İLETKEN POLİMER VE METAL PARÇACIK İÇEREN KOMPOZİT FİLMLER

Ayfer SAÇIK KAYA

T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İLETKEN POLİMER VE METAL PARÇACIK İÇEREN KOMPOZİT FİLMLER

Ayfer SAÇIK KAYA
000-281-433-101

Doç. Dr. Mürşide ŞAFAK HACİİSMAİLOĞLU
(Danışman)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

BURSA – 2021
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

İLETKEN POLİMER VE METAL PARÇACIK İÇEREN KOMPOZİT FİLMLER

Ayfer SAÇIK KAYA

Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Mürşide ŞAFAK HACIİSMAİLOĞLU

Ti alttabaka üzerine elektropolimerizasyon tekniği ile büyütülen 2 μm kalınlığında PPy tabakası yıkanarak CoCu çözeltisine daldırıldı. Bu çözeltide elektrot olarak kullanılan Ti/PPy tabakası üzerine -0,2 V, -0. 4 V ve -0,6 V' da 5 s, 10 s ve 15 s süreler için Cu tohumları elde edilmeye çalışıldı. Bu işlemden sonra -1,5 V depozisyon potansiyelinde CoCu parçacıklar üretilerek PPy/CoCu kompozit filmleri elde edildi. Çalışma sırasında kullanılan potansiyel değerleri, Dönüşümlü voltametri tekniği ile çözeltilerden alınan voltamogramlardan yola çıkarak belirlendi. Ayrıca kompozit filmlerin elektrokimyasal karaterizasyonu için parçacıkların depozisyonu sırasında kaydedilen akım yoğunluğu-zaman grafikleri, Mott-Schottky (M-S) ve Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) ölçümleri kullanıldı. M-S ölçümlerinden numunelerin p-tipi özellik gösterdiği tayin edildi. Aynı zamanda her kompozit film için taşıyıcı yoğunluğu (N_A) ve düz bant potansiyeli (E_{fb}) değerleri hesaplandı. EIS ölçüm sonuçları, Nyquist ve Bode grafikleri ile verildi. Sonuçlar R(CR(CR))(QR) ve R(QR(CR))(CR) devre modellerinden faydalanılarak fit edildi. Seçilen eşdeğer devrelerde χ^2 değeri 10^{-4} civarındadır ve tüm devre elemanları için bulunan değerlerin hata oranı %10' dan düşüktür. PPy tabakasının ve PPy/CoCu kompozit filmlerin Doğrusal Taramalı Voltametri tekniği ile ise CoCu parçacıkların geri çözünme potansiyelleri ve akım verimliliği incelendi. PPy/CoCu kompozit filmler için akım verimliliği %40'ın üzerindedir. Taramalı Elektron Mikroskobu görüntüleri ile yüzey morfolojileri hakkında bilgi elde edildi. Enerji Ayırmalı X-ışını spektroskopisi analizi ile PPy tabakasının, PPy tabakası üzerine elde edilmeye çalışılan Cu tohumlarının ve PPy/CoCu kompozit filmlerin kimyasal bileşimleri tayin edildi. Titreşken Numune Manyetometresi ile kompozit filmlerin manyetik özellikleri belirlendi.

Anahtar Kelimeler: Elektrodepozisyon, Elektropolimerizasyon, Polimer-metal kompozit filmler, Polipirol

2021, ix +68 sayfa.

ABSTRACT

MSc Thesis

COMPOSITE FILMS CONTAINING CONDUCTIVE POLYMER AND METAL PARTICLES

Ayfer SAÇIK KAYA

Bursa Uludağ University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Mürşide ŞAFAK HACİİSMAİLOĞLU

PPy layer having 2 μm thickness was electropolymerized and used as an electrode for CoCu solution. In CoCu solution, Cu seeds were grown by applying the deposition potentials of -0,2, -0,4 and -0,6 V for the time of 5, 10 and 15 s. After that CoCu particles were deposited at the potential of -1,5 V. At the end of this procedure PPy/CoCu composite films have been prepared. The applied potentials were determined by Cyclic Voltammetry from deposition solutions. Moreover, electrochemical characterization was done by current density-time transients, Mott-Schottky (M-S) measurements and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). From M-S plots p-type conductivity, carrier density (N_A) and flat band potential (E_{fb}) were calculated. EIS results were presented as Nyquist and Bode plots. The circuits of the composite films are R(CR(CR))(QR) and R(QR(CR))(CR). The χ^2 values are on the scale of 10^{-4} and the relative error for each circuit element is less than 10%. Linear Scan Voltammetry was used to determine both dissolution potentials and the current efficiency of CoCu particles. For each PPy/CoCu composite films, the current efficiency is calculated as more than 40%. Morphology was studied by Scanning Electron Microscopy. The chemical composition of the PPy layer, Cu seeds on the PPy layer and PPy/CoCu composite films was investigated by Energy Dispersive X-ray Spectrometry. Magnetic properties were analyzed by Vibrating Sample Magnetometer.

Key words: Electrodeposition, Electropolymerization, Polymer/metal composite films, Polypyrrole,

2021, ix +68 page.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET i
ABSTRACT ii
TEŞEKKÜR iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ v
ŞEKİLLER DİZİNİ vii
ÇİZELGELER DİZİNİ x
1. GİRİŞ 1
2. KURAMSAL TEMELLER 5
2.1. Polipirol (PPy) 5
2.2. Kobalt (Co) ve Bakır (Cu) Metalleri 7
2.3. İletken Polimer ve Metalden Oluşan Kompozit Yapılar 8
2.4. Elektrokimyanın Temel Prensipleri 9
2.5. Manyetik Özellikler 13
3. METARYEL ve YÖNTEM 17
3.1. Kompozit Filmlerin Hazırlanması 17
3.1.1. Alttabakanın hazırlanması 17
3.1.2. Polipirol (PPy) elektropolimerizasyonu 17
3.1.3. Kobalt (Co) ve kobalt-bakır (CoCu) elektrodepozisyonu 18
3.2. Elektrokimyasal Karakterizasyon Teknikleri 18
3.2.1. Dönüşümlü voltametri (cyclic voltammetry) 18
3.2.2. Doğrusal taramalı voltametri (linear sweep voltammetry) 20
3.2.3. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi 20
3.2.4. Mott-Schottky tekniği 23
3.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (Scannig Electron Microscpoy, SEM) 24
3.4. Enerjili Ayırmalı X-Işını Spektrometrisi (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy, EDX) 27
3.5. Manyetik Karakterizasyon 28
4. BULGULAR ve TARTIŞMA 30
4.1. Numunelerin Üretilmesi 30
4.2. Elektrokimyasal Karakterizasyon 30
4.2.1. Dönüşümlü voltammetri 30
4.2.2. Akım yoğunluğu -zaman geçişleri 33
4.3. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) 37
4.4. Mott-Schottky (M-S) Ölçümleri 41
4.5. Doğrusal Taramalı Voltametri (LSV) Tekniği 44
4.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) 49
4.7. Kimyasal Analiz (EDX) 52
4.8. Manyetik Karakterizasyon (VSM) 54
5. SONUÇ 59
KAYNAKLAR 61
ÖZGEÇMİŞ 68

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
χ	Alınganlık
A	Yüzey Alanı, Amper
B	Manyetik Akı Yoğunluğu
C	Kapasitans
E	Denge Elektrot Potansiyeli
E-	Elektron Yükü
E_0	Standart Elektrot Potansiyeli
E_{fb}	Düz Bant Potansiyeli
$E_{p,a}$	Anodik Tepe Potansiyeli
$E_{p,c}$	Katodik $_{Tepe}$ Potansiyelli
E_t	T Anındaki Potansiyel
ε	Dielektrik Sabiti
F	Faraday Sabiti
H	Manyetik Alan Şiddeti
H_c	Koersivite
Ipa	Anodik Pik Akımı
Ipc	Katodik Pik Akımı
K	Boltzmann Sabiti
M	Metal Atomu, Mıknatıslanma
M	Toplam Manyetik Moment, Kütle
Ma	Bağıl Atomik Kütle
Mo	Yörünge Manyetik Momenti
Mr	Kalıcı Manyetizasyon
Ms	Doyum Mıknatıslanması
Ms	Spin Manyetik Momenti
N	Değerlik Elektron Sayısı
N_a	Alıcı Konsantrasyonu,
Q	Elektriksel Yük
Q	Yük Miktarı
S	Karelik Derecesi
T	Film Kalınlığı
T	Mutlak Sıcaklık
V	Potansiyel Fark.ı
X_i	Reaksiyona Katılan Maddelerin Türleri
Δn_j	Reaksiyona Giren Maddelerin Mol Sayısı
M	Manyetik Geçirgenlik
M	Geçirgenlik
M_0	Boşluğun Manyetik Geçirgenliği
Nj	Bu Maddelerin Katsayılarını,
Φ	Frekanstaki Faz Kayması
X	Manyetik Alınganlık

Kısaltmalar	Açıklama
CV	Dönüşümlü Voltametri
EDX	Enerji Dağılım X-ışını Dedektörü
EIS	Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
LSV	Doğrusal Taramalı Voltametri
M-S	Mott-Schottky
NHE	Normal Hidrojen Elektrotu
OCP	Açık Devre Potansiyeli
SCE	Doymuş Kalomel Elektrot
SEM	Taramalı Elekron Mikroskobu
SEP	Standart Elektrot Potansiyeli
SHE	Standart Hidrojen Elektrotu
VSM	Titreşimli Numune Manyetometresi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. İletken Polimerlerin Yapısı 6
Şekil 2.2. Polipirolun Kendisini Tekrarlayan Yapısı 7
Şekil 2.3. Potansiyostat, çalışma elektrotu, karşıt elektrot ve referans elektrottan oluşan elektrodepozisyon sistemi 12
Şekil 2.4. (a) diyamanyetik, (b) paramanyetik veya antiferromanyetik, (c) ferromanyetik olan maddelerin tipik manyetizasyon eğrileri 14
Şekil 2.5. Ferromanyetik mıknatısın (histerezis döngüsü 15
Şekil 3.1. Anodik ve katodik süreçleri veren voltamogram 19
Şekil 3.2 Nyquist, Bode ve eşdeğer devre grafikleri 22
Şekil 3.3. Sırasıyla p-tipi yarıiletken n-tipi yarıiletken için Mott - Schottky grafikleri 23
Şekil 3.4. SEM cihazına ait basit bir şematik gösterim 25
Şekil 3.5. Elektron Demetinin numune ile etkileşimiyle meydana gelen saçılmalar 26
Şekil 3.6. Kullandığımız SEM cihazına ait görüntü 26
Şekil 3.7. Atomun elektron yoluyla uyarılması ve EDX verileri için gerçekleşen karakteristik X-ışını salınımı 27
Şekil 3.8. Titreşimli numune manyetometresine (VSM) ait şema 29
Şekil 4.1. 0,5 M PPy çözeltisinin CV eğrisi 31
Şekil 4.2. 0,05 M Cu çözeltisini CV eğrisi 32
Şekil 4.3. 0,3 M Co çözeltisinin CV eğrisi 33
Şekil 4.4. CoCu çözeltisinin CV eğrisi 33
Şekil 4.5. Ti/PPy üzerine -1,5 V depozisyon potansiyelinde (a) Co çözeltisinde ve (b) CoCu çözeltisinde üretilen Co ve CoCu parçacıkları için akım yoğunluğu-zaman geçişleri 34
Şekil 4.6. Ti/PPy/CoCu kompozit filmler: -0,2 V' da 5 s, 10 s ve 15 s zaman dilimlerinde elde edilen Cu tohumları ve onların üzerine üretilen CoCu parçacıklarının akım yoğunluğu zaman grafikleri 36
Şekil 4.7. Ti/PPy/CoCu kompozit filmler: -0,4 V' da 5 s, 10 s ve 15 s zaman dilimlerinde elde edilen Cu tohumları ve onların üzerine üretilen CoCu parçacıklarının akım yoğunluğu zaman grafikleri 36
Şekil 4.8. Ti/PPy/CoCu kompozit filmler: -0,6 V' da 5 s, 10 s ve 15 s zaman dilimlerinde elde edilen Cu tohumları ve onların üzerine üretilen CoCu parçacıklarının akım yoğunluğu zaman grafikleri 37
Şekil 4.9. Ti/PPy tabakasının ve Ti/PPy/CoCu kompozit filmlerin (a) Nyquist ve (b) Bode grafikleri 38
Şekil 4.10. Ti/PPy/CoCu kompozit filmler: -0,4 V' da 5 s, 10 s ve 15 s zaman dilimlerinde elde edilen Cu tohumları ve onların üzerine üretilen CoCu parçacıkları ile elde edilen kompozit filmlerin (a) Nyquist ve (b) Bode grafikleri 38
Şekil 4.11. Ti/PPy/CoCu kompozit filmler: -0,2 V, -0,4 V ve -0,6 V' da 15 s içinde elde edilen Cu tohumları ve onların üzerine üretilen CoCu parçacıkları ile elde edilen kompozit filmlerin (a) Nyquist ve (b) Bode grafikleri 39
Şekil 4.12. R(QR(CR))(CR) ve R(CR(CR))(QR) devrelerine ait şematik gösterim 39

Şekil 4.13. (a) Ti/PPy tabakasının ve (b) Ti/PPy /CoCu kompozit filmin Mott-Schottky grafikleri 42
Şekil 4.14. Ti/PPy/CoCu kompozit filmler: (a, b, c) -0,2 V, (d, e, f) -0,4 V ve (g, h, ı) -0,6 V' da elde edilen Cu tohumları ve onların üzerine üretilen CoCu parçacıkları ile elde edilen kompozit filmlerin Mott-Schottky grafikleri 43
Şekil 4.15. Ti alttabaka ve Ti/PPy tabakasına ait LSV grafiği 45
Şekil 4.16. Ti alttabaka üzerine üretilen (PPy tabakası olmaksızın) Cu ve Co ve CoCu sürekli filmlerin LSV grafiği 46
Şekil 4.17. Ti/PPy alttabaka üzerine Cu tohumu elde edebilmek için uygulanan a) -0,2 V, b) -0,4 V, c) -0,6 V' potansiyel değerlerinde üretilmiş numunlerin LSV grafiği 47
Şekil 4.18. Ti/PPy/CoCu kompozit filmler: (a) -0,2 V, (d) -0,4 V ve (g) -0,6 V' da elde edilen Cu tohumları ve onların üzerine üretilen CoCu parçacıkları ile elde edilen kompozit filmlerin LSV grafikleri 48
Şekil 4.19. Ti/PPy tabakasının 200x ve 5000x büyütmelerindeki SEM görüntüleri 50
Şekil 4.20. PPy/CoCu kompozit filmlerin 200X ve 5000X büyütmelerindeki SEM görüntüleri 50
Şekil 4.21. Ti/PPy/CoCu kompozit filmler: -0,4 V' da (a) 5 s, (b) 10 s ve (c) 15 s süreler için elde edilen Cu tohumları ve onların üzerine üretilen [(d,g-5s), (e,h- 10s) ve f,ı-15s)] CoCu parçacıklarının 100X ve 5000X büyütmelerde SEM görüntüleri 51
Şekil 4.22. Ti/PPy tabakasının SEM görüntüsü üzerinde işaretlenmiş A ve B bölgelerinden alınan EDX spektrumları 52
Şekil 4.23. PPy/CoCu kompozit filmin (Cu tohumu olmaksızın) SEM görüntüsü üzerine işaretlenmiş A ve B bölgelerinden alınan EDX spektrumları 53
Şekil 4.24. Ti/PPy/CoCu kompozit filmler: -0,4 V' da elde edilen Cu tohumları ve onların üzerine üretilen CoCu parçacıklarının 100X büyütmelerde EDX spektrumla rı 54
Şekil 4.25. PPy tabakası üzerine -0,2 V' da 10 s Cu tohumu elde edilmeye çalışıldıktan sonra üretilen CoCu parçacıklarını içeren PPy/CoCu kompozit filmin manyetik alanın film düzlemine paralel ve dik uygulandığı durumlar için histeris eğrileri 55
Şekil 4.26. PPy/Co ve PPy/CoCu kompozit filmlerin (Cu tohumu olmaksızın) histeresis eğrileri 56
Şekil 4.27. Ti/PPy/CoCu kompozit filmler: -0,2 V' da 5 s, 10 s ve 15 s zaman dilimlerinde elde edilen Cu tohumları ve onların üzerine üretilen CoCu parçacıkları ile elde edilen kompozit filmlerin histeresis eğrileri 56
Şekil 4.28. Ti/PPy/CoCu kompozit filmler: -0,4 V' da 5 s, 10 s ve 15 s zaman dilimlerinde elde edilen Cu tohumları ve onların üzerine üretilen CoCu parçacıkları ile elde edilen kompozit filmlerin histeresis eğrileri 57
Şekil 4.29. Ti/PPy/CoCu kompozit filmler: -0,6 V' da 5 s, 10 s ve 15 s zaman dilimlerinde elde edilen Cu tohumları ve onların üzerine üretilen CoCu parçacıkları ile elde edilen kompozit filmlerin histeresis eğrileri 57

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Tablo 4.1. R(CR(CR))(QR) ve R(QR(CR))(CR) Eşdeğer devrelerine ait devre parametreleri 40
Tablo 4.2. Mott-Schottky grafiklerinden elde edilen değerler 44
Tablo 4.3. Ti/PPy/CoCu kompozit filmler: -0,2, -0,4 ve -0,6 V' da 5 s, 10 s ve 15 s zaman dilimlerinde elde edilen Cu tohumları ve onların üzerine üretilen CoCu parçacıkları ile elde edilen kompozit filmlerin histeresis eğrilerinden elde edilen manyetik özellikleri 58

1.GİRİŞ

Elektriği iletebilen polimerlere iletken polimer denir. Polipirol (PPy), polianilin (Pani), poli 3.4-etilendioksitiyofen (pedot) ve politiyofen (pt) en yaygın çalışılan iletken polimerlerdir. 1862 yılında H. Letheby tarafından sülfürik asit çözeltisinde, anilin monomerinin elektrokimyasal yöntem ile yükseltgenerek kısmen iletken yapıda olan Pani'nin elde edilmesi bilinen ilk çalışmadır (Anonim 2021). 1977 yılında Shirakawa, MacDiarmid ve Heeger tarafından poliasetilenin klor, brom ve iyot gibi halojen buharları ile katkılanması sonucu ortalama 3000 S/m iletkenlik değerine sahip filmler elde edilmiştir (Shirakawa ve ark. 1977). Bu iletkenlik değeri metallerin iletkenlik değeri aralığındadır. Yapılan çalışma sayesinde araştırmacılar 2000 yılında Nobel Kimya Ödülüne layık görülmüştür.

İletken polimerler, düşük maliyetli, hafif, bükülebilir, korozyona uğramayan ve yapısal özellikleri katkılamaya bağlı değişebilen malzemeler olduğundan geniş bir uygulama alanına sahiptirler. Elektrot malzemesi olarak süperkapasitörlerde, ışık yayan diyotlarda, elektrolüminesans özelliğine sahip ekranlarda, güneş pillerinde ve korozyonu önlemede, antistatik kaplamalarda, elektomanyetik dalga soğurmada, kimyasal/biyokimyasal sensörlerde, kullanılırlar (Kar 2013, Bagotsky 2006). Diğer taraftan, polimerlere iletkenlik özelliğinin kazandırılmasından hemen sonra, 1980'lerin başında kompozit malzemeler üzerine de çalışılmaya başlanmıştır.

Kompozit malzeme; iletken polimer ve metal ya da metal oksit içeren yapılardır. Özellikle PPy ve Pani gibi iletken polimerlerin Pt, Pd, Au, Ag ve Cu gibi metaller ile sentezlenmesi üzerine pek çok araştırma bulunmaktadır (Tourillon ve Gamier 1984, Zhang ve ark. 1997,Gangopadhyay ve De 2000, Watanabe ve ark. 2002, Chen ve ark. 2003, Vishnuvardhan ve ark. 2006, Singh ve ark. 2007, Wan 2008, Cosnier ve Karyakin 2010, Haciismailoglu ve ark. 2014, Zhaove ark. 2015, Karabozhikova ve Tsakova 2016).

Kompozit malzemeyi oluşturan her bir bileşen karşılıklı olarak biribirne fayda sağlayacak şekilde seçilir. Örneğin metal parçacık, polimerin yapısal, mekaniksel, elektriksel ve elektonik özelliklerini iyileştirirken polimer de metal parçacıkların

topaklanmasını önleyerek sürekli bir film gibi büyümesini engeller ve hatta nanoparçacık üretimine yardımcı olabilir. Böyle iletken polimer ve metal parçacık içeren kompozit yapılar daha ziyade kimyasal/biyokimyasal sensörlerin verimlerinin arttırılmasını sağlamak amacıyla üretilmiştir (Haciismailoglu 2015). Elektrolit yapısı, katkılama iyonu, çözücü, sıcaklık, pH, depozisyon aralığı, substrat türü, polimer kalınlığı, gibi davranışları da incelenerek elektrokataliz, korozyon, gaz dedektörleri, biyosensörler, ilaç üretiminde ve yapay kasların yapımı gibi alanlara uygunluğu araştırılmıştır (Dai 2004, Tsakova 2008, Cosnier ve Karyakin 2010).

İletken polimerlerden PPy, Pani ve Pedot ve ferromanyetik metaller (Fe, Co, Ni ve alaşımları) birlikte sentezlenerek de manyetik davranış gösteren kompozit malzeme üretilmiştir (Chandler ve Pletcher 1986, Lee ve Tan 1990, Sark.ar ve ark. 2003, Zhou ve ark. 2004, Li ve Shi 2005, Li ve Lin 2007, Tsakova 2008, Heinig 2008, Tian ve ark.2009). Bu tür malzemler, (yukarıda belirtilen metal içerikli kompozit malzemelerin uygulama alanlarına ek olarak) manyetik kayıt cihazlarında, okuma/yazma kafalarında, yumuşak manyetik malzeme yapımında kullanılabilirler. Ayrıca ferromanyetik parçacıkların elektromanyetik dalga soğurma veriminin arttırılmasına katkı sağlayıp sağlamadığı araştırılmıştır (Chen ve ark. 1995, Sun ve ark. 2014, Wang ve ark. 2015, Khaibullin ve ark. 2000, Hakimi ve ark. 2020).

Bu çalışmada, PPy/CoCu ince filmler Ti alttabaka üzerine 2 aşamada üretilmiştir. Öncelikle alttabaka temizlenip depozisyon yapılmak istenen alan hariç yalıtkan bir bant ile kaplandıktan sonra PPy tabakası elektropolimerizasyon yöntemi ile büyütülmüştür. Daha sonra bu film Co ve Cu iyonlarını içeren çözelti içine alınarak CoCu parçacıklar üretilmiştir. Başlangıçta, 5-10-15 saniye süresince elektrot potansiyel değeri -0,2, -0,4 ve -0,6 V (SCE'a göre)' da sabit tutularak PPy' a zayıf bağlı katkı iyonlarının geri çözünmesi ve çok küçük Cu parçacıklarının (Cu tohumları) PPy tabakası üzerine/içine depozit edilmesi amaçlanmıştır. Daha sonra potansiyel değeri -1,5 V' da sabit tutularak Co(Cu) parçacıklar üretilmiştir. Burada Cu tohumlarının kullanılmasındaki maksat Co parçacıklarının depozisyonu sırasında uygulanan nisbi olarak yüksek elektrot potansiyel değerinden PPy tabakasındaki katkı iyonlarının olabildiğince az etkilenerek yapısal zincir bozulmasından malzemeyi korumak ve Co parçacıklar için akım verimliliğini

arttırmaya çalışmaktır. Co(Cu) parçacıkların üretilmesi sırasında kaydedilen akım-zaman geçişlerinden büyüme modları incelenmiş ve Ti alttabaka üzerine büyütülen Co(Cu) sürekli filmlerinkiyle karşılaştırılmıştır. Ayrıca film/çözelti arayüzey özelliklerini araştırmak için Mott-Schottky ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümleri alınmıştır. Elektrokimyasal bir yöntem olan doğrusal taramalı voltametri (LSV) tekniği kullanılarak kompozit filmdeki metal parçacıklar geri çözündürülmüştür. Buradan akım verimliliği hesaplanarak film içindeki Co(Cu) miktarı tayin edilmiştir. Morfolojik özellikler taramalı elektron mikroskobuyla (SEM) incelenmiştir. Kimyasal bileşim enerji ayırmalı X-ışını spektroskopisiyle (EDX) ile belirlenmiştir. Manyetik davranışlar, titreşimli numune manyetometresi (VSM) ile manyetik alan film düzlemine hem paralel hem dik olacak şekilde araştırılmıştır.

