

**T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SOL-GEL YÖNTEMİYLE KAPLANAN
BİSPHENOL A CARBONATE'İN YAPISAL VE
OPTİK KARAKTERİZASYONU**

**Aliye İNTEPE
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI**

**GEBZE
2004**

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SOL-GEL YÖNTEMİYLE KAPLANAN
BİSPHENOL A CARBONATE'İN YAPISAL VE
OPTİK KARAKTERİZASYONU

Aliye İNTEPE
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Yrd. Doç. Dr. M. Hasan ASLAN

GEBZE
2004

ÖZET

Günümüzde çok geniş kullanım alanına sahip olan polimerler, endüstride ve bilimde dikkatleri üzerine toplamıştır. Tez çalışmasında kullanılan Bisphenol A Carbonate (PC), ev eşyaları, tüketim maddeleri, spor eşyaları, fotoğraf ve optik cihazlar, lazer optik bilgi saklama sistemleri, lambalar, sinyal ışıkları, optik lensler, koruyucu kartlar, sayaçlar, steril malzemeler gibi alanlarda çok çeşitli uygulamalara sahiptir. Ve endüstride en çok tercih edilen polimerlerden biridir.

Tez çalışmasının amacı, PC malzeme kullanarak sol-gel yöntemiyle bir ince film elde etmek ve bu üretilmiş filmlerin optik ve yapısal özelliklerini açıklamaktır. PC ince filmleri, cam üzerine döndürme yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. PC çözeltisi, çinko, mangan, bakır maddeleri ile ayrı ayrı katkılılandırıldı. Hazırlanan çözeltilerden ince filmler elde edildi. İnce filmlerin özellikleri, katkı maddesine ve katman sayısına göre karşılaştırılmıştır. Filmlerin mikro yapıları AFM ve SEM ile, optik özellikleri UV ile, termal analizleri ise DSC yöntemi ile incelendi.

SUMMARY

Polymers, which are widely used in daily life, have been in the centre of attention in industry and science. Bisphenol A Carbonate (PC) that is used in this thesis has various kinds of applications such that household, consumer article, sporting goods, photograph and optical equipment, and laser-optical data- storage systems, lamps, traffic lamps, optical lenses, protective cards, counters, sterile materials. And it is one of the most preferred polymer in industry.

The purposes of this thesis are to produce a thin film using PC material by sol-gel technique and explaining the optical and structural properties of these films. PC thin films are obtained by using spin coating technique. PC solution is doped one by one with zinc, manganese, copper. The thin films are obtained from the prepared solutions. Properties of thin films are compared to their number of coatings and doping materials. Microstructures of the films are examined by AFM and SEM, optical properties are examined by UV, and thermal analyses are examined by DSC method.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım sırasında bilgi ve tecrübeleriyle bana yardımcı olan tez danışmanım sayın hocam Yrd. Doç. Dr. M. Hasan ASLAN'a teşekkür ederim. Ayrıca çalışmalarım süresince yardımlarını ve bilgi birikimlerini benden esirgemeyen tüm hocalarıma, deneysel çalışmalarım ve ölçüm sonuçlarının alınmasında yaptıkları yardımlarından dolayı tüm araştırma görevlisi arkadaşlarıma ve son olarak maddi ve manevi her zaman beni destekleyen ve yanımda olan aileme teşekkürü bir borç bilirim.

Aliye İNTEPE

Eylül 2004

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KSALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
TABLolar DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
2. POLİMERLER	2
2.1. Polimer Bilimi ve Polimer Endüstrisinin Tarihçesi	2
2.2. Temel Tanımlar ve Bilimsel Adlandırma	2
2.2.1. İskelet Yapı	3
2.2.2. Homopolimerler	4
2.2.3. Kopolimerler	4
2.2.4. Polimerlerin Sınıflandırılması	6
2.3. Molar Kütle ve Polimerizasyon Derecesi	7
2.3.1. Molar Kütle Dağılımı	7
2.3.2. Molar Kütle Ortalamaları	8
2.4. Polimerizasyon Tepkimelerinin Sınıflandırılması	10
2.5. Bisphenol A Carbonate(PC)'ın Genel Özellikleri	12
2.6. Polietilen Glikol(PEG)'un Genel Özellikleri	13
3. İNCE FİLMLER ve SOL-GEL TEKNİĞİ	15
3.1. Sol-Gel Yöntemi	15
3.2. Sol-Gel yönteminin Tarihçesi	21
3.3. Film Oluşumu, İnce Film ve Kaplamalar	21
3.3.1. Döndürme (Spin Coating) ile Kaplama	23
3.4. Uygulamalar	25
4. OPTİK ÖZELLİKLER	26
4.1. Işığın kırılması	26
4.2. Işığın Soğurulması, Geçiş ve Yansıması	27
5. PC İNCE FİMLERİNİN ELDE EDİLMESİ	31

5.1. Altlıkların Hazırlanması ve Temizlenmesi	31
5.2. PC Çözeltisinin Hazırlanması	32
5.3. Zn Çözeltisinin Hazırlanması	33
5.4. Mn Çözeltisinin Hazırlanması	34
5.5. Cu Çözeltisinin Hazırlanması	34
5.6. PC İnce Filmlerinin Kaplanması	35
5.7. Zn Katkılı PC İnce Filmlerin Hazırlanması	36
5.8. Cu Katkılı PC İnce Filmlerin Hazırlanması	37
5.9. Mn Katkılı PC İnce Filmlerin Hazırlanması	38
6. DENEYSEL SONUÇLAR	39
6.1 Spektroskopik Yüzey Yöntemleri	39
6.1.1 Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)	39
6.1.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	46
6.2 Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)	53
6.3 İnce Filmlerin U.V Sonuçları	54
6.4 Enerji Bant Aralığı	59
7. TARTIŞMA VE ÖNERİLER	61
KAYNAKLAR	63
ÖZGEÇMİŞ	65

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

T_g	: Cam geçiş sıcaklığı
T_m	: Erime sıcaklığı
M	: Polimerin Molar kütlesi
X	: Polimerizasyon derecesi
N	: Molekül sayısı
W	: Ağırlık kesri
f	: Fonksiyonalite
η	: Viskozite
h	: kalınlık
t	: zaman
w	: açısal hız
α	: Soğurma katsayısı
ρ	: Birim hacim başına düşen uçucu kütlesi
e	: Kütle transfer katsayısı
h	: Planck sabiti
c	: Işık hızı
λ	: Dalga boyu
E	: Enerji
v	: Dalga hızı
n	: Kırılma indisi
R	: Yansıma oranı
I	: Işık miktarı
$\emptyset$	: Açık

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Doğrusal ve doğrusal olmayan polimerlerin iskelet yapısı	3
2.2. Polimerlerin sınıflandırılması	6
2.3. Tipik Molar Kütle Dağılım Eğrisi	8
2.4. Bisphenol A Carbonate'ın Açık Formülü	12
2.5. Polietilen Glikol'un Açık Formülü	13
3.1. $f=2$ 'ye Fonksiyonalliteye Sahip Monomerin Polimerizasyonu	17
3.2. $f>2$ 'ye Sahip Monomerin Polimerizasyonu	18
3.3. Döndürme Yönteminin (Spin Coating) Basamakları	23
3.4. İnce Film Oluşum Diyagramı	25
4.1. Işığın Bir Cam Levhadan Yansıması, Soğurulması ve Geçışı	29
4.2. Saydam Camda, Geçen Işık Yüzdesinin Dalga Boyu (nm) ile Değişimi	29
4.3. Plastiklerde Işığın Yansıması	30
5.1. PC Çözeltilisinin Hazırlanış Diyagramı	32
5.2. Zn Çözeltilisinin Hazırlanış Diyagramı	33
5.3. Mn Çözeltilisinin Hazırlanış Diyagramı	34
5.4. Cu Çözeltilisinin Hazırlanış Diyagramı	34
5.5. PC İnce Filmlerin Hazırlanış Diyagramı	35
5.6. Spin Coater Cihazının Döndürme (Spin) Hız ve Süreleri	36
5.7. Zn Katkılı PC İnce Film Hazırlanış Diyagramı	36
5.8. Cu Katkılı PC İnce Filmlerin Elde Ediliş Diyagramı	37
5.9. Mn Katkılı PC İnce Filmlerin Hazırlanış Diyagramı	38
6.1.a Saf PC İnce Filmlerin 1μ AFM Mikrografı 5 Kat Kaplama	42
6.1.b Saf PC İnce Filmlerin 1μ AFM Mikrografı 10 Kat Kaplama	42
6.1.c Saf PC İnce Filmlerin 1μ AFM Mikrografı 15 Kat Kaplama	42
6.1.d Zn Katkılı PC İnce Filmlerin 1μ AFM Mikrografı 5 Kat Kaplama	42
6.1.e Zn Katkılı PC İnce Filmlerin 1μ AFM Mikrografı 10 Kat Kaplama	42
6.1.f Zn Katkılı PC İnce Filmlerin 1μ AFM Mikrografı 15 Kat Kaplama	42
6.1.g Mn Katkılı PC İnce Filmlerin 1μ AFM Mikrografı 5 Kat Kaplama	42
6.1.h Mn Katkılı PC İnce Filmlerin 1μ AFM Mikrografı 10 Kat Kaplama	42
6.1.k Mn Katkılı PC İnce Filmlerin 1μ AFM Mikrografı 15 Kat Kaplama	42
6.1.l Cu Katkılı PC İnce Filmlerin 1μ AFM Mikrografı 5 Kat Kaplama	42

6.1.m Cu Katkılı PC İnce Filmlerin 1 μ AFM Mikrografı 10 Kat Kaplama	42
6.1.n Cu Katkılı PC İnce Filmlerin 1 μ AFM Mikrografı 15 Kat Kaplama	42
6.2.a Saf PC İnce Filmlerin 3 μ AFM Mikrografı 5 Kat Kaplama	43
6.2.b Saf PC İnce Filmlerin 3 μ AFM Mikrografı 10 Kat Kaplama	43
6.2.c Saf PC İnce Filmlerin 3 μ AFM Mikrografı 15 Kat Kaplama	43
6.2.d Zn Katkılı PC İnce Filmlerin 3 μ AFM Mikrografı 5 Kat Kaplama	43
6.2.e Zn Katkılı PC İnce Filmlerin 3 μ AFM Mikrografı 10 Kat Kaplama	43
6.2.f Zn Katkılı PC İnce Filmlerin 3 μ AFM Mikrografı 15 Kat Kaplama	43
6.2.g Mn Katkılı PC İnce Filmlerin 3 μ AFM Mikrografı 5 Kat Kaplama	43
6.2.h Mn Katkılı PC İnce Filmlerin 3 μ AFM Mikrografı 10 Kat Kaplama	43
6.2.k Mn Katkılı PC İnce Filmlerin 3 μ AFM Mikrografı 15 Kat Kaplama	43
6.2.l Cu Katkılı PC İnce Filmlerin 3 μ AFM Mikrografı 5 Kat Kaplama	43
6.2.m Cu Katkılı PC İnce Filmlerin 3 μ AFM Mikrografı 10 Kat Kaplama	43
6.2.n Cu Katkılı PC İnce Filmlerin 3 μ AFM Mikrografı 15 Kat Kaplama	43
6.3.a Saf PC İnce Filmlerin 5 μ AFM Mikrografı 5 Kat Kaplama	44
6.3.b Saf PC İnce Filmlerin 5 μ AFM Mikrografı 10 Kat Kaplama	44
6.3.c Saf PC İnce Filmlerin 5 μ AFM Mikrografı 15 Kat Kaplama	44
6.3.d Zn Katkılı PC İnce Filmlerin 5 μ AFM Mikrografı 5 Kat Kaplama	44
6.3.e Zn Katkılı PC İnce Filmlerin 5 μ AFM Mikrografı 10 Kat Kaplama	44
6.3.f Zn Katkılı PC İnce Filmlerin 5 μ AFM Mikrografı 15 Kat Kaplama	44
6.3.g Mn Katkılı PC İnce Filmlerin 5 μ AFM Mikrografı 5 Kat Kaplama	44
6.3.h Mn Katkılı PC İnce Filmlerin 5 μ AFM Mikrografı 10 Kat Kaplama	44
6.3.k Mn Katkılı PC İnce Filmlerin 5 μ AFM Mikrografı 15 Kat Kaplama	44
6.3.l Cu Katkılı PC İnce Filmlerin 5 μ AFM Mikrografı 5 Kat Kaplama	44
6.3.m Cu Katkılı PC İnce Filmlerin 5 μ AFM Mikrografı 10 Kat Kaplama	44
6.3.n Cu Katkılı PC İnce Filmlerin 5 μ AFM Mikrografı 15 Kat Kaplama	44
6.4.a Saf PC İnce Filmlerin 5 μ AFM Mikrografı 5 Kat Kaplama	45
6.4.b Saf PC İnce Filmlerin 5 μ AFM Mikrografı 10 Kat Kaplama	45
6.4.c Saf PC İnce Filmlerin 5 μ AFM Mikrografı 15 Kat Kaplama	45
6.4.d Zn Katkılı PC İnce Filmlerin 5 μ AFM Mikrografı 5 Kat Kaplama	45
6.4.e Zn Katkılı PC İnce Filmlerin 5 μ AFM Mikrografı 10 Kat Kaplama	45
6.4.f Zn Katkılı PC İnce Filmlerin 5 μ AFM Mikrografı 15 Kat Kaplama	45
6.4.g Mn Katkılı PC İnce Filmlerin 5 μ AFM Mikrografı 5 Kat Kaplama	45
6.4.h Mn Katkılı PC İnce Filmlerin 5 μ AFM Mikrografı 10 Kat Kaplama	45

6.4.k Mn Katkılı PC İnce Filmlerin 5 μ AFM Mikrografı 15 Kat Kaplama	45
6.4.l Cu Katkılı PC İnce Filmlerin 5 μ AFM Mikrografı 5 Kat Kaplama	45
6.4.m Cu Katkılı PC İnce Filmlerin 5 μ AFM Mikrografı 10 Kat Kaplama	45
6.4.n Cu Katkılı PC İnce Filmlerin 5 μ AFM Mikrografı 15 Kat Kaplama	45
6.5.a Saf PC İnce Filmin 200 μ m SEM Mikrorafı 5 Kat Kaplama	47
6.5.b Saf PC İnce Filmin 200 μ m SEM Mikrorafı 10 Kat Kaplama	47
6.5.c Saf PC İnce Filmin 200 μ m SEM Mikrorafı 15 Kat Kaplama	47
6.5.d Zn Katkılı PC İnce Filmin 200 μ m SEM Mikrorafı 5 Kat Kaplama	48
6.5.e Zn Katkılı PC İnce Filmin 200 μ m SEM Mikrorafı 10 Kat Kaplama	48
6.5.f Zn Katkılı PC İnce Filmin 200 μ m SEM Mikrorafı 15 Kat Kaplama	48
6.5.g Mn Katkılı PC İnce Filmin 200 μ m SEM Mikrorafı 5 Kat Kaplama	49
6.5.h Mn Katkılı PC İnce Filmin 200 μ m SEM Mikrorafı 10 Kat Kaplama	49
6.5.k Zn Katkılı PC İnce Filmin 200 μ m SEM Mikrorafı 15 Kat Kaplama	49
6.6.a Saf PC İnce Filmin 50 μ m SEM Mikrorafı 5 Kat Kaplama	50
6.6.b Saf PC İnce Filmin 50 μ m SEM Mikrorafı 10 Kat Kaplama	50
6.6.c Saf PC İnce Filmin 50 μ m SEM Mikrorafı 15 Kat Kaplama	50
6.6.d Zn Katkılı PC İnce Filmin 50 μ m SEM Mikrorafı 5 Kat Kaplama	51
6.6.e Zn Katkılı PC İnce Filmin 50 μ m SEM Mikrorafı 10 Kat Kaplama	51
6.6.f Zn Katkılı PC İnce Filmin 50 μ m SEM Mikrorafı 15 Kat Kaplama	51
6.6.g Mn Katkılı PC İnce Filmin 50 μ m SEM Mikrorafı 5 Kat Kaplama	52
6.6.h Mn Katkılı PC İnce Filmin 50 μ m SEM Mikrorafı 10 Kat Kaplama	52
6.6.k Zn Katkılı PC İnce Filmin 50 μ m SEM Mikrorafı 15 Kat Kaplama	52
6.7 Saf PC Çözeltisinin DSC Sonucu	53
6.8 Katkısız PC Kaplamaların Kat Sayısına Göre Soğurma Dalga Boyu Grafiği	55
6.9 Mn Katkılı Kaplamaların Kat Sayısına Göre Soğurma Dalga Boyu Grafiği	55
6.10 Cu Katkılı Kaplamaların Kat Sayısına Göre Soğurma Dalga Boyu Grafiği	56
6.11 Zn Katkılı Kaplamaların Kat Sayısına Göre Soğurma Dalga Boyu Grafiği	56
6.12 5 Kat Kaplamaların Soğurma Dalga Boyu Grafiği	57
6.13 10 Kat Kaplamaların Soğurma Dalga Boyu Grafiği	57
6.14 15 Kat Kaplamaların Soğurma Dalga Boyu Grafiği	58
6.15 5 Kat Kaplı PC İnce Filmlerin Enerji Bant Aralığı	59
6.16 Zn Katkılı 5 Katlı İnce Filmlerin Enerji Bant Aralığı	60

TABLolar DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Polimerizasyon Tepkimelerinin Sınıflandırılması	12
2.2. PC'nin Genel Özellikleri	12
2.3. Sol-Gel Yönteminin Avantajları ve Dezavantajları	22
6.1. İnce Filmlerin Ortalama Tane Boyutu, Yüzey Pürüzlülüğü ve Taranan Uzunluk	41
6.2. İnce Filmlerin Katman Sayısı ve Katkı Maddesi ile Enerji Aralığı Arasındaki İlişki	60

1 GİRİŞ

Endüstride kullanılan polimerler; uniform olmaları, kolayca ince film olarak üretilmeleri ve geniş bir üretim alanına sahip olmalarından dolayı dikkatleri üzerinde toplamışlardır. Uygun malzemelerin geliştirilmesiyle birlikte polimerler, optik cihazlar, ev eşyaları, tüketim maddeleri, spor eşyaları, sinyal ışıkları, optik lensler gibi alanlarda daha geniş bir yere sahip olmuşlardır. Polimer malzemelerin en önemli kullanım alanlarından biride ince film kaplamalarıdır. Filmler; döndürme (spin coating), daldırma (dipcoating) ve spreyleme teknikleri ile kaplanabilmektedir. Polimer malzeme sol-gel yöntemi ile ince film haline getirilmiştir. Sol-gel tekniği, diğer tekniklere oranla düşük sıcaklık gerektirir[Brinker and Scherer, 1990].

Bu çalışmada, döndürme (spin coating) tekniği ile cam alt taban üzerine Bisphenol A Carbonate (PC) ile ince filmler hazırlanmıştır. PC ince filmler, farklı katman sayılarında ve farklı katkı maddeleriyle elde edilmiştir. Katman sayılarının ve katkı maddelerinin filmlerin mikro yapıları ve optik özellikleri üzerindeki etkileri Taramalı elektron mikroskobu (SEM), Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM), Ultraviyole Spektrometre (UV) ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) yöntemleri ile incelenmiştir.

Tez çalışması aşağıdaki bölümlerden oluşmaktadır:

Bölüm 1 tezin giriş kısmıdır. Bölüm 2’de polimerler hakkında genel bilgi verilmektedir. Polimerlerin iskelet yapıları, sınıflandırılması, molar kütle ve polimerizasyon derecesi, polimerizasyon tepkimelerinin sınıflandırılması ve deneysel çalışmada kullanılan bisphenol a carbonate ve poli etilen glikol polimerlerinin genel özellikleri anlatılmaktadır. Bölüm 3’te ince film ve sol-gel tekniğinin avantajları, dezavantajları ile döndürme (spin coating) tekniği açıklanmaktadır. Bölüm 4’te ışığın optik özellikleri, kırılması, soğurulması, geçişi, ve yansıması anlatılmaktadır. Bölüm 5 deneysel çalışma, çözeltilerin hazırlanması, ince filmlerin elde edilmesini içermektedir. Bölüm 6’da tez çalışmasının sonuçları ve sonuçların analizleri, 7. bölümde ise tartışma ve önerileri bulunmaktadır.

2 POLİMERLER

2.1 Polimer Bilimi ve Polimer Endüstrisinin Tarihçesi

Polimerler hayatın başlangıcından bu yana doğada bulunmuşlardır. DNA, RNA, proteinler ve polisakkaritler gibi polimer örnekleri, bitki ve hayvan hayatında önemli roller oynamaktadırlar. İlk zamanlardan beri, insanoğlu doğal yollardan oluşan polimerleri, giysi, eşya, barınak, aletler, silahlar, yazı malzemesi ve diğer gereksinimlerin yapımında kullanmıştır. Bununla beraber, bugünkü anlamda polimer endüstrisinin başlangıcı, doğal polimerlerin değiştirilmesine yönelik pek çok keşfin yapıldığı 19.yy olarak kabul edilir. Selüloz nitratin, çözünebilen, ısı ve basınç uygulamasıyla değişik şekillere girebilen sert bir madde olması, polimer endüstrisine çok büyük katkıda bulundu.

Polimer endüstrisi iyice yerleşmiş olmasına rağmen, doğal polimerlerin anlaşılabilmesinde büyük eksiklikler olmasından dolayı, gelişimi oldukça sınırlıydı. Bir yüzyıldan uzun bir süre boyunca bilim adamları polimerlerin bilinmeyen özelliklerini belirlemişlerdi. 1920’li yıllarda polimerlerin, küçük moleküllerin, fiziksel-birleşimli topluluklarından oluşmuş olabileceğine yaygın olarak inanılıyordu. Hermann Staudinger’in şiddetle savunduğu, polimerlerin, kovalent bağlı basit kimyasal birimlerin uzun zincirlerinden oluşmuş dev moleküller oldukları görüşüne çok az bilim adamı inanıyordu. Staudinger, polimerleri tanımlamak için ‘makro-molekül’ ismini ortaya attı ve 1920’lerde hipotezinin doğruluğunu güçlü bir şekilde kanıtladı.

Makro-molekül bilimi ortaya çıkınca hem bilimsel hem de endüstriyel alanda çok sayıda gelişmeler oldu. Polimer bilimi, bugün olgunlaşmış bir dal olarak görülmesine rağmen, bilim adamları için hala çok şey vaat etmektedir.

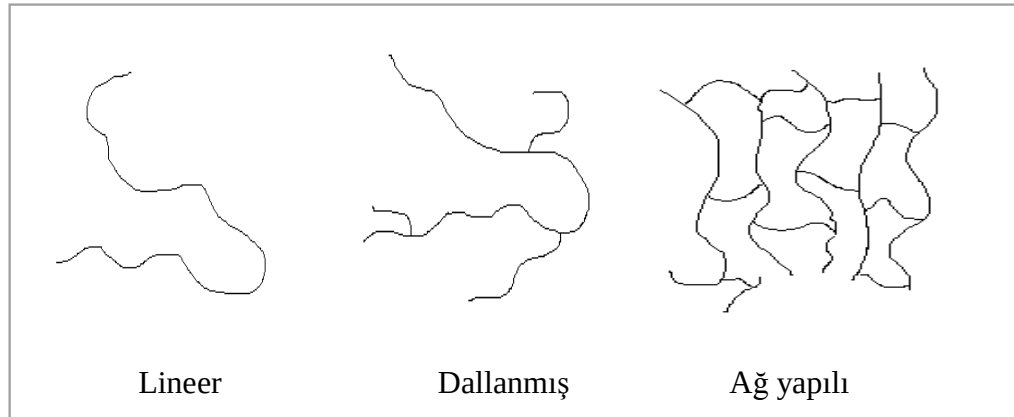
2.2 Temel Tanımlar ve Bilimsel Adlandırma

Polimerin kelime anlamı ‘çok parçalı’dır. Polimerlerin sentezini, sınıflandırılmasını, yapısını ve özelliklerini tamamen anlayabilmek için birçok

önemli terim ve kavram anlaşılmalıdır. Artık kesin olarak biliyoruz ki, bir polimer genel olarak, birbirleriyle kovalent bağlarla bağlanmış, bir veya daha çok atom veya atom gruplarının uzun bir dizi halinde birleşmesiyle oluşan moleküllerden oluşmuş bir maddedir. Bu tanımda, madde kelimesinin vurgulanmasının sebebi, polimer ve makro molekül kelimelerinin aynı anlama geliyor gibi görünmesine rağmen, ikincisinin az bir farkla, birincisinin yapıldığı molekülleri tanımlıyor olmasıdır. Makro moleküller, monomer adı verilen moleküllerin polimerizasyon adı verilen kimyasal reaksiyonlardan geçirilerek birleştirilmesiyle oluşur.

2.2.1 İskelet Yapı

Makro moleküller, şimdiye kadar sunulan tanıma göre, iki ucu olan zincir şeklinde doğrusal bir iskelet yapısı olduğu izlenimini veriyor. Bu birçok molekül için doğru olmasına rağmen, şekil 2.1 gibi doğrusal olmayan iskelet yapısına sahip pek çokları da vardır.



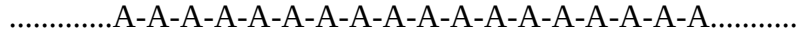
Şekil 2.1. Doğrusal ve Doğrusal Olmayan Polimerlerin İskelet Yapısı

Lineer polimerler, iki ucu olan zincir şeklindeki doğrusal bir iskelet yapısıdır. Buna karşın dallanmış polimerlerin, ana zincire dallanma noktalarından (kavşak noktasından) bağlanan önemli uzunlukta yan zincirleri vardır ve bunlar, dalların sayısı ve büyüklüğüne göre sınıflandırılırlar. Ağ yapılı polimerler, her zincirin diğerlerine bir kavşak noktaları zinciriyle bağlandığı üç boyutlu yapılara sahiptir. Bu tür polimerler, çapraz-bağlı olarak adlandırılır ve birim hacimdeki kavşak noktalarının sayısına direkt bağlı çapraz-bağ yoğunluğu veya çapraz bağlanma derecesine göre sınıflandırılır.

