

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

**TEK DUVARLI KARBON NANO TÜP
KATKILI JEL ELEKTROLİT İLE ÇİFT-
YÖNLÜ ELEKTROKROMİK CİHAZ
ÜRETİMİ ve KARAKTERİZASYONU**

Arif KÖSEMEN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

GEBZE

2010

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

**TEK DUVARLI KARBON NANO TÜP
KATKILI JEL ELEKTROLİT İLE ÇİFT-
YÖNLÜ ELEKTROKROMİK CİHAZ
ÜRETİMİ ve KARAKTERİZASYONU**

Arif KÖSEMEN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
Doç.Dr.Engin BAŞARAN

GEBZE
2010



YÜKSEK LİSANS TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 08.01.2010 tarih ve 2010/01.. sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 20/01/2010 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Arif KÖSEMEN' in tez çalışması Fizik Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Doç. Dr. Engin BŞARAN

ÜYE

: Doç. Dr. Yusuf YERLİ

ÜYE

: Doç. Dr. Faruk YILMAZ

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../20... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZ BAŞLIĞI: TEK DUVARLI KARBON NANO TÜP KATKILI JEL ELEKTROLİT İLE ÇİFT YÖNLÜ ELEKTROKROMİK CİHAZ ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

TEZ YAZARI: ARİF KÖSEMEN

Bu çalışmada Politiyofen (PTh) ve Poli-3etilendioksitiyofen (PEDOT) polimerleri elektrokimyasal olarak İndiyum tin oksit (ITO) kaplı cam üzerine elektrokimyasal yöntemle kaplanmıştır. Bu polimerlerin bant aralıkları optik yöntemle incelenmiştir. Dönüşümlü voltametri (CV) ile indirgenme-yükseltgenme potansiyelleri incelenmiştir. Daha sonra Polimetilmetakrilat (PMMA)-Tetrabütülamonyumtetrafulborat (TBAFB)- Asetonitril (ACN)- Propilenkarbonat (PC) karışımı ile hazırlanan jel elektrolit kullanılarak çift yönlü elektrokromik cihaz hazırlanmıştır. Hazırlanan bu cihazın optik özellikleri, anahtarlama zamanı, kararlılığı ve renk özellikleri gibi başlıca parametreleri incelenmiştir.

Tasarlanan elektrokromik cihazın özelliklerini iyileştirmek için hazırlanan elektrolit jel içine tekduvarlı karbon nanotüp (SWCNT) eklenerek yeni cihaz üretilmiş ve bütün elektrokromik parametreleri incelenmiştir. Jel elektrolite SWCNT katkılamanın elektrokromik cihazlar için önemli parametreler olan anahtarlama zamanında ve cihazın kararlılığında iyileştirmeler yaptığı ortaya konmuştur.

SUMMARY

TITLE OF THE THESIS: FABRICATION AND CHARACTERIZATION OF DUAL-TYPE ELECTROCHROMIC DEVICES WITH SINGLE-WALL CARBON NANOTUBE IN GEL ELECTROLYTE

WRITER : ARİF KÖSEMEN

In this study, Politiyofen (PTh) and Poli-3-4 etilendioksitiyofen (PEDOT) polymers were deposited onto the indium tin oxide (ITO) coated glass by electrochemical methods.

Band gaps of these polymers were determined by optical methods. Their oxidation-reduction potentials were explored by cyclic voltammeter (CV).

Gel electrolyte as a combination of Polimetilmetakrilat (PMMA)-Tetrabütilamonyumtetrafulborat (TBAFB)- Asetonitril (ACN)- Propilenkarbonat (PC) were prepared and then employed for the fabrication of the dual-type electrochromic devices.

Important parameters such as switching time, stability and optical and color properties of the devices were investigated.

New devices were designed to improve their properties and fabricated with single-wall carbon nanotube (SWCNT) in gel electrolyte and then their electrchromic parameters were explored.

It was observed that some important parameters notably switching time and device stability were improved by adding SWCNT in gel electrolyte.

TEŞEKKÜR

İlk olarak ellerindeki tüm olanakları benim için kullanan, hep bana inanmış annem, babama ve kardeşlerime ne kadar teşekkür etsem azdır.

Bu çalışma sırasında deney ortamının sağlanmasından teorik yardıma kadar her aşamada destek olan danışmanım Doç. Dr. Engin BAŞARAN' a, hocalarım Doç. Dr. Yusuf YERLİ ve Doç. Dr. Sait Eren SAN' a teşekkürü bir borç bilirim. Deneysel çalışma mantığını kavramamda bana çok desteği ve yardımı olan Arş. Gör. Mustafa OKUTAN' a. İlk başladığımda bana yabancı olan polimerleri anlamamda yardımcı olan Doç. Dr. Faruk YILMAZ' a teşekkür ederim. Bir TÜBİTAK projesinde yer almamı sağlayan bana deneysel çalışma şansı veren Yrd. Doç. Dr. Yakup HAMEŞ' e teşekkür ederim.

Her türlü durumda yanımda olan ve desteğini her durumda gösteren laboratuvar arkadaşım Zühal ALPASLAN' a, laboratuvar ortamının daha iyi bir konumda olması için sürekli çalışan arkadaşım Ahmet DEMİR' e teşekkür ederim.

Polimer grubu olarak beraber çalışmakta olduğum tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
1.1 İletken Polimerler ve Uygulama Alanları	1
1.2 İletken Polimerler İçin Bant Teorisi ve İletkenlik Mekanizması	3
1.3 İletken Polimerlerin Katkılanması	10
1.4 İletken Polimerlerin Elektrokimyasal Sentezi ve İnce film Elde Edilmesi	12
1.5 Dönüşümlü Voltametri	15
1.6 Sabit Potansiyel Elektrolizi	16
1.7 Elektrokromiz	16
1.7.1 Spektroelektrokimya	17
1.7.2 Kontrast ve Anahtarlama	18
1.8 Elektrokromik Cihazlar	18
1.9 Renk Çalışması	18
1.10 Yarıiletkenlerin Optik Özellikleri	19
1.11 Çalışmanın Amacı	20

2.	DENEYSEL	21
2.1	Kimyasallar ve Kullanılan Cihazlar	21
2.1.1	Potansiyostat	21
2.1.2	Dönüşümlü Voltametre Sistemi	21
2.1.3	Elektroliz Hücresi	22
2.1.4	UV-Vis Spektrofotometre	22
2.1.5	Renk Ölçümleri	22
2.2	Prosedür	23
2.2.1	Saf Politiyofen' in (PTh) Elektrokimyasal Sentezi ve İnce Film Elde Edilmesi	23
2.2.2	Poly(3-Etilen Dioxythiophene) (PEDOT) Polimerinin Elektrokimyasal Sentezi ve İnce Film Elde Edilmes.	23
2.2.3	Potansiyodinamik Çalışmalar	23
2.2.4	Polimer İnce Filmlerin Bant Aralıklarının Hesaplanması	24
2.2.5	Jel Elektrot Hazırlanması	24
2.2.6	Elektrokromik Cihaz Yapımı	24
2.2.7	ECD lerin Spektroelektrokimyasal Çalışmalar	25
2.2.8	ECD lerin Anahtarlama Çalışmaları	25
2.2.9	ECD lerin Kararlılık Çalışmaları	25
2.2.10	ECD' lerin Renk Çalışmaları	26
3.	SONUÇ ve TARTIŞMA	27
3.1	Elektrokimyasal hazırlanan PTh ve PEDOT İnce Filmlerinin Yasak Enerji Aralıklarının Hesaplanması	27
3.2	Dönüşümlü Voltametri Çalışması	28
3.3	Elektrokromik Cihazlar	30
3.3.1	Cihazların Spektro-Elektrokimyası	30
3.3.2	Cihazların Swithcing Özellikleri	34
3.3.3	Cihazların Kararlılık Çalışması	36

3.4	Cihazların Renk Çalışması	37
	KAYNAKLAR	39
	ÖZGEÇMİŞ	42

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

A	: Amper
V	: Uygulanan gerilim
ITO	: İndiyum tin oksit
PEDOT	: Poli(3,4-Ethilendioksitiyofen)
PTh	: Politiyofen
HOMO	: En yüksek dolu moleküler orbital
LUMO	: En düşük boş moleküler orbital
ECD	: Elektrokromik cihaz
N	: Azot
H	: Hidrojen
O	: Oksijen
S	: Kükürt
α	: Soğurma katsayısı
h	: Plank sabiti
ν	: Frekans
c	: Işık hızı
SWCNT:	: Tek duvarlı karbon nano tüp
PAC	: Poliasetilen

PVC	: Polivinilklorür
LED	: Işık yayan diyot
GaAs	: Galyum arsenik
WO ₃	: Tungsten oksit
$\Delta\%T$	: Yüzde geçirgenlik
BFEE	: Boron florit-etil eter
AN	: Asetonitril
Th	: Tiyofen
EDOT	: 3,4- Etilendioksitiyofen
PC	: Propilen karbonat
TBAFB	: Tetraütilamonyum tetrafuloraborat
PMMA	: Poly(metil metakrilat)
WE	: Çalışma elektrotu
CE	: Karşıt elektrot
RE	: Referans elektrot
CV	: Dönüşümlü voltametri

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sekil

Sayfa

1.1. Yalıtkan, yarıiletken ve metal arasındaki farkı açıklayan basit bant resmi.

4

1.2. Serbest elektron modeli (L uzunluğunda bir boyutlu kutu): (a) Enerji seviyeleri ve (b) dalga fonksiyonları. Belli bir konumda dalga fonksiyonunun karesi, parçacığın bu konumda bulunma olasılığıdır. Model çok elektronlu moleküler orbital tanımına uygulanmıştır: (c) de 16 elektron ilk sekiz moleküler orbitali doldurmuştur. En yüksek dolu moleküler orbital HOMO ile belirtilmiştir sonraki boş olan da LUMO ile gösterilmiştir. (d) de bir elektron HOMO dan LUMO ya yükseltilmiştir (zıt spinli olacak şekilde, $S = 0$).

5

1.3. Katkısız poliasetilenin optik absorpsiyonu (eğri 1). Klasik yarıiletken bir numune gibi, band gapdan (1.7eV) daha düşük foton enerjisine sahip ışık için, saydamdır. 2 ve 3 eğrileri artan katkılama maddesi ile poliasetilenin soğurmasını göstermektedir. Katkılamaya bağlı olarak bir ara bant aralığının (0.7eV'ta okla gösterilmiş) ortaya çıkışına ve eğrilerin bir izobestik (aynı noktadan geçen molar soğurma) bir noktadan geçtiğine dikkat ediniz.

7

1.4. Poliasetilen zinciri.

8

1.5. Undekahegzan zincirinin (a $\rightarrow$ b) 5.karbon atomu üstünden bir elektronun alınmasıyla oluşturulan Radikal katyonu ("Polaron"). c $\rightarrow$ e sıralamasında polaron göçü gösterilimi.

9

1.6. Solitonlar arası zıplama: Nötr solitonlar (üstteki) serbestçe hareket ederken, yüklü solitonlar (alttaki) dopantlar tarafından tuzaklanmaktadır. Yüklü bir soliton ile yakın bir zincir üstündeki nötr soliton etkileşebilir: Elektron bir kusurdan (defect) diğerine atlayabilir.

10

1.7. Politiyofenin p-tipi doplanması.

11

1.8. Radikal-katyon oluşumunun gösterimi; X = N-H, S, O

12

1.9. Radikal-kasyon/monomer and radikal-kasyon/radikal kasyon çiftlerinin oluşumu; X = N-H, S, O	13
1.10. ECE Mekanizması.	14
1.11. İletken polimerlerde katkılanmama, p-katkılanma olayının gösterimi.	14
1.12. Yükseltgenme polimerizasyonu esnasında pirol ün çiftlenme reaksiyonları.	15
1.13. p-doplanmış konjuge polimerin elektronik bant yapısının değişiminin şematik gösterimi.	17
2.1 Dönüşümlü voltametri sistemi ve elektroliz hücresi.	22
2.2. Elektrokromik cihazın şematik gösterimi.	25
3.1. Elektrokimyasal olarak hazırlanan PEDOT ve PTh ince filmlerinin dalga boyuna karşı soğurma grafikleri.	27
3.2. Elektrokimyasal olarak hazırlanan PEDOT ve PTh ince filmlerinin yasak enerji aralıklarının belirlendiği $(\alpha h\nu)^2$ 'nin $h\nu$ 'ye göre değişim grafikleri.	28
3.3. PEDOT ince filminin dönüşümlü voltametri grafiği.	29
3.4. PTh ince filminin dönüşümlü voltametri grafiği.	30
3.5. (a). Safjelli cihazın -2V ile +2V arasında ki dalga boyuna karşı soğurma grafikleri.	31
3.5.(b). SWCNT katılmış cihazın +2V ile -2V arasındaki dalga boyuna karşı soğurma grafikleri.	32
3.6. Cihazların +2V uygulandığındaki karşılaştırılmalı soğurma grafikleri.	33
3.7. Kare dalga potansiyel metodu; ECD' lerin anahtarlama zamanlarını araştırmak için kullanılır.	33
3.8.(a). Safjelli cihazın zamana karşı %T grafiği. +2V ile -2V arasında 3sn periyotla değişen potansiyel altında ve cihaza gönderilen ışığın dalga boyu 590nm. Kırmızıdan maviye dönerken tepki süresi 0.86 s iken maviden kırmızıya dönerkenki tepki süresi 0.22sn dir.	34

3.8.(b). SWCNT katılmış jelli cihazın zamana karşı %T grafiği. +2V ile -2V arasında 3sn periyotla değişen potansiyel altında ve cihaza gönderilen ışığın dalga boyu 622nm. Kırmızıdan maviye dönerkenki tepki süresi 0.51sn iken maviden kırmızıya dönerkenki tepki süresi 0.19sn dir, bu değerler saf jelli cihazınkinden çok daha iyidir.

35

3.9.(a). Saf jelli cihazın dönüşümlü voltametri ile alınmış akım/potansiyel grafiği. 1600 tur sonunda cihazın elektro aktivitesinin kaybolduğu gözlemlenmektedir. 36

3.9.(b). SWCNT katılmış jelli cihazın dönüşümlü voltametri ile alınmış akım/potansiyel grafiği. 3000 tur sonunda cihazın elektro aktivitesinin saf jelli cihaza nazaran halen devam ettiği gözlemlenmektedir. 37

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge

Sayfa

3.1. SWCNT katkılı cihazın Trisitumulus Renk Koordinatları.

38

1. GİRİŞ

1.1 İletken Polimerler ve Uygulama Alanları

Otuz yıl öncesine kadar bütün karbon tabanlı polimerlere çok iyi bir yalıtkan olarak bakılıyordu. Plastiklerin elektriği iletme fikri o yıllarda pek rağbet görmedi. Gerçekten plastik malzemeler bu yalıtkan özellikleri ile elektronik endüstrisinde yaygın bir şekilde kullanılmaktaydılar. Bununla birlikte, bu bakış açısı yeni keşfedilen ve kendine özgü iletkenliği olan elektroaktif polimerlerle birlikte süratle değişmiştir. Polimerlerin bu (iletken polimer) sınıfı henüz başlangıç safhasında olmasına rağmen, 1930–1950 yılları arasında, plastiklerin endüstrideki öneminden çok daha fazla önem kazanmıştır [1]. İlk iletken plastikler kazara Almanya'daki BASF plastik araştırma laboratuvarında aromatik bileşiklerin oksidatif kuplajı çalışmaları sırasında keşfedilmiştir. Burada Polifenilen ve politiyofen polimerleri sentezlenmiş ve bu polimerlerin elektriksel iletkenliklerinin 0.1 S cm^{-1} 'lik bir artış gösterdiği gözlenmiştir. Daha sonradan başka birçok iletken polimer keşfedilmiştir [2].

Polimerler, uzun zincirli moleküllerdir. Bunlara makromoleküller de denmektedir. Polimerler (poly= çok, meros=parça, ünite), birbirine benzer küçük molekül birimlerinin zincir şeklinde birbirine eklenerek meydana getirdiği dev moleküllerdir. Monomerler birbirlerine kovalent bağlarla bağlanarak büyük moleküller oluşturulabilen küçük mol kütleli kimyasal maddeler olarak tanımlanabilirler. Polimerlerin hem organik hem de inorganik dünyada son derece geniş bir yayılım alanı vardır. Selüloz, linyit, proteinler veya nükleik asitler organik polimerlerin tipik örneklerindendir. Elmas, kuartz, gibi bazı maddeler de inorganik polimerlere birer örnek teşkil ederler. Bu maddelere ilave edilmesi gereken polietilen, poliüretan, policarbonat vb. gibi önemli sayıda birçok sentetik polimerler de vardır. Sentetik polimerlerin sayısı ve çeşitliliği arttıkça, bunların değişik tekniklerle araştırılması ve incelenmesi de bitmeyecektir.

Mc Diarmid, Shirakiwa, Heeger ve çalışma arkadaşlarının, iyot katkılanmış poliasetilen in (PAC) iletkenliğinin arttığını [3] gözlemelerinden sonra, iletken polimerler çok büyük ilgi görmüş ve birçok uygulama alanında önemli yer bulmuştur. Heeger ve arkadaşları bu buluşlarından dolayı 2000 yılında Nobel (Kimya) ödülüne layık görülmüşlerdir [4].