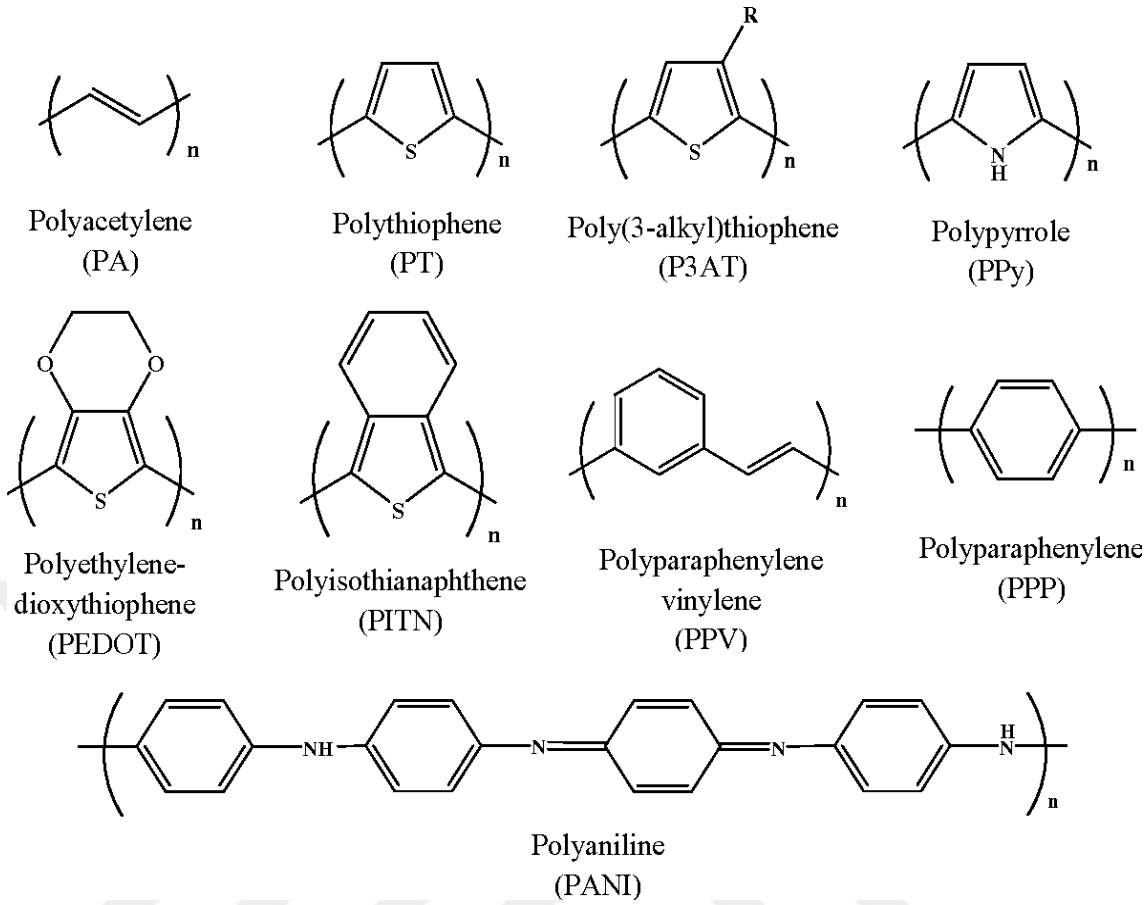
Tez, beş ana başlık olan Giriş, Kuramsal Temeller, Materyal ve Yöntem, Bulgular, Tartışma ve Sonuç bölümlerinden oluşmaktadır. Giriş bölümünde, bu çalışmaya konu olan kompozit malzemelerin tarihsel gelişimi ve uygulama alanları hakkında çok kısa bilgi verildikten sonra üretilen filmler ve özelliklerini araştırabilmek için yapılan ölçümler tanıtılmış ve tezin bölümlerinden bahsedilmiştir. Bölüm 2 de, Kuramsal Temeller ana başlığı altında, polipirol, Cu ve Co metalleri hakkında bilgi verilmiştir. İletken polimer ve metal parçacıklardan elde edilen kompozit yapılar üzerine literatürde yapılan çalışmalar anlatılmıştır. Filmleri üretmek için kullanılan elektrodepozisyon ve elektropolimerizasyon teknikleri hakkında ve manyetik özellikler hakkında bilgi verilmiştir. Bölüm 3’ de Materyal Yöntem ana başlığı altında kompozit filmlerin üretilmesi; elektrokimyasal karakterizasyon için kullanılan dönüşümlü voltametri (CV) tekniği, doğrusal taramalı voltametri (LSV) tekniği, akım-zaman geçişleri, elektrokimyasal empedans spektroskopi (EIS) tekniği ve Mott-Schottky (M-S) ölçümleri; morfolojik özellikleri tayin etmek için kullanılan taramalı elektron mikroskobu (SEM); kimyasal analiz için enerji ayırmalı X-ışını (EDX) spektroskopisi, manyetik özellikler için kullanılan titreşimli örnek magnotometresi (VSM) hakkında bilgi verilmiştir. Ürettiğimiz PPy/CoCu kompozit filmlerin elektrokimyasal, morfolojik, kimyasal ve manyetik özellikleri hakkında elde edilen sonuçlar 4. bölüm olan Bulgular ve Tartışma kısmında ayrıntılı şekilde anlatılmıştır. Sonuç kısmında tez çalışması kısaca

özetlenmiş, elde edilen sonuçların literatürdeki yeri vurgulanmış, çalışmanın bundan sonra daha etkili şekilde devam ettirilebilmesi için öneriler sıralanmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

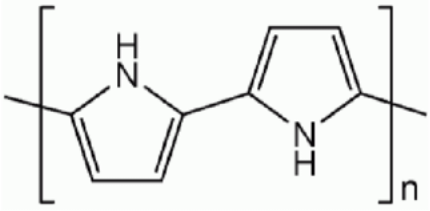
2.1. Polipirol (PPy)

Polimerler, kovalent bağ yapmış pek çok sayıdaki monomerin bir zincir oluşturması ile elde edilir. Bu monomerler, karbon, hidrojen ve bazen oksijen, nitrojen, sülfür, flor, fosfor ve silikon gibi elementleri içerir. Polimerler, doğada kendiliğinden veya laboratuvarda bir amaca yönelik üretilebilir. Günlük hayatta plastik olarak adlandırdığımız herşey bir polimer çeşidir. Örneğin; buzdolabı poşetleri, masa sandalye, eldiven, şırınga, sıvıların konduğu kaplar ve yapıştırıcı çeşitleri, elektrik kablolarının dış yüzeyleri, vs (Anonim 2021). Polimerlerin en önemli özelliklerinden biri elektriksel ve termal olarak yalıtkan olmalıdır. Bu, çoğu zaman istenen bir özelliktir. Ancak polimerlerin elektriksel iletkenliklerinin arttırılması ile ilgili çalışmalar da yapılmış ve elektriksel iletkenliği bir metalinkine yakın olabilen malzemeler de üretilmiştir. Bu tür polimerlere iletken polimerler denir (Shirakawa ve ark. 1977). Üzerinde en çok araştırma yapılan iletken polimerler; polipirol (PPY), polianilin (PANI), politiyofen (PT), poli 3.4-etilendioksitiyofen (PEDOT), poliasetilen (PA), polifenilen sülfit (PPS), poli-fenilen vinilen (PPV)' dir. Bazı iletken polimerlerin yapıları Şekil 2.1' de verilmiştir (Bashir 2013). 1977 yılında, Shirakawa, MacDiarmid ve Heeger, yaptıkları deneysel çalışmalarda katkılanmış poliasetilenin iletkenliği 10^5 S/cm değerine ulaşmıştır (Shirakawa ve ark. 1977). Teflonun iletkenliğinin 10^{-16} S/cm, bakır ve gümüşün iletkenliğinin 10^6 S/cm olduğu göz önünde bulundurulduğunda iletkenlik için iyi sonuçlar elde edildiği görülmektedir (Aydın 2007). Polimerlerin elektriksel iletkenlik sağlayabilmesi için, elektronların iletimini sağlayan konjuge bağlara ihtiyaç duyarlar. Bunu sağlayan tekli bağları sigma, çiftli bağları ise sigma ve pi bağı oluşturur. Pi bağı sigma bağına göre daha zayıf olmasına rağmen iletkenliği sağlamaz. Polimerler iletkenlik için konjuge bağın yanında yük taşıyıcılara ihtiyaç duyarlar. Katkılama (doping) denilen yöntemle elektron vererek polimeri indirgeyerek ya da polimerin elektron vermesi ile polimer yükseltgenerek yük taşıyıcılar elde edilir. Polimer yükseltgendiğinde bir artı yük koparak elektron boşluğu oluşturur. Bu boşluğa komşu elektron atlar ve polimer zinciri boyunca bu durum kendini tekrarlayarak elektrik iletimini yük taşıyıcılar ile sağlamış olur (Saçak 2010).



Şekil 2.1. İletken Polimerlerin Yapısı (Bashir 2013)

Pirol ilk defa H_2O_2 ile yükseltgenerek amorf bir toz haline getirildi (Angeli 1915, Angeli ve Alessandri 1916, Ekmen 2015). Polipirol siyahı ise ilk kez elektrokimyasal olarak platin elektrot üzerinde sülfürik asitli ortamda sentezlenmiştir. (Dall'Ollio ve ark. 1968) Polipirol, Şekil 2.2' de verilen yapının sürekli tekrarlanması ile elde edilir. PPy üretmek için yaygın olarak kimyasal ve elektrokimyasal olmak üzere iki yöntem kullanılır. Kimyasal yöntemle elde edilen filmlerin daha düşük kaliteye sahip olduğu görülmüştür. Bunun aksine elektrokimyasal polimerizasyon, basit, hızlı, polimer filmlerin kimyasal özelliklerini değiştirme, doğrudan elektrot üzerine biriktirme, katkılı veya katkısız olarak polimer elde etme gibi çok fazla kolaylık sağlar. Yüksek elektrik iletkenliği, sentez kolaylığı, çevresel stabilite ve biyouyumluluk gibi olumlu nedenlerden dolayı polipirol; elektropolimerizasyon ile elde edilenler arasında en çok araştırılan iletken polimerdir (Viau ve ark. 2014).



Şekil 2.2. Polipirolun Kendisini Tekrarlayan Yapısı

1979 yılında, Kanazawa ve ark. tarafından elektrokimyasal olarak organik bir çözelti içinde sentezlenen PPy filmlerin iletkenlikleri 10-100 (ohm.cm^{-1}) aralığında ölçülmüştür (Kazanawa ve ark. 1980). İletken polimerlerle ilgili sorunlardan biri, fark.lı ortamlara daldırma sırasında zamanla film ayrılmasını belirleyen elektrodepozisyon sırasında oksitlenebilir metalik yüzeylere yapışmadır. PPy filmlerinin elektrostabilitesi ve morfolojisinin, kaplamaların biyolojik ortamla etkileşimi, katkı anyonu ve katkı seviyesine bağlı olduğu bulundu (Biallozor ve Kupniewska 2005, Kaplin ve Qutubuddin 1994, Fall ve ark. 2006, Lundin ve ark. 2011). Oksitlenmiş haliyle PPy, pozitif yüklü iletken bir polimerdir. Polipirolün oksitlenmiş iletken hali, diğer birçok iletken polimere göre havada daha kararlıdır. Örneğin bir yıl süreyle havaya maruz kalan filmlerin iletkenliği sadece %20 oranında azalmaktadır. Filmlerin amonyak gazına maruz bırakılması iletkenlikte büyük bir azalmaya neden olmasına rağmen, 12 saat boyunca konsantre sülfürik aside maruz kalma filmleri olumsuz etkilemediği görülmüştür (Street ve ark. 1983). Aşırı oksidasyon durumunda ise PPy iletkenliğini ve yükünü kaybeder (Diaz ve Castillo 1980, Beck ve ark. 1987). PPy, yüksek elektriksel özellikleri, hazırlama kolaylığı, iyi ortam kararlılığı ve geniş özgül kapasitansı nedeniyle büyük ilgi görmektedir (Yoon ve ark. 1999, Ryu ve ark. 2004)

2.2. Kobalt (Co) ve Bakır (Cu) metalleri

Bakır elementi periyodik tabloda 11 grubunda 1b'de yer alır. Kristal yapısı yüzey merkezli kübik yapıdadır. Simgesi Cu'dur ve diyamanyetiktir. Elektrik ve ısı iletkenliği son derece iyi olan esnek bir metaldir. Saf bakır, ilk olarak Neolitik dönem insanları tarafından taş yerine kullanılmıştır. Dünyadaki bakır rezervlerinden elde edilen bakırın

büyük bir kısmı elektrik endüstrisi tarafından kullanılır. Geri kalan kısmından da çoğunlukla, alaşımlar oluşturmak için diğer metallerle birleştirilir. Bakır metali gümüşten sonra termal ve elektriksel iletkenlikte ikinci sırada yer alır. İki kararlı izotop karışımı olan bakır-63 (yüzde 69,15) ve bakır-65 (yüzde 30,85) saf bakırı oluşturur.

Kobalt metali ferreomanyetiktir, simgesi Co ve kristal yapısı hegzagonal yapıdadır. Yüksek sıcaklıkta, manyetik özelliklere ihtiyaç duyulan yerlerde kullanılır. İlk defa İsveçli bilim insanı kimyager Georg Brandt tarafından 1773 keşfedilmiştir. M.Ö 3. bin yılındaki Mısır heykel parçalarında, İran kolyelerinde, boncuklarında ve Pompeii harabelerindeki camlarda rastlanmıştır. Dünya üzerinde geniş bir alana yayılmış olmasına rağmen Dünya kabuğunun 0,001'ini ancak oluşturur.

2.3. İletken Polimer ve Metalden Oluşan Kompozit Yapılar

İki veya daha fazla malzeme ile oluşturulan sistemler kompozit yapı olarak tanımlanır. Kompozit yapılar; seramik, metal ve polimerlerden meydana gelebilir. Metaller yüksek sıcaklıklarda özelliklerini muhafaza ederler fakat çatlayabilirler. Ayrıca ağırlıkları ve pahalı olmaları dezavantaj sağlar. Polimerler, metallerin aksine daha hafif, korozyona karşı dayanıklı, ucuz ve esnektirler. Metaller ve polimerler ayrı ayrı iyi özelliklere sahip olmakla birlikte istenmeyen özellikleri de barındırırlar. Üretilmek istenen kompozit yapıda bu dezavantajlar istenmeyebilir. Bu da polimer ve metalleri bir arada kullanarak üretilecek kompozit yapıları daha avantajlı hale getirir.

Elde edilen malzemenin özellik ve performansı bileşen olarak kullanılan malzemelerinkinden daha fark.lı ve üstün olacak şekilde tasarlanabilir. Bunun içinde malzmeye güçlendirme ve matris basamağı olarak adlandırılan yöntemler uygulanır. Güçlendirme basamağı kesintili, daha sert ve daha güçlüdür. Matris olarak bilinen diğer basamak ise daha zayıf yine diğer basamağa göre daha yumuşak ve süreklidir (Brigante 2014). İletken polimerler ve metal parçalarından oluşan kompozit yapılar ilk kullanılmaya başlandıkları 1980' lerden itibaren üzerinde çok çalışılmıştır. İletken polimerler tıp uygulamalarında, korozyonu önlemek ve azlatmak için kaplamalarda, çeşitli sensör, transistör ve kapasitörlerde kullanılmaktadır. İletken polimerler bu kadar işlevsel kullanım alanları nedeniyle çokça tercih edilirler fakat oksijene duyarlı olmaları

kullanım amacı olan iletkenliklerine zamanla zarara vermektedir. Kompozit filmlerin yapısal, mekanik, elektriksel ve elektronik özelliklerini geliştirmek için Cu, Au, Ag, Pd gibi metaller ve Ni ve Fe gibi metal oksitler ya da metal parçacıkları eklenir. Kompozit filmlerin manyetik özelliklere sahip olması isteniyorsa iletken polimerler üzerinde büyütülecek parçacıkların manyetik metallere ait olması gerekir (Tourillon ve Gamier 1984, Zhang ve ark. 1997,Gangopadhyay ve De 2000, Watanabe ve ark. 2002, Chen ve ark. 2003, Vishnuvardhan ve ark. 2006, Singh ve ark. 2007, Wan 2008, Cosnier ve Karyakin 2010, Zhaove ark. 2015, Karabozhikova ve Tsakova 2016).

Aşağıda iletken polimer (PPy) ve üzerinde biriktirilen metal parçacıklara ait bazı çalışmalar özetlendi. Lee ve Tan yaptıkları çalışmada CV tekniği ile değişen polimarizasyon sürelerinde (5 ve 10 saniyede) iletken polimer olan PPy üzerinde Ni, Pb, Cu, Sn ve Ag metallerinin birikmesini incelediler. Negatif potansiyel arttıkça PPy üzerindeki metal birikmesinin yavaşladığı gözlendi. PPy kalınlığı arttıkça bu durum daha da belirginleşti (Lee ve Tan 1990). Heining ve ark. PPy üzerine aynı boyuta sahip Ni (90-110 nm kalınlığında) nanopartiküllerini düzgün bir şekilde biriktirdiler. 90 nm'den daha az kalınlığa sahip PPy filmler için Ni nanoparçacıkları ortaya çıkmazken, 110 nm'den daha kalın olan Ni nanoparçacıkları fark.lı şekillerde düzensiz bir şekilde büyüdüğü sonucuna vardılar (Heinig ve ark. 2008). Haciismailoğu ve ark.adaşları 20 nm'den 100 nm'ye değiştirilen) PPy film kalınlığının Co metal depozisyonu üzerindeki etkisini incelendiler. Çalışmalarında film kalınlığı arttıkça, Co birikimesinin yavaşladığını ve azalan PPy kalınlığı ile manyetik momentin artığını gördüler (Haciismailoglu ve ark. 2014).

2.4. Elektrokimyanın Temel Prensipleri

Elektrokimyasal düzeneklerde, elektronik bir iletken (elektrot) ve iyonik bir iletken (elektrolit) arasında, kimyasal fazlar arasındaki ara yüzeyler boyunca yükün iletilmesini etkileyen süreçler ve durumlar incelenir**.** Yük, elektron veya boşlukların hareketiyle elektrot boyunca taşınır. Katı metaller (örneğin, Pt, Au), sıvı metaller (Hg, amalgamlar), karbon (grafit) ve yarı iletkenler (indiyum-kalay oksit, Si) gibi malzemeler elektrotlar olarak kullanılır. Sulu veya susuz bir çözücü içerisinde H^+, Na^+, Cl gibi iyonik türleri

içeren sıvı çözeltiler en çok tercih edilen elektrolitlerdir. Elektrokimyasal hücrelerden daha iyi verim alabilmek için çözücü veya elektrolitler düşük dirençli yani yeterince iletken olmalıdır. Yüksek empedanslı bir voltmetre ile elektrokimyasal hücredeki elektrotlar arasında elektrik potansiyelindeki bir fark ölçülebilmektedir. Elektrik potansiyelinde ortaya çıkan fark hücredeki çeşitli fazların ortaya çıkmasına neden olur. Fazlar arasındaki geçişin keskinliği ara yüzde çok yüksek elektrik alanının olduğunu gösterir. Yine bu elektrik alanın ara yüzdeki yük taşıyıcıların yani elektronlar veya iyonların davranışlarını etkilemesi beklenir. İlaveten, bir ara yüzdeki potansiyel fark.ın büyüklüğü, iki fazdaki taşıyıcıların değişken enerjilerini etkileyerek yük transferinin yönünü ve oranını belirleyebilmekte de yardımcı olur. Bu da bize elektrokimyada hücre potansiyelinin ölçülmesinin önemini vurgular (Bard ve Faulkner 2001). Çalışma elektrotu diye adlandırdığımız elektrottaki verilerin daha sağlıklı olması için temelde sabit fazlardan meydana gelen referans elektrot olarak adlandırdığımız ve hücrenin bir kısmın standartlaştıran elektrotlar kullanılır (Bard ve Faulkner 2001).

Uluslararası olarak onaylanış birincil referans elektrota standart hidrojen elektrotu (SHE) veya normal hidrojen elektrotudur (NHE).

$$Pt / H_2 / H^+ \qquad (2.1)$$

Diğer yaygın referans elektrotlar SHE elektrotuna göre ölçülürler. Örneğin; doymuş kalomel elektrotunun (SCE) potansiyeli NHE 'ye karşı 0,242V'dir. Diğer referans elektrot ise gümüş-gümüş klorür elektrotu ve NHE' ye göre 0,197 V potansiyele sahiptir.

$Hg / Hg_2Cl_2 / KCl$ doymuş kalomel elektrotu (SCE) (2.2)

$Ag / AgCl / KCl$ gümüş-gümüş klorür elektrotu (2.3)

Referans elektrotun sabit yapısı gereği potansiyelinin de sabit olacağı böylece hücrelerdeki ufak değişikliklerin çalışma elektrotundan kaynaklanacağı anlaşılır. Elektronların enerjisini yükseltmek için elektrot daha negatif potansiyele sürülebilir. Bu durumda elektronik içindeki boş durumlara geçerek elektrottan çözeltiye elektron akışı

yani bir indirgenme akımı gerçekleştirir. Tersi bir durumun için pozitif potansiyel uygularsak bu seferde çözelti içerisindeki elektronlar elektrot üzerinde uygun enerjili yerlere geçecektir. Çözeltiden elektroda olan bu akış ise yükseltgenme akımıdır (Bard ve Faulkner 2001).Sıkça kullanılan elektrot reaksiyonlarının denklemi;

$$\sum_{yük} v_{j\,X_i} + ne^- \rightleftharpoons \sum_{in} v_{j\,X_i} \qquad (2.4)$$

şeklinde yazılabilir. Burada x_i reaksiyona katılan maddelerin türleri belirtirken ν_j bu maddelerin katsayılarını, n elektron katsayısını verir. Denklem reaksiyona giren toplam madde miktarının reaksiyon sonucu elde edilen redoks madde miktarının toplamına eşittir. Bu eşitliğe ait denklem reaksiyonun tersine olduğunun bilgisini de içerir. $\sum_{yük}$ reaksiyona giren toplam yükseltgenmiş maddeleri, $\sum_{in}$ reaksiyona giren toplam indirgenmiş maddelerini ifade eder (Bagotsky 2006). Denklem (2.4)'deki ana reaksiyonun basit yükseltgenmiş ve indirgenmiş şekli denklem (2.5)' tedir.

$$Yük + ne^- \rightleftharpoons İnd \qquad (2.5)$$

1832-1833'te Michael Faraday' ın denklem olarak verdiği yasaların ilki elektrolizde, kimyasal reaksiyona dahil olan maddelerin miktarları, elektrolitten akan elektrik miktarıyla orantılı olduğunu, ikinci yasası ise yine belirli bir elektrik miktarıyla çözünen ayrı maddelerin kütlelerinin kimyasal eşdeğerleriyle orantılı olduğunu söyler. Denklem (2.6)' da ki denklemde Fraday'ın bu iki yasası birleştirilmiştir.

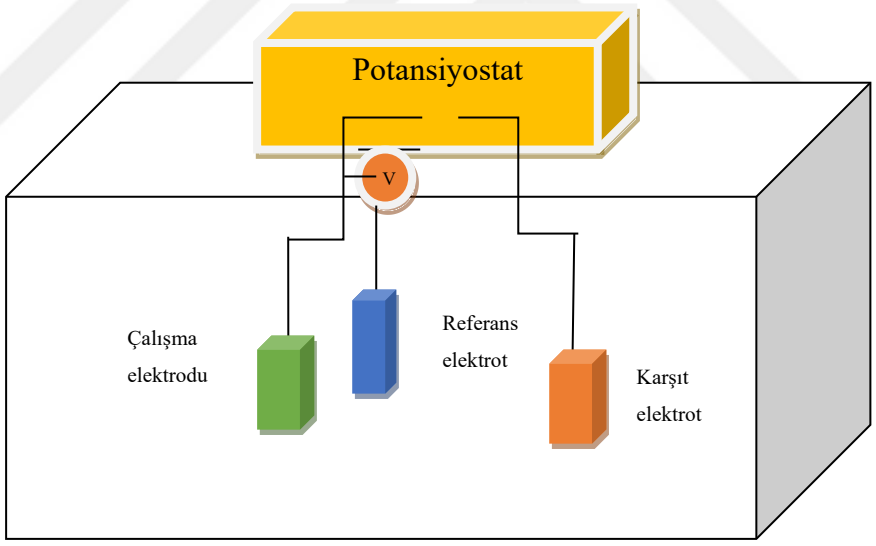
$$\Delta n_j = \frac{v_j Q}{nF} \qquad (2.6)$$

Burada 1 mol j maddesini dönüştürmek için bir miktar nF /vj 'i gereklidir. Q yük miktarı Δn_j ise reaksiyondaki Q yük miktarının tüketilmesiyle elde edilen ya da reaksiyona giren maddelerin mol sayısıdır (Bagotsky 2006).

Bir çözelti içerisinde metallerin elektron alarak indirgenmesi ile gerçekleşen olaya elektrokimyasal depozisyon ya da elektrodepozisyon denmektedir. Bu reaksiyon

Denklem (2.5)' deki gibi tersinir bir işlemdir. Metal atomları elektron alarak biriktiği gibi elektron vererek çözelti içerisine metal iyonları bırakır.

Elektrodepozisyon ile yapılan kaplama yönteminde madde, metalik ya da metalik olmayan alttabaka üzerine biriktirilmesiyle oluşturulur. İstenilen şekillerin oluşturulması, büyük alanların kaplanabilmesi, oda sıcaklığında deneylerin gerçekleştirilebilmesi, ucuz ve kolay uygulanabilirliği nedeniyle diğer yöntemlere göre daha avantajlıdır. Elektrodepozisyon yöntemi galvonastatik (akım kontrollü), potansiyostatik (potansiyel kontrollü) ve potansiyel taramalı yani potansiyelin belli bir hızda uygun bir aralıkta değiştirilmesi ile uygulanabilir. Aranan iletken özellikler ve üretilmek istenen iletkenlerin kalitesini; depozisyon potansiyeli, elektrolite katılan maddelerin cinsi ve miktarı, çözelti pH' ı, akım yoğunluğu, elektrolit sıcaklığı, çözelti içine katılan kimyasal katkı maddeleri gibi parametreleri belirler. Bu verileri değiştirerek istenen özellikler sağlanabilir (Sönmezoğlu ve ark. 2012).



Şekil 2.3. Potansiyostat**,** çalışma elektrotu, karşıt elektrot ve referans elektrottan oluşan elektrodepozisyon sistemi

Elektrodepozisyon sistemi potansiyostat**,** çalışma elektrotu, karşıt elektrot ve referans elektrottan oluşmaktadır. Şekil (2.3)'de elektrodepozisyon sistemine ait görüntü verilmiştir Referans elektrot sabit bir potansiyele sahiptir. İndirgenme veya yükseltgenme reaksiyonların gerçekleştiği elektrot çalışma elektrotudur. Karşıt elektrot

yani yardımcı elektrot da en az çalışma elektrotu kadar önemlidir. Dış devreden iletilen elektronların redoks tepkimesinin tekrarlanması için elektrot sıvısına iletilmesini sağlar. Bu nedenle de iletkenlikleri yüksek olan Au veya Pt tercih edilerek çalışma elektrotu ile çift oluşturulur. Referans elektrot ile çalışma elektrotu arasındaki voltaj fark.ının kontrol etmek amacıyla potansiyostat kullanılır. Gerilim denetimi için yardımcı elektrot veya karşıt elektrottan faydalanılabilir (Sönmezoğlu ve ark. 2012).