Doğrusal-olmayan polimerler, polimerizasyonla oluşturulabilir veya var olan zincirlerin birbirlerine bağlanmalarıyla hazırlanabilir. İskelet yapıdaki farklılıklar özelliklerdeki daha önemli farklılaşmalara yol açabilirler. Örneğin; doğrusal polietilen, dallanmış polietilene göre 20⁰C daha yüksek bir erime noktasına sahiptir. Doğrusal ve dallanmış polimerlerin aksine, ağ yapılı polimerler ısıtmayla erimez ve çözünmez, yine de uyumlu çözücülerle bir hayli şişebilir. Düşük çapraz-bağ yoğunluğunda elde edilen ürün esnek bir elastomer iken, çapraz-bağ yoğunluğu yüksek olduğunda katı bir madde elde edilir.

2.2.2 Homopolimerler

Homopolimerlerin resmi tanımı, bir tek çeşit monomerden elde edilmiş polimerler şeklindedir. Bununla beraber, homopolimer; bir veya birden fazla monomerin birleşmesiyle oluşan yapısal birimin, çok sayıda tekrarlanmasıyla oluşur. Bir polimerin kimyasal yapısı, tekrarlanan birimin parantez içine alınmış hali ile gösterilebilir. Yani;



homopolimeri, n sayıda makro molekülün oluşması için birbirine bağlanan tekrarlanan ünite sayısı olmak üzere, $-[A]_n-$ şeklinde gösterilebilir. Polimerlerin kimyasal yapısındaki küçük değişiklikler çözeltilerde çok büyük değişimlere sebep olmaktadır. Polimerler, kaynak temelli isimlendirmeye göre monomerin adının önüne ‘poli’ kelimesi getirilir, monomerin ismi tek ve basit bir kelime değilse parantez içine yazılır. Yapı temelli isimlendirmede ‘poli’ önekinin arkasından tekrarlanan birimin kimyasal yapısını temsil eden kelimeler parantez içinde yazılır.

2.2.3 Kopolimerler

Kopolimerin genel tanımı, birden fazla monomer türünden oluşan polimerlerdir. Bununla beraber, homopolimerler kelimesinin kullanımına uyarak, genel olarak, yapı temelli bir tanım kullanmak gerekir. Kopolimer kelimesi, iki veya daha fazla tekrarlanan ünitesinden oluşan polimerleri tanımlamakta kullanılır.

Kopolimerlerin, birbirlerinden, tekrarlanan birimlerin polimer zinciri üzerinde değişik düzenlemeleriyle ayrılan birçok kategorisi vardır. Bunlar;

a) İçlerinde tekrarlanan birimlerin dizisel dağılımının bilinen istatistiksel kurallara uyduğu istatistiksel kopolimerler,

b) Tekrarlanan birimlerin dağılımının tamamen rasgele olduğu özel bir istatistiksel kurallara uyduğu rasgele kopolimerler,

.....B-B-B-B-A-A-B-A-A-A-B-B-A-A-B-A-B-A-B-B.....

c) Sadece iki çeşit tekrarlanan birime sahip ve bunlar zincir üzerinde değişmeli dizilen değişimli kopolimerler,

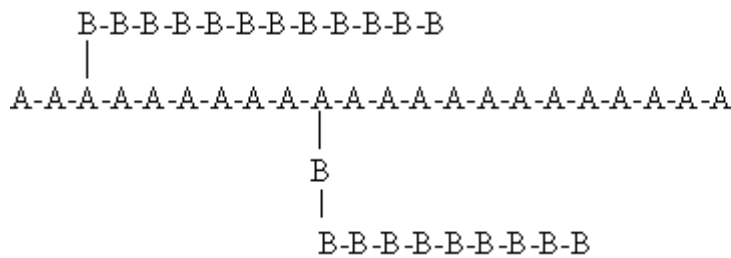
.....A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B.....

d) Aynı türden tekrarlanan birimlerin içlerinde sadece uzun zincirler veya bloklar halinde bulunduğu doğrusal olan blok kopolimerler,

....A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B-B-B-B.... (AB di-blok)

..A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B-B-B-A-A-A-A-A-A... (ABA tri-blok)

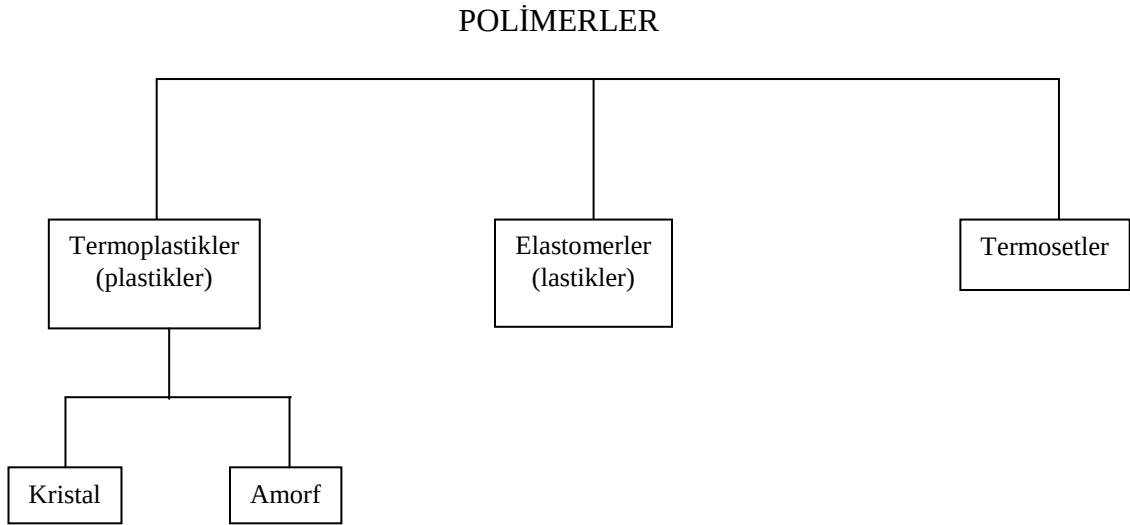
e) Dalların kimyasal yapısının ana zincirinkinden farklı olduğu dallanmış kopolimerler. En basit haliyle bir ana homopolimer zinciri ve farklı bir homopolimerden oluşmuş dallardan oluşan graft kopolimerlerdir.



İstatistiksel, rastgele ve değişimli kopolimerler kendini oluşturan iki polimerin arasında bir özellik gösterirken, blok ve graft kopolimerler ise kendini oluşturan iki polimerin özelliğini tek tek gösterir.

2.2.4 Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerlerin sınıflandırılmasının en genel yolu, şekil 2.2’de gösterilmiştir. Burada polimerler önce üç ana gruba ayrılır: termoplastikler, elastomerler ve termosetler. Termoplastikler daha sonra kendi aralarında kristal ve amorf olmak üzere ikiye ayrılır. Bu sınıflandırma metodu diğerlerine göre daha avantajlıdır, çünkü bu yöntem temel olarak polimerlerin molekül yapısı üzerine kuruludur.



Şekil 2.2. Polimerlerin Sınıflandırılması

Termoplastikler, plastikler olarak bilinirler ve ısı uygulanmasıyla eritilebilen doğrusal yada dallı polimerlerdir. Hemen hemen her şekle sokulabilirler ve tekrar eritilebilirler ve şu anda endüstride kullanılan polimerlerin en önemli kısmını oluştururlar. Genel olarak termoplastikler, katı hale soğutulduklarında kristalize olmazlar, çünkü bu, sıvı haldeki yüksek derecede sarmalanmış ve karıştırılmış makro moleküllerin büyük ölçüde sıralanmasını gerektirir. Devamlı kristal olanlar, tamamen kristal maddeler değil de kristal ve amorf bölgeleri bulunan yarı-kristalize maddeler oluştururlar. Bu şekildeki polimerler, kristal hallerinin erime sıcaklıklarına (T_m) göre sınıflandırılır. Termoplastiklerin çoğu, tavlama uygulanırsa tamamen amorf olurlar ve kristalize olmazlar. Amorf polimerler (ve yarı-kristalize polimerlerin amorf tabakaları), cam geçiş sıcaklığı (T_g) ile, yani cam halinden (sert) lastik haline (yumuşak) geçtikleri sıcaklığa göre sınıflandırılırlar. T_g ’nin altında polimer zincirleri hareket etme kabiliyetinden yoksundur ve oldukları yerde donmuştur. T_m ve T_g ’nin her ikisi de artan zincir katılığı ve artan moleküller arası çekimle artarlar.

Elastomerler, büyük miktarlarda gerilmelere ve uzamalara dayanan, uygulanan kuvvet bırakıldığında eski ölçülerine geri dönen çapraz bağlı lastik polimerlerdir (lastik ağlar gibi). Bu çok önemli ve kullanışlı özellik, onların düşük çapraz bağ yoğunluklu ağ yapısından oluşan molekül yapılarının bir yansımasıdır.

Termosetler; normalde katı maddeler olup ve zincir hareketinin yüksek dereceli çapraz bağlanma ile büyük ölçüde kısıtlandığı ağ yapılı polimerlerdir. Elastomerler gibi oluştuktan sonra kontrol edilmeleri zordur, ısının etkisiyle erimek yerine kaliteleri düşer.

2.3 Molar Kütle ve Polimerizasyon Derecesi

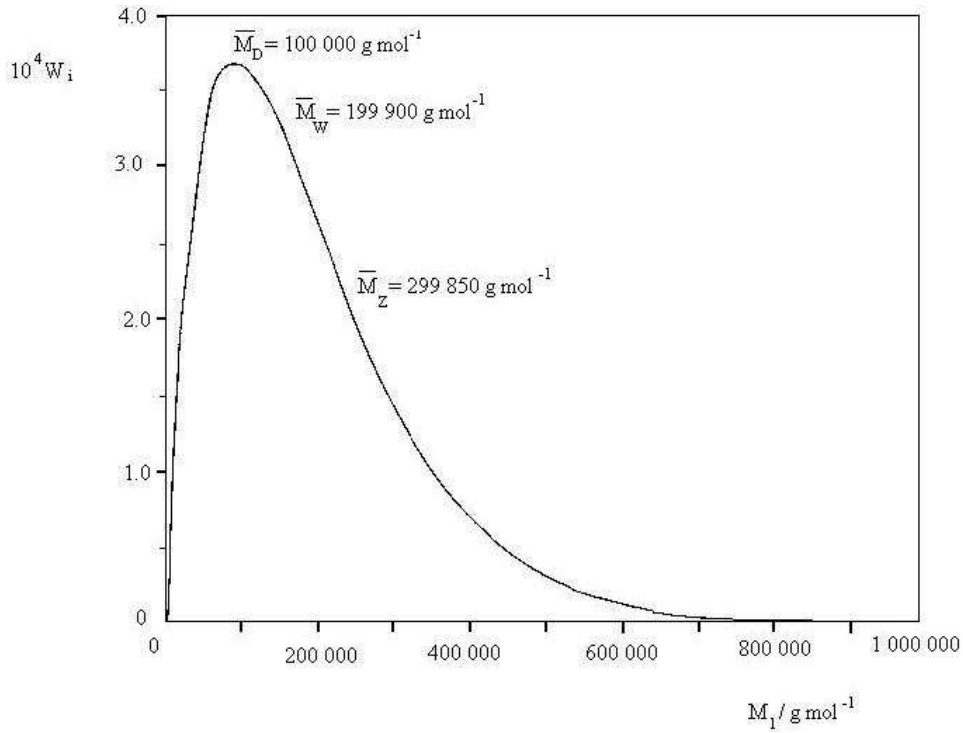
Polimerlerin pek çok özelliği, polimer zincirlerinin boyutu ile sıkı derecede bağlıdır, bundan dolayı boyutlarını sınıflandırmak önemlidir. Bu, genelde polimerin molar kütesini (M) ölçerek yapılır ki, bu da polimerin 1 mol' ünün kütlesidir ve g.mol^{-1} veya kg.mol^{-1} birimleri ile gösterilir. Ağ yapılı polimerler için molar kütle tek anlamı kavşak noktaları arasındaki polimer zincirlerinin ağırlığıdır (örn. ağ yapılı zincirler). Çünkü ağın molar kütlesi sonsuz gibidir. Bir homopolimerin molar kütlesi polimer zincirindeki tekrarlanan birimin sayısı demek olan polimerizasyon derecesine (x) bağlıdır. M_0 , tekrarlanan birimin molar kütlesi ise;

$$M = x M_0 \text{ 'dır.} \quad (2.1)$$

Kopolimerlerde molar kütle belirlenebilmesi için, her bir tekrarlanan birimin xM_0 çarpımlarının toplamı alınır.

2.3.1 Molar Kütle Dağılımı

Birkaç istisna dışında polimerler, belli bir bölgedeki molar kütle makro moleküllerden (veya ağ zincirlerden) oluşur. Molar kütle, M_0 'ların aralıklarında değiştiği için, molar kütle dağılımı süreksizdir. Bununla beraber, polimerlerin çoğu için, bu aralıklar, molar kütle toplam bölgesine oranla küçüktür. Bu yüzden şekil 2.3'de örneklendiği gibi dağılımın sürekli olduğu farz edilebilir.



Şekil 2.3: Tipik Molar Kütle Dağılım Eğrisi

2.3.2 Molar Kütle Ortalamaları

Tüm molar kütle dağılımı, polimer kullanımında önemli bir yer tutar. Bununla beraber, dağılımı molar kütle ortalamaları ile sınıflandırmak uygundur. Bunlar, içinde M_i molar kütleli N_i molekülün ayırık kesimler halinde bulunduğu makro moleküllerin dağılımlarının süreksiz doğası göz önünde bulundurularak tanımlanır.

Sayı- ortalama molar kütle ($\overline{M}_n$) her bir kısmın molar kütlelerinin mol kesri ile çarpımlarının toplamı olarak tanımlanır. Yani, X_i , M_i molar kütleli moleküllerin mol kesri iken ve N_i 'nin toplam molekül sayısına bölümüyle veriliyorken,

$$\overline{M}_n = \sum X_i M_i \quad (2.2)$$

$$\overline{M} = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \quad (2.3)$$

olur ki, bu da ortalama molar kütle dağılımının aritmetik ortalamasıdır. Genellikle, molekül sayıları yerine, ağırlık kesirleri kullanmak daha uygundur. W_i , ağırlık kesri, M_i , molar kütledeki moleküllerin kütesinin, tüm moleküllerin kütesine oranı olarak tanımlanır.

$$W_i = \frac{N_i M_i}{\sum N_i M_i} \quad (2.4)$$

olur ve buradan da;

$$\sum \left(\frac{W_i}{M_i} \right) = \frac{\sum N_i}{\sum N_i M_i} \quad (2.5)$$

çıkar. (2.3) ve (2.5) denklemlerini birleştirirsek $\overline{M}_n$ 'i ağırlık kesri cinsinden buluruz.

$$\overline{M}_n = \frac{1}{\sum \left(\frac{W_i}{M_i} \right)} \quad (2.6)$$

Ağırlık ortalama molar kütle ($\overline{M}_w$) 'her bir kesrin molar kütesinin ağırlık kesriyle çarpımlarının toplamı' olarak tanımlanır. Yani,

$$\overline{M}_w = \sum W_i M_i \quad (2.7)$$

olur. Bu denklem, (2.4) denklemiyle birleştirilirse, $\overline{M}_w$ moleküllerin sayıları cinsinden ifade edilebilir.

$$\overline{M}_w = \frac{\sum W_i M_i^2}{\sum N_i M_i} \quad (2.8)$$

$\overline{M}_w / \overline{M}_n$ polidispersite veya heterojenlik indisi olarak bilinen bu oran tanımından dolayı, bir polidispers (çok dağılımlı) polimer için 1'den büyüktür. Bunun değeri, genellikle molar kütlelerin genişliğinin bir ölçüsü olarak bilinir, aslında $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ genellikle 1.5-2.0 bölgesindedir. Tam bir monodisperse polimer için

$\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1.00$ olmalıdır. Bazen, daha yüksek değerde molar kütle ortalamalarına da rastlanır. Örneğin, bazı molar kütle ölçümü yöntemleri (sedimentasyon= çökeltme dengesi gibi).

$$\sum \overline{M}_z = \frac{\sum N_i M_i^3}{\sum N_i M_i^2} = \frac{\sum W_i M_i^2}{\sum W_i M_i} \quad (2.9)$$

şeklinde tanımlanan Z-ortalama molar kütesini ($\overline{M}_z$) kullanır. Ek olarak, daha karmaşık üst ortalamaları belirlenebilir (sulandırılmış çözelti vizkometresi ve çökeltme ölçümleri gibi).

Polimerizasyon ortalamalarının derecesi, polimerizasyonun teorik uygulamalarında, molar kütle ortalamalarından daha önemlidir. Homopolimerler için, uygun molar-kütle ortalamasının M_o 'a bölünmesiyle elde edilebilirler. Sonuç olarak, polimerizasyonun sayı-ortalama ve ağırlık-ortalama dereceleri;

$$\overline{X}_n = \frac{\overline{M}_n}{M_o} \quad (2.10)$$

ve

$$\overline{X}_n = \frac{\overline{M}_w}{M_o} \quad (2.11)$$

olarak bulunur.

2.4 Polimerizasyon Tepkimelerinin Sınıflandırılması

Polimerizasyon için en önemli ve gerekli özellik, her bir monomer molekülünün kimyasal reaksiyon yoluyla, diğer monomer moleküllerine (iki veya daha fazla) bağlanabilmesidir, yani monomerler iki (veya daha yüksek) fonksiyonalliteye sahip olmak zorundadır. Polimerizasyonu etkileyecek çok sayıda kimyasal reaksiyon ve birleşik monomer tiplerinin olduğunu söyleyebiliriz. Fakat polimerizasyon reaksiyonlarını, birbirinden farklı özellikleri olan iki sınıfta toplayabiliriz.

Polimer biliminin ilk gelişme dönemlerinde kullanılan sınıflandırma yöntemi, Carothers'e dayanıyordu ve temelinde polimerin molekül formülünün, kendisini oluşturan monomerlerin formülüyle kıyaslanması vardı. Yoğunlaşma polimerizasyonları, tekrarlanan ünitelerin, monomerlerin atom sayısından daha az atom sayısına sahip oldukları polimerler üreten polimerizasyonlardır. Bu genellikle, küçük moleküllerin (H_2O , HCl gibi) bertaraf edildiği kimyasal reaksiyonlardan oluşur. Toplama polimerizasyonları ise tekrarlanan ünitelerin, monomerlerin atom sayısı ile aynı sayıda atoma (yani aynı molekül formülüne) sahip oldukları polimerler üreten polimerizasyonlardır.

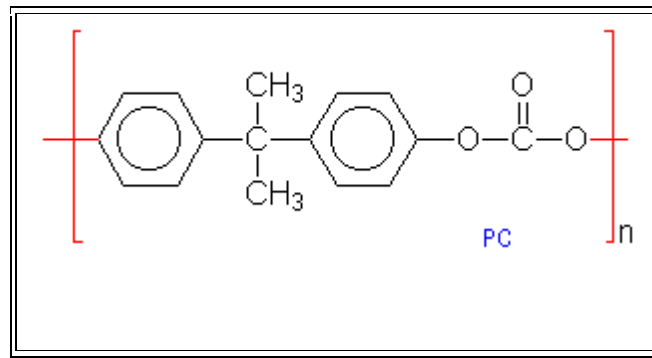
Carothers'in sınıflama yöntemi bazı yoğunlaşma polimerizasyonlarının tipik toplama polimerizasyonlarıyla, bazı toplama polimerizasyonlarının da tipik yoğunlaşma polimerizasyonlarıyla aynı özellikleri taşıdığı anlaşıncaya yetersiz bulundu. Daha iyi bir sınıflandırma yolu, altta yatan polimerizasyon mekanizmaları göz önüne bulundurularak yapıldı ki burada da yine iki sınıf vardı. İçlerindeki polimer zincirlerinin, herhangi iki moleküler türün arasında oluşabilecek reaksiyonlarla basamaklı bir şekilde oluştuğu polimerizasyonlar, basamak-büyümeli polimerizasyonlar olarak bilinir. İçlerindeki polimer zincirlerinin bir monomerin büyümekte olan zincirin bitiş grubuyla reaksiyona girerek birleşmesiyle oluştuğu polimerizasyonlar zincir-büyümeli polimerizasyonlar olarak bilinir ve bu polimerizasyonlar, monomer ve bir başlatıcının reaksiyona girdiği bir başlangıç reaksiyonu gerektirirler. Son yıllarda bu isimler basamak polimerizasyonu ve zincir polimerizasyonu olarak kullanılmaktadır. Bu iki çeşit polimerizasyon arasındaki temel farklar tablo 2.1'de gösterilmiştir. Bu tabloda, her bir mekanizma için polimerizasyon derecesi sekize kadar, polimer zincirlerinin büyüme reaksiyonları gösterilmiştir. Basamak polimerizasyonlarında, polimerizasyon derecesi, reaksiyon süresince artar fakat monomerler ilk safhalarda hızlıca tüketilirler. Tam tersi, zincir polimerizasyonlarında, düşük monomer dönüşümlerinde yüksek polimerizasyon dereceleri elde edilir, monomer reaksiyon süresince hızlıca tüketilir.

Tablo 2.1. Polimerizasyon Tepkimelerinin Sınıflandırılması

Yapısı	Basamak Polimerizasyonu	Zincir Polimerizasyonu
Dimer	$o+o \rightarrow o-o$	$I+o \rightarrow I-o$ $I-o+o \rightarrow I-o-o$
Trimer	$o-o+o \rightarrow o-o-o$	$I-o-o+o \rightarrow I-o-o-o$
Tetramer	$o-o-o+o \rightarrow o-o-o-o$ $o-o+o-o \rightarrow o-o-o-o$	$I-o-o-o+o \rightarrow I-o-o-o-o$
Pentamer	$o-o-o-o+o \rightarrow o-o-o-o-o$ $o-o+o-o-o \rightarrow o-o-o-o-o$	$I-o-o-o-o+o \rightarrow I-o-o-o-o-o$
Hexamer	$o-o-o-o-o+o \rightarrow o-o-o-o-o-o$ $o-o+o-o-o-o \rightarrow o-o-o-o-o-o$ $o-o-o+o-o-o \rightarrow o-o-o-o-o-o$	$I-o-o-o-o-o+o \rightarrow I-o-o-o-o-o-o$
Heptamer	$o-o-o-o-o-o+o \rightarrow o-o-o-o-o-o-o$ $o-o+o-o-o-o-o \rightarrow o-o-o-o-o-o-o$ $o-o-o+o-o-o-o \rightarrow o-o-o-o-o-o-o$	$I-o-o-o-o-o-o+o \rightarrow I-o-o-o-o-o-o-o$
Octomer	$o-o-o-o-o-o-o+o \rightarrow o-o-o-o-o-o-o-o$ $o-o+o-o-o-o-o-o \rightarrow o-o-o-o-o-o-o-o$ $o-o-o+o-o-o-o-o \rightarrow o-o-o-o-o-o-o-o$ $o-o-o-o+o-o-o-o \rightarrow o-o-o-o-o-o-o-o$	$I-o-o-o-o-o-o-o+o \rightarrow I-o-o-o-o-o-o-o-o$

* Sembollerin tanımı, o: monomer molekülü, -: kimyasal bağ, I: başlangıç bileşeni

2.5 Bisphenol A Carbonate (PC) ' ın Genel Özellikleri



Şekil 2.4. Bisphenol A Carbonate'in Açık Formülü

Tablo 2.2. PC'nin Genel Özellikleri

Bulunuş:	1957
Orijinal Adı:	Bisphenol A, carbonate of biphényle
Yapısı:	Amorf
Yoğunluk:	1.20 gr/cm ³

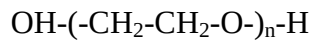
Polikarbonat reçineler yapısal olarak, alifatik ve aromatik olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Alifatikler, çok geniş kullanım alanı olmayan, genellikle komonomer olarak kullanılan termoplastiklerdir. Geniş bir kullanım alanı olan aromatik polikarbonatlar içerisinde PC en önemli ve en çok kullanılan polikarbonattır.

PC yoğunlaşma reaksiyonu ile oluşmuş polimer olup benzen halkalarına eklenmiş dörtlü karbon içeren, aynı zamanda kararlı, sağlam, darbelere karşı dayanıklı, sürünme dirençli, yüksek ısı sapma sıcaklığına sahip geniş katı moleküllerden oluşmaktadır. Zincirlerin çok büyük olmasından dolayı kristal yapıda olmaları güçtür, bu yüzden PC polimerler normalde amorf yapıya sahip olup, iyi optik geçirgendir. Büyük amorf zincirler, yapıda büyük serbest hacimlere sebep olmaktadır, bu da polimerin kopmadan şekil alabilmesine sebep olur ve kırılıma karşı direngen özelliklere sahip olmasını sağlar. Bütün bu özelliklerin kombinasyonu olarak PC'ler; optik şeffaflık, yüksek derecede uzama, kırılmaya karşı direngenlik, darbelere karşı dayanıklılık, ısı dirençliliği gibi özelliklere sahiptir.

PC'ler pek çok alanda kullanılmaktadır. Uygulama alanlarına otomotiv, uçak, tıp ve ambalaj sektörü girmektedir. Uygulama alanlarına örnek olarak; ev eşyaları, tüketim maddeleri, spor eşyaları, fotoğraf ve optik cihazlar, lazer optik bilgi saklama sistemleri, lambalar, sinyal ışıkları, optik lensler, koruyucu kartlar, sayaçlar, steril malzemeler verilebilir.

PC'ler bildiğimiz adi plastiklerden pahalı, fakat mühendislik için kullanılan termoplastiklerden daha ucuzdur. Poliamidden sonra en yaygın kullanım alanına sahip polimerlerdir [Delpech et.al. 2002, Tsai et.al. 1998].