Bilim adamları, daha ucuz malzeme üretmek için devamlı çalışmaktadırlar. Nitekim çok uzun bir geçmişi olmayan naylon, lâstik, plâstik ve polivinilklorür (PVC) bugün çok yaygın olarak kullanılan maddeler sırasına girmiştir. Çevremizde gördüğümüz, günlük hayatta kullandığımız pek çok şey, plastikten yani polimerlerden yapılmıştır. Çok sık kullandığımız naylon poşetlerden, araba lâstiklerine; çocuk oyuncaklarından, kışın giydiğimiz botların tabanlarının yapımına kadar, pek çok sahada polimerler kullanılmaktadır. Polimerler, yani plastikler, metallerin aksine yalıtkan ve elektriği iletmeyen maddeler olarak bilinmekteydiler ve bu özelliği ile de elektrik tellerinin kaplanması kullanılmaktaydılar. Ancak, bütün bunlarla birlikte Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid ve Hideki Shirakawa isimli bilim adamları yaptıkları buluşlarıyla bir polimer olan poliasetilenin (polyacetylene) hemen hemen bir metal gibi iletken olabileceğini göstererek polimer dünyasına yeni bir boyut getirmişlerdir. Bu buluşla polimerlerin her zaman yalıtkan olma imajı da değiştirilmiştir. Poliasetilen, Shirakawa ve arkadaşları tarafından 1974 te, Ziegler Natta (K. Ziegler ve G. Nata; Nobel 1966 kimya ödülü) katalizini kullanarak sentezlenmiştir, asetilenden daha gümüş renkli, parlak görünümlü bir film hazırlayana kadar siyah bir toz olarak bilinirdi. Bununla birlikte, 1977 de, Shirakawa, MacDiarmid ve Heeger klor (chlorine) brom (bromine) veya iyot (iodine) buharı ile yükseltgenme (oxidation) yaptırdıkları polimer filmlerinin, orijinal hallerinden, 10^9 kez daha iletken olduklarını buldular [5]. Polimerlerin halojenlerle muamelesi yarıiletkenlerdeki benzer biçimde “katkılama” (doping) olarak isimlendirilmiştir. Poliasetilenin “katkılı” hali metre başına 10^5 siemens lik bir iletkenliğe sahiptir. Bu da daha önce bilinen polimerlerinkinden epeyce yüksek bir değerdir. Bir kıyaslama yapacak olursak, iyi bir yalıtkan olan teflonun iletkenliği $10^{-16} \text{ S m}^{-1}$ iken gümüş ile bakırın iletkenliği 10^8 S m^{-1} dir.

Bugün, iletken plastiklerin, korozyon inhibitörleri, kompakt kapasitörler, anti statik kaplama, bilgisayarların elektromanyetik perdelenmesi ve ışığın geçiş miktarını değiştirebilen akıllı (smart) pencereler gibi birçok kullanım alanı için geliştirilmesine devam edilmektedir. Elektriksel polimerlerin ikinci nesli; transistorlar, ışık yayınlayan diyotlar (LED), düz (flat) televizyon ekranları, güneş pilleri v.b. gibi alanlarda öne çıkmaktadır. Polimerler düşük maliyet ve esneklik gibi potansiyel avantajlara sahiptir ve bir film gibi işlenebilirler. Çok yakında duvarlar üstünde aydınlanma için hazırlanmış elektroluminesans plastikler(elektrik enerjisi ile ışık veren plastikler) görebiliriz.

1.2 İletken Polimerler için Bant Teorisi ve İletkenlik Mekanizması

Bir metalde, bağıl olarak düşük bağlanma enerjisine sahip yüksek yoğunluklu elektronik durumlar vardır ve uygulanan bir elektrik alan altında serbest elektronlar atomdan atoma kolayca hareket edebilirler. Bir maddenin elektrik özellikleri onun elektronik yapısı ile belirlenir. Bir metalde, yalıtık moleküllerinkine benzer bir biçimde moleküler yörüngeler (orbitaller) oluşturmak için, atomların yörüngeleri bütün yönelimlerdeki komşu atomların eşdeğer yörüngeleri ile üst üste binerler. N tane etkileşen yörünge N tane moleküler yörünge oluşturur. Ancak, metalde ya da herhangi bir sürekli katı-hal yapıda, N çok büyük olacaktır (1 cm^3 bir metal parçası için bu değer tipik olarak 10^{22} tane dir.). Belli bir enerji aralığında moleküler yörüngelerin birlikte yer alması, görünüşte enerjilerin sürekli bir bandını oluşturur (Şek 1.1). Bir metal atomunda, örneğin bir soy gaz atomunun aksine, değerlik (valans) yörüngeleri dolu değildir. Bu yüzden N tane moleküler yörüngeden oluşan band tamamen doldurulmayacaktır, fakat bütün moleküler yörüngelerin enerji düzeylerinin üstünde bir düzey de boş olacaktır. Elektronların olduğu en yüksek enerjili band ile elektronların olmadığı en düşük enerjili bant arasındaki enerji farkına *bant aralığı (gap)* denir. Elektronların olmadığı en düşük enerji bandına iletkenlik bandı, elektronların olduğu en yüksek enerji bandına da valans bant denir. Metallerin iletkenliği ya kısmen dolu valans veya iletkenlik bantları, ya da sıfıra yakın bant aralığından dolayıdır. Bu durumda elektronlar zayıf bir elektrik alanla bile kolayca dağıtılabilirler. Elektronlar boşluklara göre daha yüksek enerji düzeyindedir. Bu durum yüklerin hızlı bir şekilde taşınması için idealdir. Makroskobik boyutlar üzerine yayılmış (delokalize) bir iletkenlik yörüngesinde belli bir konuma enjekte edilen bir elektron, bu yörünge uzayının başka herhangi bir noktasındaki aynı yörüngeyi ani olarak terk edebilir.



Şekil 1.1. Yalıtkan, yarıiletken ve metal arasındaki farkı açıklayan basit bant resmi.

Basit bir serbest-elektron moleküler yörünge modeli, poliasetilen gibi lineer zincirli atomlardan yapılan iletken, yarıiletken ya da yalıtkan bir malzemeyi nicel olarak tanımlamak için ihtiyaç duyulan minimum elemanları bize sağlar. d mesafesiyle birbirinden ayrılan N atomlu bir dizi varsayalım. Zincirin toplam uzunluğu $(N-1)d$ veya büyük N için yaklaşık olarak Nd olsun. Bir boyutlu kutudaki (kutunun içinde potansiyel sıfır ve dışında sonsuz) serbest parçacığın, kuantum mekaniksel modele göre, dalga fonksiyonlarına aşağıdaki özdeğer (Şekil 1.2) serisi karşılık gelir.

$$E = n^2 \frac{h^2}{8m(Nd)^2}, n = 1, 2, 3, \dots, n \quad (1)$$

Burada h Planck sabiti, dir. m elektronun kütlesi ve n kuantum sayısıdır. Moleküler yörünge başına iki elektron olmak üzere (Pauli dışarlama prensibine göre), N tane p-yörüngesinde elektronların, bu seriye uygun biçimde, moleküler orbitallere yerleştirildiğini varsayarsak, en yüksek dolu orbital (HOMO) aşağıda verilen enerjiye sahip olur.

$$E(HOMO) = (N^2) \frac{h^2}{8m(Nd)^2} \quad (2)$$

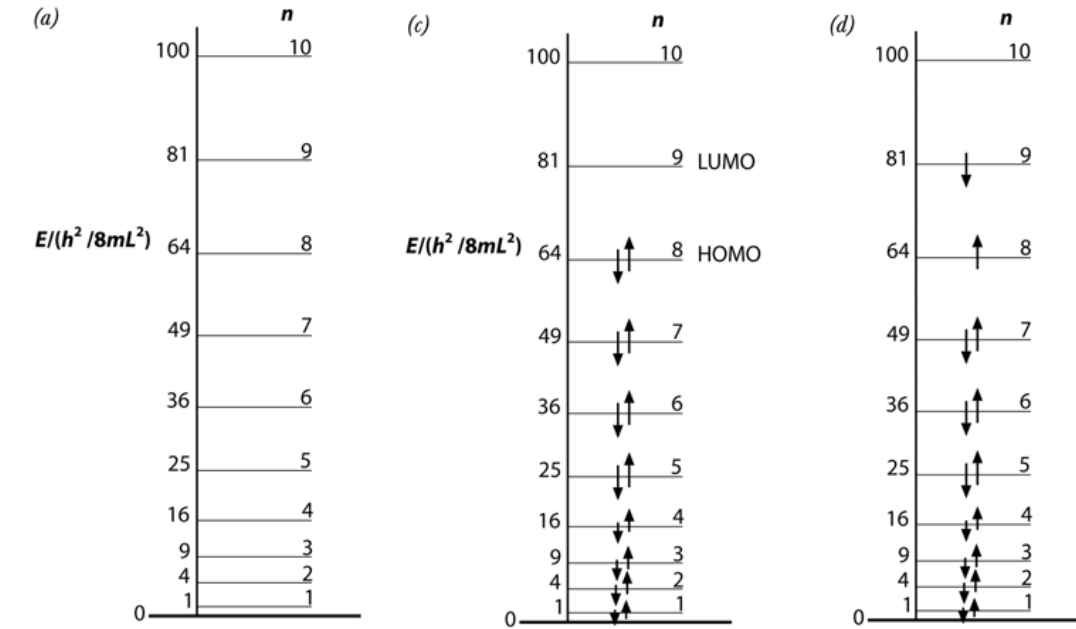
En düşük boş moleküler yörünge enerjisi de aşağıdaki gibi olur

$$E(LUMO) = (N^2 + 1) \frac{h^2}{8m(Nd)^2} \quad (3)$$

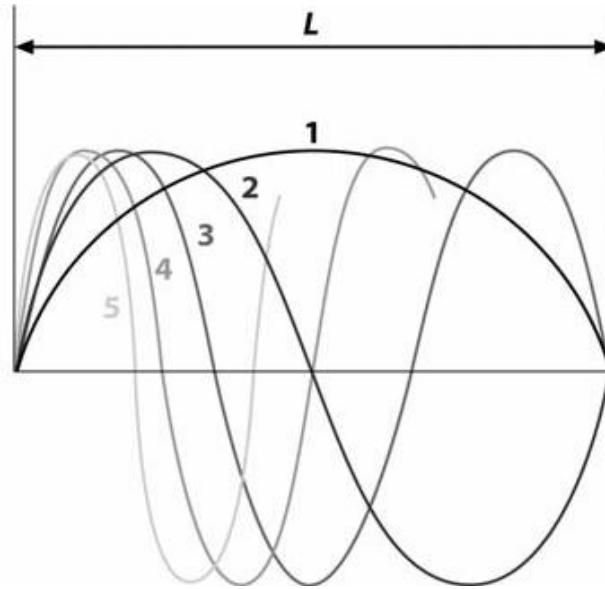
Bir elektronu HOMO dan LUMO ya uyarlamak için gerekli enerji ise

$$\Delta E = E(LUMO) - E(HOMO) = (N + 1)^2 \frac{h^2}{8mL^2} \approx \frac{[h^2 8md^2]}{N} \quad (4)$$

olur. Bu bağıntıdan, polimer uzunluğunun artması ile *bant aralığının* ($1/N$ ile) azaldığı açıkça görülür ve böylece makroskopik boyutlarda pratik olarak tamamen kalkacaktır.



(b)



Şekil 1.2. Serbest elektron modeli (L uzunluğunda bir boyutlu kutu): (a) Enerji seviyeleri ve (b) dalga fonksiyonları. Belli bir konumda dalga fonksiyonunun karesi, parçacığın bu konumda bulunma olasılığıdır. Model çok elektronlu moleküler orbital tanımına uygulanmıştır: (c) de 16 elektron ilk sekiz moleküler orbitali doldurmuştur. En yüksek dolu moleküler orbital HOMO ile belirtilmiştir, sonraki boş olan da LUMO ile gösterilmiştir. (d) de bir elektron HOMO dan LUMO ya yükseltilmiştir (zıt spinli

olacak şekilde, $S = 0$).

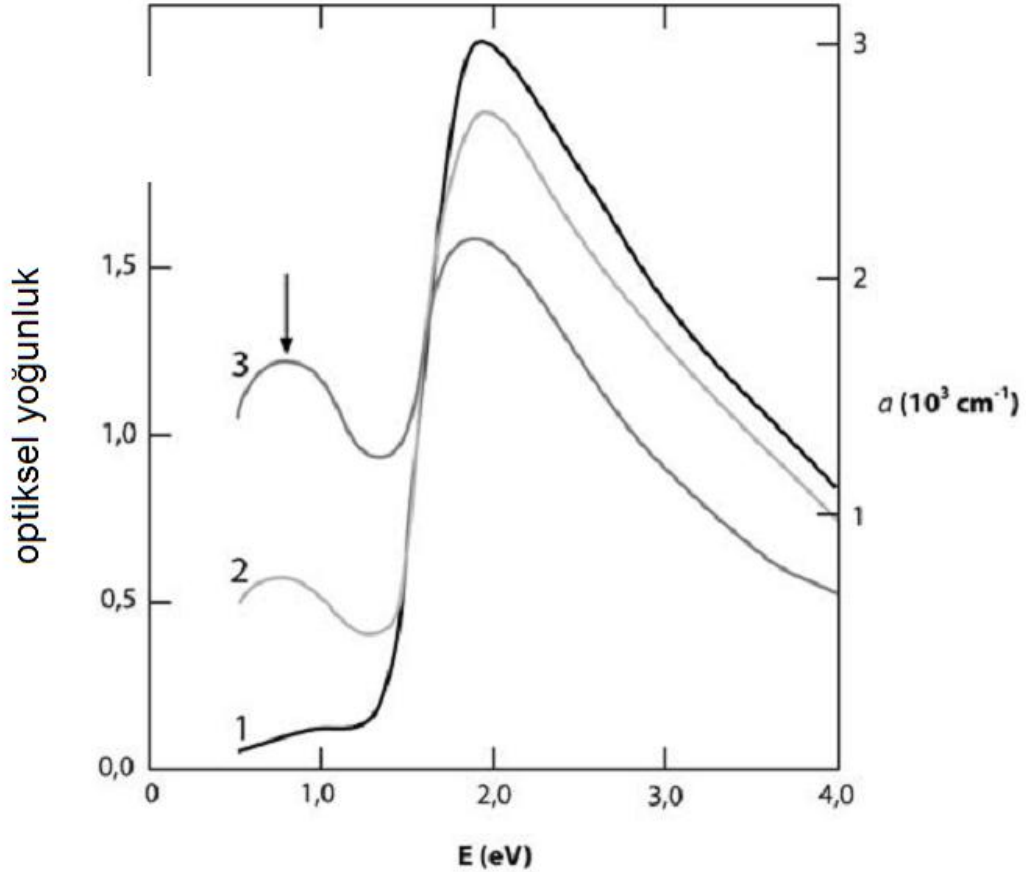
Başka modeller de nitelik olarak benzer bilgiler verebilir. Bunlar; π elektronlu sistemler için Hückel modeli veya daha gelişmiş yarı-ampirik modeller ve data programları veya *ab initio* modellerdir (örneğin John Pople'nin Gaussian programları, 1998 Nobel kimya ödülü). Çok elektronlu sistemler için toplam dalga fonksiyonu bir *durumu* oluşturur (en basit modelde bir elektronlu dalga fonksiyonlarının hepsinin çarpımıdır, örneğin dolu orbitaller) ve onun enerjisi tüm sistemin enerjisidir. Çift sayıda elektronlar durumunda, her iki elektron en düşük enerjili orbitalden başlayarak her bir orbitale yerleştirilir ve böylece taban durumuna karşılık gelen Şekil 1.2c deki gibi bir yapıyı elde ederiz. Bütün elektronlar çiftlendiğinden toplam spin açısal momentumu S sıfırdır, dolayısıyla madde manyetik değildir.