Metallerin elektrodepozisyon tekniği ile üretilmesine benzer şekilde polimerler de elektrokimyasal polimerizasyon (elektropolimerizasyon) yöntemi ile çalışma elektrotu yüzeyine monomer ve katkı iyonu içeren bir çözeltiden gerekli akım veya potansiyel değerinin uygulanması ile üretilebilirler. Elektropolimerizasyon yöntemi ile birçok bilgi elde edilebilir. Örneğin yalnızca indirgenme veya yükseltgenme reaksiyonu ile yük miktarı ve katkılama derecesini belirler. Elektropolimerizasyon sistemi çalışma elektrotu, karşıt elektrot ve referans elektrottan oluşur (Kar 2001). Elektropolimerizasyon çözeltideki (elektrolit) monomerin yükseltgenmesiyle oluşur. Monomer ve monemere ait çözücü ile hazırlanan çözeltiye kaplanacak yüzeyin daldırılmasıyla elektrot yüzeyi polimerle kaplanır. Polimer gibi yapılar elektrotlara zarar verebileceğinden katkılama işlemi polimerizasyon sırasında eş zamanlı olarak gerçekleştirilmelidir. Çalışma elektrotu olarak platin, paslanmaz çelik, altın, indiyum kalay oksit (ITO), cam gibi maddeler sıkça tercih edilir. (Kar 2001)

2.5. Manyetik Özellikler

Birim hacim (v) üzerine düşen manyetik moment (m) değerine manyetizasyon denir ve M ile ifade edilir. (2.7)' deki denklem ile verilir

$$M = \frac{m}{v} \qquad (2.7)$$

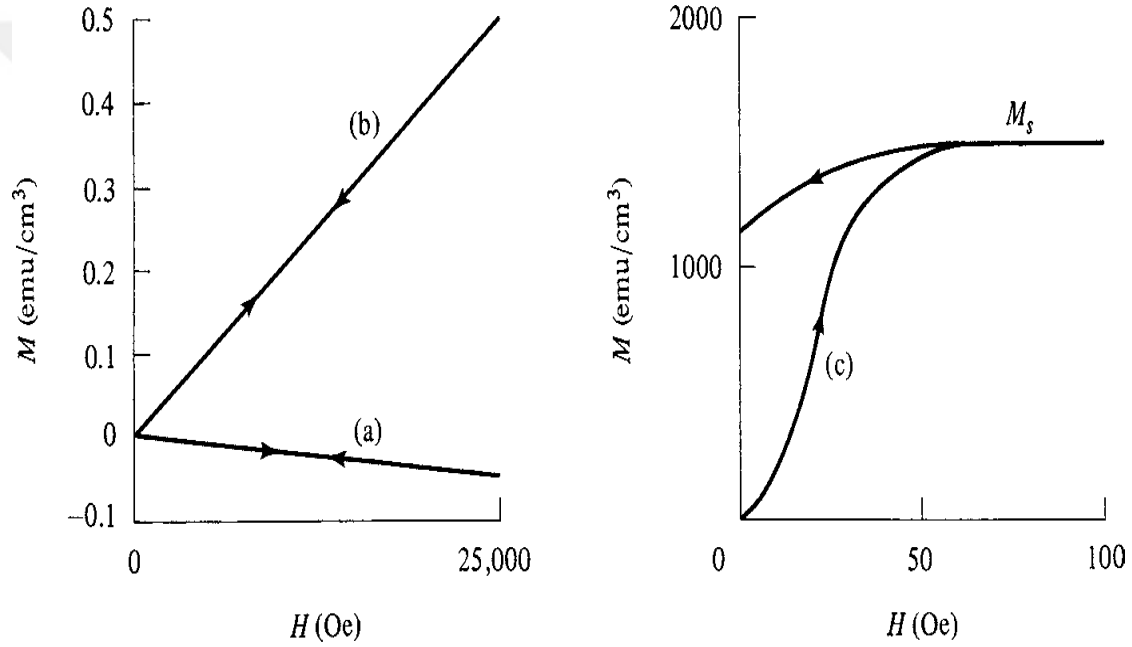
Manyetizasyon cinsinden manyetik indüksiyonu $B = \mu_0 M$ elde edilir. Manyetik alan(H) ile manyetizasyon arasında benzer bir ilişki vardır. Denklem (2.8)'de ki gibi elde edilir (Jiles 1991).

$$B = \mu_0(H+M) \qquad (2.8)$$

Malzemenin manyetik özelliklerini anlamak için sadece M'nin büyüklük ve işaretini bilmek yeterli değildir. Bunun yanında M'nin H ile değişimi incelenmelidir. M'nin H' ye oranına alınganlık denir ve χ ile gösterilir (Cullıty ve Graham 2009).

$$\chi = \left(\frac{\mathrm{M}}{\mathrm{H}}\right)\left(\frac{\mathrm{emu}}{\mathrm{Oecm^3}}\right) \qquad (2.9)$$

M birim hacim başına moment olduğundan χ hacmi de ifade eder. Bu nedenle χ hacim duyarlılığı olarak da bilinir ve χ boyutsuzdur. M ve H eğrilerine mıknatıslanma eğrileri de denmektedir. Maddelerin hacim alınganlıkarı değişkenlik gösterebilmektedir.

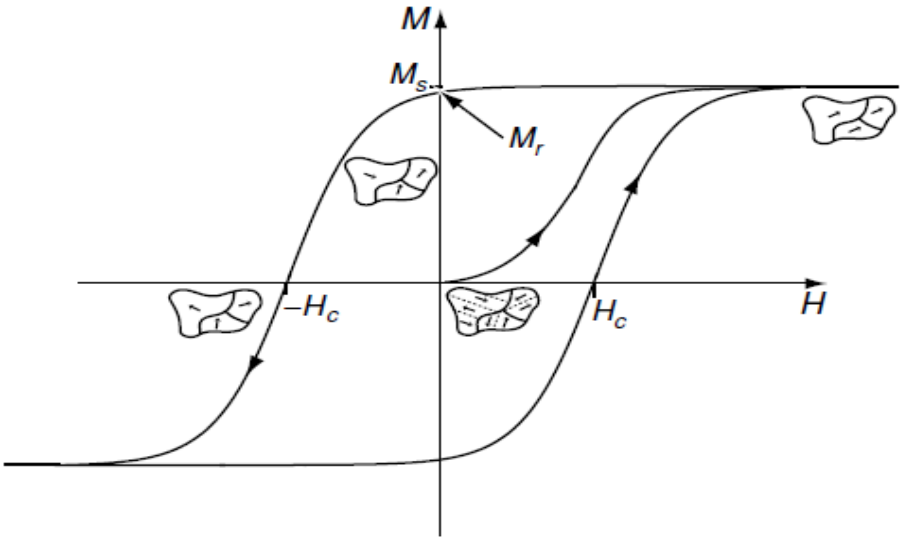


Şekil 2.4. (a) diyamanyetik, (b) paramanyetik veya antiferromanyetik, (c) ferromanyetik olan maddelerin tipik manyetizasyon eğrileri (Cullity ve Graham 2009)

Şekil 2.4' te (a) diyamanyetik ve (b) diamanyetik eğrilerini gösterir. Diyamanyetik ve paramanyetik (antiferromanyetik) maddeler M ve H çizgileri normal şartlar altında doğrusaldır. Alan kaldırıldığında manyetik momentleri eski haline döner. Ferromanyetik maddeler ise bunların tersine doğrusal olmayan bir davranış sergiler. χ, H ile değişerek maksimum olduğu bir noktadan geçer (Cullity ve Graham 2009). Demir veya manyetit gibi ferromanyetik malzemelerin kendiliğinden manyetizasyon özelliği katılar için belirgin özelliğidir. Kendiliğinden manyetizma, histerisi 1881'de James

Ewing' in çalışmalarıyla şekillenmiştir (Coey 2009). Ferromanyetik ya da ferrimanyetik malzemeler için toplam akı yoğunluğunu bilmek daha faydalıdır. B, H eğrisi manyetizasyon eğrisi olarak da bilinir. B'nin H'ye oranına (Denklem 2.10) geçirgenlik denir. μ ile gösterilir ve boyutsuzdur (Cullity ve Graham 2009).

$$\mu = \frac{B}{H} \qquad (2.10)$$



Şekil 2.5. Ferromanyetik mıknatısın (histerezis döngüsü (Coey 2009)

Şekil 2.5' te manyetik alan (H) etkisine maruz kalan bir ferromanyetik malzemenin manyetizasyon (M) değerlerinin değişimini gösteren histeresis eğrisi verilmiştir. Histeresis eğrisinden yola çıkarak malzemelere ait manyetik davranışlar hakkında bilgi elde edilebilir. Bunun için şekil üzerinde de gösterilmiş olan doyum manyetizasyonu (Ms), kalıcı manyetizasyon (Mr) ve Koersivite (Hc) gibi değerler tayin edilebilir. Ms değeri malzmeminin sahip olduğu en yüksek manyetik moment değeridir. M_s doyum magnetizasyonudur. Magnetizasyon değerleri için üst sınırdır. M_r manyetik alan kaldırıldığında numune üzerinde kalan mangetizasyon değeridir. Yumuşak manyetik malzemeler M_s alanıyla mıknatıslanmanın ardından geçici mıknatıslanırlar ve alan kaldırıldığında manyetizasyonlarını rahatça kaybederler. Sert manyetik malzemelerde

ise alan kaldırılsa bile mıknatıslanma durumunu yitirmezler. Zorlayıcılık (H_c) ise magnetizasyonu sıfıra indirmek için gerekli olan ters alandır. (Coey 2009).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Kompozit Filmlerin Hazırlanması

Bu çalışmada PPy/CoCu kompozit filmler elektrokimyasal depozisyon yöntemi ile üretilmiştir. Başlangıç olarak Ti alttabaka üzerine elektropolimerizasyon yöntemi kullanılarak PPy biriktirilmiştir. Sonraki safhada üretilmiş PPy tabakası üzerine Co, Cu veya CoCu parçacıklarının elektrodepozisyonu gerçekleştirilmiştir. Numune çözeltiden çıkarıldıktan sonra saf su ile dikkatlice yıkanmıştır. Ti üzerine üretilen kompozit filmin incelenebilmesi için; öncelikle çevresindeki çözelti sıvıları kurulama kâğıdı ile filme zarar vermeyecek şekilde kurutulur. Daha sonra filmin etrafındaki bant çok dikkatli bir şekilde sökülür. Böylece üretilmiş film ölçüm için hazır olur. Aşağıda herbir aşama daha ayrıntılı şekilde anlatılmıştır.

3.1.1. Alttabakanın hazırlanması

İnce filmlerin yapısal özellikleri seçilen alttabakaya kuvvetli şekilde bağlıdır. Elektrodepozisyon yöntemi ile film üretmek için iletkenlik değeri bu yönteme uygun bir alttabaka seçilmelidir. Bu tez çalışması için Ti alttabaka tercih edilmiştir. İlk olarak alttabakanın yüzeyi çeşitli kalınlıklardaki zımparalar ile mekanik olarak temizlenir. Ardından saf su ve %10' luk H_2SO_4 asit çözeltisi ile ve yine saf su ile yüzey iyi bir şekilde yıkanır. Kurulama kâğıdı yardımıyla kurulandıktan sonra elektriksel olarak yalıtkan ve sızdırmaz bir bant ile kaplanır. Son olarak yine saf suya tutulan bantlanmış Ti alttabaka PPy tabakasının üretilmesi için Py çözeltisi içine daldırılır.

3.1.2. Polipirol (PPy) elektropolimerizasyonu

Hem PPy tabakasının hem de CoCu parçacıkların elektrokimyasal depozisyonu, bilgisayar kontrollü Verstat 4 potentiostat/galvanostat cihazı ile yapılmıştır. 3 elektrotlu sistemde PPy tabakasının elektopolimerizasyonu için çalışma elektrotu olarak Ti alttabaka, yardımcı elektrot olarak grafit ve referans elektrot olarak da doymuş kalomel

elektrot (Saturated Calomel Electrode, SCE) kullanılmıştır. Bu çalışmada aksi belirtilmedikçe elektrokimyasal deneyler için verilen tüm potansiyel değerleri SCE'a göre ölçülmüştür. PPy tabakası galvanostatik (akım kontrollü) veya potentiostatik (potansiyel kontollü) yöntem ile üretilebilir. Bu tez kapsamında PPy tabaka galvanostatik yöntemle üretilmiştir. Elektropolimerzasyon sırasında kaydedilen potaniyel-zaman grafiklerinden PPy tabakasının alttabaka üzerine büyümesi incelenmiştir. Tabakanın kalınlığı için gerekli olan yük miktarı Faraday yasası kullanılarak hesaplanır. (Patonis ve ark. 2010)

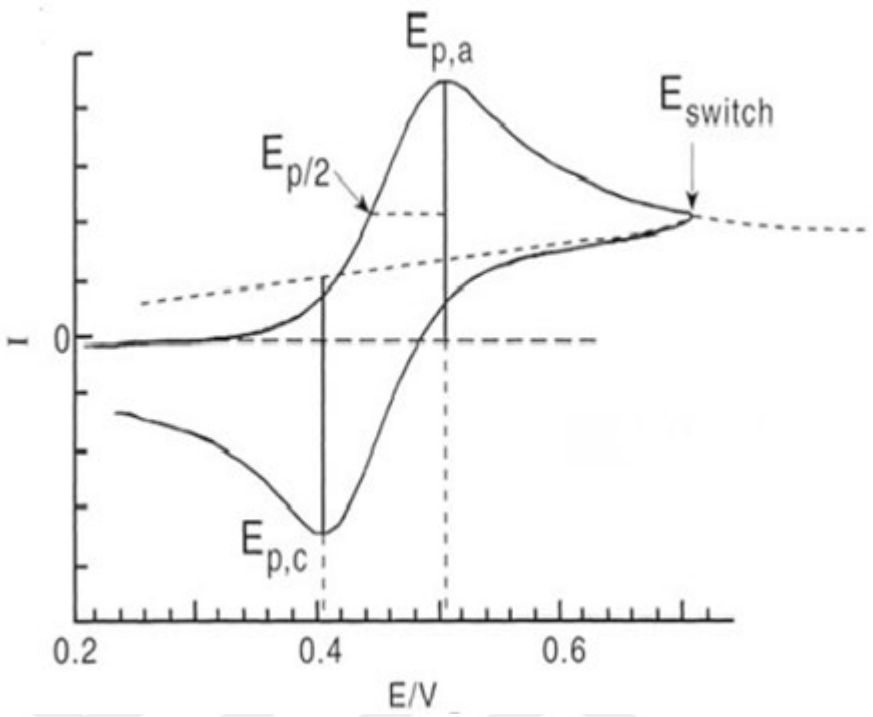
3.1.3. Kobalt (Co) ve kobalt-bakır (CoCu) elektrodepozisyonu

Ti üzerine üretilen PPy tabaka, saf su ile yıkanarak Co, Cu veya CoCu çözeltisi içine konur ve çalışma elektrotu olarak kullanılır. Yardımcı elektrot ve referans elektrot PPy tabakasının üretilmesi sırasında kullanılanların aynısıdır. CoCu çözeltisi içinde PPy tabakasına negatif elektrot potansiyeli uygulanarak deneye başlanır. İstenen yük miktarına ulaşıldığında deney otomatik olarak kapatılır. Deney sırasında kaydedilen akım zaman geçişlerinden CoCu parçacıkların büyüme modları incelenir. Numune saf su ile dikkatli şekilde yıkanarak kurulanır. Bu aşamadan sonra gerekli ölçümler yapılabilir.

3.2. Elektrokimyasal Karakterizasyon Teknikleri

3.2.1. Dönüşümlü voltametri (cyclic voltammetry)

Dönüşümlü voltametri tekniği elektrokimyasal teknikler arasında diğerlerine göre daha karışık olmasına rağmen, zengin deneysel bilgi verileriyle daha sık tercih edilir (Scholz 2010). Çözeltinin elektrokimyasal özelliklerini incelemek için kullanılan voltametri CV yönteminde elektrot potasiyelinin belli bir tarama hızı ile (zamanın bir fonksiyonu olarak) değiştirilmesine karşılık akım cevabı incelenir. Potansiyel değeri başlangıç değerine ulaştığında 1 döngü tamamlanmış olur. Dönüşümlü voltametri tekniği elde edilen veriler ile çizilen grafiğe voltamogram denir. Bu grafiklerde potansiyel sağa doğru arttırılınca pozitif akımın olduğu taraf anodik iken negatif tarafı ise katodiktir. (Hacıismailoğlu 2005)



Şekil 3.1. Anodik ve katodik süreçleri veren voltamogram (Scholz 2010)

Şekil 3.1 verilen voltamogramda görülen sırasıyla anodik ve katodik süreçler için tepe akım verileri, $I_{p,a}$ ve $I_{p,c}$ ve tepe potansiyelleri , $E_{p,a}$ ve $E_{p,c}$,'dir. Voltamogram analizi için önemli bir parametre de tepe akım oranıdır. Tepe akım oranı, $I_{p,a}$ / $I_{p,c}$ ile belirlenir ve 1.0'dan büyük olmamalıdır (Scholz 2010).

Bu çalışma kapsamında CV tekniği; Py, Co, Cu ve CoCu çözeltilerinin içinde oluşan elektrokimyasal reaksiyonları anlamak için kullanılmıştır. PPy' nin elektropolimerizasyonu ve katkı iyonlarının geri çözünmesi için gerekli potansiyel aralığı tayin edilmiştir. Aynı şekilde, metal parçacıklarının büyüme ve geri çözünme potansiyel aralıkları da CV eğrilerinden yola çıkarak belirlenmiştir.

3.2.2. Doğrusal taramalı voltametri (linear sweep voltammetry)

LSV tekniği, reaksiyonların karakterizasyonu ve elektrokimyasal sistemlerde çokça kullanılan tekniktir (Montella 2017). LSV tek başına kullanılabildiği gibi sonuçları

yorumlayabilmek için CV tekniğiyle de sıkça kullanılan elektrokimyasal bir yöntemdir. CV yöntemine benzer şekilde elektrot potansiyeli elektrokimyasal hücrede incelenmek istenen reaksiyona göre belli bir değerden başlatılır ve belirlenen bir değerde bitirilir. Tarama hızı yine elektrokimyasal reaksiyona göre ayarlanmalıdır. Burada CV tekniğinden fark.lı olarak başlangıç ve bitiş potansiyelleri birbirinden fark.lıdır. Katı elektrotlar kullanılması ve ölçüm hızı nedeniyle hızlı bir yöntemdir (Dracka 1996).
LSV tekniği, metal parçacıkların PPy tabakası üzerinden/içinden geri çözündürülerek akım verimliliğini hesaplamak için kullanılmıştır. Akım verimliliği, LSV eğrilerinden elde edilen yük değeri ile metal parçacıkları üretmek için potentiostat/galvanostat' a girilen yük miktarının oranlanması ile elde edilir.

3.2.3. Elektrokimyasal empedans spekroskopisi

EIS, çözelti direncini, numune-çözelti arayüzeyinin özelliklerini, numuneye ait bazı özellikleri anlamak için kullanılan bir tekniktir. Numune-çözelti arayüzeyinde adsorpsiyon-reaksiyon hızı sabitleri, ara yüz bölgesinin kapasitansı ve elektrotun kendisindeki nötr türlerin difüzyon katsayısı tayin edilebilir. Numuneye ait iletkenlik, dielektrik sabiti, yüklerin hareketliliği değerleri, yüklü türlerin denge konsantrasyonları ve yığın oluşturma rekombinasyon oranları elde edilebilir (Macdonald ve Johnson 2005). Son yıllardaysa geniş bir uygulama alanı bulmuştur. Örneğin pillerin optimizasyonunda, biyosensörlerde ve korozyon mekanizmalarının açıklığa kavuşturulması gibi ilgili alanlarda çokça kullanılır (Lisdat ve Schäfer 2008).

Bu teknikte, potentiostat/galvanostat'a bağlı elektokimyasal hücre bir devre gibi düşünülür. Bu devreden akım geçtiğinde devre elemanlarında direnç (R) oluşur. EIS'in temeli bu direncin tespitine dayanır. Bilindiği gibi Ohm yasasına göre devreye uygulanan potansiyel (E) ve geçen akım (I) arasında denklem (3.5)'deki gibi bir ilişki vardır.

$$E=R*I \qquad (3.5)$$

Genellikle elektokimyasal hücrede devre elemnaları ideal bir direnç gibi davranmadığından böyle devreler için empedans kavramı kullanılır. Empedansda, ideal

direnç gibi davranmayan ancak elektriksel akıma karşı direnç oluşturan diğer devre elemanlarının (elektrokimyasal reaksiyonların) tepkisini simgeler. Örneğin numune yüzeyinin kapasitif bir davranış göstermesi durumunda geçen akıma karşı tepki kapasitif reaktans şeklinde olacaktır. Aslında EIS'de uygulanan teknik elektrot potansiyelinin belli bir frekans aralığında ve belli bir genlikle (sinüs dalgası gibi) değiştirilerek akım cevabının ölçülmesidir. Uygulanan potansiyel alternatif olduğundan akım cevabı da alternatif olacaktır. Bu teknikte, numune-çözelti arayüzeyinde gerçekleşen elektokimyasal süreçler, somut bir devre şemasına benzetilir. Devre şeması hem numune yüzeyinin özelliklerinin hem de arayüzeyin yapısının anlaşılması kolaylaştırır. Ölçüm sırasında (herhangi bir *t* anında) uygulanan potansiyel $E_t=E_0 \sin(wt)$ olarak verilirse akım $I_t=I_0 \sin(wt+\Phi)$ olacaktır. Burada w açısal frekans ve Φ faz fark.ıdır. O zaman empedans (Z);

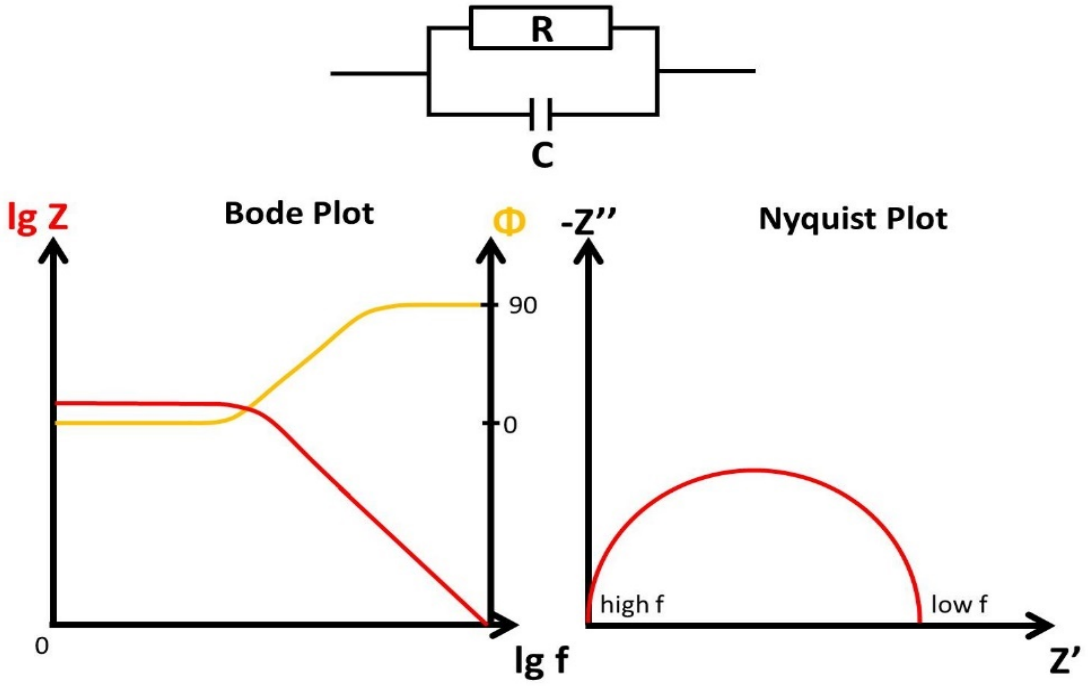
$$Z = \frac{E_t}{I_t} = \frac{E_0 \sin(wt)}{I_0 \sin(wt + \Phi)} = Z_0 \frac{\sin(wt)}{\sin(wt + \Phi)} \qquad (3.6)$$

şeklinde ifade edilir. Bu eşitlik, komplex sayılar cinsinden de aşağıdaki gibi yazılabilir (Anonim 2020).

$$Z(w) = \frac{E}{I} = Z_0 (\cos\Phi + j \sin\Phi) \qquad (3.7)$$

EIS tekniğinde 3 yöntem uygulanabilir. (1) empedans "açık devre" potansiyelinde (OCP) ölçülebilir. OCP çözelti bileşimine bağlı olarak elektrotta dengelenen bir durum sağlar ve bu durumun ölçümler sırasında sabit olması gerekir. Burada iki elektrotlu basit bir sistem sıklıkla tercih edilir. (2) Potansiyostatik EIS; incelenmek istenen elektokimysal tepkimenin gerçekleşeceği sabit bir elektrot potansiyeli uygulanır ve ölçüm alınır. (3) Galvanostatik EIS; çalışma elektrotuna sabit bir akım uygulanır. Son iki teknikte 3 elektrotlu sistem tercih edilir **(**Lisdat ve ark. 2008). Guyader ve ark.adaşlarına (2009) göre genellikle, potansiyostatik EIS veya galvanostatik EIS ile yapılan çalışmalar benzerdir ve aynı sonuçları sağlar. Bunun yanında iki yöntemi diğerinden daha cazip yapan uygulamaya has durumlardır. Örneğin, açık devre

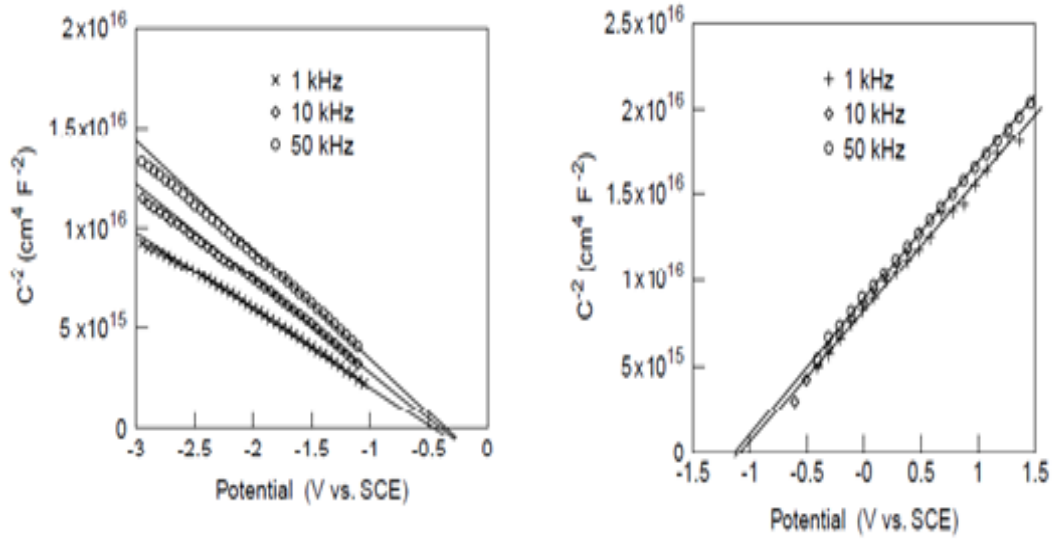
voltajının zamanla değiştiği korozyon analizi durumunda, galvanostatik EIS ölçümünün asıl korozyon potansiyelinde yapılmasını sağlar (Grossi ve ark. 2017). Elektrokimyasal Empedans Spektrokopisi (EIS) esnasında çok fazla veri elde edilir ve bu verilerin sunulması gerekir. Bu verileri sunmanın en iyi yolu grafiklerdir. EIS için en etkili olan Nyquist ve Bode grafikleridir. Adlarını grafikleri geliştirmiş olan bilim insanlarından almıştırlar.(Anonim 2020). Nyquist grafiği empedansın negatif sanal değerine karşı gerçek değerinin değişimini gösterir. Bunu yanısıra, hangi bileşenlerin empedansa katkıda bulunduğuna bağlı olarak karakteristik bir grafik sunar. Nyquist grafiği, uygulanan yüzeydeki küçük değişimleri bile açıkça ortaya koyar (Anonim 2020). Bode grafiği ; apsiste frekansın logaritmik değerine karşılık ordinatta empedans Z'nin logaritmik değerine ilaveten ikinci ordinatta faz kaymasını (Φ) verir. Bode grafiği grafiğin avantajı tüm bilgilerin grafik üzerinde açıkça görülebilir olmasıdır. Bir dirence paralel bir kapasitör, faz kaymasındaki bir tepeyi oluşturabilir. Şekil 3.2' de Nyquist, Bode ve eşdeğer devre grafikleri verilmiştir (Anonim 2020).



