



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



DOKTORA TEZİ

**PLAZMA POLİETİLEN OKSİT İNCE FİLMLERİNİN
DİELEKTRİK, YAPISAL, ÇAPRAZ BAĞ
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Şahin YAKUT

Fizik Anabilim Dalı

Genel Fizik

Danışman

Prof. Dr. Deniz Değer ULUTAŞ

Ağustos, 2015

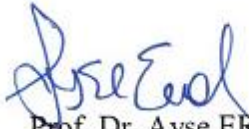
İSTANBUL

Bu çalışma 02/09/2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Fizik Anabilim Dalı Genel Fizik programında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi:



Prof. Dr. Deniz Değer ULUTAŞ (Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Fen Fakültesi



Prof. Dr. Ayşe EROL
İstanbul Üniversitesi
Fen Fakültesi



Prof. Dr. Esra Özkan ZAYİM
İstanbul Teknik Üniversitesi
Fen Edebiyat Fakültesi



Prof. Dr. Hüseyin DELİGÖZ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Doç. Dr. Nevin KALKAN
İstanbul Üniversitesi
Fen Fakültesi

Bu alışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 52926 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasının bir yılı Çek Cumhuriyeti Prag’ da bulunan Charles Üniversitesinde tamamlanmıştır. Bu çalışma sırasında bana maddi destek sağlayan Yüksek Öğretim Kuruluna, çalışmamın kalan kısmında tezi hazırlama sırasında ihtiyaç duyduğum desteği sağlayan İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Birimi’ ne teşekkür ederim.

Çek Cumhuriyetindeki çalışmalarda bana deneysel çalışmalarında destek olan Charles Üniversitesi Makromoleküler Fizik Bölümündeki araştırmacılara teşekkür ederim.

Tez çalışmamda yurtdışında bir çalışma grubuna katılmam konusunda beni destekleyen ve yardım eden hocalarım Prof. Dr. Deniz Değer ULUTAŞ ve Yrd. Doç. Dr. Kemal ULUTAŞ’ a, tez sürecinde bana sağladığı manevi destekten dolayı eşim Gülüzar YAKUT’ a, aileme ve tüm yakınlarıma teşekkür ederim.

Ağustos, 2015

Şahin YAKUT

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
TABLO LİSTESİ	xi
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ	xii
ÖZET.....	xiv
SUMMARY	xv
1. GİRİŞ.....	1
1.1. POLİMERLER.....	1
1.2. POLİETİLEN OKSİT.....	2
1.3. PLAZMA POLİMERİZASYON VE PLAZMA POLİMERLER.....	3
2. GENEL KISIMLAR	10
2.1. DİELEKTRİK ÖZELLİKLER.....	10
2.1.1. Kondansatörler	10
2.1.1.1. Sabit Elektrik Alanda Kondansatör.....	10
2.1.1.2. Dielektriği Mikroskopik Boyutta İncelenmesi	12
2.1.2. Değişken Elektrik Alanda Kondansatör.....	18
2.1.3. Polarizasyon Mekanizmaları.....	22
2.1.3.1. İndüklenme İle Polarizasyon	23
2.1.3.2. Dipolar Polarizasyon	25
2.1.3.3. Yüzeylerarası Polarizasyon	26
2.1.4. Clausius Mossotti Bağıntısı	27
2.1.5. Debye Denklemleri	30
2.1.6. Argand Diyagramları ve Cole-Cole Bağıntıları	35
2.1.7. Değişken Elektrik Alan İletkenliği	39
2.1.7.1 Alternatif Elektrik Alan İletkenlik Mekanizmaları	40
2.1.8. Polimer ve Polimerimsi Yapılarda α ve β Rölaksasyonları	43
2.1.8.1. α Rölaksasyonu.....	45
2.1.8.2. β Rölaksasyonu.....	46
2.2. POLİMERİK MALZEMELERİN TERMAL ANALİZİ.....	46
2.3. FOTOELEKTRON SPEKTROSKOPİSİ.....	50

2.4. KIZILÖTESİ SPEKTROMETRESİ.....	52
3. MALZEME VE YÖNTEM	55
3.1. PLAZMA POLİMER ÖRNEKLERİN HAZIRLANMASI.....	55
3.1.1. Diyot Plazmalar	58
3.1.2. RF Diyotlar	59
3.1.3. Magnetron	60
3.1.4. Plazma.....	62
3.1.4.1. Plazma Parametreleri	64
3.1.4.2. İyonlaşma Derecesi	66
3.1.4.3. Plazma Sıcaklığı.....	66
3.1.4.4. Debye Uzunluğu	67
3.1.4.5. Plazma Kılıfı (Sheath)	69
3.1.4.6. Plazma Frekansı.....	70
3.1.4.7. Plazmanın Oluşma Şartları	71
3.1.4.8. Yüklü Parçacıkların Plazma İçinde Hareketi.....	71
3.1.5. Plazma Destekli Fiziksel Buharlaştırma Yöntemi	72
3.1.5.1. Kaplama Hızının ve Örnek Kalınlığının Belirlenmesi	74
3.1.5.2. Kuartz Kristal Mikrobalsan Sistemi.....	74
3.1.5.3. Kaplama Hücresinin Düşük Basınç Şartlarına Getirilmesi.....	75
3.2. HAZIRLANAN PLAZMA POLİMER ÖRNEKLERİN YAPISAL KARAKTERİZASYONU.....	76
3.2.1. Dielektrik Spektroskopi Ölçümleri	76
3.2.2. Yapısal Karakterizasyon İşlemleri	79
3.2.2.1. Fourier Transform Infrared Spectroscopy.....	79
3.2.2.2. X-Ray Photoelectron Spectroscopy.....	80
3.2.2.3. Differential scanning Calorimetry	81
3.2.2.4. Ellipsometry kalınlık Ölçüm Sistemi	82
4. BULGULAR	84
4.1. DİELEKTRİK SABİTİNİN FREKANS, SICAKLIĞA VE PLAZMA UYARIMGÜCÜNEBAĞLILIĞI.....	84
4.2. DİELEKTRİK SABİTİNİN FREKANS, SICAKLIĞA VE FİLM KALINLIĞINA BAĞLILIĞI.....	92
4.3. DİELEKTRİK SABİTİNİN BELİRLİ FREKANS VE SICAKLIKLARDA PLAZMA UYARIM GÜCÜNE VE FİLM KALINLIĞINA BAĞLILIĞI.....	96
4.4. ELEKTRİK MODÜLÜN BELİRLİ FREKANS VE SICAKLIKLARDA PLAZMA UYARIM GÜCÜNE BAĞLILIĞI.....	98

4.5. ELEKTRİK MODÜLÜN BELİRLİ FREKANS VE SICAKLIKLARDA FİLM KALINLIĞINA BAĞLILIĞI.....	100
4.6. ELEKTRİK MODÜL KAYIP BİLEŞENİNİN FREKANS, SICAKLIĞA VE PLAZMA UYARIM GÜCÜNE BAĞLILIĞI.....	102
4.7. ELEKTRİK MODÜL KAYIP BİLEŞENİNİN FREKANS, SICAKLIĞA VE FİLM KALINLIĞINA BAĞLILIĞI.....	109
4.8. CAMSI GEÇİŞ SICAKLIĞININ PLAZMA UYARIM GÜCÜNE VE FİLM KALINLIĞINA BAĞLILIĞI.....	115
4.9. AKTİVASYON ENERJİSİNİN PLAZMA UYARIM GÜCÜNE VE FİLM KALINLIĞINA BAĞLILIĞI.....	118
4.10. ALTERNATİF İLETKENLİĞİN FREKANS, SICAKLIĞA, PLAZMA UYARIM GÜCÜNE VE FİLM KALINLIĞINA BAĞLILIĞI.....	123
4.11. ALTERNATİF İLETKENLİĞE AİT AKTİVASYON ENERJİLERİNİN PLAZMA UYARIM GÜCÜNE VE FİLM KALINLIĞINA BAĞLILIĞI.....	126
4.12. COLE-COLE DİYAGRAMLARI KULLANILARAK HESAPLANAN RÖLAKSASYON ZAMANLARININ PLAZMA UYARIM GÜCÜ VE FİLM KALINLIĞINA BAĞLILIĞI.....	129
4.13. KALORİMETRE SONUÇLARININ PLAZMA UYARIM GÜCÜNE BAĞLILIĞI.....	137
4.14. X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY SONUÇLARININ PLAZMA UYARIM GÜCÜNE BAĞLILIĞI.....	140
4.15. FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROSCOPY SONUÇLARININ PLAZMA UYARIM GÜCÜ VE FİLM KALINLIĞINA BAĞLILIĞI.....	142
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	146
5.1. DİELEKTRİK SABİTİNİN FREKANS, SICAKLIĞA, PLAZMA UYARIM GÜCÜNE VE FİLM KALINLIĞINA BAĞLILIĞI.....	146
5.2. ELEKTRİK MODÜLÜN FREKANS, SICAKLIĞA, PLAZMA UYARIM GÜCÜNE VE FİLM KALINLIĞINA BAĞLILIĞI.....	148
5.3. ELEKTRİK MODÜL KAYIP BİLEŞENİNİN FREKANS, SICAKLIĞA, PLAZMA UYARIM GÜCÜNE VE FİLM KALINLIĞINA BAĞLILIĞI.....	149
5.4. CAMSI GEÇİŞ SICAKLIĞININ PLAZMA UYARIM GÜCÜNE VE FİLM KALINLIĞINA BAĞLILIĞI.....	150
5.5. AKTİVASYON ENERJİSİNİN PLAZMA UYARIM GÜCÜNE VE FİLM KALINLIĞINA BAĞLILIĞI.....	151
5.6. ALTERNATİF İLETKENLİĞİN PLAZMA UYARIM GÜCÜNE VE FİLM KALINLIĞINA BAĞLILIĞI.....	153
5.7. RÖLAKSASYON ZAMANININ PLAZMA UYARIM GÜCÜNE VE FİLM KALINLIĞINA BAĞLILIĞI.....	156
5.8. KALORİMETRE SONUÇLARININ PLAZMA UYARIM GÜCÜNE BAĞLILIĞI.....	157

5.9. X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY SONUÇLARININ PLAZMA UYARIM GÜCÜNE BAĞLILIĞI.....	158
5.10. FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROSCOPY SONUÇLARININ PLAZMA UYARIM GÜCÜNE VE FİLM KALINLIĞINA BAĞLILIĞI.....	158
KAYNAKLAR	161
ÖZGEÇMİŞ.....	167

