektrik alan uygulandığında, uyarılmış bir dipol momentini geliştirmektedir ve elektron bulutu çekirdeğe göre yerdeğiştirmiştir. Yer değiştirme küçük olmaktadır çünkü uygulanan alan, elektronların çekirdek tarafından uygulanan çekim kuvvetinden daha fazla değildir.

2. Atomik veya iyonik polarizasyon (P_i): Madde içindeki pozitif ve negatif iyonların zıt olarak yer değiştirmesi nedeniyle oluşmaktadır. İyonik polarizasyon, iyonik maddeler içindeki elektronların kayması olarak adlandırılabilir. Spesifik olarak, elektrik alanın altındaki ekstra yükleri olan atomlardan gelen iyonik bir harekettir. Bu ekstra yükler elektronik kutuplaşmaya neden olmakta ve hareketler enerji depolayarak malzeme kapasitansını arttırmaktadır. Elektrik alanı altında polimer moleküllerinde atom çekirdeğinin düzeni bozulmaktadır. Çekirdekler elektronlardan daha ağır olduğu için, iyonik polarizasyon daha yüksek frekanslarda ($> 10^{13}$ Hz) gerçekleşmemekte ve sistemin polarizasyonuna katkısı elektronik polarizasyona göre daha küçük kalmaktadır. Polimer molekülünde, iyonik polarizasyon elektronik polarizasyonun sadece onda biri kadardır [128].

3. Dipolar polarizasyon: Kompleks iyonların veya moleküllerin kalıcı dipollerinden meydana gelmektedir. Dipolar polarizasyona “oryantasyon polarizasyonu” da denilmektedir. Molekülün kalıcı bir dipolu varsa, dipol kendini uygulanan elektrik alanıyla hizalamaya meyilli olmaktadır. Doğasında dipol bulunduran bu makromoleküller, uygulanan elektrik alana yanıt vermek için moleküller harekete ihtiyaç duymaktadırlar. Bu nedenle dipolar polarizasyon yüksek oranda polimerdeki molekül-molekül etkileşimine bağlı olmaktadır. Oryantasyon veya dipolar polarizasyon, H_2O , HCl vb. gibi kalıcı dipolleri taşıyan polar materyallerde bulunmaktadır. Moleküller, çevreleyen moleküllerin sunduğu direncin üstesinden

gelmek için enerjiye ihtiyaç duyduğundan, bu olay sıcaklığa bağlıdır. Bununla birlikte, alan uzaklaştırıldığında, moleküllerin dengeye geri dönmesi zaman almaktadır. Bu yüzden, bu tip kutuplaşma gevşeme rejimine düşmekte ve genellikle radyo frekanslarında gevşemektedir. Oryantasyon polarizasyonu, malzemenin polarizasyonuna önemli bir katkıda bulunabilmekte, ancak 10^{-9} saniye gerektirecek kadar yavaş gerçekleşmektedir [122].

5. Arayüzey veya uzay yük polarizasyonu: Bu tip polarizasyon mobil ve sıkışmış yüklerle meydana gelmektedir. Gerçek kapasitörlerde, homojen olmama, safsızlıkların varlığı ve filmin elektrot ile tamamen temas halinde olması, dielektrik ortamda biriken tuzak şarj bölgelerine yol açmaktadır. Arayüz polarizasyonu genellikle hemen hemen tüm polimer nanokompozitlerinde bulunmaktadır. Maxwell–Wagner–Sillars arayüzey polarizasyonu olarak da bilinmektedir. Maxwell ve Wagner [129], heterojen dielektriklerde, farklı elektriksel özelliklere sahip iki ortam arasındaki arayüzde sanal yük birikiminin bir polarizasyona yol açtığını belirtmektedir. Elektronik, atomik ve kutupsal kutuplaşmaların tümü, atomlar ve moleküller içinde yerel olarak bağlı yüklerden kaynaklanmaktadır. Malzemede yük taşıyıcıları bulunmakta ve dielektrik içinde belirli bir mesafede göç edebilmektedir. Taşıyıcıların hareketi, malzemenin içinde ya da bir arayüzde sıkışıp kalmakla sınırlıysa, boşluk yükü ve makroskopik bir alan bozulması meydana gelmektedir. Bu tür bir alan bozulması, malzemenin kapasitansında bir artış olarak gerçekleşmekte ve dolayısıyla dielektrik sabiti artmasını sağlamaktadır. Arayüzey polarizasyonu, polimer kompozitlerde, polar parçacıkların polarizasyonu olmasa bile veya parçacıklar polar değilse bile tespit edilebilmektedir. Farklı elektriksel özelliklere sahip malzemeler içeren herhangi bir kompozitte arayüzey polarizasyonu beklenebilmektedir. Esas olarak düşük frekanslı (10^{-5} - 10^2 Hz) dielektrik özellikleri etkilemektedir [124].

BÖLÜM 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Materyal

Polimer sentezi ve karakterizasyon amacı ile kullanılan kimyasallar aşağıda belirtilmiştir.

- Anilin (%99,5) monomeri,
- Anilin hidroklorür ($\geq$ %99) monomeri
- Amonyum peroksidisülfat ($\geq$ %98) yükseltgeni,
- Benzensülfonik asit (%98) dopant olarak kullanılan asit,
- NH_4OH çözeltisi, hacimce %25, de-doping ajanı.

SİGMA ALDRİCH'in Türkiye Distribütörü İNTERLAB Laboratuvar Ürünleri San. ve Tic. AŞ'den temin edilmiştir.

- Aseton (%99,5),
- DMSO (>%99)

MERCK kimyasalları aynı şekilde İNTERLAB Laboratuvar Ürünleri San. ve Tic. AŞ'den temin edilmiş ve alındığı gibi kullanılmıştır.

- Zn katkılı, (100 yönelimine sahip, 350 μm kalınlığa sahip, 2" çapında ve (2,77-6,95). 10^{-2} $\Omega\text{.cm}$ dirence sahip) saf yarıiletken p-tipi InP tek kristali

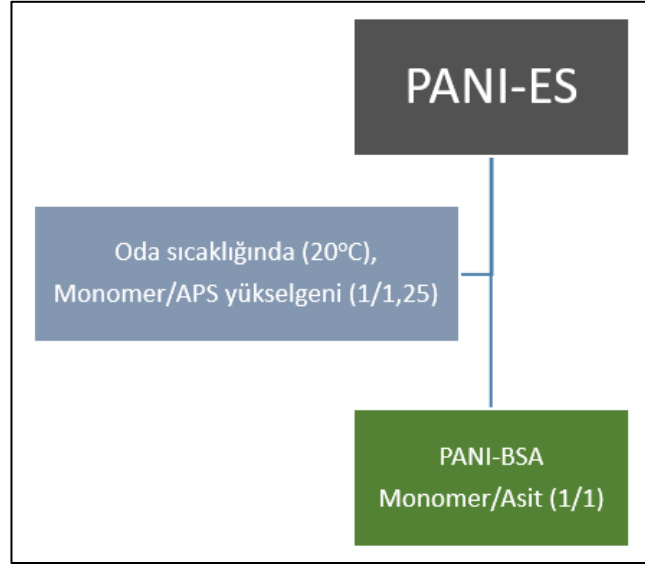
TEKNİS İleri Araştırma Sistemleri ve Yazılım Enerji Elektronik Sanayi Ticaret Ltd.Şti.' den temin edilmiştir.

3.2. Polimer Sentezi ve Sentez Koşulları

Bu doktora tez çalışmasında Al/(PANI-BSA)/p-InP SD yapısı dielektrik özellikleri frekansa bağlı olarak incelenmiştir. Bu diyotun fabrikasyonunun yanısıra diyot performansına etki eden arayüzey tabaka PANI-BSA'nda sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. PANI-BSA (PANI-ES) ve katkılamının gerçekleşip gerçekleşmediğinin kontrolü için saf PANI (PANI-EB) polimerleri kimyasal oksidasyon yöntemi ile sentezlenmiş, FTIR, UV-Vis, DSR ve SEM ile yapısal ve optik olarak karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Al/(PANI-BSA)/p-InP diyot için InP yarıiletkeninin önce omik kontağı Termal Buharlaştırma yöntemi ile oluşturulmuş ardından parlak yüzeyine PANI-BSA çözeltisi Döndürerek Kaplama ile ince film halinde kaplanmıştır. PANI-BSA üzerine Schottky kontaklar tekrar Termal Buharlaştırma ile oluşturulmuştur. Fabrikasyonu tamamlanan Al/(PANI-BSA)/p-InP SD'un Empedans Analizörü ile C-V ve G/ω-V ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Diyotun dielektrik sabiti (ϵ'), dielektrik kayıp (ϵ''), dielektrik kayıp tanjantı ($\tan\delta$) ve elektrik modülüsün reel ve imajiner kısımları (M' ve M'') gibi dielektrik özellikleri ve elektrik iletkenlik (σ) değerlerinin 1 kHz – 200 kHz frekans aralığında, oda sıcaklığında ve karanlıkta frekansa ve voltaja bağlı olarak grafikleri elde edilmiştir.

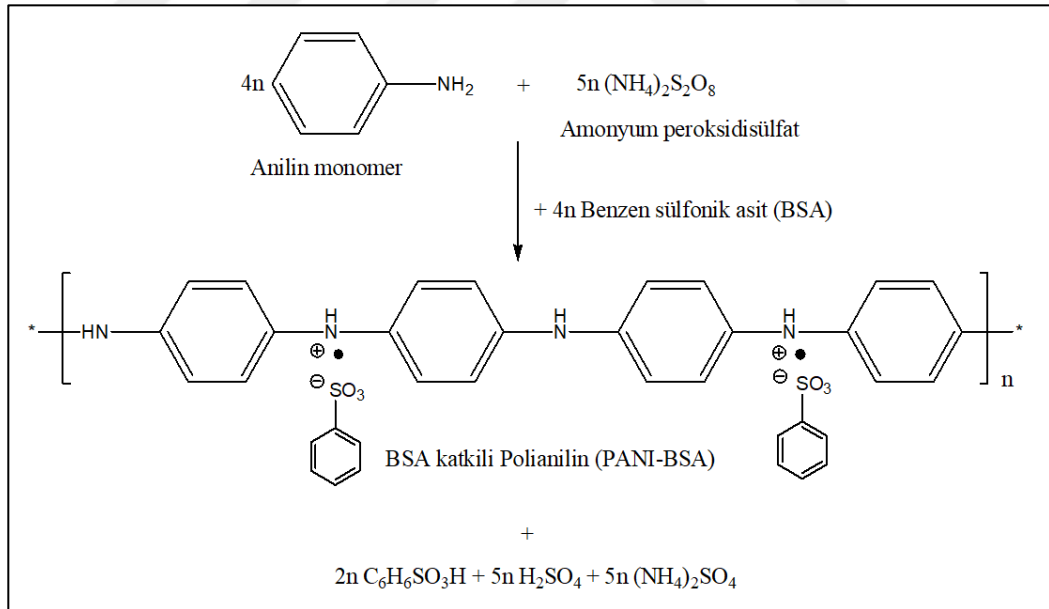
3.2.1. PANI-BSA sentezi

PANI-BSA numunesi, literatürde etkili bir sentez olan standartlaşmış bir yöntem kullanılarak sentezlenmiştir [58]. Sentez, anilin monomerinin APS sulu çözeltisi ile oda sıcaklığında karıştırılmasına ve ardından katkılı PANI çökeltisinin filtrasyon ve kurutma ile ayrılmasına dayanmaktadır. Bu yöntemle PANI'yi, mümkün olan en yüksek seviyede olmamakla birlikte, tanımlanmış bir iletkenliğe sahip olacak şekilde hazırlamak mümkün olmaktadır. APS ise yükseltgenler arasında yüksek dönüşüm nedeniyle sıklıkla tercih edilmektedir. Benzen sülfonik asit (BSA) katkılı polianilin (PANI-BSA) polimeri sentezlenmiştir. Sentez, oda sıcaklığında (20°C) anilin ile 1:1,25 mol oranında APS ve 1:1 mol oranında BSA varlığında kimyasal oksidatif polimerizasyon yöntemi ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.1.).



Şekil 3.1. İletken polimer PANI-BSA sentez koşulları.

Bu yöntemde PANI-BSA 0,2 M anilin monomeri sulu ortamda 0,25 M APS ile oksitlenmesi ile gerçekleştirilmiştir.



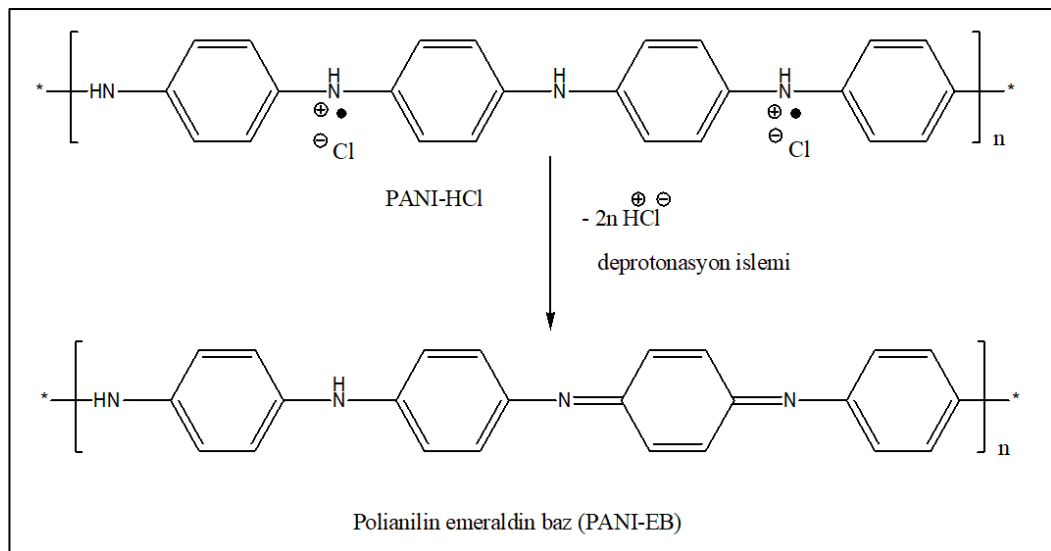
Şekil 3.2. PANI-BSA eldesi.

Anilin (1,82 mL, 20 mmol) 25 mL suda çözülmüş, BSA (3,16 g 20 mmol) 25 mL suda çözüldü ve bu iki çözelti karıştırılmış, üzerine 50 mL APS (5,71 g, 0,25 mmol) çözeltisi damla damla ilave edilmiştir. İletken PANI, 30 dk sonra koyu yeşil renkte

çökmüştür. Karıştırmaya 1 saat devam edilmiştir. Polimerizasyon oda sıcaklığında 24 saat bekletildikten sonra reaksiyon tamamlanmıştır. Vakumda süzme gerçekleştirildikten sonra yıkama işlemi için önce seyreltik BSA çözeltisi (300 mL) ile 3 kez, ardından 100 mL Aseton ile 3 kez yıkanmıştır ve önce oda sıcaklığında daha sonra 60°C de 24 saat süreyle kurutulmuştur. BSA katkılı PANI (PANI-BSA) elde edilmiştir (Şekil 3.2.).

3.2.2. PANI sentezi

Yalıtkan formda olan saf PANI'yi monomerden elde etmek için çeşitli zorluklar bulunmaktadır. Bu nedenle hızlı gerçekleşen PANI-ES elde ettikten sonra tekrar baz ile muamele ederek de-doping sağlamak izlenecek yollardan birisidir. PANI-ES baz ile muamele edildiğinde asidik tuz yapısı baz ile reaksiyona girerek deprotonasyona uğrayarak ve PANI-EB elde edilmektedir. Bu da yalıtkan özellikte saf PANI olarak adlandırılabilir. De-protonasyon işleminin artansız gerçekleşebilmesi için PANI-HCl polimeri standart yöntem ile elde edilmiş ardından de-doping işlemi ile saf PANI elde edilmiştir [58]. PANI-HCl sentez aşamasından sonra tekrar de-doping yapılmak üzere 1M 100 mL Amonyak (NH₄OH) çözeltisi ile 1 saat süreyle oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Koyu mavi renge dönüşen reaksiyon karışımı filtre kâğıdı ile süzülüp, 60°C de kurutulmuştur (Şekil 3.3.).



Şekil 3.3. Yalıtkan form olan saf PANI eldesi.

3.3. Polimer Çözeltilerin Hazırlanması

Daha önce belirtildiği gibi, işlenebilirlik iletken polimerlerin kilit özelliklerden biridir. Çözünürlük, güçlü polimer-polimer etkileşimlerinden dolayı çoğu iletken polimer için büyük bir sorundur. İletken polimerin keşfedilmesinden bu yana büyük ilerleme kaydedilmiştir. Çözücü/asit çiftlerinin seçimi çok önem taşımaktadır. Özellikle sülfogrubu içeren asitler hem katkı maddesi hem de yüzey aktif maddeler olarak işlev görmektedir. Bununla birlikte, "iyi bir çözücü" katkılı PANI'nin, pozitif yüklü polimer zincirlerini ve negatif yüklü dopant iyonlarını çözebilmektedir [137]. PANI-BSA ve saf PANI mg/ml konsantrasyonuna sahip çözeltileri elde etmek için yaygın olarak bilinen organik/inorganik pek çok çözücü denenmiş uygun çözücü olarak saf Dimetil Sülfoksit (DMSO) belirlenmiştir. İnorganik polar çözücüler ve organik apolar çözücülerde dağılım gözlenmemiştir, organik polar çözücülerde özellikle DMSO da daha iyi çözünürlük Dimetil Formamit (DMF) de ise daha zayıf bir çözünürlük değeri gözlemlenmiştir (Tablo 3.1).

Tablo 3.1.PANI-BSA ve PANI çözünürlük test sonuçları.

	Aseton	Metanol	Kloroform	Toluen	DMF	DMSO
PANI	-	-	-	-	+	+
PANI-BSA	-	-	-	-	+	+

(+), çözünür, (-), çözünmez

3.4. Polimer Karakterizasyonunda Kullanılan Cihazlar

3.4.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)

Yapılan çalışmalarda sentezlenen polimerlerin yapısal karakterizasyonu için FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Toz halindeki numuneler potasyum bromür (KBr) ile karıştırılarak 7 mm çaplı ince şeffaf bir pellet haline getirildikten sonra Karabük Üniversitesi Demir Çelik Enstitüsü'nde bulunan FTIR cihazı, BRUKER ALPHA'da FTIR spektrumları kaydedilmiştir (Şekil 3.4.). Grafikler Absorbans-Dalga boyu olarak çizilmiştir.



Şekil 3.4. FTIR Spektrometre cihazı.

FTIR spektroskopisi organik moleküllerde titreşim geçişlerini uyarmak için kızılötesi radyasyon kullanmaktadır. Bir organik molekül üzerindeki her bir fonksiyonel grup, çevreleyen kimyasal ortama bağlı olan kendine has bir kızılötesi dalga boyunda veya frekansta titreşimli bir geçiş yapmaktadır. Bu yapıya özgü titreşimsel frekanslar en çok molekülleri tanımlamak için kullanılmakta, ancak aynı zamanda hem kovalent hem de hidrojen bağı hakkında bilgi sağlamak için kullanılmaktadır. Polimerler moleküllerinin yapısal özelliklerinin belirlenmesinde FTIR spektroskopisi yaygın olarak kullanılmaktadır.

3.4.2. Ultraviyole ve Görünür Bölge (UV-Vis) spektroskopisi

DMSO da çözünen PANI numunelerin UV-Vis spektrumları Karabük Üniversitesi Demir Çelik Enstitüsü'nde bulunan Agilent Cary 60 UV cihazı ile 300-1000 nm dalga boyu aralığında oda sıcaklığında absorbands ölçümleri kaydedilmiştir (Şekil 3.5.).

Ayrıca polimer numunelerin bant aralığını elde etmek amacıyla kullanılan Difüz Reflektans ölçümleri, Sakarya Üniversitesi Biyomedikal, Manyetik, Yarıiletken Malzemeler Uygulama ve Araştırma Merkezi (BİMAYAM)'da Shimadzu-2600 UV-Vis spektrofotometresinde katı numune formunda kaydedilmiştir.

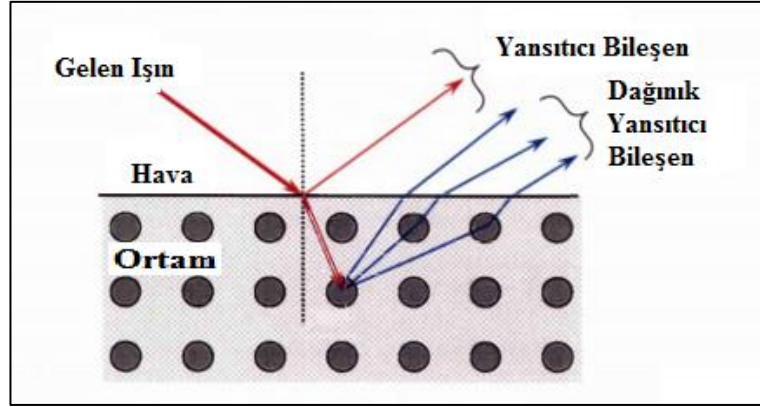


Şekil 3.5. UV-Vis Spektrofotometre cihazı.

3.4.3. Difüz Reflektans Spektroskopisi (DRS)

Bant aralıkları, modern yarıiletkenlerin en önemli özelliklerinden biridir. Fotovoltaik, mikroişlemci, görsel ekran ve aydınlatma kaynaklarındaki uygulamalar gibi bir yarıiletken bant aralığı, yarıiletkenler için yeni uygulamalar tasarlamak ve keşfetmek için önemli bir özelliktir. Bir yarıiletken bant aralığını belirlemenin en yaygın yöntemi optik ölçümlerdir. Işık, katı bir malzemenin sınırına çarptığında, ışığın bir kısmı malzemeden hiçbir geçiş olmadan yansıyabilmektedir. Bir başka olasılık, ışığın malzemenin ve saçılmaların daha derin katmanlarına nüfuz ettiği dağınık yansıma sürecidir. Gelen ışığın kısmi emilimi ve çoklu saçılması meydana gelir ve ışığın bir kısmı malzemenin yüzeyinde tekrar belirmektedir. Bu olası işlemler Şekil 3.6.'da gösterilmektedir. Kubelka-Munk teorisi, yansıma spektrumunu ölçmek için kullanılabilecek modellerden biridir [130].