Şekil 3.2. Nyquist, Bode ve eşdeğer devre grafikleri (Anonim 2021).

3.2.4. Mott-Schottky tekniği

M-S tekniği, numuneye uygulanan belli bir potansiyel aralığında numune-çözelti arayüzeyinde elektrokimyasal olarak meydana gelen değişimleri ölçmek için kullanılır. M-S tekniğinde elektrokimyasal hücreye sabit frekanslı, küçük sinyalli bir AC potansiyeli uygulanır. Çalışma elektrotunun empedansı, potansiyel değerinin bir fonksiyonu olarak ölçülür. M-S tekniği, elektrot yüzeylerinin analiz edilmesi için etkili bir yöntemdir. M-S sonucu verilerle elde edilen grafikler genellikle elektrokimyada yarı iletken elektrotlar için kullanılır. Bunu yanı sıra bir elektrot üzerindeki filmlerin gerilime bağlı büyümesini gözlemlemek içinde etkili bir yöntemdir. M-S tekniğinde elde edilen verilerle çizilen grafik, empedansın gerilime karşı kapasitif ve dirençli bileşenlerini içerir. Direnç ve kapasitans, seri-RC veya paralel-RC devresi kabul edilerek hesaplanır (Anonim 2021). Yük taşıyıcılarındaki elektronların daha fazla olduğu katkılı yarı iletkenler n-tipi yarı iletkenlerdir. Yük taşıyıcıların çoğunlukla boşluk olduğu yarı iletkenler ise p-tipi yarı iletkenler olarak adlandırılır. Şekil 3.3' te Mott – Schottky grafikleri ($1 / C^2$' ye karşı E) p-tipi bir silikon yarı iletken ve bir n-tipi silikon yarı iletken için verilmiştir. Grafiğin eğiminden verici yoğunluğu ve C = 0 iken düz bant potansiyeli bulunur.



Şekil 3.3. Sırasıyla p-tipi yarıiletken n-tipi yarıiletken için Mott – Schottky grafikleri (Bott 1989)

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\varepsilon\varepsilon_0 e N_A}\left(E - E_{fb} - \frac{Kt}{e}\right) \qquad (3.4)$$

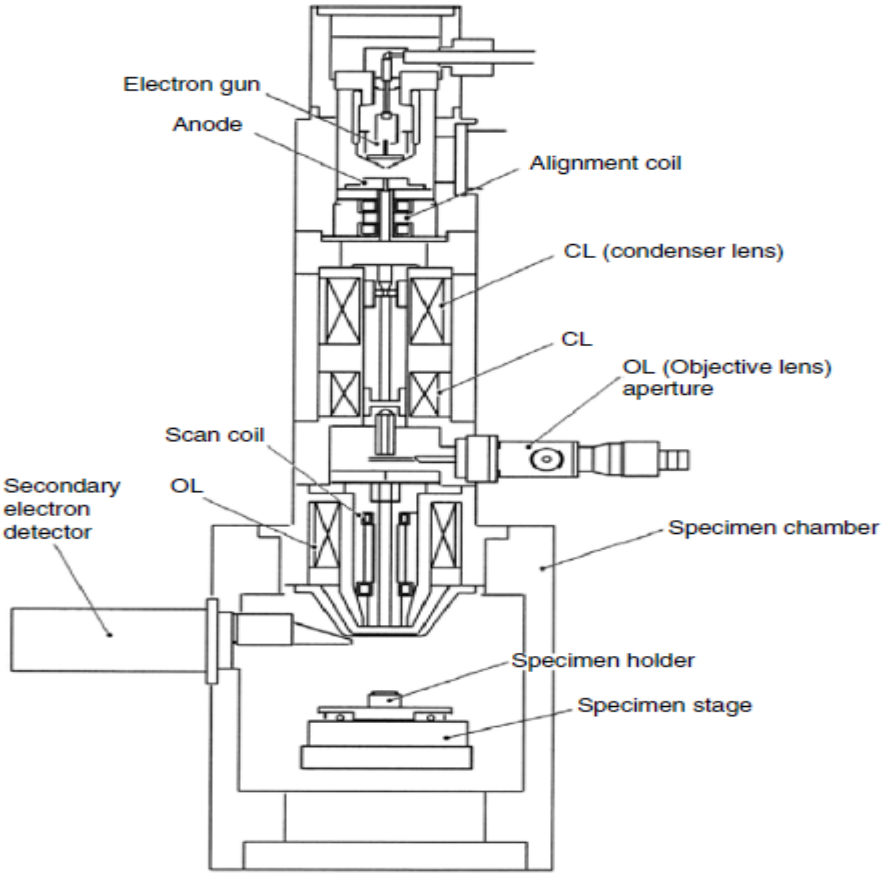
Denklem (3.4)'de Mott – Schottky için kapasitans değeri verilmiştir. Bu denklemde, C kapasitans değeri, k Boltzmann sabiti (1,38x10^{-23} J/K), ε_0 boş uzayın elektriksel geçirgenliği (8,85x10^{-12} F/m), *e* elektron yükü (1,602x10^{-19} C), T mutlak sıcaklık (termodinamik sıcaklık: 298 K), N_A akseptör (alıcı) konsantrasyonu, ε yarıiletken malzemenin dielektrik sabiti (PPy için ~10), E_{fb} n-tipi veya p-tipi yarıiletken için düz bant potansiyelidir (Bott 1989).

3.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscpoy, SEM)

1890 yıllarında yapılan birçok sayıdaki deneylerle birlikte elektronların manyetik alan ile saptırılabileceği keşfedilmiştir. Böylece ışık kaynağının yüksek enerjili elektron demeti ile yer değiştirmesiyle elektron mikroskopu geliştirilmiştir. SEM mikro yapı, morfoloji ve kimyasal bileşim karakterizasyonunun incelenmesi ve analizi için kullanılabilen çok yönlü bir cihazdır. (Zhou ve ark. 2006)

Şekil 3.4'te klasik SEM cihazına ait basit bir şematik gösterim verilmiştir. Bu ve benzeri klasik SEM cihazlarında elektron tabancası, elektronları üreterek 0,1-30,0 keV enerjisine kadar hızlandırır. Oluşturulan elektron ışının çapı, görüntü elde etmek için çok büyüktür ve yüksek çözünürlükte görüntü elde etmeye elverişli değildir. Tamda bu nedenle elektron ışınını odaklamak, tanımlamak ve numune üzerinde küçük odaklanmış elektron noktası oluşturmak için elektromanyetik lensler kullanılır. Elektronun hava ile saçılmasını engelleyerek, rahat hareket etmesini sağlamak içinde yüksek vakumlu ortama ihtiyaç vardır. (Zhou ve ark. 2006)

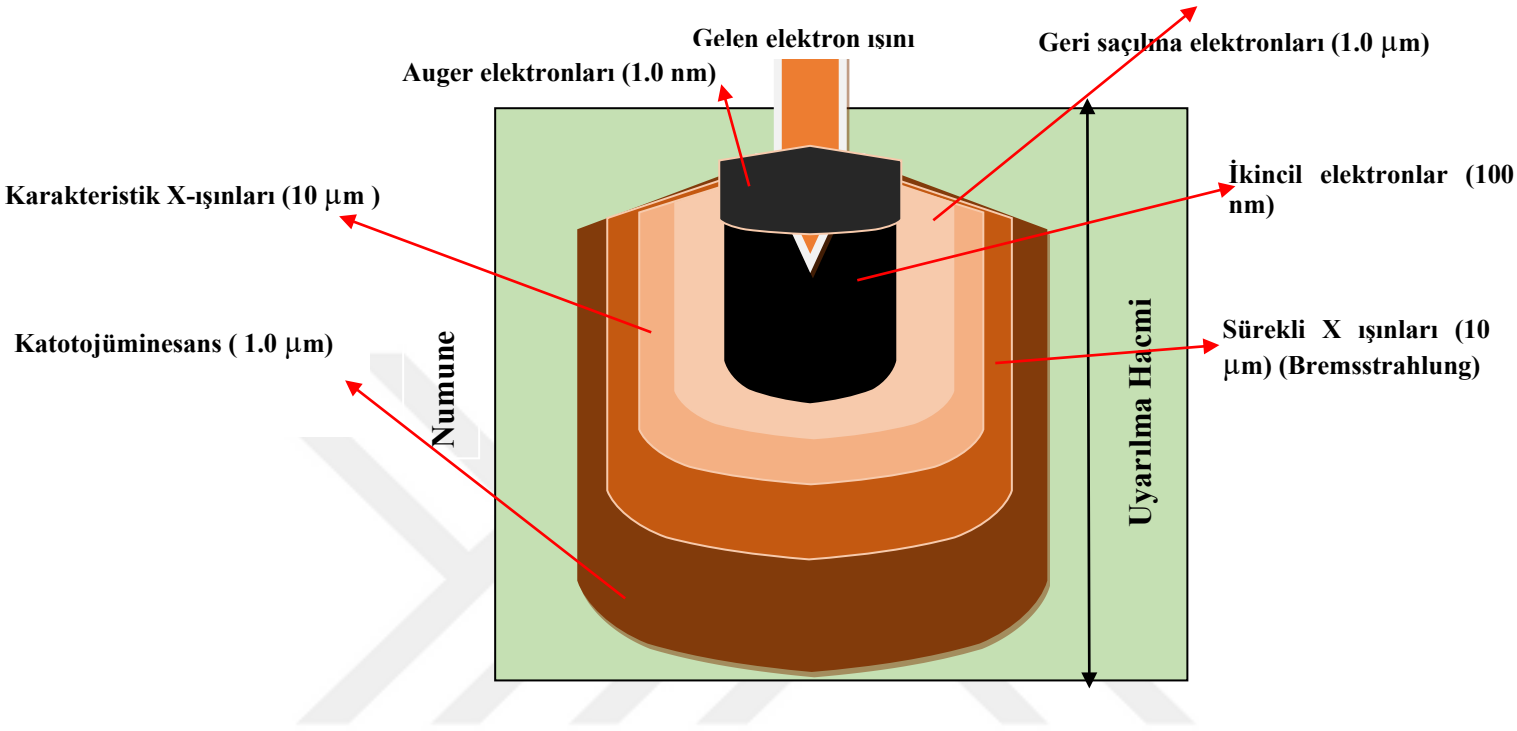
SEM cihazının sağlıklı çalışabilmesi için gerekli ve tamamlayıcı bileşenleri olmalıdır. Bunlar elektron kolonu, elektron silahı,yoğunlaştırıcı lensler, aralıklar, tarama sistemi, numune bölmesi, elektron dedektörleri ve vakum sistemleridir (Kannan 2018). 1931 yılında Ernst Ruska ve Max Knoll ilk kez elektron mikroskobunu 100 nm çözünürlükte geliştirdiler. Daha sonra ekledikleri elektromanyetik lensler ile çözünürlüğü 0,05 nm' ye kadar indirmeyi başardılar (Kannan 2018).



Şekil 3.4. SEM cihazına ait basit bir şematik gösterim (Zhou ve ark. 2006)

Hızlandırılmış bir elektron demetinin madde ile etkileşimi sırasında; geri saçılmış elektronlar, düşük enerjili, auger elektronları, geri saçılma elektronları, ikincil elektronlar, karakteristik X-ışınları, katotojüminesans, bremsstrahlung ve ortaya çıkar. Birincil elektron ışını numuneye etkidiğinde elektronlar, 100 nm' nin altından yüzeye yaklaşık 10 µm'ye kadar çıkar. Etkileşim hacmi olarak bilinen bir hacim içinde yineleyen rastgele saçılma ve emilim aracılığıyla enerji kaybederler. Elektronun iniş enerjisine, atom numarasına ve numunenin yoğunluğuna bağlı olarak etkileşim hacmi değişebilmektedir. SEM' de morfolojik incelemler çoğunlukla ikincil elektronlar ile yapılır. Şekil 3.5' te elektron demetinin numune ile etkileşimi sırasında gerçekleşen saçılmaları gösterilmiştir.

Bu çalışmadaki numunelerin topografik yapı analizleri Bilkent Üniversitesi-UNAM' da Environmental Scanning Electron Microscopy (ESEM) FEI Quanta 200F isimli mark.a ve modeldeki cihaz ile gerçekleştirilmiştir. Cihaza ait görüntü şekil 3.6'da verilmiştir.



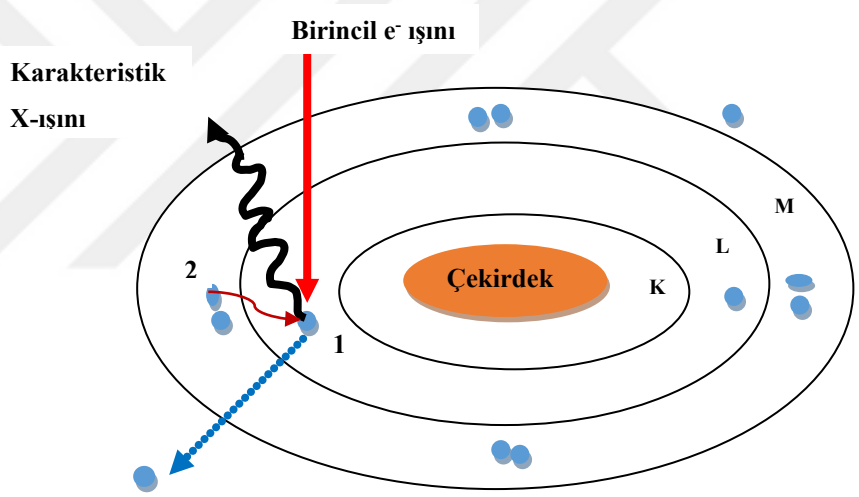
Şekil 3.5. Elektron Demetinin numune ile etkileşimiyle meydana gelen saçılmalar



Şekil 3.6. Kullandığımız SEM cihazına ait görüntü

3.4. Enerji Ayırmalı X-Işını Spektrometresi (Energy Separation X-Ray Spectrometer, EDX)

Malzeme bilimcileri gıda atıklarının analizlerinden makine arızalarının tanımlanmasına ve bir uçak parçasının ömrünü tayin etmeye kadar, enerji dağıtıcı X-ışını (EDX veya EDS) analiz tekniğini yaygın olarak kullanırlar. Şekil 3.4' de verilen diyagramda hızlandırılmış bir elektronun madde ile etkileşmesinde ortaya çıkan ışınlardan biri de X-ışınlarıdır. Bu ışınlar incelenen numuneye ait karakteristik ışınlardır ve dedekte edilmesi halinde malzemenin hangi elementleri içerdiği belirlenebilir. X-ışınlarının nasıl üretildiğini anlamak için, her atomun kendisine has enerji seviyelerine ve benzer sayıda elektronlara sahip olduğu bilinmelidir.



Şekil 3.7. Atomun elektron yoluyla uyarılması ve EDX verileri için gerçekleşen karakteristik X-ışını salınımı

EDX analizinin çalışma prensibi, elektron ışınının bir atomun iç kabuğuna çarparak ve pozitif yüklü bir elektron boşluğu bırakıp kabuktan bir elektronu koparmasıdır. Elektron yer değiştirdiğinde, boşluğu doldurabilmek için bir dış kabuktan başka bir elektron çeker. Elektron, dış yüksek enerjili kabuktan atomun iç düşük enerjili kabuğa hareket eder ve ortaya çıkan enerji fark.ı sebebiyle bir X-ışını salınımı gerçekleşir. Her elementin ve geçişin kendine has X-ışınının enerjisi vardır. Bu işlem esnasında EDX cihazı yayılan X-ışınları, sinyali ölçen ve yazılım yardımıyla bunları yorumlayan sapma detektörü tarafından toplanır. Böylece X-ışınları bir numunede bulunan her bir elementi

tanımlamak için kullanılır. Şekil 3.7 kabuktaki yerini değiştiren elektronun X-ışını salınımını göstermektedir.

Her elementin belli X-ışını enerjisinde bir zirvesi vardır ve bu bilgi, elementin yerini belirlemek için bir kaynak olarak kullanılır. EDX nicel bir tekniktir ve bileşim yoğunluğa göre hesaplanır. Bu numunenin kimyasal denkleminin oluşturulmasında kullanılır. İki elementten (A ve B) oluşan bir bileşiğin olduğunu varsayalım. Bileşiğin kimyasal formülünün oluşturmak için aşağıdaki denklem (3.1) ' den faydalanabiliriz.

$$A_xB_y \qquad (3.1)$$

Denklem (3.1) ve (3.2) de x ve y, EDX ile belirlenen atomik yüzdelerdir. Denklem en düşük sayının x olduğu kabul edilerek x ile normalize edilir.

$$AB_{\frac{x}{y}} \qquad (3.2)$$

Atom ağırlığı ve elementlerin atom numarasından faydalanarak kütle yüzdeleri hesaplanabilir.

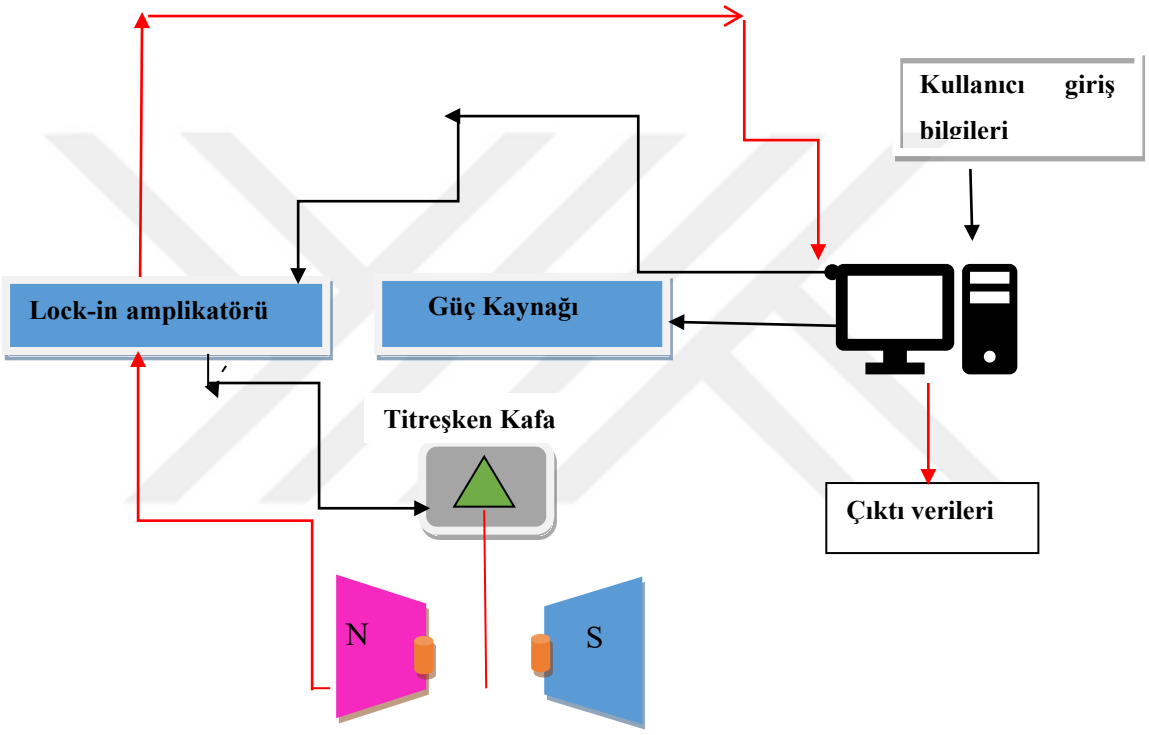
$$\mathrm{X(wt\%)} = \frac{(\mathrm{x(at\%)} * \mathrm{m_x})}{\mathrm{x(at\%)} * \mathrm{m_x} + \mathrm{m_y(at\%)} * \mathrm{m_y}} \qquad (3.3)$$

Denklem (3.3) de m x ve y' nin atomik kütlelerini ifade eder (Alqaheem 2020).

3.5. Manyetik Karakterizasyon

Titreşimli Numune Manyetometresi (Vibrating Sample Magnetometer, VSM) Simon Foner tarafından malzemenin manyetik özelliklerini ve manyetizayon eğrilerinin ölçülmesi için geliştirilmiştir (Lopez-Dominguez ve ark. 2018). VSM' de ki titreşimli başlık yardımıyla manyetik numune belirli bir frekans ve genlikte titreştirilir. Eş zamanlı olarak statik bir manyetik alan uygulayarak numune mıknatıslandırılır. Sonrasında mıknatıslanmış numunenin titreşimleri, manyetik akıda değişikliğe sebep olur (Kundu 2011). Şekil 3.8'de VSM cihazının şeması verilmiştir.

Elde edilen sinyaller gürültüden arındırılarak yükselteçler aracılığıyla bilgisayara gönderilir. Sonuç olarak manyetik alanın (H), ve sebep olduğu manyetik moment büyüklüğü (m) bulunur. Bu işlemler, asıl numune için yapmadan önce saf Ni standart için uygulanarak, sonraki ölçümler için kütlesinden de faydalanarak bir kalibrasyon sabiti bulunur. Böylece sonraki ölçümlerde elde edilen voltaj değerleri moment değerine çevirmek için referans oluşturulur.



Şekil 3.8. Titreşimli numune manyetometresine (VSM) ait şema

Fark.lı uçlarla filmin dik ve paralel ölçümleri alınarak histeris eğrileri elde edilir. Histeris eğrisi film için kolay eksen, zor eksen, doyum manyetizasyonu (Ms), kalıcı manyetizasyon (Mr), koersivite (Hc) değerlerini verir. Karelik derecesi ise kalıcı manyetizasyonun doyum manyetizasyonuna oranı (S=Mr/Ms) ile elde edilir. Magnetizasyon değerini bulabilmek için ise VSM ile elde edilem manyetik moment değeri hacme veya kütleye bölünür Sonuçta emu/cm^3 veya emu/g cinsinden manyetizasyon ifade edilir. Bu çalışmadaki numunelerin manyetik özellikleri Uludağ Üniversitesi Fizik Bölümü' nde bulunan VSM cihazı ile incelenmiştir.

4. BULGULAR

4.1. Numunelerin Üretilmesi

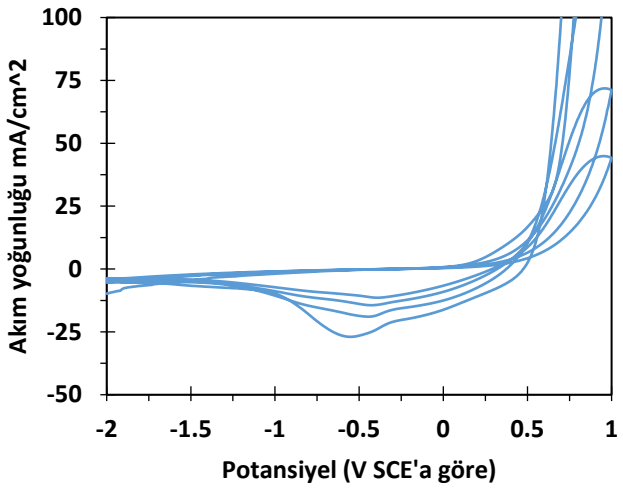
PPy/CoCu kompozit filmler, Ti alttabaka üzerine üç aşamada üretildi. İlk aşamada PPy tabakası, Ti alttabaka üzerine, 0,5 M Py monomeri ve 0,5 M okzalik asit içeren çözelti içinde, oda sıcaklığında, 1,0 mA/cm^2 akım yoğunluğu kullanılarak, 2 μm kalınlığında büyütüldü. Daha sonra bu PPy tabakası, çalışma elektrotu gibi kullanılmak üzere 0,3 M $CoSO_4$, 100ml H_2O ve 0,05 M $CuSO_4$, 100ml H_2O içeren CoCu çözeltisine daldırıldı. İkinci aşamada PPy tabakasında zayıf bağlı olan katkı iyonlarının geri çözünmesi ve PPy tabakası üzerine/içine Cu parçacıklarının (Cu tohumlarının) elektrodepozisyonunun sağlanabilmesi için 5, 10 ve 15 s süresince -0,2 V, -0,4 V ve -0,6 V potansiyel uygulandı. Bundan sonra aynı çözelti içinde üçüncü aşama olarak Co(Cu) parçacıkları -1,5 V depozisyon potansiyelinde üretildi ve yük değeri 1000 mC/cm^2' ye ulaştığında deney durduruldu. Filmlerin üçüncü aşaması tüm numunelerde aynıdır.Cu tohumları için süre dikkate alınırken Co elektrodepozsiyonu yük miktarına göre gerçekleştirildi. Numune özelliklerini karşılaştırabilmek için depozisyon şartları kompozit filmler için üretilen parçacıklar ile aynı olmak üzere hem Ti/PPy tabakası üzerine (Cu tohumu olmaksızın) Co, Cu ve CoCu parçacıklarını içeren kompozit filmler hem de Ti alttabaka üzerine (PPy tabakası üretilmeksizin) Co, Cu ve CuCo sürekli filmler büyütüldü.