2.6 Polietilen Glikol (PEG)'un Genel Özellikleri



Şekil 2.5. Polietilen Glikol'un Açık Formülü

PEG kristal yapıya sahip suda çözünebilen bir termoplastiktir. Geniş moleküler ağırlık aralığında ticari olarak elde edilir ve kullanılır. Küçük molekül ağırlıkları sıvıdır, molekül ağırlığı arttıkça katılaşır [Soule et.al. 2004]. PEG'ler

düşük sıcaklık korumalarında, birçok biyolojik sistem için aracı kimyasal madde olarak kullanılırlar, örneğin; PEG 400 kemik iliği hücrelerinin düşük sıcaklıklarda korunumu için kullanılır[Zincenko et.al. 2003]. PEG 6000 ince levhalar halinde kristalleşir ve zincirler ya düz yada bir iki defa bükülmüş haldedir, bu da tamamen kristalleşirken uygulanan prosedüre bağlıdır. PEG 6000 ilaç sektöründe katı dağılımını (solid dispersion) sağlayan taşıyıcı malzeme olarak kullanılır.

Bu çalışmada PEG 400 ve 6000 karışımı, hem polimer filmin cam yüzeye tutunmasını sağlamak hem de çözeltinin vizkositesini ayarlamak için kullanıldı. N. Faucheux et. al. Cam yüzey ve PEG arasındaki ıslatma açısını 35⁰'den küçük bulmuşlardır. Bu da PEG'in cam yüzeylere yapışma özelliğinin olduğunu gösterir[Faucheux et.al. 2004]. Zhang et.al. PEG'in güçlü polarlık özelliği gösteren -OH grubu yüzünden cam yüzeylere kolaylıkla bağlandığını belirtmişlerdir[Zang et.al. 2003].

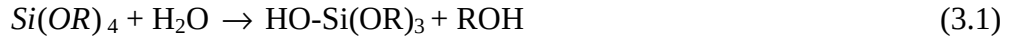
3 İNCE FİLM VE SOL-GEL TEKNİĞİ

Bu bölümde sol-gel yöntemi, ince film kaplamaları, kullanılan yöntemler ve bu yöntemlerin avantaj ve dezavantajları anlatılacaktır.

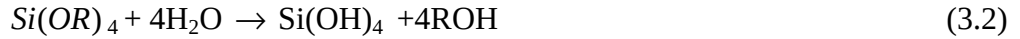
3.1 Sol-Gel Yöntemi

Koloit, dağınık fazın, yerçekimi kuvvetinin ihmal edilebilir ve etkileşimlerin (Wan Der Waals çekimi ve yüzey yüklemeleri) gibi kısa mesafeli kuvvetlerin hakimiyeti altında olmasını sağlayacak kadar küçük ($\sim 1-1000$ nm) olduğu bir süspansiyondur. Dağınık fazın eylemsizliği, askılayıcı madde molekülleriyle olan çarpışmalarla açığa çıkan momentum tarafından hareket ettirilen bir rastgele yürüyüş olan Brown devinimi (veya Brown difüzyonu) sergileyecek ölçüde küçüktür. Koloit çözeltisi, katı partiküllerin sıvı içerisindeki koloidal süspansiyonudur. Aerosol, partiküllerin gaz içerisindeki koloidal süspansiyonudur (süspansiyon, partiküller sıvı ise sis olarak, katı ise duman olarak adlandırılabilir) ve emülsiyon ise sıvı damlacıkların başka bir sıvı içerisindeki süspansiyonudur. Tüm bu koloit çeşitleri, seramik malzemelerin yapılabileceği polimerlerin veya partiküllerin üretilmesi amacıyla kullanılabilir. Sol-gel yönteminde, koloitin hazırlanması için olan öncüler (başlangıç bileşikler), çeşitli ligandlar (başka bir metal veya metalsi atom içermeyen uzantılar) ile çevrilmiş bir metal veya metalsi elementten oluşur. Örneğin, alüminyum oksit için olan yaygın öncüler, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ gibi inorganik (karbon içermeyen) tuzları ve $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ gibi organik bileşikler kapsar. Bu ikincisi, sol-gel araştırmalarında yaygın bir şekilde kullanılan bir öncüler sınıfı olan alkoksit'in bir örneğidir. Alkan, metanda (CH_2) ve etanda (C_2H_6) olduğu gibi sadece tek bir bağla bağlı olan, karbon ve hidrojen içeren bir moleküldür (genel formülü $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ 'dir). Alkil, örnek olarak metil ($\bullet\text{CH}_3$) veya etil ($\bullet\text{C}_2\text{H}_5$) üreten, alkan molekülünden bir hidrojen (proton) çıkarılmasıyla oluşturulan bir ligandır (nokta, $\bullet$, işareti bir bağ oluşturmak üzere mevcut bulunan elektronu göstermektedir). Alkol, metanolde (CH_3OH) veya etanolde ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) olduğu gibi bir alkil molekülüne (veya başka moleküle) hidroksil (OH) eklenerek oluşturulan bir ligandır. Alkoksi, metoksilde ($\bullet\text{OCH}_3$) ve etoksilde ($\bullet\text{OC}_2\text{H}_5$) olduğu gibi alkoldeki hidroksilden bir protonun uzaklaştırılmasıyla oluşturulan bir ligandır.

Metal alkoksitler, bir metal veya metalsi atoma eklenen organik bir liganda sahip olan metal organik bileşikler ailesinin üyeleridirler. En ayrıntılı şekilde üzerinde çalışılmış olan bir örnek silikon tetraetoksittir (veya tetraetoksi-silan, veya tetraetil ortosilikat, TEOS), $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$. Organometalik bileşikler, metal alkoksitlerde olduğu gibi metal-oksijen-karbon bağları olmayan, doğrudan doğruya metal-karbon bağlarına sahip olan bileşikler olarak tanımlanır; bu nedenle, literatürde sıklıkla kullanımına rastlanmasına karşın, alkoksitler organometalik bileşikler değildir. Metal alkoksitler revaçta olan öncülerdir, çünkü suyla kolayca reaksiyona girerler. Reaksiyon hidroliz olarak adlandırılır, çünkü aşağıdaki reaksiyonda olduğu gibi hidroksil iyonu metal atomuna bağlı hale gelmektedir:

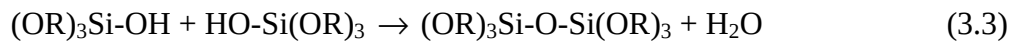


R, bir protonu veya başka bir ligandı temsil etmektedir (eğer R bir alkil ise, o halde • OR bir alkoksi grubudur), ve ROH bir alkoldür; çizgi (-) bazen kimyasal bağı göstermek amacıyla kullanılır. Mevcut su ve katalizör miktarına bağlı olarak, hidroliz tamamlamaya kadar gidebilir (böylece tüm OR gruplarının yerini OH alır),

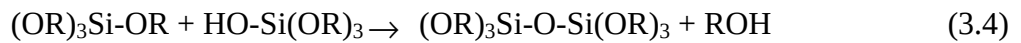


veya metal ancak kısmen hidrolizlenmiş haldeyken sonlanabilir, $\text{Si}(\text{OR})_{4-n}(\text{OH})_n$.

İnorganik öncülerle de hidrolizlenebilirler.

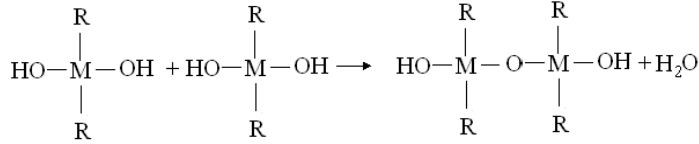


veya

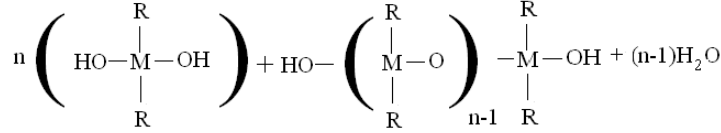


Tanım olarak, yoğunlaşma, su veya alkol gibi küçük bir molekülü serbest bırakır. Bu çeşit bir reaksiyon, polimerizasyon işlemiyle giderek daha fazla silikon içeren moleküller oluşturulmasını devam ettirebilir.

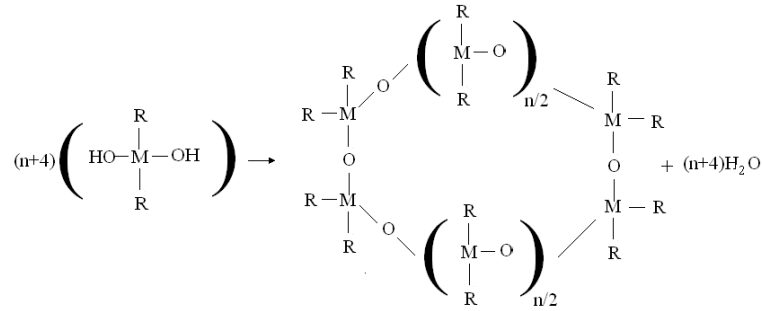
Dimer:



Zincir:

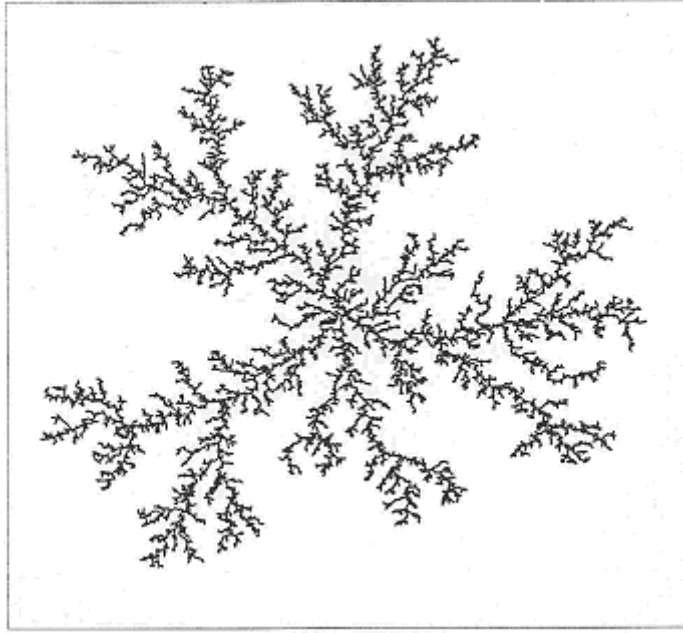


Halka:



Şekil 3.1. f=2 Fonksiyonlilteye Sahip Monomerlerin Polimerizasyonu

Polimer ("çok üyeli"), en azından iki bağ oluşturma becerisine sahip olan, monomerler olarak adlandırılan yüzlerce veya binlerce birimden oluşan, çok büyük bir moleküldür (makro molekül olarak da adlandırılır). Oligomer orta büyüklükte bir moleküldür "mono"dan çok daha büyük, ancak "makro"dan çok daha küçük. Bir monomerin oluşturabileceği bağ sayısı onun fonksiyonelliği (f) olarak adlandırılır; tipik oksit monomerleri iki-fonksiyonlu (f=2), üç-fonksiyonlu (f=3), dört-fonksiyonlu (f=4) olur; bunların herhangi birisi çok-fonksiyonlu (f rast gele) olarak adlandırılabilir. İkisi reaktif olmayan R grubundan ve ikisi reaktif (kararsız) hidroksil grubundan olmak üzere dört ligandlı, $\text{MR}_2(\text{OH})_2$, bir metal atomunu, M, ele alalım. Böyle bir bileşik, Şekil 3.1'de gösterildiği üzere, ancak lineer zincirler veya halkalara polimerleştirilebilir. Eğer $f > 2$ olan bir çok-fonksiyonlu ünite mevcutsa, zincirler üç-boyutlu bir yapı oluşturacak şekilde çapraz bağlantılarla birleştirilebilir. Örneğin, silikon alkoksitin polimerizasyonu, polimerin kompleks dallanmasına yol açabilir (Şekil 3.2'de olduğu gibi), çünkü tamamen hidrolizlenmiş bir monomer $[\text{Si}(\text{OH})_4]$ dört-fonksiyonludur. Öte yandan, belli koşullarda (örn. düşük su konsantrasyonu) ligandlardan daha azı da yoğunlaşma yeteneğine sahip olacaktır, böylece daha az dallanma ortaya çıkacaktır.



Şekil 3.2. $f > 2$ 'ye Sahip Monomerin Polimerizasyonu

Polimer üç-boyutlu bir yapı oluşturabildiği için, polimerin tanımı katıların çoğunu kapsayacak şekilde genişletilebilir; örneğin, elmas dört-fonksiyonlu C monomer bir polimer olarak değerlendirilebilir. Bu açıkça kavramı önemsiz hale getirmektedir (eğer her şey polimerse, bu kelimeyi kullanmanın bir anlamı yoktur.), bu nedenle Flory'yi [Brinker and Scherer, 1990] takip ederek, polimer terimini (3-boyutlu ağlar durumunda) rastgele dallanmalı yapılarla sınırlandırıyoruz. Bu, kristalli katıları, polimer kategorisinin dışında bırakır; oksit camlarının dışarıda bırakılması için, ağ içerisindeki kapalı devrelerin ortalama büyüklüğünün atomik büyüklükten çok daha fazla olmasını gerektirir. Örneğin, silis camda, belirli bir atomdan başlanarak, başlangıç noktasına geri gidecek şekilde bağların kesintisiz olan yolu takip edilebilir ve bu yolda ortalama altı civarında silikon atomunu içerecektir. Böyle bir devrenin çapı 1 nm'ye eşit veya daha küçük olacaktır, böylece bunu polimerler sınıfının dışında tutabiliriz.

Eğer bir monomer ikiden fazla bağ kurabilirse, o zaman oluşabilecek molekülün büyüklüğüne ilişkin hiçbir kısıtlama olmaz. Eğer bir molekül makroskopik boyutlara ulaşır, böylece de çözeltinin her yerine yayılırsa, maddenin bir jel olduğu söylenir. Jel noktası, bu dev molekülü tamamlayan son bağın olduğu zamandır (veya reaksiyon derecesidir). Böylece jel, sürekli bir sıvı fazını çevreleyen sürekli bir katı iskeleti içeren maddedir. Katı yapının sürekliliği jele esneklik

kazandırır. Jeller aynı zamanda parçacıklı koloit çözeltilerinden de oluşturulabilir; dağılma kuvvetlerinin etkisiyle, parçacıklı koloit çözeltilerinin bir ağ oluşturacak şekilde birbirlerine yapışmasına neden olduğunda bu gerçekleşir. Jelin karakteristik özelliğinin bağlayıcılar türünden olmadığı açıktır: polimerik jeller kovalent bir şekilde bağlıdırlar, jelatin jeller zincirlerin dolaşıklığıyla oluşur, parçacıklı jeller ise Van der Waals kuvvetleriyle oluşturulur. Bağlar, (çalkalanmak suretiyle sıklıkla yeniden dağıtılabilen) parçacıklı sistemlerde olduğu gibi tersinebilirler, veya polimerik sistemlerde olduğu gibi kalıcı olabilirler. Jel; koloidal boyutlu sürekli katı ve akışkan fazlardan oluşur. Süreklilik, örneklemin bir tarafından öbür tarafına doğru, sıvı faza girilmesi gerekmeden katı faz içerisinde gidilebileceği anlamına gelir; bunun aksine, aynı yolculuk tamamen sıvı fazın içinde de gerçekleştirilebilir. Her iki faz da koloidal boyutta olduğu için, (sıvı veya buharla doldurulmuş olabilen) gözenekte başlayan ve en yakın katı yüzeye dikey olarak yaklaşan doğru parçası, 1 μm 'den daha yakın bir başka gözenekte yeniden ortaya çıkmalıdır. Benzer şekilde, katı fazda başlayan ve gözenek duvarına dikey geçen bir parça, 1 μm 'lik uzaklık içerisinde yeniden katı faza girmelidir.

Genel olarak, sürecin, birbirlerine çarpmaya başlayınca kadar büyüyen fraktal kümelenmelerin oluşmasıyla başladığı, ardından da bu kümelerin sızma teorisinde tarif edildiği şekilde birbirine bağlandıkları bulunmuştur. Yani, jel noktasının yakınında, bağlar, hemen hemen durağan olan kümelerinin (polimerlerin veya partikül kümelenmelerinin) bir arada bir ağ içerisinde bağlanmasıyla, rastgele bir şekilde oluşurlar. Koloit çözeltisinin her yerine yayılan (kapsayan küme olarak adlandırılan) bir tek küme belirlediği zaman, jel noktası sızma eşiğine denk düşer; kapsayan küme, yavaş yavaş ağa bağlı hale gelen çok sayıdaki daha küçük kümeyi içeren koloit çözelti fazıyla bir arada var olur. Jelleşme, koloit çözeltisinin bir kalıba dökülmesinden sonra ortaya çıkabilir; bu durumda, arzulanan şekillerde objeler yapılması mümkündür. Eğer jelin en küçük boyutu birkaç milimetreden daha büyükse, malzeme genellikle monolit olarak adlandırılır. Alternatif olarak, jelleşme, filmlerin veya fiberlerin hazırlanması sırasında olduğu gibi, çözücünün hızla buharlaştırılmasıyla da üretilebilir.

Bağ oluşumu jel noktasında sona ermez. Öncelikle, ağ başlangıçta uyumludur, böylece jel ağının parçaları, daha fazla yoğunlaşmaya (veya diğer bağ-

oluşturucu süreçlere) izin verecek ölçüde yakın bir şekilde hareket edebilirler. Üstelik, jel ağının içerisinde hala koloit çözeltisi bulunmaktadır, ve daha küçük polimerler ve partiküller kendilerini ağa eklemeye devam ederler. Yaşlandırma terimi, jelleşme sonrasında yapı ve özelliklerdeki değişiklik süreci için kullanılır. Yaşlandırma, monomerler veya oligomerlerin daha da yoğunlaştırılmasını, çözünmesini ve yeniden çökmesini, veya katı veya sıvı fazlar içerisindeki faz dönüşümlerini kapsayabilir. Bazı jeller kendiliğinden büzülme gösterirler; bu, partiküller arasındaki bağ oluşumu veya çekimi, ağın daralmasına ve sıvının gözeneklerden atılmasına sebep olduğu için, sinerez olarak adlandırılır. Sinerez sırasında veya sıvının kurutma sırasında buharlaşmasıyla jelin büzülmesi, ağın deformasyonunu ve sıvının gözenekler aracılığıyla aktarılmasını içerir. Normal koşullarda buharlaşmayla kurutma, jel ağının büzülmesine neden olan kapiler basınçla yol açar. Sonuçta ortaya çıkan, kurakçıl-jel olarak adlandırılan kurutulmuş jel, asıl ıslak jelle karşılaştırıldığında hacim olarak 5 ile 10 kat küçülmüştür. Eğer ıslak jel bir otoklav içerisine yerleştirilir ve kritik üstü koşullarda kurutulursa, sıvı ile buhar arasında ara bir yüzey olmaz, böylece kapiler basınç da olmaz ve görece küçük büzülme meydana gelir. Bu işlem kritik üstü (veya hiperkritik) kurutma olarak adlandırılır, ve ürün ise aerogel olarak adlandırılır. Kurakçıl-jeller ve aerogeller yoğun seramiklerin hazırlanmasında kullanışlıdır.

Jeller, çoğu kurutma sonrasında bile amorfudur, ancak birçoğu da ısıtıldığında kristalleşir. Eğer işleme tabi tutmanın amacı gözeneksiz seramik üretmekse, sinterlemeye yol açacak şekilde jelin yeterince yüksek sıcaklıkta ısıtılması gerekir. Sinterleme, yüzey enerjisi tarafından harekete geçirilen bir gözenek çöktürme işlemidir. Amorf malzemelerde, atomların nakli viskoz akışla gerçekleşir ve viskoz sinterleme adı verilir. Kristalli malzemelerde, sinterleme difüzyonu da içerir. Bu ikincisi daha yavaş bir işlem olduğu için, sinterleme ve kristalleşmenin göreceli oranlarının bilinmesi önemlidir; yoğunlaştırma en kolay şekilde, kristaller ortaya çıkmadan önce sinterleme tamamlanabiliyorsa gerçekleşir. Ancak jel, eritilmesinin ardından hazırlanma şeklini unutur ve termodinamiğin emrettiği denge yapısını alır. Aslında çoğu olayda, yalnızca cam-geçiş sıcaklığının hafifçe üstünde ısıtılması gerekmektedir. Koloit çözeltisi-jel metoduyla yapılabilecek homojen yapılar (örn. fiberler), mikroyapılar ve bileşimler, pratik uygulamalarda birçok olasılığa açıktır.

3.2 Sol-Gel Yönteminin Tarihçesi

İlk Metal alkoksit, bileşiğin atmosfere maruz kalmasıyla jelleştiğini bulan Ebelmen tarafından SiCl_4 ve alkolle hazırlandı. Ancak, bu malzemeler neredeyse bir yüzyıl boyunca yalnızca kimyacıların ilgi alanı içerisinde kalmaya devam etti. 1930'larda, oksit filmlerinin hazırlanmasında alkoksitlerden yararlanabileceği Geffcken tarafından fark edildi. Bu işlem, Almanya'daki Schott cam şirketi tarafından geliştirildi. Hemen aynı zamanlarda, maden bilimciler, faz dengesi çalışmalarında kullanmak amacıyla homojen tozların hazırlanmasında koloit çözeltileri ile jellerin kullanılmasıyla ilgilenmeye başladılar. Bu yöntem daha sonraları, Roy tarafından homojen tozların hazırlanması amacıyla seramik topluluğu içerisinde popüler hale getirildi. Bu çalışmanın hedefi, nükleer reaktörlerde yakıt hücrelerini kaplayacak radyoaktif oksitlerden (çapı 10 μm 'lık) küçük küreler hazırlamaktı. Sol-gel yönteminin avantajı, geleneksel seramik işleminde ortaya çıkan tehlikeli gazların üretimini engellemesi ve kürelerin oluşumunu kolaylaştırmasıydı.

Seramik sanayisi, '60'ların sonlarında ve '70'lerin başlarında jellere ilgi göstermeye başladı. Çok bileşenli camların hazırlanması amacıyla kontrollü hidroliz ve alkoksitlerin yoğunlaştırılması, birbirlerinden bağımsız olarak Levene ve Thomas ile Dislich tarafından gerçekleştirildi. Metalorganik öncülerden üretilen seramik fiberler, ticari olarak birçok şirket tarafından üretildi. Ancak, bugün de devam eden faaliyetlerdeki patlamanın tarihi Yoldas ile Yamane ve diğerlerinin gösterdiği üzere, jellerin dikkatli bir şekilde kurutulmasıyla monolitlerin elde edilmesine kadar geri götürülebilir.

Teknoloji genel olduğu üzere, koloit çözeltileri, jel sürecinin önünden gitmişti, ancak alkoksit kökenli jellerden homojen, çok-bileşenli(kristalli ve amorf) seramikler hazırlanmasıyla ilgili temel yönlerin anlaşılması konusunda son birkaç yıl içerisinde büyük adımlar atılmıştır[Brinker and Scherer, 1990].

3.3 Film Oluşumu, İnce Film ve Kaplamalar

Sol-gel yöntemiyle üç tip film elde etme yöntemi mevcuttur. Bunlar; daldırma (dip coating), döndürme (spin coating) ve püskürtme teknikleridir. Filmler

ve jeller, sol-jel teknolojisinin ilk ticari uygulamalarını temsil ederler. Kalınlığı 1 μm 'den küçük olan filmlere ince film denir. Sol-gel filmlerinin ilk uygulamaları optik kaplamalardır. Bunun üzerine, elektronik, koruyucu, membran, ve algılayıcı uygulamalarında sol-gel filmlerinin birçok yeni kullanımı ortaya çıkmıştır.

İnce filmler, filmde çatlama olmaksızın, tablo 3.1'de gösterilen, sol-gel yönteminin çoğu dezavantajının üstesinden gelerek oluşturulabilirler. Ayrıca, büyük altlıklar sol-gel yöntemiyle kaplanabilir. Diğer kaplama işlemleriyle kolayca halledilemeyen boru, tüp, çubuk ve fiber gibi düzlemsel/eksensel simetrik altlıkların her iki tarafını da aynı şekilde kaplamak mümkündür. Sol-gel yönteminin teknolojik olarak en önemli yanlarından birisi, jelleşmenin öncesinde, daldırma (dip coating), döndürme (spin coating) ve püskürtme gibi sıradan işlemlerle ince filmlerin hazırlanması için, akışkan çözeltinin veya koloit çözeltisinin ideal olmasıdır. CVD, buharlaştırma veya pülverizasyon gibi geleneksel ince film oluşturma işlemleriyle karşılaştırıldığında, sol-gel yöntemiyle film yapımı oldukça az teçhizat gerektirir ve daha az masraflıdır. Sol-gel yönteminin geleneksel kaplama metotları karşısındaki en önemli avantajı, kaplanan filmin mikro yapısını (örn. gözenek hacmi, gözenek büyüklüğü ve yüzey alanı) tam olarak kontrol edebilme kabiliyetidir. Sol-gel yönteminin avantajları tablo 3.1'de gösterilmektedir.

Bu bölümde, özellikle döndürme (spin coating) yöntemiyle elde edilen, film mikro yapısının, film depozisyonu öncesinde, çözelti türlerinin dallanmasının büyüklüğüne ve kapsamına; film depozisyonu sırasında ise, yoğunlaşma ve buharlaşmanın göreceli oranlarına bağlı olduğu anlatılacak.