Bant aralığını ölçmek için önce ince bir film veya tek kristalin iletimi ve yansıması veya bir tozun dağınık yansıması ölçülmektedir. Bir numunenin iletimini ölçmek için, numune malzemenin yüzeyine dik yönde ilerleyen ışığa maruz bırakılmaktadır. Daha sonra numuneden iletilen veya içinden geçen ışık toplanılmaktadır. Vakum malzemesi arayüzünde, yüzeyi yansıtan veya yön değiştiren ışığı 180° değiştiren ışık toplamak dışında, bir numunenin yansıması için de aynısı yapılmaktadır.



Şekil 3.6. Katı bir yüzeyden ışığın düzgün ve dağınık yansımaları [131].

Kubelka-Munk teorisinin basit deneysel testleri için sonsuz kalınlıkta bir katmanın kolayca ölçülebilen R değeri “yansıma” ve bundan Denklem 3.1 yoluyla türetilen Kubelka-Munk fonksiyonu $F(R)$ özellikle uygun olmaktadır [132]. Bu teknik saydam olmayan numuneler için geliştirilmiştir. Bir numuneden geçen ışın enerjisinin ölçüldüğü geçirgenlik spektroskopisinden farklı olarak, DRS ile bir numuneden yansıyan ışın enerjisinin miktarı ölçülmektedir. DRS için entegre bir küre bağlantısı gerekmektedir.

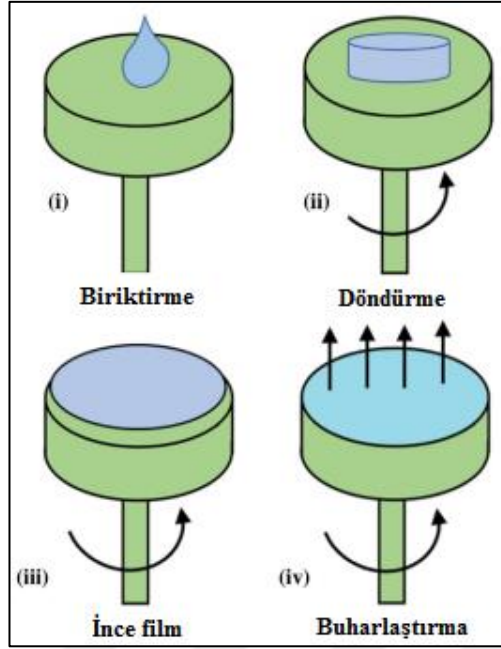
$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2 \cdot R} = \frac{\epsilon \cdot c}{s} \quad (3.1)$$

Buradaki R, kalınlıktaki bir artışın yansımayı arttırmayacağı şekilde bir kalınlıkta tabakadan elde edilen yansımasıdır, ϵ , molar absorpsiyon katsayısıdır ve c, konsantrasyondur. Saçılma katsayısı, s, genellikle yaklaşık 5 pm den daha büyük parçacıklar için UV-Vis spektral aralığında sabit olarak kabul edilebildiğinden, Kubelka-Munk fonksiyonu, absorbe eden türlerin konsantrasyonu ile doğrudan orantılıdır. Bu nedenle bant aralığını belirlemek amacıyla $F(R)^2$ -hv grafiğinde ekstrapolasyon ile E_g hesaplanabilmektedir [132].

3.5. Al/BSA-PANI/p-InP Schottky Diyotun Yapımı ve Karakterizasyonunda Kullanılan Cihazlar

3.5.1. Döndürerek Kaplama (Spin Coating) cihazı

Bu tez çalışmasında Döndürerek Kaplama (Spin Coating) yoluyla PANI biriktirme yapmak amaçlanmaktadır. Döndürerek Kaplama yöntemi ile biriktirme Sol-Gel bazlı biriktirme tekniklerinden biridir [133]. Bir Sol-Gel yöntemi, sol ve/veya bir jel halini içeren ara bir aşamaya sahip polimer sentezlemek için kullanılan bir koloidal yol olarak tanımlanmaktadır. Çalışmada kollaidal bir sistem kullanılmadığından daha genel tanım olan "sıvı faz biriktirme yöntemi" Sol-Gel terimi yerine kullanılmaktadır. Sıvı faz biriktirme işlemini gerçekleştirmek için kullanılan üç genel yöntem vardır: Daldırarak Kaplama (Dip Coating), Döndürerek Kaplama (Spin Coating) ve Sprey Piroлиз (Spray Pyrolysis). En basit sıvı faz biriktirme yöntemi Daldırarak Kaplama yöntemidir. Bu yöntemde bir alt tabakayı bir reçine banyosuna batırmayı ve ardından alt tabakayı yavaşça dışarı çekmeyi içermektedir. Genellikle, daha kalın bir film oluşturmak için dip birçok kez tekrarlanmaktadır. Sıvı faz biriktirme yöntemlerinden en gelişmiş olanı sprej pirolizidir. Sprej pirolizi ile bir çözelti ısıtılmış bir alt tabakaya püskürtülerek gerçekleştirilmektedir. İnce film kaplama yöntemleri arasında Döndürerek Kaplama, genel olarak bir çözücü içinde çözünmüş olan bir katının dönen bir altlık yüzey üzerine damlatılması, yüksek devirde döndürerek fazla çözücünün uzaklaştırılması, yüzeyin homojen bir şekilde kaplanması ve altlık yüzeyden çözücünün buharlaştırılarak kurutulması esasına dayanmaktadır. Dönme hızının artması ile yüzeyin homojen kaplanması arasında bir doğru orantının varlığından bahsedilebilmektedir [134].



Şekil 3.7. Döndürerek Kaplama yöntemiyle ince film eldesi [136].

Film kalınlığı, dönüş hızını değiştirerek veya farklı bir viskozite ile kolayca değiştirilebilmektedir. Döndürerek Kaplamanın bir başka avantajı, filmin inceldiğinde gittikçe daha muntazam bir şekilde ilerleyebilmesidir ve eğer film, kaplama işlemi sırasında tamamen tekdüze hale gelirse istenilen homojenlikte elde edilmiş olmaktadır. Döndürerek Kaplamanın dezavantajları azdır, en büyük dezavantajı, malzeme verimliliğinin olmamasıdır.

Bu yöntem, entegre devreler, optik aynalar, renkli televizyon ekranları ve veri depolama için manyetik disk üretiminde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Merkezkaç kuvveti, sıvı radyalını dışarı doğru yönlendirmektedir. Viskoz kuvvet ve yüzey gerilimi, düz substrat üzerinde ince bir kalıntı olarak filmin tutulmasına neden olmaktadır. Film, dışarı doğru sıvı akışı ve buharlaşmanın kombinasyonuyla oluşmaktadır [135]. Spin kaplama birkaç temel aşamada gerçekleşmektedir (Şekil 3.7.).

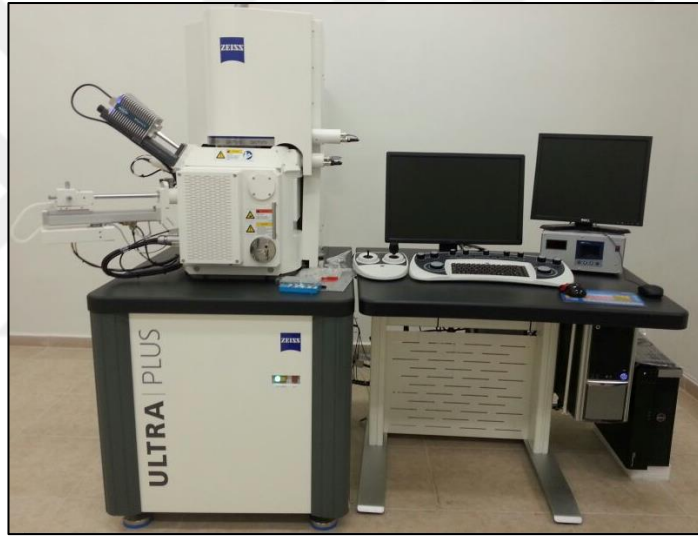


Şekil 3.8. Döndürerek Kaplama (Spin Coating) cihazı.

Tipik Döndürerek Kaplama işlemleri, alt tabakaya dağıtılan malzemenin sadece %2-5'ini kullanır, kalan %95-98'i ise kaplama kabına dağılmakta ve atılmaktadır [135]. Yarıiletken InP altlığın parlak yüzeyine yapılan tüm polimer kaplamalar, Döndürerek Kaplama prensibine göre Laurell WS650-MZ-23NPPB modeli Spin Coater (Şekil 3.8.) cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Yapılan ön denemelerle döndürme hızı belirlenmiş ve kaplamanın olup olmadığı SEM incelemeleri ile ortaya konulmuştur. Ön denemelerde InP altlığın üzerine polimer çözeltisini damlatıp sırasıyla 500, 1000 ve 1500 rpm hızla döndürme esnasında polimer çözeltinin yüzeyden savrulduğu kaplamanın gerçekleşmediği görülmüştür. Yüzeyde çekirdekleşme başlatmak ve yüzey enerjisini yenmek amacıyla düşük hızlarda dönmekte olan altlığa ilk birkaç damla çözelti damlatılıp döndürülmeye devam edildi. Etüvde kurutularak bir sonraki işlem hız artırılarak tekrarlanmıştır. Bir yarıiletken kristal her ne kadar temiz ortamda ve vakumda elde edilirse de üzerinde organik kirlilik barındırır ve kullanımdan önce bu tabakalardan arındırılması çok önem arz etmektedir. Çünkü bu tür kirlilikler, yapısında atomsal kusurlar ve diğer safsızlıklardan dolayı istenmeyen arayüzey durumları (N_{ss}) oluşmaktadır ve bunlarda aygıt performansını olumsuz etkilemektedir.

3.5.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), iletken polimerlerin morfolojisi ve mikro yapısının incelenmesi için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bir elektron ışınının örnek bir yüzey boyunca taranmasını ve ikincil elektronlar yüzeyden çıkarılmasını içermektedir. Bu çalışmada 2D yüzey morfolojileri Karabük Üniversitesi Demir Çelik Enstitüsü'nde bulunan yüksek çözünürlüklü SEM (Carl Zeiss ULTRA PLUS GEMINI FESEM) ile araştırılmıştır (Şekil 3.9.). Sentezlenen PANI numunelerinin kırık yüzeylerinin mikro yapılarını ile MPS yapıda arayüzey tabaka kalınlığını belirlemede SEM cihazı kullanılmıştır.



Şekil 3.9. Carl Zeiss Ultra Plus Gemini FESEM.

3.5.3. Omik ve Schottky kontakların oluşturulması

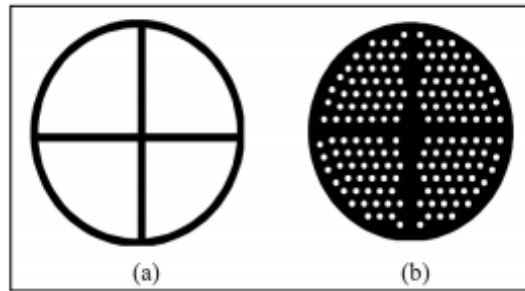
Kirlerden arındırılma, omik ve Schottky kontakların yapımı temiz oda şartlarında gerçekleştirilmelidir.

InP kristalin temizleme aşamaları aşağıda maddeler halinde verilmiştir;

- a. InP kristali başlangıçta kimyasal kalıntıları uzaklaştırmak için sırasıyla aseton, metanol ve trikloroetilen gibi çözücüler ve daha sonra deiyonize su ile yıkandı.

- b. InP kristal, daha sonra bir seyreltik HF:H₂O (1:20) çözeltisi kullanılarak kimyasal olarak yıkandı.
- c. Deiyonize su ile durulandı ve N₂ atmosferinde kurutuldu.

Metal buharlaştırma sisteminde, InP kristalin arka mat yüzeyine omik kontak ve ön parlak yüzeyine Schottky kontak metalleri yüksek saflıkta (~%99,995) buharlaştırılarak oluşturulmuştur. p-tipi InP kristal için Al metali kullanılmıştır. Metalin iş fonksiyonu (Φ_m) ve yarıiletkenin iş fonksiyonu (Φ_s) olmak üzere, metal/n-tipi yarıiletken kontaklarda $\Phi_m > \Phi_s$ olması halinde Schottky ve $\Phi_m < \Phi_s$ olması halinde de omik kontak oluşmaktadır [100]. Metal/p-tipi yarıiletken kontaklarda ise bu durumun tersi geçerli olmaktadır. Seçilen metal bu prensibe uygun olarak seçilmiştir. Metallerin buharlaştırılmasında kullanılan maskeler Şekil 3.10.'da vermiştir. İlk olarak Al metalinden Omik kontak oluşturulmuş ve daha düşük direnç elde edebilmek için 450 °C'de tavlama gerçekleştirilmiştir. Alt kısmı Omik kontak oluşturulmuş p-InP kristalinin parlak ön yüzeyi Bölüm 3.5.3.'te anlatıldığı gibi PANI-BSA arayüzey kaplanmış ve polimer tabakanın üstüne yüksek saflıktaki Al metali termal metal buharlaştırma ile buharlaştırılarak Schottky kontaklar elde edilmiştir. Böylece Al/BSA katkılı-PANI/p-InP SD yapısı elde edilmiştir.



Şekil 3.10. Omik (a) ve Schottky kontak (b) yapımında kullanılan maskeler [10].

3.5.4. Kapasitans-Voltaj (C-V) ve İletkenlik-Voltaj (G/ω -V) ölçümlerinde kullanılan cihazlar

Dielektrik ölçümleri Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü Öğretim Üyesi Prof. Dr. Şemsettin ALTINDAL' ın Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir. Hewlett Packard 4192A LF Empedans Analizörü (5 Hz-13 MHz) cihazının (Şekil 3.11.) frekans ölçümleri sınırları 5 Hz-13 MHz olup, osilatör genlik aralığı 5 mV-1 V arasındadır.



Şekil 3.11. C-V ve G/ω -V ölçümlerinde kullanılan Empedans Analizörü.

Hazırlanan Al/BSA-PANI/p-InP SD dielektrik özellikleri, elektrik modülüs ve elektrik iletkenlik değerleri deneysel kapasitans-voltaj (C-V) ve iletkenlik-voltaj (G/ω -V) ölçümleri kullanılarak 1-200 kHz frekans aralığında hem frekans hem de voltajın bir fonksiyonu olarak incelenmiştir.

BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR ve TARTIŞMA

4.1. PANI-BSA ve PANI'nin Sentezi ve Karakterizasyonu

Polianilin (PANI) numuneleri, oda sıcaklığında (20°C) PANI-BSA emeraldin tuzu (PANI-ES) yapısında sentezlenmiştir. Aynı zamanda PANI-HCl'nin NH₄OH çözeltisi ile de-doping yoluyla muamelesinden saf PANI emeraldin baz (PANI-EB) yapısında sentezlenmiştir.

4.1.1. PANI-BSA ve PANI sentezi

1835'te keşfinden beri anilinin oksidasyonundan elde edilen “anilin siyahı” olarak adlandırılan PANI'nin sentezi için pekçok çalışma yapılmıştır. Daha sonra yapılan çalışmalar sulu HCl ortamında sentezlenen PANI tuzunu sentez kolaylığı ve yüksek iletkenliğinden dolayı standartlaştırmıştır [138]. Aynı zamanda halen çok sayıda araştırmacı optimum kalitede PANI üretmek için gereken reaksiyon koşullarını incelemeye devam etmektedir. Çalışmamızda PANI'nin sentez koşullarını optimize etmeye odaklanılmamıştır. Literatürde kullanılan bir yöntem olan IUPAC tarafından standartlaştırılmış bir yöntem kullanılmıştır [58]. Sülf- grubu içeren bir asit olan BSA kullanımı ile çözünürlükte daha da iyileşme sağlanarak PANI'yi ince bir tabaka olarak elde etmek hedeflenmiştir.

Anilinin verimli polimerizasyonu, anilinin bir anilinyum katyon formunda olduğu yalnızca asidik bir ortamda gerçekleştirilebilmektedir [139]. Çeşitli asitlerle protonlanmış PANI sentezinde farklı konsantrasyonlarda çeşitli inorganik ve organik asitler kullanılmıştır ve çözünürlük, iletkenlik ve stabilitede farklılık gösterdiği çalışmalarda görülmüştür [140]. PANI sentezi için bir ortam seçerken, istenen sonuçları elde etmek için düşük iyonik şiddeti, uçucu ve aşındırıcı olmayan kimyasal yapı gibi bazı faktörler aranan özellikler olarak tanımlanmaktadır [141]. Bu tez

çalışmasında, anilin ile eş molar oranda BSA asit ortamı hazırlanmıştır. APS en yaygın kullanılan oksidan olarak kullanılmıştır ve suda daha iyi çözünürlüğü sahip olduğu için potasyum karşıtına tercih edilmiştir. Anilin monomer konsantrasyonu 0,2 M alınmıştır. Literatürde çeşitli oksidan/monomer oranları kullanılmıştır. Artık anilin oluşumunu en aza indirmek ve en iyi PANI verimini elde etmek için stokiyometrik peroksidisülfat/anilin oranı 1,25 alınmıştır [142]. Deneylerde damıtılmış su kullanılmıştır. Musluk suyunda bulunan demir (III) iyonlarının potansiyel varlığı, anilin oksidasyonunu hızlandırmakta ve iletkenliğin gerçekte olduğundan fazla çıkmasına neden olmaktadır [143]. Anilin monomeri kullanılmadan hemen önce damıtılarak taze olarak kullanılmıştır (Şekil 4.1.).



Şekil 4.1. Anilin monomer damıtma düzeneği.

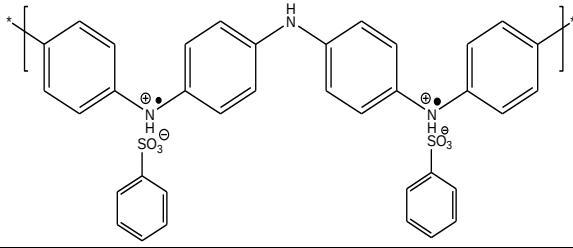
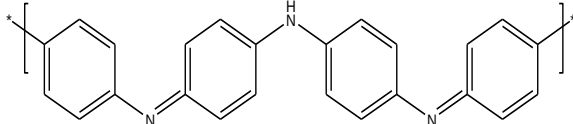
Anilin oksidasyonu ekzotermiktir, bu nedenle reaksiyon karışımının sıcaklığı deney süresince bir miktar ısınmaktadır. Reaksiyon 1 saatte tamamlanmaktadır. Reaksiyon monomer/asit sulu karışımına damla damla sulu APS sulu çözeltisi eklenerek sürdürülmektedir. Her iki çözeltisi de oda sıcaklığında 20°C'de önceden hazırlanmıştır. Her bir numune için reaksiyon karışımı 1 saat süreyle karıştırılmıştır. PANI-BSA için elde edilen çökelti koyu yeşil-siyah çökelti (Şekil 4.2.), süzölmüş ve tekrar kullanılan asit ile yıkanmıştır ve 24 saat boyunca vakum altında kurutulmuştur. PANI-BSA çökeltisinin 0,2 M asit ile yıkanması, artık monomer, oksidan ve ayrışma ürünlerini uzaklaştırmaktadır [58].



Şekil 4.2. PANI-BSA numunesinde elde edilen ham ürün karışımı.

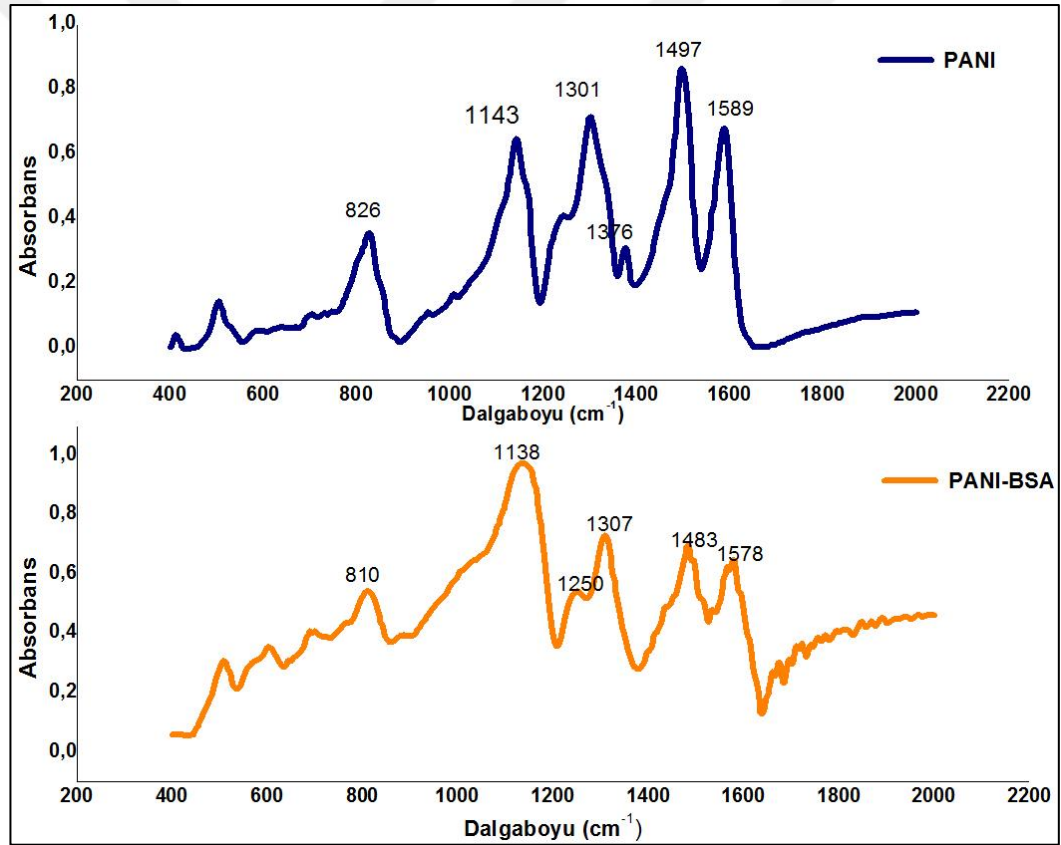
Elde edilen polimerler toz formundadır ve bazı karakterizasyon yöntemleri için katı formda pellet haline getirilerek, bazı karakterizasyon yöntemlerinde ise DMSO da çözeltileri elde edilerek kullanılmıştır. 7mm çaplı pelet haline getirilen polimerlerin FTIR spektrumları (BRUKER ALPHA 4 cm^{-1} çözünürlükte; enstrümanın bir DTGS dedektörü vardır ve her spektrum için 10 tarama gerçekleştirilmiştir) FTIR kullanılarak kaydedilmiştir. 2D yüzey morfolojileri yüksek çözünürlüklü Carl Zeiss ULTRA PLUS GEMINI FESEM ile araştırılmıştır. DMSO da çözünen PANI numunelerin UV-Vis spektrumları Perkin Elmer Lambda 35 Spektrofotometre ile 300-1000 nm dalga boyu aralığında oda sıcaklığında absorbans ve reflektans ölçümleri kaydedilmiştir. Bu analizlerin sonuçları bu bölümde detaylı olarak ele alınmıştır. Sentezlenen PANI ve PANI-BSA numunelerin moleküler yapısı ve sentez koşulları Tablo 4.1.'de verilmektedir.