4.2. Elektrokimyasal Karakterizasyon

4.2.1. Dönüşümlü voltametri

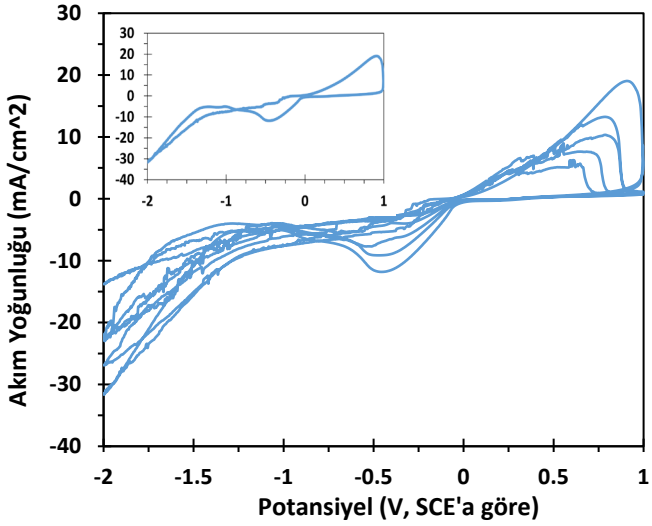
Filmleri üretmek için kullanılan Py çözeltisi, Co, Cu ve CoCu çözeltilerinin elektrokimyasal karakterizasyonu CV tekniği ile 3 elektrotlu sistemde yapıldı. Elektrot potansiyeline bağlı akım yoğunluğu değerleri çizilerek sonuçlar incelendi. Çalışma elektrotu olarak 0,5 mm çapa sahip Pt tel, yardımcı elektrot olarak grafit ve referans elektrot olarak SCE kullanıldı. Potansiyel, -2V/ +1 V aralığında 50 mV/s tarama hızı ile değiştirildi. Şekil 4.1' de PPy çözeltisine ait CV eğrisi verildi. -2,0 V' dan -0,5 V' a kadar görülen küçük negatif akım değerleri H_2 çıkışından kaynaklanır. -0,5/0,1 V

aralığında herhangi bir reaksiyon olmadığından akım değeri sıfırdır. Akım, 0,1 V' dan sonra yavaş şekilde, 0,7 V' dan sonra ise hızlı şekilde artmaya başlar. Akımdaki bu artış, zincir reaksiyonlar ile Py monomerinin, katkı iyonları ile PPy tabakasını oluşturmasına karşılık gelir. +1,0 V' a kadar akımdaki artış devam eder. Daha sonra tarama terslendirilir. Potansiyel katodik yönde azaldıkça akım da azalır. +0,5 V civarında sıfır olur. Bu potansiyelden sonra negatif yönde artmaya başlar. -0,5 V civarında bir pik değerine ulaşır ve sonra azalır. Katodik taraftaki akım PPy tabakasında bulunan katkı iyonlarının geri çözünmesinden kaynaklanır. Çözeltinin pH değeri 1 olduğundan -0,5 V' dan sonra hidrojen çıkışı da gözlenir. 1. devirden sonraki devirlerde anodik tarafta akım arıtışı 0 V' a daha yakın olsa da +1,0 V' da ulaşılan akım değeri, devir sayısı arttıkça azalıdır. Katodik taraftaki pik değeri de daha pozitif potansiyele doğru kayar ve akım değeri, devir sayısı arttıkça azalıdır. Bu durum PPy tabakanın başarılı şekilde büyütüldüğünü ispatlar.



Şekil 4.1. 0,5 M PPy çözeltisinin CV eğrisi

Şekil 4.2 de 0,05 M Cu çözeltisi içinde alınan CV eğrisi verildi. Cu, Co ve CoCu çözeltilerinin CV eğrisi alınırken deneysel şartları PPy çözeltisi ile aynıdır. İlk CV devri şekil içinde ayrıca verildi. Akım, 1V' tan itibaren azalarak -0,3 V civarında katodik



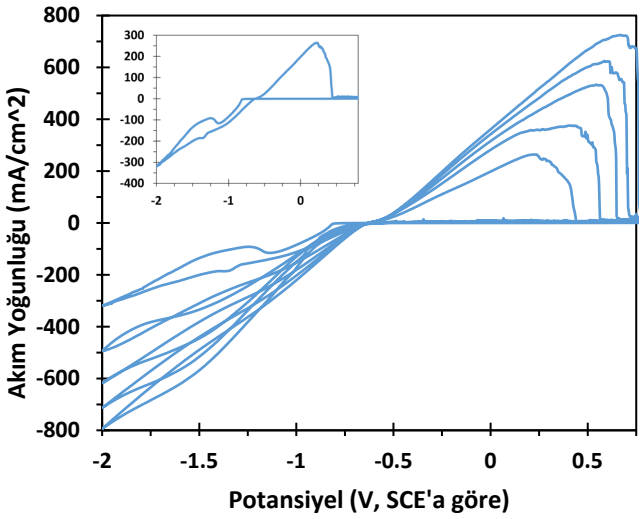
Şekil 4.2. 0,05 M Cu çözeltisini CV eğrisi

bölgeye geçerek artmaya başlar ve Cu depozisyonu gerçekleşir. -0,4 V civarında limit akım bölgesi oluşturarak biraz azalır. Daha sonra H_2 gazı çıkışı nedeniyle de bir artış gösterir. -2.V' a ulaştığında tarama terslendirilir. 0 V' ta itibaren akım değeri hızla artar böylece Cu geri çözünmesi gerçekleşir

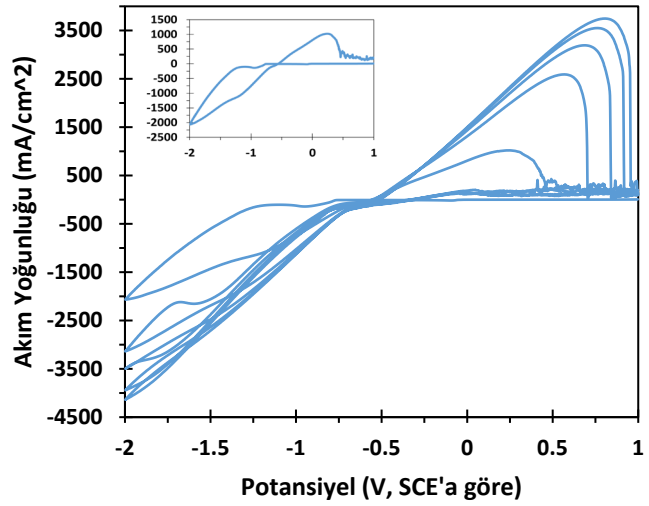
Şekil 4.3 de 0,3 M Co çözeltisinin CV eğrisi verildi. İlk CV döngüsü şekil içinde ayrıca verildi. Anodik taraftaki başlangıç değerinden -0,6 V kadar akım sabittir. Bu aralıkta kimyasal bir reaksiyon olmadığını gösterir. -0,6 V' tan sonra Co depozisyonu ve H_2 çıkışı nedeniyle katodik bölgede akım artışı gözlendi. -2,0 V' da potansiyel, anodik yönde terslendirildi ve akım hızla azalarak sıfıra ulaştı. -0,5 V' dan sonra anodik yönde artmaya başladı ve -0,2 V civarında pik değerine ulaştı. Anodik taraftaki akım artışı Co atomlarının geri çözünmesine karşılık gelir.

Şekil 4.4 de CoCu çözeltisinin CV eğrisi verildi. 1. döngü küçük resim olarak şekil içinde verildi. Anofdik tarafta başlangıç değerinden -0,7 V' a kadar akım sabit kaldı. -0,7 V' tan sonra katodik yönde akım artış gözlendi. Bu artış, Co ve Cu depozisyonuna ve H^2 çıkışına karşılık gelir. -2 V' ta CV döngüsü terslendirildi.-0,5 V' tan itibaren Co ve Cu'ın geri çözünmesiyle anodik yönde akım değerinde artış olur. Cu ve Co piklerinin birleşmesiyle Şekil 4.3' deki anodik bölgedeki pik Şekil 4.4' de verilen grafiklere göre

biraz genişledi. Bunun yanında Cu, Co ve CoCu çözeltilerinin voltamogramlarında akım değeri konsantrasyona bağlı olarak arttı.



Şekil 4.3. 0,3 M Co çözeltisinin CV eğrisi

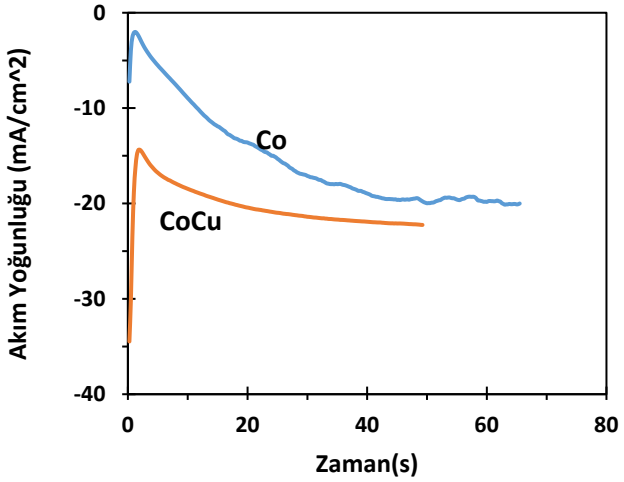


Şekil 4.4. CoCu çözeltisinin CV eğrisi

4.2.2. Akım yoğunluğu -zaman geçişleri

Üretilen ince filmlerin çekirdeklenme ve büyümeleri hakkında bilgi edinmek için numunelerin akım yoğunluğu ve zaman grafikleri incelendi. Şekil 4.5' de Ti/PPy üzerine -1,5 V depozisyon potansiyelinde (a) Co çözeltisinde ve (b) CoCu çözeltisinde

üretilen Co ve CoCu parçacıkları için akım yoğunluğu-zaman geçişleri verildi. Bu filmler, Cu tohumunun etkisini ve Cu tohumu oluşturmaya çalışılarak elde edilen numunelerin özelliklerini daha iyi anlayabilmek için üretildi ve incelendi. Co depozisyonunun aynı sürede fakat katodik bölgede daha düşük akım yoğunluğunda gerçekleştiği görüldü. CoCu çözelti içerisinde Cu' ın düşük konstrasyona sahip olması nedeniyle depozisyonun akım yoğunluğu katodik bölgede daha büyük değer alır.



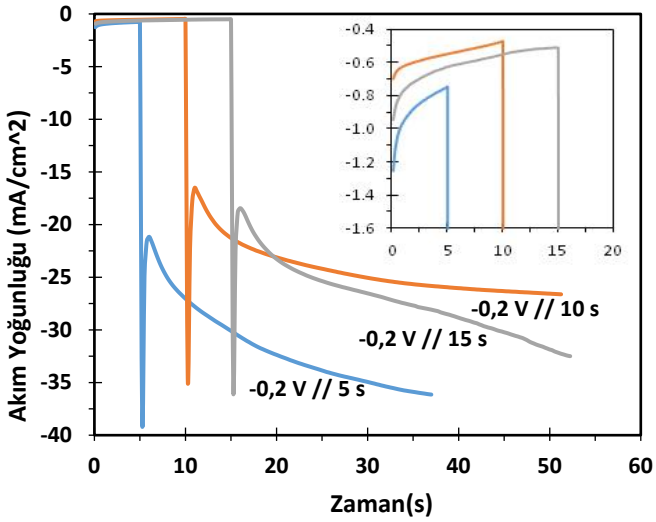
Şekil 4.5. Ti/PPy üzerine -1,5 V depozisyon potansiyelinde üretilen Co ve CoCu parçacıkları için akım yoğunluğu-zaman geçişleri

Şekil 4.6' te -0,2 V depozisyon potansiyelinde 5 s, 10 s ve 15 s süreler için elde edilmeye çalışılan Cu tohumları üzerine -1,5 V depozisyon potansiyelinde üretilen CoCu parçacıklarının akım yoğunluğu-zaman geçişleri verildi. Ti/PPy alttabakaya, -0,2 V potansiyel uygulanması hem PPy tabakadaki katkı iyonlarının geri çözünmesini hem de Cu tohumlarının oluşmasını sağlar. 5 s, 10 s ve 15 s sonunda okunan yük değerleri oratalama olarak sırasıyla 1, 2 ve 6 mC'dur. Burada uygulanan -0,2 V potansiyel sırasında akım değerinin katodik yönde azalması PPy içindeki katkı iyonlarının geri çözünerek azalmasından kaynaklanabilir. Belirlenen süre sona erdiğinde cihaz otomatik olarak elektrota -1,5 V potansiyel uygular ve akım değeri katodik yönde aniden artar. Sonra azalarak pik noktası oluşturur ve yavaş bir eğri ile katodik yönde artmaya devam eder. Bu CoCu parçacıklarının üretilmesine karşılık gelir. Uygulanan -1,5 V potansiyel

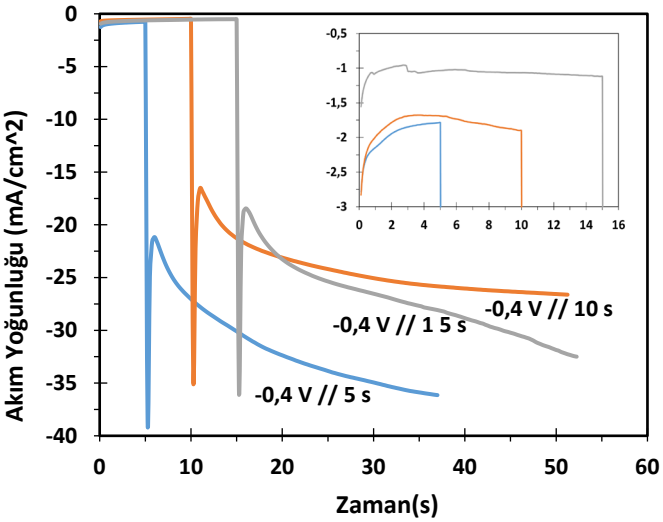
değerinde PPy tabakasındaki katkı iyonları geri çözüneye devam eder ve H_2 çıkışı da gerçekleşir.

Şekil 4.7' de -0,4 V depozisyon potansiyelinde 5s, 10s ve 15s süreler için elde edilmeye çalışılan Cu tohumları üzerine -1,5 V depozisyon potansiyelinde üretilen CoCu parçacıklarının akım yoğunluğu-zaman geçişleri verildi. 5s, 10s ve 15s sonunda okunan yük değerleri ortalama olarak sırasıyla 3,5, 7 ve 9 mC'dur. Uygulanan -0,4 V potansiyel sırasında 5 s içinde akım değerinin katodik yönde azaldığı, 10 s ve 15 s içinde başlagıçtaki azalmanın ardından hafifçe arttığı gözlendi. Akımın azalması PPy içindeki katkı iyonlarının geri çözünmesine, artışı ise Cu parçacıklarının depozisyonuna karşılık gelir. -1,5 V' un uygulanmasıyla CoCu depozisyonu tüm süre değerleri için hemen hemen aynı akım değerinde başladı.

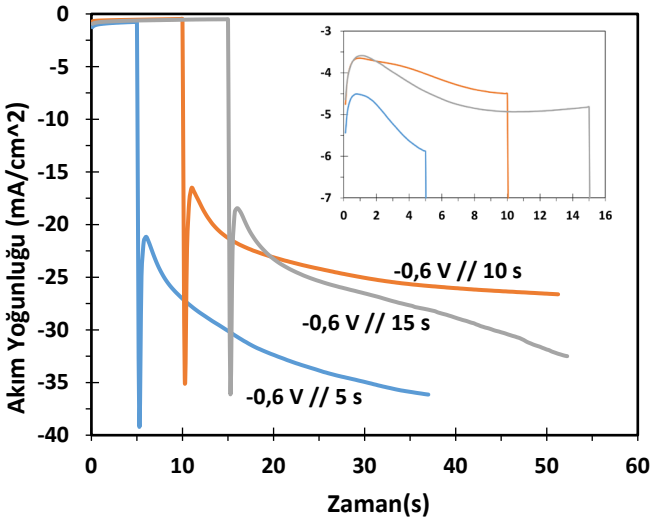
Şekil 4.8' de -0,6 V depozisyon potansiyelinde 5 s, 10 s ve 15 s süreler için elde edilmeye çalışılan Cu tohumları üzerine -1,5 V depozisyon potansiyelinde üretilen CoCu parçacıklarının akım yoğunluğu-zaman geçişleri verildi. 5 s, 10 s ve 15 s sonunda okunan yük değerleri oratalama olarak sırasıyla 5, 20 ve 30 mC'dur. Burada uygulanan -0,6 V potansiyel sırasında tüm zaman aralıkları için başlangıçtaki azalmayı takip eden akım artışı çok daha belirgindir. Üç ayrı potaniyel fark. altında elde edilen akım yoğunluğu- zaman grafikleri, PPy tabakası üzerine uygulanan potansiyelin -değeri bir metal depozisyonunu sağlayacak kadar yüksek olsa bile- başlangıçta baskın olarak PPy'ün katkı iyonlarının geri çözünmesini sağladığı sonucunu verdi. PPy tabakasının katkı iyonlarının yaklaşık yarısı geri çözündükten sonra metal parçacıklar üretilmeye başlanabilir. Bu sonuç, doğrusal taramalı voltametri tekniği ile yapılan geri çözünme işlemi ile de doğrulandı.



Şekil 4.6. Ti/PPy/CoCu kompozit filmler: -0,2 V' da 5 s, 10 s ve 15 s zaman dilimlerinde elde edilen Cu tohumları ve onların üzerine üretilen CoCu parçacıklarının akım yoğunluğu zaman grafikleri



Şekil 4.7. Ti/PPy/CoCu kompozit filmler: -0,4 V' da 5 s, 10 s ve 15 s zaman dilimlerinde elde edilen Cu tohumları ve onların üzerine üretilen CoCu parçacıklarının akım yoğunluğu zaman grafikleri

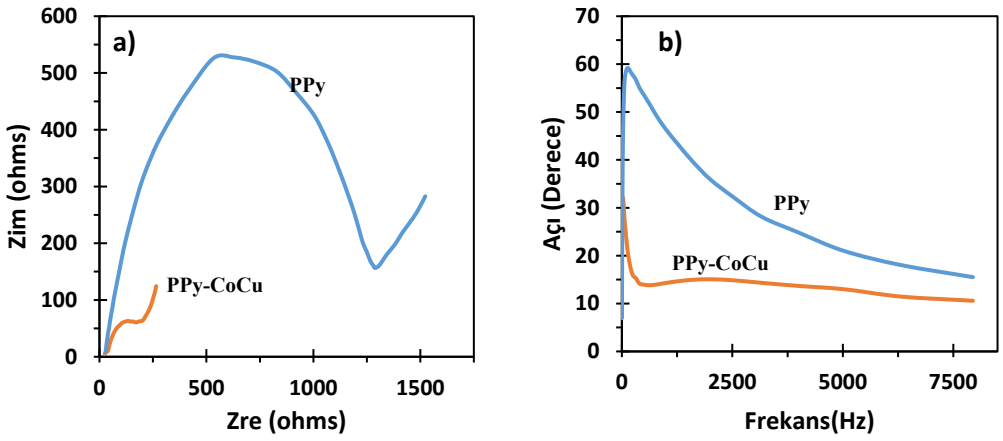


Şekil 4.8. Ti/PPy/CoCu kompozit filmler: -0,6 V' da 5 s, 10 s ve 15 s zaman dilimlerinde elde edilen Cu tohumları ve onların üzerine üretilen CoCu parçacıklarının akım yoğunluğu zaman grafikleri

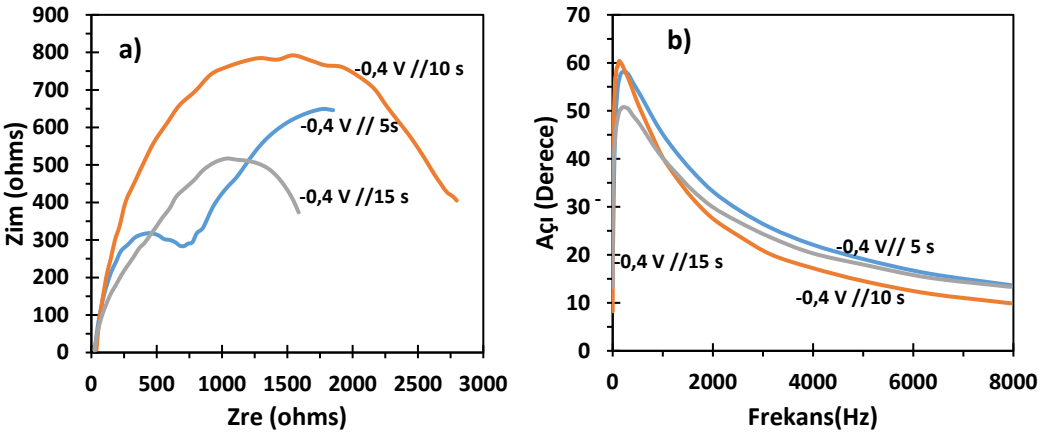
4.3. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)

Filmlerin elektrokimyasal empedans spektroskopi (EIS) ölçümleri, 0,3 M Na_2SO_4 çözeltisinde 0,1 Hz–10 kHz frekansları aralığında, 10 mV genlik voltajında yapıldı. Şekil 4.9 de PPy tabakası ve PPy/CoCu kompozit filmleri (Cu tohumu olmaksızın) için Nyquist grafiği ve Bode Faz grafiği verildi. Şekilde CoCu parçacıklarının ve PPy'un Nyquist eğrisinin yarıçapının arttırdığı görüldü. Nyquist eğrisinin yüksek frekans bölgesinde yarıçapının artması direncin de artması anlamına gelir. Bode faz grafiğine bakıldığında Ti alttabaka üzerine depozit edilmiş PPy, PPy/CoCu' un sırasıyla faz açıları 59º, 32º olarak hesaplandı. Faz açısında meydana gelen düşüş dirençteki azalma olarak yorumlanır.

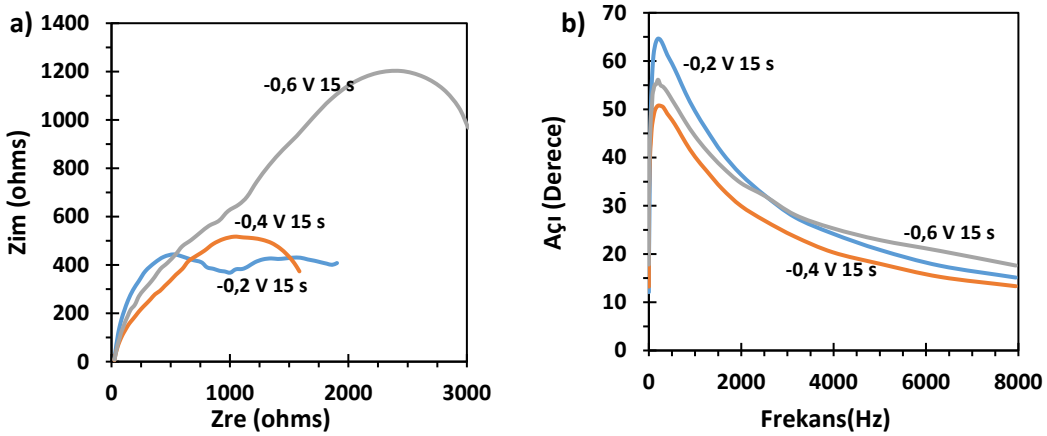
Şekil 4.10'da -0,4 V' ta 5 s, 10 s ve 15 s için Nyquist ve Bode grafiği verildi. Yüksek frekans bölgesinde, 10 s' de Nyquist yarıçapının artığı ve 15 s' de azaldığı görüldü. Bode-faz grafiğinde 5 s, 10 s ve 15 s için sırasıyla faz açısı 58º, 60º, 50º'dir. Şekil 4.11' de 15 s için -0,2 V, -0,4 V, -0,6 V' da Nyquist ve Bode grafikleri verildi. Nyquist eğrilerinde yarıçap yüksek frekans bölgesinde depozisyon potansiyeli artıkça arttı. Bode grafiğinde 15 s' de -0,2 V, -0,4 V, -0,6 V için sırasıyla faz açısı 64º, 53º, 55º' tir.



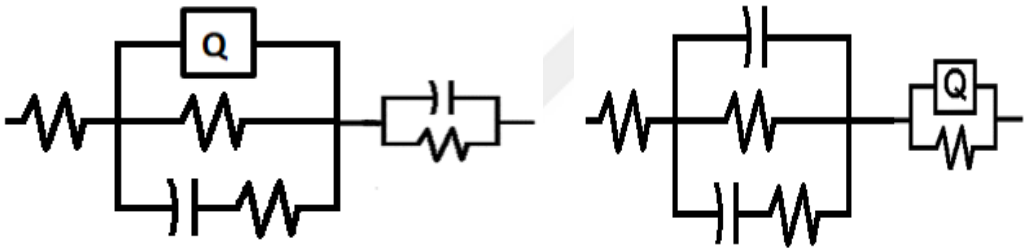
Şekil 4.9. Ti/PPy tabakasının ve Ti/PPy/CoCu kompozit filmlerin (a) Nyquist ve (b) Bode grafikleri



Şekil 4.10. Ti/PPy/CoCu kompozit filmler: -0,4 V' da 5 s, 10 s ve 15 s zaman dilimlerinde elde edilen Cu tohumları ve onların üzerine üretilen CoCu parçacıkları ile elde edilen kompozit filmlerin (a) Nyquist ve (b) Bode grafikleri



Şekil 4.11. Ti/PPy/CoCu kompozit filmler: -0,2 V, -0,4 V ve -0,6 V' da 15 s içinde elde edilen Cu tohumları ve onların üzerine üretilen CoCu parçacıkları ile elde edilen kompozit filmlerin (a) Nyquist ve (b) Bode grafikleri



Şekil 4.12. R(QR(CR))(CR) ve R(CR(CR))(QR) devrelerine ait şematik gösterim

Teorik ve deneysel devreler Princeton Uygulamalı araştırma ile ZsimpWin 3.6 devre modeli programı kullanılarak karşılaştırıldı. R(QR(CR))(CR) ve R(CR(CR))(QR) devre modellerinden faydalanıldı. Tüm Nyquist ve Bode-Faz grafiklerinde teorik ve deneysel sonuçların çakışmış olduğu fark. edilir. Seçilen eşdeğer devrelerde χ^2 değeri 10^{-4} civarındadır ve tüm devre elemanları için bulunan değerlerin hata oranının %10' dan düşüktür.