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1.1: Polietilen Oksit (PEO) molekül formülü.	2
Şekil 1.2: a) Polimer zincirine örnek bir polimer yapısı, b) Plazma polimer yapısı.	3
Şekil 2.1: Boşluk kondansatörü.	11
Şekil 2.2: Dış elektrik alanın olmadığı durumda dielektrikteki dipoller.	13
Şekil 2.3: Dış elektrik alan uygulandığında dielektriğin yapısında dipollerin dizilimi.	13
Şekil 2.4: Dış elektrik alan etkisi altındaki dipolin üzerinde oluşan tork.	13
Şekil 2.5: İndüklenme sonucunda plakalara yakın yüzeyde oluşan yükler.	15
Şekil 2.6: Fazör diyagramları.	18
Şekil 2.7: Elektronik polarizasyon.	24
Şekil 2.8: İyonik polarizasyon.	25
Şekil 2.9: Dipolar Polarizasyon.	25
Şekil 2. 10: Yüzeylerarası Polarizasyon.	26
Şekil 2.11: Dielektrikte meydana gelen iç elektrik alan.	27
Şekil 2.12: Debye Rölaksasyon grafikleri.	34
Şekil 2.13: Debye Rölaksasyonu.	34
Şekil 2.14: Cole-Cole Rölaksasyonu.	36
Şekil 2.15: Argand Diyagramında açılar.	37
Şekil 2.16: Kalorimetre sistemi.	46
Şekil 2.17: Kalorimetre ile ölçüm.	47
Şekil 2.18: Erime, kristalizasyon ve camsı geçiş.	47
Şekil 2.19: Camsı geçiş sıcaklığı.	48
Şekil 2.20: Fotoelektron spektrumu.	51
Şekil 2.21: Kızılötesi titreşimler.	52
Şekil 3.1: Örneklerin hazırlandığı sistem.	56
Şekil 3.2: Magnetron çeşitleri.	59

Şekil 3.3: RF magnetronun yapısı.	61
Şekil 3.4: Kapasitans köprüsü.	76
Şekil 4.1: İlk soğutmada PEO dielektrik sabitinin frekans ve sıcaklığa bağlılığı.	85
Şekil 4.2: Isıtmada PEO dielektrik sabitinin frekans ve sıcaklığa bağlılığı.	85
Şekil 4.3: İkinci soğutmada PEO dielektrik sabitinin frekans ve sıcaklığa bağlılığı.	85
Şekil 4.4: İlk soğutmada pPEO5 dielektrik sabitinin frekans ve sıcaklığa bağlılığı.	87
Şekil 4.5: Isıtmada pPEO5 dielektrik sabitinin frekans ve sıcaklığa bağlılığı.	87
Şekil 4.6: İkinci soğutmada pPEO5 dielektrik sabitinin frekans ve sıcaklığa bağlılığı.	87
Şekil 4.7: İlk soğutmada pPEO30 dielektrik sabitinin frekans ve sıcaklığa abğlılığı.	89
Şekil 4.8: Isıtmada pPEO30 dieelktrik sabitinin frekans ve sıcaklığa bağlılığı.	89
Şekil 4.9: İkinci soğutmada pPEO30 dielektrik sabitinin frekans ve sıcaklığa bağlılığı.	89
Şekil 4.10: İlk soğutmada 273 K sıcaklıkta dielektrik sabiti frekans ilişkisi.	91
Şekil 4.11: Isıtmada 273 K sıcaklıkta dielektrik sabiti frekans ilişkisi.	91
Şekil 4.12: İkinci soğutmada 273 K sıcaklıkta dielektrik sabiti frekans ilişkisi.	91
Şekil 4.13: 273 K ve 1 kHz’ de dielektrik sabitinin ısıtmaya bağlılığı.	92
Şekil 4.14: İlk soğutmada pPEO5_20 nm dielektrik sabitinin frekans ve sıcaklığa bağlılığı. ...	93
Şekil 4.15: Isıtmada pPEO5_20 nm dielektrik sabitinin frekans ve sıcaklığa bağlılığı.	93
Şekil 4.16: İkinci soğutmada pPEO5_20 nm dielektrik sabitinin frekans ve sıcaklığa bağlılığı. .	94
Şekil. 4.17: İlk soğutmada pPEO5_250 nm dielektrik sabiti frekans ilişkisi.	95
Şekil 4.18: Isıtmada pPEO5_250 nm dielektrik sabiti frekans ilişkisi.	95
Şekil 4.19: İkinci soğutmada pPEO5_250 nm dielektrik sabiti frekans ilişkisi.	95
Şekil 4.20: İlk soğutmada 273 K’ de dielektrik sabiti-frekans-kalınlık ilişkisi.	97
Şekil 4.21: Isıtmada 273 K’ de dielektrik sabiti-frekans- kalınlık ilişkisi.	97
Şekil 4.22: İkinci soğutmada 273 K’ de dielektrik sabit-frekans-kalınlık ilişkisi.	97
Şekil 4.23: 273 K ve 1 kHz’ de dielektrik sabiti-kalınlık ilişkisi.	98
Şekil 4.24: İlk soğutmada 273 K’ de elektrik modül-frekans-plazma gücü ilişkisi.	99
Şekil 4.25: Isıtmada 273’ de elektrik modül-frekans-plazma gücü ilişkisi.	99
Şekil 4.26: İkinci soğutmada 273 K’ de elektrik modül-frekans-plazma gücü ilişkisi.	99

Şekil 4.27: 273 K ve 1 kHz’ de elektrik modül-plazma gücü ilişkisi.	100
Şekil 4.28: İlk soğutmada 273 K’ de elektrik modül-frekans-kalınlık ilişkisi.	101
Şekil 4.29: Isıtmada 273 K’ de elektrik modül-frekans-kalınlık ilişkisi.	101
Şekil 4.30: İkinci soğutmada 273 K’ de elektrik modül-frekans-kalınlık ilişkisi.	101
Şekil 4.31: Farklı ısıl süreçlerde 273 K ve 1 kHz’ de elektrik modül-kalınlık ilişkisi.	102
Şekil 4.32: İlk soğutmada PEO0 elektrik modül kayıp bileşeni-frekans-sıcaklık ilişkisi.	104
Şekil 4.33: Isıtmada PEO0 elektrik modül kayıp bileşeni-frekans-sıcaklık ilişkisi.	104
Şekil 4.34: İkinci soğutmada PEO0 elektrik modül kayıp bileşeni-frekans-sıcaklık ilişkisi.	104
Şekil 4.35: İlk soğutmada pPEO5 elektrik modül kayıp bileşeni-frekans-sıcaklık ilişkisi.	106
Şekil 4.36: Isıtmada pPEO5 elektrik modül kayıp bileşeni-frekans-sıcaklık ilişkisi.	106
Şekil 4.37: İkinci soğutmada pPEO5 elektrik modül kayıp bileşeni-frekans-sıcaklık ilişkisi.	106
Şekil 4.38: İlk soğutmada 273 K’ de M_2 -frekans-plazma gücü ilişkisi.	108
Şekil 4.39: Isıtmada 273 K’ de M_2 -frekans-plazma gücü ilişkisi.	108
Şekil 4.40: İkinci soğutmada 273 K’ de M_2 -frekans-plazma gücü ilişkisi.	108
Şekil 4.41: İlk soğutmada pPEO5_100 nm M_2 -frekans-sıcaklık ilişkisi.	110
Şekil 4.42: Isıtmada pPEO5_100 nm M_2 -frekans-sıcaklık ilişkisi.	110
Şekil 4.43: İkinci soğutmada pPEO5_100 nm M_2 -frekans-sıcaklık ilişkisi.	110
Şekil 4.44: İlk soğutmada pPEO5_250 nm M_2 -frekans-sıcaklık ilişkisi.	112
Şekil 4.45: Isıtmada pPEO5_250 nm M_2 -frekans-sıcaklık ilişkisi.	112
Şekil 4.46: İkinci soğutmada pPEO5_250 nm M_2 -frekans-sıcaklık ilişkisi.	112
Şekil 4.47: İlk soğutmada 273 K’ de M_2 -frekans-kalınlık ilişkisi.	114
Şekil 4.48: Isıtmada 273 K’ de M_2 -frekans-kalınlık ilişkisi.	114
Şekil 4.49: İkinci soğutmada 273 K’ de M_2 -frekans-kalınlık ilişkisi.	114
Şekil 4.50: PEO, PEO0, pPEO2 ve pPEO5 için $\log f_a$ -sıcaklık ilişkisi.	115
Şekil 4.51: pPEO30 için α -rölaksasyon frekansı $\log f_a$ ’ nin sıcaklığa bağılılığı.	116
Şekil 4.52: İlk soğutmada α -rölaksasyon frekansı-sıcaklık ilişkisi.	117
Şekil 4.53: İkinci soğutmada α -rölaksasyon frekansı-sıcaklık ilişkisi.	117
Şekil 4.54: PEO için β -rölaksasyon frekansının sıcaklığa bağılılığı.	119

Şekil 4.55: PEO0 için β -rölaksasyon frekansının sıcaklığa bağlılığı.	119
Şekil 4.56: pPEO2 için β -rölaksasyon frekansının sıcaklığa bağlılığı.	119
Şekil 4.57: pPEO5 için β -rölaksasyon frekansının sıcaklığa bağlılığı.	120
Şekil 4.58: pPEO30 için β -rölaksasyon frekansının sıcaklığa bağlılığı.	120
Şekil 4.59: pPEO5_20 nm için β -rölaksasyon frekansının sıcaklığa bağlılığı.	121
Şekil 4.60: pPEO5_100 nm için β -rölaksasyon frekansının sıcaklığa bağlılığı.	121
Şekil 4.61: pPEO5_250 nm için β -rölaksasyon frekansının sıcaklığa bağlılığı.	122
Şekil 4.62: a) PEO için σ ac-frekans-sıcaklık ilişkisi, b) s-sıcaklık ilişkisi.	124
Şekil 4.63: a) pPEO5 için σ ac-frekans-sıcaklık ilişkisi, b) s-sıcaklık ilişkisi.	124
Şekil 4.64: a) pPEO5_20 nm için σ ac-frekans-sıcaklık ilişkisi, b) s-sıcaklık ilişkisi.	125
Şekil 4.65: a) pPEO5_250 için σ ac-frekans-sıcaklık ilişkisi, b) s-sıcaklık ilişkisi.	125
Şekil 4.66: PEO için alternatif iletkenliğin sıcaklığa bağlılığı.	126
Şekil 4.67: pPEO5 için alternatif iletkenliğin sıcaklığa bağlılığı.	126
Şekil 4.68: pPEO5_20nm için alternatif iletkenliğin sıcaklığa bağlılığı.	128
Şekil 4.69: pPEO5_250nm için alternatif iletkenliğin sıcaklığa bağlılığı.	128
Şekil 4.70: PEO0 için ilk soğutmada a) α , b) β rölaksasyonları-sıcaklık ilişkisi.	130
Şekil 4.71: PEO0 için ikinci soğutmada a) α , b) β rölaksasyonları-sıcaklık ilişkisi.	130
Şekil 4.72: pPEO5 için ilk soğutmada a) α , b) β rölaksasyonları-sıcaklık ilişkisi.	131
Şekil 4.73: pPEO5 için ikinci soğutmada a) α , b) β rölaksasyonları-sıcaklık ilişkisi.	131
Şekil 4.74: pPEO5_20nm için ilk soğutmada a) α , b) β rölaksasyonları-sıcaklık ilişkisi.	134
Şekil 4.75: pPEO5_20nm için ikinci soğutmada a) α , b) β rölaksasyonları-sıcaklık ilişkisi.	134
Şekil 4.76: pPEO5_250nm için ilk soğutmada a) α , b) β rölaksasyonları-sıcaklık ilişkisi.	135
Şekil 4.77: pPEO5_250nm için ikinci soğutmada a) α , b) β rölaksasyonları-sıcaklık ilişkisi. ...	135
Şekil 4.78: PEO camsı geçiş, erime ve kristalleşme sıcaklıkları.	137
Şekil 4.79: PEO0 camsı geçiş, erime ve kristalleşme sıcaklıkları.	138
Şekil 4.80: pPEO2 camsı geçiş, erime ve kristalleşme sıcaklıkları.	138
Şekil 4.81: pPEO5 camsı geçiş, erime ve kristalleşme sıcaklıkları.	139
Şekil 4.82: pPEO30 camsı geçiş, erime ve kristalleşme sıcaklıkları.	139