Tablo 4.1. Elde edilen polimerlerin moleküler yapısı ve sentez koşulları.

Numune Adı	Anilin/APS (molar)	Anilin/Asit (molar)	Elde Edilen Polimerlerin Moleküler Yapısı
PANI-ES PANI-BSA	1:1,25	1:1 Dopant, BSA: SO_3 	
PANI-EB PANI	1:1,25	Dopantsız	

4.1.2. Fourier Dönüştümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) analizi

Yapılan çalışmada elde edilen PANI-BSA ve saf PANI numunelerinin kimyasal karakterizasyonu FTIR ile belirlenmiştir. PANI-BSA numunenin benzer piklere sahip olduğu ve saf PANI ile farklılık içerdiği ve de bu piklerin literatürle uyumlu olduğu görülmüştür. Dedoping yoluyla hazırlanan katkısız saf PANI, PANI-BSA'nın karşılaştırılmasında referans olarak kullanılmıştır. Şekil 4.3.'te PANI numuneleri için FTIR spektrumu parmak izi bölgesi olarak adlandırılan $400-2000\text{ cm}^{-1}$ 'de kaydedilmiştir. Şekil 4.3.'ten anlaşılabacağı gibi asit ile katkılama saf PANI ortamını etkili bir şekilde değiştirmiştir.



Şekil 4.3. PANI-BSA ve PANI FTIR spektrumu.

PANI-BSA ve PANI polimerleri karşılaştırıldığında oldukça farklı olduğu görülmektedir. PANI polimerinin FTIR spektrumunda PANI-BSA'ya göre, pikler daha keskin ve şiddetlerinin daha fazla olduğu görülmektedir. Katkılı numune olan PANI-BSA spektrumunda 1800 cm^{-1} 'den daha yüksek dalga boylarında geniş bir

emme bandı protonlanmış polimerdeki serbest yük taşıyıcıların emiliminden kaynaklanmaktadır. Bu durum PANI iletken formunun bir karakteristik özelliğidir [144]. PANI'nin protonlanması, imin N'nin (benzenoid) amin N'ye (kinoid) dönüşümünü içermektedir. Oksidasyon durumu, benzenoid ve kinoid germe titreşimlerinin FTIR absorpsiyon piklerinin nispi yoğunluklarından kolayca tahmin edilebilmektedir. PANI'de 2:3 oranında olan bu pikler PANI-BSA'da yaklaşık 1:1 oranına sahip olduğu görülmektedir. Benzenoid ve kinoid yapılarının eşit olması iletken olan numunelerde oksidasyon oranının %50 olduğunu göstermektedir. PANI, PANI-BSA polimerlerinde görülen pikler Tablo 4.2.'de verilmektedir ve literatür ile oldukça uyumlu olduğu görülmektedir [145].

Tablo 4.2. PANI-BSA ve PANI' nin FTIR spektrumu.

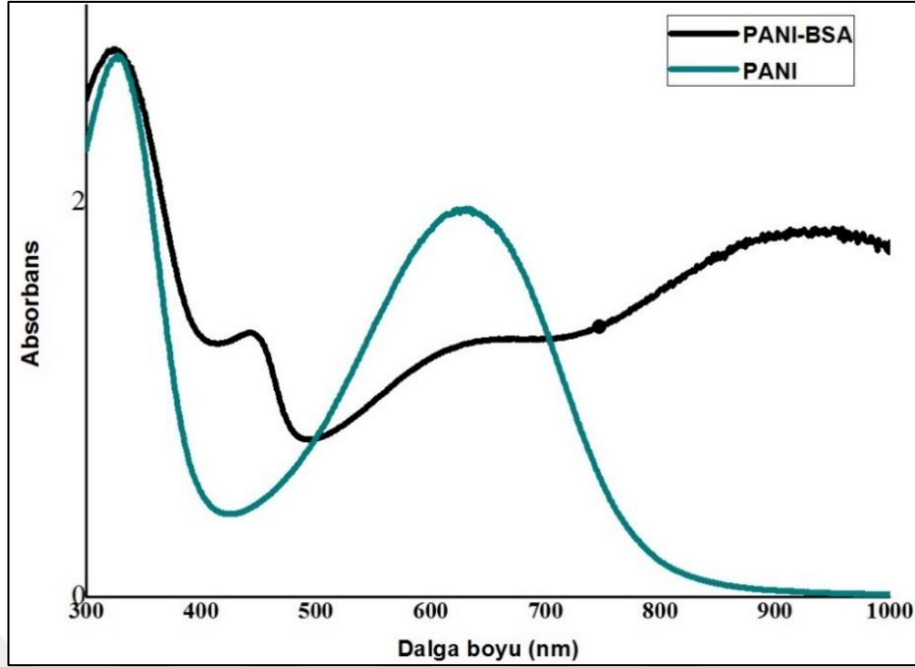
		PANI	PANI-BSA
Kinoid halka gerilmesi	N=Q=N	1589	1578
Benzonoid halka gerilmesi	N-B-N	1497	1483
İkincil aromatik amin yapısı	=C-H	1301	1307
C-N gerilmesi	Q-B-Q	1376	-
PANI'de polaron yapısı	C-N ⁺	-	1250
C-H düzlemde bükülme titreşimi	Q=NH ⁺ -B, B-NH ⁺ -B	1143	1138
C-H düzlem dışı bükülme titreşimi	C-H	826	809

PANI' de 1589 ve 1497 cm⁻¹' deki pikler PANI-BSA'da 1578 ve 1483 cm⁻¹' ye kaymıştır. Bu durum protonlanmanın derecesine bağlı olarak benzenoid-kinoid halka geçişleri ile açıklanabilmektedir. Bir kinonoid halkanın yakınındaki C – N germe titreşimine atfedilen pik PANI için tipik kabul edilmekte ve 1376 cm⁻¹ bandında bulunmaktadır [146]. Ayrıca ~1250 cm⁻¹ de iletken yapıyı gösteren doplanmış C-N⁺ 2° aromatik amin piki görülmektedir. Bu da katkılama sonucu oluşan polaron yapıyı

göstermektedir. Polaron ve bipolaron yapının oluşumunu ayrıca UV-Vis ile de tespit etmek mümkün olmaktadır. Numuneler $\sim 1140 \text{ cm}^{-1}$ 'larda merkezlenmiş güçlü ve geniş bir band sergilemektedir. Bu band ($-\text{NH}^+ =$) yapısının titreşim moduna atanmakta ve yüklü polimer ünitelerinin ($\text{Q} = \text{NH}^+ - \text{B}$) veya ($\text{B} - \text{NH}^+ - \text{B}$)'nin titreşimleriyle ilişkili olmaktadır [147]. Bu, zincirdeki pozitif yüklerin varlığını ve kinonoid ve benzenoid halkaları arasındaki dihedral açının dağılımını göstermektedir. Absorpsiyon bandı, PANI zincirinin protonasyon derecesi arttıkça artmaktadır. PANI-BSA spektrumundaki ($900 \text{ ila } 650 \text{ cm}^{-1}$ arasında 810 cm^{-1} 'de en belirgin bant, 1-4 disüstitüe benzen halkası üzerinde iki bitişik hidrojen atomunun C-H düzlem-dışı bükülme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Bu, PANI zincirlerindeki büyümenin para-konumundan olduğunu doğrulamaktadır. De-dopingden sonra, bu bant 836 cm^{-1} 'e kaymaktadır. PANI-BSA spektrumunda $400\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlenen bantlar, dopant karşı iyonlarından kaynaklanmaktadır. Bu bantlar, PANI spektrumunda eksik olduğu görülmektedir [145].

4.1.3. Ultraviyole ve Görünür Bölge Spektroskopisi (UV-Vis) analizi

Şekil 4.4.'te DMSO da çözünen PANI-BSA ve saf PANI yapılarının UV-Vis spektrumları görülmektedir. Spektroskopik tarama $300\text{-}1000 \text{ nm}$ dalga boyu aralığında ölçülmüştür. UV-Vis spektrumu, konjugasyon miktarının ölçülmesi için yararlıdır ve iletken polianilin örnekleri yaklaşık 800 nm 'den daha yüksek dalga boylarında bir serbest taşıyıcı kuyruk olarak adlandırılan geniş bir absorbans sergilemektedir [148]. Konjugasyon uzunluğu arttıkça, pik daha yüksek dalga boylarına geçmekte ve çok geniş olmaktadır. Şekil 4.4.'te gösterilen PANI' ye ait, 320 nm ve 630 nm 'de iki karakteristik absorpsiyon bandı gözlemlenmiştir. Bu pikler sırasıyla benzenoid halkaların ve kinonoid halkalarının $\pi\text{-}\pi^*$ geçişini göstermektedir [149]. Konjüge yapıya sahip moleküller, $\pi\text{-}\pi^*$ enerji aralığı görünür bölgede olduğu için oldukça renkli özelliğe sahip olmaktadır.



Şekil 4.4. PANI ve PANI-BSA'nın UV-Vis spektrum ölçümleri.

PANI, tam yükseltgenmiş hali olan pernigranilin halinde mor, protonlanmış pernigranilin halinde lacivert, emeraldin halinde koyu yeşil, protonlanmış emeraldin halinde koyu mavi renktedir. PANI-BSA durumunda absorpsiyon bandının yaklaşık 630 nm'de azalması, kinoid halkalarının imin azot atomlarının BSA dopantı tarafından protonlanarak benzenoid halkalara dönüştürüldüğünü göstermektedir [150].

Tipik olarak, emeraldin bazı, benzenoid $\pi-\pi^*$ geçişine bağlı olarak yaklaşık 320 nm'de ve kinoid eksiton absorpsiyonunu yaklaşık 630 nm'de göstermektedir (Tablo 4.4.). Doping üzerine, kinoid geçişi kaybolmakta ve iki yeni absorbans baskın pikler olarak ortaya çıkmaktadır (Tablo 4.5.). Bu yeni absorbanslar sırasıyla 920 ve 440 nm'de polaron ve bipolaron geçişlerine işaret etmektedir [151].

Tablo 4.3. PANI'nin UV-Vis spektrumunda gözlenen absorpsiyon değerleri.

Absorbsiyon Dalga Boyu (nm)	Gözlenen Band
320	Benzenoid $\pi-\pi^*$ geçişi
630	Kinoid halkanın eksiton absorpsiyonu

Tablo 4.4. PANI-BSA'nın UV-Vis spektrumunda gözlenen absorpsiyon değerleri.

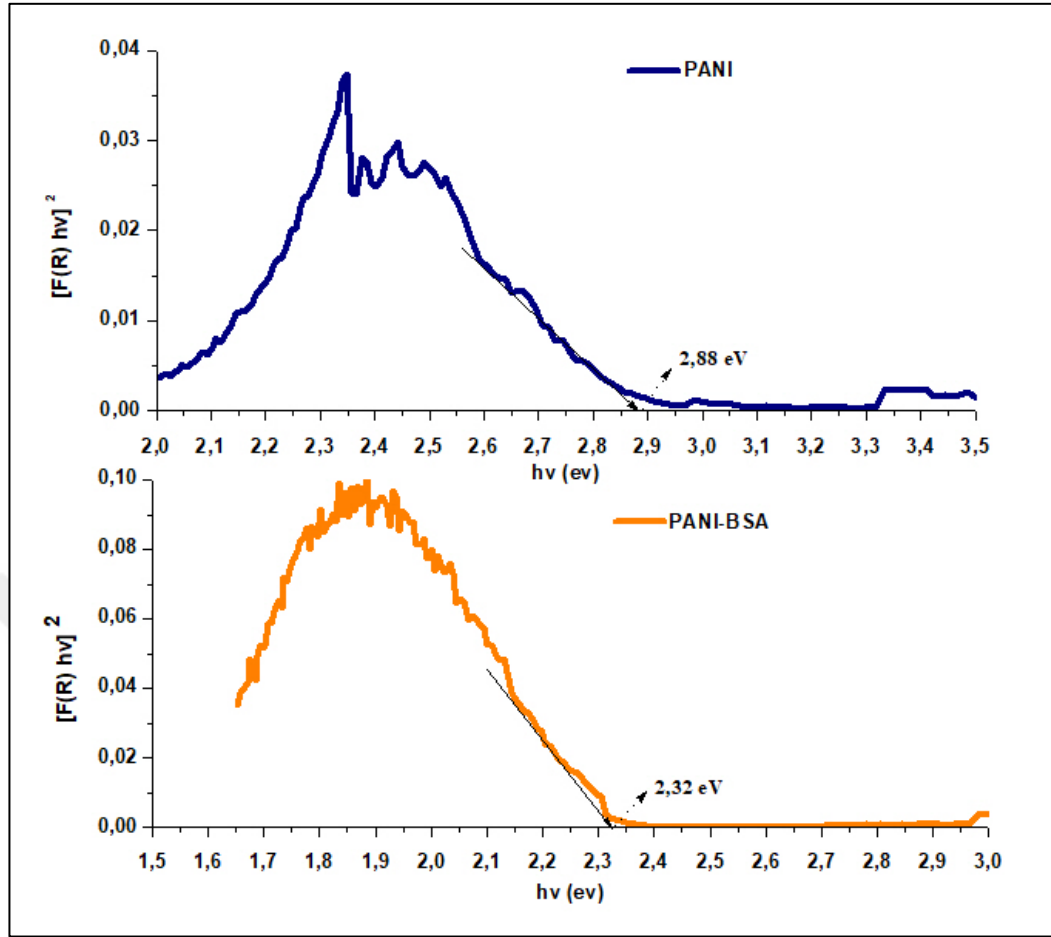
Absorpsiyon Dalga Boyu (nm)	Gözlenen Band
325	Benzenoid π - π * geçişi
440	Bipolaron
920	Polaron

4.1.4. Difüz Reflektans Spektroskopisi (DRS) analizi

Numunelerin optik özelliklerini ve optik bant aralığı yakınındaki elektronik etkileşimleri keşfetmek ve enerji aralığını elde etmek için, oda sıcaklığında UV-Vis bölgesi üzerindeki numunelerde dağınık yansıma ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Dağınık yansıma, bir toz numunesinin ışınlanmasını, ardından yayılan radyasyonun spektrumunun KCI veya KBr gibi emici olmayan bir standardın spektrumuna göre ölçülmesini içermektedir. PANI-BSA ve PANI numunelerinin bant aralığı enerjileri, Denklem 4.1 kullanılarak bir Kubelka-Munk fonksiyonu uygulayarak dağınık yansıma spektrumundan hesaplanmıştır:

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2 \cdot R} \quad (4.1)$$

Burada R, UV-Vis spektrumunda gözlenen yansımadır. Tüm difüz reflektans ölçümleri BaSO₄ referansa karşı alınmıştır. Şekil.4.5.'te görüldüğü üzere, $[F(R) h\nu]^2$ - $h\nu$ grafiğinden, kesişim noktası optik bant aralığını göstermektedir. Burada, h Planck sabiti ve ν ise foton frekansıdır.



Şekil 4.5. PANI ve PANI-BSA için optik bant aralığı grafiği.

PANI-BSA ve PANI polimerlerinin Kubelka-Munk yöntemiyle optik bant aralıkları sırasıyla 2,32 ve 2,88 eV olarak hesaplanmıştır. eV olarak bulunmuştur. Deneysel sonuçlar PANI'nin bant aralığının doping ile önemli ölçüde değiştiğini göstermektedir. Dopant oranı arttığında, parçacıkların iletkenliği artmakta ve yük taşıyıcıların sayısı artmakta ve E_g değeri düşmektedir.

Saf PANI ve PANI-BSA polimerleri, kimyasal oksidasyon yöntemi ile başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. FTIR ve UV-Vis çalışmaları katkılamanın polimer zincirlerinde yapısal değişikliklere yol açtığını doğrulamaktadır. Katkılama ile oluşan yük taşıyıcı seviyeler (polaron, bipolaron) sayesinde iletkenlik kayda değer bir şekilde artış göstermiştir. PANI ve PANI-BSA polimerlerinin optik bant aralıkları sırasıyla 2,88 ve 2,32 eV olarak bulunmuştur. Daha kararlı, daha çözünür (işlenebilirliği

artırılmış) ve daha iletken polianilin üretmek için katkı maddesi olarak organik asitler (sülfonik) uygun olduğu görülmüştür.

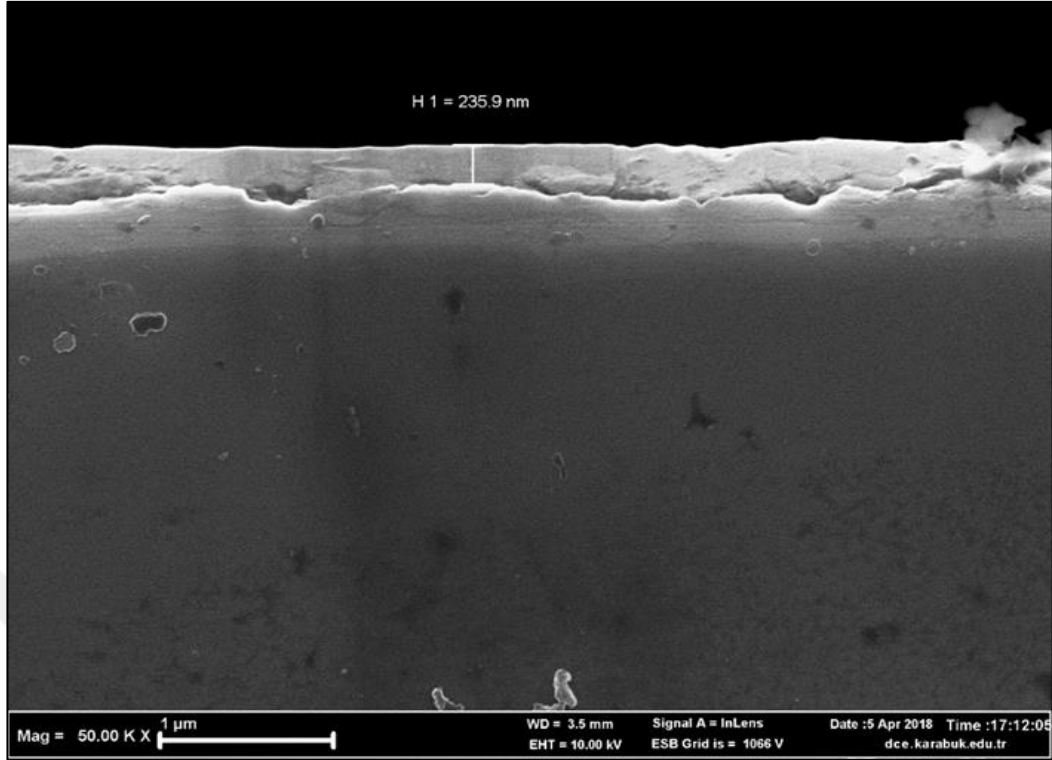
Tablo 4.5. PANI-BSA ve PANI numunelerinin iletkenlik, E_g ve çözünürlük değerleri.

	E_g (eV)	Çözünürlük (g/L)	
PANI	2,88	3	 (PANI-EB)
PANI-BSA	2,32	1,4	 (PANI-ES)

Sonuç olarak, gelişmiş optik özelliklere sahip iletken PANI-BSA polimeri, diyot ve transistör gibi birçok optoelektronik cihazların üretimi için iyi bir arayüz potansiyeli göstermektedir.