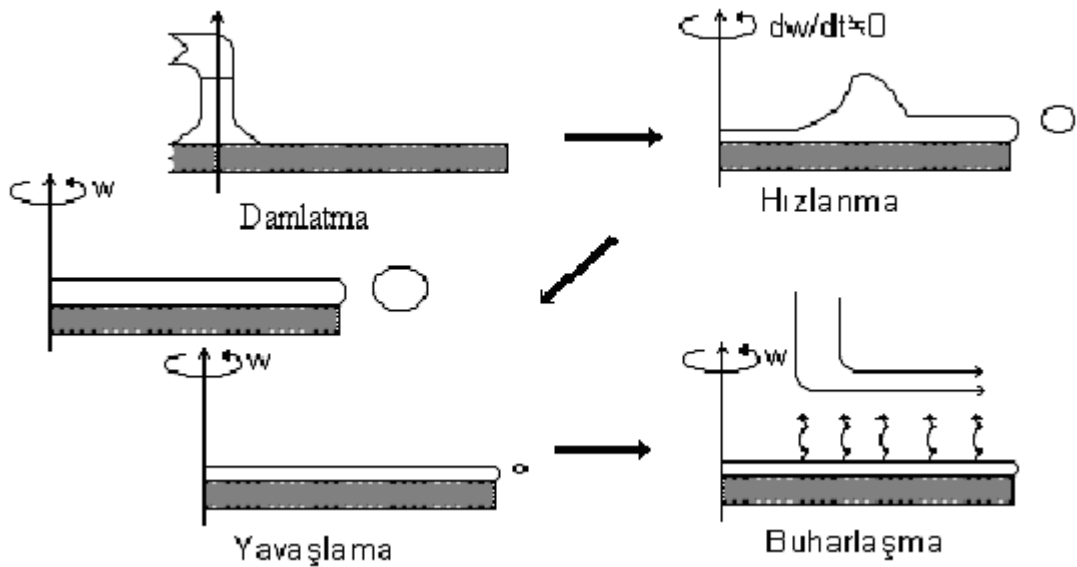
Sol-Gel Yönteminin Avantajları	Sol-Gel Yönteminin Dezavantajları
Kimyayı temel alması ve düşük sıcaklıkta çalışabilmesi	Jelleşme sırasında büzülmenin meydana gelmesi
Çalışma için basit kaplar ve ortam için atmosferik şartların yeterli olması	Kullanılan kimi malzemelerin maliyetinin yüksek olması
Her türlü geometriye sahip malzemenin kaplanabilmesi	Kullanılan malzemenin sağlığa zararlı olabilmesi
Kaplamanın saf, düzgün ve film kalınlığının kontrol edilebilir olması	İstenmeyen fakat ortamda oluşabilen hidroksil ve organik kalıntıların ayrılmasının zorluğu
Minimum buharlaşma kaybı ve hava kirliliği	Uzun üretim süresi

Tablo 3.1. Sol-Gel Yönteminin Avantajları ve Dezavantajları

3.3.1 Döndürme (Spin Coating) ile Kaplama

Bornside ve arkadaşları döndürme (spin coating) ile kaplamayı dört aşamaya ayırırlar: kaplama, hızlanma, yavaşlama ve buharlaşma[Brinker and Scherer, 1990]. Sıvı fazlası kaplama aşamasında yüzeye yayılır. Hızlanma aşamasında, merkezkaç kuvvetiyle hareket eden sıvı radyal bir şekilde dışarı doğru akar. Yavaşlama aşamasında, fazla sıvı çevreye doğru akar ve damlacıklar halinde kalır. Film incelidikçe fazla sıvının yavaşlama ile uzaklaştırılma oranı azalır, çünkü film ne kadar ince olursa akışa karşı direnç de o kadar büyük olacağından, akıcı olmayan bileşenlerin konsantrasyonu ortaya çıkan yapışkanlığı artırır. Dördüncü aşamada, buharlaşma filmin kalınlığında önemli rol oynar.

Döndürme (spin coating) ile kaplamanın avantajı sıvı filmin yavaşlama sırasında kalınlık açısından homojen olma eğiliminde olması, homojen olduktan sonra da öyle kalmaya devam etmesidir. Filmin kalınlık açısından homojen olma eğilimi;akışı radyal bir şekilde dışarı yönlendiren merkezkaç kuvveti ile radyal bir şekilde içeriye doğru hareket eden sıvının vizkositesi arasındaki denge nedeniyle ortaya çıkar. Hızlanma sırasında, merkezkaç kuvveti yerçekimi kuvvetine baskın çıkar; hızlı inceltme, merkezkaç kuvveti dışındaki tüm eylemsizlik kuvvetlerini çabucak etkisiz hale getirir.



Şekil 3.3. Döndürme (Spin Coating) Yönteminin Basamakları

Başlangıçta homojen olan bir filmin yavaşlama sırasındaki kalınlığı şöyle verilebilir:

$$h(t) = \frac{h_0}{\left(1 + \frac{4\rho\omega^2 h_0^2 t}{3\eta}\right)^{1/2}} \quad (3.5)$$

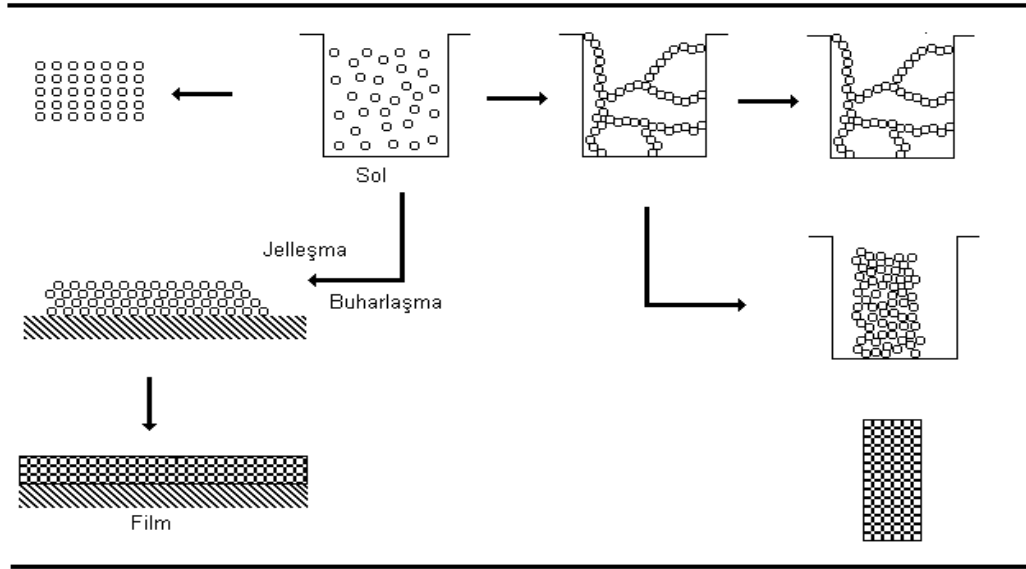
h_0 : başlangıçtaki kalınlık, t : zaman ve ω : açısal hızdır. ρ ve ω 'nin sabit olduğu varsayılır. Başlangıçta homojen olmayan filmler bile, denklem(3.5)'i takip ederek, er veya geç homojenliğe yaklaşacaktır. Döndürme (spin) işlemi, kütle transfer katsayısının (k) oldukça homojen olmasına neden olan, altlık üzerindeki buharda sabit kuvvetli bir konveksiyon yaratır. Böylece, döndürme (spin coating) yöntemindeki buharlaşma oranı da yine homojen olma eğiliminde olur. Film, film akışı duracak ölçüde ince ve viskoz hale geldikten sonra buharlaşmayla nihai kalınlığa ulaşır. Meyerhofer'in yavaşlama ve buharlaşma aşamalarını ayıran döndürme kaplama modeline göre[Brinker and Scherer, 1990], son kalınlık ve bu kalınlığı elde etmek için geçen toplam süre :

$$h_{final} = \left(1 - \frac{\rho_A}{\rho_{\dot{A}}}\right) \left(\frac{3\eta e}{2\rho_{\dot{A}}}\right)^{1/3} \quad (3.6)$$

$$t_{final} = t_{yavaslama} + h_{yavaslama} \frac{\rho_{\dot{A}}}{e\rho_A} \quad (3.7)$$

ρ_A birim hacim başına düşen uçucu kütlesi, $\rho_{\dot{A}}$ bunun başlangıç değeri ve e kütle transfer katsayısına bağlı olan buharlaşma oranıdır.

3.4 Uygulamalar



Şekil 3.4. İnce Film Oluşum Diyagramı

Sol-gel yöntemi uygulamaları, doğrudan doğruya jel durumundan elde edilen (örn. monolitler, filmler, fiberler, ve değişmez boyutlu tozlar), bileşimsel ve mikroyapısal kontrol ile düşük işlem sıcaklıklarıyla birleştirilen çeşitli özel şekillerden ortaya çıkar. Geleneksel seramik hammaddeleriyle (sıklıkla yeryüzünden kazılarak çıkarılan mineraller) karşılaştırıldığında, sentetik kimyasal öncüler, çeşitli sentetik araçlarla son derece saf hale getirilebilen homojen ve çoğaltılabilir bir hammadde kaynağıdır. Mikroyapısal kontrolden (örn. yüksek yüzey alanı ve küçük gözenek büyüklükleri) kaynaklanan düşük işlem sıcaklıkları, kristalleşmeyi veya faz ayrımını önleyerek ve teknoloji uzmanları için yeni malzemeler yaratarak cam-oluşturucu bölgeleri genişletir. Başka bir deyişle, mikroyapısal kontrol düşük işlem sıcaklıklarından kaynaklanır, çünkü çözeltide yaratılan yarı kararlı, gözenekli yapılar korunmakta; filtreleme, izolasyon, ayırmalar, algılayıcılar, yansımayı önleyici yüzeylerde uygulamalara yol açılmaktadır. Hammaddelerin maliyetleri, kurulama ile sinterlemeye eşlik eden büzülme, ve işlem süreleri koloit çözeltisi işleminin dezavantajları arasında yer almaktadır. İnce filmler, bu dezavantajlardan sakınırken yukarıda bahsedilen koloit-çözeltisi işleminin çoğu avantajından yararlanır.

4 OPTİK ÖZELLİKLER

Malzemelerin optik özellikleri, günümüzdeki yüksek teknolojinin çoğunda önemli rol oynamaktadır. Bu bölümde, bazı malzemelerde ışığın kırılması, yansımaları ve soğurulmasının esaslarını inceleyeceğiz.

Görünen ışık, dalga boyları 0.40-0.75 μ m arasında değişen, bir cins elektromıknatıslı ışıdır. Görünen ışık, mordan kırmızıya kadar uzanan bir renk kuşağına sahiptir. Morötesi alan, 0.01 μ m'den 0.40 μ m'ye kadar uzanan bir bölgeyi, kızılötesi alan ise 0.75 μ m'den 1000 μ m'ye kadar uzanan bir bölgeyi kapsar. Işığın dalga biçiminde olduğı ve foton denilen parçacıklardan oluştuğı bilinmektedir.

$$\text{Fotonun enerjisi} \quad \Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

Burada, h planck sabiti (6.62×10^{-23} j.s), c ise ışığın vakumdaki hızıdır (3×10^8 m/s). Bu eşitlikler, ışığı belirli dalga boyu ve frekansta bir dalga ve E enerjisinde bir parçacık olarak kabul etmemize izin verir.

4.1 Işığın Kırılması

Işık fotonları saydam bir malzemedan geçerken enerjilerinin bir kısmını kaybederler. Bu kayıp ışığın hızını azalttığından ışık demeti yön değıştirir. Bir ortamdan geçen ışığın bağıl hızı, n kırılma sayısı(kırılma indisi) denen bir ışıksal özellik ile ifade edilir. Ortamın n değeri, ışığın vakumdaki hızının(c), ışığın ortamdaki hızına (v) oranıdır.

$$\text{Kırılma indisi } n = \frac{c}{v}$$

Bazı camların ve kristalli katıların örneksel ortalama kırılma indisleri 1.4 ile 2.6 arasında değışmektedir. Silikat camlarının çoğunda ise 1.5 ile 1.7 arasında değışmektedir. Malzemelerin kırılma indisi dalga boyu ve frekansın bir fonksiyonudur.

Kırılma indisi n olan bir ortamdan kırılma indisi n' olan bir ortama geçen ışık için, kırılma indisleri, giriş açısı ϕ ve kırılma açısı ϕ' arasında şu bağıntı vardır:

$$\frac{n}{n'} = \frac{\sin \phi'}{\sin \phi} \quad (\text{snell bağıntısı}) \quad (4.1)$$

Işık, yüksek kırılma indisli bir ortamdan düşük kırılma indisli bir ortama geçerken, giriş açısı kritik bir ϕ_k değerinin üzerinde olduğu takdirde, dışarı çıkmadan tümüyle içeri yansımaktadır (tam iç yansıma). Bu ϕ_k açısı, ϕ' açısının 90° olduğu durum olarak da tanımlanır.

4.2 Işığın Soğurulması, Geçiş ve Yansıması

Işık fotonlarının malzemeyi meydana getiren atomların, iyonların veya moleküllerin elektronik ve bağ yapısıyla girişimi sonucu, her malzeme az veya çok ışığı soğurur. Dolayısıyla, belirli bir malzeme tarafından geçirilen ışığın oranı malzeme tarafından soğurulan ve yansıtılan ışığın miktarına bağlıdır. Belirli bir λ dalga boyunda gelen ışığın yansıyan, soğurulan ve malzemeden geçen oranlarının toplamı 1'e eşittir.

$$(\text{Yansıyan oranı})_\lambda + (\text{soğurulan oran})_\lambda + (\text{geçen oranı})_\lambda = 1 \quad (4.2)$$

bazı malzeme türleri için bu oranların nasıl değiştiğine bakalım:

a-Metaller :

Çok ince kesitler hariç, metaller gelen ışınının uzun dalga boyundan (radyo dalgaları) mor ötesi aralığın ortasına kadar olanlarını kuvvetle yansıtır ve/veya soğurur. Metallerde iletim kuşağı değerlik kuşağı ile çakıştığından, gelen ışınım elektronları daha yüksek enerji düzeylerine kolayca uyarır. Fotonlar daha düşük enerji düzeyine indiklerinde enerjileri azalır ve dalga boyları uzar. Böyle bir etki, altın ve gümüşte gözlenebileceği gibi, ışığın düzgün bir düzeyden kuvvetle yansımaya neden olur. Metal tarafından soğurulacak enerjinin miktarı o metalin elektronik yapısına bağlıdır. Örneğin, bakır ve altında kısa dalga boyundaki mavi ve yeşil daha fazla soğurulduğu halde, sarı, turuncu ve kırmızı renkler daha fazla

yansıtılır. Bu metallerin düzgün yüzeyleri, metalin rengi olarak ortaya çıkan yansıtılan renkleri gösterir. Gümüş ve alüminyum gibi metaller görünen tayfın tümünü yansıttıklarından beyaz, gümüşümsü renkleri vardır.

b-Silikat Camları:

Işığın bir cam levhanın tek bir yüzeyinden yansması: Parlatılmış bir cam levhaya düşen ışığın az bir miktarı tek bir yüzeyden yansır. Bu miktar öncelikle camın kırılma sayısına ve cama çarpan ışığın çarpma açısına bağlıdır. Gelen ışığın yüzeye normal olması durumunda(yani, $\phi_g=90^0$), tek bir yüzeyden yansıyan ışığın oranı R (yansımaya oranı diye adlandırılır)

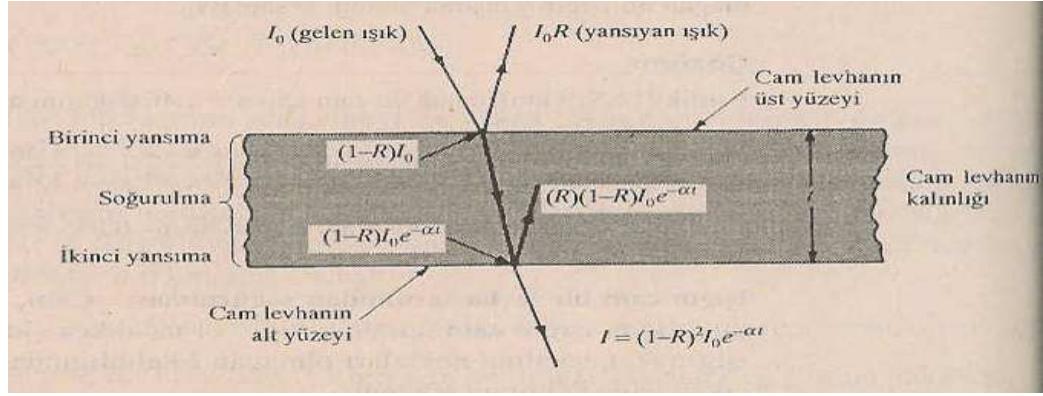
$$R = \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^2 \quad (4.3)$$

bağıntısından hesaplanır; burada n;yansıtan optik kırılma indisidir. Eşitlik, geliş açısı 20^0 'ye kadar olan durumlar için de iyi bir yaklaşık değer verir. Eşitlik (4.3) kullanılarak, $n=1.46$ olan bir silikat camı için hesaplanan R değeri 0.0035 veya yansımaya yüzdesi %3.5'tur.

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\alpha \cdot t} \quad (4.4)$$

Buradaki α sabiti doğrusal soğurma katsayısı diye adlandırılır ve kalınlık cm ile ölçülüyorsa birimi cm^{-1} 'dir.

Işığın bir cam levhadan yansması, soğurulması ve geçişi: Cam levhaya çarpan ışığın cam levhadan geçen miktarı, hem levhanın alt ve üst yüzeyleri tarafından yansıtılan ışık miktarına, hem de levha tarafından soğurulan ışık miktarına bağlıdır. Şekil 4.1'de gösterildiği gibi ışığın cam levhadan geçişi incelenirse;

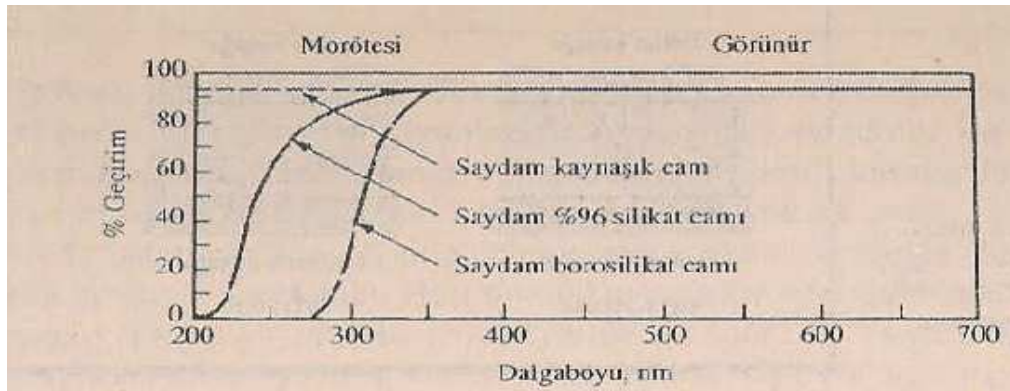


Şekil 4.1. Işığın Bir Cam Levhadan Yansıması, Soğurulması ve Geçışı

Cama çarpan ışığın, cam levhanın alt yüzeyine ulaşan miktarının oranı $(1-R)(I_0 e^{-\alpha l})$ 'dır. Cama çarpan ışığın cam levhanın alt yüzeyinden yansıyan miktarının oranı ise $(R)(1-R)(I_0 e^{-\alpha l})$ ifade edilir. Buna göre, cam levhanın alt yüzeyine ulaşan ışık ile alt yüzeyden yansıyan ışın arasındaki fark, levhayı geçen ışık miktarının I oranı olacaktır.

$$I = [(1-R)(I_0 e^{-\alpha l})] - [(R)(1-R)(I_0 e^{-\alpha l})] \quad (4.5)$$

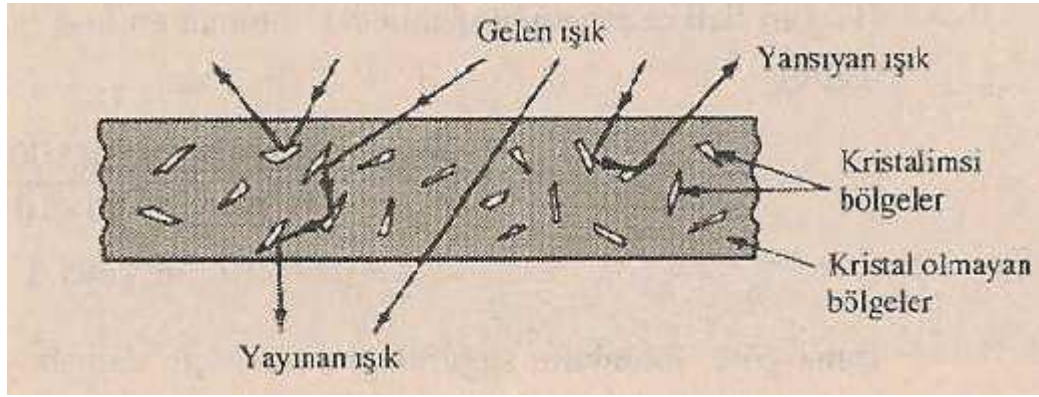
$$= (1-R)(I_0 e^{-\alpha l})(1-R) = (1-R)^2 (I_0 e^{-\alpha l}) \quad (4.6)$$



Şekil 4.2. Saydam Camda, Geçen Işık Yüzdesinin Dalga Boyu(nm) ile Değişimi

Şekil 4.2, dalga boyunun yaklaşık 300 nm'den büyük olması halinde yüzeye çarpan ışığın yaklaşık % 90'ının camdan geçeceğini göstermektedir. Daha kısa dalga boylu olan morötesi ışıklar daha fazla soğurulduklarından geçen ışığın miktarı azalmaktadır.

c- Plastikler: Polisitren, polimetil metakrilat ve polikarbonat gibi kristal olmayan plastik malzemelerin çoğunun mükemmel ışık geçirme özellikleri vardır. Fakat, bazı plastik malzemelerde, kristal olmayan bölgelerden daha yüksek kırılma sayısına sahip kristalli bölgeler bulunur. Şayet, bu bölgelerin boyutu gelen ışığın dalga boyundan daha büyükse, ışık dalgaları yansıma ve kırılma ile saçılacağından, malzeme daha az ışık geçirecektir (şekil 4.3). örneğin, dallanmış zincir yapısına sahip olduğu için kristallığı az olan ince bir polietilenin geçirgenliği, daha yüksek yoğunluğa sahip doğrusal zincirli polietilenden fazladır. Kısmen kristalli diğer plastiklerin ışığı geçirme özellikleri, kristalliklerine, katkı ve dolgu malzemesi miktarına bağlı olarak bulutlu bir yapıdan ışık geçirmez bir yapıya değişir [Kınıkoğlu, 2001].



Şekil 4.3. Plastiklerde Işığın Yansıması

5 PC İNCE FİLMLERİNİN ELDE EDİLMESİ

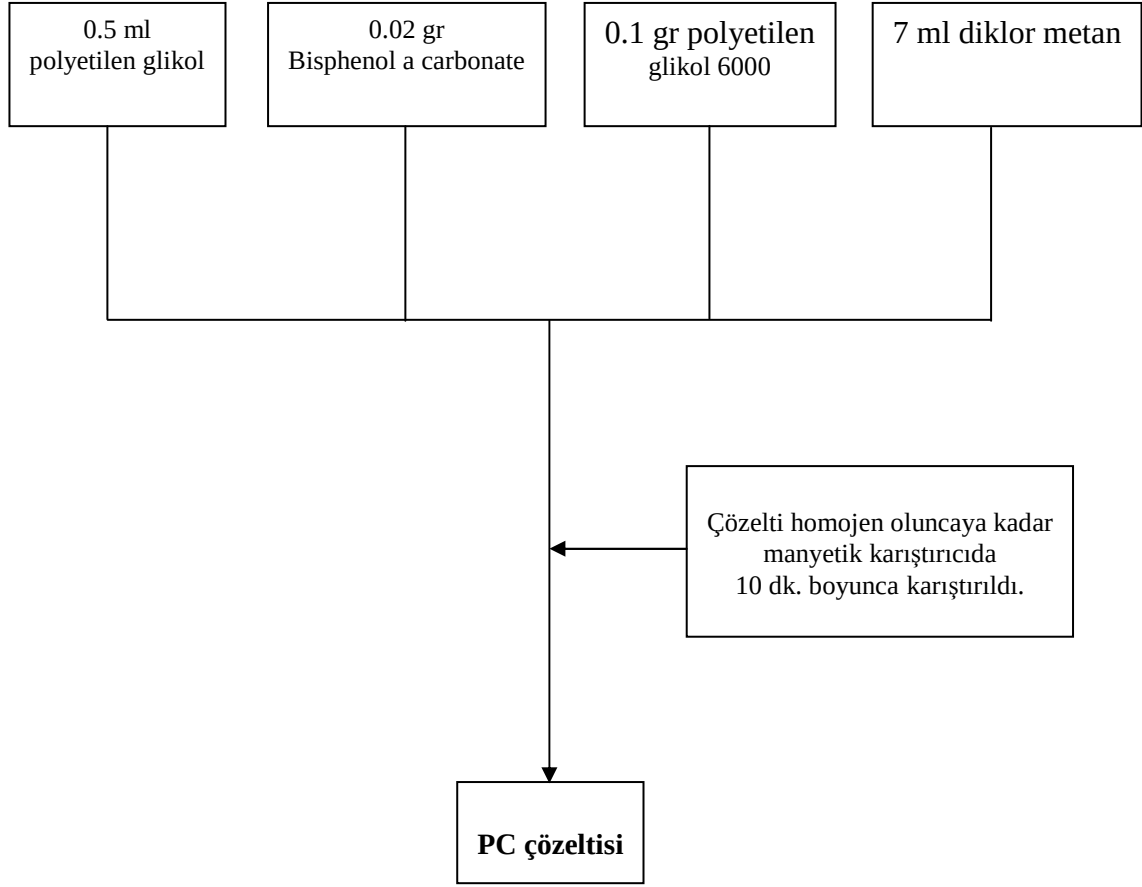
Bu kısımda sol-gel döndürme tekniği (spin coating) ile cam altlıklar üzerine PC kaplanarak, PC ince filmlerinin elde edilmesinden söz edilecek.