Şekil 4.83: PEO0 örneğinin XPS sonuçları.	140
Şekil 4.84: pPEO2 örneğinin XPS sonuçları.	140
Şekil 4.85: pPEO5 örneğinin XPS sonuçları.	141
Şekil 4.86: pPEO30 örneğinin XPS sonuçları.	141
Şekil 4.87: C-O-C gruplarının plazma gücüne bağlılığı.	142
Şekil 4.88: 4000-1400 cm ⁻¹ aralığında FTIR sonuçlarının plazma gücüne bağlılığı.	144
Şekil 4.89: 1400-500 cm ⁻¹ aralığında FTIR sonuçlarının plazma gücüne bağlılığı.	144
Şekil. 4.90: 4000-1400 cm ⁻¹ aralığında FTIR sonuçlarının film kalınlığına bağlılığı.	145
Şekil 4.91: 1400-500 cm ⁻¹ aralığında FTIR sonuçlarının film kalınlığına bağlılığı.	145

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Mümkün kızılötesi titreşimler.	53
Tablo 4.1: VFT eşitliği ile hesaplanan ideal camsı geçiş sıcaklıkları-plazma gücü ilişkisi.	116
Tablo 4.2: VFT eşitliği ile hesaplanan ideal camsı geçiş sıcaklıkları-kalınlık ilişkisi.	118
Tablo 4.3: Arrhenious eşitliği ile hesaplanan aktivasyon enerjileri-plazma gücü ilişkisi.	120
Tablo 4.4: Arrhenious eşitliği ile hesaplanan aktivasyon enerjileri-kalınlık ilişkisi.	122
Tablo 4.5: Camsı geçiş üzerinde aktivasyon enerjisinin plazma gücüne bağlılığı.	127
Tablo 4.6: Camsı geçiş altında aktivasyon enerjisinin plazma gücüne bağlılığı.	127
Tablo 4.7: Camsı geçiş üzerinde hesaplanan aktivasyon enerjisinin film kalınlığına bağlılığı.	129
Tablo 4.8: Camsı geçiş altında hesaplanan aktivasyon enerjisinin film kalınlığına bağlılığı.	129
Tablo 4.9: İlk soğutmada α -rölaksasyon zamanının plazma gücüne bağlılığı.	132
Tablo 4.10: İlk soğutmada β -rölaksasyon zamanının plazma gücüne bağlılığı.	132
Tablo 4.11: İkinci soğutmada α -rölaksasyon zamanının plazma gücüne bağlılığı.	133
Tablo 4.12: İkinci soğutmada β -rölaksasyon zamanının plazma gücüne bağlılığı.	133
Tablo 4.13: İlk soğutmada α -rölaksasyon zamanı-kalınlık ilişkisi.	136
Tablo 4.14: İlk soğutmada β -rölaksasyon zamanı-kalınlık ilişkisi.	136
Tablo 4.15: İkinci soğutmada α -rölaksasyon zamanı-kalınlık ilişkisi.	136
Tablo 4.16: İkinci soğutmada β -rölaksasyon zamanı-kalınlık ilişkisi.	136

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
A	: Kondansatör plakalarının yüzey alanı
C_0	: Boşluk kondansatörünün kapasitesi
C	: Dielektrikli kondansatörün kapasitesi
C_P	: Sabit basınç altında ısı kapasitesi
D_0	: Yapının kırılmanlığı
D	: Elektrik deplasman
$D(E_F)$	: Fermi enerji seviyesinde durum yoğunluğu
d	: Kondansatör plakaların arasındaki mesafe
$\vec{E}_0$	: Plakalar arasındaki elektrik alan
$\vec{E}$	: Dielektrikli kondansatörde plakalar arasındaki elektrik alan
E_A	: Aktivasyon enerjisi
E_b	: Bağ enerjisi
E_k	: Kinetik enerji
$\vec{F}$	: Elektriksel kuvvet
$\vec{F}_S$	: Sönüm kuvveti
G	: Kondüktans
H	: Entalpi
I_0	: Toplam akım
I_c	: Yükleme akımı
I_R	: Kayıp akımı
J	: Elektriksel akım yoğunluğu
k	: Yay sabiti
$L(x)$	: Langevin fonksiyonu
M	: Elektriksel modül
N	: Birim hacimdeki dipol moment sayısı
P	: Elektrik polarizasyon
P_∞	: Yüksek frekanslarda elektrik polarizasyon
P_s	: Düşük frekanslarda elektrik polarizasyon
R	: Elektriksel direnç
r	: Çember yarıçapı
T_0	: Vogel sıcaklığı
$\tan\delta$	: Dielektrik kayıp
U	: Dipol potansiyel enerji
u, v	: Cole-Cole diyagramında uzaklıklar
Q_0	: Kondansatör plakalarında biriken elektriksel yük
Q	: Potansiyel fark ile kondansatör plakalarında oluşan yük
Q'	: Dielektrik malzemede indüklenme ile oluşan yük
ΔV	: Kondansatör plakaları arasındaki potansiyel fark
ϵ_0	: Boşluk permitivitesi
ΔV_0	: Boşluk varken plakalar arasındaki potansiyel fark
ϵ	: Sabit elektrik alanda dielektrik sabiti
ϵ_1	: Değişken elektrik alanda dielektrik sabiti
ϵ_2	: Değişken elektrik alanda dielektrik kayıp
τ	: Rölaksasyon zamanı

ω	: Açısal frekans
σ_{ac}	: Alternatif iletkenlik
μ	: Elektrik dipol moment
W	: Dipolün enerjisi
α	: Polarlanabilme katsayısı
ϵ_s	: Düşük frekanslarda dielektrik sabiti
ϵ_∞	: Yüksek frekanslarda dielektrik sabiti
$1-h$	: Cole-Cole diyagramında asimetriklik katsayısı
$\sigma(0)$	: Doğru akım iletkenliği
ν_{ph}	: Fonon frekansı
ϕ_{spec}	: XPS sisteminin iş fonksiyonu

Kısaltmalar

Açıklama

AFM	: Atomic Force Microscopy
DSC	: Differential Scanning Calorimetry
FT-IR	: Fourier Transform Infrared Spectroscopy
MS	: Mass Spectroscopy
MWS	: Maxwell-Wagner-Sillars
NMR	: Nuclear Magnetic Resonance
OES	: Optical Emission Spectroscopy
PAPVD	: Plasma Assisted Physical Vapor Deposition
PEO	: Polyethylene Oxide
PEO0	: Plazma gücü uygulanmadan hazırlanmış 500 nm kalınlıklı ince film
pPEO2	: 2 W plazmada hazırlanmış 500 nm kalınlıklı ince film
pPEO5	: 5 W plazmada hazırlanmış 500 nm kalınlıklı ince film
pPEO30	: 30 W plazmada hazırlanmış 500 nm kalınlıklı ince film
pPEO5_20	: 5W plazmada hazırlanmış 20 nm kalınlıklı ince film
pPEO5_100	: 5W plazmada hazırlanmış 100 nm kalınlıklı ince film
pPEO5_250	: 5 W plazmada hazırlanmış 250 nm kalınlıklı ince film
SEM	: Scanning Electron Microscopy
TGA	: Termo Gravimetric Analyzer
VFT	: Vogel-Fulcher-Tamman
XPS	: X-Ray Photoelectron Spectroscopy

ÖZET

DOKTORA TEZİ

PLAZMA POLİETİLEN OKSİT İNCE FİMLERİNİN DİELEKTRİK, YAPISAL, ÇAPRAZ BAĞ ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Şahin YAKUT

İstanbul Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Deniz Değer ULUTAŞ

Moleküler ağırlığı 1500 g/mol olan Polietilen Oksit (PEO) granülleri kullanılarak Plazma destekli termal buharlaştırma yoluyla farklı plazma uyarım güçlerinde ve farklı kalınlıklarda plazma polimer ince filmler alüminyum elektrotlar arasına, altın elektrot üzerine ve silikon taşıyıcı üzerine kaplandı. Farklı taşıyıcılar üzerine kaplanan plazma polimer ince filmlerin yüzey kompozisyonunun incelenebilmesi için X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), kimyasal kompozisyonunun incelenebilmesi için Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), erime, kristalleşme ve camsı geçiş sıcaklıklarının incelenmesi için Differential Scanning Calorimetry (DSC) ve dielektrik özelliklerinin incelenmesi amacıyla dielektrik spektroskopi teknikleri kullanıldı. Plazma uyarım gücüne ve film kalınlığına bağlı olarak yapılan incelemelerin sonucunda, çapraz bağ yoğunluğunun plazma uyarım gücüne bağlı olarak değişim gösterdiği ve bu değişimin dielektrik ve yapısal özelliklerin değişimine neden olduğu görüldü. Farklı film kalınlıklarında özellikle farklı dielektrik özelliklerin gözlenmesi ile plazma polimer yapıların önemli özelliklerinden biri olan her tür taşıyıcıya iyi tutunabilmesinin ölü tabaka etkisi yaparak dielektrik özelliklerde ve yapısal özelliklerde değişime neden olabileceği görüldü.

Ağustos 2015, 183 sayfa.

Anahtar kelimeler: Plazma Polimerizasyon, Polietilen Oksit, Plazma Polietilen Oksit, Dielektrik Spektroskopi, Çapraz Bağ Yoğunluğu.

SUMMARY

Ph.D. THESIS

INVESTIGATION OF DIELECTRIC, STRUCTURAL, CROSSLINKING PROPERTIES OF PLASMA POLYETHYLENE OXIDE THIN FILMS

Şahin YAKUT

İstanbul University

Institute of Graduate Studies in Science and Engineering

Department of Physics

Supervisor : Prof. Dr. Deniz Değer ULUTAŞ

Polyethylene Oxide (PEO) granules with mass of 1500 g/mol were deposited as thin film at various plasma power and different thicknesses on silicon, gold electrode substrates and between aluminum electrodes by plasma assisted thermal evaporation technique. In order to investigate and characterize these PEO thin films deposited on various substrates, XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) was used for surface characterization, FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) for chemical characterization, DSC (Differential Scanning Calorimetry) to determine melting, crystallization and glass transition temperatures, dielectric spectroscopy to determine dielectric properties respectively. It was observed that crosslinking density changed depending on plasma discharge power and the change of crosslinking density causes differences in dielectric and structural properties of PEO. The variation of the dielectric properties depending on film thickness shows the effect of dead layer which is one of the remarkable properties of plasma polymers. This effect is observed because of the good retention of plasma polymers on any substrate surfaces.