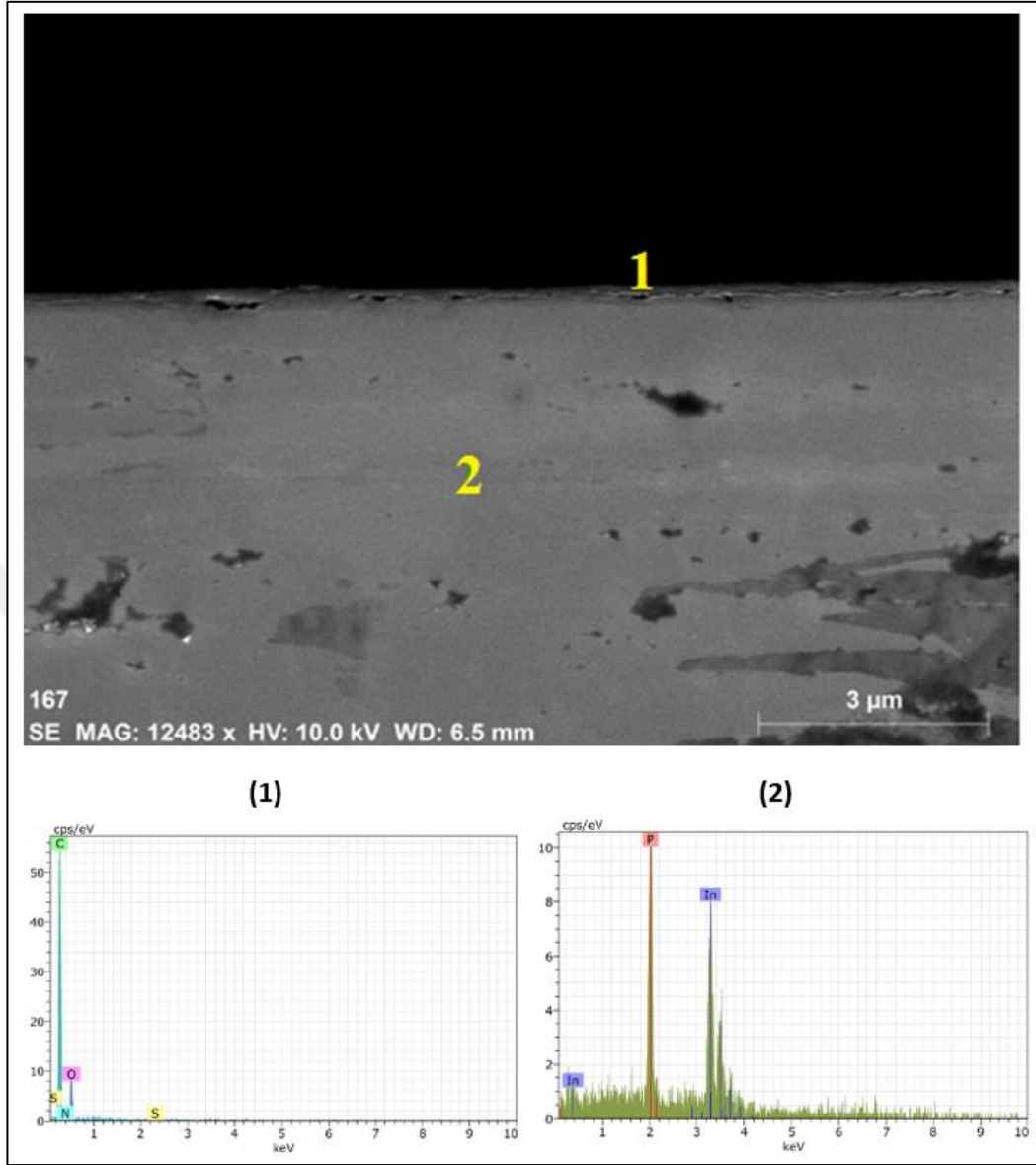
4.2. Al/BSA-PANI/p-InP Schottky Diyotun Kapasitans-Voltaj (C-V) ve İletkenlik-Voltaj (G/ω -V) Karakteristikleri

Tezin bu kısmında hazırlanan Al/BSA-PANI/p-InP SD dielektrik özellikleri, elektrik modülü ve elektrik iletkenlik (σ) değerleri deneysel kapasitans-voltaj (C-V) ve iletkenlik-voltaj (G/ω -V) ölçümleri kullanılarak 1-200 kHz frekans aralığında hem frekans hem de voltajın bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. Oda sıcaklığı için; dielektrik sabiti (ϵ'), dielektrik kayıp (ϵ''), kayıp tanjant ($\tan\delta$), elektrik modulusun reel ve imajiner kısımları (M' ve M'') ve elektriksel iletkenlik (σ) değerleri ölçülen deneysel C ve G verilerinden faydalanarak hesaplanmıştır. Al/p-InP (MS) diyotun kapasitansını artırmak amacıyla p-InP yarıiletkenin arka yüzeyine omik kontak sağlandıktan sonra ön yüzeyine 235 nm kalınlıklı BSA-PANI tabakası Döndürerek Kaplama (Spin Coating) metoduyla oluşturulmuştur. BSA tabakasının yüzey özelliklerini ve kimyasal bileşimini belirlemek için SEM ve EDX analizleri yapılmıştır. Şekil 4.6.'da BSA tabakalı p-tipi InP yarıiletken kristaline ait SEM görüntüsü görülmektedir. Tabaka kalınlığı 235 nm olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.6. BSA/p-InP yarıiletken kristaline ait SEM görüntüsü.

Bu yapı üzerinde yakınlaştırmak kimyasal bileşim belirlemek amacıyla SEM ve EDX analizi yapılmıştır. Yüzeyden (1) ve üstteki tabakanın hemen altındaki bölgeden (2) alınan ölçüm sonuçları Şekil 4.7.'de verilmiştir. Döndürerek Kaplamada farklı yöntemler mevcuttur. Cihazda alt tabaka üzerini kaplayacak şekilde çözelti konulup yüksek hızda (>1500 rpm) döndürme yapılabilmektedir. Bu şekilde yapılan işlemde çözelti yüzeye tutunmadan tamamı cihazın iç çeperlerine dağılmış ve kaplama gerçekleştirilememiştir. Bunun üzerine yüzeyde pürüzlülük oluşturmak ve tutunmayı sağlamak için farklı bir metot uygulanmıştır. Önce düşük hızda (500 rpm) dönen alt tabakaya kaplanacak p-tipi InP kristali üzerine damla damla kaplama çözeltisi (DMSO da çözünen PANI-BSA) ilave edilmiş ve etüvde kurutma gerçekleştirilmiştir. İkinci adım olarak da yüzeyi pürüzlendirilmiş InP kristalini önce düşük hızda daha sonra yüksek hızda (1500-1600 rpm) dönme gerçekleşirken eş zamanlı olarak damla damla çözelti ilave edilmiş ve etüvde $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de kurutulularak numuneler elde edilmiştir. Genel olarak yüzeye iyi tutunan bir çözelti ile ne kadar yüksek hızlara çıkılırsa o kadar homojen film elde edilebilmektedir [152].

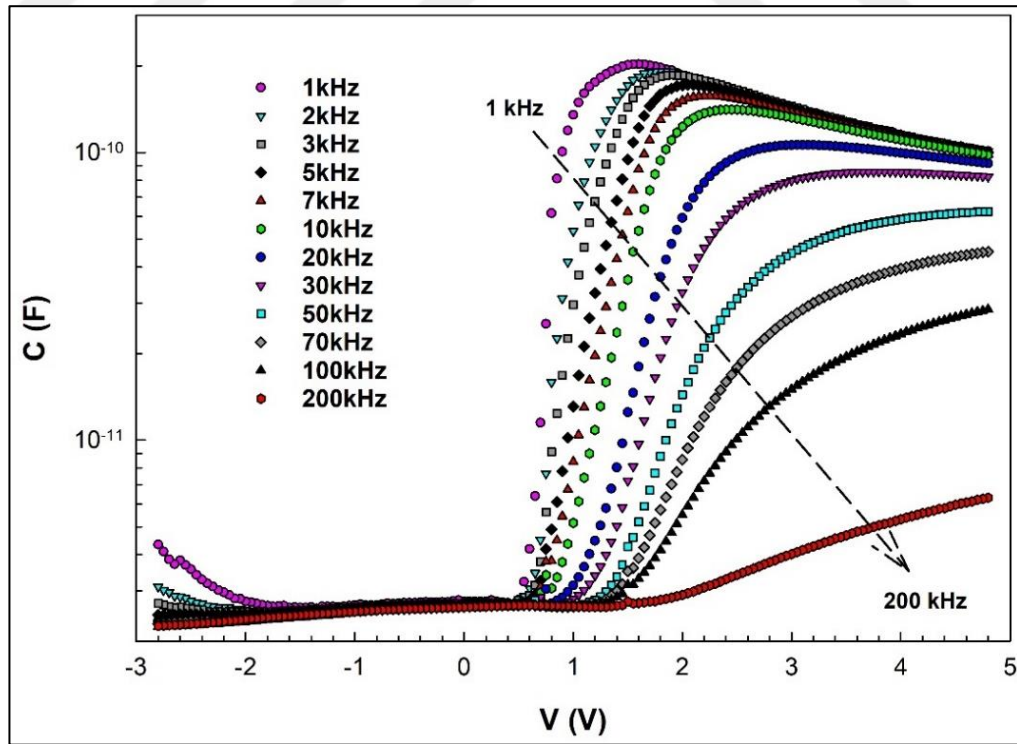


Şekil 4.7. BSA/p-InP yarıiletken kristaline ait SEM, (1), (2) EDX görüntüsü.

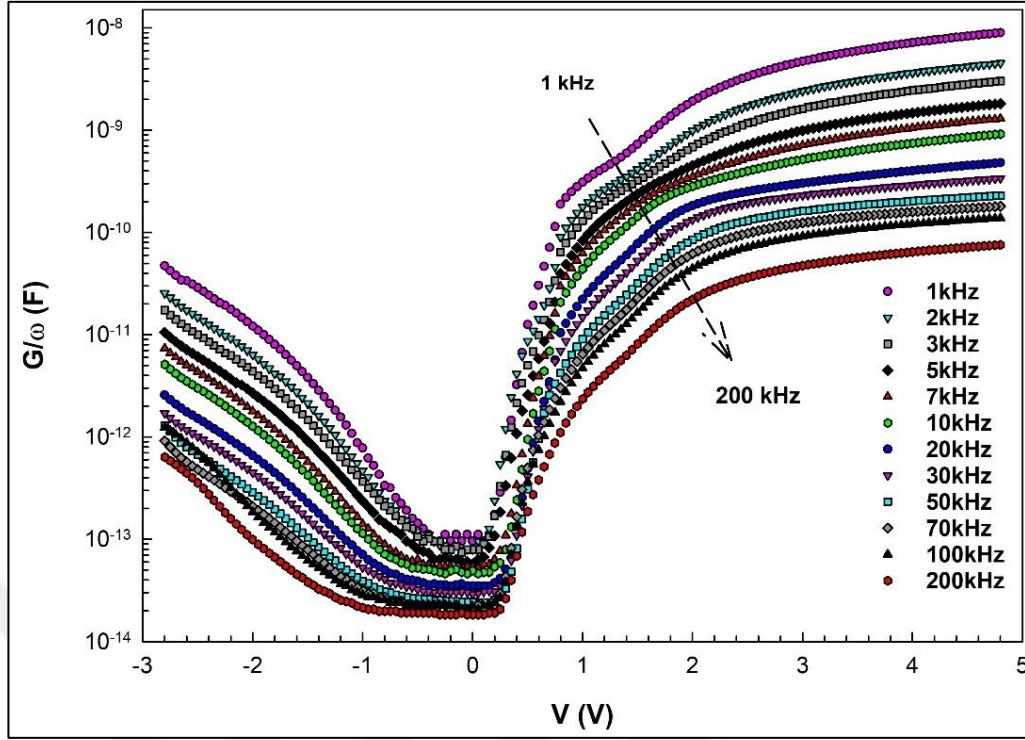
4.2.1. Dielektrik Sabiti, Dielektrik Kayıp ve Kayıp Tanjant'ın frekansa bağlı incelenmesi

Geniş bir frekans ve voltaj aralığında kompleks dielektrik sabitinin reel (ϵ') ve imajiner (ϵ'') kısımlarındaki dağılımını gözlemlemek ve frekansa bağlılığını ortaya çıkarmak için hazırlanan Al/BSA-PANI/p-InP SD'un C-V ve G/ ω -V ölçümleri 1-200 kHz ve (-3)-(-5)V aralığında 50 mV' luk adımlarla ölçülmüştür. Ancak gerçek ϵ' ve ϵ'' değerleri bu ölçümlerin yığılma bölgesine tekabül ettikleri için bunların 2 V ile 5 V arasındaki

değişimleri gözlenmiştir. MS kontağın genelleştirilmiş bir modelinde ince bir dielektrik arayüzey katmanı ve yüzey durumları dikkate alınması gerekmektedir. Arayüzey varlığında uygulanan voltaj dielektrik katmanlar, tükenim katmanı ve şarj edilmiş yüzey durumları arasında dağıtılmaktadır [153]. Maxwell-Wagner'in teorisi ışığında katmanlar arası oluşan polarizasyon, çeşitli iletkenlik değerlerine sahip olan katmanların arayüzünde bir yük birikmesi şeklinde açıklanmaktadır. Bu tür bir polarizasyon, katmanlar içindeki bir elektrik alanının yoğunluğunun değişmesine neden olmaktadır. Bu katmanlar arası polarizasyon bir gevşeme ile karakterizedir. Gevşeme süresi ise iletkenlik, dielektrik geçirgenlik ve kalınlık gibi katman parametreleri ile tanımlanmaktadır. Bu açıdan, arayüz durumlarının yoğunluğu ve arayüzey tabakasının kalınlığı gibi arayüzey parametreleri, bu yapıların hem elektriksel hem de dielektrik davranışını etkileyebilmektedir [154]. Şekil 4.8-9., Al/BSA-PANI/p-InP SD için sırasıyla 1-200 kHz arasında C ve G/ω voltajına karşı karakteristik özelliklerini sunmaktadır. Tersinim (-3/0 V), tükenim (0/2 V) ve yığılma (2/5 V) olmak üzere üç voltaj aralığı bölgesi, Şekil 4.8.'deki C-V grafiğinden kolayca görülebilmektedir.



Şekil 4.8. Al/BSA-PANI/p-InP SD'un 1-200 kHz aralığında C-V grafiği.



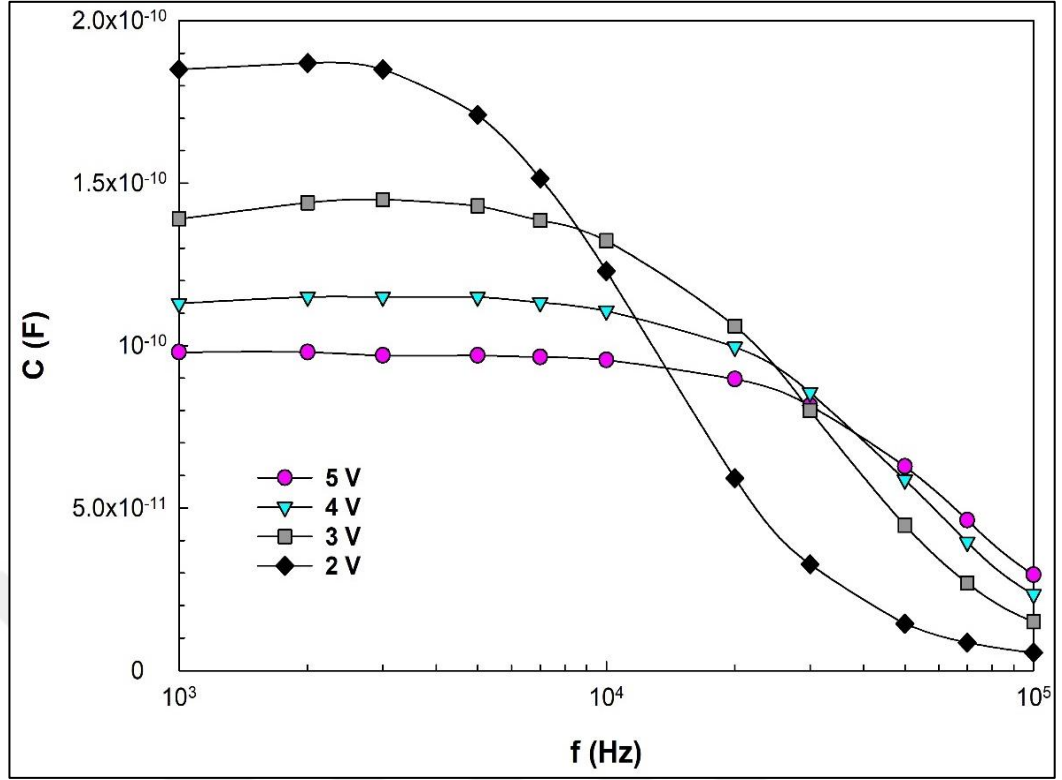
Şekil 4.9. Al/BSA-PANI/p-InP SD'un 1-200 kHz aralığında G/ω -V grafiği.

Şekil 4.8., diyotun tipik MPS davranışını onaylamaktadır, güçlü ve zayıf olmak üzere tersinim ve yığılma bölgeleriyle birlikte beş bölgede yorumlanabilmektedir [155]. C değerleri, zayıf yığılma ve tersinim bölgelerinde voltajla değişirken güçlü bölgelerinde uygulanan öngerilimlerden neredeyse bağımsızdır. Öte yandan, C 'nin tükenim bölgesindeki gerilimlere kuvvetlice bağlı olduğu açıkça görülmektedir. SDs yapı için ϵ' , ϵ'' , $\tan\delta$, $M'SD$, M'' ve σ_{ac} gibi parametrelerin uygulanan voltaj ve frekansın bir fonksiyonu olduğu ortaya çıkmıştır. Genel olarak, ideal durumda, C değerlerindeki değişiklikler S şeklinde görünmekte, ancak seri direnç (R_s) ve ara katmanın varlığından dolayı yığılma bölgesinde bir pik gözlenmektedir. Ayrıca, çok yüksek frekanslarda, C ve G/ω değerleri frekanstan bağımsızdır ve SDs'da artan voltajlarla artmaktadır. Yüzey durumlarının (N_{ss}) ve polarizasyonun varlığı, tükenim bölgesinde daha düşük frekanslar için C ve G/ω değerlerinde saçılmalara neden olduğu Şekil 4.8. ve Şekil 4.9.'da görülmektedir. N_{ss} 'nin düşük frekansların aksine, AC sinyali yüksek frekanslarda takip etmesi mümkün olmadığından C ve G değerlerinin hesaplanmasına katkısı yoktur. Çünkü metal ile yarıiletken arasında yerleşmiş tuzaklar farklı gevşeme ömürlerine (τ) sahip oldukları için, küçük frekanslarda periyot ($T=1/2\pi f$) bunların ömründen büyük olduğu için bunlar dış ac sinyali takip edebilmektedir ve C ile G

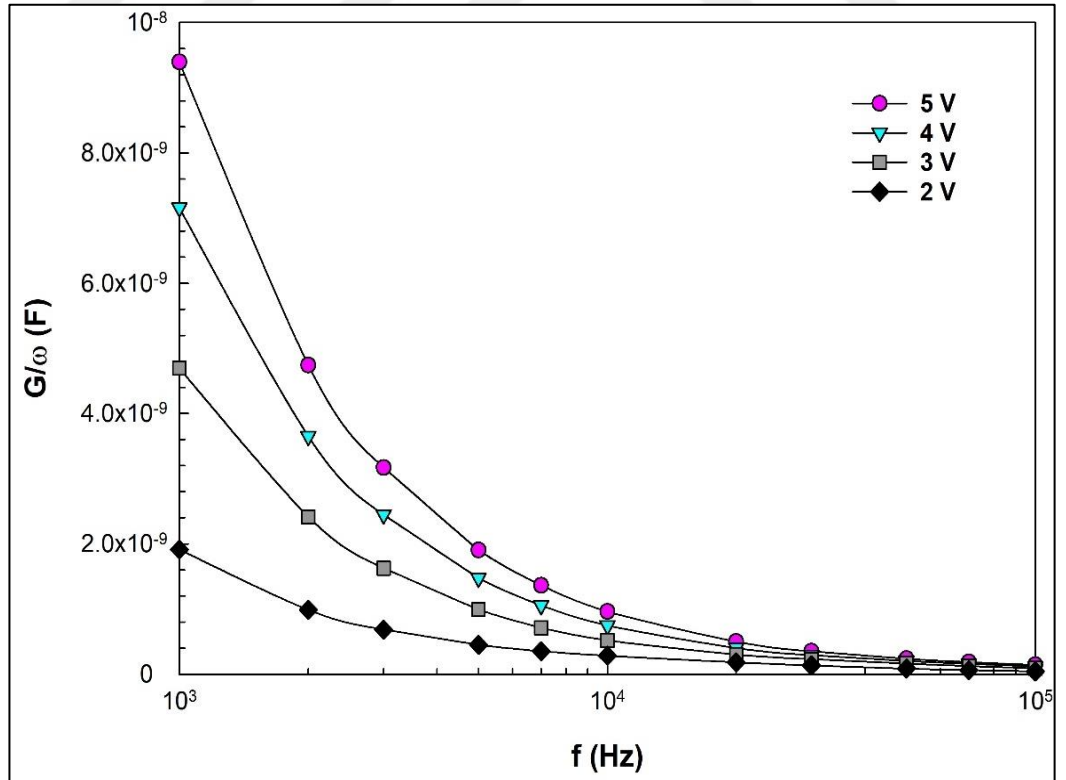
değerlerine ek bir katkı getirmektedirler. Şekil 4.10.'da sunulduğu gibi, düz öngerilimlerdeki C değerleri 1-10 kHz arasında neredeyse benzerdir ve bundan sonra artan frekanslarla azalmaktadır. Çünkü artan frekansla birlikte kapasitans değerlerine arayüzey durumlarından dolayı meydana gelen katkı gittikçe azalmaktadır. İleri gerilimlerin spesifik voltajları için G değerleri, Şekil 4.11.'de gösterildiği gibi frekans artışı ile üssel olarak düşmektedir.

Genel olarak, özellikle düşük frekanslarda C ve G'deki bu değişimler, dış elektrik alanı altındaki dipol ve yüzey polarizasyonunun sonuçlarıdır ve yüklerin denge konumlarından veya tuzaklarından taşınmasını sağlayan yüzey durumlarının varlığından kaynaklanmaktadır. Arayüzey katmanlı MS yapısı (yani MPS yapısı), MS yapısına göre metal ve yarıiletken arasındaki bir arayüz difüzyonunu ve reaksiyonunu önleyebilmesi ve birçok yüzey durumunu devre dışı bırakması gibi bazı avantajlara sahiptir.

C-V ve G/ω -V ölçümlerinde; N_{ss} tersinim ve tükenim bölgesinde etkili olurken R_s ise yığılma bölgesinde etkili olmaktadır [156]. Gerilimin, kapasitans ve iletkenlik değerleri üzerindeki etkisini incelemek amacıyla farklı voltajlarda hesaplanan C ve G/ω değerlerinin frekansa bağlı eğrileri Şekil 4.10. ve Şekil 4.11.'de verilmiştir. Şekil 4.10., bu voltaj aralığındaki kapasitansın frekans artışı ile azaldığını göstermektedir. C değerlerinin, yeterince yüksek bir (200 kHz) frekansda gerilime bağlı olmadığı görülmektedir. N_{ss} 'nin kapasitansa katkısı, göz önünde bulundurulması çok düşük olduğundan yüksek frekanslarda göz ardı edilebilmektedir. Şekil 4.11., aynı voltaj aralığındaki G/ω değerlerinin (iletkenliğin) artan frekanslarla üssel olarak azaldığını göstermektedir. Bu grafiklerden de görüldüğü gibi C ve G/ω değerleri artan frekansla azalmaktadır. C ve G/ω değerlerindeki değişimler düşük frekanslarda yüzey durumlarının katkısından dolayı oldukça yüksektir. Voltajın yüksek frekanslardaki G/ω değerleri üzerinde hemen hemen hiçbir etkisinin olmadığı görülmektedir.



Şekil 4.10. Al/BSA-PANI/p-InP SD kapasitansının frekans ile değişimi.



Şekil 4.11. Al/BSA-PANI/p-InP SD iletkenliğinin frekans ile değişimi.