Eşdeğer devreleri incelediğimizde devre elemanları R_S , R_1, R_2, R_3 dirençleri, sabit faz elemanı (Q) olmaktadır. Burada R_S: Elektrolit ve elektrot arasındaki çözelti direnci, R_1

Tablo 4.1. R(QR(CR))(CR) ve R(CR(CR))(QR) Eşdeğer devrelerine ait devre parametreleri

Numuneler	Open Circuit	X^2	R_S (Ω)	C_1 (μF) Q_1(μF) n	R_1(Ω)	C_2(μF)	R_2(Ω)	C_3 (μF) Q_3(μF) n	R_3(Ω)
PPy tabakası	-0,20	2,22E-04	25,31	470	1260	16	20,35	- 41,08 0,743	530,9
PPy/CoCu	-0,41	1,07E-03	19,5	9,16	81,2	156	9,11	5167 0,338	43,89
-0,2 V// 15 s	-0,3	2,99E-04	17,32	- 318 0.49	19,97	3,46	16,54	8,5	583
-0,4 V// 5 s	-0,39	3,92E-04	25,84	236	1751	366	1555	- 15 0,849	758,6
-0,4 V// 10 s	-0,36	4,06E-04	35,66	854	837,6	4,29	1132	- 100 0,690	2165
-0,4 V// 15 s	-0,44	5,51E-04	17,72	- 209 0,241	21,02	2,192	18,11	36,24	72,23
-0,6 V// 15 s	-0,45	7,26E-04	21,12	- 77,3 0,682	3778	56,2	4001	20,1	145,9

yük taşıma direnci, R_2 gözenek direnci, R_3 film direncini simgeler. C_1 (veya Q_1) elektrot yüzeyinde oluşan çift katman kapasitans değerini C_2 gözenek kapasitansını ve C_3 (veya Q_3) film kapasitansına karşılık gelir. Q Sabit faz elemanı olarak adlandırılır ve n değeri kompozit filmlerin homojenliği (film yüzeyinin düzgün olması) hakkında bilgi verir. 0 ile 1 arasındaki bu sayının birimi yoktur ve 1' e yaklaştıça homojenlik artar.

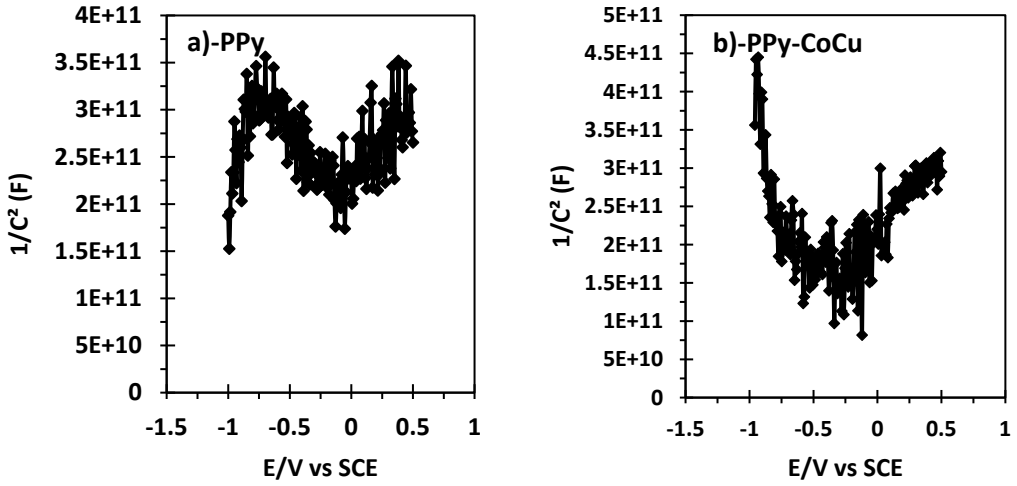
PPy tabakası ile PPy/CoCu kompozit film karşılatırıldığında gözenek kapasitansı çok değişmese de direcin (R_2) kuvvetli şekilde azaldığı görüldü. Bu, CoCu parçacıkların Ti alttabaka üzerine büyümeye başlaması ile gözeneklerin iletkenliğini arttırmasına atfedilebilir. Her ne kadar CoCu parçacıklarının üretilmesi sırasında PPy tabakasının katkı iyonları geri çözünerek iletkenlikte düşüşe sebep olsa da depozit edilen CoCu parçacıklar toplam film iletkenliğine katkı sağlar. O nedenle R_3 değeri de PPy/CoCu kompozit yapı için önemli ölçüde azaldı. -0,4 V'da üretilen numunelerde Cu tohumu elde edebilmek için incelenen süre atrrıkça gözenek kapasitansı ve direnci kuvvetli şekilde azaldı. Bu durum, gözeneklerin CoCu parçacıklar ile dolmasından kaynaklanabilir. Fark.lı potansiyellerde 15 s süre için yük taşıma direnci (R_1) potansiyeli ile arttı. Yüksek potansiyelin uygulanması ile tamamen katkı iyonlarının geri çözünmesi yük transferinde bir zorluğa sebep olduğundan direnc artışı gerçekleşti.

4.4. Mott-Schottky (M-S) Ölçümleri

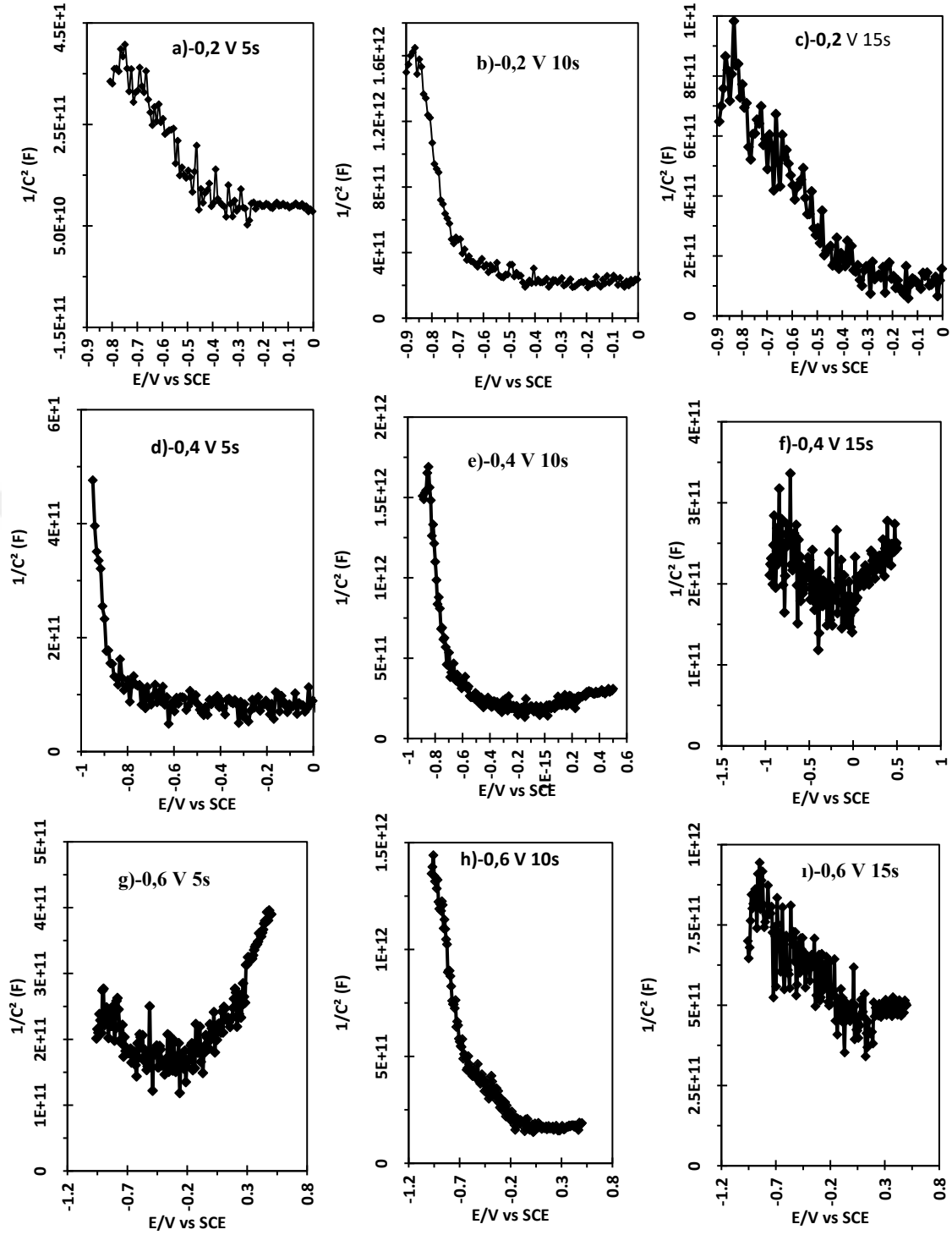
0,3 M Na_2SO_4 (pH = 5,4) çözeltisi içerisinde 20 kHz frekans kullanılarak Mott-Schottky' i ölçümleri alındı. Karşılaştırma için Cu tohumu kullanılarak üretilen PPy/CoCu kompozit filmlerin dışında hem PPy tabakanın hem de Cu tohumu için uygulnanan aşama atlanarak üretilen PPy/Co, PPy/Cu ve PPy/CoCu kompozit filmlerin M-S ölçümleri de alındı.

Şekil 4.13 ve Şekil 4.14 potansiyele karşılık $1/C^2$ grafikleri çizildi. Bütün filmler, negatif eğim gösterdi. Bu da numunelerimizin p- tipi yapıda olduğunu kanıtlar. Ayrıca grafiklerdeki eğim değerlerinden yararlanarak taşıyıcı yoğunluğu (N_A) değeri ve düz bant potansiyeli (E_{fb}) değeri hesaplandı. Burada bulunan E_{fb} değeri referans elektrot olan SCE'a göredir.

Literatürdeki terslenebilir hidrojen elektrotuna (RHE) bağlı verilerle karşılaştırılması için E_{fb} değerleri RHE için de hesaplandı. Tablo 4.2 de grafiklerden elde edilen N_A ve E_{fb} değerleri verildi. Tüm ölçümler için N_A değeri literaür ile uyumlu olarak 10^{18}-10^{19} mertebesinde bulundu. PPy/CoCu kompozit filmlerde her üç potansiyel değerinde de N_A, Cu tohumunun 10 s' de üretildiği durumda biraz azaldı 15 s 'de üretilen numunelerde tekrar arttı. PPy tabakanın E_{fb} değeri 1,12 V iken bütün PPy/CoCu kompozit filmlerde daha negatif değerler elde edildi.



Şekil 4.13. (a) Ti/PPy tabakasının ve (b) Ti/PPy /CoCu kompozit filmin Mott-Schottky grafikleri



Şekil 4.14. Ti/PPy/CoCu kompozit filmler: (a, b, c) -0,2 V, (d, e, f) -0,4 V ve (g, h, ı) -0,6 V' da elde edilen Cu tohumları ve onların üzerine üretilen CoCu parçacıkları ile elde edilen kompozit filmlerin Mott-Schottky grafikleri

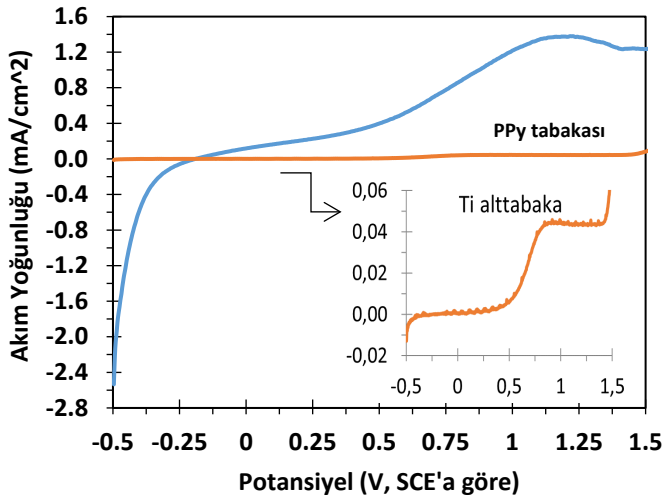
Tablo 4.2. Mott-Schottky grafiklerinden elde edilen değerler

Numune	E (V vs SCE)	E (V vs RHE)	Eğim Değeri	Na(cm3)
PPy	1,120	1,671	-2,24E+10	6,32E+19
PPy-Cu	0,150	0,701	-1,40E+10	1,01E+20
PPy-Co	-0,322	0,228	-1,07E+12	1,31E+18
PPy-CoCu	-0,173	0,378	-8,25E+10	1,71E+19
-0,2 V // 5 s	-0,293	0,258	-1,05E+11	1,35E+19
-0,2 V // 10 s	-0,494	0,057	-4,28E+11	3,30E+18
-0,2 V // 15 s	-0,341	0,209	-2,71E+11	5,21E+18
-0,4 V // 5 s	-0,352	0,199	-4,91E+10	2,87E+19
-0,4 V // 10 s	-0,526	0,025	-4,83E+11	2,92E+18
-0,4 V // 15 s	-0,183	0,368	-7,37E+10	1,92E+19
-0,6 V // 5 s	0,107	0,659	-6,73E+10	2,10E+19
-0,6 V // 10 s	-0,134	0,417	-1,74E+11	8,09E+18
-0,6 V // 15 s	-0,104	0,447	-9,13E+10	1,55E+19

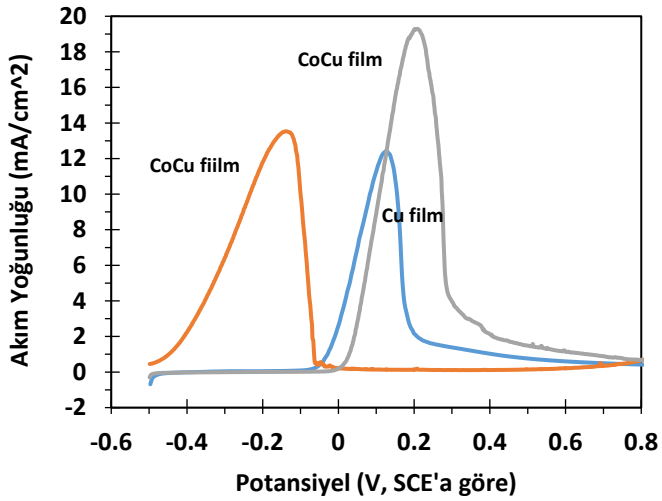
4.5. Doğrusal Taramalı Voltametri (LSV) Tekniği

PPy/CoCu kompozit filmlerin içerdiği Co ve Cu metallerinin geri çözünmelerini sağlayarak akım verimliliklerini tayin etmek için LSV yöntemi kullanıldı. Numuneler, 0,3 M Na_2SO_4 çözeltisi içerisinde -0,5 V ile ~2,0 V aralığında tarandı. Ti ve Ti alttabaka üzerine depozit edilen PPy için LSV grafiği Şekil 4.15' de verildi. Ti'un akım değeri, PPy tabakasının akım değeri ile kıyaslandığında düşüktür, PPy/CoCu kompozit filmlerin değerleri ile karşılaştırıldığında ise ihmal edilebilecek düzeydedir. Dolayısıyla kompozit filmler için yapılan akım verimliliği hesaplamalarında yalnızca PPy tabakasından kaynaklanan katkı iyonlarının geri çözünmesi, PPy tabaka içine tekrar katkılanması ve çözelti içindeki diğer iyonlar sebebiyle aşırı-katkılama gibi etkiler dikkate alındı ve çıkarıldı. Şekil 4.16' de Ti alttabaka üzerine (PPy tabakası olmaksızın) Cu ve Co ve CoCu sürekli filmlere ait LSV grafikleri verildi. Pik konumları ve elde edilen akım verimlilikleri kompozit filmlerde elde edilen sonuçlar ile karşılatırıldı. Şekil 4.16' den Co atomlarının Cu' a göre daha negatif potansiyelde geri çözünmeye başladığı CoCu numunesinin geri çözünmesinin Co ve Cu' ya kıyasla daha pozitif

potansiyel değerinde gerçekleştiği gözlendi. Şekil 4.17 ‘de PPy tabakası üzerine üretilen sadece Cu tohumlarının LSV eğrileri verildi. Herbir grafiğe karşılaştırmayı daha kolay yapabilmek için Şekil 4.15’ de çizilen PPy tabakasının LSV eğrisi de eklendi. -0,2 V’ da her üç süre için uygulanan -0,2 V potansiyel değerinin yalnızca PPy tabakasıdaki katkı iyonlarının geri çözünmesi için harcandığı görülür. Çünkü Şekil 4.16’ dekine benzer Cu’a ait LSV eğrisinde geri çözünme piki elde edilemedi. -0,4 V’ da tam bir geri çözünme piki gözlenmese de akım artışı elde edildi. 15 s’ de ise belirgin bir pik gözlendi. Bu pik Cu tohumlarının geri çözünmesine karşılık gelir ve sonuçlar EDX analizleri ile uyumludur. -0,6 V’ da tüm süreler için Cu tohumlarının üretilebildiği LSV eğrilerinde ortaya çıkan pikler sayesinde ispatlandı. Her üç fark.lı potansiyel değerinde elde edilen bu sonuçlar, akım yoğunluğu-zaman grafiklerindeki Cu tohumlarını üretilmek için uygulanan potansiyele karşılık akım davranışı ile de uyumludur. Şekil 4.18’ de PPy/CoCu kompozit filmlerin LSV eğrileri verildi. Her bir grafiğin içine hesaplanan akım verimliliği sonuçları da tablo halinde eklendi. Her grafikte elde edilen geri çözünme pik konumları Ti alttabaka üzerine üretilen metal filmlerinkinden daha

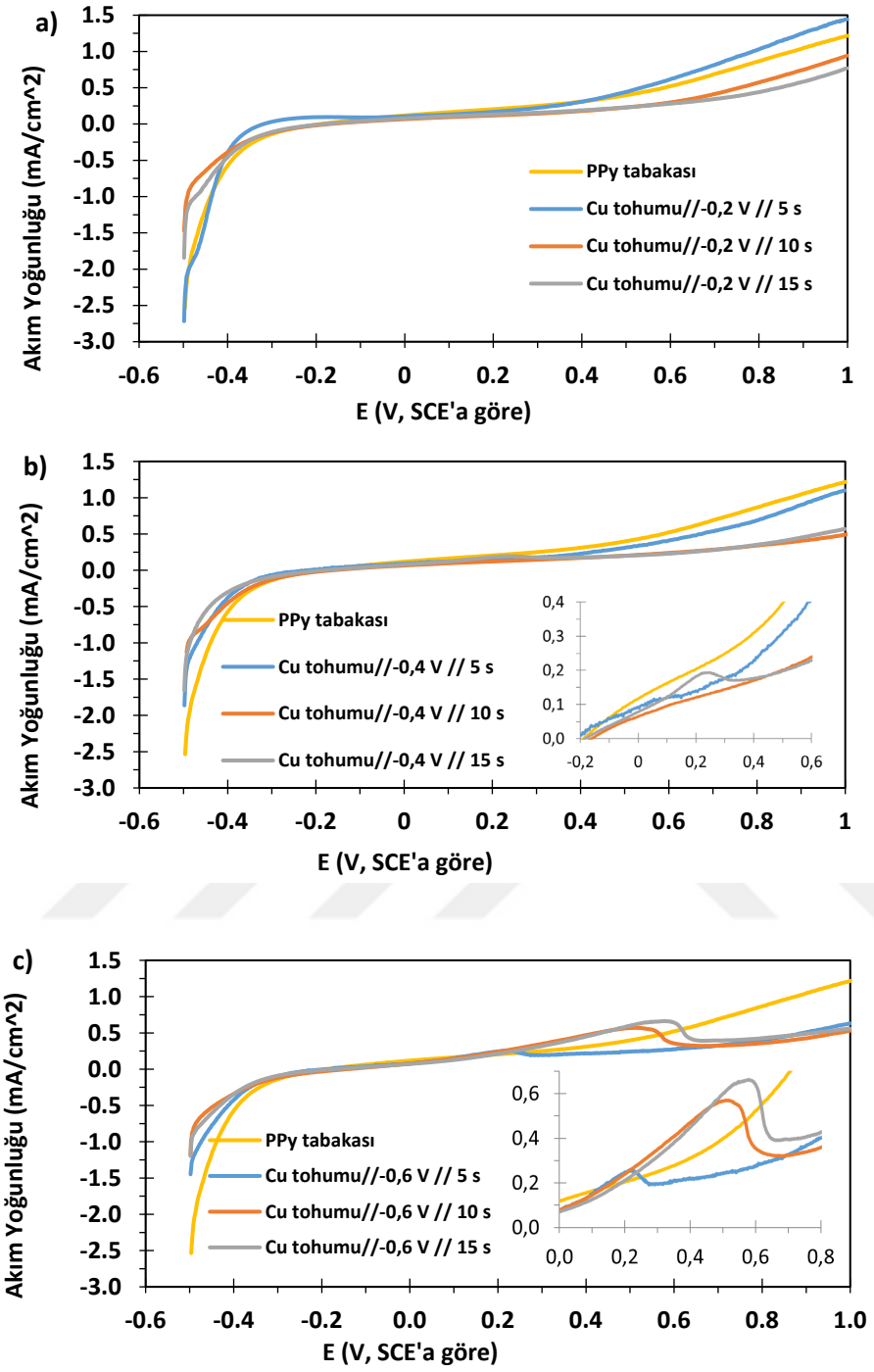


Şekil 4.15. Ti alttabaka ve Ti/PPy tabakasına ait LSV grafiği

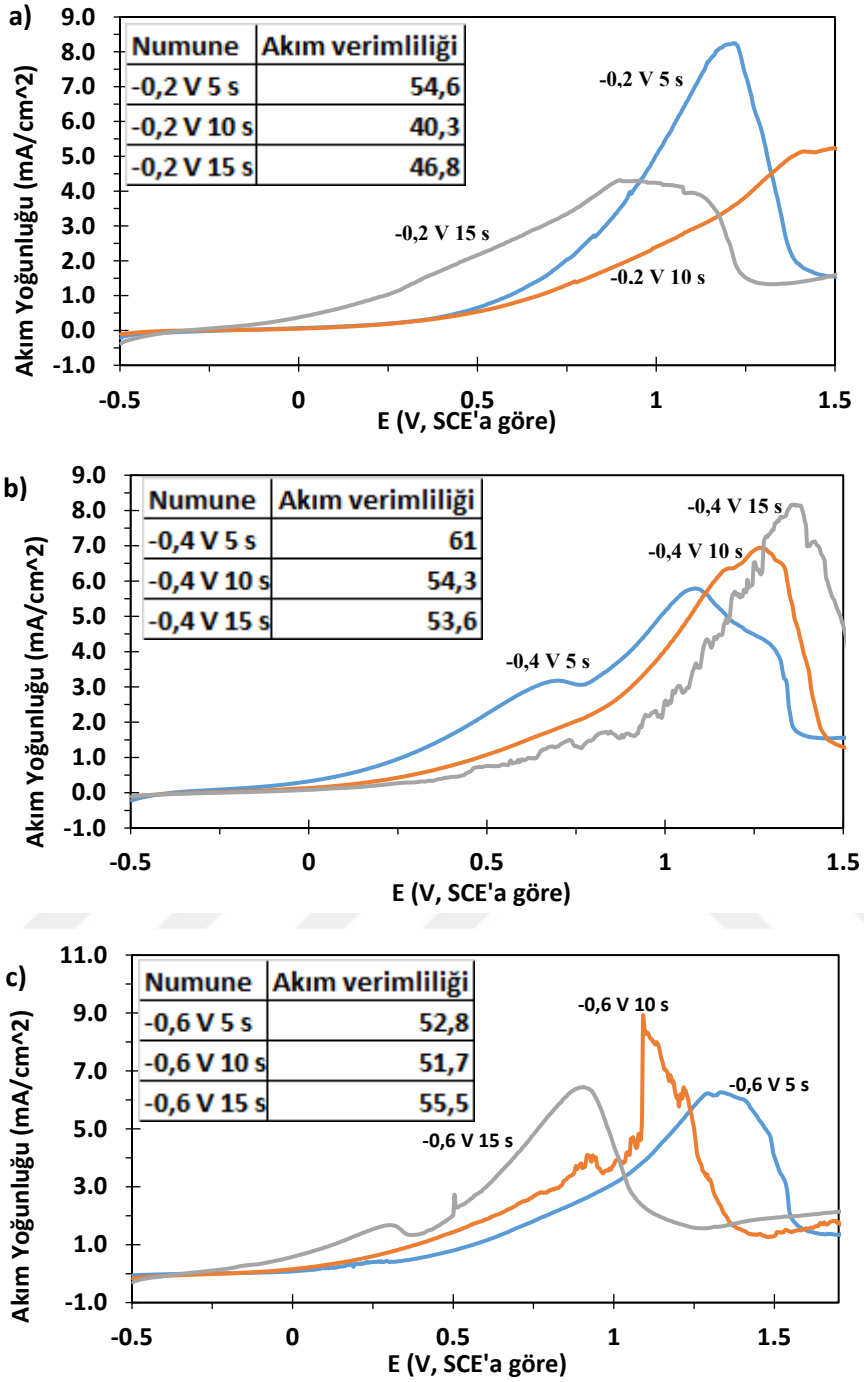


Şekil 4.16. Ti alttabaka üzerine üretilen (PPy tabakası olmaksızın) Cu ve Co ve CoCu sürekli filmlerin LSV grafiği

pozitif potansiyel değerine kaydığı görüldü. Bu PPy üzerine-içine hapsolan metal parçacıklarının geri çözünemsindeki zorluktan kaynaklanabilir. -0,2 V' da (şekil 4.17' da sunulan sonuca göre) Cu tohumları üretilememiş akım yalnızca PPy tabakasının katkı iyonlarının geri çözünmesi için harcanmıştı. Bu potansiyel değerinde PPy/CoCu kompozit filmlerin grafiklerinde akım verimliliğinin diğer iki potansiyel değerine göre daha düşük olduğu görüldü. -0,4 V' da incelenen numunelerde akım verimliliği diğerlerine göre daha yüksek bulundu ve süre arttıkça akım verimliliği azaldı. -0,6 V' da akım verimliliğinin -0,4 V' da daha az olduğu ve süre arttıkça arttığı bulundu.