5.1 Altlıkların Hazırlanması ve Temizlenmesi

Altlıkların temizliği filmin yapısını, elektrik ve optik özelliklerini çok fazla etkilediğinden, altlıklar çok iyi temizlenip kullanılmalıdır. Altlıktaki kirlilik deneysel çalışmada sonuçların doğruluğunu ve güvenilirliğini engileyebilir. PC ince filmleri kaplanacak olan altlıklar, az sayıda yüzey kusuruna sahip olmalı, aynı zamanda ısısal ve mekaniksel açıdan dayanıklı olmalıdır. Bu sebeplerle bu çalışmada altlık olarak cam kullanılmıştır. Altlıklar uygun boyutlarda kesildikten sonra temizleme işlemine geçilmiştir. Altlık malzemeler ilk önce sabunlu su ile daha sonra cam temizleme çözeltisi ile yıkanıp son kezde aseton ve saf su ile yıkandıktan sonra etüvde 100⁰C de 20 dk boyunca kurutuldu. Bütün bu işlemlerden sonra altlıklar kaplamaya hazır hale geldi. Temizlenmiş altlıklar kapalı yerde muhafaza edilmeli ve çalışılan ortamın mümkün olduğu kadar temiz olmasına özen gösterilmelidir, ortamda bulunan ve filme yapışabilecek en ufak toz bile sonuçlarımızı etkilemektedir.

Cam Temizleme Çözeltisi: 500 ml DI- su ve 150 gr Na₂Cr₂O₇ bikromat karıştırılır ve üzerine bir litreyi tamamlayacak şekilde çok yavaş bir biçimde %96-98'lik sülfirik asit ilave edilerek çözelti hazırlanmış olur.

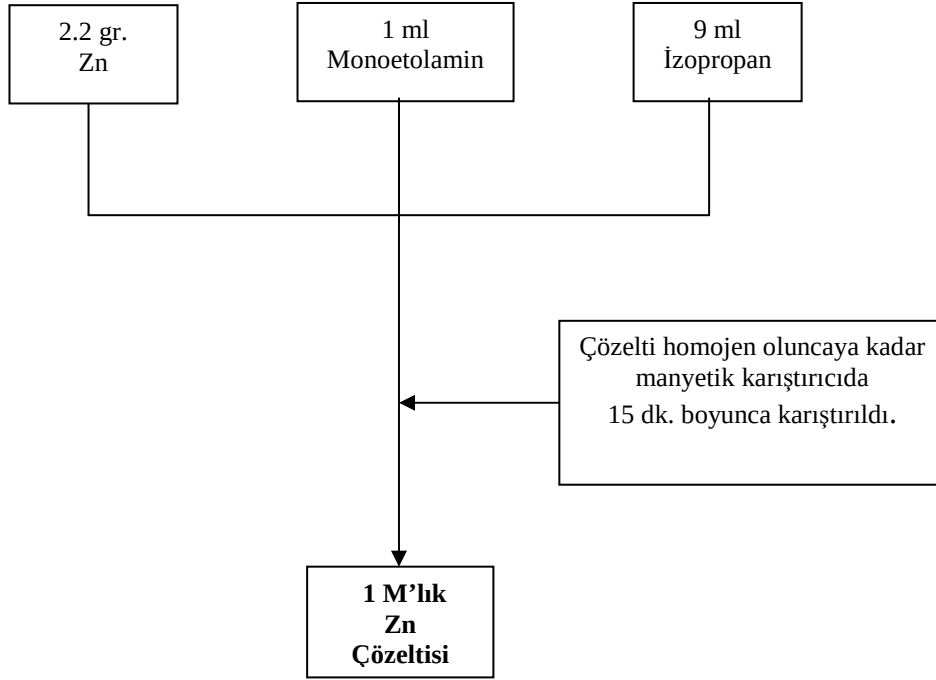
5.2 PC Çözeltisinin Hazırlanması



Şekil 5.1. PC Çözeltisinin Hazırlanış Diyagramı

PC Çözeltisinin Hazırlanışı: 0.02 gr. Bisphenol A carbonate polimerinin üzerine 0,5 ml. polyethylene glycol, çözeltinin cam yüzeyine tutunabilmesi için 0.1 gr. Polyethylene glycol 6000, son olarak da 7 ml. diklor metan ilave edildi. Polimerin çözünebilmesi için çözelti 10 dk. boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Ve çözelti hazırlandı.

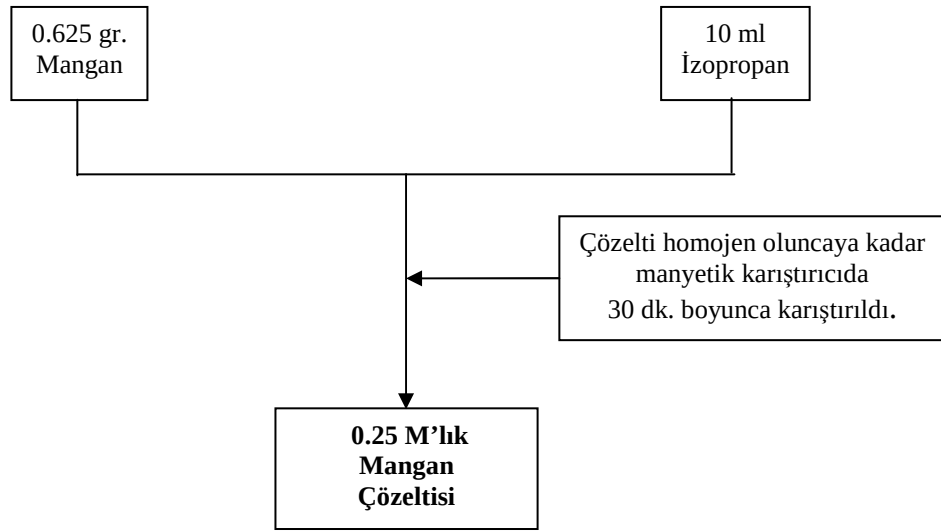
5.3 Çinko(Zn) Çözeltisinin Hazırlanması



Şekil 5.2. Zn Çözeltisinin Hazırlanış Diyagramı

Zn Çözeltisinin Hazırlanması: 2.2 gr. Zn' ı çözebilmek için üzerine 1 ml monoetolamin ile 9 ml izopropan ilave edildi. Manyetik karıştırıcıda 15 dk. Boyunca karıştırıldı ve 1 M'lık Zn çözeltisi elde edildi.

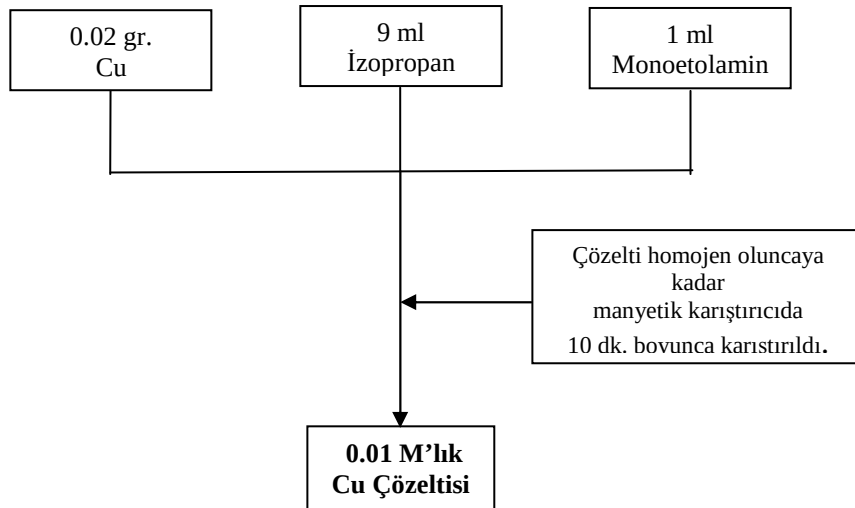
5.4 Mangan(Mn) Çözeltisinin Hazırlanması



Şekil 5.3. Mn Çözeltisinin Hazırlanış Diyagramı

Mangan Çözeltisinin Hazırlanışı: 0.625 gr. Mangan'ın çözünebilmesi için üzerine 10 ml izopropan ilave edildi. Ve manyetik karıştırıcıda 30 dk boyunca karıştırıldı.

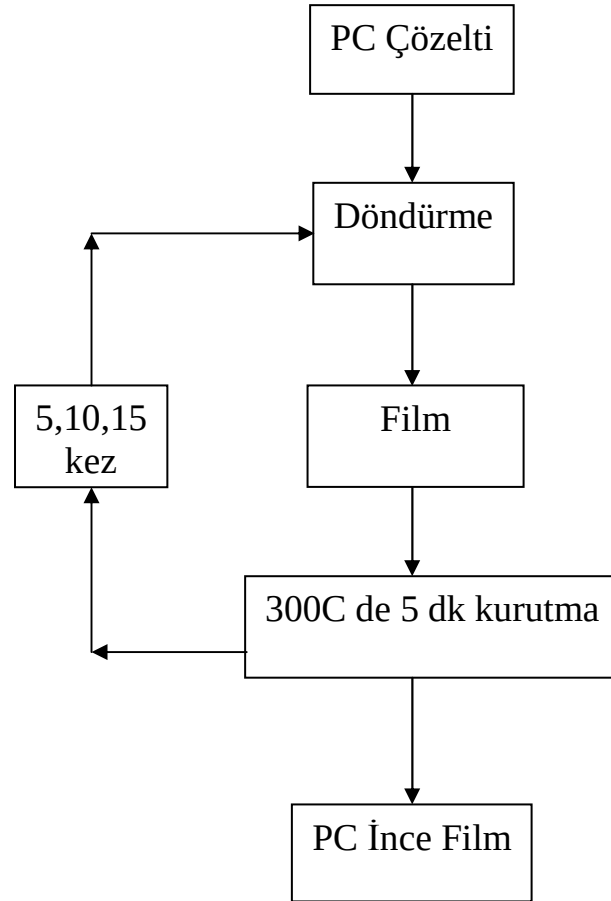
5.5 Bakır(Cu) Çözeltisinin Hazırlanması



Şekil 5.4. Cu Çözeltisinin Hazırlanış Diyagramı

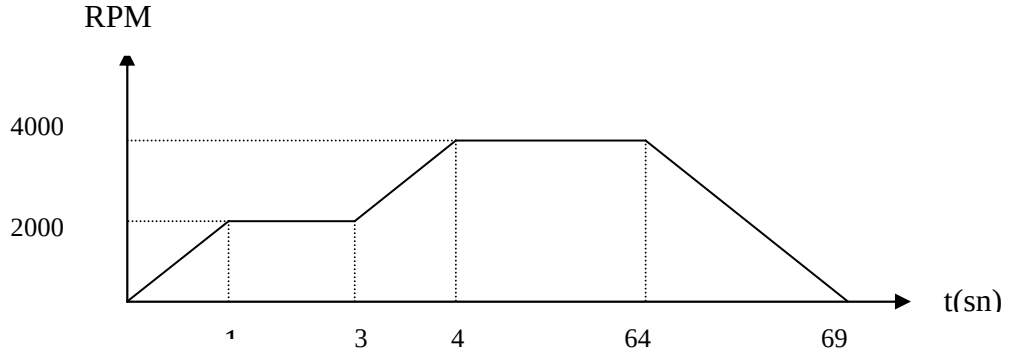
Cu Çözeltisinin Hazırlanması: 0.02 gr Cu'ı çözebilmek için 9 ml izopropan ile 1 ml monoetolamin ilave edildi. Manyetik karıştırıcıda 10 dk boyunca karıştırıldı. 0.01 M'lık Cu çözeltisi elde edildi.

5.6 PC İnce Filmlerinin Kaplanması



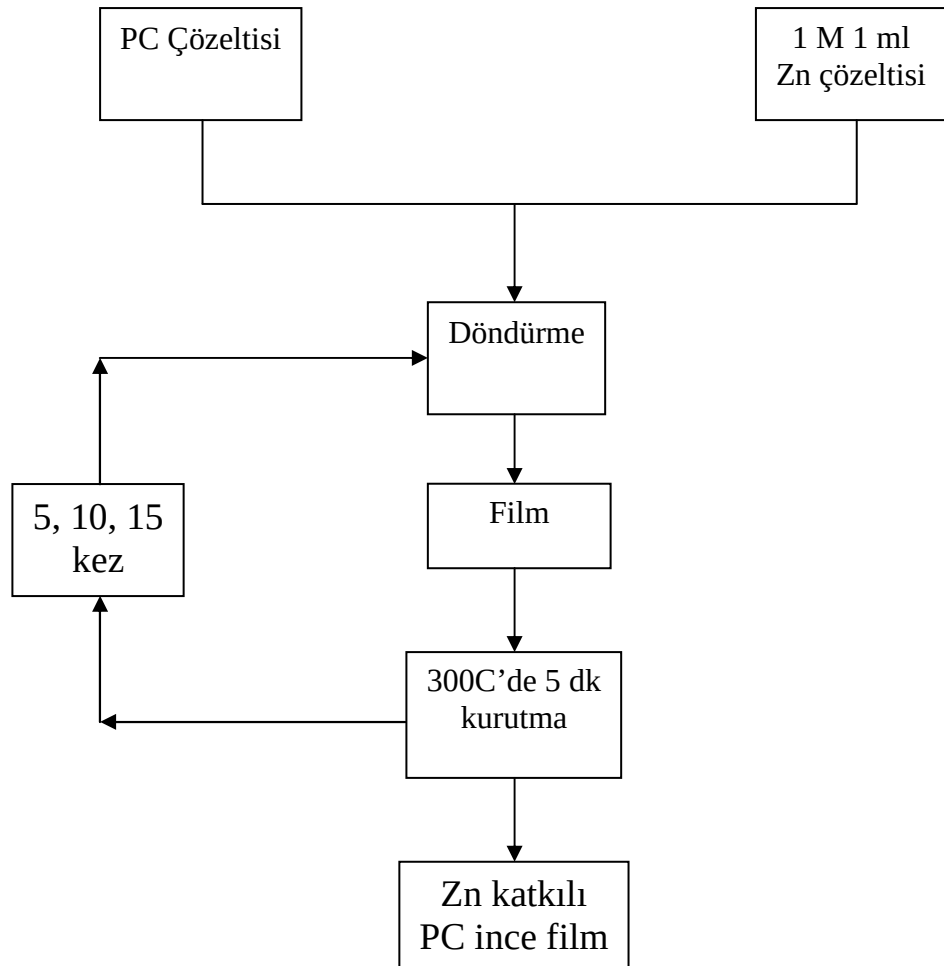
Şekil 5.5. PC İnce Filmlerin Hazırlanış Diyagramı

PC Filmlerin hazırlanması: Hazırlanmış olan PC çözeltisi cam altlık üzerine damlatıldı. Spin coater cihazı ile şekil 5.6'da gösterilen sürelerde döndürme yöntemiyle (spin coating) kaplama yapıldı. Hazırlanan kaplama 300⁰C de 5 dk boyunca kurutuldu ve bu işlemler 5,10, ve 15 kez tekrar edildi.



Şekil 5.6. Spin Coater Cihazının Döndürme (Spin) Hız ve Süreleri

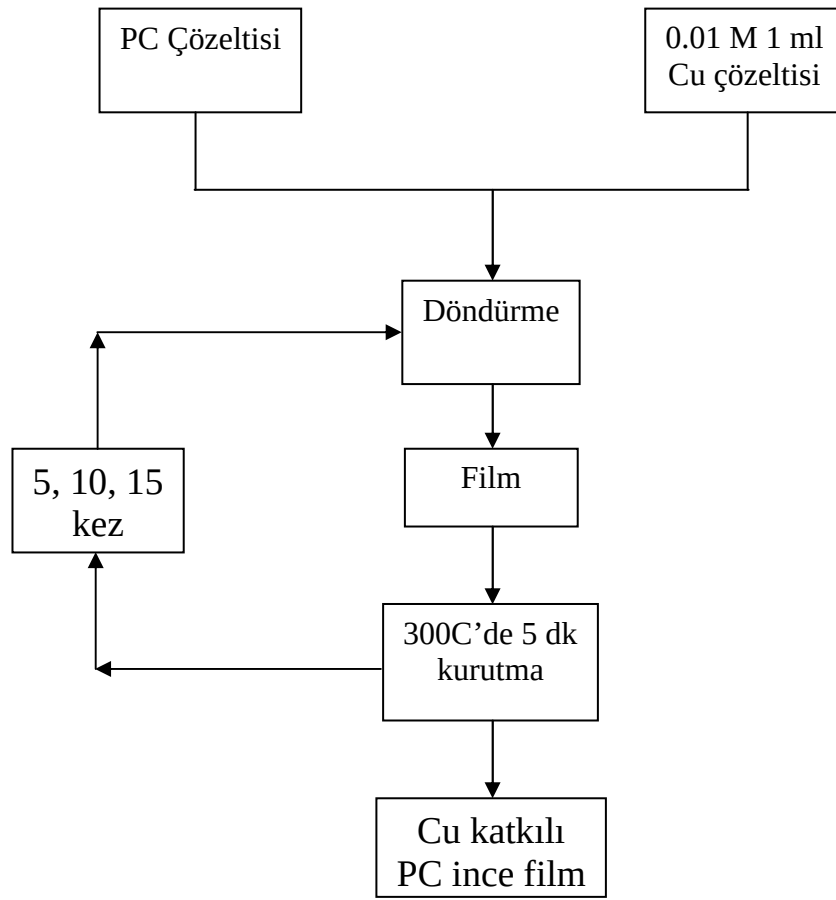
5.7 Zn Katkılı PC İnce Filmlerinin Hazırlanması



Şekil 5.7. Zn Katkılı PC İnce Filmlerin Hazırlanış Diyagramı

Zn katkılı PC Filmlerin Hazırlanışı: Hazırlanan PC çözeltisinin içine 1M'lık Zn çözeltisinden 1 ml damlatıldı. Elde edilen çözelti cam altlık üzerine damlatıldı. Spin coater cihazında Şekil 5.6'da gösterilen sürelerde döndürme yöntemiyle (spin coating) kaplama yapıldı. Hazırlanan kaplama 300⁰C'de 5 dk. boyunca kurutuldu ve bu işlemler 5,10 ve 15 kez tekrar edildi.

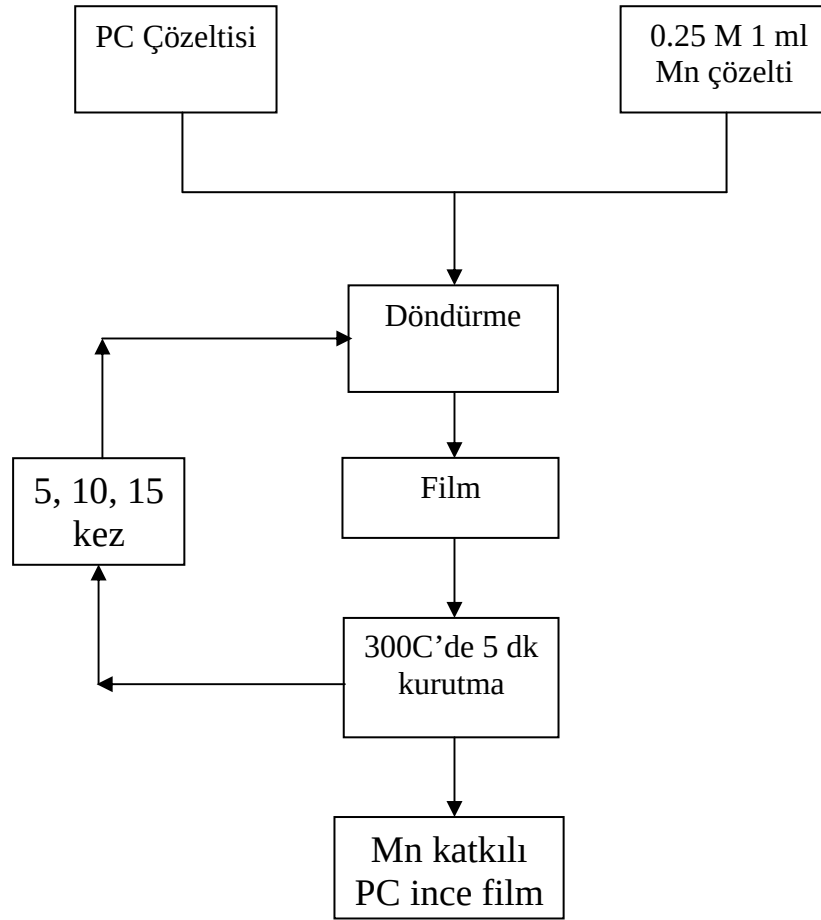
5.8 Cu Katkılı PC İnce Filmlerin Hazırlanması



Şekil 5.8. Cu Katkılı PC İnce Filmlerin Elde Ediliş Diyagramı

Cu Katkılı PC İnce Filmlerin Hazırlanması: Hazırlanan PC çözeltisinin içine 0.01 M'lık Cu çözeltisinden 1 ml damlatıldı. Elde edilen çözelti cam altlık üzerine damlatıldı. Spin coater cihazında Şekil 5.6'da gösterilen sürelerde döndürme yöntemiyle (spin coating) kaplama yapıldı. Hazırlanan kaplama 300⁰C'de 5 dk. boyunca kurutuldu ve bu işlemler 5,10 ve 15 kez tekrar edildi.

5.9 Mn Katkılı PC İnce Filmlerinin Hazırlanması



Şekil 5.9. Mn katkılı PC İnce Filmlerin Hazırlanış Diyagramı

Mn Katkılı PC İnce Filmlerin Hazırlanması: Hazırlanan PC çözeltisinin içine 0.25 M'lık Mn çözeltisinden 1 ml damlatıldı. Elde edilen çözelti cam altlık üzerine damlatıldı. Spin coater cihazında Şekil 5.6'da gösterilen sürelerde döndürme yöntemiyle (spin coating) kaplama yapıldı. Hazırlanan kaplama 300⁰C'de 5 dk. boyunca kurutuldu ve bu işlemler 5, 10 ve 15 kez tekrar edildi.

1

2

4

6 DENEYSEL SONUÇLAR

6.1 Spektroskopik Yüzey Yöntemleri

Son yüzyıllarda yüzey analizi için çok çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemler yüzeylerin mikro yapısal görüntülerinin elde edilmesinde, yüzey alanlarının, yüzey pürüzlüğünün, gözenek boyutlarının ve yansıtıcılığının ölçümünde kullanılır. 1950'lerden başlayarak spektroskopik yüzey yöntemleri yüzeylerin kimyasal niteliği hakkında bilgi sağlamak üzere kullanılmaktadır.

Burada katı numune foton, iyon veya nötral moleküllerle ışınlanır. Bu demetin yüzey üzerine çarpması sonucu, katı yüzeyden yine fotonlardan, elektronlardan, moleküllerden veya iyonlardan oluşan ikincil demet yayınlanır. Birincil demeti oluşturan parçacık tipiyle ikincil demeti oluşturan parçacık tipi mutlaka aynı olmak zorunda değildir. Saçılma, tozlaşma veya emisyon sonucu meydana gelen ikincil demet daha sonra çeşitli spektroskopik yöntemlerle incelenir. En etkin yüzey yöntemleri birincil, ikincil demetlerin veya her ikisinin elektron, iyon veya moleküllerden oluştuğu fakat fotonların yer almadığı sistemlerdir. Bu tür bir sınırlama sayesinde, ölçümlerin sadece numune yüzeyinde olması iç kısımların etkilenmemesi sağlanır. Örneğin, 1-keV'lık elektron veya iyon demeti yüzeyden yaklaşık 25 Å'luk derinliğe girebilirken, aynı enerjili foton demetinin yüzeyden içeri sızma derinliği 10^4 Å civarındadır.

Bu çalışmada atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır.

6.1.1 Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

Atomik kuvvet mikroskobu hem iletken hem yalıtkan yüzeylere uygulanabilir. Bu sistemde kuvvete karşı duyarlı bir ucu iğneli pikap koluna benzer denge çubuğu tüm numune yüzeyi üzerinde rast gele düzende taranır. Denge çubuğu ile numune arasında oluşan Van Der Waals kuvveti, denge çubuğunda küçük oynamalara neden olur ve bu küçük oynamalar optik araçlarla tayin edilir. Denge

çubuğunun sapmasının tayininde kullanılan en yaygın yöntem; bir lazer demeti denge çubuğu üzerindeki bir noktadan yansıtılarak, hareketi tayin eden parçalara ayrılmış bir fotodiyoda ulaşır. Tarama sırasında uçta oluşan kuvvet, ucun aşağı ve yukarı hareketi ile sabit tutulur ve bu topografik bilgi sağlar. AFM'lerin avantajı iletken olmayan numunelere uygulanabilir olmasıdır. [Kılıç, 2000]

Aşağıdaki şekillerde saf PC ve katkılı PC ince filmlerinin AFM sonuçları görülmektedir. Saf PC filmlerinin AFM sonuçlarına bakıldığında morfolojik yapısının granül şekilde olduğu ve katman sayısı arttıkça tanecik boyutunun yani granül yapının küçüldüğü gözlenmektedir (şekil 6.1.a,b,c; 6.2.a,b,c; 6.3.a,b,c; 6.4.a,b,c; tablo 6.1). PC çözeltisinin içerisine katılan farklı katkı maddelerinin filmin topografik yapısını değiştirdiği gözlemlenmiştir. Zn katkılı PC ince filmlerin morfolojik yapısına bakıldığında, katman sayısı arttıkça yapının polihedral taneler olduğu ve daha düzenli bir yapıya geçtiği gözlenmektedir. Zn katkılı filmlerde ortalama tane boyutunun giderek büyüdüğü görülmüştür (şekil 6.1.d,e,f; 6.2.d,e,f; 6.3.d,e,f; 6.4.d,e,f; tablo 6.1). Deneyler oda sıcaklığında ve oksijenli ortamda yapıldığı için, numuneler havayla temas durumunda idi. Zn katkılı filmlerde ortalama tane boyutunun farklılaşmasında;

1. Sıcaklığın yeterli gelmemiş olması,
2. Isıl işlemin yeterli süre uygulanmamış olması,
3. Isıl işlem uygulanırken numune, O_2 ile reaksiyona girip farklı yapı oluşturup, bu yapının üzerine tekrar film kaplaması yapılmış olması,
4. Katkı olarak kullandığımız malzemenin molaritesinin fazla olması,
5. Numunenin üzerine toz, kir, v.s., yapışması

İhtimallerinin bir yada birkaçı etkilidir.