Elde edilen C ve G verilerinden oda sıcaklığında yararlanılarak, BSA katkılı tabakalı SD'un dielektrik özellikleri farklı frekans seviyeleri için incelenmiştir. Bu nedenle, ara tabaka için sırasıyla ϵ' , ϵ'' , $\tan\delta$ ve σ_{ac} değerlerini belirlemek için aşağıdaki eşitlikler (Denklem 4.2-4.5) kullanılmıştır [157][158].

$$\epsilon' = \frac{Cd}{\epsilon_0 A} \quad (4.2)$$

$$\epsilon'' = \frac{Gd}{\epsilon_0 \omega A} \quad (4.3)$$

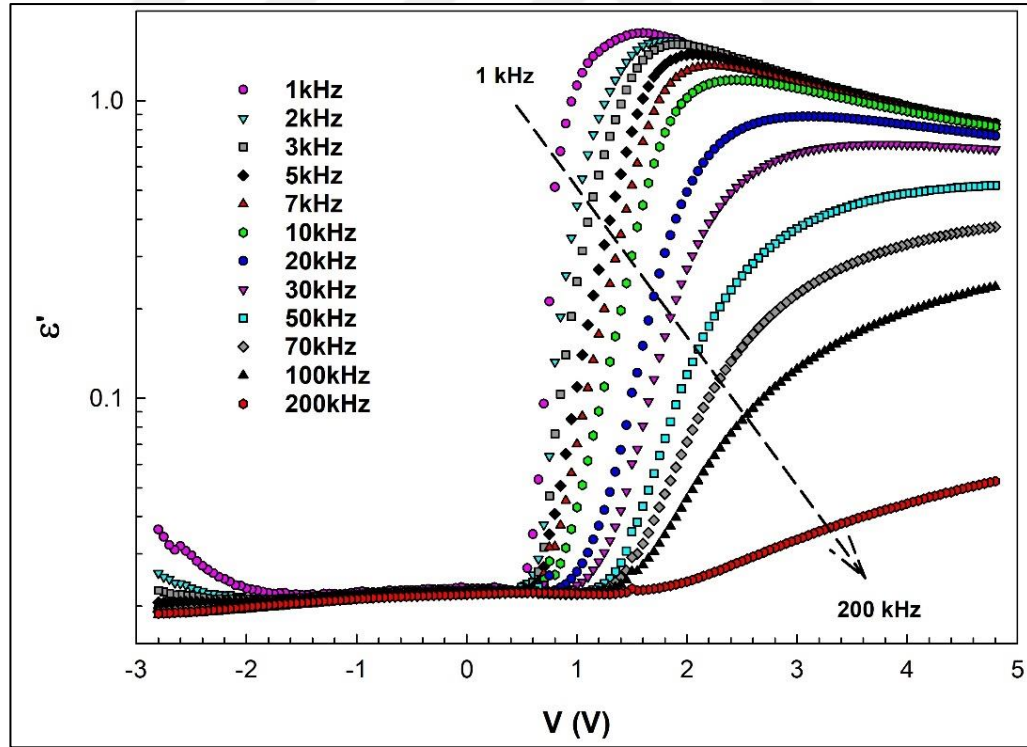
$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (4.4)$$

$$\sigma_{ac} = \epsilon'' \omega \epsilon_0 \quad (4.5)$$

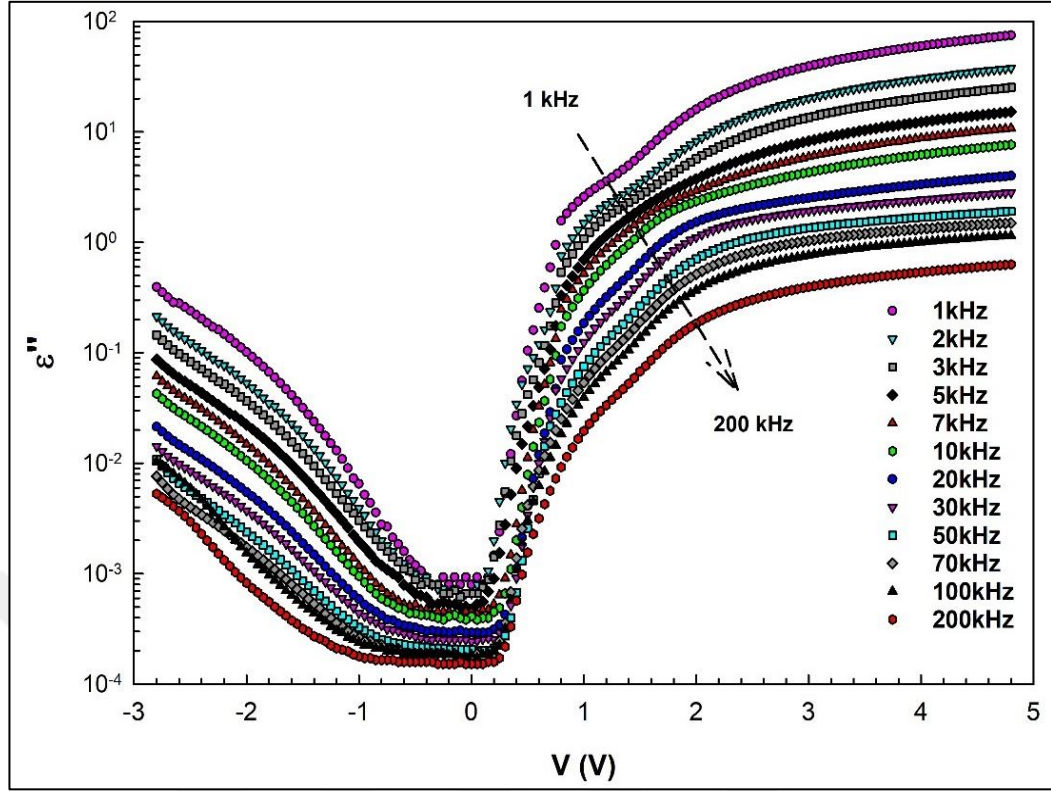
Burada boşluğun dielektrik sabiti (ϵ_0) $8,85 \times 10^{-14}$ F/cm'ye eşittir. d, katmanlar arası kalınlıktır ve doğrultucu temas alanı cm^2 olarak A'dır. Denklem 4.4'te görülebileceği gibi, kayıp tanjant faktörü ($\tan \delta$), dielektrik kaybının (ϵ'') dielektrik sabitine (ϵ') oranıdır ve ayrıca uygulanan bir elektrik alanında, elektrik enerjisinin depolanan enerjiye oranını ölçmektedir.

ϵ' , ϵ'' ve $\tan \delta$ 'nın voltaja bağlı grafikleri sırasıyla Şekil 4.12., Şekil 4.13. ve Şekil 4.14.'te verilmiştir. ϵ' ve ϵ'' , tersinim bölgesinin aksine, yığılma ve tükenim bölgelerinde frekansa ve uygulanan öngerilimlere güçlü bir şekilde bağlı olduğu görülmektedir. ϵ' -V, ϵ'' -V ve $\tan \delta$ -V karakteristikleri özellikle düşük frekansta büyük değerlere sahiptir. Şekil 4.12.'de Al/BSA-PANI/p-InP SD'un dielektrik sabitinin (ϵ') gerçek kısmının çeşitli frekanslarda voltaj bağımlılığını göstermektedir. ϵ' değerlerinin artan frekansla azaldığı ve düşük voltajlarda frekanstan bağımsız olma eğiliminde olduğu fark edilmektedir. Artan frekans ile ϵ' 'daki azalma, artan frekansla azalan polarizasyona atfedilebilir ve daha sonra, belirli bir dış alan frekansının ötesinde, elektron sıçramalarının alternatif alanı takip edememesi nedeniyle sabit bir değere ulaşmaktadır.

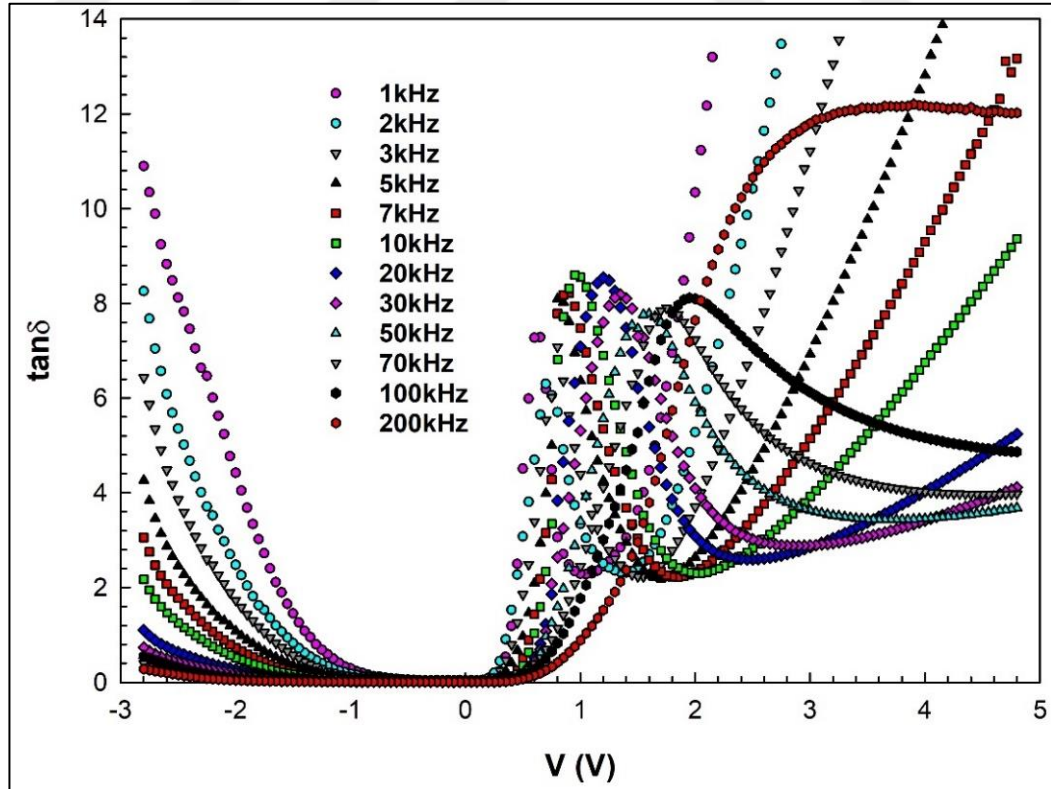
Dielektrik sabitinin (ϵ') frekans dağılımı, yüzey homojensizliğinin iletkenliğin frekans bağımlılığına yol açması nedeniyle Maxwell Wagner tipi arayüzey polarizasyonuna atfedilir, çünkü yükler daha az iletken bölgelerin sınırlarında birikmekte, böylece arayüzey polarizasyonu oluşturmaktadır [153]. Şekil 4.12.'de tükenim bölgesinde belirgin bir tepe noktası görülmektedir. Muhtemelen yük taşıyıcıların hopping (elektron sıçraması) frekansına geldiğinde oluşan bu pik neredeyse uygulanan dış alana eşittir. Bu durum dielektrik özellikler ile diyotun iletim mekanizmaları arasında güçlü bir ilişki olduğunu göstermektedir. Yığılma bölgesinden elde edilen kapasitans değerlerinden ϵ' hesaplanmaktadır ve bu bölgede maksimum kapasitans yalıtkan tabakanın kapasitansını vermektedir. ϵ'' ve $\tan\delta$ 'ın davranışı doping konsantrasyonu, arayüz durumu yoğunluğu, diyotun seri direnci ve arayüzey tabakasının kalınlığı gibi bir dizi parametreye bağlıdır [159]. Literatürde kapasitans ve iletkenliğin arayüz özelliklerine ve seri dirence karşı son derece hassas olduğu ve böyle bir davranışı sadece arayüz durumlarına atfetmiş pek çok çalışma bildirilmiştir [160][161].



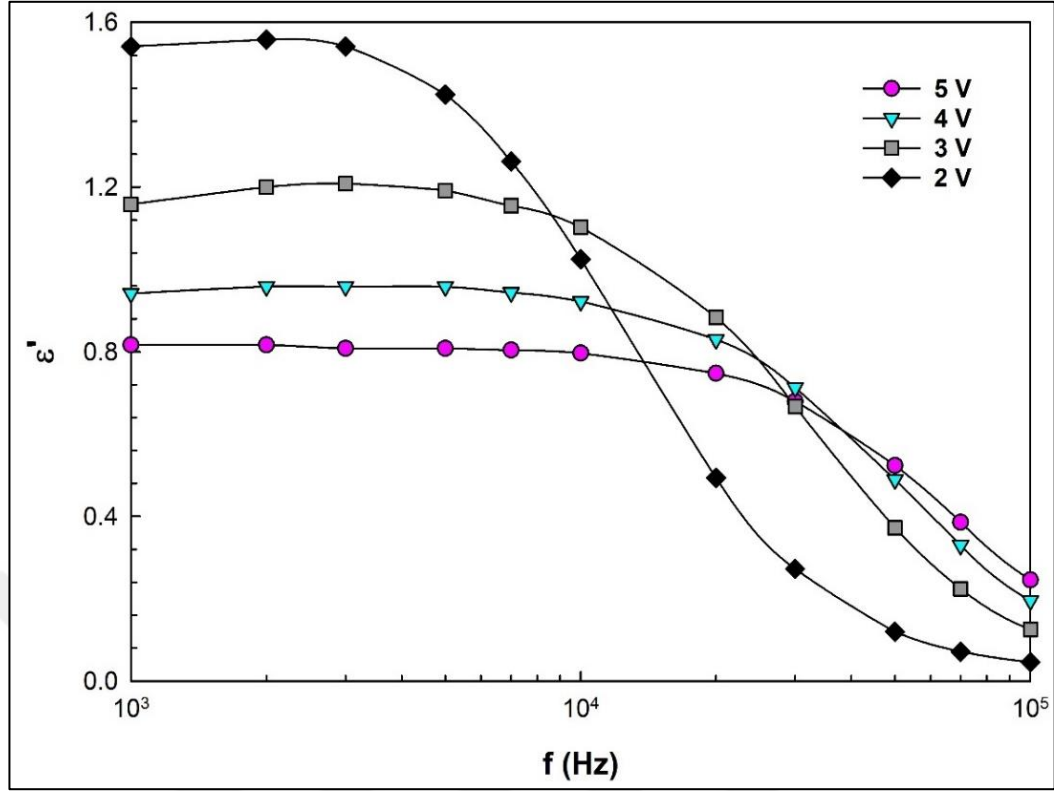
Şekil 4.12. Al/BSA-PANI/p-InP SD'un 1-200 kHz aralığında ϵ' -V grafiği.



Şekil 4.13. Al/BSA-PANI/p-InP SD'un 1-200 kHz aralığında ϵ'' -V grafiği.

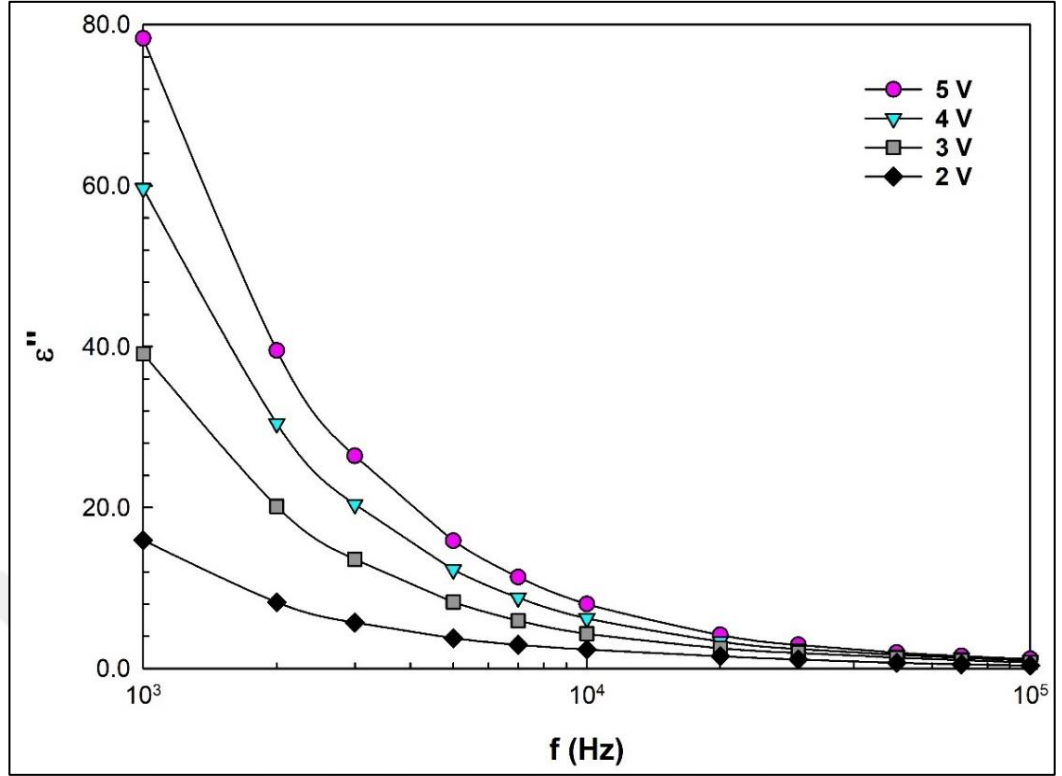


Şekil 4.14. Al/BSA-PANI/p-InP SD'un 1-200 kHz aralığında $\tan \delta$ -V grafiği.

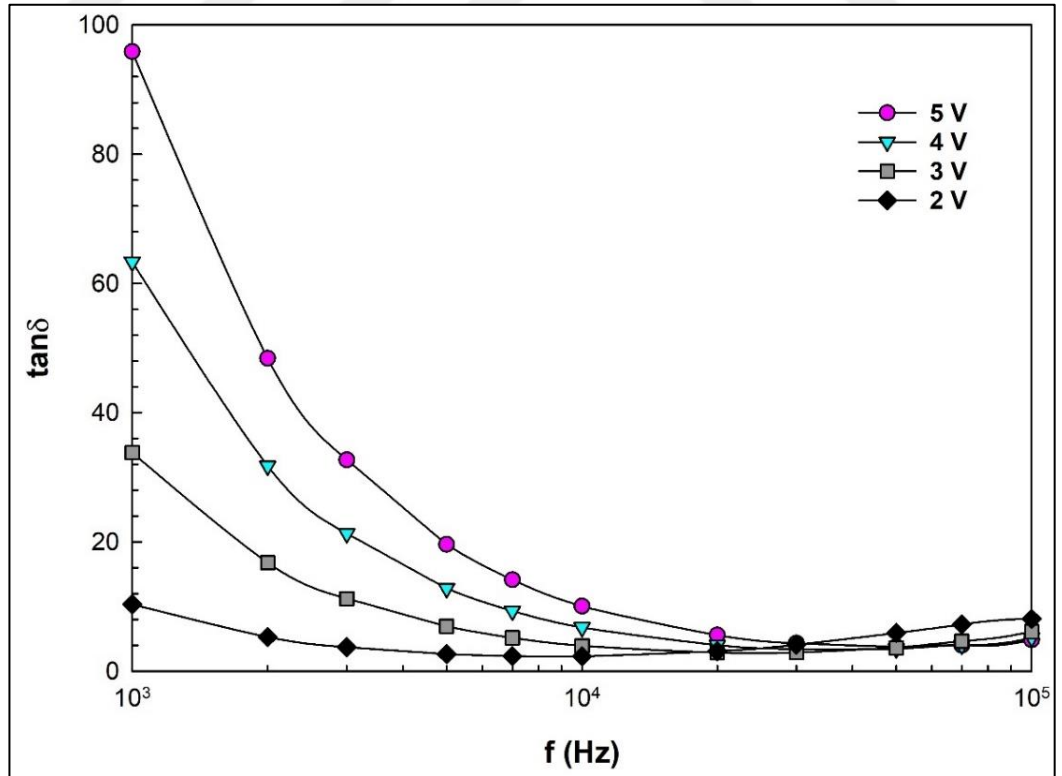


Şekil 4.15. Al/BSA-PANI/p-InP SD'un 2-5 V aralığında ϵ' -f grafiği.

Düşük frekanslarda, benzer şekilde Şekil 4.15.-17.'de ϵ' , ϵ'' ve $\tan\delta$ değerleri frekans artışıyla üssel olarak azalmaktadır. Şekil 4.15.'te ϵ' değerinde özellikle 2 V değerinde artan frekansla sert bir düşüş görülmektedir. Öte yandan, ϵ'' değerlerinin yoğunluğu (Şekil 4.16.) azalan voltajla azalmaktadır. Bu sonuçlardan taşıyıcıları denge pozisyonundan çıkaran harici elektrik alanı uygulaması ($V=E.d$) dielektrik malzemeyi polarize edebildiği çıkarılabilmektedir.



Şekil 4.16. Al/BSA-PANI/p-InP SD'un 2-5 V aralığında ϵ'' -f grafiği.



Şekil 4.17. Al/BSA-PANI/p-InP SD'un 2-5 V aralığında $\tan \delta$ -f grafiği.

Sonuç olarak ϵ' , ϵ'' ve $\tan\delta$ değerlerinin frekans artışı ile azalması, arayüz polarizasyon mekanizması ile açıklanabilmektedir. Düşük frekanslardaki arayüz durumu yük taşıyıcıları, C ve G değerlerine ve dolayısıyla alternatif akım sinyali kolayca izleyebildikleri için karmaşık dielektrik değerlerine katkıda bulunabilmiştir.

Dar bant aralıklı yarıiletkenlerde gözle görülür bir şekilde, yükler ilerlemek için yeterince serbest değildir, böylelikle kolayca tuzaklanabilir ve böylece kutuplaşmanın artmasına yol açabilmektedir [158][162]. Aksine, ϵ' , ϵ'' ve $\tan\delta$ değerlerinde frekans artışıyla meydana gelen azalma, kendilerini AC elektrik alanı yönünde yönlendirmek için yeterli zamanı olmayan birçok dipol ile açıklanabilmektedir [163].