Bizim basit serbest-elektron modelimizde (Denk.4) bant aralığının yeterince uzun zincir için sıfır olacağını ve bu nedenle de poliasetilenin bir iletken gibi davranabileceğini gördük. Deneysel olarak, bant aralığı maddenin elektronik spektrumundaki birinci soğurma bandının dalga boyu ile orantılıdır. Böylece, enerji şartı yerine getirilirse, λ dalga boyuna sahip bir foton, bir elektronu HOMO düzeyinden LUMO ya uyarabilir. Bu şart;

$$\Delta E = E(LUMO) - E(HOMO) = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (5)$$

dir. Burada h Planck sabiti ve ν ışığın frekansı ($\nu = c / \lambda$) ve c de ışığın hızıdır. Bu yüzden, polienlerin uzunluğu arttıkça soğurmanın dalga boyu da uzar: Etheneden butadiyen, heksatriyen doğru çift bağlar ekleyerek daha uzun konjüge (eşlenik) moleküller yapıldığında, bant aralığı ΔE de azalır, fakat Denk.4 te ki gibi azalmaz. Böylelikle bir üst limitin varlığı ortaya çıkar ve bu üst limitin dışında yapılacak daha fazla konjügasyondan sonra sonsuz lineer poliene değişim oluşmaz. Bu yakınsama birkaç teorik öngörü ile de doğrulanmıştır. Bunların ilki 1937 de Lennard-Jones tarafından ileri sürülmüştür. Böylece, önemli bir band aralığı ve dolu değerlik yörüngelerine sahip poliasetilenin bir iletken olması beklenmez. $10^{-5} - 10^{-7}$ civarında kendine özgü (intrinsic) iletkenliği ile poliasetilen bir yarıiletkendir. Yarıiletkenlerden beklendiği gibi, elektronların termal uyarılmalarının bir sonucu olarak, sıcaklık azaldıkça iletkenlik de azalır ($T = 0$ da sıfırdır). Aksine, metallerin iletkenliği sıcaklık azaldıkça artar. Şekil 1.3 de poliasetilenin optik soğurma

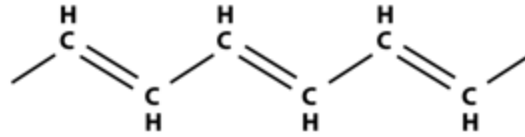
spektrumu gösterilmiştir. π ve π^* yörüngeleri arasındaki HOMO–LUMO aralığı 1.7eV civarındadır. Bu değer, yaygın inorganik yarıiletkenler için gözlenen band aralığı değerine benzerdir. Bunlar: GaAs 1.43 eV, Si 1.14 eV ve Ge 0.67 eV. Dolayısıyla katkılama mekanizması, band aralığı içinde (“aragap: midgap” durumlar), elektronların termal uyarılmayla atlayabileceği yerleşik (lokalize) durumların üretilmesiyle, açıklanabilir.



Şekil 1.3. Katkısız poliasetilenin optik absorpsiyonu (eğri 1). Klasik yarıiletken bir numune gibi, band gapdan (1.7eV) daha düşük foton enerjisine sahip ışık için, saydamdır. 2 ve 3 eğrileri artan katkılama maddesi ile poliasetilenin soğurması göstermektedir. Katkılamaya bağlı olarak bir ara bant aralığının (0.7eV’ta okla gösterilmiş) ortaya çıkışına ve eğrilerin bir izobestik (aynı noktadan geçen molar soğurma) bir noktadan geçtiğine dikkat ediniz.

Şekil teorisyenlerin uzun zamandan beri sıkıntısını çekmiş olduğu iki soruyu vurguluyor: Saf poliasetilen niçin bir metal gibi davranmaz ve niçin katkılındığında metal gibi davranır? Organik kimya konjüge çift bağların yalıtık çift bağlardan tamamen farklı davrandığını, göstermektedir. Kelime anlamından da anlaşıldığı gibi konjüge olmuş çift bağlar kolektif davranır ve sonraki en yakın bağ da çift bağdır.

Hückel teorisi ve diğer basit teoriler π elektronlarının tüm zincir üzerine yayılmış (delokalize) olduğunu ve yeterince uzun bir zincir için band aralığının ihmal edilebilecek kadar küçük olacağını varsayarlar. Bu varsayımın bir sebebi; bir moleküler π yörüngesinin, karakteri gereği, konjüge çift bağ zinciri boyunca bütün karbon atomlarının p yörüngelerini kapsamasıdır. Bütün dolu moleküler yörüngelerin katkı yaptığı elektron yoğunluğu dağılımına bakıldığında, elektronların tüm zincir boyunca daha ziyade çift olarak dizildiği varsayılır.

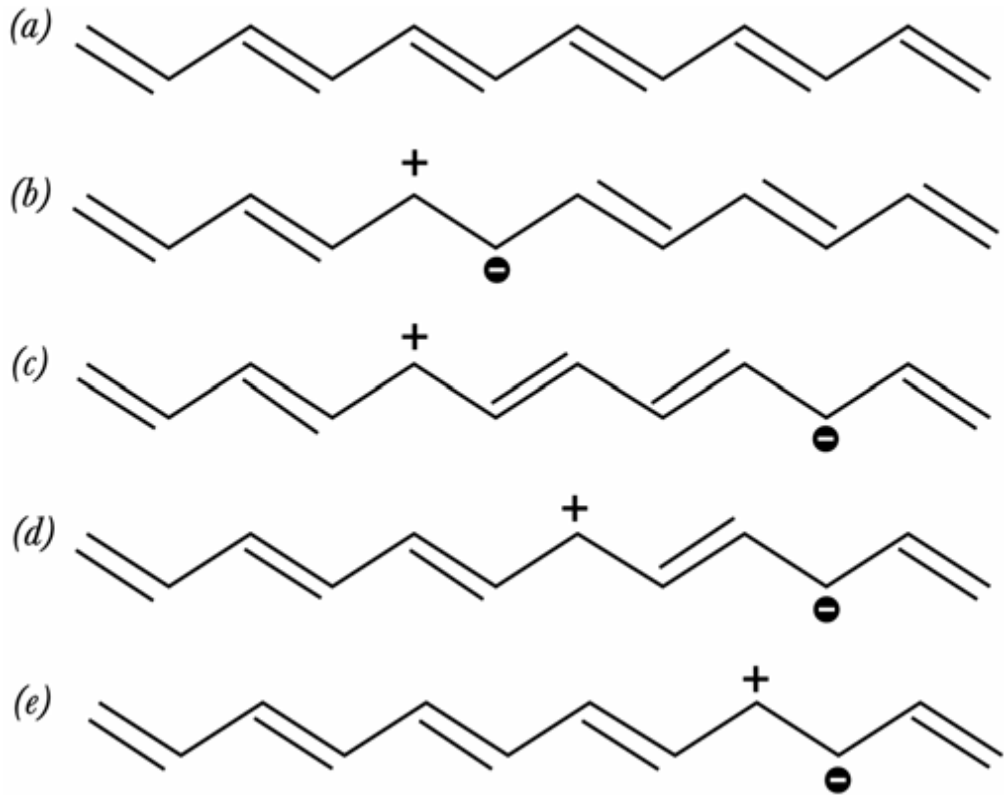


Polyasetilen

Şekil 1.4. Poliasetilen zinciri

Diğer deyişle, bütün bağlar eşit kabul edilir. Bir sebep de poliasetilenin niçin bir yarıiletken olduğu ve bağların eşit olmamasından dolayı niçin bir iletken olmadığının açıklamasıdır: Hemen hemen Şekil 1.4 deki gibi, her ikinci bağın bir miktar çift-bağ karakterine sahip olduğu, farklı bir alternatif vardır. Bu fikir 1930 da Heisenberg'in öğrencisi Peierls'den gelmiştir. Peierls, eş aralıklarla yerleşmiş sodyum atomlarının hipotetik (fârâzi) zincirinin kararsız olduğunu ve atom çekirdeğinin eş aralıklı yerleşiminin, ard arda kısa ve uzun aralıklar şeklinde değişen bir dizilişe dönüşmesiyle, düşük sıcaklıkta bir metal-yalıtkan geçişi yaptığını göstermiştir. Bu yapısal bozulma Jahn-Teller (JT) bozulmasıyla ilişkilendirilmiştir. Kapalı bir kabuk yerleşiminde bir hole meydana getirildiğinde, dejenere durumlara sahip bir sistem JT bozulması geçirir. JT etkisinin tanıdık bir örneği $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ kompleks iyonunun yapısıdır. Burada, d^9 konfigürasyonunda sadece üç elektron dejenere d_{z^2} ve $d_{x^2-y^2}$ orbitallerine girer, lobları da oktahedron koordinasyonunun köşelerine doğrudur. Simetriyi düşürerek, örneğin, iki su molekülünü z eksenı boyunca Cu^{2+} iyonundan daha uzağa hareket ettirerek, dejenerelek kaldırılır. Böylece çift olarak dolu d_{z^2} orbitalinin enerjisi düşürülür ve tek olarak dolu $d_{x^2-y^2}$ orbitalinin enerjisi yükselir. Bu yapısal bozulma böylece kompleks iyonun toplam enerjisini düşürür. Peierls bozulması durumunda, küçük bir yapısal bozulma band aralığını arttırmaya yeterli olacaktır ve poliasetileni yarıiletken veya yalıtkan yapacaktır. Katkılamının

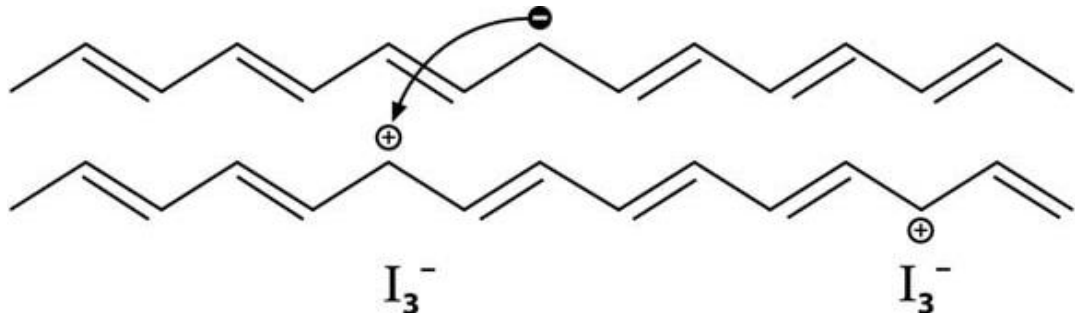
(Dopantın) rolü polimere elektron ilave etmek ya da polimerden elektron çıkartmaktır. Örneğin, iyodür (I_2) bir I_3^- iyon oluşumu altında bir elektron çekecektir. Eğer, poliasetilen ya da polipirol gibi bir yarıiletken polimerin valans bandının en üstünden bir elektron çıkartılırsa, bu sayede oluşturulan hole, klasik band teorisinden görüleceği gibi, tamamen delokalize (yayılmaz) olmaz. Eğer bir elektronun bir karbon atomundan yerel olarak çıkartılmış olduğu düşünülürse, bir radikal katyonu elde edilecektir. Radikal katyonu (bir “polaron” olarak da isimlendirilir), onun tamamlayıcı anyonu ile arasındaki (I_3^-) Coulomb çekimi yüzünden, kısmen lokalizedir. Bu da nötr moleküle göre, radikal katyonunun denge geometrisindeki yerel bir değişme sebebiyle, kısmen düşük bir hareketliliğe sahip olması demektir.



Şekil 1.5. Undekaheptan zincirinin (a → b) 5.karbon atomu üstünden bir elektronun alınmasıyla oluşturulan Radikal katyonu (“Polaron”). c → e sıralamasında polaron göçü gösterilimi

Polimer malzemede hacimsel (bulk) iletkenlik bir zincirden diğerine atlayacak elektron ihtiyacı ile sınırlandırılmıştır, örneğin, moleküler anlamda moleküller arası yük transfer reaksiyonudur. Bundan başka, malzemedeki farklı kristalimsi domainler arasında oluşan kötü kontaklar gibi makroskobik faktörlerle de

sınırlanır. Farklı polimer zincirleri arasında yük sıçramasıyla oluşan iletkenliği hesaplamayı amaçlayan mekanizmanın biri “solitonlar arası sıçrama: intersoliton hopping” dır (Şekil 1.6). Burada elektron yan yana polimer zincirleri üstündeki lokalize durumlar arasında zıplıyor. Dolayısıyla solitonun rolü, yakın olarak yerleşmiş lokalize soliton ile elektronu değiş tokuş (exchange) ettirmek veya onun etrafında hareket etmektir. Soliton lar arası zıplamanın (hopping) çalışma mekanizması; yüksek katkılamada metalik durumla çok düşük katkılamada yarıiletken durum arasında bir yerde olan çoğu iletken polimerlerin işleyişine çok benzerdir. Tüm konjuge polimerler soliton taşımazlar, fakat polaronlar çoğunda bulunabilir. Polaron katkılı polimerlerde yük taşınması, zincir üstünde yük enjeksiyonuyla oluşturulan lokalize durumlar arasında, elektron transferi ile yapılır [6].



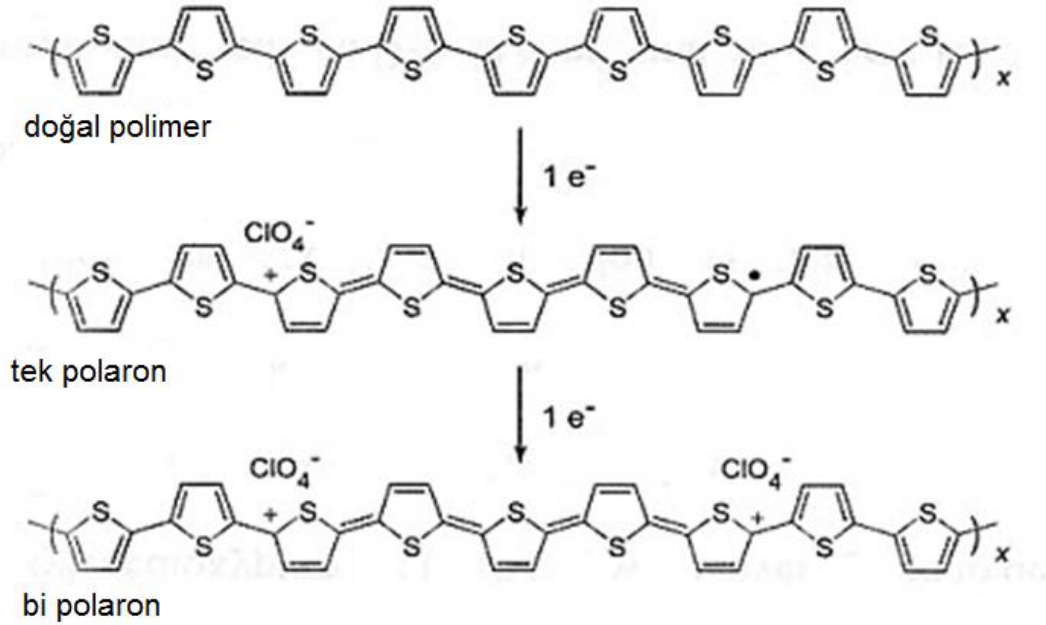
Şekil 1.6. Solitonlar arası zıplama: Nötr solitonlar (üstteki) serbestçe hareket ederken, yüklü solitonlar (alttaki) dopantlar tarafından tuzaklanmaktadır. Yüklü bir soliton ile yakın bir zincir üstündeki nötr soliton etkileşebilir: Elektron bir kusurdan (defect) diğerine atlayabilir.

1.3 İletken Polimerlerin Katkılanması

İletken polimerlerde iletkenlik; katkı (dopant) denilen anyonik ya da katyonik bozukluklar sayesinde elde edilen basit kimyasal ya da elektrokimyasal redox reaksiyonları sayesinde oluşur. Yani bu malzemelerin polimer omurgalarında indirgenme ya da yükseltgenme reaksiyonları gerçekleştirmesi gerekir. İndirgenme ya da yükseltgenme anyonlar ya da katyonlar sayesinde olur bunlara da dopant adı verilir. Bir polimerin yalıtkan halden iletken hale geçişi dopant iyonları sayesinde mümkündür.

Yalıtkan doğal haldeki polimer, bir iyonik kompleks haline çevrilir, bu kompleks bir polimerik katyon ya da anyon ve buna karşıt bir iyon içerir. Karşıt iyon yükseltgeyici ajanın indirgeyici ajanların yükseltgenmiş formu ya da

yükseltgeyici ajanın indirgenmiş formu olabilir. Katıhal fiziğinde yükseltgeyici ajan p-tipi katkılamaya (şekil 1.7) karşılık gelirken indirgeyici ajan n-tipi katkılamaya karşılık gelir [7].

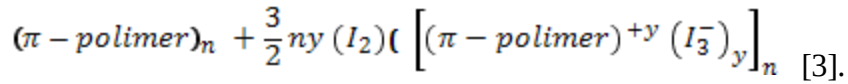


Şekil 1.7. Politiyofenin p-tipi doplanması [8]

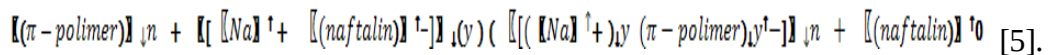
Doplama düzeylerini kararlı hale getiren dopant karşıt iyonları sayesinde, doplama ve undoplama olaylarını gerçekleştirmek mümkün olur. Bu karşıt iyonlar kimyasal yada elektrokimyasal yöntemlerle elde edilirler [9].

Kimyasal katkılama yük-transfer redox kimyası içerir.

(a) yükseltgenme (p-tipi katkılama)



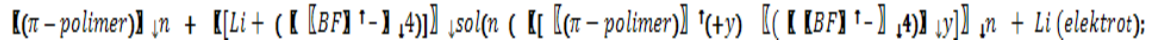
(b) indirgenme (n-tipi katkılama)



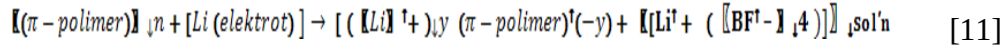
Kimyasal katkılamanın verimli ve kolay olmasına rağmen kontrolü zordur ve homojen olmayan katkılamalara sebebiyet verebilir bu yüzden elektrokimyasal

katkılama yöntemi bulunmuştur [10]. Polimerleri elektrokimyasal bir hücre içerisinde potansiyel uygulayarak yükseltmek ya da indirmek kolaydır.