Mn katkılı PC ince filmlerinin de morfolojik yapısına bakıldığında, burada da yapının polihedral yapı olduğu görülmektedir, Şekil 6.1.g,h,k; 6.2.g,h,k; 6.3.g,h,k; 6.4.g,h,k. Burada ortalama tane boyutu genel olarak küçüldüğü gözlenmiştir, Tablo 6.1.

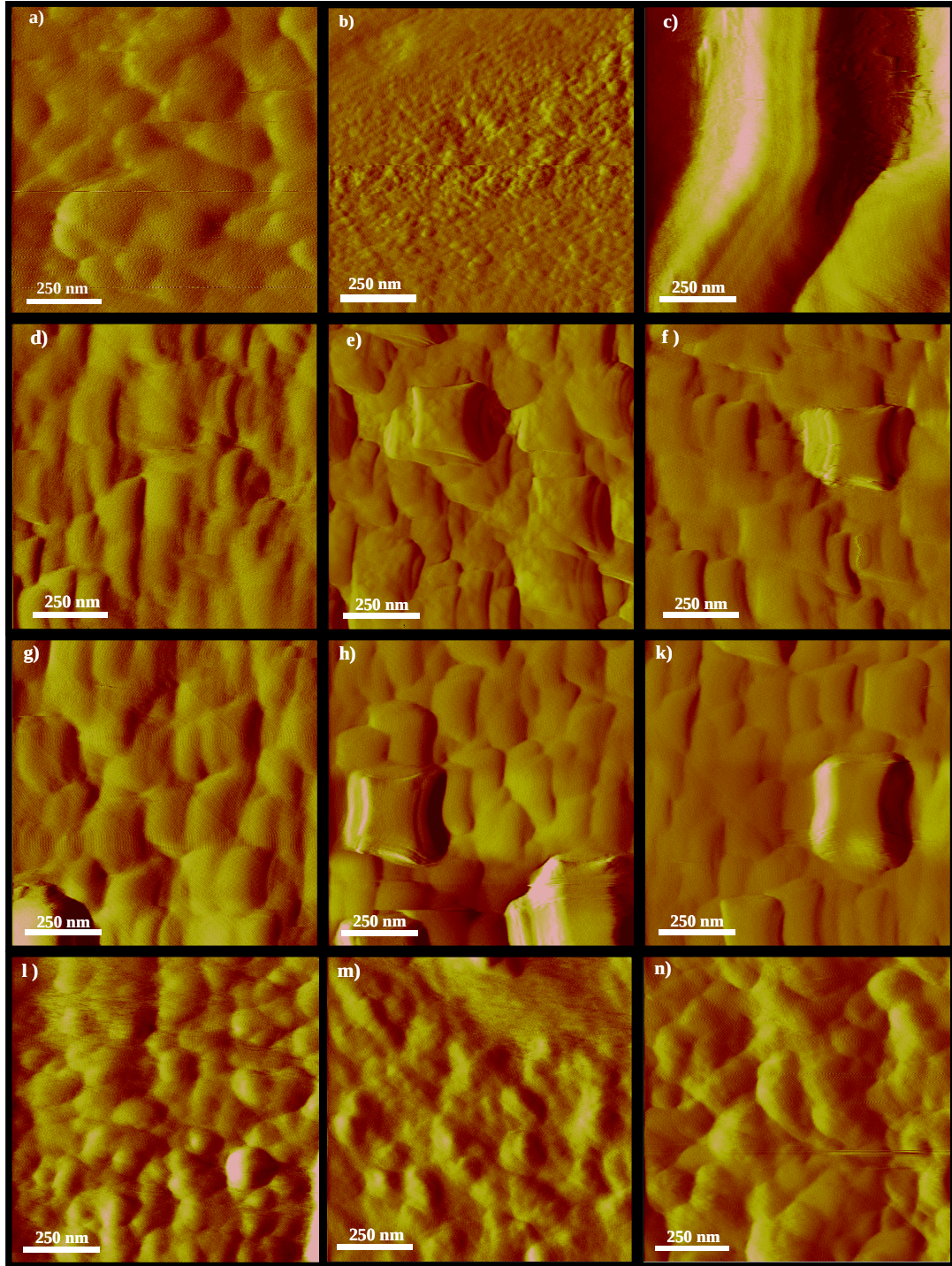
Cu katkılı PC ince filmlerin morfolojik yapısına bakıldığında, granül yapıda olduğu ve ortalama tane boyutunun, katman sayısı arttıkça azaldığı görülmektedir. Şekil 6.1.l,m,n; 6.2.l,m,n; 6.3.l,m,n; 6.4.l,m,n; tablo 6.1.

Katkılı ve katkısız PC ince filmlerin ortalama tane boyutları, yüzey pürüzlülükleri (RMS) ve bu ölçümlerin alındığı yüzey mesafeleri (L) aşağıda bulunan tablo(1.1)'de verilmiştir.

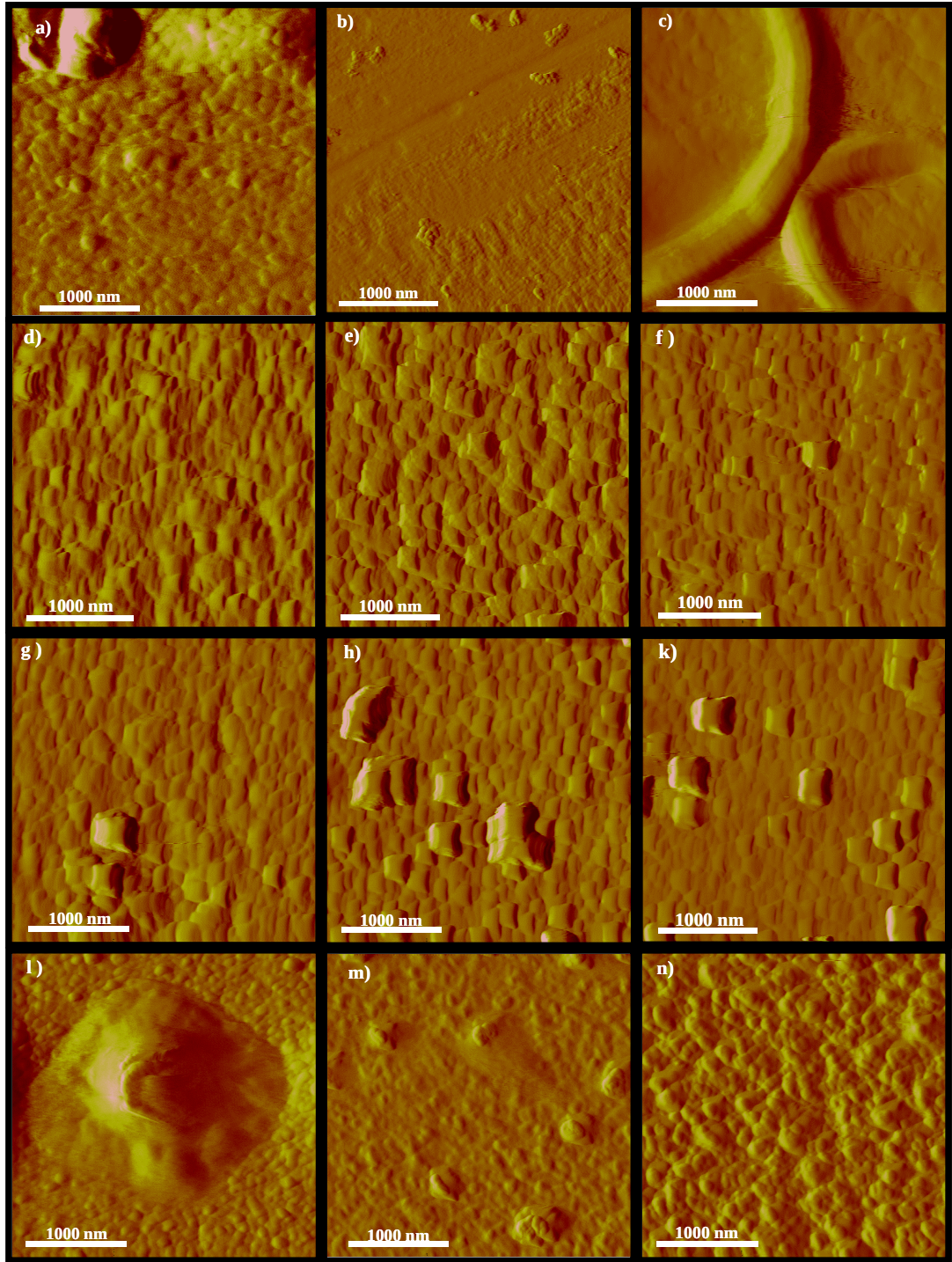
Tablo 6.1. İnce Filmlerin Ortalama Tane Boyutu, Yüzey Pürüzlülüğü ve Taranan Uzunluk Değerleri

Örnek	Ortalama Tane Boyutu (çap:µm)	Yüzey Pürüzlülüğü (RMS: nm)	Taranan Uzunluk (L:µm)
PC 5 kat	0.20	0.085	1.402
PC 10 kat	0.041	0.119	1.400
PC 15 kat	0.035	0.454	1.381
Zn katkılı 5 kat	0.125	0.131	1.383
Zn katkılı 10kat	0.200	0.413	1.383
Zn katkılı 15kat	0.250	0.240	1.365
Mn katkılı 5 kat	0.250	0.179	1.400
Mn katkılı 10kat	0.200	0.660	1.275
Mn katkılı 15kat	0.150	0.460	1.316
Cu katkılı 5 kat	0.200	0.167	1.391
Cu katkılı 10 kat	0.150	0.215	1.404
Cu katkılı 15 kat	0.125	0.412	1.406

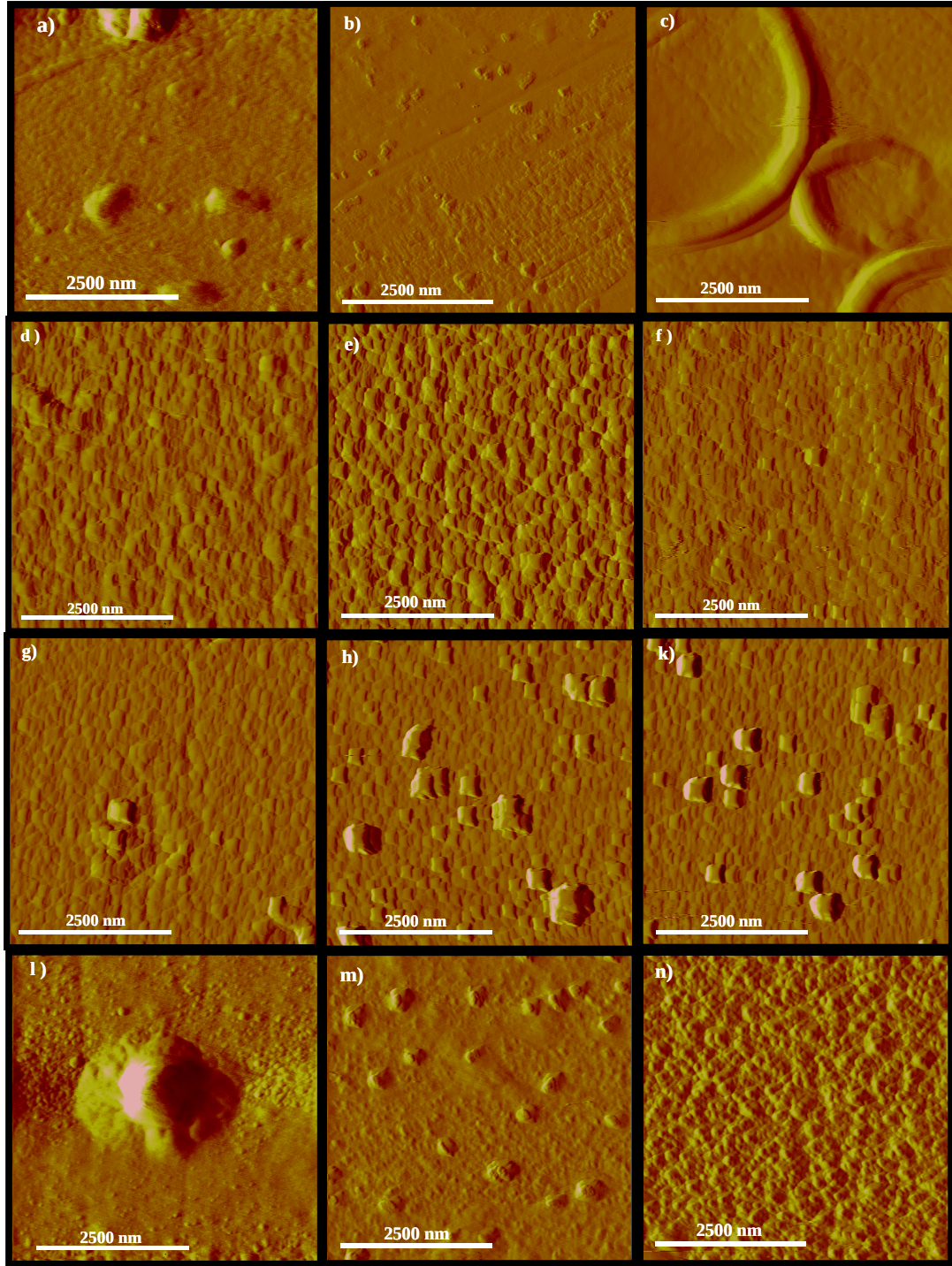
Saf PC ve katkılı PC ince filmlerinin 1µ,3µ, 5µ ve 10µ'luk tarama alanlarında katman sayısına ve katkı maddesine göre morfolojik değişimlerini gösteren AFM resimleri aşağıda bulunmaktadır. 6.1.c, 6.2.c, 6.2.l, 6.3.c ve 6.3.l numaraları AFM resimleri çözelti hazırlanmasında, kaplama esnasında veya kaplama sonrasında oluşmuş hataları içermektedir.



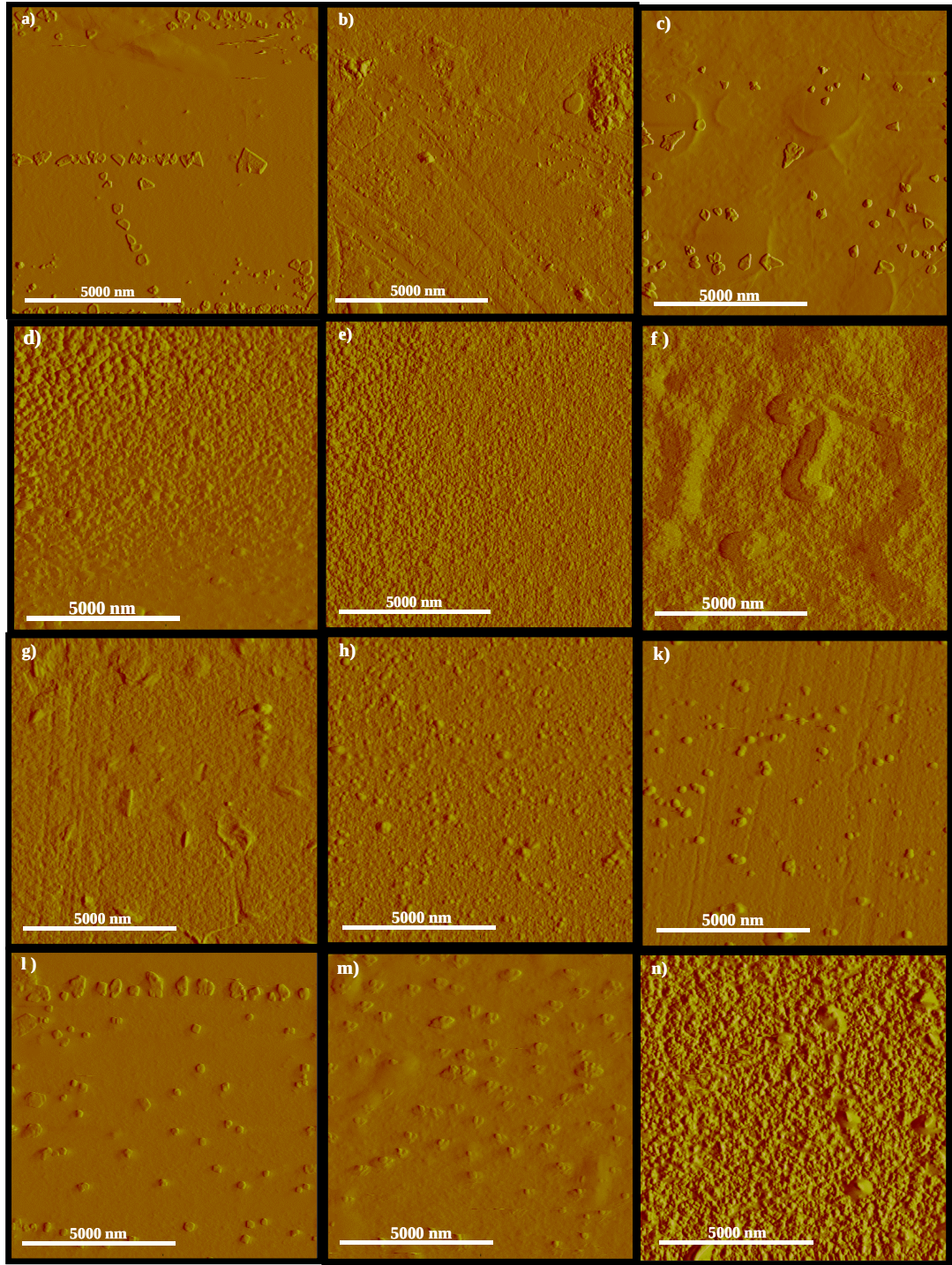
Şekil 6.1.a) Saf PC İnce Filmin AFM Mikrografı 5 Kat Kaplama b) 10 Kat c) 15 Kat
 d) Zn Katkılı PC İnce Filmin AFM Mikrografı 5 Kat Kaplama e) 10 Kat f) 15 Kat
 g) Mn Katkılı PC İnce Filmin AFM Mikrografı 5 Kat Kaplama h) 10 Kat k) 15 Kat
 l) Cu Katkılı PC İnce Filmin AFM Mikrografı 5 Kat Kaplama m) 10 Kat n) 15 Kat



Şekil 6.2.a) Saf PC İnce Filmin AFM Mikrografı 5 Kat Kaplama b) 10 Kat c) 15 Kat
 d) Zn Katkılı PC İnce Filmin AFM Mikrografı 5 Kat Kaplama e) 10 Kat f) 15 Kat
 g) Mn Katkılı PC İnce Filmin AFM Mikrografı 5 Kat Kaplama h) 10 Kat k) 15 Kat
 l) Cu Katkılı PC İnce Filmin AFM Mikrografı 5 Kat Kaplama m) 10 Kat n) 15 Kat



Şekil 6.3.a) Saf PC İnce Filmin AFM Mikrografı 5 Kat Kaplama b) 10 Kat c) 15 Kat
 d) Zn Katkılı PC İnce Filmin AFM Mikrografı 5 Kat Kaplama e) 10 Kat f) 15 Kat
 g) Mn Katkılı PC İnce Filmin AFM Mikrografı 5 Kat Kaplama h) 10 Kat k) 15 Kat
 l) Cu Katkılı PC İnce Filmin AFM Mikrografı 5 Kat Kaplama m) 10 Kat n) 15 Kat

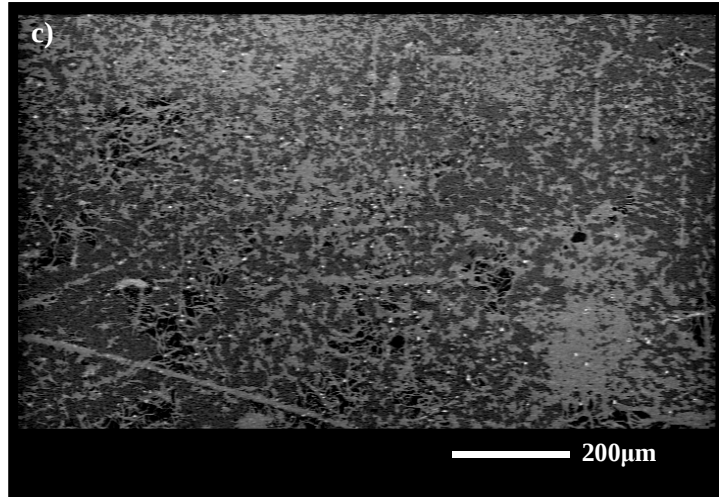
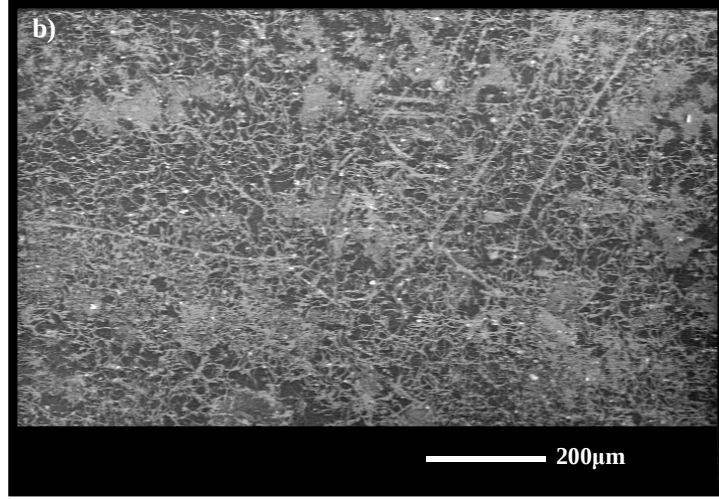
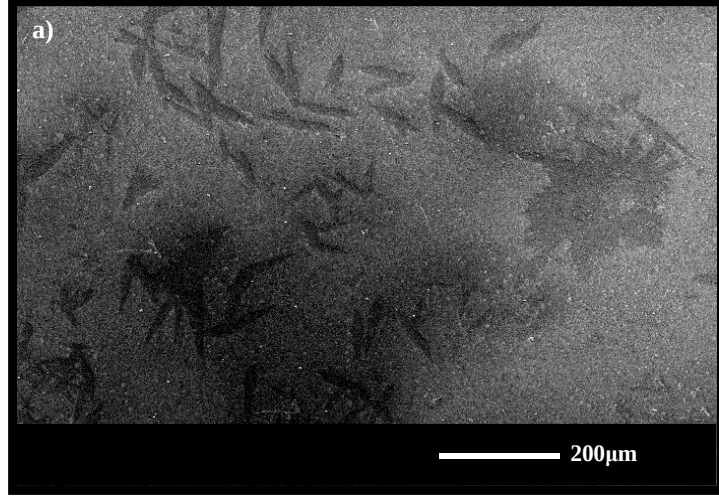


Şekil 6.4.a) Saf PC İnce Filmin AFM Mikrografı 5 Kat Kaplama b) 10 Kat c) 15 Kat d) Zn Katkılı PC İnce Filmin AFM Mikrografı 5 Kat Kaplama e) 10 Kat f) 15 Kat g) Mn Katkılı PC İnce Filmin AFM Mikrografı 5 Kat Kaplama h) 10 Kat k) 15 Kat l) Cu Katkılı PC İnce Filmin AFM Mikrografı 5 Kat Kaplama m) 10 Kat n) 15 Kat

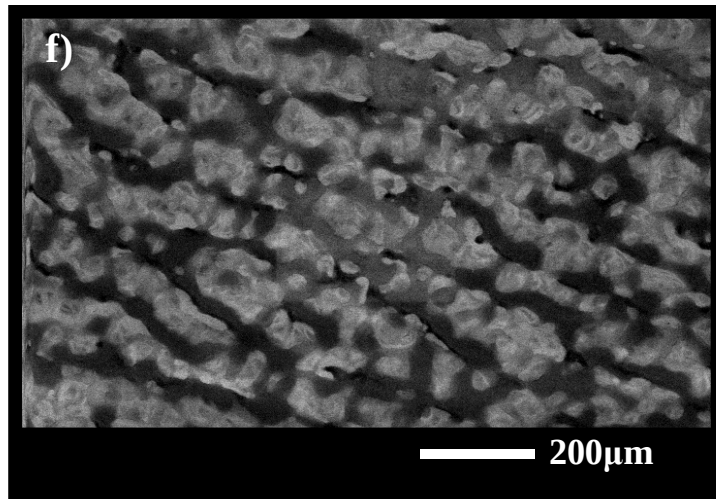
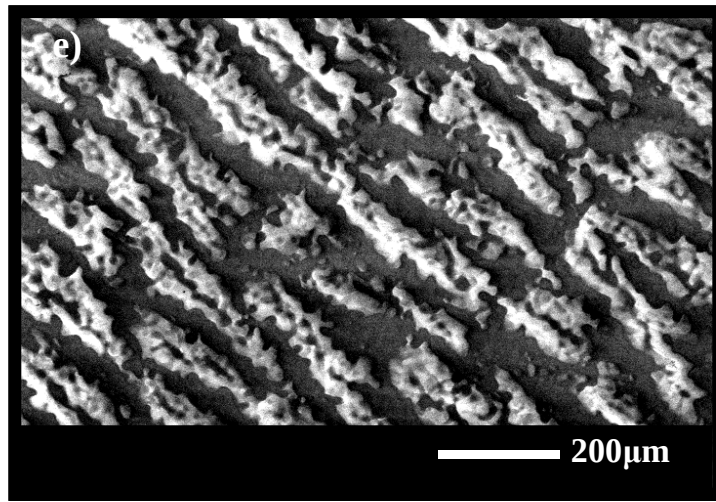
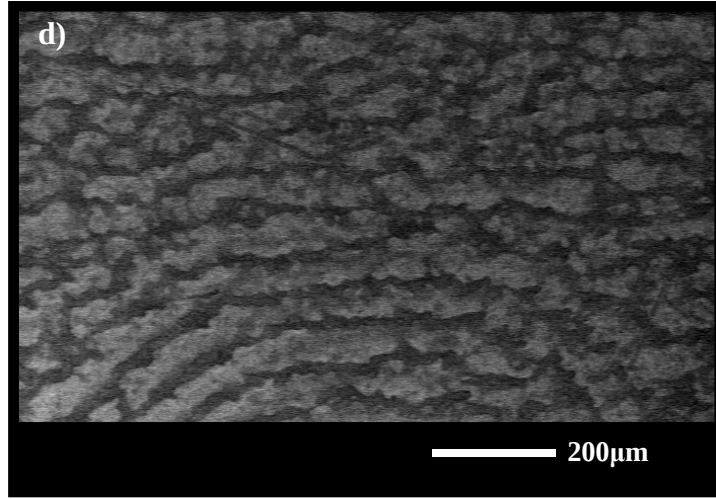
6.1.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskopta, katı numune üzeri rasgele bir şekilde yüksek enerjili bir elektron demetiyle taranır. Bu teknikte yüzeyden çeşitli tür sinyaller oluşturulur. Bunlar, geri saçılmış elektronlar, ikincil elektronlar, auger elektronları, X-ışını flüoresans fotonları ve değişik enerjili fotonlardır. Bunların içinde en yaygın olarak kullanılan iki tanesi; taramalı elektron mikroskobunun temeli oluşturan geri saçılmış ve ikincil elektronlardır. Taramalı elektron mikroskobu bize numune hakkında hem topografik hem de morfolojik bilgi sağlar. Yalıtkan numunelere uygulanabilmesi için numune yüzeyinin iletken bir maddeyle örneğin altınla kaplanması gerekmektedir. SEM’de ince filmlerin kalınlık ölçümleri de yapılmaktadır.