İdealde MIS veya MPS yarıiletken bir aygıtta C ve G/ω değerleriyle dielektrik sabitlerinin voltajdaki artış ile artması ve frekanstan bağımsız olması beklenmektedir. Bilindiği gibi ideal durumda, elektronik aygıtın herhangi bir seri dirence (R_s) sahip olmadığı, arayüzey durumlarının (N_{ss}) ise neredeyse sıfır olduğu ve herhangi bir oksidasyonun mevcut olmadığı düşünülmektedir. Ancak uygulamada durum böyle olmadığı gözlenmektedir. Yarıiletken yasak bandında oluşabilen tuzaklar ve üretimden kaynaklı kristal yapıdaki bozukluklar bu duruma neden olabilmektedir. Serbest dipollerin permitivitesi şu şekilde açıklanabilmektedir; yeterince düşük frekanslarda dipoller, periyotun ($T=1/2\pi f$) gevşeme zamanını (τ) geçemediği durumda, dış elektrik alanı takip etmesi kolay olmaktadır. Frekans arttığında orta frekans diyebileceğimiz frekanslarda artık dış elektrik alanı yani AC sinyali takip etmesi zorlaşmakta ve ϵ' değerinde azalma gözlenmektedir. Frekans karakteristik bir değere ulaştığında ϵ' hızlı bir şekilde azalmaktadır. Çok yüksek frekanslarda ise periyotun gevşeme zamanının çok altında olması nedeniyle AC sinyali hiç takip edememektedir. Benzer bir durum arayüzey durumlarının frekansa bağlı değişimi için de söylenebilmektedir [10].

4.2.2. Elektrik Modülü ve iletkenliğin frekansa bağlı incelenmesi

Genellikle, karmaşık elektrik modülü (M^*) formalizmi, arayüzey tabakası materyallerinin dielektrik gevşemesini açıklamak için kullanılmıştır ve aşağıdaki

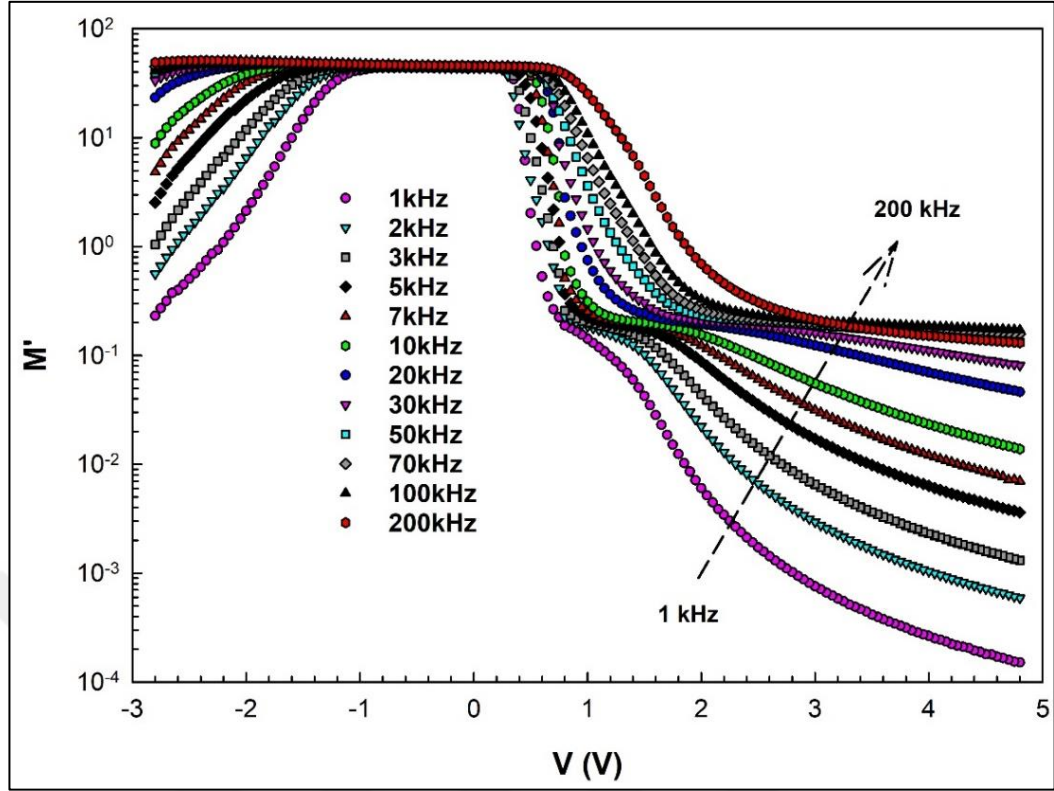
eşitlik (Denklem 4.6) [157] kullanılarak karmaşık dielektrik geçirgenlik ($\epsilon^* = 1/M^*$) verilerinden elde edilmiştir:

$$M^* = \frac{1}{\epsilon^*} = M' + jM'' = \frac{\epsilon'}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} + j \frac{\epsilon''}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} \quad (4.6)$$

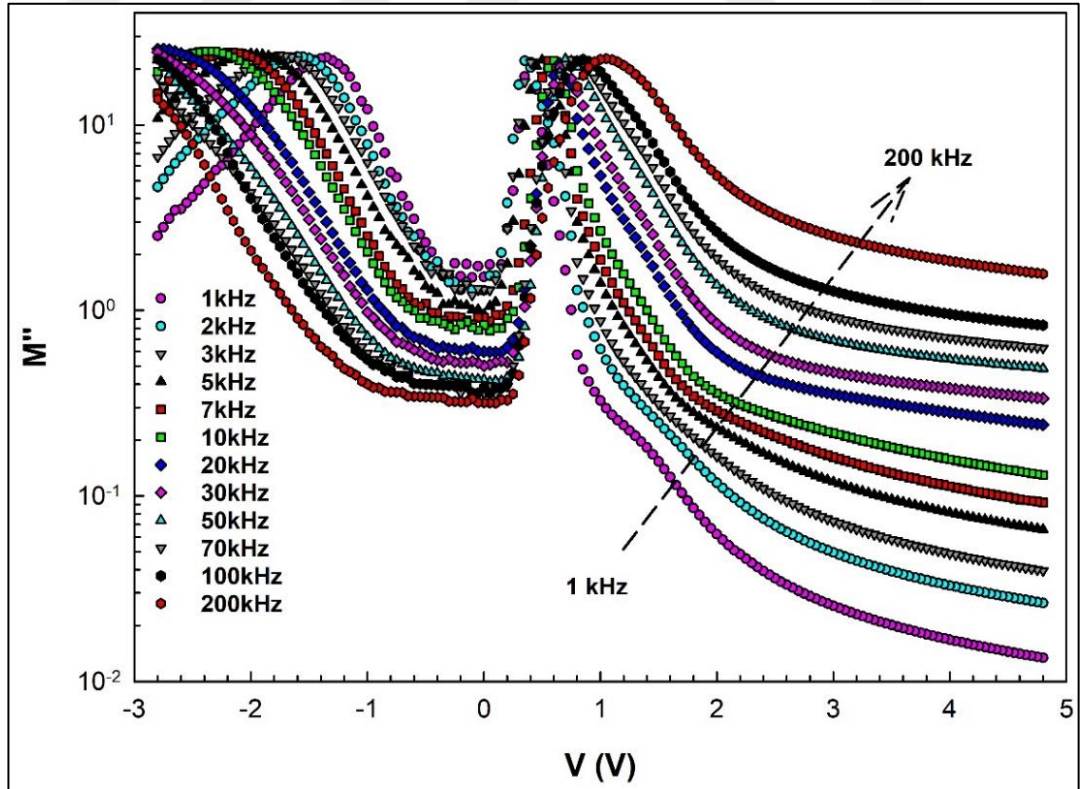
Uygulanan öngerilimlerin bir fonksiyonu olarak, karmaşık dielektrik sabiti (ϵ' , ϵ'') ve elektriksel modülün gerçek ve hayali kısımlarının (M' ve M'') ve elektrik iletkenliğinin (σ_{ac}) değerleri Şekil 4.8. ve Şekil 4.9.'dan çıkarılmıştır.

Elektrik modülünde (M^*) polarizasyon iletim mekanizmaları açısından çeşitli araştırmalar yapılmıştır [164][165]. Elektrik modülü formalizmi, cihazların dielektrik özelliklerini tanımlama yöntemleridir. Bu nedenle, BSA katkılı PANI ara katmanı olan SD'un M' -V ve M'' -V grafikleri sırasıyla Şekil 4.18. ve Şekil 4.19.'da sunulmuştur. Şekil 4.18. ve Şekil 4.19.'da sunulan M'/M'' -V grafikleri, BSA katkılı-PANI/yarıiletken arayüzeyinde N_{ss} yoğunluk dağılımı nedeniyle tersinim bölgesinde iki spesifik tepe göstermektedir [102]. Negatif gerilimde M değerlerinin artan frekansla arttığı, pozitif gerilimde tersi durum gözlenmektedir.

Sonuç olarak, ters polarizasyondaki artışın ardından, M değerleri, pozitif gerilimlere geçişteki tüm frekanslar için sıfır volt civarında bir pik oluşturmuş ve sonra voltaj artışı ile sıfıra gitmiştir.

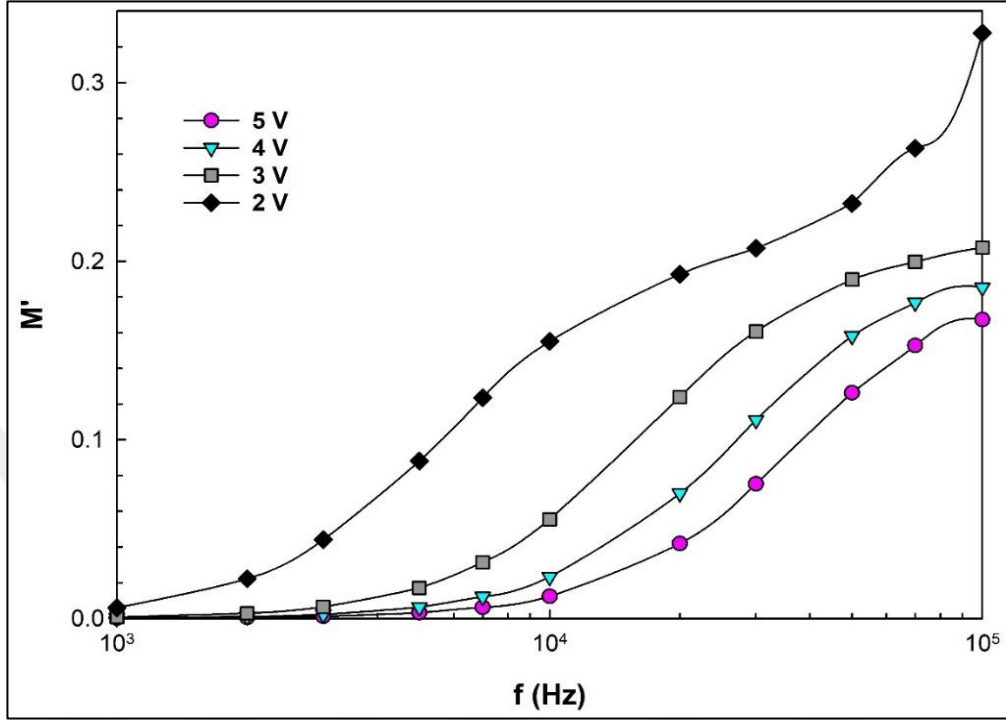


Şekil 4.18. Al/BSA-PANI/p-InP SD'un 1-200 kHz aralığında M' -V grafiği.

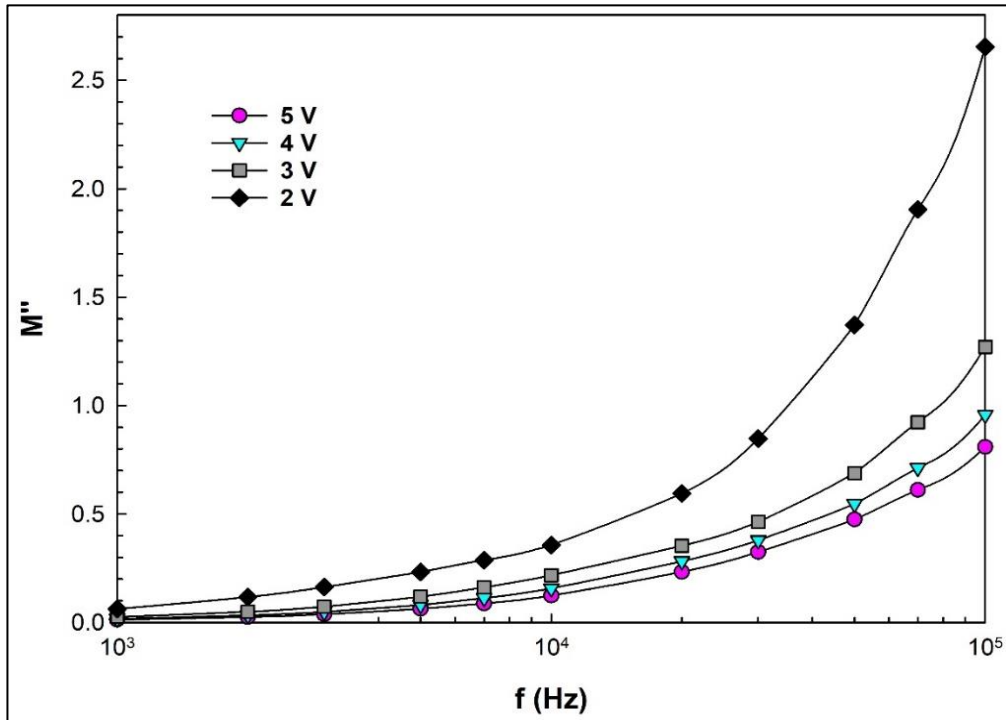


Şekil 4.19. Al/BSA-PANI/p-InP SD'un 1-200 kHz aralığında M'' -V grafiği.

Ayrıca, M' ve M'' nin çeşitli gerilimlerde frekansa bağlılığı Şekil 4.20. ve Şekil 4.21.'de verilmiştir. M' ve M'' değerleri artan frekansla birlikte artmaktadır.

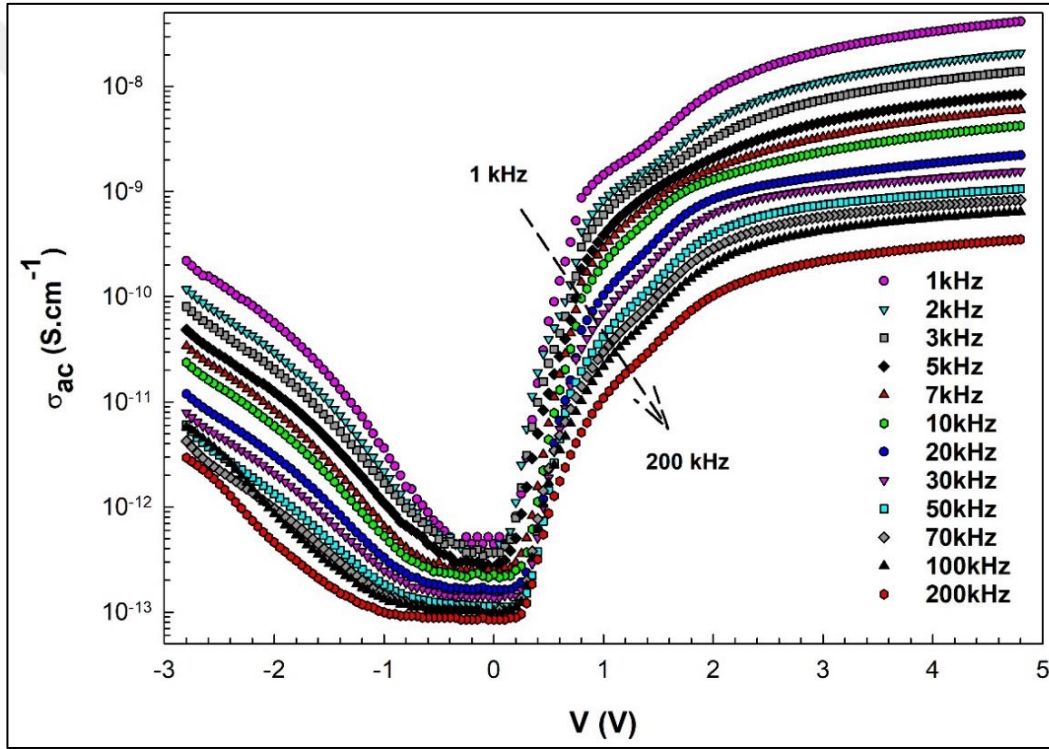


Şekil 4.20. Al/BSA-PANI/p-InP SD'un 2-5 V aralığında M' -f grafiği.

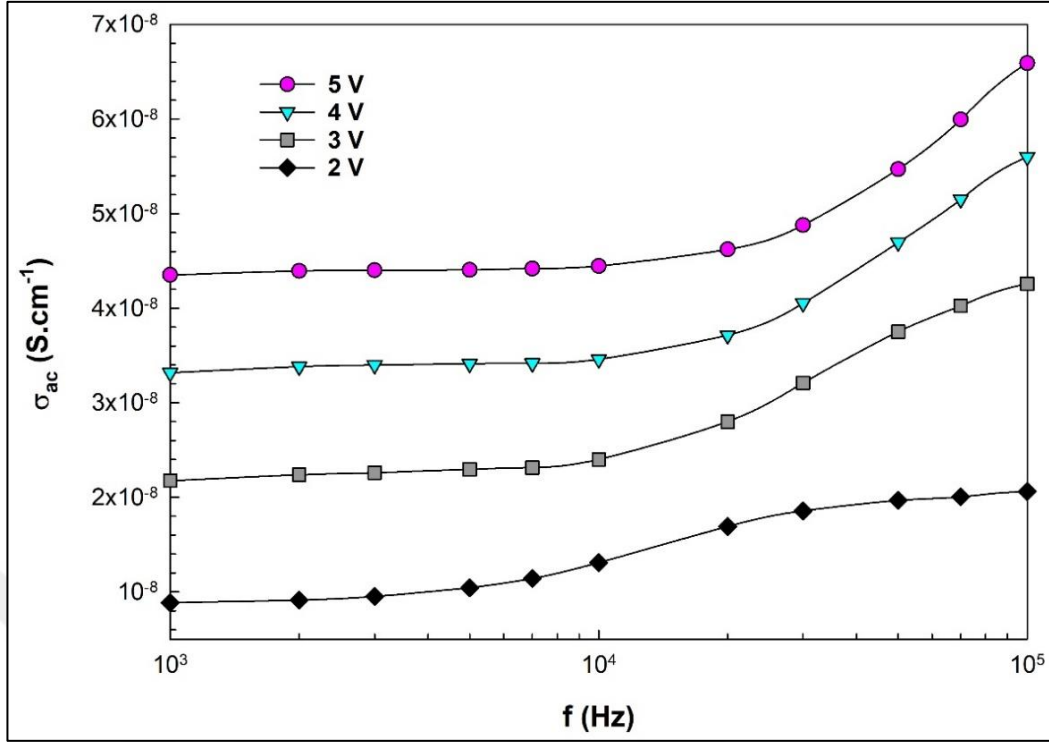


Şekil 4.21. Al/BSA-PANI/p-InP SD'un 2-5 V aralığında M'' -f grafiği.

Çeşitli frekanslar için AC elektriksel iletkenlik σ_{ac} , Şekil 4.22.'de verilmiştir. σ_{ac} değeri artan frekanslarla birlikte azalmaktadır. Ek olarak, elektriksel iletkenlik, Şekil 4.23.'teki gibi uygulanan gerilim arttıkça artmaktadır. Elektriksel iletkenliğin (σ_{ac}) 1–10 kHz ve 100 kHz aralığında frekanstan bağımsız olduğu görülmektedir ve 100 kHz'den 200 kHz'e kadar artan frekansla kadar artmaktadır. Bu elektriksel iletkenlik sadece dielektrik kaybına katkıda bulunmakta, sıfır frekansta sonsuz olur ve yüksek frekanslarda önemli değildir [166][167]. Elektrik iletkenliğinin artması, indüksiyon akımının artmasına yol açar, bu da enerji kaybını ve artmasını artırır. Bu davranış, artan M' frekansı ile seri direncinde kademeli bir azalmaya bağlanabilir [153].



Şekil 4.22. Al/BSA-PANI/p-InP SD'un 1-200 kHz aralığında σ_{ac} -V grafiği.

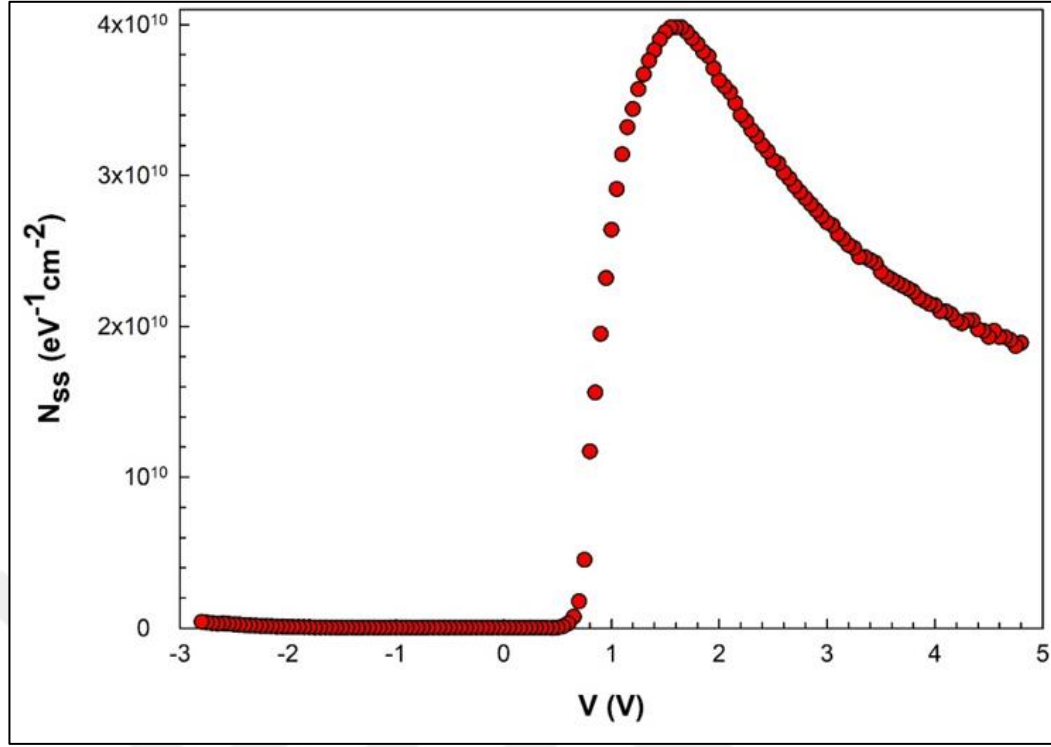


Şekil 4.23. Al/BSA-PANI/p-InP SD'un 2-5 V aralığında σ_{ac} -f grafiği.