(a) p type

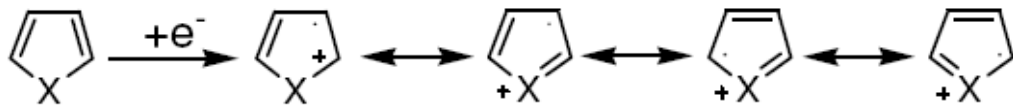


(b) n type

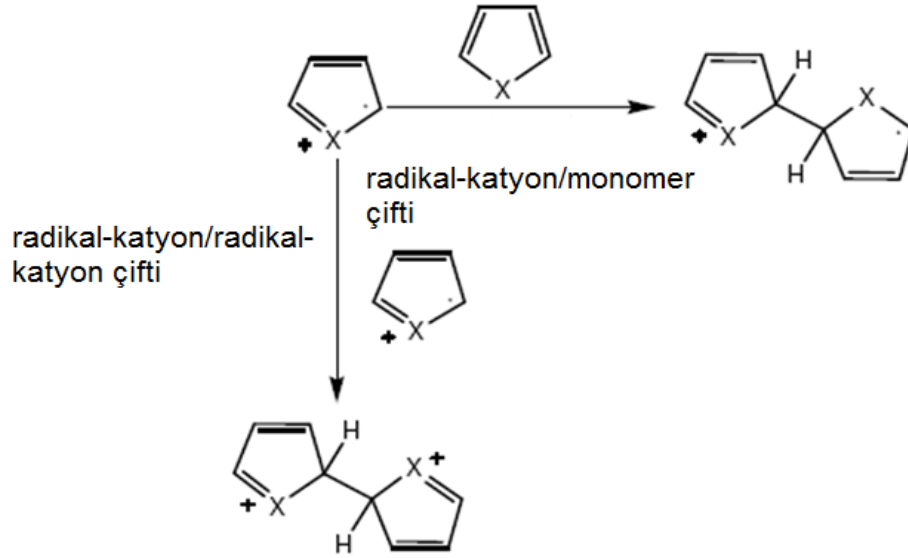


1.4 İletken Polimerlerin Elektrokimyasal Sentezi ve İnce Film Elde Edilmesi

İletken polimer sentezlemek için kimyasal ya da elektrokimyasal polimerizasyon yaygın olarak kullanılır [12]. Elektrokimyasal polimerizasyon, polimerizasyonda kalınlık kontrolü sağlamak ve düzgün bir polimer film elde etmek için uygun bir tekniktir. Çeşitli kararlı rezonanstaki aromatik moleküllerin (pirol, tiyofen, anilin vb.) elektro kimyasal olarak yükseltgenmelerinin sonucu zincir şeklinde bir araya gelmeleri ile iletken polimerler oluşur. Polimerizasyon da radikal-kasyon/radikal-kasyon çiftinin ya da bir radikal-kasyon ile nötr monomerin reaksiyonunun her ikisinde olduğuna inanılır (Şekil 1.8)[13-14]. Bir elektron taşınmasından sonraki rezonans kararlılığı ve radikal-kasyon/radikal-kasyon çifti ile 5 üyeli heterocycle' ların elektro polimerizasyon mekanizması aşağıda gösterilmektedir.

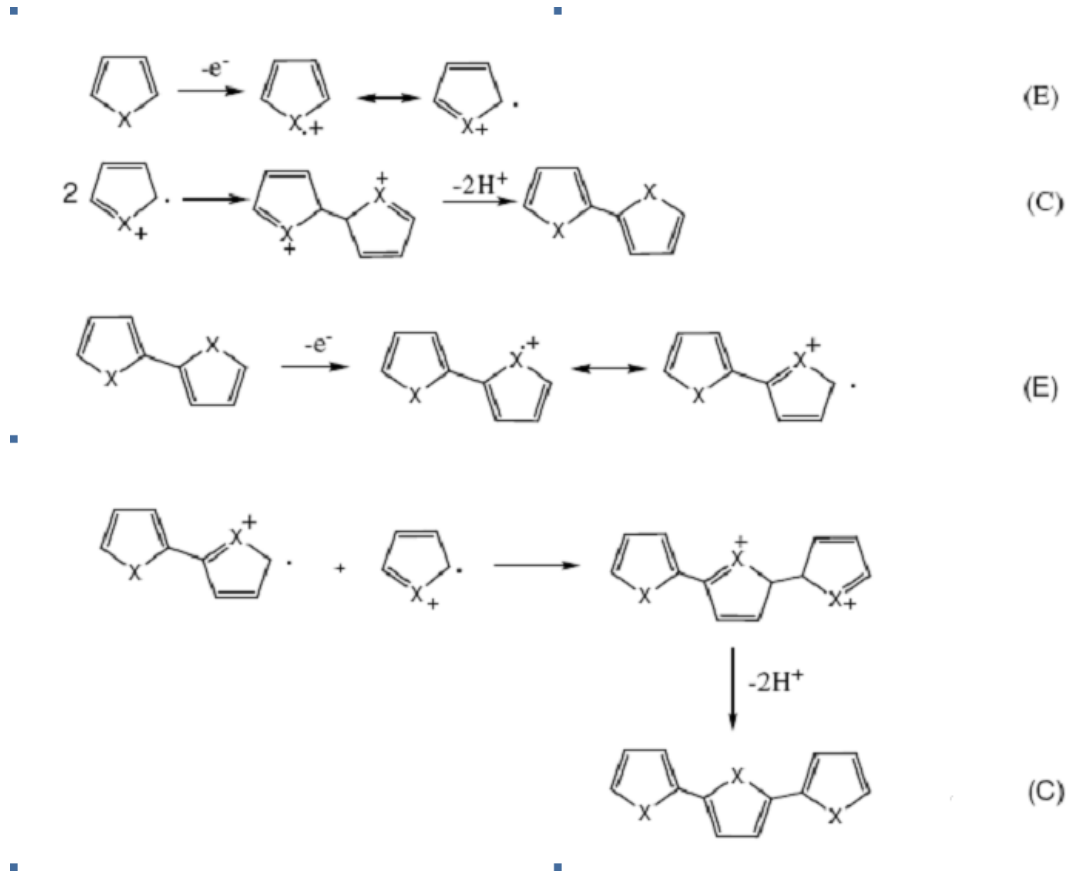


Şekil 1.8. Radikal-kasyon oluşumunun gösterimi; X = N-H, S, O



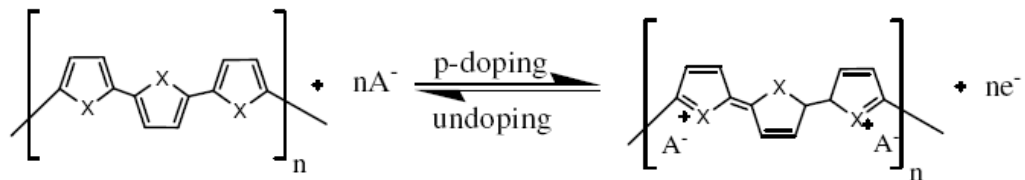
Şekil 1.9. Radikal-kasyon/monomer ve radikal-kasyon/radikal kasyon çiftlerinin oluşumu; X = N-H, S, O

İki proton salınması ve yeniden aromatisasyon şartı ile bir dimer oluşur. Dimer ve oluşan oligomerler çok kolay yükseltgenirler, daha sonra monomer ve oluşan radikal kasyonu ileriki çiftleşme reaksiyonlarına maruz kalırlar, proton kaybedilir ve yeniden aromatisasyon olur. Elektro polimerizasyon; oligomerler elektrolit içinde çözünmez olana kadar ve elektrot yüzeyinde çökelti oluşturma kadar, ardışık elektrokimyasal ve kimyasal adımlarla ilerler bu sisteme ECE sistemi denir (E: elektrokimyasal, C: kimyasal) (Şekil 1.10)[15].



Şekil 1.10. ECE Mekanizması.

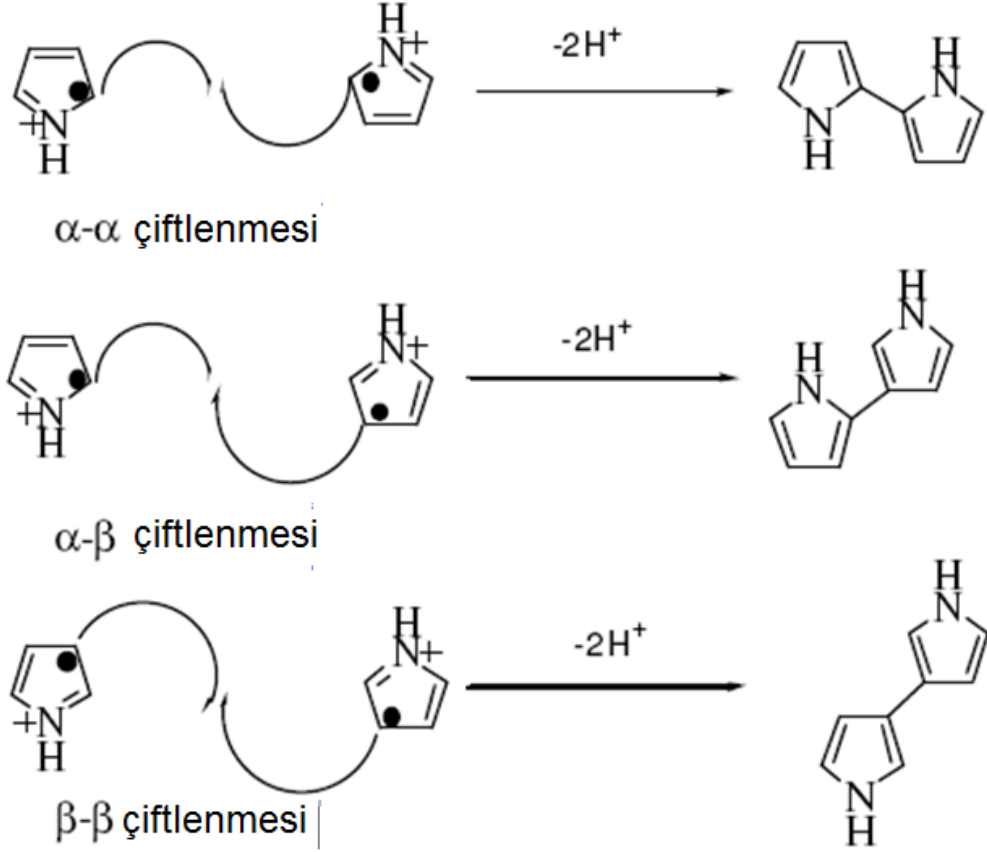
Polimerin yükseltgenmesi; elektro-depozisyonla aynı zamanda gerçekleşir, çünkü konjuge oligomerler monomerlerine göre daha düşük pozitif potansiyellerde yükseltgenirler. Yükseltgenme durumunda iletken polimerler p-tipi katkılarırlar ve yayılmış (delokalize) π -bant yapısına sahiptirler; zincir üzerindeki yükler karşıt anyonlarla ayarlanır (Şekil 1.11).



Şekil 1.11. İletken polimerlerde katkılanmama, p-katkılama olayının gösterimi.

Oksidatif çiftleşmenin, radikal katyonlar için yüksek spin yoğunluğunun bulunduğu “heterocyclic” halkalardaki çeşitli bölgelerde olduğuna inanılır. Tiyofen, pirol ve furan için yüksek spin yoğunlukları 2- ve 5- pozisyonlarında ölçülür, buna α -

pozisyonu denir [16-17]. 3- ve 4- pozisyonlarında ise (bunlara da β -pozisyonları denir) daha az ölçülebilir spin yoğunlukları vardır, bu yüzden bazı çiftleşme reaksiyonları buralarda da görülebilirler. Piyol için farklı çiftleşme durumları Şekil 1.12 de verilmiştir. Fakat α - β ve β - β çiftleşmeleri genelde düzensiz bir omurgaya ve zayıf elektronik özelliklere sebebiyet verir.



Şekil 1.12. Yükseltgenme polimerizasyonu esnasında piyolün çiftleşme reaksiyonları.

Elektrokimyasal sentez basit, seçici ve tekrarlanabilir bir metottur, üretilen malzemenin elektrot üzerinde olma avantajı ve film kalınlığının kolay kontrol edilebilmesi gibi avantajlara sahiptir.

Çözücü kimyasal çeşidi, elektrolit sistemi, monomer çeşidi ve konsantrasyonu ve elektrotlar sonuçta ortaya çıkacak olan iletken polimerin bütün özelliklerini çok kuvvetli bir şekilde etkiler [18].

1.5 Dönüşümlü Voltametri

Dönüşümlü voltametri çok popüler ve kullanışlı bir yöntemdir, bu teknikte bir potansiyelden başlayıp herhangi diğeri bir potansiyele lineer bir şekilde tarama yapılır

ve başlangıç potansiyeline aynı şekilde geri dönülür [19]. Bu yöntem iletken polimerleri sentezlemenin yanı sıra indirgenme ve yükseltgenme potansiyellerinin belirlenmesinde de kullanılır [20] bu yüzden bu teknik sıklıkla tercih edilen bir yöntemdir. Çalışma elektrotuna uygulana potansiyel üçgen dalga biçimlidir. Akım, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonuymuş gibi çizilir. Bu metot elektrokimyasal reaksiyonlar hakkında; reaksiyonun tersinir olup olamaması, reaksiyon ürünlerinin indirgenip mi yükseltgenip mi olduğu ve iletken polimerin reaksiyon sırasında büyüme hızı gibi kullanışlı bilgiler sağlar. Çoklu dönüşümlü voltametri esnasında her turdaki akım artışı direk olarak redoks-aktif yüzeyinin artışına işaret eder.

1.6 Sabit Potansiyel Elektrolizi

Çalışma elektrotu üzerindeki potansiyeli korumak ve fazla akımın referans elektrotuna akmasını sağlamak için; sabit potansiyel elektrolizi üç elektrotlu sistemde gerçekleştirilir. Bunların hepsi etkili bir potansiyel kontrolü sağlar ve polimerizasyonun sürekliliğini maksimize eder. Çalışma elektrotu üzerindeki potansiyel referans elektrotuna göre ayarlanır ve sabit tutulur akımda bu potansiyele göre serbest bırakılır. Dönüşümlü voltametri çalışması uygulanacak potansiyeli belirlemek için kullanılabilir. Çalışma elektrotu ile referans elektrotu arasında potansiyel polimerleşme potansiyeli olarak adlandırılabilir. Potansiyel sabit tutularak istenmeyen bölgeler ve olaylar elemine edilir [21].

1.7 Elektrokromizm

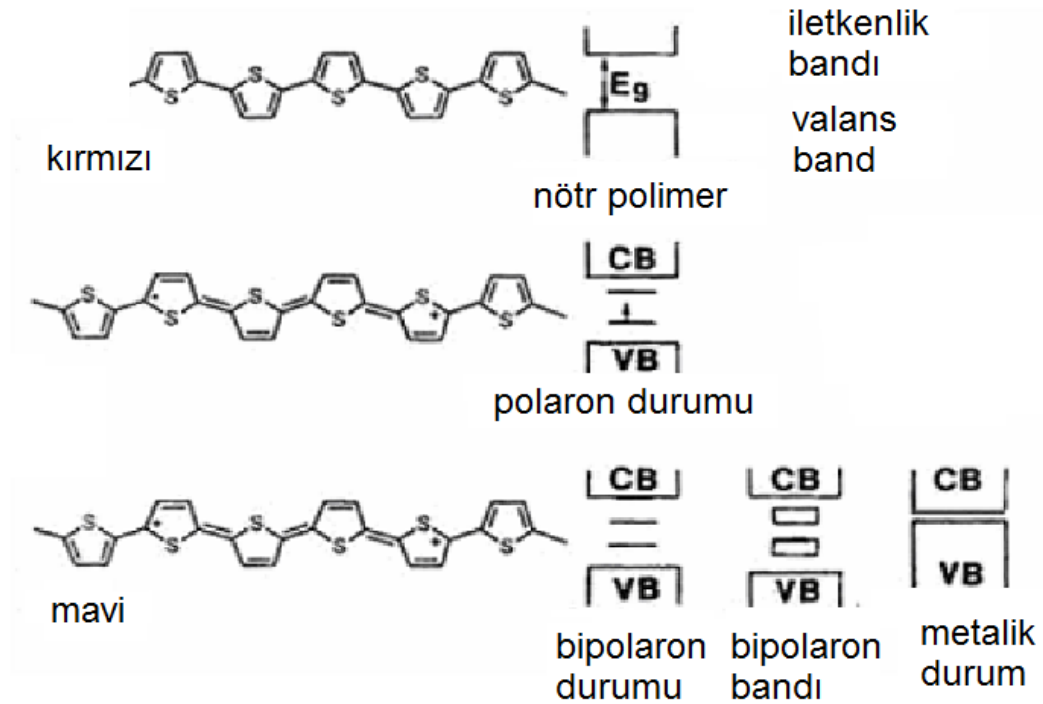
Elektrokromizm; bir malzemenin optiksel özelliğinin elektromanyetik spektrum içinde uygulanan bir potansiyele bağlı olarak değişiklik göstermesi olayıdır [22]. Elektrokromik özellik gösteren malzemelerin, WO_3 (Tungsten oksit) gibi geçiş metalleri [23-25], fitalosiyeninler [26-27] ve iletken polimerler [28] gibi birçok örnekleri vardır.