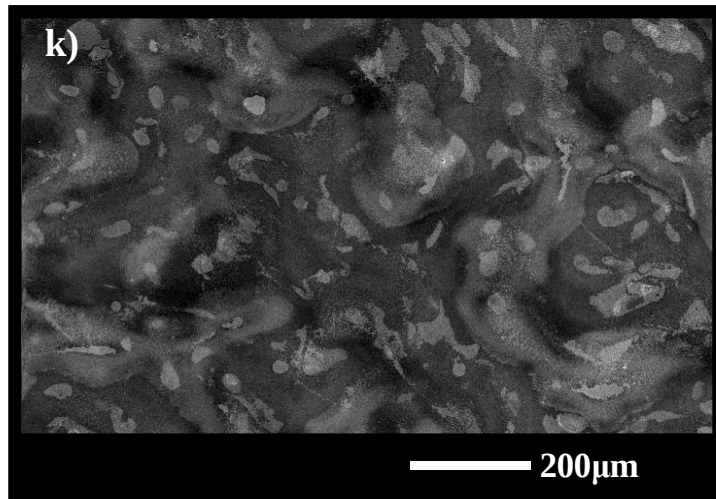
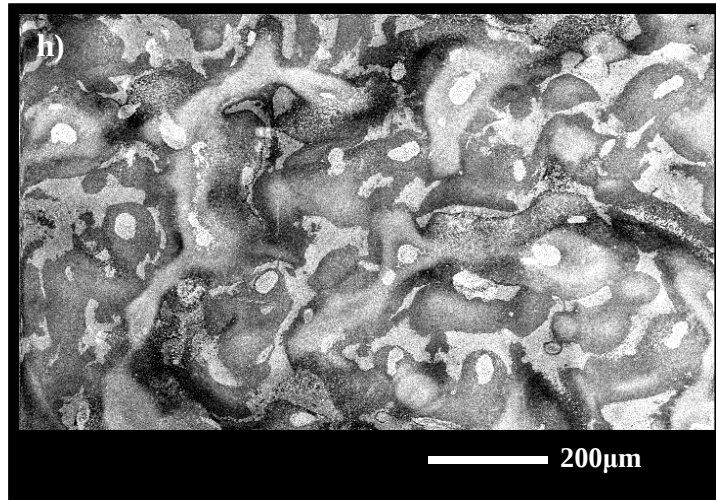
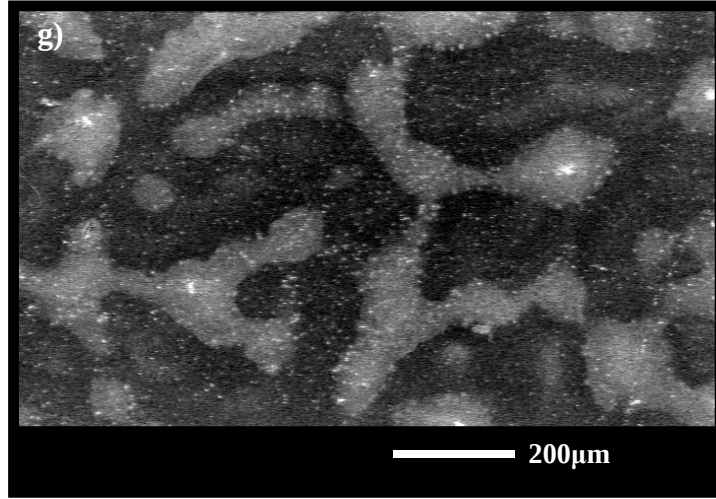
Aşağıdaki şekil 6.5.a,b,c; 6.6.a,b,c,’de saf PC ince filmlerinin SEM fotoğrafları görülmektedir. Burada polimerleşme zincirleri görülmekte, katman sayısı arttıkça polimer zincirlerin daha sıkı hale geldiği ve buna bağlı olarak yapılar arasındaki boşluğun azaldığı görülmektedir. Fotoğraflarda ağlar üzerinde görülen beyaz noktalar ise filmde kaplama sırası ve sonrası oluşmuş toz ve kirlerdir. Saf PC çözeltisinin içine katılan Zn, filmin morfolojisini tamamen değiştirmiş, yapıyı daha düzenli hale getirmişlerdir. Şekil 6.5.d,e,f, şekil 6.6.d,e,f. Mn katıldığında gerçekleşmemesinin nedeni, Mn’ın molaritesinin Zn’un molaritesinden düşük olmasından kaynaklanmaktadır (şekil6.5.g,h,k; şekil 6.6.g,h,k). Mn’ın molaritesi artırıldığında da çözeltiyi bozduğu gözlenmiştir.



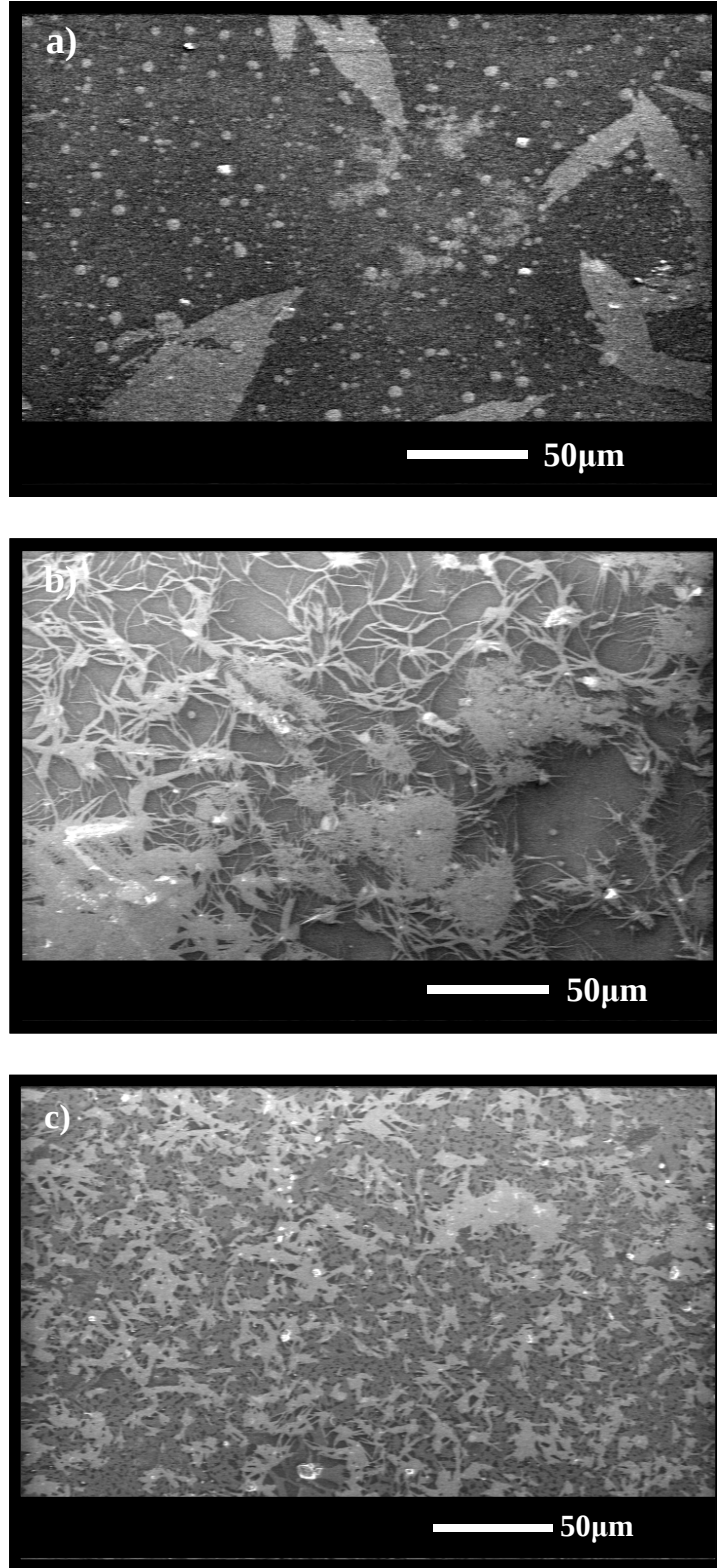
Şekil 6.5.a) Saf PC İnce Filmin SEM Mikrografi b) 5 Kat Kaplama c) 10 Kat



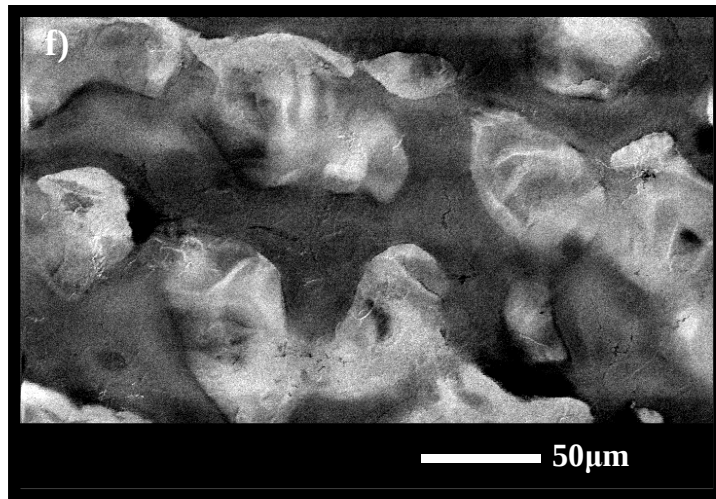
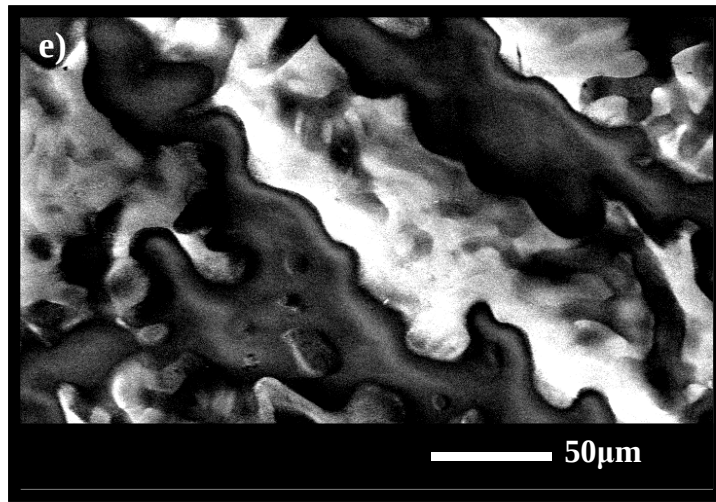
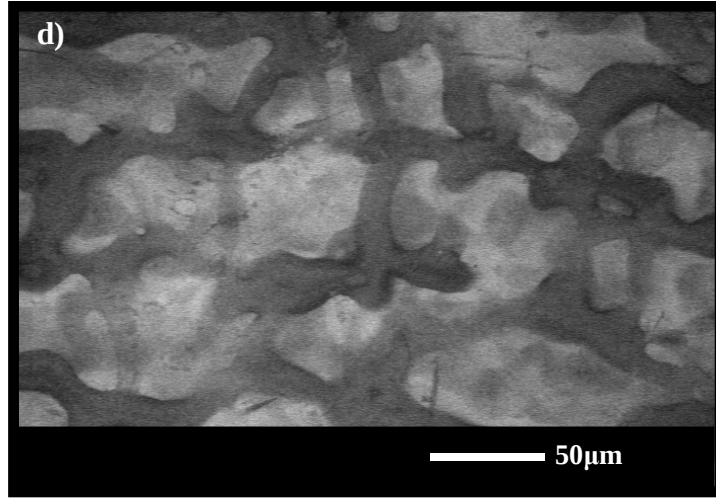
Şekil 6.5.d) Zn Katkılı PC İnce Filmin SEM Mikrografı 5 Kat kaplama e) 10 Kat
f) 15 Kat



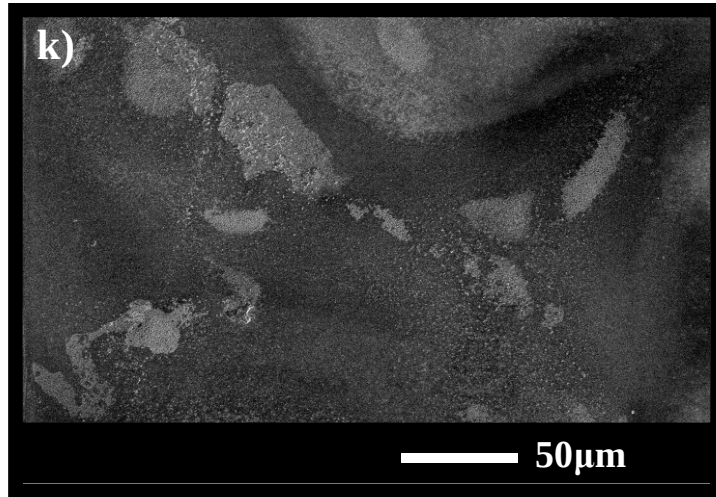
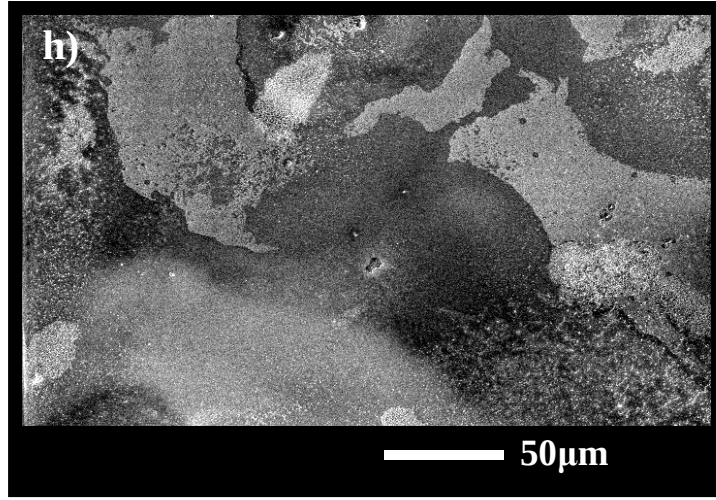
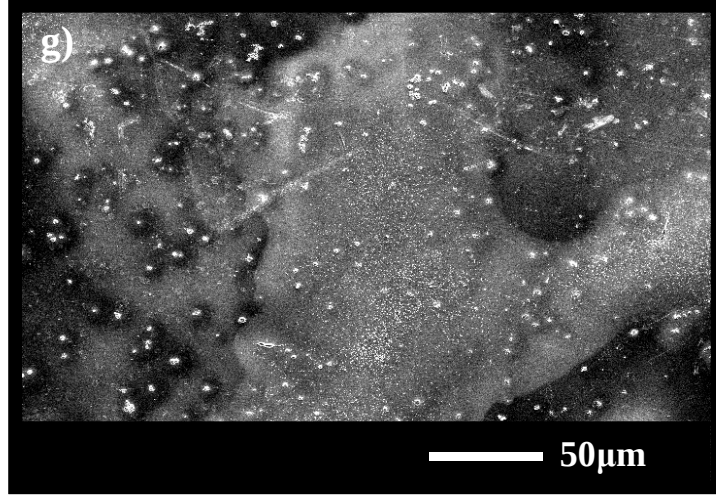
Şekil 6.5.g) Mn Katkılı PC İnce Filmin SEM Mikrografı 5 Kat Kaplama h) 10 Kat
k) 15 Kat



Şekil 6.6.a) Saf PC İnce Filmin SEM Mikrografı 5 Kat Kaplama b) 10 Kat c) 15 Kat



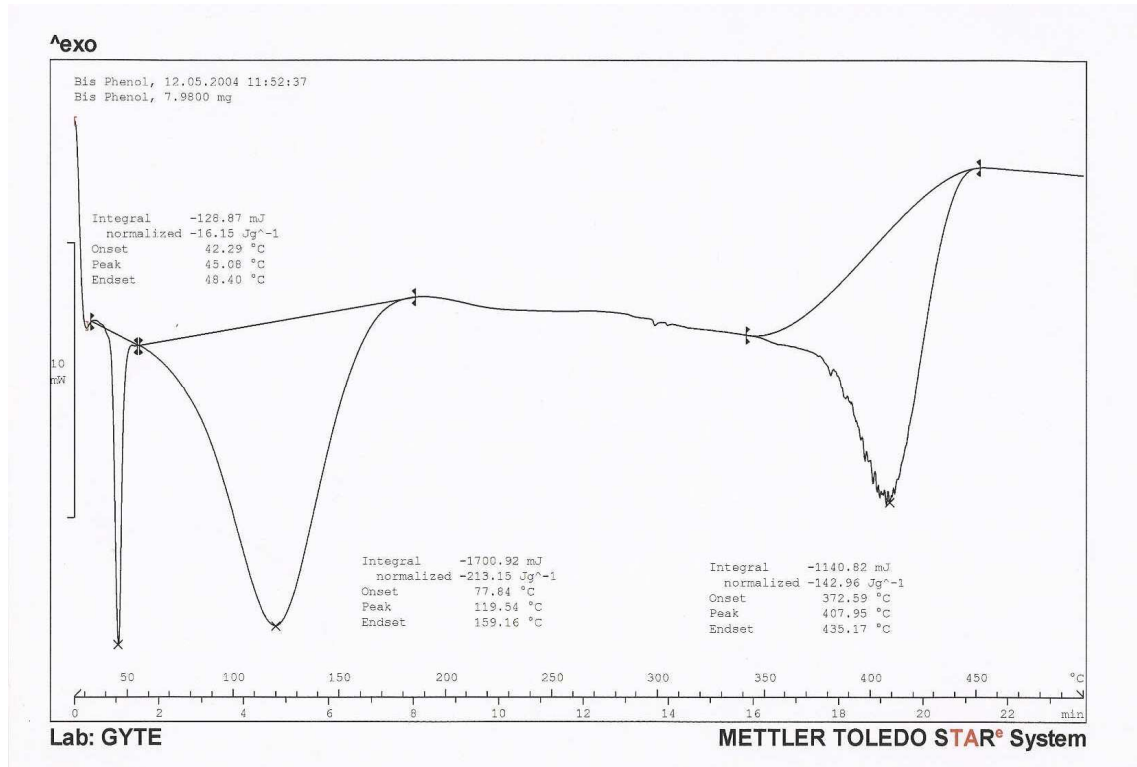
Şekil 6.6.d) Zn Katkılı PC İnce Filmin SEM Mikrografı 5 Kat Kaplama e) 10 Kat
f) 15 Kat



Şekil 6.6.g) Mn Katkılı PC İnce Filmin SEM Mikrografı 5 Kat Kaplama h) 10 Kat
k) 15 Kat

6.2 Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

Termal analiz yönteminin genel olarak tanımını yapacak olursak: Maddeye kontrollü sıcaklık programı uygulandığında, maddenin ve/veya reaksiyon ürünlerinin fiziksel özelliklerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçüldüğü bir tekniktir. Termal analiz yöntemleri, polimer, ilaç, mineraller, metaller ve alaşımlar gibi çok çeşitli endüstri ürünlerinin hem kalite kontrol hem de araştırma çalışmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Termal analiz yöntemlerinde en yaygın olarak kullanılan yöntem olan, diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), numune ve frekansa ısı akışı arasındaki farkı, kontrollü bir sıcaklık programı uygulayarak sıcaklığın fonksiyonu olarak inceleyen termal bir yöntem olarak tanımlanabilir.



Şekil 6.7: Saf PC Çözeltisinin DSC Sonucu

Kullanılan cihaz: DSC 822(Metler Toledo)

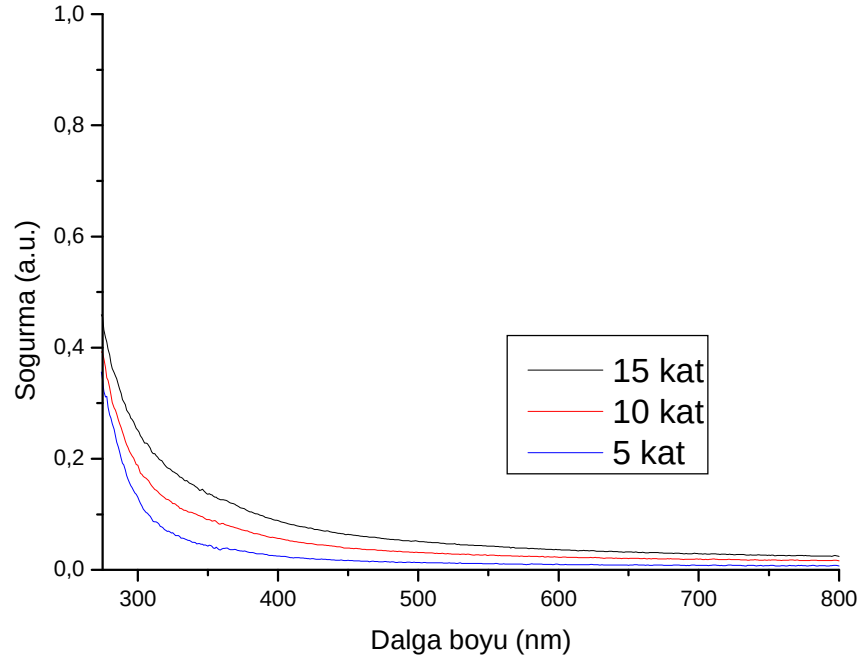
Sıcaklık dakika 25 °C yükseltilerek 0°C ile 500°C arasında PC çözeltisinin termal analizine bakıldı. Burada 2 tane erime noktası ve 1 tane de bozunma noktası görülmektedir (şekil 6.7). Birincisi 45.08°C'de PEG 6000'e ait, ikincisi 119.54°C'de PC ye ait erime pikleridir. 407.95°C'deki pik ise PC'nin bozunma noktasını

göstermektedir [Delpech et.al. 2002, Feller and Bourmaud, 2003, Verheyen et.al. 2001]. Yapılan çalışmalarda 400⁰C'den sonra PC'nin bozunduğu [Montaudo et.al. 2002] ve ilave edilen maddenin oranına, miktarına göre T_m değeri değiştiği bulunmuş [Wang et.al. 2004]. PEG kristal yapıda olmasına rağmen çözeltinin kristal yapıda olmasını beklemiyoruz. Bunun nedeni; PEG 'in 300⁰C'de buharlaşmasıdır [Zhang et.al. 2003]. Hazırladığımız filmin X-Ray de 10⁰-40⁰ arasında ölçümü alındı. Herhangi bir faz oluşumu bulunamadı, malzemenin amorf yapıda olduğu görüldü.

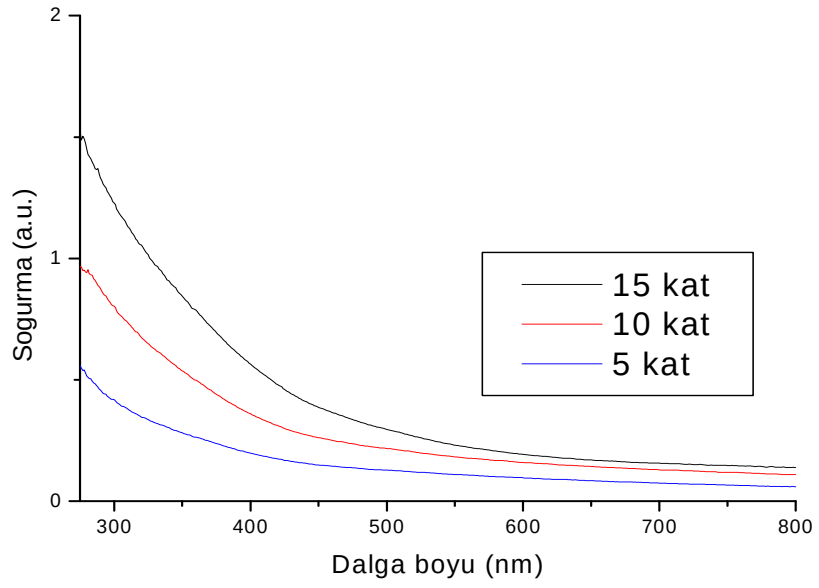
6.3 İnce Filmlerin U.V Sonuçları

PC ince filmlerin soğurma ölçümleri 300-800 nm dalga boyları arasında yapılmıştır. 5,10 ve 15 katlı filmlerin soğurmaları katman sayısına ve katkı maddelerine göre incelenmiştir.