August 2015, 183 pages.

Keywords: Plasma Polymerization, Polyethylene Oxide, Plasma Polyethylene Oxide, Dielectric Spectroscopy, Crosslinking Density

1. GİRİŞ

1.1. POLİMERLER

Polimerler çok sayıda aynı veya farklı atomik grupların kimyasal bağlarla az veya çok düzenli bir biçimde bağlanarak oluşturduğu uzun zincirli yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Polimerlerin temel yapısal özelliği, ana zincirinden kaynaklanır. Polimerlerde ana zincir üzerindeki tekrar eden moleküller ve atomlar arasındaki 1-1,5 Å arası bağ uzunluğuna sahip kuvvetli bağlar ve polimer zincirleri arasındaki bağlanmalarda gözlenen 3-4Å arası uzunluğa sahip zayıf bağlar bulunmaktadır. Zayıf bağlar özellikle çapraz bağlı ve üç boyutlu polimer yapılarda görülmektedir. Polimer yapılar çok farklı türlerde makromoleküler kompozisyonlar ve dizilimlerden meydana gelebileceğinden çok çeşitli fiziksel ve kimyasal özellikler sergileyebilirler. Bu çeşitlilikten dolayı çok fazla türde plastik, iyi tutunma özelliğine sahip, film yapısında, köpük yapısında ve esnek yapıda polimer türü bulunmaktadır. Polimerin yapıtaşı olan monomer, polimerin özelliklerini etkileyen başlıca faktördür. Çeşitli termal kararlılık özelliklerine, mekanik dayanıma sahip polimer türleri monomerin bağlanmasında farklılıklar oluşturularak elde edilebilmektedir. Polimerin özellikleri yapısını oluşturan makromoleküllere de bağlıdır. Özellikle molekül ağırlık polimerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini etkileyen önemli bir faktördür. Zincir uzunluğu eğer yeni monomer birimlerin eklenmesinden veya monomer birimlerin çıkarılmasından dolayı polimerin fiziksel özelliklerinin etkilenmeyeceği boyuttaysa bu yapı “polimer” bir yapıdır. Eğer monomer eklenmesi veya çıkarılması fiziksel özellikleri etkiliyorsa bu boyutta zincire sahip olan yapılar “oligomer” olarak adlandırılır.

Farklı kimyasal yapılara, fiziksel özelliklere, mekanik davranışlara, termal karakteristik özelliklere bağlı olarak polimerler,

- Doğal ve sentetik polimerler
- Organik ve inorganik polimerler
- Termoplastik ve termoset polimerler

- Plastikler, elastomerler, fiberler ve sıvı reçineler
- Ataktik, izotaktik ve sindiyotaktik polimerler

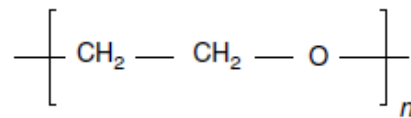
şeklinde sınıflandırılabilirler [1].

Polimerler elektrik ve elektronik endüstrisinde elektriksel yalıtım elemanı olarak, paketlenme endüstrisinde, biyomedikal uygulamalarda kullanılan bir malzeme türüdür. Farklı uygulama alanlarında kullanılmaya müsait termal, elektriksel ve mekanik özelliklere sahip olan bu malzemeler oldukça kolay işlenebilmektedirler. İnce film formunda zincir yapılarında meydana gelen değişikliklerden dolayı bu malzemeler polimerimsi veya polimerik adı ile anılırlar. Polimerik ve organik ince filmler son yıllarda gelişmiş uygulamalarda kullanılabilir olmalarından dolayı değer kazanmışlardır. Bu yapılar LED’lerde, sensörlerde, şarj edilebilir pillerde kullanılmaktadırlar [2-4].

1.2. POLİETİLEN OKSİT

Polimer ailesinin bilinen üyelerinden biri olan Polietilen oksit (PEO) biyolojik olarak kirlenmeme özelliği ile dikkat çekmektedir. Aynı zamanda zehirli olmayan organik yapıda olan bu polimer, biyomedikal uygulamalarda kullanışlı bir malzeme olmaktadır. PEO 20.000 g/mol molar ağırlığının altında değerlerde polietilen glikol (PEG) adı ile de bilinmektedir. Polietilen oksit düzenli olarak tekrar eden etilen oksit gruplarından meydana gelmektedir.

Yukarıdaki formül ile tanımlanan PEO karbon (C), hidrojen (H) ve oksijen (O) atomları içeren moleküllerden oluşan PEO zinciri Şekil 1.1’ de verilmektedir. Polimer ana zinciri kovalent bağlı C-O-C gruplarından oluşur. Yan dallar olarak da C-H grupları bulunmaktadır. PEO hidrokarbon polimer türüne dahil bir polimerdir.

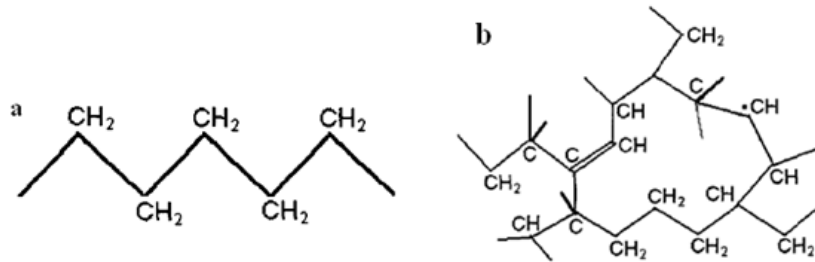


Şekil 1.1: Polietilen Oksit (PEO) molekül yapısı.

Etilen oksit grupları sıvı ortamlarda su ile kovalent olmayan etkileşimlere girer. Bu etkileşimde polimerik zincir ile su molekülleri ağırlıklı olarak hidrojen bağları kurarak etkileşirler. Oluşan bu bağ proteinlerin bağ yapabileceği bölgeleri kapatır ve proteinlerin polimer zincir üzerine tutunmasını engeller. Kirlenmezliği etkileyen bir diğer neden polietilen oksit zincirinin yapısıdır. Zincir spiral şeklindedir ve üzerine hücum eden hücre ve proteinlere karşı esnek bir yay gibi davranır. Böylece proteinlerin yüzeye tutunmalarına engel olur. Bu şekilde PEO biyomedikal uygulamalarda biyouyumlu bir kaplama malzemesi olarak önemli bir görevi üstlenmektedir. Bu avantajlarının yanında polietilen oksit suda çözünmek gibi bir dezavantaja da sahiptir. Suda çözünebilmesi polietilen oksitin su ortamında bazı makromoleküler yapılarını kaybetmesine ve kirlenmezlik özelliğinin etkisini yitirmesine neden olur [2].

1.3. PLAZMA POLİMERİZASYON VE PLAZMA POLİMERLER

Polietilen oksiti su ortamına karşı daha dayanıklı yapabilmenin yolu yapıdaki kovalent bağlanmayı arttırarak suda çözünmeye karşı dirençli hale getirmektir. Bunun için Şekil 1.2a ve 1.2b’ de polietilen oksit makromoleküllerin kovalent bağlarla oluşturacakları çapraz bağlı ağ yapısı suda çözünmeyen yapıyı elde etme yolunda kullanışlı bir metod olmaktadır [2]. Böyle bir yapıyı elde edebilmek için plazma polimerizasyon yöntemi kullanılabilir.



Şekil 1.2: a) Polimer zincirine örnek bir polimer yapısı b) Plazma polimer yapısı.

Düşük basınçta monomer ortamında yük boşalımı (plazma) oluşturularak elde edilen polimer ince filmler plazma polimer olarak tanımlanmaktadır. Plazma polimerizasyon tekniği birkaç angstrom boyutlarında istenilen özelliklere sahip ince filmler elde etmek için kolay ve ucuz bir yöntemdir. Plazma polimerizasyon sürecinde birçok farklı

reaksiyonun meydana gelme olasılığı var olduğundan plazma polimerler dallanmalar ve yeni grupların oluşması gibi karmaşık yapılar içermektedir. Bu karmaşık yapı elde edilen plazma polimer yapının kaynak olarak kullanılan polimerden belirgin bir farklılık olarak kolay çözünmeyen bir yapıya sahip olmasına neden olur. Plazma polimer filmler yüksek elektriksel direnç ve taşıyıcıya iyi tutunma özelliklerinden dolayı elektronik ve optik aygıt üreten endüstrilerde, ince film kapasitörlerde dielektrik madde olarak ve yarıiletken aygıtları koruyucu kaplamalarda, kimyasal yollarla modifiye edilebilen elektrotların yapısında, plastik optik aygıtlarda çizilmeye dayanıklı kaplamalarda, optik dalga kılavuzu olarak, ters yansıtıcı yüzeylerde, sıvı kristal ekranların (LCD) kaplamalarında, metaller ve alaşımlarda korozyon etkilerini azaltmak için kaplama olarak ters osmos özelliği gösteren membranların yapısında, LED’lerde, sensörlerde, şarj edilebilir pillerde ve entegre devrelerde metaller arası arayüzey dielektrik malzemesi olarak kullanılmaktadır [3, 4].

Kaplama ortamı basıncı, uygulanan akım, monomer akış hızı ve polimerizasyon süresi gibi parametreler değiştirilerek homojen, gözenekli, suda çözünmez, yüksek elektrik dirençli, kimyasal kararlılığa sahip, yüksek oranda çapraz bağlı, iyi tutunan, termal kararlılığa sahip farklı taşıyıcılara kaplanabilen plazma polimer ince filmler hazırlanabilir [4-8]. Plazma polimerlerde klasik polimerlere kıyasla zincirler daha kısadır ve çapraz bağlar yüzünden gelişigüzel olarak dallanmış durumdadırlar. Bu özelliğinden dolayı plazma polimerlerde çok sayıda serbest radikaller (elektronlar, iyonlar) tuzaklanmış durumda yapı içerisinde bulunur.