Arayüzey durum (N_{ss}) yoğunluğunun voltaja bağlı grafiği (Şekil 2.24.) 1-200 kHz frekanstaki C değerleri kullanılarak Denklem 4.7 yardımıyla hesaplanmıştır [4].

$$qAN_{ss} = \left[\left(\frac{1}{C_{LF}} - \frac{1}{C_{org}} \right)^{-1} - \left(\frac{1}{C_{HF}} - \frac{1}{C_{org}} \right)^{-1} \right] \quad (4.7)$$

Eşitlikte yeralan C_{org} arayüzey tabakanın kapasitansı C_{LF} ve C_{HF} parametreleri ise sırayla düşük frekans ve yüksek frekans voltaja bağlı ölçülen kapasitans değerlerini belirtmektedir. Arayüzey durum yoğunluğunun $eV^{-1}cm^{-2}$ başına 10^{10} mertebesinde olması mevcut literatüre göre küçük sayılabilmektedir. Bu nedenle hazırlanan yapıların bir yarı iletken devresi için oldukça uygun olduğu söylenebilmektedir.



Şekil 4.24. Al/BSA-PANI/p-InP SD'un N_{ss} -V grafiği.

Sonuçta, dielektrik parametrelerdeki değişim, gevşeme olaylarının bir sonucudur ve yüzey durumları ve onların gevşeme zamanlarını ifade etmektedir. Diğer taraftan, yeterince yüksek frekanslarda meydana gelen bu değişiklikler, sadece yığılma bölgesinde seri direncin sonucu olmaktadır. C'deki azalma ve yığılma bölgesinde G'deki artış, diyotun endüktif davranışının bir sonucudur. Özetle, hem elektrik hem de dielektrik özellikler, özellikle arayüzey yalıtkanı/polimer katmanına, kalınlığı ve homojenliğine, polarizasyon süreçlerine, yüzey durumlarına ve gevşeme sürelerine, sıklıklarına ve uygulanan öngerilim voltajına veya elektrik alanına bağlıdır [168][169].

BÖLÜM 5. GENEL SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada, PANI-BSA ve saf PANI polimerleri kimyasal oksidasyon yöntemi ile başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Metal ve yarıiletken arasında PANI-BSA arayüzey olarak kullanılarak Al/(BSA katkılı PANI)/p-InP SD yapısı hazırlanmış ve bu diyotun dielektrik özellikleri, elektrik modülü ve elektrik iletkenlik (σ) değerleri deneysel Kapasitans-Voltaj (C-V) ve İletkenlik-Voltaj (G/ω -V) ölçümleri kullanılarak 1-200 kHz frekans aralığında hem frekans hem de voltajın bir fonksiyonu olarak incelenmiştir.

Sentezlenen polimerler için aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

- Benzen sülfonik asit (BSA) katkılı polianilin (PANI-BSA) ve katkısız saf PANI polimerleri sentezlenmiştir. Sentezler, oda sıcaklığında (20°C) anilin ile 1:1,25 mol oranında amonyum peroksidisulfat (APS) ve 1:1 mol oranında kimyasal oksidatif polimerizasyon yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. PANI, PANI-HCl'nin NH₃ ile de-doping işleminden elde edilmiştir. FTIR ve UV-Vis çalışmaları, dopingin polimer zincirlerinde yapısal değişikliklere neden olduğunu doğrulamaktadır. İletkenlik, doping tarafından oluşturulan yük taşıyıcılar (polaron, bipolaron) tarafından önemli ölçüde artmıştır. PANI-BSA ve PANI polimerlerinin Kubelka-Munk yöntemiyle optik bant aralıkları sırasıyla 2,88 ve 2,32 eV olarak bulunmuştur.
- BSA dopantı hem düşük bant aralığı hem de daha iyi çözünürlük sağlamıştır. Organik asitlerin (sülfonik), daha kararlı, daha fazla çözünür (gelişmiş işlenebilirlik) ve daha iletken polianilin üretmek için dopant olarak kullanılmaya uygun olduğu ortaya konulmuştur. Sonuç olarak, ileri optik özelliklere sahip iletken PANI-BSA polimeri, diyotlar ve transistörler gibi

birçok optoelektronik cihazın üretimi için iyi bir arayüz potansiyeline sahip gibi görünmektedir.

- Al/(BSA katkılı PANI)/p-InP SD'un frekansa bağlı dielektrik özellikleri ile ilgili şu sonuçlar elde edilmiştir:
- Dielektrik sabiti (ϵ'), dielektrik kayıp (ϵ''), kayıp tanjant ($\tan\delta$), elektrik modülüsün reel ve imajiner kısımları (M' ve M'') ve elektriksel iletkenlik (σ_{ac}) değerleri oda sıcaklığında ve karanlıkta ölçülen deneysel C&G/ ω -V verilerinden faydalanılarak hesaplanmıştır. Frekans artışıyla birlikte C ve G değerleri azalmıştır. Bunun doğal bir sonucu olarak da ϵ' , ϵ'' yüksek frekans değerlerinde azalmıştır. $\epsilon^* = 1/M^*$ olduğundan beklendiği gibi M' ve M'' değerleri artan frekansla birlikte artmıştır.
- Deneysel veriler, ϵ' , ϵ'' , $\tan\delta$, M' , M'' ve σ_{ac} değerlerinde dağılımın özellikle arayüzey tabaka, polarizasyon ve N_{ss} dolayı özellikle düşük frekanslarda büyük farklılıklar gösterdiği bulunmuştur. Bu tür davranışlar Maxwell-Wagner gevşemesi ile açıklanmıştır. Buna göre, polimerik malzeme, yükleri denge konumlarından çıkaran harici bir öngerilim altında düşük ve orta frekanslarda kolayca polarize edilebilmektedir.
- Gerilimin, kapasitans ve iletkenlik değerleri üzerindeki etkisini incelemek amacıyla farklı voltajlarda hesaplanan C ve G/ ω değerlerinin frekansa bağlı eğrileri elde edilmiştir. İletkenlik (σ) değerleri düşük-orta frekanslarda neredeyse hiç değişmezken, DC ve AC iletkenlik değerleri yüksek frekanslarda artmaya başlamıştır. Düşük frekans bölgesinde M' ve M'' değerleri düşüktür ve kısa mesafeli yük taşıyıcıları mobilitesi nedeniyle yığılma bölgesinde artan frekansla artmaktadır. Sonuçta, frekansa bağlı bu değişimler, arayüzey durumlarının varlığına, onların gevşeme sürelerine, polarizasyona ve voltaj altındaki yeniden yapılanıp düzenlenmesine atfedilmiştir.

Frekansa bağılı kapasitans ve iletkenlik ölçümlerinden elde edilen deneysel veriler ışığında bu ve benzeri çalışmalar için yol gösterici nitelikte öneri ve görüşlerimiz şunlardır:

- Güneş pili, OLED gibi MS yapılarda geleneksel arayüzey tabakasına alternatif olarak PANI kullanımı uygun görülmektedir.
- Dielektrik maddelerde elektrik enerjisinin ısıya dönüşümü yani dielektrik kayıplar iletkenlikten kaynaklanabilmektedir. Bu nedenle arayüzeyde kullanılacak PANI numunesinde iletkenliği artıran katkı maddeleri yerine dielektrik sabitini artıran çeşitli katkı maddeleri kullanılması sentez aşamasında önerilmektedir.
- İnce film elde etmek için iletken polimerler ile film olabilme özelliğine sahip polimerlerin kompozitlerinin hazırlanması önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Shirakawa, B. H., Louis, E. J., Macdiarmid, A. G., Chiang, C. K., ve Heeger, A. J., Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers, *Polymer*, 36 (578): 578–580, 1977.
- [2] Forrest, S. R., The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic, *Nature*, 428 (6986): 911–918, 2004.
- [3] Zeng, W., Shu, L., Li, Q., Chen, S., Wang, F., ve Tao, X. M., Fiber-based wearable electronics: A review of materials, fabrication, devices, and applications, *Advanced Materials*, 26 (31): 5310–5336, 2014.
- [4] Nicollian, E.H. ve Brews, J. R., *MOS Physics and Technology*, John Wiley & Sons, Somerset, New Jersey, 906, 1982.
- [5] Sze, S. M. ve Kwok, K. N., *Physics of Semiconductor Devices*, America, 739–751, 2007.
- [6] Werner, J. H. ve Güttler, H. H., Barrier inhomogeneities at Schottky contacts, *Journal Of Applied Physics*, 69 (3): 1522–1533, 1991.
- [7] Özavci, E., Demirezen, S., Aydemir, U., ve Altındal, Ş., A detailed study on current-voltage characteristics of Au/n-GaAs in wide temperature range, *Sensors And Actuators, A: Physical*, 194: 259–268, 2013.
- [8] Saxena, A. N., Forward current-voltage characteristics of Schottky barriers on n-type silicon, *Surface Science*, 13 (1): 151–171, 1969.
- [9] Zeyrek, S., Altındal, Ş., Yüzer, H., ve Bülbül, M. M., Current transport mechanism in Al/Si₃N₄/p-Si (MIS) Schottky barrier diodes at low temperatures, *Applied Surface Science*, 252 (8): 2999–3010, 2006.
- [10] Yerişkin, S. A., A. Ş., Arayüzey Tabakalı Metal/Yarıiletken (Ms) Yapıların Hazırlanması Ve Elektriksel İle Dielektrik Özelliklerinin Geniş Frekans Ve Voltaj Aralığında İncelenmesi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Ankara, 2017.

- [11] Bhadra, S., Khastgir, D., Singha, N. K., ve Lee, J. H., Progress in preparation, processing and applications of polyaniline, *Progress In Polymer Science* (Oxford), 34 (8): 783–810, 2009.
- [12] Sivakumar, C., Vasudevan, T., ve Gopalan, A., Chemical Oxidative Polymerization and in situ Spectroelectrochemical Studies of a Sulfonated Aniline Derivative by UV - Visible Spectroscopy, 40–51, 2001.
- [13] Pron, A. ve Rannou, P., Processible conjugated polymers: From organic semiconductors to organic metals and superconductors, *Progress In Polymer Science* (Oxford), 27 (1): 135–190, 2002.
- [14] Saçak, M., *Polimer Kimyası*, Gazi Kitabevi, Ankara, 2012.
- [15] Kalia, S., Thakur, K., Celli, A., Kiechel, M. A., ve Schauer, C. L., Surface modification of plant fibers using environment friendly methods for their application in polymer composites, textile industry and antimicrobial activities: A review, *Journal Of Environmental Chemical Engineering*, 1 (3): 97–112, 2013.
- [16] Paul, D. R. ve Robeson, L. M., Polymer nanotechnology: Nanocomposites, *Polymer*, 49 (15): 3187–3204, 2008.
- [17] Senaratne, W., Andruzzi, L., ve Ober, C. K., Self-assembled monolayers and polymer brushes in biotechnology: Current applications and future perspectives, *Biomacromolecules*, 6 (5): 2427–2448, 2005.
- [18] Hao, X., A review on the dielectric materials for high energy-storage application, *Journal Of Advanced Dielectrics*, 03 (01): 1330001, 2013.
- [19] Wang, H., Xie, G., Fang, M., Ying, Z., Tong, Y., ve Zeng, Y., Electrical and mechanical properties of antistatic PVC fi lms containing multi-layer graphene, *Composites Part B*, 79: 444–450, 2015.
- [20] Duchet, J., Legras, R., ve Demoustier-Champagne, S., Chemical synthesis of polypyrrole: Structure-properties relationship, *Synthetic Metals*, 98 (2): 113–122, 1998.
- [21] Martins Dos Santos, L. M., Lacroix, J. C., Chane-Ching, K. I., Adenier, A., Abrantes, L. M., ve Lacaze, P. C., Electrochemical synthesis of polypyrrole films on copper electrodes in acidic and neutral aqueous media, *Journal Of Electroanalytical Chemistry*, 587 (1): 67–78, 2006.

- [22] Ito, T., Shirakawa, H., ve Ikeda, S., Simultaneous polymerization and formation of polyacetylene film on the surface of concentrated soluble Ziegler-type catalyst solution, *Journal Of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 34 (13): 2533–2542, 1996.
- [23] Heeger, A. J., Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials, *Current Applied Physics*, 1 (4–5): 247–267, 2001.
- [24] Guimard, N. K., Gomez, N., ve Schmidt, C. E., Conducting polymers in biomedical engineering, *Progress In Polymer Science (Oxford)*, 32 (8–9): 876–921, 2007.
- [25] Park, D.-S., Shim, Y.-B., Rahman, M. A., ve Kumar, P., Electrochemical Sensors Based on Organic Conjugated Polymers, *Sensors*, 8 (1): 118–141, 2008.
- [26] Kumar, D. ve Sharma, R. C., Advances in conductive polymers, *European Polymer Journal*, 34 (8): 1053–1060, 1998.
- [27] Sangawar, V. S., Chikhalikar, P. S., Dhokne, R. J., Ubale, A. U., ve Meshram, S. D., Thermally stimulated discharge conductivity in polymer composite thin films, *Bulletin Of Materials Science*, 29 (4): 413–416, 2006.
- [28] Le, T. H., Kim, Y., ve Yoon, H., Electrical and electrochemical properties of conducting polymers, *Polymers*, 9 (4):, 2017.
- [29] Wan, M., Conducting polymers with micro or nanometer structure, *Conducting Polymers with Micro or Nanometer Structure*, 1–292, 2008.
- [30] Heeger, A. J., Charge storage in conducting polymers: solitons, polarons, and bipolarons, *Polymer Journal*, 17 (1): 201–208, 1985.
- [31] Bredas, J. L. ve Street, G. B., Polarons, Bipolarons, and Solitons in Conducting Polymers, *Accounts Of Chemical Research*, 18 (10): 309–315, 1985.
- [32] House, J. E., Chapter 8 - Bonding and Properties of Diatomic Molecules, *Academic Press*, 159–194, 2018.
- [33] Gueye, M. N., Carella, A., Faure-Vincent, J., Demadrille, R., ve Simonato, J.-P., Progress in understanding structure and transport properties of PEDOT-based materials: A critical review, *Progress In Materials Science*, 108 (September 2019): 100616, 2019.

- [34] Stafström, S. ve Chao, K. A., Polaron-bipolaron soliton doping in polyacetylene, *Physical Review B*, 30 (4): 2098–2103, 1984.
- [35] Feng, J., Poly-anilines: synthesis, characterization and applications, University of Pennsylvania, Chemistry, Doctoral Thesis, 1999.
- [36] Furukawa, Y., Electronic absorption and vibrational spectroscopies of conjugated conducting polymers, *Journal Of Physical Chemistry*, 100 (39): 15644–15653, 1996.
- [37] Brazovskii, S. ve Kirova, N., Physical theory of excitons in conducting polymers, *Chemical Society Reviews*, 39 (7): 2453–2465, 2010.
- [38] Albert, J. P. ve Jouanin, C., Soliton excitations and polarons in polyacetylene, *Physical Review B*, 26 (2): 955–959, 1982.
- [39] Kaufman, J. H., Colaneri, N., Scott, J. C., ve Street, G. B., Evolution of polaron states into bipolarons in polypyrrole, *Physical Review Letters*, 53 (10): 1005–1008, 1984.
- [40] Runge, F. F., Ueber einige Produkte der Steinkohlendestillation, *Annalen Der Physik*, 107 (5): 65–78, 1834.
- [41] Stejskal, J., Trchová, M., Bober, P., Humpolc, P., Kašpárková, V., Sapurina, I., Shishov, M. A., ve Varga, M., Conducting polymers: polyaniline, *Encyclopedia Of Polymer Science And Technology*, 1–44, 2002.
- [42] Ciri, G., Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms , structural aspects , properties and applications, 177 (3): 1–47, 2013.
- [43] Zhang, L., Peng, H., Sui, J., Kilmartin, P. A., ve Travas-Sejdic, J., Polyaniline nanotubes doped with polymeric acids, *Current Applied Physics*, 8 (3–4): 312–315, 2008.
- [44] Pouget, J. P., Jozefowicz, M. E., Epstein, A. J. e al, Tang, X., MacDiarmid, A. G., ve Epstein, J., X-ray structure of polyaniline, *Macromolecules*, 24 (3): 779–789, 1991.
- [45] Abdiryim, T., Xiao-Gang, Z., ve Jamal, R., Comparative studies of solid-state synthesized polyaniline doped with inorganic acids, *Materials Chemistry And Physics*, 90 (2–3): 367–372, 2005.
- [46] Chani, M. T. S., Karimov, K. S., Khalid, F. A., ve Moiz, S. A., Polyaniline based impedance humidity sensors, *Solid State Sciences*, 18: 78–82, 2013.

- [47] Stejskal, J., Sapurina, I., Trchová, M., ve Konyushenko, E. N., Oxidation of aniline: Polyaniline granules, nanotubes, and oligoaniline microspheres, *Macromolecules*, 41 (10): 3530–3536, 2008.
- [48] Chiang, J. C. ve MacDiarmid, A. G., “Polyaniline”: Protonic acid doping of the emeraldine form to the metallic regime, *Synthetic Metals*, 13 (1–3): 193–205, 1986.
- [49] Batich, C. D., Chromatic Changes in Polyaniline Films, *Journal Of The Electrochemical Society*, 137 (3): 883, 1990.
- [50] MacDiarmid, A. G., “Synthetic metals”: a novel role for organic polymers (Nobel lecture), *Angewandte Chemie International Edition*, 40 (14): 2581–2590, 2001.
- [51] Sapurina, I., Mokeev, M., Lavrentev, V., Zgonnik, V., Trchová, M., Hlavatá, D., ve Stejskal, J., Polyaniline complex with fullerene C₆₀, *European Polymer Journal*, 36 (11): 2321–2326, 2000.
- [52] Blinova, N. V., Stejskal, J., Trchová, M., ve Prokeš, J., Polyaniline prepared in solutions of phosphoric acid: Powders, thin films, and colloidal dispersions, *Polymer*, 47 (1): 42–48, 2006.
- [53] Syed, A. A. ve Dinesan, M. K., Polyaniline—A novel polymeric material, *Talanta*, 38 (8): 815–837, 1991.
- [54] Nguyen, D. N. ve Yoon, H., Recent advances in nanostructured conducting polymers: From synthesis to practical applications, *Polymers*, 8 (4):, 2016.
- [55] Stejskal, J., Sapurina, I., Prokeš, J., ve Zemek, J., In-situ polymerized polyaniline films, *Synthetic Metals*, 105 (3): 195–202, 1999.
- [56] Pron, A., Genoud, F., Menardo, C., ve Nechtschein, M., The effect of the oxidation conditions on the chemical polymerization of polyaniline, *Synthetic Metals*, 24 (3): 193–201, 1988.
- [57] Kuramoto, N. ve Tomita, A., Aqueous polyaniline suspensions: Chemical oxidative polymerization of dodecylbenzene-sulfonic acid aniline salt, *Polymer*, 38 (12): 3055–3058, 1997.
- [58] Stejskal, J. ve Gilbert, R. G., Polyaniline. Preparation of a conducting polymer (IUPAC technical report), *Pure And Applied Chemistry*, 74 (5): 857–867, 2002.

- [59] Jaymand, M., Recent progress in chemical modification of polyaniline Dedicated to Professor Dr. Ali Akbar Entezami., *Progress In Polymer Science*, 38 (9): 1287–1306, 2013.
- [60] Han, M. G. ve Im, S. S., Processable conductive blends of polyaniline/polyimide, *Journal Of Applied Polymer Science*, 67 (11): 1863–1870, 1998.
- [61] Cao, Y., Smith, P., ve Heeger, A. J., Counter-ion induced processibility of conducting polyaniline and of conducting polyblends of polyaniline in bulk polymers, *Synthetic Metals*, 48 (1): 91–97, 1992.
- [62] Poussin, D., Morgan, H., ve Foot, P. J. S., Thermal doping of polyaniline by sulfonic acids, *Polymer International*, 52 (3): 433–438, 2003.
- [63] Sapurina, I. Y. ve Shishov, M. A., The mechanism of the oxidative polymerization of aniline and the formation of supramolecular polyaniline structures, *New Polymers for Special Applications*, 1295–1325, 2012.
- [64] Mr.Ravindrakumar G. Bavane, SOPS, NMU, J., Chapter 3 Synthesis of Polyaniline (PANI), *Synthesis And Characterization Of Thin Films Of Conducting Polymers For Gas Sensing Applications Chapter*, 2014): 1–22, 2014.
- [65] Gospodinova, N. ve Terlemezyan, L., Conducting polymers prepared by oxidative polymerization: Polyaniline, *Progress In Polymer Science (Oxford)*, 23 (8): 1443–1484, 1998.
- [66] Stejskal, J., Kratochvil, P., ve Špírková, M., Accelerating effect of some cation radicals on the polymerization of aniline, *Polymer*, 36 (21): 4135–4140, 1995.
- [67] Matveeva, E. S., Residual water as a factor influencing the electrical properties of polyaniline. The role of hydrogen bonding of the polymer with solvent molecules in the formation of a conductive polymeric network, *Synthetic Metals*, 79 (2): 127–139, 1996.
- [68] Ayad, M. M. ve Zaki, E. A., Doping of polyaniline films with organic sulfonic acids in aqueous media and the effect of water on these doped films, *European Polymer Journal*, 44 (11): 3741–3747, 2008.
- [69] Kulkarni, M. V., Viswanath, A. K., ve Khanna, P. K., Synthesis and characterization of poly (N-methyl aniline) doped with sulphonic acids: Their application as humidity sensors, *Journal Of Applied Polymer Science*, 99 (3): 812–820, 2006.