İletken polimerler; hızlı anahtarlama, yüksek renk verimi, kimyasal yapılarında yapılacak değişikliklerle bant yapılarının ayarlanabilir olması gibi birçok konuda inorganik rakiplerine üstünlük sağlarlar [29].

Elektrokromizm HOMO ve LUMO enerji seviyeleri arasındaki farktan ortaya çıkar fakat bu fark görünür bölgede olmalıdır. Bu malzemelerin optiksel özellikleri doplama veya ters katkılama ile kontrol edilebilir. Doplama ile yasak bant aralığının içine yeni enerji seviyeleri sokularak yeni elektronik durumlar ortaya

çıkarılır. Bu $\pi-\pi^*$ geçişlerinde azalmaya sebep olurken daha düşük enerji geçişlerinin oluşması renk değişimine sebebiyet verir.

Doping seviyesindeki artış ile; bipolaron bantlarda bipolaron seviyeler üst üste biner, bipolaron bantlar valans ve iletkenlik bantları gibi görülebilir. Bant yapısındaki ve renkteki değişim Şekil 1.13' te gösterilmiştir.



Şekil 1.13 p-doplanmış konjuge polimerin elektronik bant yapısının değişiminin şematik gösterimi.

$\pi-\pi^*$ geçişi doplanmış polimerde görülen temel elektronik geçiştir. Doplanmış durumda renk polimerin yasak bant aralığı ile belirlenir. Polimerin doplanmış ve doplanmamış durumlarındaki renk kontrastı doplanmış polimerin enerji aralığının büyüklüğüne bağlıdır [30]. E_g polimerin temel konjugasyon uzunluğu ile, farklı polimerizasyon teknikleri ile ve farklı deneysel koşullarla ilişkilidir.

1.7.1 Spektroelektrokimya

Spektroelektrokimya; doping sayesinde iletken polimerlerde ortaya çıkan elektronik ve optiksel değişiklikleri inceleyen bir tekniktir. Doping sayesinde elektronik band gap içinde ortaya çıkan ara bantlar hakkında bilgi verir.

İletken polimerler doğal durumlarında yalıtkan bölgede yer alırlar, oksidasyonla veya doplama ile polimerlerin bant yapıları modifiye edilebilir diğer bir deyişle düşük enerjili ara bant geçişleri ortaya çıkar, yük taşıyıcıları (polaron ve

biplaron) yaratılır, böylece iletkenlik artırılmış olur. Spektroelektrokimya π - π^* geçişlerini tespit etmek için kritik bir öneme sahiptir.

1.7.2 Kontrast ve Anahtarlama

Optiksel kontrast bir elektrokromik malzemeyi değerlendirmek için temel parametrelerden biridir, iki renklenmiş redoks durumu arasındaki yüzde geçirgenlik ($\Delta\%T$) farkı ile ifade edilir. En yüksek kontrastın olduğu özel dalga boyunda dedekte edilir. Anahtarlama hızı elektrokromik malzemenin iki farklı rengi arasındaki süredir. Anahtarlama hızı elektrolitin iyonik iletkenliğine, ince filmlere iyon difüzyonuna, uygulanan potansiyelin büyüklüğüne, film kalınlığına ve film morfolojisine bağlıdır [31].

1.8 Elektrokromik Cihazlar

Elektrokromik ekranlar genel olarak; elektrokromik bir malzeme kaplı bir elektrot, katı polimerik elektrot ve karşıt elektrot olarak tasarlanır [7]. Elektrokromik cihazlar en az bir şeffaf elektrot, elektrokimyasal olarak tersinir bir katot (yükseltgenince renklenir) ve anot (indirgenince renklenir) ve iyon iletken bir elektrolit (jel elektrot) den meydana gelir.

Dışarıdan uygulanan bir potansiyelle elektrotlardan biri yükseltgenirken diğeri indirgenir, bu döngü bu şekilde devam eder [32]

İletken elektrolit sadece anot ve katot arasındaki yük geçişlerini kontrol etmekle kalmayıp şeffaf olmalıdır. Elektrokromik cihazda yüksek performans almak için; yüksek elektrokromik verim, kısa tepki süresi, kararlı yapı, iyi optiksel kontrast ve renk düzeni gerekmektedir [33].

1.9 Renk Çalışması

Elektrokromik malzemelerin renkleri bilimsel olarak kalorimetri ölçümleri ile belirlenir. Kalorimetre renk ölçümü olarak tanımlanır. Renk ölçümleri renklenen malzemelerin tanımlanmasına, düzenlenmesine ve kıyaslanmasına olanak sağlar. CIE sistemi renkleri sayısal olarak tanımlamak için kullanılan bir sistemdir. CIE de kullanılan $L a b$ sistemi 1976 da uluslar arası aydınlanma komisyonu tarafından kurulmuştur ve elektrokromik cihazların nesnel tanımlanması için kullanılmıştır. L parlaklığı, a renge ve hakim dalga boyuna, b ise canlılık, renk parlaklığı veya tona işaret eder [33].

1.10 Yarıiletkenlerin Optik Özellikleri

Bir yarıiletken üzerine foton gönderildiğinde; atomların elektronları ile fotonların etkileşmesi sonucu soğurma (absorption), geçirgenlik, yansıma ve kırılma gibi bazı optik olaylar meydana gelir [34]. Soğurma bir malzemenin içerisindeki elektriksel yüklerin malzeme üzerine düşürülen elektromanyetik dalgalarla etkileşmesi sonucunda ortaya çıkan enerji kaybı olarak tanımlanmaktadır (Omar, 1993). Bu enerji kaybı materyalin atomları tarafından kullanılır. t kalınlığında herhangi bir materyal, elektromanyetik dalga ile etkileştiğinde, soğurma

$$I = I_0 e^{-\alpha t} \quad (1.1)$$

eşitliği ile verilir. Burada, I_0 ; malzeme üzerine gönderilen elektromanyetik dalganın şiddetini, I ; t kalınlığındaki materyalden geçen elektromanyetik dalganın şiddetini ve α ; soğurma katsayısını ifade etmektedir. α ,

$$A = \log_{10}(I_0/I) \quad (1.2)$$

$$\alpha = 2.303 A/t \quad (1.3)$$

eşitlikleri ile bulunur. A soğurganlık olup, soğurma katsayısı α , elektromanyetik dalganın dalga boyuna, malzemenin yoğunluğuna ve malzemenin yasak enerji aralığına bağlı olarak değişir [35]. Bir numuneden yayınlanan bir karakteristik ışının dalga boyu bu materyale özgü bir özellik olduğu gibi, soğurma sınırının dalga boyu da soğurucu numunenin bir karakteristiğidir. Yarıiletkenlerin bant yapılarının araştırılmasında en yaygın olarak optik soğurma yöntemi kullanılır. Bir yarıiletkenin sahip olduğu bant tipi ve yasak enerji aralığı hakkında bilgiyi bu yöntemle elde etmek mümkündür [36]. Değerlik ve iletim bantları arasındaki geçişler soğurma kenarına yol açar ve direkt geçişler için yasak enerji aralığının altında soğurma olayı beklenmez [37]. Soğurma olayında, yarıiletken malzeme üzerine gelen bir foton enerjisi, yarıiletkenin yasak enerji aralığına eşit veya ondan daha büyük olduğunda, yarıiletkenin değerlik bandındaki bir elektron bu fotonu soğurur ve elektron değerlik bandından iletim bandına geçer. Bu geçişin ardından elektron

ardında bir hole bırakır, böylece elektron delik çifti oluşturulur. Temel soğurma olayında frekansı ν olan bir fotonun enerjisi $h\nu$ olmak üzere,

$$h\nu \geq E_g \quad (1.4)$$

$$E_g = hc/\lambda_g \quad (1.5)$$

şeklinde verilir. Bu eşitlikte, λ_g yarıiletkenin yasak enerji aralığının enerji değerine karşılık gelen fotonun dalga boyunu, c ise ışığın boşluktaki hızını göstermektedir. Bu dalga boyu değerinden daha küçük dalga boylu fotonlar yarıiletken tarafından soğurulurken, daha büyük dalga boylu fotonlar soğurulmadan geçerler [38].

Yarıiletken malzemelerin optik ölçüm sonuçlarından biri de yasak enerji aralığının belirlenebilmesidir. Yarıiletkenlerin yasak enerji aralığı temel soğurma spektrumunun ölçülmesiyle bulunur. Temel soğurma spektrumu kullanılarak çizilen $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ değişim grafiğiyle yasak enerji aralığı hesaplanabilir. Bu grafiğin lineer kısmının doğrultusunun, $h\nu$ eksenini $(\alpha h\nu)^2 = 0$ 'da kestiği noktanın enerji değeri yarıiletkenin yasak enerji aralığını vermektedir [35].

1.11 Çalışmanın amacı

Bu çalışmanın amacı; elektrokimyasal yöntemle ITO üzerine elektrokromik polimer sentezlemek ve ince filmini yapmak daha sonra bu filmleri kullanarak çift-yönlü elektrokromik cihaz tasarlayıp, cihazda kullanılan jel elektrolit içine SWCNT katkılanıp cihazın özelliklerindeki değişiklikleri incelemektir.

2. DENEYSEL

2.1 Kimyasallar ve Kullanılan Cihazlar

Boron florit–etil eter (BFEE) ve asetonitril (AN) aldrich’ ten satın alınmıştır. Tiyofen (Th) (Aldrich) kullanmadan önce saflaştırılmıştır. 3,4-Etilendioxiyofen (EDOT), Propilen karbonat (PC), Tetrabütillamonyum tetrafulorborat (TBAFB) ve poli(metil metakrilat) (PMMA, Mw: 120,000) Aldrich’ ten satın alınmıştır ve saflaştırılmadan kullanılmıştır. SWCNT Carbolex’ den temin edilmiştir. SWCNT’nin Raman spektroskopisine göre saflığı 70–90 vol%. Çapları yaklaşık ~20 nm ve yarı çapları yaklaşık ~1.4 nm. ITO (İndiyum tin oksit) kaplı camlar (Aldrich) 8-12 ohm dirence sahiptir.

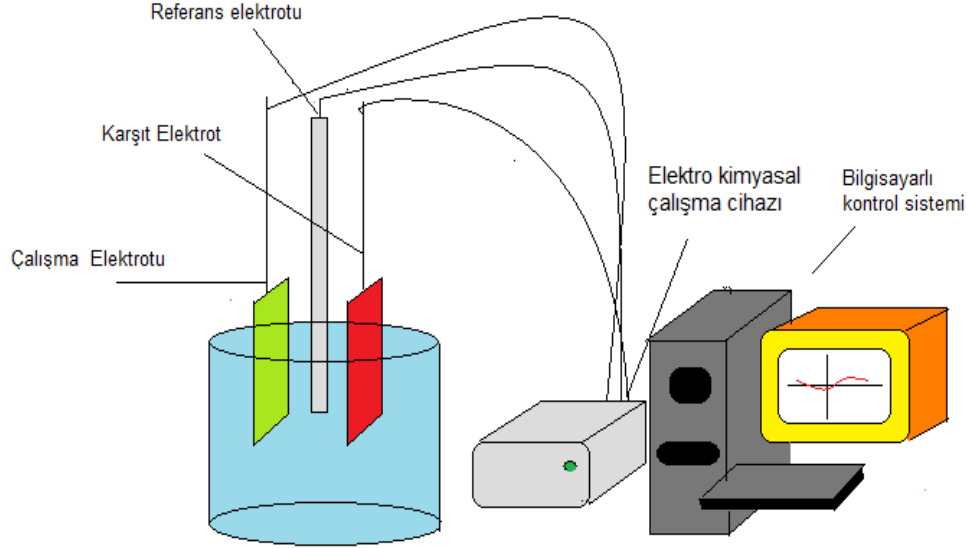
2.1.1 Potansiyostat

Dönüşümlü voltametri çalışmaları ve polimer ince film kaplamak için *CH instrument electrochemical Workstation* cihazı kullanılmıştır. Elektrokimyasal polimerizasyon, çalışma elektrotu (WE), referans elektrotu (RE) ve karşıt elektrot (CE) olmak üç elektrotlu sistemde gerçekleştirilir. Çalışma elektrotu ve karşıt elektrot arasından büyük akım geçer ve elektrokimyasal reaksiyon çalışma elektrotunda gerçekleşir. Potansiyostat referans elektroda göre (RE) Çalışma elektrotunun potansiyeli (WE) arzu edilen bir değere ayarlanır ve potensiyostat tarafından sabit alınırken akım sürekli değişkendir. Referans elektrot ve çalışma elektrotları arasındaki voltaj polimerizasyon potansiyeli diye adlandırılır. İstenmeyen türlerin oluşumu potansiyel sabit tutularak önlenir ve bu yüzden başlatma seçicidir yani monomer kendiliğinden polimerleşir.

2.1.2 Dönüşümlü Voltametre Sistemi

Dönüşümlü voltametre (CV) sistemi polimerlerin elektro aktivitesi ve indirgenme yükseltgenme potansiyelleri hakkında bilgi veren bir elektrokimyasal çalışma yöntemidir. CV sitemi potansiyostat, fonksiyon jeneratörü ve CV hücresinden oluşur (Şek.2.1). Fonksiyon jeneratörü hücreye üçgensel dalga biçiminde potansiyel uygular ve akımın zamana göre değişimi kayıt edilir.

CV çalışması oda sıcaklığında ve argon atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Üç elektrotlu sistemde platin yaprak(CE), Ag/AgCl (RE) ve indiyum tin oksit (ITO) kaplı cam (WE) kullanılmıştır. Bütün deneylerde çözücü olarak Acetonitril (AN) kullanılmıştır, Tetrabutylamonyum tetrafluoroborat (TBAFB) ise destek elektroliti olarak kullanılmıştır.



Şekil 2.1 Dönüşümlü voltametri sistemi ve elektroliz hücresi.

2.1.3 Elektroliz hücresi

Elektroliz tek bölümlü hücre içinde platin yaprak karşıt elektrot, ITO çalışma elektrotu ve Ag/AgCl referans elektrot olarak kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Polimer ince filmlerin büyütülmesinde de aynı sistem kullanılmıştır.

2.1.4 UV-Vis Spektrofotometre

Elektrokromik Cihazların (ECD) ve polimer ince filmlerin UV-vis soğurması grafikleri “*Perkin Elmer Lamda 30*” cihazı ile alınmıştır. Polimer ince filmlerin optiksel soğurma grafiklerinden bant aralıkları hesaplanmıştır. ECD’lerin bütün optiksel karakterizasyonları bu sistem yardımıyla alınmıştır.

2.1.5 Renk Ölçümleri

Cihazların renk koordinatlarını belirlemek için “*Photoresearch PR650*” cihazı kullanılmıştır

2.2 Prosedür

2.2.1 Saf Politiyofen' in (PTh) Elektrokimyasal sentezi ve İnce film elde Edilmesi

Politiyofenin (PTh) elektrokimyasal kaplanması için üç elektrotlu sistem kullanılmıştır. Tek bölümlü elektroliz hücresi içinde platin yaprak (CE), ITO (WE) ve Ag/AgCl (RE) kullanılmıştır. AN çözücüsü içinde 0.1 M TBAFB çözüldükten sonra hücreden 5dk argon gazı geçirilmiştir daha sonra 10 mM Th çözeltiye eklenmiştir. Oda sıcaklığında Ag/AgCl elektrotuna göre 1.9 V ta reaksiyon gerçekleştirilerek 20 sn boyunca PTh ITO üzerine kaplanmıştır. Kaplama gerçekleştirildikten sonra ITO üzerindeki ince film 4-5dk kadar AN içinde bekletilmiştir ve oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır.

2.2.2 Poly(3-4 Etilen Dioxythiophene) (PEDOT) Polimerinin Elektrokimyasal Sentezi ve İnce Film Elde Edilmes.

Poli 3,4-Etilendioxitiyofen in (PEDOT) elektrokimyasal kaplanması için üç elektrotlu sistem kullanılmıştır. Tek bölümlü elektroliz hücresi içinde platin yaprak (CE), ITO (WE) ve Ag/AgCl (RE) olarak kullanılmıştır. AN çözücüsü içinde 0.1 M TBAFB çözüldükten sonra hücreden 5dk argon gazı geçirilmiştir, daha sonra 10 mM Th çözeltiye eklenmiştir. Oda sıcaklığında Ag/AgCl elektrotuna göre 1.3 V ta reaksiyon gerçekleştirilerek 8sn boyunca PEDOT ITO üzerine kaplanmıştır. Kaplama gerçekleştirildikten sonra ITO üzerindeki ince film 4-5dk kadar AN içinde bekletilmiştir ve oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır.

2.2.3 Potansiyodinamik Çalışmalar

PEDOT ve PTh' ın indirgenme/yükseltgenme olayları dönüşümlü voltametri (CV) yardımıyla incelenmiştir. Bunun için tek hücreli elektroliz hücresi ve karşıt elektrot olarak platin yaprak çalışma elektrotu olarak ITO ve referans elektrotu olarak gümüş tel kullanılmıştır. Daha önceden sabit potansiyelde ITO üzerine kaplanmış PEDOT ve PTh ince filmlerinin CV'leri +1.5 ile -1.5volt arasında çekilerek potansiyodinamik araştırmaları yapılmıştır.