Plazma polimerler ile ilgili ilk çalışmalara 19. yüzyılın ikinci yarısında rastlanmaktadır. Williams ve Hayes [9] 0,1 – 3 Torr arasındaki basınçlar altında stiren içerisinde paralel plakalı elektrotlara sahip reaktörler kullanarak yük boşalımı yoluyla denemeler yapmışlardır. Bu çalışmalarında basıncın, monomer akış hızının ve taşıyıcı sıcaklığının polimerizasyona etkilerini incelemişlerdir. Denaro ve ekibi 1 Torr basınç altında stiren ve farklı monomerler ve 2 MHz’ lik boşaltım frekansı kullanarak polimerizasyonun başlangıcında elektron bombardımanı ile başlayan reaksiyonun daha sonra monomer yüzeyinden ortama katılan serbest taşıyıcıların da katkısıyla desteklendiğini gözlemişlerdir [10-12]. Benzer bir çalışmayı Westwood RF tipi uyarıcı kullanarak yapmıştır [13]. Poll ve ekibi yük boşalım bölgesine yakın yüzeylerde tutunmuş serbest

taşıyıcıların serbest bırakılıp polimerizasyona katkıları üzerine daha detaylı bir yöntem geliştirmiştir [14, 15]. Bir başka çalışmada 800kHz RF uyarıcı içerisinde stiren kullanarak bir polimerizasyon modeli geliştirmiştir. Bu model üç aşamada incelenmektedir. (a) Başlatıcı monomerlerin elektron darbeleri ile harekete geçirilmesi. (b) Oluşan serbest taşıyıcıların dağılması. (c) Bilinen polimerizasyonlarda olduğu gibi işlemin son bulması. Bu ve bundan önceki modeller göz önüne alındığında genel olarak polimerizasyon: (1) Yüksek enerjili elektronlarla monomerlerin gaz halinde aktive edilmesi (2) Monomerden kopan parçaların (serbest taşıyıcı) difüzyonu (3) Difüzyon sonucunda malzemenin taşıyıcı üzerine dağılıp tutunması (4) İşlemin sonlanması şeklinde aşamalardan oluşur. Poll ve ekibinin çalışmasına dayanan ve devamında gelen diğer çalışmaların tümünü içeren bir modelleme çalışması da Yasuda ve Hsu [16] tarafından yapılmıştır.

Çalışmamızda kullanılan uygulamaya benzer bir şekilde plazma polimer malzeme üretiminin ilk örnekleri Bradley ve Hammes tarafından paralel plakalı cam reaktörler kullanılarak Alüminyum (Al) elektrotlar arasında hazırlanmıştır [17]. Bu örneklerin elektriksel özellikleri incelenmiştir. Bu çalışmaların ışığında dielektrik özellikleri de keşfedilen plazma polimerleri geliştirmeye yönelik en etkin girişimler Stuart, Bashere, Doty, Williams-Hayes, Gregor, Hirai-Nakada gibi araştırmacılar tarafından yapılmıştır [9,18-22]. Bu çalışmalarda hazırlama tekniği olarak klasik yöntem olan yük boşalımı ile elde edilmiş plazma ortamında plazma polimer kaplama işleminin yanı sıra, organik buharın elektron bombardımanına maruz bırakılması ya da yine organik buharın UV ışığına maruz bırakılması şeklinde mekanizmalara sahip teknikler kullanılmıştır. Bunların dışında termal buharlaştırma tekniği de kullanılabilecek kaplama tekniklerinden biri olarak göze çarpmaktadır. Buharlaştırma yöntemi kullanılarak gerçekleştirilen plazma polimer hazırlama yöntemi Plazma Destekli Fiziksel Buharlaştırma Tekniği (PAPVD) olarak kaynaklarda yerini almaktadır. Buharlaşma sıcaklıklarına kadar ısıtıldıklarında polimerlerin çoğu parçalanır. Gaz halindeki bu polimer parçaları taşıyıcı üzerinde bir polimer ağı oluşturmadan yoğunlaşır. Bu işlem basit buharlaştırma tekniğinin temelini oluşturur [23]. Plazma polimerler çok sayıda farklı uygulama için potansiyel bir malzeme olarak göze çarpmaktadırlar. Farklı birçok uygulamada kullanılmak üzere elektriksel incelemelerin yanında optik incelemeler ve birçok farklı yüzey incelemeleri de yapılmaktadır. Yüzey incelemeleri özellikle biyomedikal sektöründeki uygulamalar için önemli bilgiler veren incelemeler olmaktadır. Dolayısıyla bu konu üzerine yapılan

Çalışmaların ve yayınların sayısı gün geçtikçe artmaktadır. Choukourov ve ekibi plazma destekli fiziksel buharlaştırma yoluyla hazırlanmış plazma polietilen oksit örneklerinin kütle spektroskopisi, FTIR analizi ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) gibi karakterizasyon yöntemleriyle plazma gücüne bağlı olarak incelemiştir [24]. Plazma etkisi altında polimerizasyon temelde doymamış karbon-karbon bağları içeren moleküllerin serbest taşıyıcı etkisi ile polimerizasyonuna dayanır. Plazma polimer yüzeyinde belirleyici etkilere sahip olan çapraz bağlılığın oranı özellikle yapının yumuşak fazdan amorf faza geçiş sıcaklığı olarak tanımlanan camsı geçiş sıcaklığı tespit edilerek incelenebilir. Bu tür bir inceleme için Differential Scanning Calorimetry (DSC) yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Camsı geçiş sıcaklığı dielektrik spektroskopi yöntemi ile de tespit edilebilir. Yapıda meydana gelen davranışların uygulanan dış alanın frekansına ve uygulanan sıcaklığa bağlılığını inceleyen bu yöntem ayrıca yapıdaki elektriksel polarlanma ve iletkenlik mekanizması hakkında bilgiler verir.

Dielektrik spektroskopi polimerlerin yapılarını ve moleküler dinamiklerini incelemeye kullanılan etkili bir karakterizasyon yöntemidir. Polimerlerin yapı-özellik bağını kurmada yardımcı bir teknik olan dielektrik spektroskopi bu sayede kullanım amacına uygun optimum kompozisyona sahip polimer yapıların elde edilmesinde etkili olabilen bir yöntem olarak göze çarpmaktadır. Dielektrik spektroskopinin diğer karakterizasyon yöntemlerine karşı başlıca avantajı yaklaşık 10^{-6} Hz- 10^{12} Hz aralığına kadar geniş bir frekans aralığında yapıyı inceleyebilmesidir. Bu sayede aynı örneğin farklı karakteristik boyutlardaki yapıtaşlarından kaynaklanan farklı rölaksasyon zamanlarının incelenebilmesi mümkün olmaktadır. Bu farklı karakteristik boyutlara ait rölaksasyon incelemesi polimer matrisinin yüksek frekanslarda 1 nm'nin altında karakteristik uzunluktaki yapılarının cevaplarını içeren hızlı ikinci (yerel) rölaksasyonları, orta frekanslarda gözlenen birkaç nanometre boyutlarında camsı geçiş ve polimer matrisinin ortak rölaksasyonu ve düşük frekanslarda nanometre ve mikrometre boyutlarında DC iletkenlik ve Maxwell-Wagner-Sillars (MWS) rölaksasyonu benzeri iletkenlik davranışlarını gözleyebilme imkanlarını bize vermektedir [25].

Amorf polimerler genelde α ve β olmak üzere iki temel dielektrik kayıp süreci sergilerler bunlar sırasıyla yüksek sıcaklıkta ve düşük frekans değerlerinde ve düşük sıcaklıkta yüksek frekanslarda gözlenirler. α rölaksasyonu ana zincirin büyük boyutlardaki yapısal

ve dizilimsel hareketlilikleri ile ilişkili bir büyüklük iken, β rölaksasyonu ise yan grupların ana zincirin veya küçük boyutlardaki yani lokal durumlardaki hareketlilikleri hakkında bilgiler taşır [26].

Plazma polietilen oksitin yapısal incelemesinde ve aynı zamanda genel olarak plazma polimer yapıların incelenmesinde Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Nuclear Magnetic Resonance (NMR), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Termogravimetric Analyze (TGA), X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Atomic Force Microscopy (AFM) gibi bazı karakterizasyon yöntemleri kullanılmaktadır. Bu yöntemler arasında da FTIR, XPS, SEM, AFM yöntemleri daha sık kullanılan yöntemler olarak dikkat çekmektedir. Plazma polietilen oksit üzerine yapılan incelemeler göz önüne alındığında Choukourov ve ekibinin plazma polietilen oksitin sentez aşamasını ve sonrasında yapısal özelliklerini Mass Spectroscopy (MS), XPS, Optical Emission Spectroscopy (OES) ve FTIR gibi teknikler kullanarak inceledikleri görülmektedir [2,24]. Bu grup ayrıca plazma polietilen oksit yapısının bir protein türü olan fibrinojene karşı direncini inceleyerek plazma polietilen oksitin belirgin özelliklerinden biri olan kirlenmezlik özelliğini ve bu özelliğe çapraz bağ yoğunluğunun etkisini incelemişlerdir [27]. Bu grubun çalışmaları dışında HU Wen-Juan ve ekibi plazma destekli kimyasal buharlaştırma yöntemiyle hazırlanmış plazma polietilen oksitin FTIR, AFM analizlerini kullanarak karakterizasyonu üzerine incelemeler yapmışlardır [28]. Changrok Choi ve ekibinin düşük molar kütleli polietilen oksit olarak bilinen polietilen glikol kullanarak elde ettikleri plazma polietilen glikol örneklerinin karakterizasyonunu yaptıkları çalışmada da AFM, yüzey temas açısı ölçümü gibi yöntemler kullanılarak yüzey yapısını incelemişlerdir [29]. Bunların dışında plazma polietilen oksitin karakterizasyonu amacıyla Sardella ve ekibinin [30,31], Yuliang J. Wu ve ekibinin [32], Bremmell ve ekibinin [33] çalışmaları vardır. Bu çalışmaların arasında Palumbo ve ekibinin [34] Plazma polietilen oksitin karakterizasyonu ve plazma polimerizasyon sürecinin incelenmesi üzerine yaptığı çalışma Choukourov ve ekibinin yaptığı çalışmalarla birlikte, elde edilen örneklerin yapısal analizleri sonucu elde edilen yapısal verilerin kıyaslanacağı bir referans niteliği taşımaktadır. Plazma polimerlerin dielektrik spektroskopi yöntemiyle incelenmesi Kumar ve ekibi [7], Xiong-Yan Zhao ve ekibi [35], Chowdhury ve ekibi [8], Hao Jiang ve ekibi [36] ve farklı gruplar tarafından da yapılmıştır. Ayrıca bunlara ilave

olarak Arvind ve ekibi [37], Labahn ve ekibi [38], Neagu ve ekibi [39] gibi grupların polimerler, polimer ince filmler ve polietilen oksit ve polietilen glikolün molar kütle ve bir takım katkılamalara bağlı dielektrik cevaplarını inceleyen çalışmaları vardır. Dielektrik spektroskopinin plazma polimer yapısının incelenmesinde kullanımı üzerine Fahmy ve ekibinin plazma poliakrilik asit, plazma polistiren [40-42], plazma poli alil alkol [43] ve plazma poliester [44] üzerine yaptıkları incelemeler dielektrik spektroskopi incelemelerimiz sırasında referans olarak kullanılan çalışmaların başında gelmektedir. Literatürde görüldüğü kadarıyla plazma polietilen oksitin dielektrik özelliklerini inceleyen bir çalışma bulunmamaktadır.