- [70] Karaoğlu, N. ve Bindal, C., Synthesis and optical characterization of benzene sulfonic acid doped polyaniline, *Engineering Science And Technology, An International Journal*, 21 (6): 1152–1158, 2018.
- [71] Wu, R. H., Tsai, M. J., Ho, K. S., Wei, T. E., Hsieh, T. H., Han, Y. K., Kuo, C. W., Tseng, P. H., ve Wang, Y. Z., Sulfonated polyaniline nanofiber as Pt-catalyst conducting support for proton exchange membrane fuel cell, *Polymer*, 55 (8): 2035–2043, 2014.
- [72] Malinauskas, A., Self-doped polyanilines, *Journal Of Power Sources*, 126 (1–2): 214–220, 2004.
- [73] Gan, L. M., Zhang, L. H., Chan, H. S. O., Chew, C. H., ve Loo, B. H., A novel method for the synthesis of perovskite-type mixed metal oxides by the inverse microemulsion technique, *Journal Of Materials Science*, 31 (4): 1071–1079, 1996.
- [74] Hatchett, D. W. ve Josowicz, M., Composites of intrinsically conducting polymers as sensing nanomaterials, *Chemical Reviews*, 108 (2): 746–769, 2008.
- [75] MacDiarmid, A. G., “Synthetic Metals”: A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture) Copyright((c)) The Nobel Foundation 2001. We thank the Nobel Foundation, Stockholm, for permission to print this lecture., *Angewandte Chemie (International Ed. In English)*, 40 (14): 2581–2590, 2001.
- [76] Snook, G. A., Kao, P., ve Best, A. S., Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes, *Journal Of Power Sources*, 196 (1): 1–12, 2011.
- [77] Chartarrayawadee, W., Novel graphene composite materials, 2011.
- [78] Marchioni, F., Yang, J., Walker, W., ve Wudl, F., A low band gap conjugated polymer for supercapacitor devices, *Journal Of Physical Chemistry B*, 110 (44): 22202–22206, 2006.
- [79] Potje-Kamloth, K., Conducting Polymer-Based Schottky Barrier and Heterojunction Diodes and Their Sensor Application, *Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials*, Elsevier, 445–494, 2001.
- [80] Tyagi, M. S., Physics of Schottky Barrier Junctions, *Metal-Semiconductor Schottky Barrier Junctions And Their Applications*, 1–60, 1984.
- [81] Fiat, S., Materials Science in Semiconductor Processing Evaluation of the hydrostatic pressure effect on Mn / p-Si Schottky barrier diode electrical parameters and interface states, 15: 461–466, 2012.

- [82] Braun, F., Lieber die Stoinleitung durch Scliwefel-metulle, *Annalen Der Physik Und Chemie*, 229 (12): 556–563, 1874.
- [83] Pickard, S. M. ve Derby, B., The deformation of particle reinforced metal matrix composites during temperature cycling, *Acta Metallurgica Et Materialia*, 38 (12): 2537–2552, 1990.
- [84] Pierce, G. W., Crystal rectifiers for electric currents and electric oscillations. Part II. Carborundum, molybdenite, anatase, brookite, *Physical Review (Series I)*, 28 (3): 153–187, 1909.
- [85] Schottky, W. Strömer, R. Waibel, F., On the rectifying action of cuprous oxide in contant with other metals, *Hochfrequenztechnik*, 37: 762–165, 1931.
- [86] Schottky, W., *Anm. beg der Korrektur.*, 26 (8): 938, 1938.
- [87] Mott, N. F., Note on the contact between a metal and an insulator or semiconductor, *Mathematical Proceedings Of The Cambridge Philosophical Society*, 34 (4): 568–572, 1938.
- [88] Tecimer, H., Uslu, H., Alahmed, Z. A., Yakuphanoglu, F., ve Altindal, Ş., On the frequency and voltage dependence of admittance characteristics of Al/PTCDA/P-Si (MPS) type Schottky barrier diodes (SBDs), *Composites Part B: Engineering*, 57: 25–30, 2014.
- [89] Rajesh, K. R. ve Menon, C. S., Study on the device characteristics of FePc and FePcCl organic thin film Schottky diodes: Influence of oxygen and post deposition annealing, *Journal Of Non-Crystalline Solids*, 353 (4): 398–404, 2007.
- [90] Plonus, M., *Electronics and communications for scientists and engineers [Book Reviews]*, *IEEE Circuits and Devices Magazine*, Butterworth-Heinemann, 37–38, 2008.
- [91] Jiang, C., Moniz, S. J. A., Wang, A., Zhang, T., ve Tang, J., Photoelectrochemical devices for solar water splitting--materials and challenges, *Chemical Society Reviews*, 46 (15): 4645–4660, 2017.
- [92] Kuech, T. F., III-V compound semiconductors: Growth and structures, *Progress In Crystal Growth And Characterization Of Materials*, 62 (2): 352–370, 2016.
- [93] Bliss, D. F. ve Fornari, R., *Indium phosphide, Single Crystals of Electronic Materials*, Elsevier, 241–272, 2019.

- [94] Bariş, B., Frequency dependent dielectric properties in Schottky diodes based on rubrene organic semiconductor, *Physica E: Low-Dimensional Systems And Nanostructures*, 54: 171–176, 2013.
- [95] Zhirnov, V. V. ve Cavin, R. K., *Microsystems for Bioelectronics: Scaling and Performance Limits: Second Edition*, *Microsystems for Bioelectronics: Scaling and Performance Limits: Second Edition*, William Andrew, 1–285, 2015.
- [96] Saxena, A. K., *Metal Semiconductor Contacts : Ohmic and Rectifying Metal Semiconductor Contacts : Ohmic and Rectifying*, 7338 (January):, 1985.
- [97] Scott, J. C., Metal – organic interface and charge injection in organic electronic devices Metal – organic interface and charge injection in organic electronic, 521, 2003):, 2003.
- [98] Pepper, M., Metal-semiconductor contacts, *Physics In Technology*, 5 (4): 223, 1974.
- [99] Kanbur, H., Yalıtkan Tabakalı Al/p-Si Schottky Diyotlarda Elektriksel Karakteristiklerin Sıcaklığa Bağlı İncelenmesi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 2008.
- [100] Henisch, H. K., Metal-semiconductor Schottky barrier junctions and their applications, *Proceedings of the IEEE*, 894–894, 2008.
- [101] Radamson, H., Chapter 1 Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistors, 1–61, 2015.
- [102] Alptekin, S., Tataroğlu, A., ve Altındal, Dielectric, modulus and conductivity studies of Au/PVP/n-Si (MPS) structure in the wide range of frequency and voltage at room temperature, *Journal Of Materials Science: Materials In Electronics*, 30 (7): 6853–6859, 2019.
- [103] Altındal, Ş., Tataroğlu, A., Dökme, İ., Density of interface states , excess capacitance and series resistance in the metal – insulator – semiconductor (MIS) solar cells, 85: 345–358, 2005.
- [104] Levine, J. D., Schottky-barrier anomalies and interface states, *Journal Of Applied Physics*, 42 (10): 3991–3999, 1971.

- [105] Zhang, S., Wang, H., Wang, G., ve Jiang, Z., Material with high dielectric constant, low dielectric loss, and good mechanical and thermal properties produced using multi-wall carbon nanotubes wrapped with poly(ether sulphone) in a poly(ether ether ketone) matrix, *Applied Physics Letters*, 101 (1):, 2012.
- [106] Barber, P., Balasubramanian, S., Anguchamy, Y., Gong, S., Wibowo, A., Gao, H., Ploehn, H. J., ve Loye, H. C. Zur, Polymer composite and nanocomposite dielectric materials for pulse power energy storage, *Materials*, 1697–1733, 2009.
- [107] Zahn, M. ve Field, K. E., *Optical, Electrical and Electromechanical Measurement Methodologies*, 5 (5):, 1998.
- [108] Shukla, A. K., Banerjee, A., Ravikumar, M. K., ve Jalajakshi, A., Electrochemical capacitors: Technical challenges and prognosis for future markets, *Electrochimica Acta*, 84: 165–173, 2012.
- [109] Cogalmis, F. T., *Preperation and Investigation of Electrical Properties of Poly (2-Aminophenol) and It's Composites*, Istanbul Technical University, 2017.
- [110] Nasreen, S., Treich, G. M., Baczowski, M. L., Mannodi-Kanakkithodi, A. K., Cao, Y., Ramprasad, R., ve Sotzing, G., *Polymer Dielectrics for Capacitor Application*, Kirk-Othmer Encyclopedia Of Chemical Technology, 1–29, 2017.
- [111] Poplavko, Y. M., Chapter 7 - Dielectrics, *Electronic Materials*, Elsevier, 287–408, 2019.
- [112] Karteri, I., İndirgenmiş Grafen Oksit Arayüzey Tabakalı Metal Oksit Yarıiletken Kapasitörün Dielektrik Özelliklerinin Belirlenmesi, *Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 6 (2): 387–393, 2017.
- [113] Tunç, T., Uslu, I., Dökme, I., Altındal, Ş., ve Uslu, H., Frequency and temperature dependence of dielectric properties of au/polyvinyl alcohol (Co, Ni-Doped)/n-Si schottky diodes, *International Journal Of Polymeric Materials And Polymeric Biomaterials*, 59 (10): 739–756, 2010.
- [114] Philip, A., Thomas, S., Nisha, R., ve Kumar, K. R., Effect of frequency and bias voltage on the electrical and dielectric properties of atomic layer deposited Al/Al₂O₃/ p-Si MOS structure at room temperature, *Indian Journal Of Pure And Applied Physics*, 53 (7): 464–469, 2015.

- [115] Dang, T. T., Pham, V. H., ve Chung, J. S., Preparation of poly(vinyl chloride)-solvothermally reduced graphene composite by latex technology, 2010 International Forum On Strategic Technology, IFOST 2010, 385–386, 2010.
- [116] Xia, W. ve Zhang, Z., PVDF-based dielectric polymers and their applications in electronic materials, *IET Nanodielectrics*, 1 (1): 17–31, 2018.
- [117] Liu, J., Liao, J., Liao, Y., ve Zhang, Z., High field antiferroelectric-like dielectric of poly(vinylidene fluoride-: Co -trifluoroethylene- co -chlorotrifluoroethylene)- graft -poly(styrene-methyl methacrylate) for high pulse capacitors with high energy density and low loss, *Polymer Chemistry*, 10 (25): 3547–3555, 2019.
- [118] Yan, J., Wei, T., Fan, Z., Qian, W., Zhang, M., Shen, X., ve Wei, F., Preparation of graphene nanosheet/carbon nanotube/polyaniline composite as electrode material for supercapacitors, *Journal Of Power Sources*, 195 (9): 3041–3045, 2010.
- [119] Psarras, G. C., Manolakaki, E., ve Tsangaris, G. M., Dielectric dispersion and ac conductivity in - Iron particles loaded: Polymer composites, *Composites Part A: Applied Science And Manufacturing*, 34 (12): 1187–1198, 2003.
- [120] Maheshwari, R., Dhathathreyan, A., ve Miller, R., Influence of dielectric relaxation times of fluid mixtures on solid/liquid interfacial tension, *Colloids And Surfaces A: Physicochemical And Engineering Aspects*, 302 (1–3): 616–622, 2007.
- [121] Zhang, Z., Litt, M. H., ve Zhu, L., Unified Understanding of Ferroelectricity in n-Nylons: Is the Polar Crystalline Structure a Prerequisite?, *Macromolecules*, 49 (8): 3070–3082, 2016.
- [122] Edelman, D. C., Branding in the Digital Age : You ’ re Spending Your Money in All the Wrong Places Block That Metaphor Branding in the Digital Age : You ’ re Spending Your Money in Al ... The Journey in Practice Launching a Pilot, *Harvard Business Review*, (December): 1–6, 2010.
- [123] Pirzada, B. M. ve Sabir, S., Polymer-based nanocomposites for significantly enhanced dielectric properties and energy storage capability, *Polymer-based Nanocomposites for Energy and Environmental Applications: A volume in Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering*, Elsevier Ltd., 132–183, 2018.

- [124] Prateek, Thakur, V. K., ve Gupta, R. K., Recent Progress on Ferroelectric Polymer-Based Nanocomposites for High Energy Density Capacitors: Synthesis, Dielectric Properties, and Future Aspects, *Chemical Reviews*, 116 (7): 4260–4317, 2016.
- [125] Wei, J. ve Zhu, L., *Dielectrics*, Progress In Polymer Science, 101254, 2020.
- [126] Klemptner, D. ve Karasz, F. E., *Electrical Properties of Polymers*, Journal of Elastomers and Plastics, Cambridge University Press, 180–210, 1972.
- [127] Patri, S. K., *Dielectric Materials: Introduction, Research and Applications*, (August):, 2016.
- [128] O’Konski, C. T., Electric properties of macromolecules. V. Theory of ionic polarization in polyelectrolytes, *Journal Of Physical Chemistry*, 64 (5): 605–619, 1960.
- [129] Wagner, K. W., Erklärung der dielektrischen Nachwirkungsvorgänge auf Grund Maxwellscher Vorstellungen, *Archiv Für Elektrotechnik*, 2 (9): 371–387, 1914.
- [130] Guthrie, A. J., Narayanaswamy, R., ve Russell, D. A., Application of Kubelka Munk Diffuse Reflectance Theory to Optical Fibre Sensors, 113 (March): 457–461, 1988.
- [131] Wolff, L. B., Diffuse-reflectance model for smooth dielectric surfaces, *Journal Of The Optical Society Of America A*, 11 (11): 2956, 1994.
- [132] Das Neves, S., Da Fonseca, C. N. P., ve De Paoli, M. A., Photoelectrochemical characterization of electrodeposited polyaniline, *Synthetic Metals*, 89 (3): 167–169, 1997.
- [133] Strawbridge, I. ve James, P. F., The factors affecting the thickness of sol-gel derived silica coatings prepared by dipping, *Journal Of Non-Crystalline Solids*, 86 (3): 381–393, 1986.
- [134] Bornside, D. E., Macosko, C. W., ve Scriven, L. E., Spin coating: One-dimensional model, *Journal Of Applied Physics*, 66 (11): 5185–5193, 1989.
- [135] Sahu, N., Parija, B., ve Panigrahi, S., Fundamental understanding and modeling of spin coating process: A review, *Indian Journal Of Physics*, 83 (4): 493–502, 2009.
- [136] Yilbas, B. S., Al-Sharafi, A., ve Ali, H., *Surfaces for Self-Cleaning, Self-Cleaning of Surfaces and Water Droplet Mobility*, 45–98, 2019.

- [137] Wang, H., Lin, J., ve Xiang, Z., Journal of Science : Advanced Materials and Devices Polyaniline (PANi) based electrode materials for energy storage and conversion, Journal Of Science: Advanced Materials And Devices, 1 (3): 225–255, 2016.
- [138] Chauhan, N. P. S., Milan, P. B., Kargozar, S., ve Mozafari, M., Synthetic route of PANI (III): Ultrasound-assisted polymerization, Fundamentals and Emerging Applications of Polyaniline, Elsevier Inc., 67–89, 2019.
- [139] Ćirić-Marjanović, G., Konyushenko, E. N., Trchová, M., ve Stejskal, J., Chemical oxidative polymerization of anilinium sulfate versus aniline: Theory and experiment, Synthetic Metals, 158 (5): 200–211, 2008.
- [140] Trivedi, D. C., Influence of the anion on polyaniline, Journal Of Solid State Electrochemistry, 2 (2): 85–87, 1998.
- [141] Mermilliod, N., Tanguy, J., Hoclet, M., ve Syed, A. A., Electrochemical characterization of chemically synthesized polyanilines, Synthetic Metals, 18 (1–3): 359–364, 1987.
- [142] Armes, S. P. ve Miller, J. F., Optimum reaction conditions for the polymerization of aniline in aqueous solution by ammonium persulphate, Synthetic Metals, 22 (4): 385–393, 1988.
- [143] Xu, J. M., Chan, H. S. O., Ng, S. C., ve Chung, T. S., Polymers synthesized from (3-alkylthio) thiophenes by the FeCl₃ oxidation method, 132: 63–69, 2002.
- [144] Neoh, K. G., Kang, E. T., ve Tan, K. L., Evolution of polyaniline structure during synthesis, Polymer, 34 (18): 3921–3928, 1993.
- [145] Trchová, M. ve Stejskal, J., Polyaniline: The infrared spectroscopy of conducting polymer nanotubes (IUPAC Technical report), Pure And Applied Chemistry, 83 (10): 1803–1817, 2011.
- [146] Wang, P., Tan, K. L., Zhang, F., Kang, E. T., ve Neoh, K. G., Synthesis and Characterization of Poly (ethylene glycol) -Grafted Polyaniline, Chemistry Of Materials, 13 (2): 581–587, 2001.
- [147] Boyer, M. I., Quillard, S., Rebourt, E., Louarn, G., Buisson, J. P., Monkman, A., ve Lefrant, S., Vibrational analysis of polyaniline: A model compound approach, Journal Of Physical Chemistry B, 102 (38): 7382–7392, 1998.

- [148] Kim, B. J., Oh, S. G., Han, M. G., ve Im, S. S., Synthesis and characterization of polyaniline nanoparticles in SDS micellar solutions, *Synthetic Metals*, 122 (2): 297–304, 2001.
- [149] Yan, F. ve Xue, G., Synthesis and characterization of electrically conducting polyaniline in water-oil microemulsion, *Journal Of Materials Chemistry*, 9 (12): 3036–3039, 1999.
- [150] Santos, J. R., Malmonge, J. A., Conceição Silva, A. J. G., Motheo, A. J., Mascarenhas, Y. P., ve Mattoso, L. H. C., Characteristics of polyaniline electropolymerized in camphor sulfonic acid, *Synthetic Metals*, 69 (1–3): 141–142, 1995.
- [151] Flores-Loyola, E., Cruz-Silva, R., Romero-García, J., Angulo-Sánchez, J. L., Castillon, F. F., ve Farias, M. H., Enzymatic polymerization of aniline in the presence of different inorganic substrates, *Materials Chemistry And Physics*, 105 (1): 136–141, 2007.
- [152] Hall, D. B., Underhill, P., ve Torkelson, J. M., Spin coating of thin and ultrathin polymer films, *Polymer Engineering And Science*, 38 (12): 2039–2045, 1998.
- [153] Afandiyeva, I. M., Bülbül, M. M., Altındal, Ş., ve Bengi, S., Frequency dependent dielectric properties and electrical conductivity of platinum silicide/Si contact structures with diffusion barrier, *Microelectronic Engineering*, 93: 50–55, 2012.
- [154] Lopatin, V. V. ve Martemyanov, S. M., Investigation of the dielectric properties of oil shale, *Russian Physics Journal*, 55 (5): 511–515, 2012.
- [155] Kaya, A., Alialy, S., Demirezen, S., Balbaşı, M., Yerişkin, S. A., ve Aytimur, A., The investigation of dielectric properties and ac conductivity of Au/GO-doped PrBaCoO nanoceramic/n-Si capacitors using impedance spectroscopy method, *Ceramics International*, 42 (2): 3322–3329, 2016.
- [156] Schulz, M. ve Klausmann, E., Transient capacitance measurements of interface states on the intentionally contaminated Si-SiO₂ interface, *Applied Physics*, 18 (2): 169–175, 1979.
- [157] Tripathi, S. K. ve Sharma, M., Analysis of the forward and reverse bias I-V and C-V characteristics on Al/PVA:n-PbSe polymer nanocomposites Schottky diode, *Journal Of Applied Physics*, 111 (7):, 2012.
- [158] Ho, J., Jow, T. R., ve Boggs, S., Historical introduction to capacitor technology, *IEEE Electrical Insulation Magazine*, 26 (1): 20–25, 2010.

- [159] Szu, S. P. ve Lin, C. Y., AC impedance studies of copper doped silica glass, *Materials Chemistry And Physics*, 82 (2): 295–300, 2003.
- [160] Bülbül, M. M., Frequency and temperature dependent dielectric properties of Al/Si₃N₄/p-Si(1 0 0) MIS structure, *Microelectronic Engineering*, 84 (1): 124–128, 2007.
- [161] Dökme, I., The effect of series resistance and oxide layer formed by thermal oxidation on some electrical parameters of Al/SiO₂/p-Si Schottky diodes, *Physica B: Condensed Matter*, 388 (1–2): 10–15, 2007.
- [162] Lin, J. H., Zeng, J. J., ve Lin, Y. J., Electronic transport for graphene/n-type Si Schottky diodes with and without H₂O₂ treatment, *Thin Solid Films*, 550: 582–586, 2014.
- [163] Rzoska, S. J., Drozd-Rzoska, A., Zioło, J., Habdas, P., ve Jadżyn, J., Critical anomaly of dielectric permittivity for the temperature and pressure paths on approaching the critical consolute point, *Physical Review E - Statistical Physics, Plasmas, Fluids, And Related Interdisciplinary Topics*, 64 (6): 5, 2001.
- [164] Dutta, A., Bharti, C., ve Sinha, T. P., AC conductivity and dielectric relaxation in CaMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃, *Materials Research Bulletin*, 43 (5): 1246–1254, 2008.
- [165] Hoque, M. M., Dutta, A., Kumar, S., ve Sinha, T. P., Dielectric relaxation and conductivity of Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ and Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O₃, *Journal Of Materials Science And Technology*, 30 (4): 311–320, 2014.
- [166] Kannan, C. V., Ganesamoorthy, S., Subramanian, C., ve Ramasamy, P., Dielectric properties of self-flux-grown RbTiOPO₄ single crystals, *Physica Status Solidi (A) Applied Research*, 196 (2): 465–470, 2003.
- [167] Maurya, D., Kumar, J., ve Shripal, Dielectric-spectroscopic and a.c. conductivity studies on layered Na₂-XKXTi₃O₇ (X=0.2, 0.3, 0.4) ceramics, *Journal Of Physics And Chemistry Of Solids*, 66 (10): 1614–1620, 2005.
- [168] Prabakar, K., Narayandass, S. K., ve Mangalaraj, D., Dielectric properties of Cd_{0.6}Zn_{0.4}Te thin films, *514 (3): 507–514*, 2003.
- [169] Dökme, İ., Altındal, Ş., Tunç, T., ve Uslu, İ., Microelectronics Reliability Temperature dependent electrical and dielectric properties of Au / polyvinyl alcohol (Ni , Zn-doped)/ n-Si Schottky diodes, *Microelectronics Reliability*, 50 (1): 39–44, 2010.

ÖZGEÇMİŞ

Nursel KARAOĞLAN, 31.08.1982’de Sivas’ta doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Sivas’ta tamamladı. 1998 yılında Sivas Gazi Çok Programlı Lisesi’nden mezun oldu. 1998 yılında başladığı Marmara Üniversitesi Kimya Öğretmenliği Bölümü’nü 2003 yılında bitirdi. 2007 yılında başladığı Gaziosmanpaşa Üniversitesi Kimya bölümünde yüksek lisans eğitimini 2009 yılında tamamladı. 2009 yılında Karabük Üniversitesi’nde Öğretim Görevlisi olarak çalışmaya başladı. 2012 yılında Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü’nde doktora eğitimine başladı. Halen Karabük Ünivesitesi TOBB Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu’nda Öğretim Görevlisi olarak görev yapmaktadır. Evli ve iki çocuk annesidir.