2.2.4 Polimer İnce Filmlerin Bant Aralıklarının Hesaplanması

UV-Vis Absorbansı grafikleri “*Perkin Elmer Lamda 30*”yardımıyla alındıktan sonra bu soğurma eğrileri yardımıyla PEDOT ve PTh ince filmlerinin bant aralıkları hesaplanmıştır.

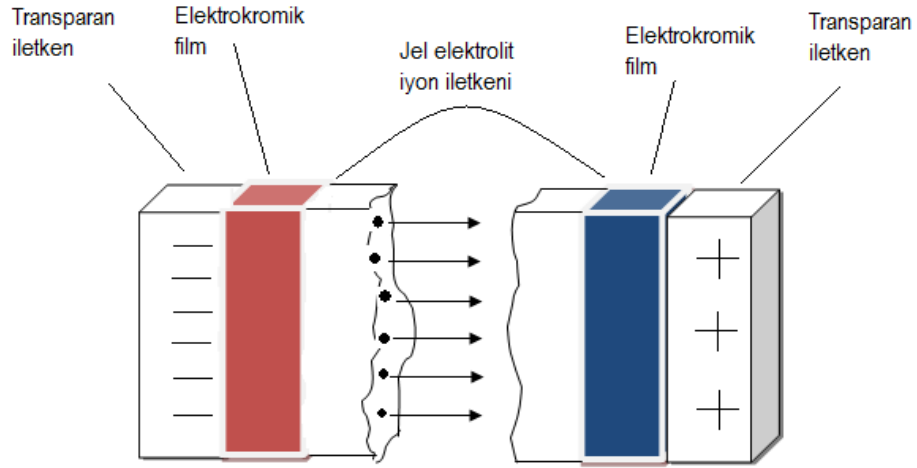
2.2.5 Jel Elektrot Hazırlanması

Çift-yönlü elektrokromik cihaz tasarlamak için iki çeşit jel hazırlanmıştır; (i)ACN + PC + PMMA + TBAFB ve (ii) ACN + PC + PMMA + TBAFB + SWCNT. ACN: PC: PMMA: TBAFB karışımının oranları ağırlıkça 70: 20: 7: 3 olarak alınmıştır. Yüksek buhar basıncına sahip çözücü olan ACN hem PMMA’yı çözmek hem de jel içinde iyi karışımını sağlamak için kullanılmıştır. Bu çalışmada TBAFB ve SWCNT anahtar roldedir. PC ise jele plastiklik özelliği kazandırmak için kullanılmıştır. TBAFB ACN içinde çözüldükten sonra PMMA eklenmiş ve kuvvetlice karıştırılırken ısıtılmıştır, PMMA tamamen çözüldükten sonra PC eklenmiştir daha sonra yüksek iletkenliğe sahip şeffaf jel oluşana kadar karıştırılıp ısıtmaya devam edilmiştir. SWCNT katkılama seviyesini arttırmak ve iletkenliğini etkilemek için jel içine PMMA çözüldükten sonra %30 oranında eklenmiştir.

2.2.6 Elektrokromik Cihaz Yapımı

Elektrokromik cihazlarda kullanılacak polimerleri sentezlemek için *CH instrument electrochemical Workstation* cihazı kullanılmıştır. Sabit potansiyelde üç elektrotlu sistemde ITO üzerine PEDOT ve PTh ayrı ayrı kaplanmıştır.

ECD ler ITO/PTh|jel elektrolit|PEDOT/ITO konfigürasyonu ile tasarlanmıştır (Şek.2.2). Diğer bir yapılandırma olarak da cihazda kullanılan Jel elektrolit içine SWCNT katkılanmıştır ve aynı şekilde ikinci cihaz olarak tasarlanmıştır. SWCNT katkılı ve saf jelli cihaz olarak tasarlanan ECD’lerin bütün özellikleri incelenerek Jel elektrolite SWCNT katkılamanın etkisi araştırılmıştır.



Şekil 2.2. Elektrokromik cihazın şematik gösterimi.

2.2.7 ECD lerin Spektroelektrokimyasal Çalışmalar

Cihazların optiksel karakterizasyonları için *Perkin Elmer Lamda 30* cihazı kullanılarak ECD'lerin spektroeletrokimyası incelenmiştir. Saf jelli ve SWCNT katkılı jelli cihazların her ikisine +2V ve -2V potansiyeller arasında değişen potansiyeller uygulanırken UV-vis soğurmaları dalga boyuna göre kayıt edilmiş ve grafikleri çizilerek incelenmiştir.

2.2.8 ECD'lerin Anahtarlama Çalışmaları

Bir fonksiyon jeneratörü yardımıyla ECD'ler üzerine kare dalga potansiyeli uygulanarak ECD'lerin anahtarlama çalışmaları yapılmıştır. Potansiyel +2V ile -2V arasında 5er saniye aralıklarla değişirken saf jelli cihaz için 477nm SWCNT katkılı jelli cihaz için 590nm dalga boyunda ışık gönderilerek zaman bağlı %T grafikleri çizilmiştir.

2.2.9 ECD'lerin Kararlılık Çalışmaları

Cihazları kararlılıkları CV yardımıyla araştırılmıştır. Karşıt elektrotla referans elektrot birbirine kısa devre yapılarak cihazın bir ucuna bu kısa devre diğer ucuna ise çalışma elektrotu bağlanarak sürekli bir tarama gerçekleştirilmiştir. Saf jelli cihaz için bu 1600 tur, SWCNT katkılı jel için ise bu 3000 tur olarak gerçekleştirilmiş ve birbirleri ile kıyaslanmıştır.

2.2.10 ECD' lerin Renk alışmaları

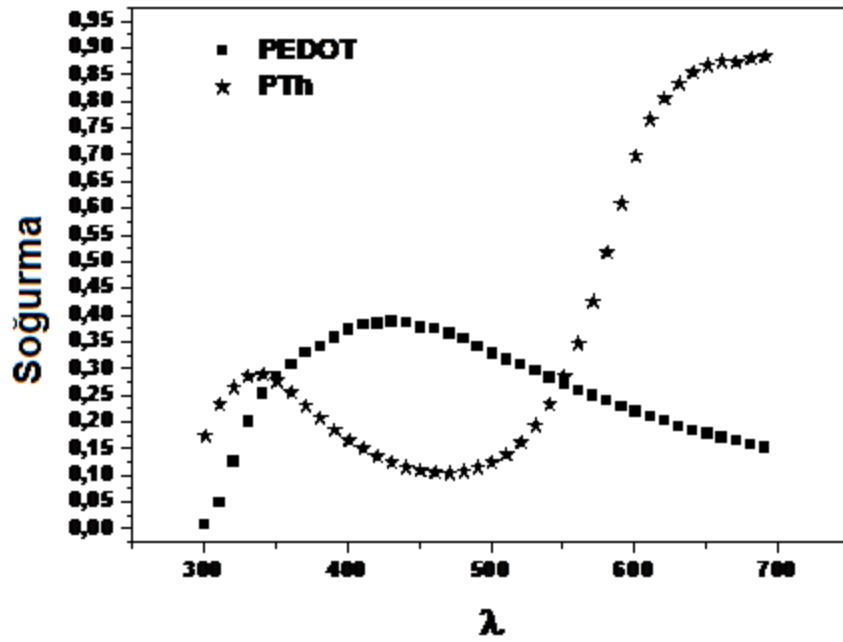
Cihazların indirgenme ve yükseltgenme durumlarındaki renk koordinatlarını araştırmak için *Photoresearch PR650* cihazı kullanılmıştır. Her iki renklenme durumunda ve cihazların arasındaki renk farkları araştırılmıştır.

3. SONUÇ ve TARTIŞMA

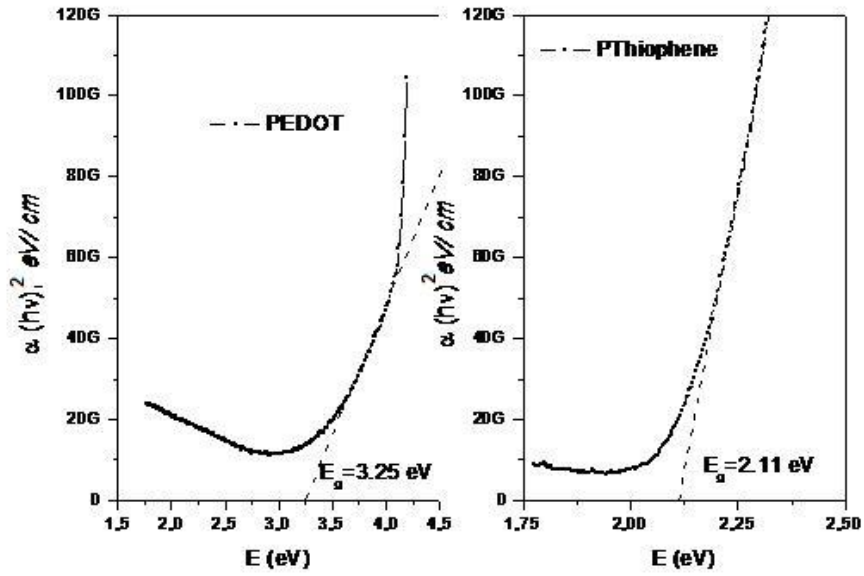
3.1 Elektrokimyasal hazırlanan PTh ve PEDOT İnce Filmlerinin Yasak Enerji Aralıklarının Hesaplanması

Elektrokimyasal yöntemle, İTO üzerine hazırlanan PTh(polythiophene) ve PEDOT(poly(3-etilendioxythiophene)) ince filmlerin yasak enerji aralıkları UV-Vis spektrofotometer yardımıyla alınan soğurma grafikleri (şekil 3.1) kullanılarak hesaplanmıştır.

Üretilen filmlerin yasak enerji aralıklarının belirlenmesi için her bir filmin ayrı ayrı $(\alpha h\nu)^2$ 'nin $h\nu$ 'ye göre değişim grafikleri çizilmiştir. Bu grafiklerin lineer kısımlarının doğrultusunun $h\nu$ eksenini $(\alpha h\nu)=0$ 'da kestiği noktanın enerji değerleri filmlerin yasak enerji aralıkları olarak ölçülmüştür. Şekil 3.2' de görüldüğü gibi PEDOT için yasak enerji Aralığı 3,25eV ölçülürken PTh için 2,11eV olarak ölçülmüştür.



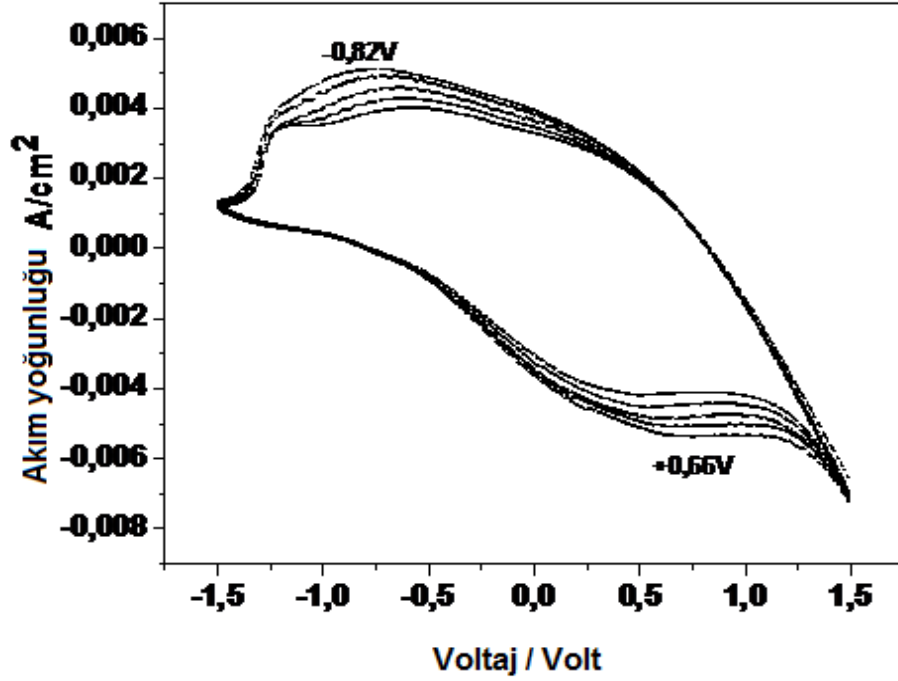
Şekil 3.1. Elektrokimyasal olarak hazırlanan PEDOT ve PTh ince filmlerinin dalga boyuna karşı soğurma grafikleri.



Şekil 3.2. Elektrokimyasal olarak hazırlanan PEDOT ve PTh ince filmlerinin yasak enerji aralıklarının belirlendiği $(\alpha h\nu)^2$ 'nin $h\nu$ 'ye göre değişim grafikleri.

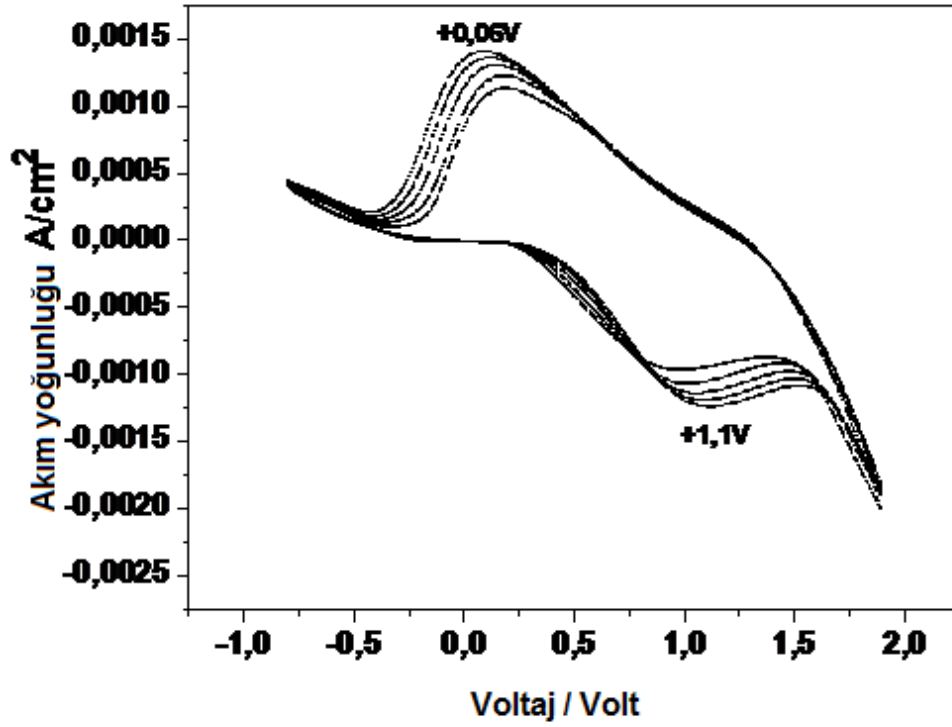
3.2 Dönüşümlü Voltametri Çalışması

0,1M AN(asetonitril)/TBAFB (tetrabutylammonium tetrafluoroborate) çözeltisi içine 0,01M EDOT (etylen dioxythiophene) eklenerek hazırlanan çözelti içinde; ITO üzerine üç elektrotlu sistem de sabit potansiyel (1,3V) kullanılarak hazırlanan PEDOT ince filminin dönüşümlü voltametri çalışması gerçekleştirilmiştir. -1,5V ile +1,5V arasında 400mV/sn hızla potansiyel taraması yapılmıştır. Tarama sayısı arttıkça polimerin elektro aktivitesinin arttığı gözlemlenmiştir, 0,66V ta yükseltgenme -0,82V ta indirgenme piki gözlenmektedir (Şekil. 3.3)



Şekil 3.3. PEDOT ince filminin dönüşümlü voltametri grafiği

0,01M Th monomeri eklenerek hazırlanan BFEE (borontrifloride-diethyl etherate) çözeltisi içinde üç elektrotlu sistem kullanılarak sabit potansiyel uygulanarak (1,9V) ITO üzerine PTh ince filmi oluşturulmuştur. 400mV/sn tarama hızıyla -1V ile +2V arasında potansiyel taraması yapılmıştır, tarama sayısı arttıkça elektro aktivitenin arttığı gözlenmiştir, +1,1V ta yükseltgenme piki gözlenirken +0,06V ta indirgenme piki gözlenmektedir (şekil3.4).



Şekil 3.4. PTh ince filminin dönüşümlü voltametri grafiği.