Şekil 4.17. Ti/PPy alttabaka üzerine Cu tohumu elde edebilmek için uygulanan a) -0,2 V, b) -0,4 V, c) -0,6 V' potansiyel değerlerinde üretilmiş numunlerin LSV grafiği

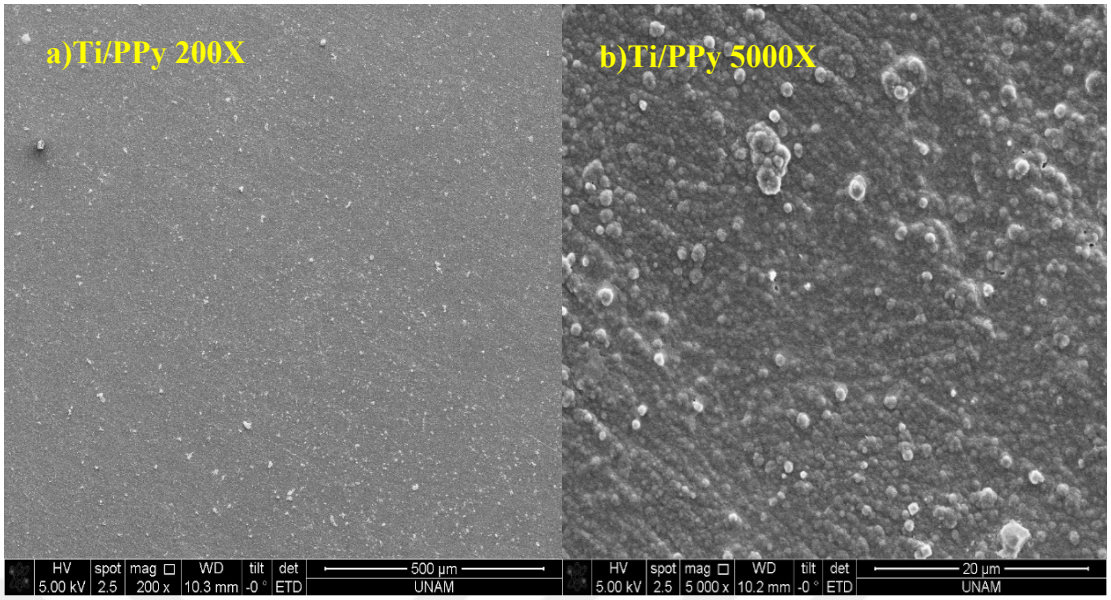


Şekil 4.18. Ti/PPy/CoCu kompozit filmler: (a) -0,2 V, (d) -0,4 V ve (g) -0,6 V' da elde edilen Cu tohumları ve onların üzerine üretilen CoCu parçacıkları ile elde edilen kompozit filmlerin LSV grafikleri

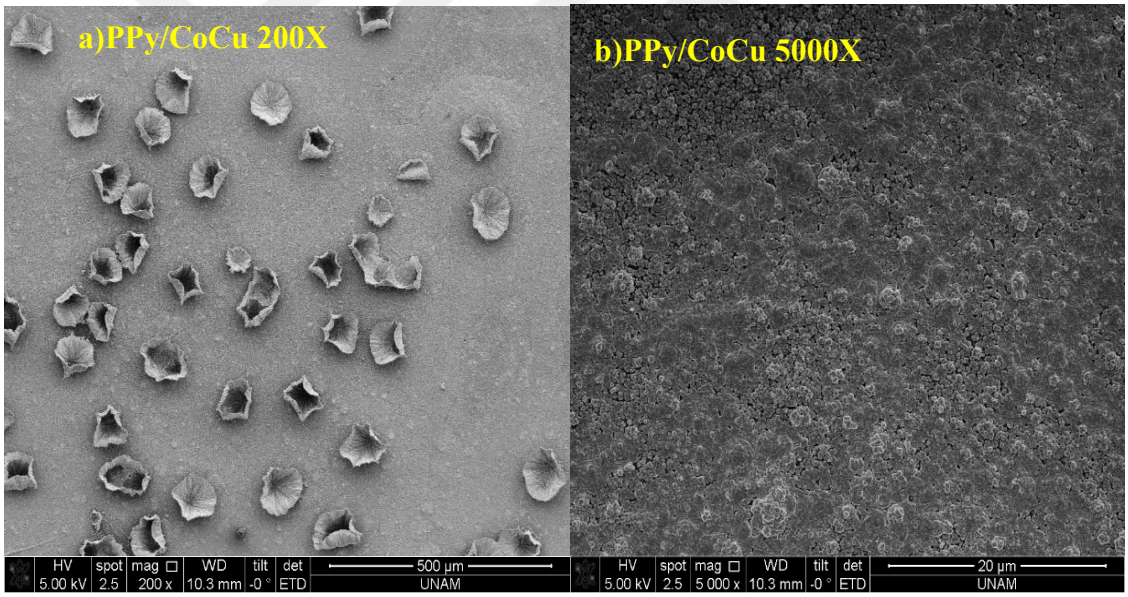
4.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Şekil 4.19’ da Ti/PPy tabakasının 200x ve 5000x büyütmelerindeki SEM görüntüleri verildi. PPy tabakasının yüzeyinde literatür ile uyumlu olacak şekilde homojen bir yüzeye sahip olduğu görüldü. Şekil 4.20’ da PPy/CoCu kompozit filmin 200x ve 5000x büyütmelerindeki SEM görüntüleri verildi. 200X büyütmede görüldüğü gibi ortalama 80 μm genişliğinde çanak şekilleri oluştu. 5000X’ de düz olan yüzeylerin ise gözenekli yapı oluşturduğu gözlendi.

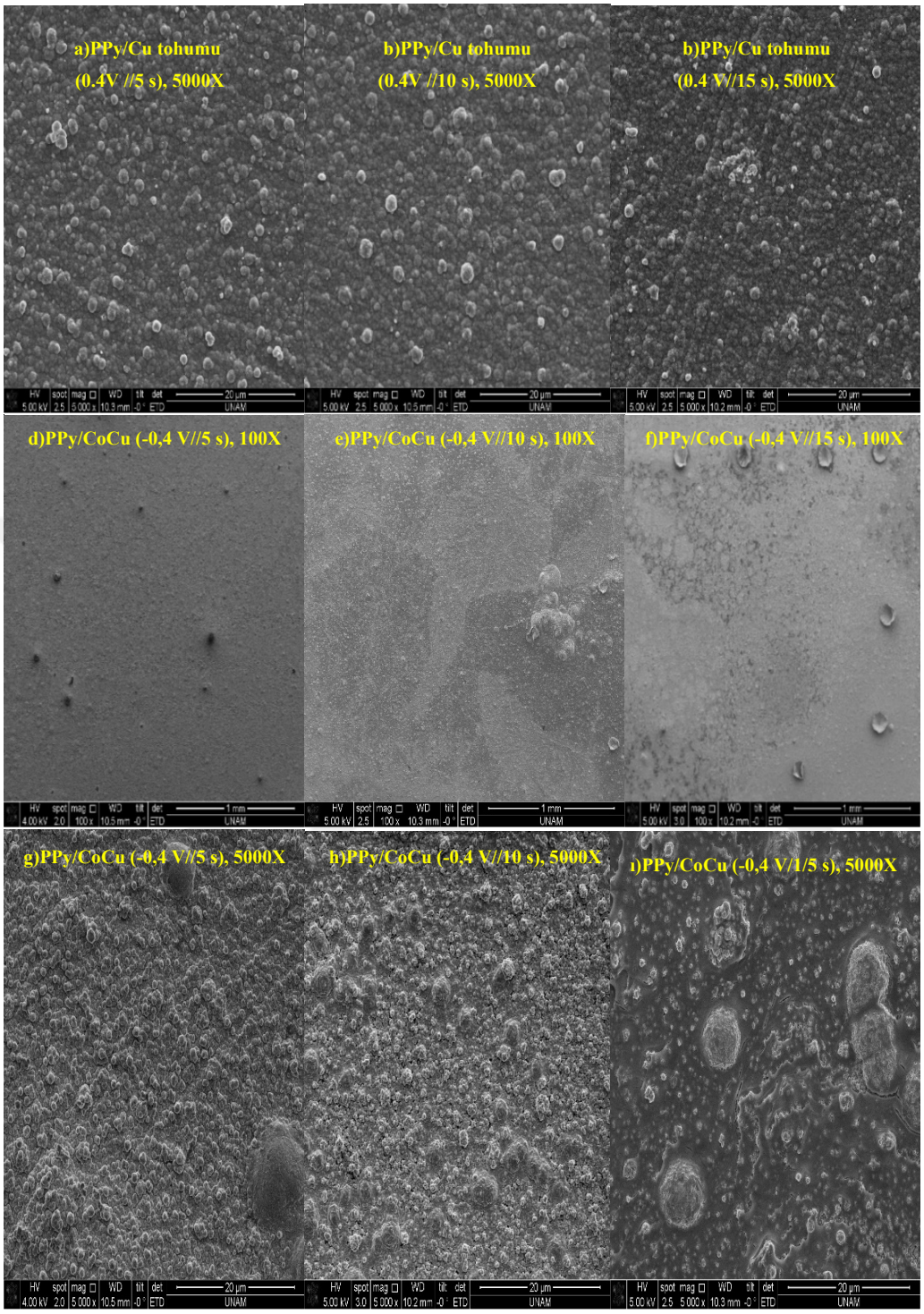
Şekil 4.21’ de PPy tabakası üzerine -0,4 V’ da (a) 5 s, (b) 10 s ve (c) 15 s süreler için elde edilen Cu tohumlarının SEM görüntüleri verildi. Ayrıca bu Cu tohumlarından [(d,g-5 s), (e,h- 10 s) ve f,ı-15 s)] sonra depozit edilen CoCu parçacıkları ile elde edilen PPy/CoCu kompozit filmlerin de 100X ve 5000X büyütmelerde SEM görüntüleri sunuldu. Cu tohumlarının oluşturulmaya çalışıldığı filmlerdeki görüntülerde yapı, PPy tabakasının yapısına çok benzemektedir. Şekil 4.21 (d-5 s), (e-10 s) ve (f- 15 s)’ de PPy/CoCu kompozit filmlerin genel yüzey görüntüleri (100X büyütmede) verildi. 5 s için film yüzeyinde birbirinden oldukça uzak bulunacak şekilde kabarcıklar oluştuğu, 10 s için PPy/CoCu filmine benzer şekilde çanaklar oluştuğu ve 15 s için ise CoCu parçacık adacıkları oluştuğu gözlendi. Şekil 4.22 (g-5 s), (h-10 s) ve (ı- 15 s)’ de film yüzeylerine yakından bakıldığında 10 s için yüzeydeki gözeneklerin 5 s ile kıyaslandığında arttığı ve 15 s için CoCu adacıkların belirginleştiği görüldü.



Şekil 4.19. Ti/PPy tabakasının 200x ve 5000x büyütmelerindeki SEM görüntüleri



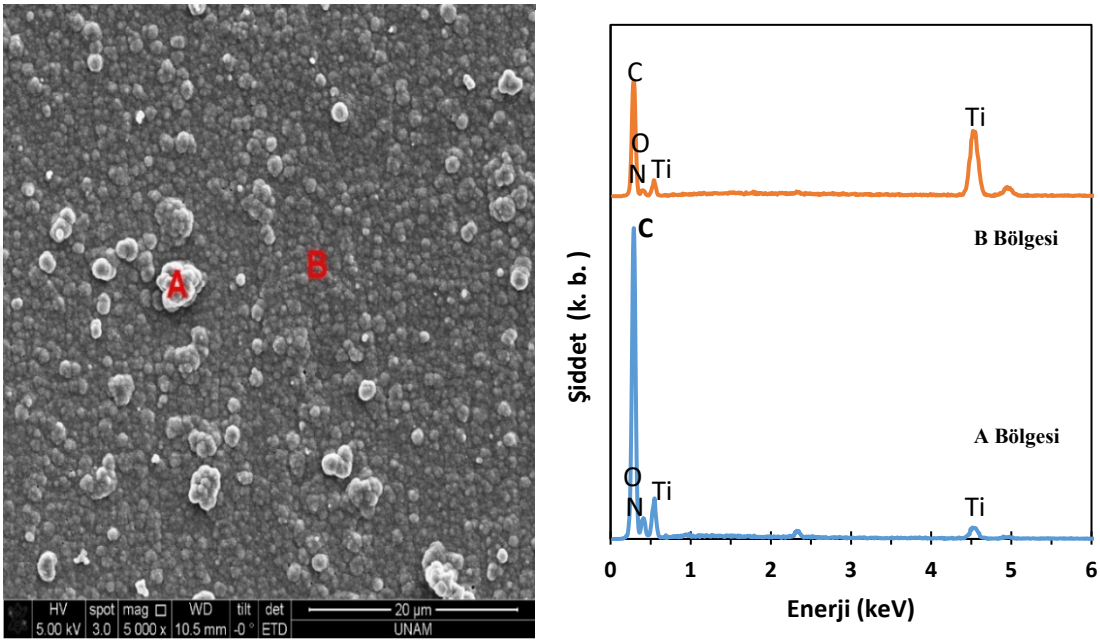
Şekil 4.20. PPy/CoCu kompozit filmlerin 200X ve 5000X büyütmelerindeki SEM görüntüleri



Şekil 4.21. Ti/PPy/CoCu kompozit filmler: -0,4 V' da (a) 5 s, (b) 10 s ve (c) 15 s süreler için elde edilen Cu tohumları ve onların üzerine üretilen [(d,g-5s), (e,h- 10s) ve f,ı-15s)] CoCu parçacıklarının 100X ve 5000X büyütmelerde SEM görüntüleri

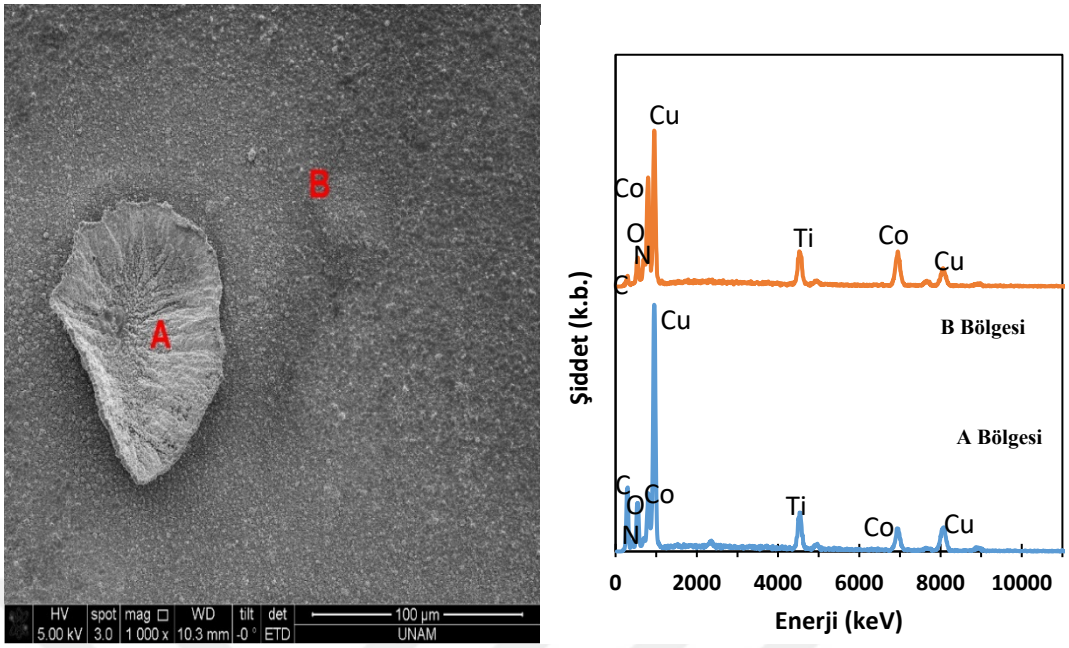
4.7. Kimyasal Analiz (EDX)

Şekil 4. 22’ de PPy tabakasının iki ayrı bölgesi için EDX analizi verildi. Yüzeydeki kabarcıkların olduğu bölgelerde (A bölgesi) PPy’ e ait C, N, O piklerinin daha şiddetli, alttabakaya ait Ti pikinin ise daha zayıf olduğu görüldü.



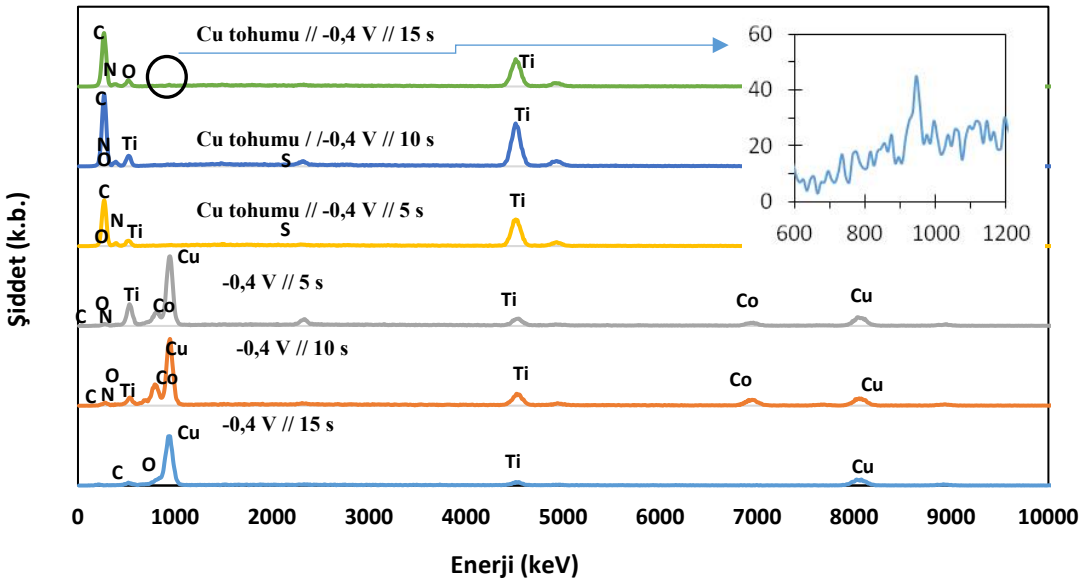
Şekil 4.22. Ti/PPy tabakasının SEM görüntüsü üzerinde işaretlenmiş A ve B bölgelerinden alınan EDX spektrumları

Şekil 4.23’ de PPy/CoCu kompozit filmin (Cu tohumu olmaksızın) SEM görüntüsü üzerine işaretlenmiş A ve B bölgelerinden alınan EDX spektrumları verildi. Film yüzeyinde oluşan çanakların hemen hemen eşit oranda Co ve Cu bileşimine sahip olduğu, düz yüzeyin (B bölgesi) ise Co açısından daha zengin olduğu tayin edildi.



Şekil 4.23. PPy/CoCu kompozit filmin (Cu tohumu olmaksızın) SEM görüntüsü üzerine işaretlenmiş A ve B bölgelerinden alınan EDX spektrumları

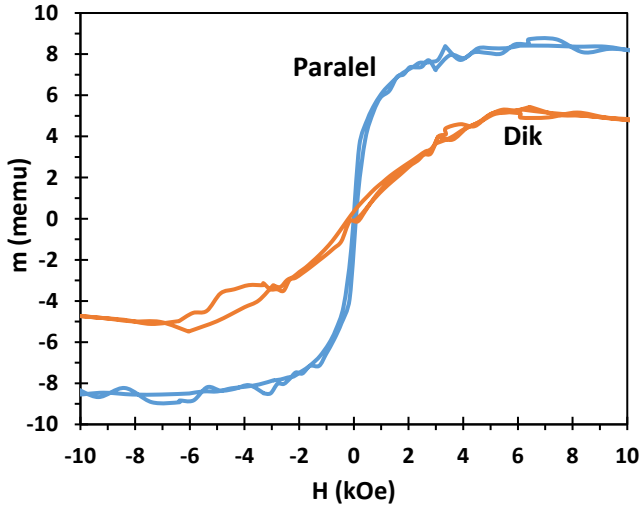
Şekil 4.24' de PPy tabakası üzerine elde edilen Cu tohumlarının (-0,4 V' da 5 s, 10 s ve 15 s süreler için), Cu tohumları oluşturma işleminden sonra üretilen PPy/CoCu kompozit filmlerin 100X büyütme üzerinden alınan EDX spektrumları verildi. PPy üzerine -0,4 V' da üretilmeye çalışılan Cu tohumlarının yalnızca 15 s için çok az miktarda elde edildiği spektrumda 0,9 keV civarında beliren L kabuğu pikinden anlaşıldı. Bu sonuç, LSV tekniğinde 15 s' de üretilen Cu tohumları için ortaya çıkan geri çözünme piki ile oldukça uyumludur. PPy/CoCu kompozit filmlerde 5 s ve 10 s için Cu piklerinin şiddeti daha yüksek olsa da Co pikleri de belirgin şekilde ortaya çıktı. Ancak 15 s için Cu piklerinin çok baskın olduğu gözlendi. Bilindiği gibi Cu'ın depozisyon potansiyeli Co'ın depozisyon potansiyelinden daha pozitiftir. PPy tabakasının iletkenlik değerinden kaynaklanan IR düşmesi de göz önüne alındığında çözelti içindeki Cu iyonları, Co' a göre çok daha az olsa da Cu parçacıklar, kompozit film içine/üzerine Co' a göre daha fazla üretilebilir. EDX sonuçları da histeresis eğrilerinden elde edilen manyetik moment değerleri ile uyumludur.



Şekil 4.24. Ti/PPy/CoCu kompozit filmler: -0,4 V' da elde edilen Cu tohumları ve onların üzerine üretilen CoCu parçacıklarının 100X büyütmelerde EDX spektrumları

4.8. Manyetik Karakterizasyon (VSM)

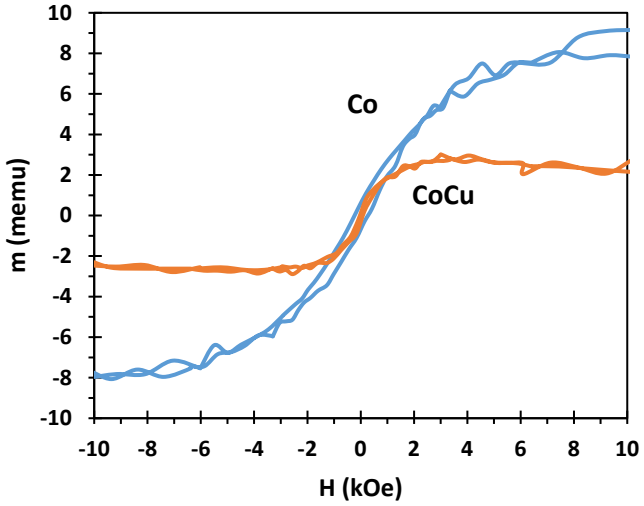
PPy/CoCu kompozit filmlerin manyetik davranışları, numuneler hem manyetik alana paralel hem de dik konumdayken ölçüldü. Elde edilen histeresis eğrilerinde manyetik moment değeri memu cinsinden verildi. Çünkü bilindiği gibi manyetiklik filmlerin Co içeriğinden kaynaklanır. Ancak bu kompozit filmler Cu metali de içerdiğinden ne LSV eğrilerinden ne de EDX sonuçlarından Co miktarı net şekilde tayin edilemedi. Şekil 4.25' de PPy tabakası üzerine -0,2 V' da 10 s Cu tohumu elde edilmeye çalışıldıktan sonra üretilen CoCu parçacıklarını içeren kompozit filmin manyetik alanın film düzlemine paralel ve dik uygulandığı durumlar için histeris eğrileri verildi. Manyetik alan uygulandığında paralel ya da dik durumdan hangisinde doyum manyetizasyonu (M_S) daha büyükse kolay eksen o olur. Bu nedenle de Şekil 4.25' de verilen grafikte kolay eksen film düzlemine paraleldir. Üretilen diğer tüm filmlerde de kolay eksenin film düzlemine paralel olduğu gözlendi.



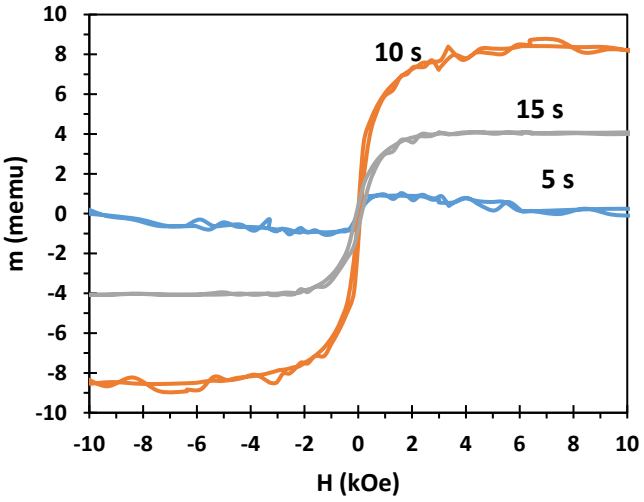
Şekil 4.25. PPy tabakası üzerine -0,2 V' da 10 s Cu tohumu elde edilmeye çalışıldıktan sonra üretilen CoCu parçacıklarını içeren PPy/CoCu kompozit filmin manyetik alanın film düzlemine paralel ve dik uygulandığı durumlar için histeris eğrileri

Şekil 4.26' de PPy alt tabaka üzerine, (Cu tohumu olmaksızın) üretilen Co ve CoCu parçacıklardan oluşan kompozit filmlerin manyetik alanın film düzlemine paralel olan durum için histerisis eğrileri verildi. Yalnızca Co parçacık içeren PPy/Co kompozit filmin manyetik moment miktarı 8 memu değerindeyken CoCu parçacık içeren PPy/CoCu kompozit filmin manyetik moment değeri 2 memu civarında bulundu. PPy/CoCu kompozit filmin daha düşük manyetik alan değerinde doyuma ulaştığı da görüldü. Şekil 4.27' da -0,2 V' da 5 s, 10 s ve 15 s zaman dilimlerinde elde edilen Cu tohumları ve onların üzerine üretilen CoCu parçacıkları ile elde edilen kompozit filmlerin histeresis eğrileri verildi. En yüksek manyetik moment miktarı 10 s için ve 8 memu olarak elde edildi. LSV eğrilerinden yapılan hesaplamalarda (Şekil 4. 18) -0,2 V serisinde en düşük akım verimliliğinin 10 s için bulunmasına rağmen görece yüksek manyetik moment miktarı parçacıklarda Co oranının daha fazla olmasından kaynaklanabilir.