Plazma polimerler özellikle biyomedikal endüstrisinde oldukça yaygın bir kullanım alanına sahiptir. 1960 lardan bu yana birçok farklı biyomedikal aygıtta plazma polimerler sentetik malzemeler kullanılmaktadırlar. Plazma polimerleri bu alanda kullanılabilir kılan yüzeylerinin:

- Temiz ve etkin bir şekilde kurutulabilir olması
- Kaplanma süresinin saniyeler içerisinde gerçekleşecek kadar kısa olması
- Film halinde bol çapraz bağa sahip, gözenekli ve iyi engel olabilme özelliklerine sahip olması
- Kaplamaları taşıyıcıya yüksek tutunma becerisi göstermesi
- Olası birçok kimyasalın bir araya getirilmesini mümkün olması
- Monomer maliyetleri ihmal edilecek kadar düşük olması
- Kaplamaların steril olması.
- Kaplamaların toksik etki göstermemesi
- Mikroelektronik uygulamalarında yaygın olarak kullanılabilir olduğunun bilinmesi,

şeklinde sıralanabilir. Aslında en önemli özelliği de plazma polimer ürünlerin biyoyumlu olmalarıdır. Bu ürünler büyük oranda ya insan vücuduna temas eden ya da vücudun iç organlarında kullanılan malzemelerdir. Dolayısıyla bu ürünleri vücudun bir parçası gibi kabul etmesi çok önemlidir. Plazma polimerlerin medikal ve biyolojide:

- Temizlik
- Sterilize etme

- Pyrogen/endotoksin buharlaştırması
- Tutunucu bağların geliştirilmesi
- Biyomoleküllerin hareketsiz hale getirilmesi
- Islanabilirlik
- Elektriksel yalıtım
- Bozulmaya karşı koruma

gibi özelliklerinden dolayı kullanım alanı bulmaktadırlar. Plazma polimerlerin en iyi bilinen uygulama alanları:

- Kontak lensler
- Hücre kültürlerinin beslenmesi
- Sterilizasyon
- Kan etkileşmelerinin düzenlenmesi

gibi sıralanabilir. Bu malzemeler medikal alandaki kullanımlarının yanında ayrıca paketlenme alanında gıda malzemelerinin uzun süre kalitelerini yitirmeden korunmasını sağlayan ambalajlarda da kullanılmaktadırlar.

Bu çalışmada plazma polietilen oksit örneklerin dielektrik özellikleri örnek hazırlama sürecinde uygulanacak plazma uyarımı için kullanılan literatürde bulunmayan güç miktarına ve film kalınlığına bağlı olarak incelenmektedir. Plazma polietilen oksit yapısında var olduğu bilinen çapraz bağ yoğunluğunun plazma gücüne ve film kalınlığına bağlı olarak nasıl etkilendiği ve dielektrik özelliklerin nasıl değiştiği incelenerek literatüre katkı sağlanması amaçlanmaktadır. Bunun yanı sıra ısıtmanın çapraz bağ yoğunluğuna etkisi de incelenerek literatüre bu anlamda da katkı hedeflenmektedir.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. DİELEKTRİK ÖZELLİKLER

Empedans analiz cihazı tarafından belirlenen kapasitans ve dielektrik kayıp faktörü değerleri kullanılarak dielektrik özellikler incelenebilir. Dielektrik özelliklerin incelenmesi sürecine kondansatörler incelenerek başlanabilir.

2.1.1. Kondansatörler

Yük depolamak amacıyla aralarında düzgün elektrik alan oluşturacak kadar mesafe bulunan birbirine paralel iletken levhalardan oluşan elektriksel yapıya kondansatör veya kapasitör denir. Kondansatörler dairesel, silindirik gibi farklı geometrilere sahip olmakla birlikte tanımlamalarda paralel plakalı düzlem kondansatörler üzerinden örnekler verilecektir. İncelemek için hazırladığımız örnekler de paralel plakalı düzlem kondansatör formunda hazırlanmıştır.

2.1.1.1. Sabit Elektrik Alanda Kondansatör

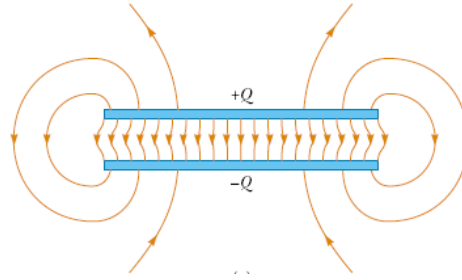
Kondansatörün paralel plakaları arasında boşluk bulunduğu durumda, plakalar arasında ΔV kadar potansiyel farkı uygulanırsa kondansatörün ΔV potansiyel farkına karşılık Q kadar yüklenmesi beklenir. Uygulanan potansiyel farkına karşılık kondansatörün ne kadar yükleneceğinin ölçüsü o kondansatörün kapasitansı olarak tanımlanır.

$$C_0 = \frac{Q}{\Delta V} \quad (2.1)$$

Burada C_0 boşluk (hava) kapasitörünün kapasitanstır ve birimi Farad, Q kapasitörde depolanan yük miktarıdır ve birimi Coulomb, ΔV elektrotlar arasında oluşturulan potansiyel fark ve birimi Volt'tur. Tanımına bakılarak, uygulanan potansiyel farkı arttıkça depolanan yük miktarının da artacağı yani kapasitenin alabileceği değerlerin sonsuza kadar gidebileceği düşünülse de bir kapasitörün depolayabileceği maksimum yük miktarı veya sahip olabileceği maksimum kapasite değeri kondansatörün geometrisine ve paralel plakalar arasında kalan bölgenin özelliklerine bağlıdır. İletken elektrotlar A yüzey alanına sahip düzlem plakalar olarak kabul edilirse, plakalar arası mesafe d kadar olduğunda ve plakalar arasında boşluk bulunduğunda kapasitans;

$$C_0 = \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (2.2)$$

şeklinde tanımlanır. Burada ϵ_0 boşluğun permitivitesi olarak adlandırılır ve değeri $8,85 \times 10^{-12}$ F/m' dir. Kondansatörün geometrisinde dikkat edilmesi gereken önemli bir nokta plakaların yüzey alan büyüklüğü ile plakalar arasındaki ortamın kalınlığı arasındaki ilişkidir. Plaka yüzey alanlarının büyüklüğünün plakalar arasındaki mesafeye oranla oldukça büyük mertebelerde olması istenir. Net bir sayısal ifade verilemese de, plaka alanı büyüklüğünün plakalar arası mesafenin büyüklüğünün yaklaşık 1000-10000 katı arasında olması plakalar arasında düzgün elektrik alan çizgilerinin oluşmasını ve plaka kenarlarında meydana gelecek olan düzgün olmayan elektrik alan çizgilerinin etkisinin toplam elektrik alan etkisine kıyasla ihmal edilebilecek kadar düşük olmasını sağlar. Bu tanımlamaya uygun boşluk kondansatörü Şekil 2.1' de görülmektedir.



Şekil 2.1: Boşluk kondansatörü.

Plakalar arasına dielektrik madde konulmasıyla kondansatörün plakaları arasındaki potansiyel fark düşer. Bunun nedeni iletken plakalardaki yüklerin dielektrik maddenin yüzeyinde biriken bağlı yük olarak adlandırılan yüklerle etkileşerek toplam yükün bir kısmını nötrlemesidir. Bu sayede elektrot plakalarının net yük miktarı azalacağından plakalar arasındaki elektrik alan ve dolayısıyla potansiyel fark;

$$\Delta V = \frac{\Delta V_0}{\epsilon} \quad (2.3)$$

bağıntısına göre azalır. Bir kapasitörün yüklenmesi kapasitörü yükleyen güç kaynağının potansiyel farkı ile plakalar arasındaki potansiyel fark aynı olana kadar süreceğinden, dielektrikli kondansatörün plakaları arasındaki potansiyel farkın azalması ile önceki potansiyel fark değeri tekrar elde edilene kadar güç kaynağından bir miktar yük daha

iletken plakalara gönderilir. Böylece aynı geometriye sahip kondansatörün plakaları arasına dielektrik madde konularak daha fazla yüklenmesi sağlanmış olur. Oluşan yeni kapasite değeri plakalarda toplanan yük miktarının uygulanan potansiyel farka oranı olarak yeniden tanımlanacak olursa;

$$C = \frac{Q_0}{\frac{\Delta V_0}{\varepsilon}} = \varepsilon \frac{Q_0}{\Delta V_0} \quad (2.4)$$

şeklinde verilir. Burada ε , dielektrikli kapasitörün boşluk kapasitörüne oranla daha fazla yüklenebilmesinin ölçüsüdür ve dielektrik sabiti olarak adlandırılır. Bu süreçte geometrisi aynı tutulmasına rağmen kondansatörün iletken plakaları arasındaki ortam değiştirilmiştir. Dolayısıyla kapasitedeki artış oranı ortamlar arasındaki bir orandan gelmektedir. Boşluk kapasitörünün kapasitesi ile dielektrik kapasitörün kapasitesi arasında;

$$C = \varepsilon \frac{Q_0}{\Delta V_0} = \varepsilon C_0 \quad (2.5)$$

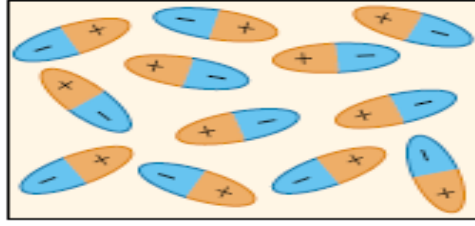
ilişkisi bulunmaktadır. Boyutları sabit bir kondansatörde yük boşalmasına neden olmayacak bir şekilde kondansatöre uygulanabilecek maksimum potansiyel farkı (voltaj) ya da plakalar arasında oluşturulabilecek maksimum elektrik alan şiddeti dielektrik sabiti ε' a bağlıdır.

2.1.1.2. Dielektriği Mikroskobik Boyutta İncelenmesi

Kondansatör plakaları arasında dielektrik madde olduğu durum için (2.3) denklemindeki plakalar arasındaki potansiyel farkının azalmasına bağlı olarak potansiyel farkından kaynaklanan E_0 elektrik alanının da;

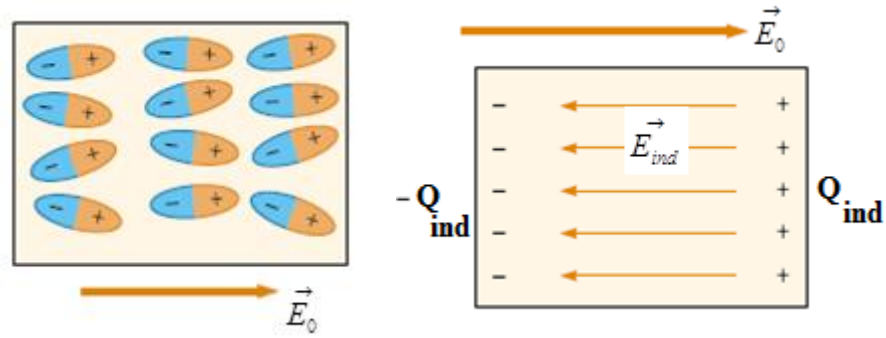
$$\vec{E} = \frac{\vec{E}_0}{\varepsilon} \quad (2.6)$$

oranında azalması beklenir. Bu durumu sürekli dipol moment içeren bir dielektriği gözönüne alarak açıklayalım. Plakalar arasında elektrik alan varlığı söz konusu değilken, basitçe Şekil2.2’de gösterildiği gibi polar moleküller gelişigüzel dağılmıştır.