3.3 Elektrokromik cihazlar

ECD'ler,

ITO//PTh//jel elektrolit//PEDOT//ITO

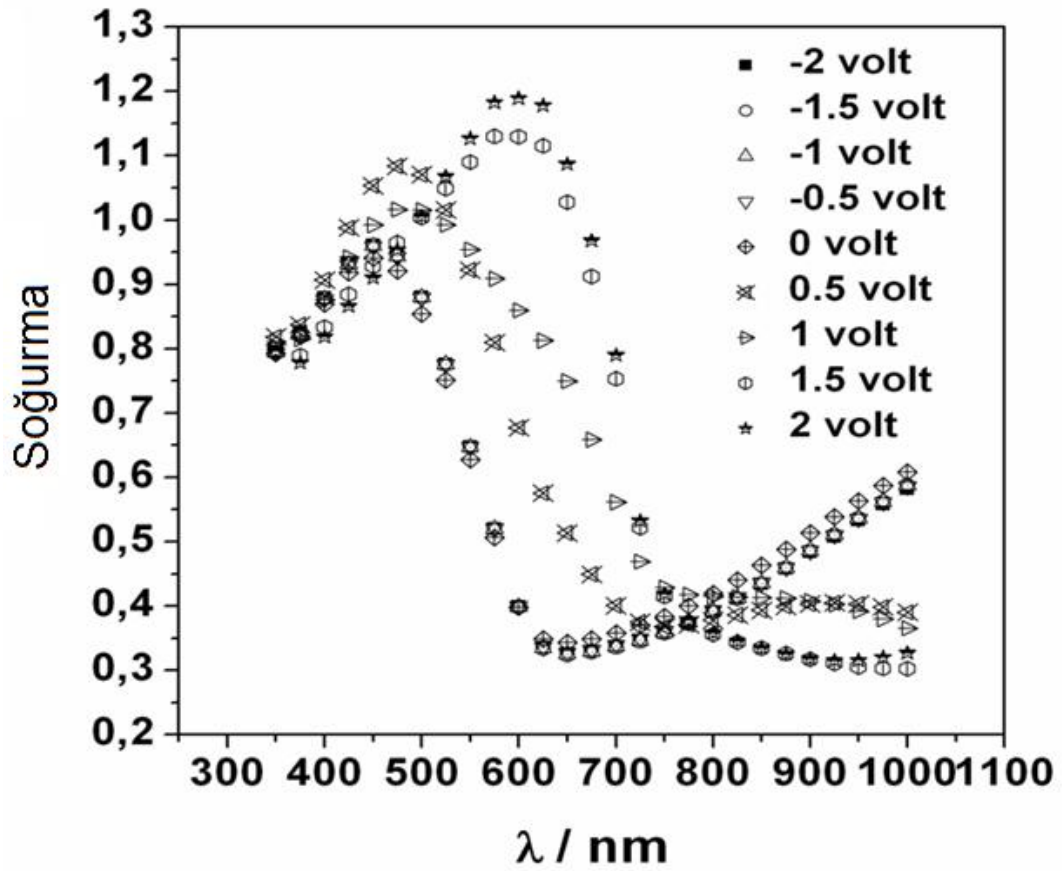
ITO//PTh//SWCNT;jel elektrolit//PEDOT//ITO

Olmak üzere iki yapılandırma da hazırlanmıştır.

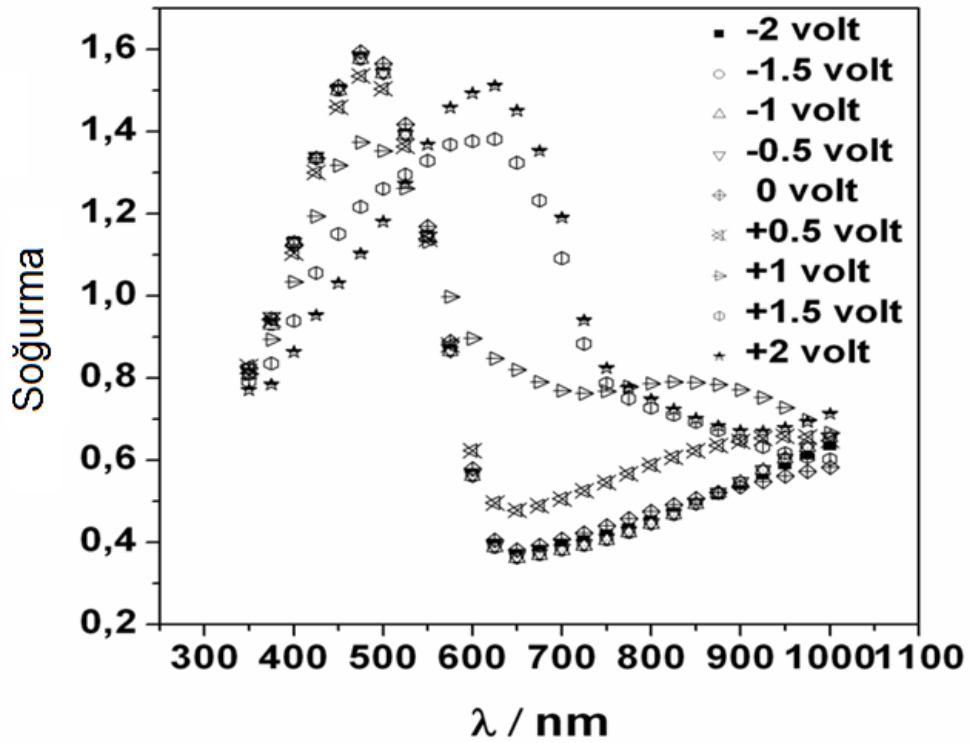
3.3.1 Cihazların Spektro Elektrokimyası

Cihazların UV-vis absorbans grafikleri “Perkin Elmer Lamda 30” cihazı ile alınmıştır. -2V ile +2V potansiyelleri arasında değişen potansiyeller uygulanarak bu potansiyellerde cihazların soğurma grafikleri çizilmiştir (şekil 3.5). Cihaz hazırlandığında polimer filmlerden bir tanesi tamamen indirgenmiş diğeri ise tamamen yükseltgenmiş durumdadır, cihaza potansiyel uygulandıkça filmler ters yönde indirgenip yükseltgenmeye başlar ve cihazda renk değişimi gözlenir. PTh anodik olarak renklenir PEDOT ise katodik olarak renklenir. PTh nötr durumunda kırmızı rengi alırken PEDOT şeffaf durumdadır. Cihaza -2V uygulandığında; jel içindeki serbest iyonlar negatif yüklü oldukları için anottan katoda doğru

hareketlenirler bu sırada anotta bulunan PTh filmi yükseltgenirken kırmızı rengi alır, katotta bulunan PEDOT filmi ise indirgenerek şeffaf hale geçer cihaz konfigürasyonu PTh anodik PEDOT katodik şeklinde olduğu için cihaz rengi kırmızı görünür. Cihaza uygulana potansiyel pozitif yönde arttırıldıkça jel içindeki iyonların yönünde değişmeye başlar ve +2V ' a gelindiğinde; PEDOT yükseltgenirken koyu mavi rengi alır. PTh indirgenerek tamamen nötr hale gelir ve mavi renk alır. Bu durumda cihazın rengi koyu mavi olarak görülür.

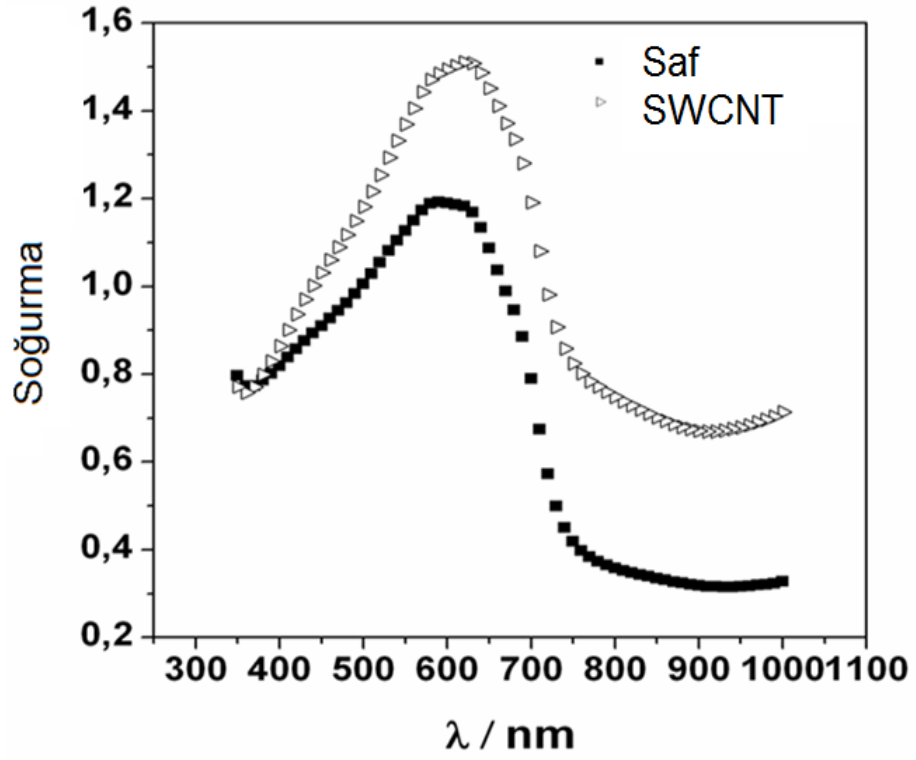


Şekil 3.5. (a). Saf jelli cihazın -2V ile +2V arasında ki dalga boyuna karşı soğurma grafikleri.

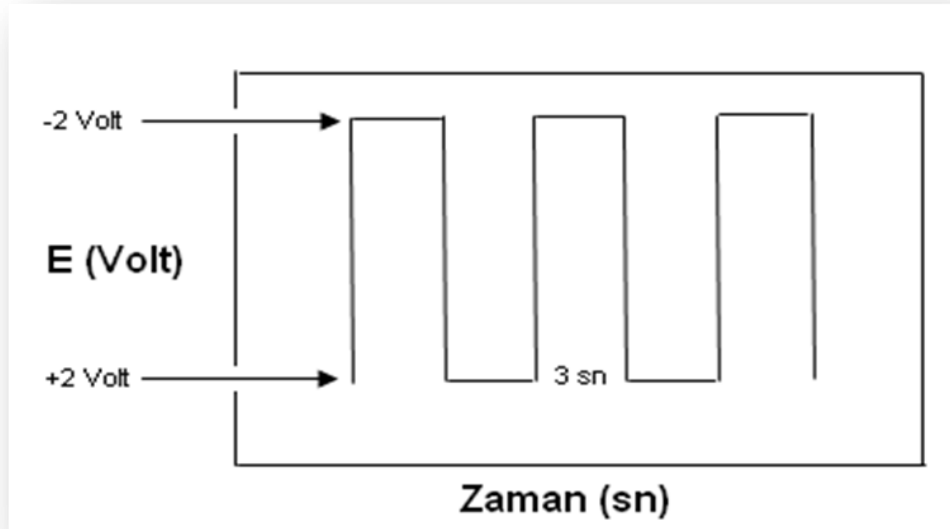


Şekil 3.5.(b). SWCNT katılmış cihazın +2V ile -2V arasındaki dalga boyuna karşı soğurma grafikleri.

Bu çalışmada jel içine iletkenliği sağlayan iyonların (BF_4^-) yanı sıra SWCNT (tek duvarlı karbon nano tüp) eklenerek iyonik iletkenliğin artırılması ve bu sayede cihaz kararlılığı ve tepki süresinde iyileştirmeler hedeflenmiştir. Şekil 3.5 (a) ve Şekil 3.5 (b) de SWCNT katılmış ve SWCNT katılmamış jel (saf jel) ile hazırlanan cihazların dalga boyuna karşı soğurma grafikleri verilmiştir. Saf jel ile hazırlanan cihaza -2V uygulandığında maksimum soğurma piki 477nm de görülmektedir, uygulanan voltaj +2V ' a yükseldikçe soğurma piki daha yüksek dalga boylarına doğru kayar +2V'ta maksimum pik 590nm olur (şekil 3.5 (a)). SWCNT katılmış jel ile hazırlanan cihazda ise -2V'ta maksimum pik saf jelli cihazın ki ile aynı olurken +2V'ta 622nm ye kayar (şekil 3.5 (b)). Bu kaymanın sebebi olarak SWCNT katılmış jelin elektro aktivitesinin daha yüksek olması gösterilebilir. Bunun yanında SWCNT katılmış jelli cihazın soğurma şiddetinin saf jelli cihaza göre daha yüksek olduğu gözlenmiştir (şekil 3.6), SWCNT'nin jelin soğurma şiddetini artırdığı burada açıkça görülmektedir.



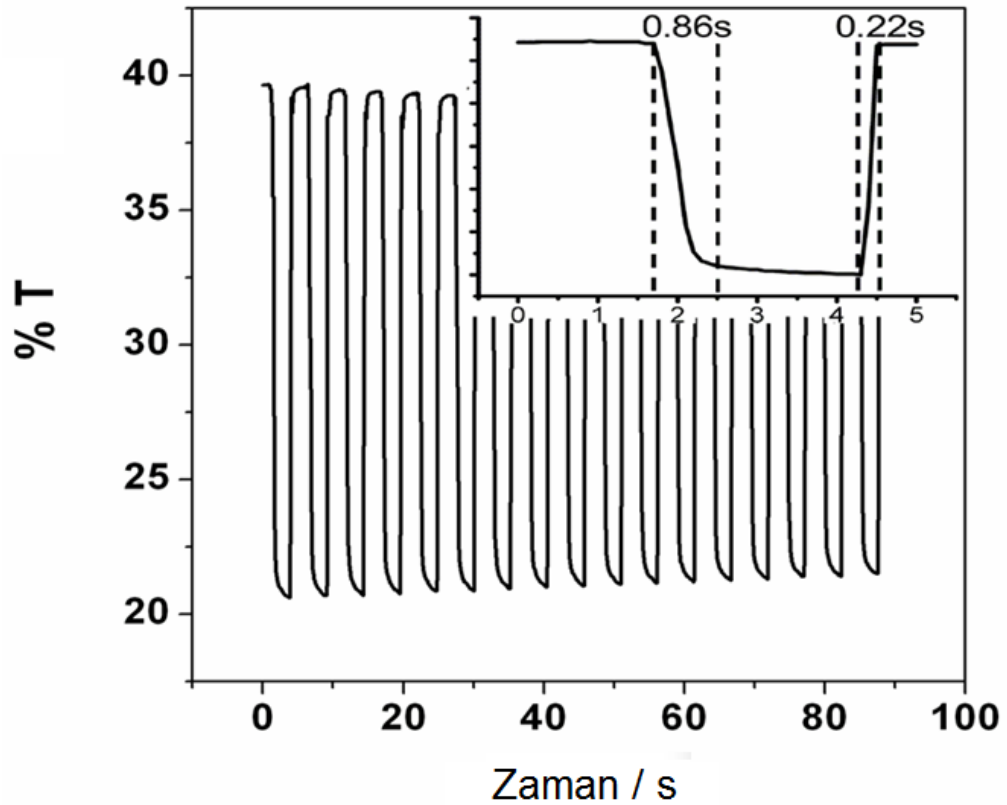
Şekil 3.6. Cihazların +2V uygulandığındaki karşılaştırılmalı soğurma grafikleri.



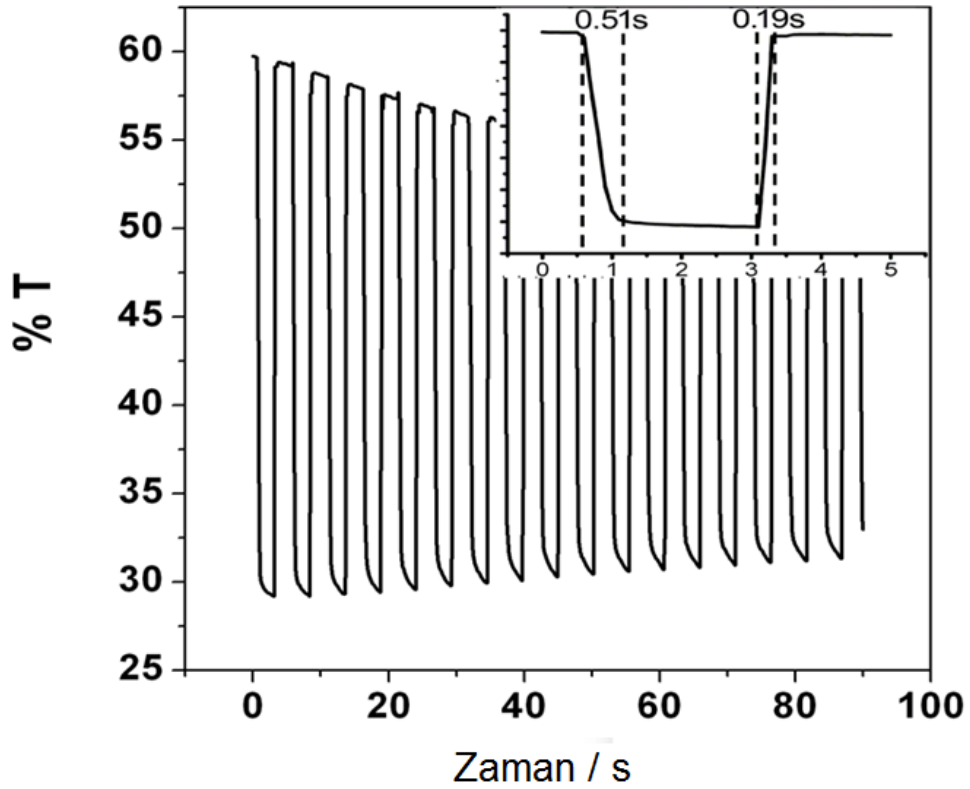
Şekil 3.7. Kare dalga potansiyel metodu; ECD' lerin anahtarlama zamanlarını araştırmak için kullanılır.