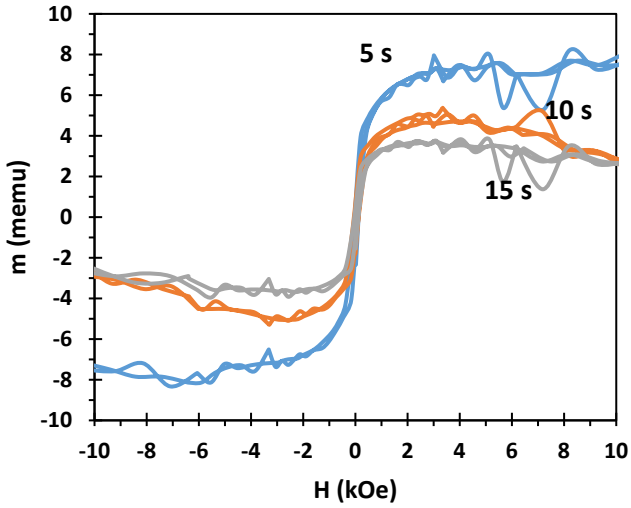
Şekil 4.28' de -0,4 V' da 5 s, 10 s ve 15 s zaman dilimlerinde elde edilen Cu tohumları ve onların üzerine üretilen CoCu parçacıkları ile elde edilen kompozit filmlerin histeresis eğrileri verildi. Şekil 4.29' de -0,6 V' da 5 s, 10 s ve 15 s zaman dilimlerinde elde edilen Cu tohumları ve onların üzerine üretilen CoCu parçacıkları ile elde edilen



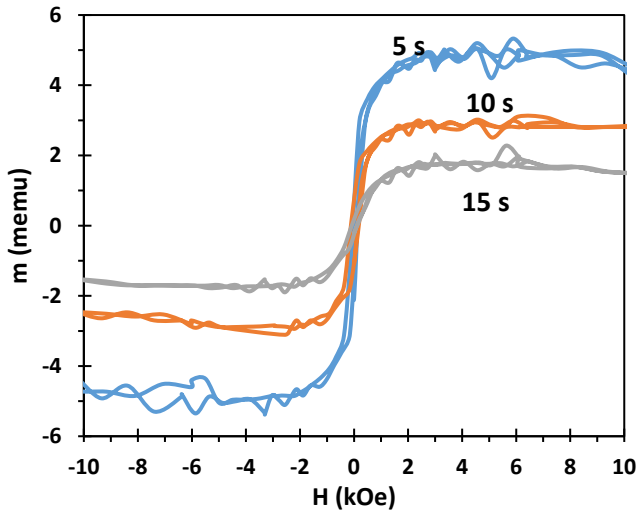
Şekil 4.26. PPy/Co ve PPy/CoCu kompozit filmlerin (Cu tohumu olmaksızın) histeresis eğrileri



Şekil 4.27. Ti/PPy/CoCu kompozit filmler: -0,2 V' da 5 s, 10 s ve 15 s zaman dilimlerinde elde edilen Cu tohumları ve onların üzerine üretilen CoCu parçacıkları ile elde edilen kompozit filmlerin histeresis eğrileri



Şekil 4.28. Ti/PPy/CoCu kompozit filmler: -0,4 V' da 5 s, 10 s ve 15 s zaman dilimlerinde elde edilen Cu tohumları ve onların üzerine üretilen CoCu parçacıkları ile elde edilen kompozit filmlerin histeresis eğrileri



Şekil 4.29. Ti/PPy/CoCu kompozit filmler: -0,6 V' da 5 s, 10 s ve 15 s zaman dilimlerinde elde edilen Cu tohumları ve onların üzerine üretilen CoCu parçacıkları ile elde edilen kompozit filmlerin histeresis eğrileri

kompozit filmlerin histeresis eğrileri verildi. Her iki potansiyel değeri için kompozit filmlerin manyetik moment miktarları süre arttıkça azaldı. Diğer taraftan, süreler sabit tutularak fark.lı potansiyellerdeki manyetik moment değerleri karşılaştırıldığında potansiyel arttıkça manyetik moment miktarının azaldığı görüldü. Bu durum hem akım

verimliliğinin azalmasına hem de parçacık bileşimi içindeki Cu miktarının artmasına atfedilebilir. Sonuçlar -0,4 V için alınan EDX ölçüm sonuçları ile de uyumludur.

Tablo 4.3. Ti/PPy/CoCu kompozit filmler: -0,2, -0,4 ve -0,6 V' da 5 s, 10 s ve 15 s zaman dilimlerinde elde edilen Cu tohumları ve onların üzerine üretilen CoCu parçacıkları ile elde edilen kompozit filmlerin histeresis eğrilerinden elde edilen manyetik özellikleri

Numune	Ms (memu)	Mr (memu)	Hc (Oe)	S
PPy/Co	8,4	0,65	251,5	0,077
PPy/CoCu	2,8	0,21	56,9	0,075
0,2 V // 5 s	1,5	0,18	50,4	0,120
0,2 V // 10 s	8	0,75	45,9	0,094
0,2 V // 15 s	3,5	0,54	96,3	0,154
0,4 V // 5 s	7,5	1,04	65,2	0,138
0,4 V // 10 s	5	0,99	91,9	0,197
0,4 V // 15 s	3,7	0,70	71,1	0,188
0,6 V // 5 s	4,4	0,94	80,0	0,214
0,6 V //10 s	2,5	0,81	146,7	0,324
0,6 V // 15 s	1,8	0,20	94,8	0,112

Tablo 4.3' de Ti/PPy/CoCu kompozit filmlerine ait doyum manyetizasyonu (M_s), kalıcı manyetizasyon (M_r), koersivite (H_c) ve karelik derecesi (S) değerleri verilmiştir. -0,2 V' da süre artıkça doyum manyetizasyonu ve kalıcı manyetizasyon değerleri önce artmış ardından azalmıştır. Süre artıkça koersivite ve karelik derecesi değerleri ise azaldıktan sonra arttı. -0,4 ve -0,6 V' da doyum manyetizasyonu ve kalıcı manyetizasyon süreyle birlikte azalırken, koersivite ve karelikderecesi önce artıp sonra azalmıştır.

5. SONUÇ

Ti alttabaka üzerine elektropolimerizasyon tekniği ile büyütülen 2 μm kalınlığında PPy tabakası yıkanarak CoCu çözeltisine daldırıldı. Bu çözeltide elektrot olarak kullanılan Ti/PPy tabakası üzerine -0,2 V, -0. 4 V ve -0,6 V' da 5 s, 10 s ve 15 s süreler için Cu tohumları elde edilmeye çalışıldı. Bu işlemden sonra -1,5 V depozisyon potansiyelinde CoCu parçacıklar üretilerek PPy/CoCu kompozit filmleri elde edildi. Çalışma sırasında kullanılan potansiyel değerleri, CV tekniği ile çözeltilerden alınan voltamogramlardan yola çıkarak belirlendi. Ayrıca kompozit filmlerin elektrokimyasal karaterizasyonu için parçacıkların depozisyonu sırasında kaydedilen akım yoğunluğu- zaman grafikleri, Mott-Schottky (M-S) ve EIS ölçümleri kullanıldı. M-S ölçüm değerlerine bakarak malzemenin tipi (n-p), düz bant potansiyelleri ve taşıyıcı yoğunlukları hesaplandı. Mott Schottky grafiklerinde $1/C^2$ değerinin negatif bölgede eğim gösterdiği bu nedenle numunelerin p- tipi yapıda olduğu anlaşıldı. Filmlerin düz bant potansiyeli grafiklerdeki eğimlerden faydalanarak bulundu. Düz bant potansiyelinden yararlanarak taşıyıcı yoğunluğu (N_A) değeri hesaplandı. Negatif bölgede Cu tohumları için uygulanan voltaj değeri arttıkça TiPPy-CoCu filmlerindeki taşıyıcı yük yoğunluğu değerinde azalma görüldü. EIS ölçüm sonuçları Nyquist ve Bode grafikleri verildi. Sonuçlar R(CR(CR))(QR) ve R(QR(CR))(CR) devre modellerinden faydalanılarak fit edildi. Seçilen eşdeğer devrelerde χ^2 değeri 10^{-4} civarındadır ve tüm devre elemanları için bulunan değerlerin hata oranının %10' dan düşüktür. PPy tabakasının ve PPy/CoCu kompozit filmlerin LSV tekniği ile ise CoCu parçacıkların geri çözünme potansiyelleri ve akım verimliliği incelendi. Buna göre Cu thoumları -0,4 V' da 15 s' den sonra üretilmeye başlandığı tespit edildi. PPy/CoCu kompozit filmler için akım verimliliği % 40'ın üzerindedir. En yüksek akım verimliliği -0,4 V için bulundu. Bu potansiyel değerinde süre arttıkça akım verimliliği azaldı. SEM görüntüleri ile yüzey morfolojileri hakkında bilgi elde edildi. PPy/CoCu kompozit filmlerin yüzey özellikleri hem PPy tabakasının hem de PPy tabakası üzerine üretilen Cu tohumlarının yüzey özellikleri ile karşılaştırıldı. EDX analizi ile ise hem PPy tabakasının, PPy tabakası üzerine elde edilmeye çalışılan Cu tohumlarının hem de PPy/CoCu kompozit filmerin kimyasal bileşimleri tayin edildi. PPy üzerine elde edilmeye çalışılan Co tohumları için 15 s' de Cu piki gözlendi. Bu sonuç, LSV sonuçları ile uyumludur. PPy/CoCu kompozit

filmlerde ise Cu pikinin daha baskın olduğu görüldü. VSM ile kompozit filmlerin manyetik özellikleri belirlendi. -0,2 V için en yüksek manyetik moment miktarı 10 s' de elde edildi. -0,4 V ve -0,6 V potansiyel değerleri için süre arttıkça manyetik moment miktarı azaldı. Bu durum, artan sürelerde Cu depozisyonun Co'a göre daha fazla olmasına atfedildi.

KAYNAKLAR

Anonim, 2021. The Nobel Prize in Chemistry, 2000: Conductive polymers. https://www.nobelprize.org/uploads/2018/06/advanced-chemistryprize2000.pdf, (Erişim tarihi: 25.06.2021)

Shirakawa, H., Louis E, J., MacDiarmid, A, G., Chiang C, K., Heeger A, J. 1977. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, $(CH)_x$. *Journal of the Chemical* Society, 16: 578-580.

Kar, P. 2013. Doping in Conjugated Polymers. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 176 pp.

Bagotsky, V. S. 2006. Fundamentals Of Electrochemıstry. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 716 pp.

Tourillon, G., Gamier, F. 1984. Inclusion of metallic aggregates inorganic conducting polymers. A new catalytic system, [poly(3-methylthiophene)-Ag-Pt], for proton electrochemical reduction. *J.Phys. Chem.*, 88: 5281–5285.

Zhang, P., Yang, Z. H., Wang, D. J., Kan, S. H., Chai, X. D., Liu, J. Z., Li, T. J. 1997. Electrochemical deposition and photovoltaic properties of nano-Fe2O3-incorporated polypyrrole films. *Synth. Met.*, 84: 165–166.

Gangopadhyay, R., De, A. 2000. Conducting polymer nanocomposites: A brief overview. *Chem. Mater.*, 12: 608–622.

Watanabe, N., Morais, J., Martins Alves, M. C. 2002. Chemical environment of copper aggregates embedded in polypyrrole films: The nature of the copper-polypyrrole interaction. *J. Phys. Chem. B.,* 106: 11102–11107.

Chen, W., Li, X., Xue, G., Wang, Z., Zou, W. 2003. Magnetic and conducting particles: Preparation of polypyrrole layer on Fe3O4 nanosphere. *Appl. Surf. Sci.*, 218: 215–221.

Vishnuvardhan, T. K., Kulkarni, V. R., Basavaraja, C., Raghavendra, S. C. 2006. Synthesis, characterization and a.c. conductivity of polypyrrole/Y2O3 composites. *Bull. Mater. Sci.*, 29: 77–83.

Singh, R. N., Malviya, M., Chartier, P. 2007. Electrochemical characterization of composite films of LaNiO3 and polypyrrole for electrocatalysis of O2 reduction. *J. New Mat. Electrochem. Syst.,* 10: 181–186.

Wan, M. 2008. Conducting Polymers with Micro or Nanometer Structure. Tsinghua University Press, Berlin, 292 pp.

Cosnier, S., Karyakin, A. Electropolymerization Concepts, Materials and Applications. Wiley&VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, Weinheim, 296 pp.

Haciismailoglu M., Haciismailoglu, M, C., Alper, M., Schwarzacher, W. 2014. Electrodeposition and Characterization of Co Particles on Ultrathin Polypyrrole Films. *J. Supercond Nov Magn.*, 27: 2599-2606.

Zhao, Y., Zhao H., Liu, C., Cai, Z., Wang, J., Fu, X. 2015. Cathodic deposition of copper on polyaniline-coated textiles from a citrate bath: effects of electroplating conditions. *J Mater Sci: Mater Electron.*, 26: 3621–3628

Karabozhikova, V., Tsakova, V. 2016. Role of the doping ions for the electrocrystallization of silver on poly (3,4-ethylenedyoxythiophene)-modified electrodes. *Electrochimica Acta.*, 217: 218–225.

Haciismailoglu, M. 2015. Effects of the PPy layer thickness on Co–PPy composite films. *Applied Surface Science.,* 356: 817–826

Dai, L. 2004. Intelligent Macromolecules for Smart Devices from Materials Synthesisto Device Applications. Beijing and Springer-Verlag GmbH, Berlin, 496 pp.

Tsakova, V. 2008. How to affect number, size, and location of metal particlesdeposited in conducting polymer layers. *J. Solid State Electrochem*., 12: 1421–1434.

Cosnier, S., Karyakin, A. 2010. Electropolymerization Concepts: Materials and Applications.Wiley&VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, Weinheim, 296 pp.

Chandler, G. K., Pletcher, D. 1986. The electrodeposition of metals onto polypyrrolefilms from aqueous solution. *J. Appl. Electrochem.*, 16: 62–68.

Lee, J. Y., Tan, T. C. 1990. Cyclic voltammetry of electrodeposition of metal onelectrosynthesized polypyrrole film. *J. Electrochem. Soc.*, 137: 1402–1408.

Li, J., Lin, X. 2007. Electrocatalytic reduction of nitrite at polypyrrolenanowire–platinum nanocluster modified glassy carbon electrode. *Microchem. J.*, 87: 41–46.

Heinig, N. F., Kharbanda, N., Pynenburg, M. R., Zhou, X. J., Schultz, G. A., Leung, **K. T. 2008**. The growth of nickel nanoparticles on conductive polymer compositeelectrodes. *Mater. Lett.,* 62: 2285–2288.

Tian, L., Qi, Y., Wang, **B. 2009.** Electrochemical preparation and structuralcharacterization of platinum thin film on a polypyrrole film modified ITOelectrode. *J. Colloid Interface Sci.*, 333: 249–253.

Chen, J., Sorensen, C. M., Klabunde, K. J., Hadjipanayis, **G. C. 1995.** Enhanced magnetization of nanoscale colloidal cobalt particles. *Phys. Rev.*, 51: 11527.

Khaibullin, R. I., Zhikharev, V. A., Osin, Y. N., Zheglov, E. P., Khaibullin, I. B., Aktas, B. 2000. Structural And Magnetic Propertiesofiron And Cobalt İmplanted Silicon Polymers**.** *Nucl. Instrum. Methods*, 166: 897-902.

Hakimi, N., Zouaoui, A., Satour F. Z., Sahari. A., Zegadi, A. 2020. Electrochemical Synthesis and Properties of the Composite Material ITO/Polypyrrole-Benzoic: Cobalt for Electronic Storage Applications. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 30: 330–336

Anonim, 2021. The Basics: Polymer Definition and Properties. https://plastics.americanchemistry.com/plastics/The-Basics/ (Erişim tarihi:25.06.2021)

Aydın, Z. 2007. İletken Poli(etilen teraftalat)/Polipirol Kompozit Liflerinin Kimyasal Polimerizasyonla Hazırlaması ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Ankara.

Saçak, M. 2010. Geleceğin Yeni İletken Malzemeleri İletken Polimerler. *Bilim Teknik*, 507: 38-43.

Ekmen, İ. 2015. Pirol, EDOT Kopolimerlerinin Elektrosentezi ve Karakterizasyonları ile Süperkapasitör Uygulamaları. Yüksek Lisans Tezi, Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Tekirdağ.

Angeli, A. 1915. Sopra il nero del pirrolo. Nota preliminare. *Rend. Accad. Lincei.*, *24: 3-6.*

Angeli, A., Alessandri, L. 1916. Sopra il nero pirrolo II. Nota*. Gazz. Chim.*, 46: 283-300.

Dallolio, A., Dascola, G., Vacara, V., Bocchi, V. 1968. Resonance paramagnetique electronique et conductivité d'un noir d'oxypyrrol electrolytique. *C.R. Acad Sci.*, 267-433.

Viau, L., Hihn, J. Y., Lakard, S., Moutarlier, V., Flaud, V., Lakard, B. 2014. Full characterization of polypyrrole thin films electrosynthesized inroom temperature ionic liquids, water or acetonitrile. *Electrochimica Acta*, 137: 298–310.

Biallozor, S., Kupniewska, A. 2005. Conducting polymers electrodeposited on active metals. *Synthetic Metals*, 155: 443–449.

Kaplin, D. M., Qutubuddin, S. 1994. Electrodeposition of pyrrole into a porous film prepared by microemulsion polymerization. *Synthetic Metals*, 63:187–194.

Fall, M., Diagne, A. A., Guene, M., Volpe, C. D., Bonora, P. L., Deflorian, F., Rossi, S. 2006. Electrochemical properties and electrochemical impedance spectroscopy of polypyrrole-coated platinum electrodes. *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*, 20: 279–293.

Lundin, V., Herland, A., Berggren, M., Jarger, E. W. H., Teixeira, A. I. 2011. Control of Neural Stem Cell Survival by Electroactive Polymer Substrates. *PLOS ONE*, 6 : 18618-18624.

Street, G. B., Clark.e, T. C., Geiss, R. H., Lee, V. Y., Nazzal, A., Pfluger P., Scott J. C. 1983. Characterızatıon Of Polypyrrole. *J. Chem. Phys.*, 80: 599-606.

Diaz, A., Castillo, J. I. 1980. A polymer electrode with variable conductivity-polypyrrole. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 9: 397-398.

Beck, F., Braun, P. 1987. Oberst, M. Organic electrochemistry in the solid state overoxidation of polypyrrole. *Ber. Bunserges. Phys. Chem.*, 91(9): 967-974.

Biallozor, S., Kupniewska, A. 2005. Conducting polymers electrodeposited on active metals. *Synthetic Metals*, 155: 443–449.

Yoon, C. O., Sung, H. K., Kim, J. H., Barsoukov, E., Kim, J. H., Lee, **H. 1999.** The effect of low-temperature conditionson the electrochemical polymerization of polypyrrole films with high density, high electrical conductivity and high stability. *Synthetic Metals*, 99: 201–212.

Ryu, K. S., Lee, Y., Hong, Y., Park., Y. J., Wu, X., Kim, K. M., Kang, M. G., Park., N., Chang, S. H. 2004. Poly(ethylenedioxythiophene)(PEDOT) as polymer electrode in redox supercapacitor. *ElectrochimicaActa*, 50: 843–847

Brigante, M. 2014. Composite Materials New Composite Materials Selection, Design, and Application. Springer International Publishing Switzerland, Napoli, Italy, 193 pp.

Bard, J. A., Faulkner, L. R. 2001. Electrochemical methods : fundamentals and applications, John Wiley & Sons, Inc ,USA,856 pp.

Bagotsky, V. S. 2006. Fundamentals Of Electrochemıstry, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey,716 pp.

Sönmezoğlu, S., Koç, M., Akın, S. 2012. İnce Film Üretim Teknikleri. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 28(5): 389 – 401.

Kar, P. 2013. Doping in Conjugated Polymers, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 176 pp.

Jiles, D. 1991. Introduction to Magnetism and Magnetic Materials, Chapman and Hall Publishers, London and New York, 454 pp.

Cullıty, B. D., Graham, C. D. 2009. INTRODUCTION TO MAGNETIC MATERIALS John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 568 pp.

Cullıty B. D., Graham C. D. 2009. INTRODUCTION TO MAGNETIC MATERIALS John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 568 pp.

Coey, J. M. D. 2009. Magnetism and Magnetic Materials. Cambridge University Press, New York, USA, 633 pp.

Cullıty B. D., Graham C. D. 2009. Introductıon To Magnetıc Materıals. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 568 pp.

Coey, J. M. D. 2009. Magnetism and Magnetic Materials. Cambridge University Press, New York, USA, 633 pp.

Kar, P., 2013. Doping in Conjugated Polymers. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 176 pp.

Patois, T., Lakard, B., Martin, N., Fievet, P. 2010. Effect of variousparameters on the conductivity of free standing electrosynthesized polypyrrole films. *Synth. Met.*, 160: 2180 – 2185.

Bond, A. M., Compton, R. G., Fiedler, D. A., Inzelt, G., Kahlert, H., Lovric, K. S., Lohse, H., Lovric, M., Mark.en, F., Neudeck, A., Retter, U., Scholz, F., Stojek. Z., 2010. Electroanalytical Method. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, India, 359 pp.

Montella, C., 2017. Further investigation of the equivalence of staircase and linear scan voltammograms. I- Sampling conditions for reversible reactions involving soluble species. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 796: 96 – 107.

Dracka, O., 1996. Theory of current elimination in linear scan voltammetry. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 402: 19-28.

Macdonald , J. R. , Johnson, W. B. 2005. Fundamentals of Impedance Spectroscopy: Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications, Editors: Evgenij Barsoukov, E., Macdonald , J. R., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, pp: 8.

Macdonald , J. R. , Johnson, W. B. 2005. Fundamentals of Impedance Spectroscopy: Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications, Editors: Evgenij Barsoukov, E., Macdonald , J. R., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, pp: 4.

Lisdat, F., Schafer, D. 2008. The use of electrochemical impedance spectroscopy for biosensing. *Anal Bioanal Chem.*,391:1555–1567.Anonim. 2020. Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy. https://www.gamry.com/application-notes/EIS/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy/ (Erişim tarihi:07.12.2020).

Anonim. 2020. Nyquist plot. https://www.palmsenscorrosion.com/knowledgebase_tags/nyquist-plot/ (Erişim tarihi:07.12.2020).

Anonim. 2020. Nyquist plot. https://www.palmsenscorrosion.com/knowledgebase_tags/nyquist-plot/ (Erişim tarihi:07.12.2020).

Anonim. 2020. Bode and Nyquist Plot https://www.palmsens.com/knowledgebase-article/bode-and-nyquist-plot/ (Erişim tarihi:07.12.2020).

Anonim. 2020. Bode and Nyquist Plot. https://www.palmsens.com/knowledgebase-article/bode-and-nyquist-plot/ (Erişim tarihi: 07.12.2020).

Anonim. 2020. Mott-Schottky Purpose. https://www.gamry.com/Framework%20Help/HTML5%20%20Tripane%20%20Audience%20A/Content/EIS/Experimental_Techniques/MottSchottky/Purpose.htm (Erişim tarihi: 07.12.2020).

Bott A. W. 1989. Electrochemistry of Semiconductors, Current Separations. https://pdf4pro.com/amp/view/electrochemistry-of-semiconductors-current separations-5457f6.html (Erişim tarihi: 07.12.2020).

Zhou, W., Apkarian R., Wang Z. L., Joy, D. 2006. Scanning Microscopy for Nanotechnology Techniques and Applications. Springer, New York, USA, 552 pp.

Nanakoudis, A. 2019. EDX Analysis with SEM: How Does it Work?. https://www.thermofisher.com/blog/microscopy/edx-analysis-with-sem-how-does-it-work/#:~:text=And%20used%20together%20with%20a,than%20an%20SEM%20can%20alone.&text=Yet%20when%20SEM%20is%20joined,signal%20to%20produce%20chemical%20information (Erişim tarihi:07.12.2020).

Kannan, M. 2018. Scanning Electron Microscopy: Principle, Components and ApplicationsA Textbook on Fundamentals and Applications of Nanotechnology, Etidors: Subramanian, K. S. Kannan, M. Raja, K, . Daya Publishing House, New Delhi Indian, 81-92 pp.

Alqaheem, Y., Alomair, A. A. 2020. Microscopy and Spectroscopy Techniques for Characterization of Polymeric Membranes. *Membranes*, 10 (2); 1-33

Dominguez V. L., Quesada, A., Minguez, J. C. G., Moreno, L., Lere, M. , Spottorno, J., Giacomone, F., Fernandez, J. F., Hernando, A., Garcia, M.A. 2018. A simple vibrating sample magnetometer for macroscopic samples ,Review of Scientific Instruments. https://www.researchgate.net/publication/324072335 (Erişim tarihi:30.112020)

Pattanik, D. P. 2014. Desing and Fabricationof VibrationSample Magnometer, Y. Lisans Tezi, National Institute of Technology Rourkela,Fizik ve Astronomi Ana Bilim Dalı,Hindistan.