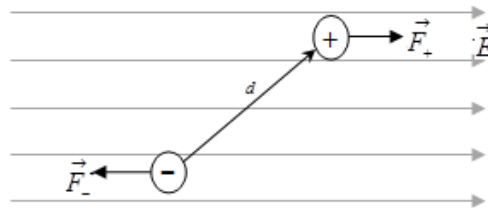
Şekil 2.2: Dış elektrik alanının olmadığı durumda dielektrikteki dipoller.

Kondansatör plakaları arasında bir $\vec{E}_0$ elektrik alanı uygulandığında, plakalar arasındaki dielektriğin sahip olduğu polar moleküllerin üzerine etki eden bir tork meydana gelir ve molekülleri uygulanan elektrik alan doğrultusunda Şekil 2.3' de gösterildiği gibi bir dönme hareketine zorlar.



Şekil 2.3: Dış elektrik alan uygulandığında dielektriğin yapısında dipollerin dizilimi.

Moleküllerin dönme hareketine verdikleri cevap sıcaklığa ve elektrik alanın frekansına bağlıdır. Bu açıklama eğer dielektrik malzeme kendiliğinden dipoller içeren bir yapıdaysa, yeterince doğru bir tanımlama içerecektir.



Şekil 2.4: Dış elektrik alan etkisi altındaki dipolün üzerinde oluşan tork.

Uygulanan dış elektrik alanın etkisiyle yapı içerisinde bulunan dipoller üzerine Şekil 2.4’ de görüldüğü gibi bir kuvvet çifti etki edecektir. Dipolün üzerine yük çifti tarafından etkiyen öteleme kuvveti yük çiftini oluşturan yükler eş büyüklükte olduğundan sıfırdır. Yük çifti tarafından dipol elektrik alan doğrultusunda yönelene kadar döndürücü bir kuvvet etki eder. Dolayısıyla dipol üzerine dış elektrik alanın etkisi ile $\vec{F}_-$ kuvvetinin uygulanma noktası etrafında dönüş göz önüne alınarak,

$$\vec{d} \times \vec{F} = \vec{\tau} \quad (2.7)$$

eşitliği gereğince,

$$\vec{d} \times q \vec{E} = \vec{\tau} \text{ ve } q \vec{d} \times \vec{E} = \vec{\tau}$$

$$q \vec{d} = \vec{\mu} \quad (2.8)$$

şeklindeki döndürücü kuvvet, dipol moment ve elektrik alan arasındaki ilişkiyi veren ifade elde edilir. Bu ifade gereğince $\vec{\mu}$ büyüklüğündeki dipol moment vektörünün (-) yükten (+) yüke doğru olmalıdır. Eğer plakalar arasındaki dielektrik madde polar olmayan moleküllerden meydana gelmiş ise, uygulanan dış elektrik alan ile dielektrikte bir indüklenme meydana gelir. Bu indüklenme dielektriği oluşturan polar olmayan moleküllerin çakışık durumda bulunan (+) ve (-) yük merkezlerinin birbirlerinden küçük bir mesafe kadar ayrılmalarına sebep olur. İndüklenmiş polar moleküller üzerine uygulanan dış elektrik alandan dolayı tork etki eder ve bu moleküller uygulanan elektrik alan doğrultusunda Şekil 2.3’de gösterildiği gibi bir dönme eğilimi gösterirler. Buna göre dipol moment Şekil. 2.4’te tanımlandığı gibi elektrik alanın gerektirdiği yönde dönme eğilimi gösterecektir.

Plakalar arasında dielektrik madde olduğunda potansiyel farkında, dolayısıyla plakalar arasındaki elektrik alanda meydana gelen azalma Gauss Yasası’ndan faydalanılarak daha ayrıntılı bir şekilde açıklanabilir. Plakalar arasında boşluk olduğu durumda paralel plakalı bir kondansatörün plakaları arasındabir Gauss yüzeyi seçilerek plakalar arasındaki elektrik alan;

$$\epsilon_0 \oint \vec{E} \cdot d\vec{S} = \epsilon_0 E_0 A = Q$$

$$E_0 = \frac{Q}{\epsilon_0 A}$$
(2.9)

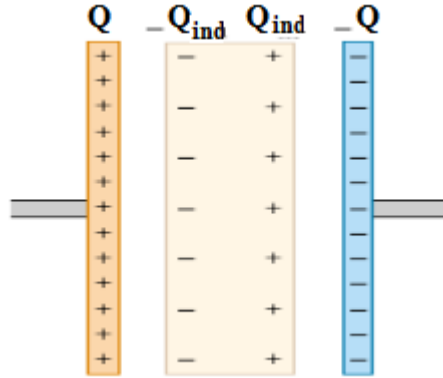
şeklinde belirlenir.

Eğer kondansatör plakaları arasında Şekil 2.5' teki gibi dielektrik madde varsa, plakalar arasındaki elektrik alan yine uygun bir Gauss yüzeyi seçilerek;

$$\epsilon_0 \oint \vec{E} \cdot d\vec{S} = \epsilon_0 EA = Q - Q'$$

$$E = \frac{Q}{\epsilon_0 A} - \frac{Q'}{\epsilon_0 A}$$
(2.10)

şeklinde belirlenir. Q' , plakalar arasında elektrik alan uygulandığında plakalar arasındaki dielektriğin plaka yüzeylerine yakın yüzeylerinde uygulanan elektrik alanın indüklemesi ile oluşan yükleri temsil eder. Q ve Q' yükleri zıt işaretli yükler olacağından, belirlenen Gauss yüzeyi üzerindeki net yük etkisi $Q - Q'$ şeklinde gösterilir.



Şekil 2.5: İndüklenme sonucunda plakalara yüzeylerinde oluşan yükler.

Daha önce (2.6) denkleminde belirtildiği gibi, plakalar arasına dielektrik madde yerleştirildiğinde plakalar arasındaki elektrik alanın büyüklüğü;

$$E = \frac{E_0}{\epsilon} = \frac{Q}{\epsilon \epsilon_0 A} \quad (2.11)$$

şeklinde olur. Azalmanın nedeni indüklenme sonucu dielektrik maddenin yüzeyinde oluşan yüklerden meydana gelen elektrik alanıdır. Bu E elektrik alanının büyüklüğü;

$$E' = \frac{Q'}{\epsilon_0 A} \quad (2.12)$$

olarak gösterilebilir.

Böylece kondansatör plakaları arasına dielektrik madde yerleştirildiğinde $\vec{E}_0, \vec{E}, \vec{E}'$ gibi üç elektrik alan vektöründen söz etmek mümkündür. Bu elektrik alan vektörlerinin büyüklükleri kendilerine neden olan yükler cinsinden ifade edilmek istendiğinde;

$$\frac{Q}{\epsilon \epsilon_0 A} = \frac{Q}{\epsilon_0 A} - \frac{Q'}{\epsilon_0 A}, \quad Q' = Q \left(1 - \frac{1}{\epsilon} \right) \quad (2.13)$$

şeklinde gösterilir. Denklem (2.13)' ün ikinci kısmından anlaşılacağı üzere, dielektrik yüzeyinde toplanan indüklenmiş yük miktarı Q' her zaman plaka yüzeyindeki serbest yük miktarı Q 'dan küçük olur.

Kondansatör plakaları arasında dielektrik madde bulunduğunda üç elektrik alanının varlığından bahsedilmişti. Bunlardan $\vec{E}$ vektörü, plakalar arasına dış elektrik alan uygulandığında dielektrikte oluşan elektrik alanı temsil eder ve büyüklüğü $\frac{Q}{\epsilon \epsilon_0 A}$ ile

gösterilir. Kondansatör plakaları arasında uygulanan dış elektrik alan $\vec{E}_0$ ile temsil edilir ve büyüklüğü $\frac{Q}{\epsilon_0 A}$ ile gösterilir. Kondansatör plakaları arasında uygulanan dış elektrik

alan ile plakalar arasındaki dielektrik maddede meydana gelen elektrik alan arasında fark vardır. Bu fark, elektrik alanlara neden olan yükler cinsinden yazılan denklemde küçük bir değişiklik yapıldığında;

$$\frac{Q}{A} = \epsilon_0 \left(\frac{Q}{\epsilon \epsilon_0 A} \right) + \frac{Q'}{A} \quad (2.14)$$

şeklini alır. Eşitlikteki $\frac{Q'}{A}$ terimi plakalar arasına dielektrik madde yerleştirildiğinde uygulanan elektrik alanda meydana gelen azalmayı temsil eder ve birim yüzeydeki indüklenmiş yük miktarı ya da elektrik polarizasyon olarak adlandırılır. Bu tanımlamadan dolayı indüklenmeyi polarize olma olarak da adlandırabiliriz. Dielektrik maddenin d kalınlığı da göz önüne alınarak elektrik polarizasyonun büyüklüğü;

$$P = \frac{Q'd}{Ad} \quad (2.15)$$

şeklinde gösterilebilir. Ad terimi dielektriğin hacmini temsil ederken, $Q'd$ terimi dipol momenti temsil eder. Dipol, aralarında kendi boyutlarıyla kıyaslandığında oldukça kısa bir mesafe ile birbirinden ayrılmış eşit ve zıt işaretli iki yük merkezinin oluşturduğu yapıdır. Dipol moment bir vektördür ve dipol moment vektörünün yönü (-) yük merkezinden (+) yük merkezine doğrudur. Elektrik polarizasyon da içerdiği dipol moment bileşeninden dolayı bir vektördür ve yönü (-) yük merkezinden (+) yük merkezine doğrudur. Denklem (2.13) aşağıdaki gibi yazıldığında;

$$\frac{Q}{A} = \epsilon_0 \left(\frac{Q}{\epsilon \epsilon_0 A} \right) + \frac{Q'}{A} \quad (2.16)$$

eşitlikteki $\frac{Q}{A}$ terimi elektrik deplasman olarak adlandırılır. Dielektrikte oluşan elektrik alan ve elektrik polarizasyon vektörünün birer vektör olmalarından dolayı elektrik deplasman da bir vektördür. Buna göre söz konusu üç vektörün aralarında;

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (2.17)$$

ilişkisi vardır.