3.3.2 Cihazların Anahtarlama (switching) Özellikleri

ECD'lerin anahtarlama (renk değiştirme) zamanları, potansiyel uygulama alanlarından biri olan ekran teknolojileri için çok önemlidir. Nano tüpler bu tarz uygulamalar için zaman sabitinin azalması konusunda çok uygun yapıya sahiptirler [39]. Cihazların renk değiştirme özelliklerini incelemek ve görüntüleyebilmek için kare dalga potansiyel metodu (şekil 3.7) ve spektrofotometre ölçümleri birleştirilmiştir. 3 sn periyotla değişen +2V ve -2V potansiyeller sırayla uygulanırken saf jelli cihaz için 590nm SWCNT katılmış jelli cihaz için 622nm dalga boylarında elektromanyetik dalga gönderilerek zamana bağlı %T (geçirgenlik) ölçülmüştür (şekil 3.8).



Şekil 3.8.(a). Saf jelli cihazın zamana karşı %T grafiği. +2V ile -2V arasında 3sn periyotla değişen potansiyel altında ve cihaza gönderilen ışığın dalga boyu 590nm. Kırmızıdan maviye dönerken tepki süresi 0.86 iken maviden kırmızıya dönerkenki tepki süresi 0.22sn dir.



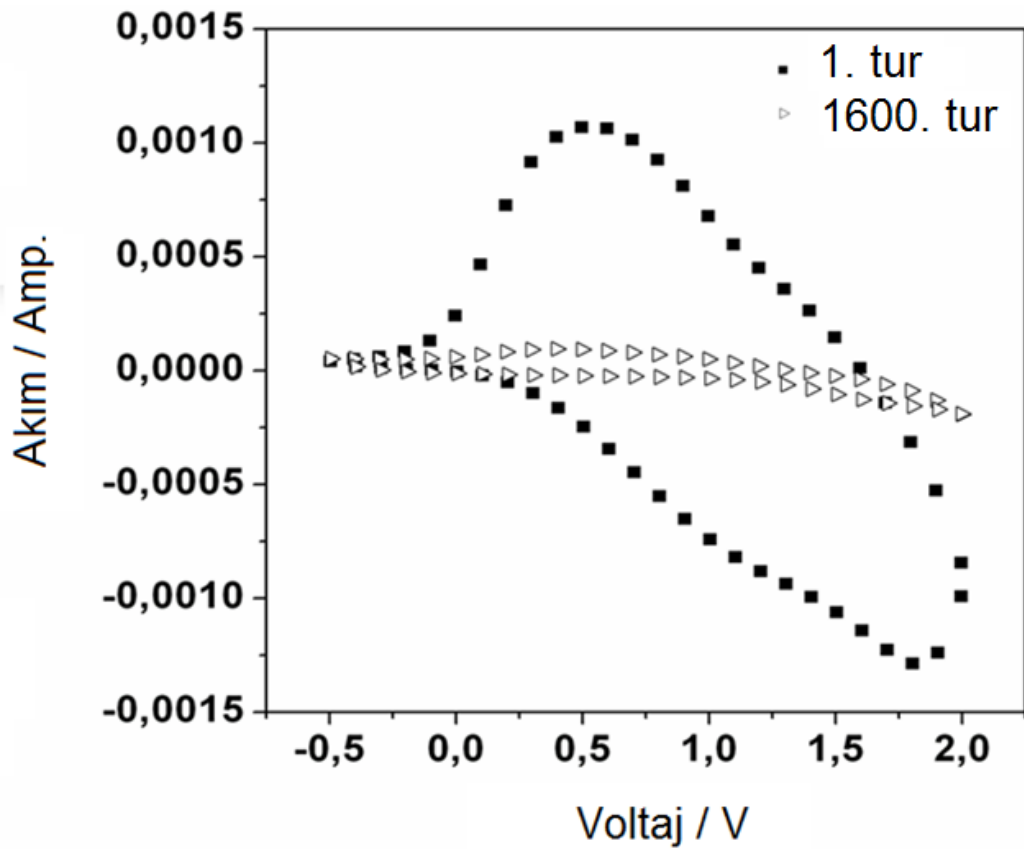
Şekil 3.8.(b). SWCNT katılmış jelli cihazın zamana karşı %T grafiği. +2V ile -2V arasında 3sn periyotla değişen potansiyel altında ve cihaza gönderilen ışığın dalga boyu 622nm. Kırmızıdan maviye dönerkenki tepki süresi 0.51sn iken maviden kırmızıya dönerkenki tepki süresi 0.19sn dir, bu değerler saf jelli cihazınkinden çok daha iyidir.

Cihazların anahtarlama zamanları için grafikler (şekil 8 (a) ve (b)) de ayrıntılı şekilde gösterilmiştir. Saf jelli cihaz için +2V ile -2V arasındaki tepki süresi (kırmızıdan maviye) 0.86sn olarak ölçülmüştür, -2V ile +2V arasındaki tepki süresi (maviden kırmızıya) ise 0.22sn olarak ölçülmüştür (şekil 3.8 (a)). SWCNT katılmış cihazın tepki süreleri diğer cihaza göre daha hızlı olduğu görülmüştür; +2v ile -2V (kırmızıdan maviye) arasındaki tepki süresi 0.51sn, -2V ile +2V (maviden kırmızıya) arasındaki tepki süresi 0.19sn olarak ölçülmüştür (şekil 3.8 (b)) burada jele eklenen SWCNT'lerin tepki sürelerini düşürdüğü gözlemlenmiştir. Şekil 3.8 ve şekil 3.9' da ölçülen bir diğer parametre ise cihazların kontrastlarıdır; bu da yaklaşık %30 civarındadır. . Elektrokromik cihazlar için kontrast çok önemli bir parametredir, iki renklenme durumu arasındaki renklerin birbirinden ne kadar farklı olduğunu dolayısı malzemenin değişen renklerinin ne kadar net olduğunu gösterir. Numune üzerine sabit dalga boyunda ışık düşürülürken sırasıyla indirgenme ve yükseltgenme

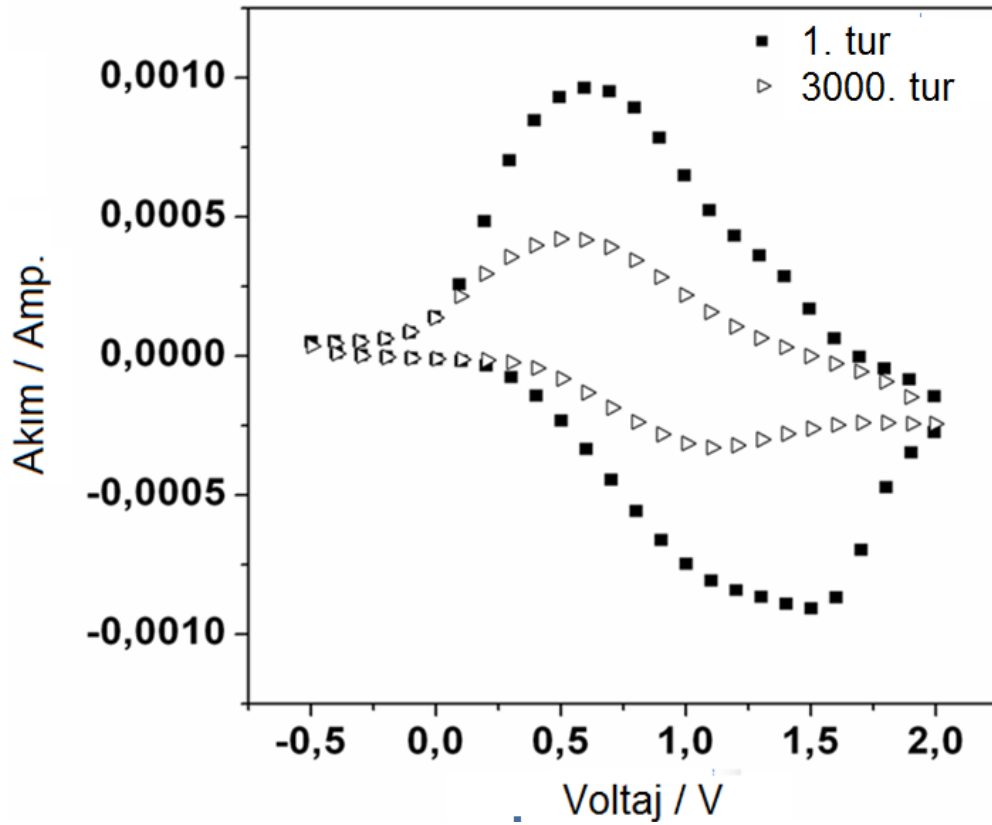
potansiyelleri numuneye uygulanır ve zamana bağlı geçirgenliğine bakılır iki durum arasındaki geçirgenlik farkı ise bize kontrastı verir.

3.3.3 Cihazların kararlılık çalışması

Cihazların kararlılıkları dönüşümlü voltametri sistemi kullanılarak +2V ile -0.5V arasında 400 mV / sn tarama hızı ile ölçülmüştür. SWCNT katılmış jelli cihaz için 3000 tur, saf jelli cihaz için 1600 tur atılmıştır (şekil 3.9). Eğer elektrolit jel SWCNT ile katkılanırsa kararlılığının SAF jelden daha iyi olduğu gözlemlenmiştir, şekil 3.9 (a) ve şekil 3.9 (b) karşılaştırılırsa bu açıkça görülmektedir. Saf jelli cihazın elektro aktivitesi 1600 turda hemen hemen biterken SWCNT katılmış; jel için 3000 tur olmasına rağmen halen devam etmektedir.



Şekil 3.9.(a). Saf jelli cihazın dönüşümlü voltametri ile alınmış akım/potansiyel grafiği. 1600 tur sonunda cihazın elektro aktivitesinin kaybolduğu gözlemlenmektedir.



Şekil 3.9.(b). SWCNT katılmış jelli cihazın dönüşümlü voltametri ile alınmış akım/potansiyel grafiği. 3000 tur sonunda cihazın elektro aktivitesinin saf jelli cihaza nazaran halen devam ettiği gözlemlenmektedir.

Karbon nanotüp katılanmış polimerlerin iletkenlik mekanizmaları hakkında ve polimer kompozitler hakkında çelişkili ve tartışmalı açıklamalar vardır. Bu durumun en uygun açıklaması; SWCNT ve jel arasındaki etkili etkileşim sayesinde elektron delokalizasyonundaki verimli artış ve elektriksel iletkenliğin artışı ile jelin proton naklindeki yükseliş sayesinde jelin elektro aktivitesinin daha iyi duruma gelmesidir [40].

3.4 Cihazların renk çalışması

Cihaza SWCNT katılmanın diğer etkilerini görmek için Trisitumulus Renk Koordinatları'na bakılmıştır. Bu işlem için “Photoresearch PR650” cihazı kullanılmıştır. Elde edilen değerler Tablo 1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. SWCNT katkılı cihazın Trisitumulus Renk Koordinatları.

<i>renk</i>	<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>L</i>	<i>a</i>	<i>b</i>
At -2V (kırmızı)	0.520	0.359	99.585	0.327	-0.138
At +2V (mavi)	0.422	0.394	96.347	-14.757	-5.101

İki farklı renklenme durumundaki renk farkını ortaya koymak ve renklerin özelliklerini belirlemek için renk koordinatları ölçülmüştür.

KAYNAKLAR

- [1] Richard B. Kaner, Alan G. MacDiarmid, Scientific America , February 1988, p60 – 65.
- [2] Herbert Naarmann, Polymers to the Year 2000 and Beyond, Chapter 4, John Wiley & Sons, 1993.
- [3] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Jr., Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, and A. G. MacDiarmid, Phys. Rev. Lett., 39 (1977) 1098.
- [4] http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/heeger-lecture.html
- [5] H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1977) 578.
- [6] M. Winokur, Y.B. Moon, A.J. Heeger, J. Barker, D.C. Bott, and H. Shirakawa, Phys. Rev. Letters 58, 2329 (1987).
- [7] K. Gurunathan, A.V. Murugan, R. Marimuthu, U.P. Mulik, D.P. Amalnerkar, Mater. Chem. Phys. 61 (1999) 173.
- [8] Synthesis of polythiophene and polypyrrole derivatives and their application in electrochromic devices. By Metin AK. December 2006.
- [9] A. G. Macdiarmid, Angew. Chem. Int. Ed., 40 (2001) 2581-2590
- [10] P. J. Nigrey, A. G. MacDiarmid, and A. J. Heeger, Chem. Commun., 96 (1979) 594
- [11] M.G. Kanatzidis, Chem. Eng. News, 36, (1990)
- [12] D. Kumar, R.C. Sharma, Eur. Polym. J., 34 (1998) 1053
- [13] R. J. Mortimer, A. L. Dyer, J. R. Reynolds, Displays 27, pp.2-14, 2006
- [14] A. F. Diaz, A. Martinez, K. K. Kanazawa, M. M. Salmon, J. Electroanal. Chem. 130, (1981) 181
- [15] J. Roncali, Chem. Rev. 92 (1992) 711

- [16] J.R. Reynolds, J.P. Ruiz, A.D. Child, K. Navak, D.S. Marynick, *Macromolecules* 24, (1991) 678
- [17] J.R. Reynolds, A.D. Child, J.P. Ruiz, S.Y. Hong, D.S. Marynick, *Macromolecules* 26, (1993) 2095
- [18] G. Zotti, *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, ed. H. S. Nalwa, Wiley, Chichester, 1997, Vol. 2, Ch. 4.
- [19] J. Heinze, *Synth. Met.*, 41-43, 2805, 1991
- [20] J. Heinze, M. Dietrich, *Mat. Science For.*, 42, 63, 1983
- [21] L. Toppare, *Ency. Eng. Mat., A. Polym. Sci. Techn.*, New York: Marcel Dekker, 1, 8, 1988
- [22] S. Wang, E. K. Todd, M. Birau, J. Zhang, X. Wan, Z. Y. Wang, *Chem. Mater.* 17 (2005) 6388-6394.
- [23] A. Pennisi, F. Simone, G. Barletta, G. Di Marco, M. Lanza, *Electrochim. Acta* 44, (1999) 3237
- [24] N. Ozer, C. M. Lampert, *Thin Solid Films* 349, (1999) 205
- [25] C. O. Avellaneda, P. R. Bueno, R. C. Faria, L. O. S. Bulhoes, *Electrochim. Acta* 46, (2001) 1977
- [26] C. L. Lin, C. C. Lee, K. C. Ho, *J. Electroanal. Chem.* 524, (2002) 81
- [27] R. Jones, A. Krier, K. Davidson, *Thin Solid Films* 298, (1997) 228
- [28] H. Shirakawa, *Handbook of Conducting Polymers*, 2nd ed.; T.A. Skotheim, R.L. Elsenbaumer, J.R. Reynolds, Eds.; Marcel Dekker: New York, 1998, pp.197-208.
- [29] G. Sonmez, *Chem Commun* 42 (2005) 5251.
- [30] A. Cirpan, L. Ding, F. Karasz, *Synth. Met.* 150, (2005) 195-198
- [31] A. A. Argun, P.H. Aubert, B. C. Thompson, I. Schwendeman, C. L. Gaupp, J.

Hwang, P. Jungseek, J. Nicholas, D. B. Tanner, A. G. MacDiarmid, J. R. Reynolds, Chem. Mater 16 (2004) 4401-4412.

[32] U. Bulut, A. Cırpan, Synth. Met., 148 (2005) 65.

[33] M. A. De Paoli, W. A. Gazotti, J. Braz. Chem. Soc., 13 (2002) 410

[34] Askeland, D.R. 1998, Malzeme bilimi ve mühendislik malzemeleri, (Çev. M. Erdoğan), Cilt 2, Nobel Yayın Dağıtım Ltd. Şti., Ankara, 712 s

[35] Nadeem M.Y., Ahmed W. 2000, Optical Properties of ZnS Thin Films, Turk J. Phy. 24: 651- 659

[36] Cullity B.D. 1996, X ışınlarının Difraksiyonu, (Çev. A. Sümer), İstanbul Teknik Üniversitesi Yayınları, İstanbul, Türkiye, 664 s.

[37] Natsume Y., Sakata H. 2000, Zinc oxide films prepared by sol-gel spin coating, Thin Solid Films, 372: 30–36

[38] Bedeaux D., Vlieger, J. 2001, Optical properties of Surfaces, World Scientific Publishing, USA, 444 s.

[39] Seung Il Cho, Won Jong Kwon, Shin-Jung Choi, Philseok Kim, Sang Jun Son, Rui Xiao, Sang-Ho Kim, Sang Bok Lee *Adv. Matter.* **17** (2005) 171

[40] A Kosemen, S.E San, Y. Yerli, M.Okutan, M.Uygun, F.Yılmaz, A. Celik., 49 (2009)1311

ÖZGEÇMİŞ

Arif KÖSEMEN 27.11.1981 yılında Kocaeli ilinin İzmit ilçesinde doğdu. İlk, orta ve lise öğretimini Kocaeli’de tamamladı.2001 yılında girdiği Abant İzzet Baysal Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik bölümünden 2006 yılında lisans derecesiyle mezun oldu. 2007–2008 Eğitim-Öğretim yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fizik Bölümünde yüksek lisans programına başladı. 2007 yılından beri TÜBİTAK’ın desteklediği Polimer Güneş Pilleri Yapımı adlı projede çalışmaktadır.

.