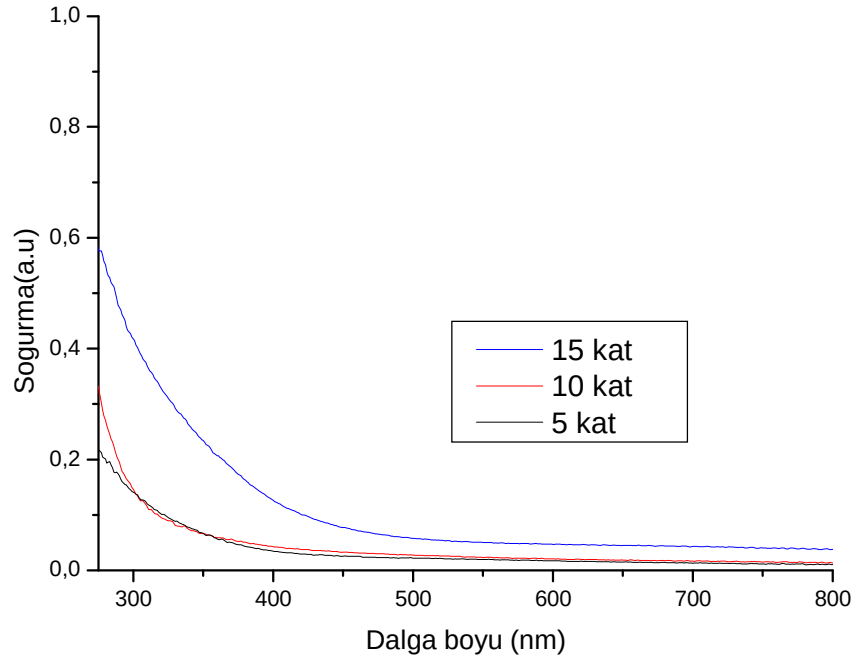
Katman sayısının artması, filmin kalınlığının ve soğurmanın artmasına neden olmaktadır. Katkı maddesinin ilavesi ile de soğurmada artış gözlenmektedir. Zn katkısı ilave edildiği zaman 350- 400 nm arasında Zn'in karakteristik soğurması gözlenmiştir, şekil 6.30. Diğerlerinde görülmemesinin nedeni; Zn katkılı çözelti 1 M iken, Cu katkılı çözeltinin 0.01 M ve Mn katkılı çözeltinin de 0.25 M olmasıdır. Cu ve Mn'nın molaritelerini artırdığımız zaman çözelti bozulmaktadır. Aşağıdaki şekillerde katman sayısına ve katkı maddesine göre soğurma dalga boyu grafikleri görülmektedir.



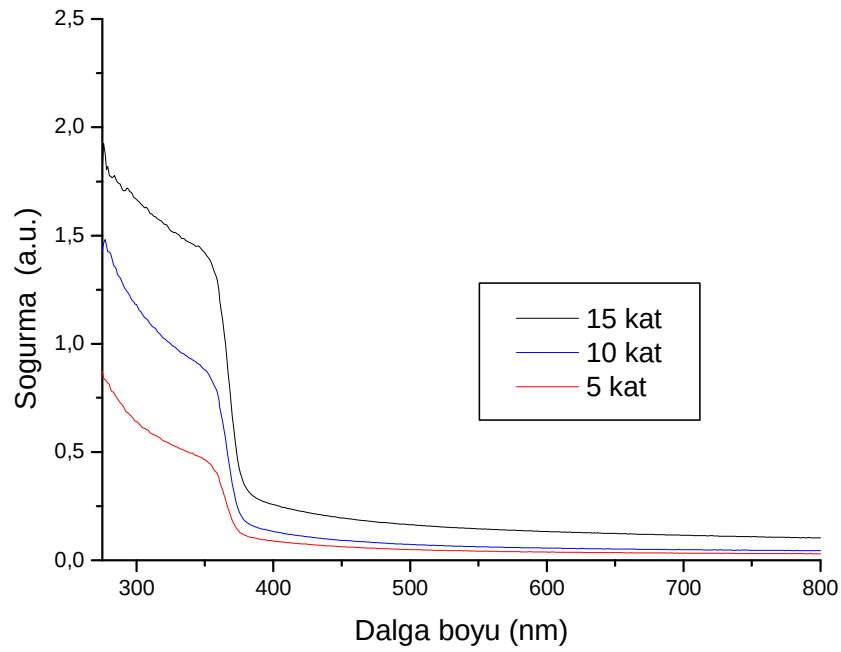
Şekil 6.8. Katkısız PC Kaplamaların Kat Sayısına Göre Soğurma Dalga Boyu Grafiği



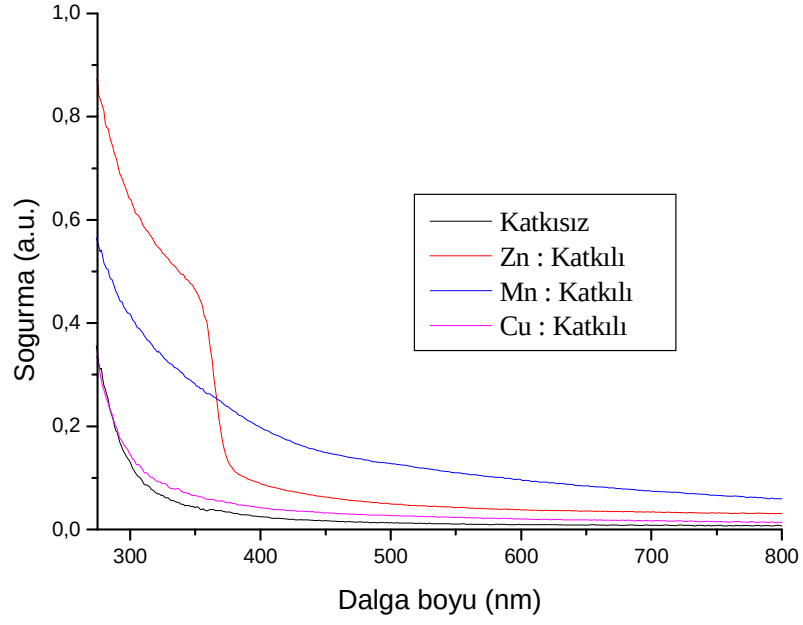
Şekil 6.9. Mn Katkılı Kaplamaların Kat Sayısına Göre Soğurma Dalga Boyu Grafiği



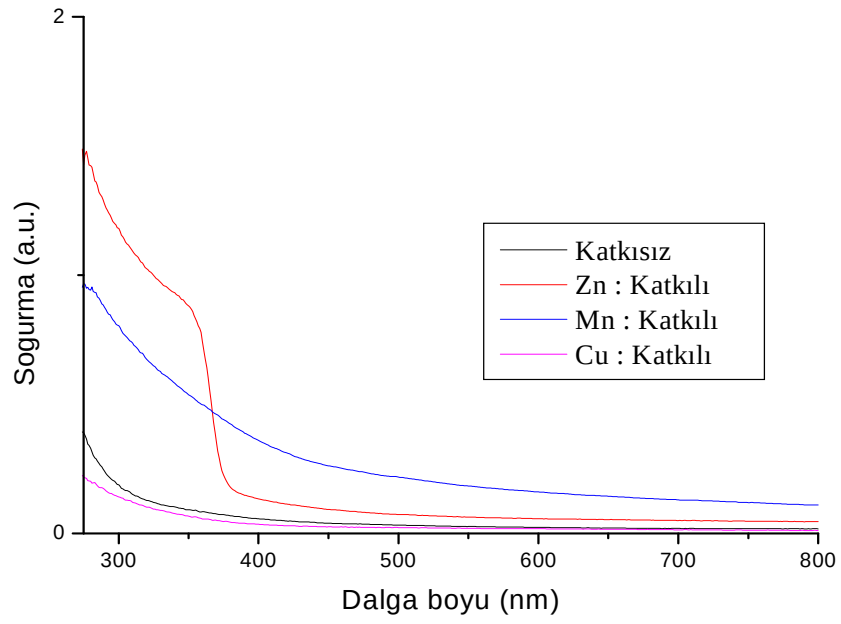
Şekil 6.10. Cu Katkılı Kaplamaların Kat Sayısına Göre Soğurma Dalga Boyu Grafiği



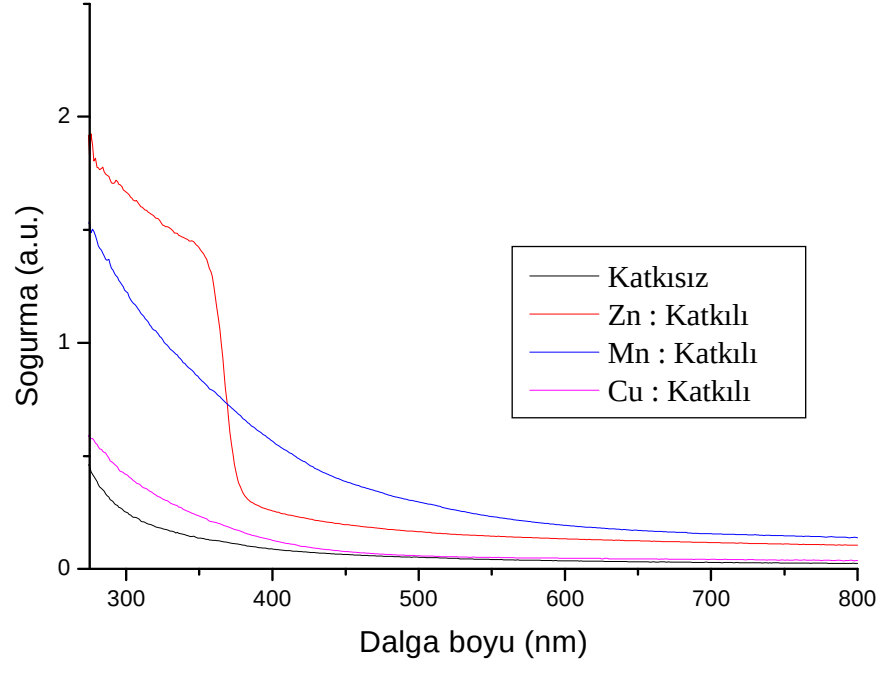
Şekil 6.11. Zn Katkılı Kaplamaların Kat Sayısına Göre Soğurma Dalga Boyu Grafiği



Şekil 6.12. 5 Kat Kaplamaların Soğurma Dalga Boyu Grafiği



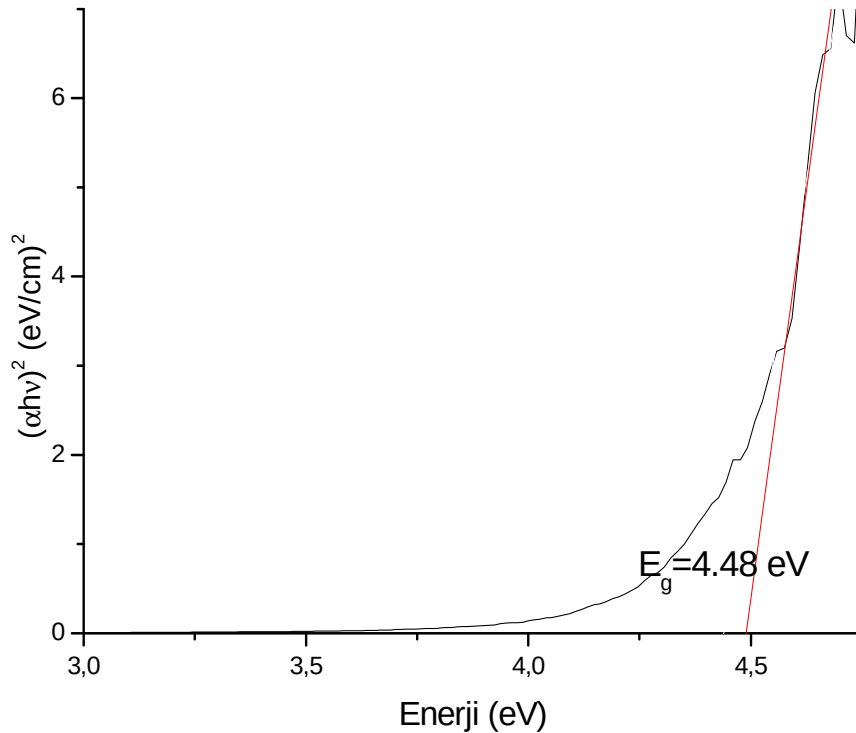
Şekil 6.13. 10 Kat Kaplamaların Soğurma Dalga Boyu Grafiği



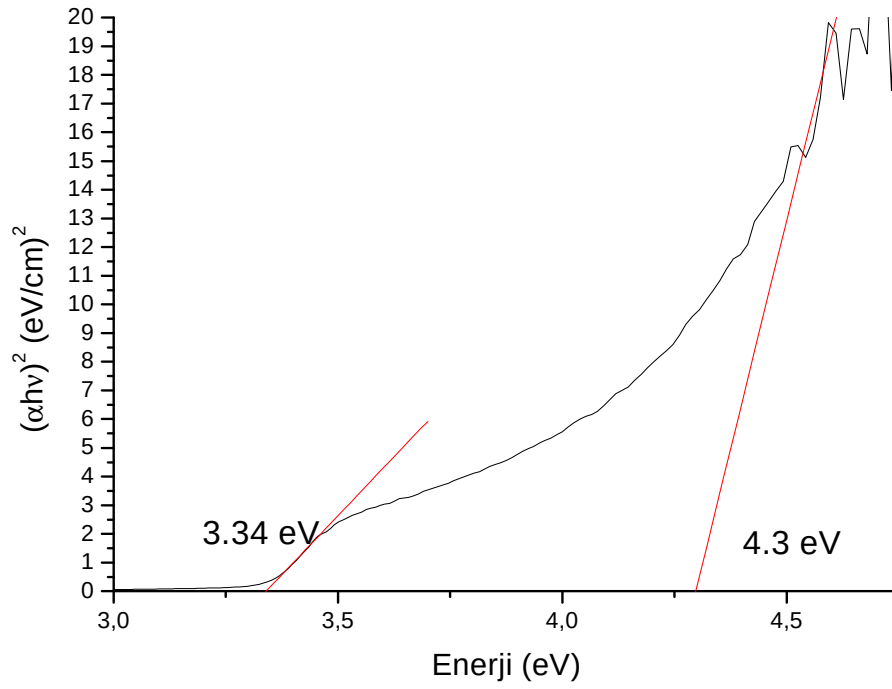
Şekil 6.14. 15 Kat Kaplamaların Soğurma Dalga Boyu Grafiği

6.4 Enerji Bant Aralığı

Enerji bant aralığının hesaplanması için 5 katlı PC ince film ve 5 katlı Zn katkılı ince film seçilmiştir. E_g 'nin hesaplanması için enerji ($h\nu$) ile $(\alpha h\nu)^2$ arasındaki ilişkiyi gösteren eğrinin çizilmesi gerekmektedir. Deneysel veriler kullanılarak yapılan çizimler sonucu şekil(6.15) ve (6.16)'daki eğri bulunmuştur. Bu eğriye x-eksenini kesecek şekilde teğet doğru çizilmiştir. Teğet doğrunun x-eksenini kestiği nokta E_g değerini vermektedir. Grafikten PC ince filmin enerji bant aralığı 4.48 eV olarak bulunmuştur. Zn katkılı ince film için 2 tane enerji bant aralığı bulunmuştur; 3.34 eV ve 4.3 eV. Buda bize Zn'nin çözünmediğini çözeltinin çift fazlı olduğunu göstermektedir. 3.34 eV değeri Zn'nin bant aralığıdır. İnce filmlerde katman sayısı arttıkça enerji bant aralığının değerinin düştüğü gözlenmiştir.



Şekil 6.15. 5 Kat Kaplı PC İnce Filmlerin Enerji Bant Aralığı



Şekil 6.16. Zn Katkılı 5 Katlı İnce Filmlerin Enerji Bant Aralığı

Diğer PC ince filmler için aynı yöntemler kullanılarak E_g değerleri bulunmuştur. Bulunan bant aralıkları aşağıda tablo halinde verilmiştir.

Tablo 6.2: İnce Filmlerin Katman Sayısı ve Katkı Maddesi ile Enerji Aralığı Arasındaki İlişki

Numune	Katman sayısı	Enerji bant aralığı
Pc	5	4.48 eV
Pc	10	4.70 eV
Pc	15	4.21 eV
Mn katkılı Pc	5	4.55 eV
Mn katkılı Pc	10	3.69 eV
Mn katkılı Pc	15	3.36 eV
Zn katkılı Pc	5	3.34-4.3 eV
Zn katkılı Pc	10	3.34-3.84 eV
Zn katkılı Pc	15	3.33-3.2 eV
Cu katkılı Pc	5	4.5 eV
Cu katkılı Pc	10	4.16 eV
Cu katkılı Pc	15	4.00 eV

7 TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Bu çalışmada sol-gel tekniği kullanılarak, döndürme kaplama yöntemi ile PC ince filmler hazırlanmıştır. Filmlerin optiksel ve yapısal özellikleri incelenmiştir.

PC ince filmlerin AFM fotoğraflarına bakıldığında filmlerin katman sayısı arttıkça yüzey pürüzlülüğünün arttığı, ortalama tane boyutunun küçüldüğü görülmektedir. Katkı maddesi ilave edilip hazırlanan katkılı PC ince filmlerin AFM fotoğraflarına bakıldığında katkı maddesinin filmin morfolojik yapısını değiştirdiği gözlenmiştir. Zn ve Mn katkılı filmlerin morfolojik yapısı polihedral yapı olduğu, saf PC ve Cu katkılı filmlerin morfolojik yapısının ise granül yapıda olduğu gözlenmiştir. Katman sayısı arttıkça Mn ve Cu katkılı filmlerin ortalama tane boyutu küçülürken, Zn katkılı filmlerin ortalama tane boyutunun büyüdüğü gözlenmiştir. Zn katkılı filmlerde ortalama tane boyutunun farklılaşmasında; sıcaklığın yeterli gelmemiş olması, ısıtılmanın yeterli süre uygulanmamış olması, ısıtılma işlemi uygulanırken numune O₂ ile reaksiyona girip farklı yapı oluşturup bu yapıyı üzerine tekrar film kaplaması yapılmış olması, katkı olarak kullandığımız malzemenin molaritesinin fazla olması, numunenin üzerine toz, kir, v.s., yapışması ihtimallerinden bir yada birkaçı etkilidir.

Saf PC ince filmlerin SEM fotoğraflarına bakıldığında polimerleşme zincirleri görülmekte, katman sayısı arttıkça polimer zincirlerinin daha sıkı hale geldiği, buna bağlı olarak yapılar arasındaki boşluğun azaldığı görülmektedir. Çözeltinin içine katılan Zn katkısı filmin morfolojisini tamamen değiştirmiş yapıyı daha düzenli hale getirmiştir. Mn katıldığında yapıda bir değişim gözlenmemiştir. Bunun nedeni Mn'in molaritesinin Zn'in molaritesinden düşük olmasından kaynaklanmaktadır.

Saf PC çözeltisinin DSC sonucuna bakıldığında 2 tane erime 1 tane bozunma noktası gözlenmiştir. Erime noktalarından birincisi 45.08⁰C'de PC'ye, ikincisi 119.54⁰C'de PEG'e aittir. 407.95⁰C'deki pik ise PC'nin bozunma noktasını göstermektedir. Bulunan değerlerin literatür ile de uyum içinde olduğu da görülmüştür. PEG kristal yapıda olmasına rağmen filmin kristal olmasını

beklemiyoruz. Bunun nedeni PEG'in 300°C 'de buharlaşmasıdır hazırladığımız filmin X-Ray'de 10° - 40° arasında ölçümü alındı. Herhangi bir faz oluşumu bulunamadı, malzemenin amorf olduğu görüldü.

PC ince filmlerin 300-800nm dalga boyları arasında U.V. ile soğurma ölçümleri alınmıştır. Katman sayısının artması ve katkı malzemesinin ilavesi, soğurmanın artmasına neden olduğu gözlenmiştir. PC ince filmlerin enerji bant aralıkları da hesaplanmıştır. Zn katkılı PC ince filmlere ait iki ayrı enerji aralığı bulunmuştur. Bu sonuç bize Zn'in çözünmediğini çözeltinin çift fazlı olduğunu göstermektedir.

Hazırlanan filmler için saflık önemli olduğundan ortamın yeterince temiz olması gerekmektedir. Çok katmanlı filmler mümkün olduğunca aynı çözeltiden hazırlanmalı ve hazırlanan çözeltiler aynı koşullarda muhafaza edilmelidir. Çözelti ve filmlerin hava ile teması mümkün olduğunca az olmalıdır.

Filmlerin üzerine kaplandığı altlıkların temizliği sonuçlar açısından çok önemlidir. Kullanılan kimyasal malzemelerin saflığı yüksek olmalıdır.

KAYNAKLAR

1. Aslan, Hasan, Oral, Yavuz, Polimer Fiziğine Giriş ders notları
2. Atkins, P., Jones, L., Temel Kimya, Moleküller, Maddeler ve Değişimler çeviri E. Kılıç, F. Köseoğlu, H. Yılmaz
3. Başaran, Engin, Fizikte Deneysel Teknikler ders notları
4. Brinker, C. J., Scherer, G. W., Sol-Gel Science-The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, New York, Academic Press, 1990
5. Cannon, M. J., University of Durham, Transesterification of Poly and Bisphenol-A-poly carbonate, IRC in polymer Science and Technology, 2003
6. Corrigan, D. O., Healy, A. M., Corrigan, O. I., The effect of spray drying solutions of polyethylene glycol (PEG) and lactosel PEG on their phsicochemical properties, International Journal of Pharmaceutics 235 (2002) 193-205
7. Delpech, M. C., Coutinho, F. M. B., Habibe, S., Bisphenol-A-Based polycarbonates: characterization of commercial samples, Polymers testing 21 (2002) 155-161
8. Ewing, G. W., Instrumental methodds of chemical analysis, 1985
9. Faucheux, N., Schweiss, R., Lützow, K., Werner, C., Groth, T., Self-assembled monolayers with different terminatinllg groups as model substrates for cell adhesion studies, Biomaterials 25 (2004) 2721-2730
10. Feller, J. F., Bourmaud, A., Rheological and Calorimetric Properties of Recycled Bisphenol A poly (carbonate), Polymer Degradation and Stability 82 (2003) 99-104
11. Giroud, M., Nguyen,T., Gu, X., Vanlandingham, R., Building and Fire Research Laboratory, National Institute of standards and technology, Geithenburg, USA Effects of stoichiometry and epoxy molecular mass on wettobility and interfacial microstructures of amine-cured epoxies, 2001
12. <http://www.enme.umd.edy/mml/SOP/spinner.html>
13. <http://www.thematters.html>
14. Kılıç, E., Köseoğlu, F.,Yılmaz, H., Enstrümantal Analiz İlkeleri, 2000
15. Montaudo, G., Corroccio, S., Puglisi, C., Thermal and themoxidative degradation processes in poly (bisphenol a carbonate), Journal of Analytical and Applied Phrolysis, 64 (2002) 229-247

16. Naima, Z., Siro, T., Dorado, G., Manuel, J., Chantal, C., Rene, C., Jerome, D., Interactions between carboma zepine and polyethylene glycol (PEG) 6000: charactersations of the phsyical, solid dispersed and eutectic mixtures, European Journal of pharmaceutical Sciences 12 (2001) 395-404
17. Odian, G., Principles of Polymerizaion
18. Okur, İ., Optoelektronik, Çeviri, Değişim Yayınları, 2000
19. Oral, Yrd.Doç.Dr. Yavuz, SEM ders notları
20. Serway, R., Fen ve Mühendislik için Fizik çev: Kemal Çolakoğlu
21. Sibilia, J.P., Materials characterization anda chemical analysis, 1996
22. Smith, William F., Malzeme Bilimi ve Mühendisliği çev. Nihat Kınıkoğlu, 2001
23. Soule, S.A., Cashman, K.V., The mechanical properties of solidified polyethylene glycol 600, an analog for lava crust, Journal of volconology and geothermal research 129 (2004) 139-153
24. Tsai, T., Lan, I.K., Chen, C.L., Molecular dynamics simulation of energetic bisphenol-a carbonate systems, Computational and teoretical polymer science vol.8(1998)283-289
25. Verheyen, S., Augustijns, P., Ringet, R., Mooter, G.V., Melting behviour of pure polyehtylene glycol 6000 in solid dispersions containing diazepam or temozepam: a DSC study, Thermochemica Acta 380 (2001) 153-164
26. Wang, X., michael, A., Mooter, G.V., study of the phase behaviour of polyethylene glycol 6000-itraconazole solid dispersions using DSC, International Journal of Pharmaceutics 272 (2004) 181-187
27. Young, Robert J., Introduction to Polymers, 1980
28. Zhang, W., Liu, W., Wang, C., Effecets of solvents on the tribological behaviour of sol-gel Al₂O₃ films, Ceramics international 29 (2003) 427-434
29. Zinchenko, A.V., Zinchenko V.D., Acoustic emission during cooling and heating of aqueous solutions of poly ethleyene glycols of molecular masses from 300 to 3000, Cryobiology, volume 47, Issue 1 (2003) 40-43

ÖZGEÇMİŞ

1977 yılında İstanbul’da doğmuştur. Kasımpaşa lisesinden mezun olduktan sonra 1995 yılında Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik bölümüne girmiştir. Aynı bölümden 2000 yılında mezun olmuştur. 2000 yılında G.Y:T.E Fizik bölümü yüksek lisans programına başlamıştır. Eylül 2000 yılından itibaren özel eğitim kurumlarında fizik ve fen bilgisi öğretmenliği yapmaktadır.