2.1.2. Değişken Elektrik Alanda Kondansatör

Plakaları arasında boşluk bulunan bir kondansatöre;

$$V = V_0 e^{i\omega t} \quad (2.18)$$

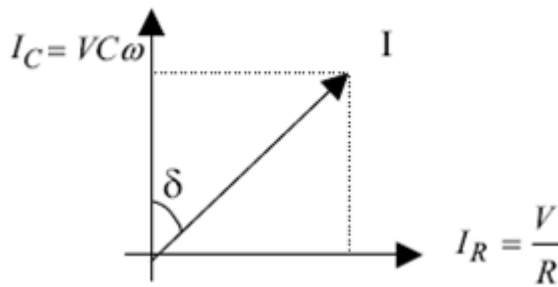
şeklinde değişken bir potansiyel uygulandığında, kondansatör;

$$Q = C_0 V = C_0 V_0 e^{i\omega t} \quad (2.19)$$

yükü ile yüklenir. Bu yüklenmeye neden olan yükleme akımı;

$$I_c = \frac{dQ}{dt} = i\omega C_0 V = I_0 e^{i\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right)} \quad (2.20)$$

şeklindedir. Yükleme akımı ile uygulanan voltaj arasında 90 derece faz farkı vardır. Bu durum plakaları arasında tamamen boşluğun bulunduğu yani herhangi bir maddesel ortamın bulunmadığı kapasitör için geçerlidir. Bu yapıdaki kapasitör ideal kapasitör olarak da tanımlanabilir. Eğer plakalar arasında bir dielektrik varsa kapasitöre potansiyel uygulanırsa yapının polarlanması sırasında enerji kaybı meydana gelir. Dolayısıyla akım ile plakalar arasındaki potansiyel farkı arasındaki faz farkı doksan dereceden farklı olacaktır. Bu durum Şekil 2.5' deki fazör diyagramıyla gösterilebilir.



Şekil 2.6: Fazör diyagramı.

Yükleme akımı ile eş zamanlı olarak, dielektrik maddede bir kayıp akımından söz edilebilir. Kayıp akımı uygulanan voltajla aynı fazdadır ve $G = 1/R$ kondüktans olmak üzere;

$$I_R = GV \quad (2.21)$$

ile gösterilir. Kondansatördeki toplam akım;

$$I = I_c + I_R = (i\omega C + G)V \quad (2.22)$$

şeklindedir. Dielektrikteki enerji kaybından dolayı, yükleme akımı ile toplam akım arasındaki faz farkı meydana gelir. Kayıp faktörü yükleme akımı ile toplam akım arasındaki faz açısının tanjantı alınarak bulunur;

$$\tan \delta = \frac{I_R}{I_c} = \frac{1}{\omega RC} \quad (2.23)$$

Değişken alan etkisi altında yükleme ve kayıp akımlarının aralarındaki faz farkı göz önüne alındığında dielektrik maddenin içerisinde yükleme ve kayıp bileşenleri olarak tanımlanabilecek bir ifade kullanılabilir. Bu amaçla dielektriğin ayırt edici özelliklerinden biri olan dielektrik sabiti kompleks bir ifade olarak;

$$\varepsilon^* = \varepsilon_1 - i\varepsilon_2 \quad (2.24)$$

şeklinde yazılabilir. Toplam akım da yine bu ifadeden faydalanılarak;

$$I = (i\omega\varepsilon_1 + \omega\varepsilon_2) \frac{C_0}{\varepsilon_0} V \quad (2.25)$$

şeklinde ifade edilebilir. Belirtilen kompleks ifadelerdeki ε_2 terimi kayıp faktörünü temsil eden terimler;

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \quad (2.26)$$

denklemleriyle dielektriğin değişken alan etkisi altında kayıp faktörünü ifade ederler. Dielektrikte gözlenen akımlar akım yoğunluğu ile ifade edilebilir. Buna göre değişken alan etkisi altında dielektrikte gözlenen kompleks akım yoğunluğu;

$$J^* = (i\omega\varepsilon_1 + \omega\varepsilon_2)E = \varepsilon^* \frac{dE}{dt} \quad (2.27)$$

şeklinde. Dielektrikte meydana gelen alternatif iletkenlik, dielektrikte gözlenen kayıpla ilişkili olduğundan dielektriğin alternatif iletkenliği;

$$\sigma_{ac} = \omega \epsilon_2 \quad (2.28)$$

şeklinde gösterilebilir.

Polarizasyon kavramının temelinde elektrik dipol olarak adlandırılan yapıların davranışları ya da elektrik alana verdikleri tepki vardır. Elektrik dipoller dipol momentlerle temsil edilirler. d mesafesi ve q yüküne sahip yüklerden meydana gelen elektrik dipolün dipol momenti,

$$\vec{\mu} = q \vec{d} \quad (2.29)$$

şeklinde gösterilir. Dielektriğin elektrik alan etkisi altında polarize oluşu bir dış kuvvet etkisi altındaki harmonik harekete benzer. Bir z eksenini doğrultusunda denge konumu ile bir z_0 konumu arasında harmonik hareket yapan m kütleli bir cismin hareket denklemi,

$$m \frac{d^2 z}{dt^2} + F_s + kz = 0 \quad (2.30)$$

olarak gösterilir. Burada F_s , yapıdaki yüklü varlıkların polarlanmaları sırasında karşılaşılabilecek sürtünme kuvvetini, k ise yüklü varlıkları bulundukları ortama bağlayan bağ kuvvetine ait sabiti temsil eder. $\sqrt{k/m} = \omega_0$ eşitliği göz önüne alınarak e yüküne sahip elektrik dipole;

$U = Ch$ hızına sahip elektrik alan içinde etki eden sürtünme kuvveti,

$$F_s \cong \frac{\mu_0 e^2 \omega_0^2}{6\pi} \frac{dz}{dt} \quad (2.31)$$

olarak gösterilir. Hareket denkleminde sürtünme kuvvetinden gelen ivme katkısı,

$$\frac{F_s}{m} = 2\gamma \quad (2.32)$$

şeklinde gösterilir ve 2γ ifadesi sürtünme faktörüdür. Sürtünme faktörü hareket denkleminde yerine konursa elektrik dipolün hareket denklemi,

$$\frac{d^2 z}{dt^2} + 2\gamma \frac{dz}{dt} + \omega_0^2 z = 0 \quad (2.33)$$

olarak elde edilir. Burada,

$$\omega_0' = \sqrt{\omega_0^2 - \gamma^2} \quad (2.34)$$

olmak üzere denklemin çözümü,

$$z = z_0 e^{-\gamma t} \cos \omega_0' t \quad (2.35)$$

olarak elde edilir. Burada z sönüm etkisi altında ω_0 doğal salınım frekansına sahip bir salınıcının yer değiştirme ifadesidir. ω_0' sönümlü salınım hareketinde rezonans frekansının azalmasını temsil eder. Salınım yapan dipolün enerjisi zamanla eksponansiyel bir değişim gösterir,

$$W = W_0 e^{-2\gamma t} = W_0 e^{-t/\tau} \quad (2.36)$$

τ dipolün rölaksasyon zamanıdır. Relaksasyon ile sürtünme faktörü arasında,

$$\tau \equiv \frac{1}{2\gamma} \quad (2.37)$$

bağıntısı vardır. Dipol lokal E' alanına maruz bırakıldığında hareket denklemi,

$$\frac{d^2 z}{dt^2} + 2\gamma \frac{dz}{dt} + \omega_0^2 z = \frac{e}{m} E' \quad (2.38)$$

şeklini alır. Dielektriğin birim hacminde N tane salınım yapan dipol olduğu kabul edilirse,

$$\vec{\mu} = e \vec{z} \text{ ve } \vec{P} = Ne \vec{z} \quad (2.39)$$

polarizasyonu elde edilir. Uygulanan dış elektrik alanına etkisi daha sonra Clausius-Mosotti bağıntısı ile elde edeceğimiz yerel elektrik alan ifadesi olan,

$$\vec{E}' = \vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0} \quad (2.40)$$

ifadesinde olduğu gibi ele alınırsa hareket denklemi,

$$\frac{d^2 P}{dt^2} + 2\gamma \frac{dP}{dt} + \left(\omega_0^2 - \frac{Ne^2}{3m\epsilon_0} \right) P = \frac{Ne^2}{m} E \quad (2.41)$$

elde edilir. Çevre etmenler rezonans frekansını,

$$\omega_0'' = \sqrt{\omega_0^2 - \frac{Ne^2}{3m\epsilon_0}} \quad (2.42)$$

kadar düşürür. Hareket denklemi değişken,

$$E = E_0 e^{i\omega t} \quad (2.43)$$

elektrik alanının etkisi altında,

$$P = P_0 e^{i(\omega t + \phi)} = \frac{Ne^2/m}{\omega_0''^2 - \omega^2 + i\omega 2\gamma} E \quad (2.44)$$

şeklini alır. 2γ sürtünme faktöründen dolayı P ile E arasında ϕ faz farkı meydana gelir. P kompleks bir ifade olur. $P/\epsilon_0 E$ oranı ortamın kompleks permitivitesi olarak,

$$\epsilon^* = 1 + \frac{P}{\epsilon_0 E} = 1 + \frac{Ne^2/\epsilon_0 m}{\omega_0''^2 - \omega^2 + i\omega 2\gamma} \quad (2.45)$$

ile frekansa ve sürtünmeye bağlı olarak gösterilebilir.

2.1.3. Polarizasyon Mekanizmaları

Dielektrik, elektrik alana polarize olarak cevap verir. Polarizasyon dipollerin elektrik alan etkisine verdikleri tepkiden meydana gelir ve tanım itibariyle polarizasyon birim hacimdeki dipol moment değerine karşılık gelir. (2.38) denkleminde faydalanarak polarizasyon,

$$\vec{P} = N \vec{\mu} \quad (2.46)$$

şeklinde gösterilir. N birim hacimde bulunan dipol moment sayısı, $\vec{\mu}$ ortalama dipol moment büyüklüğüdür. Birim hacimdeki ortalama dipol moment ile yerel elektrik alan,

$$\vec{E}' \text{ ve } \vec{\mu} = \alpha \vec{E}' \quad (2.47)$$

şeklinde ilişkilendirilebilir. Burada α polarizlenebilme katsayısı olarak adlandırılır. Dielektrik sabiti ve uygulanan elektrik alan ile ilişkili olarak polarizasyon,

$$\begin{aligned} \vec{P} &= (\epsilon - 1)\epsilon_0 \vec{E} \\ &= N\alpha \vec{E}' \end{aligned} \quad (2.48)$$

denklemini ifade edilir. Bu denklem dielektriğin makroskobik boyuttaki parametresi olan " ϵ " dielektrik sabiti değerini moleküler parametreler olan N, α ve $\vec{E}'$ ile ilişkilendirir.

2.1.3.1. İndüklenme İle Polarizasyon

a. Elektronik Polarizasyon

Elektrik alan etkisi altında atomun elektronlar ve çekirdekten oluşan yükleri hareket ettirilebilir. Başlangıçta yük merkezleri çakışık olan ve dolayısıyla polar olmayan molekülün elektrik alan uygulandığında yük merkezleri Şekil 2.7' de görüldüğü gibi birbirlerinden biraz ayrılır. Elektrik alan uygulandığında molekülün polarize hale gelmesi ile meydana gelen dipol moment $\vec{\mu}_i$ 'nin molekül üzerine lokal olarak etki eden $\vec{E}'$ alanıyla olacağını düşünecek olursak, meydana gelen polarizasyon,

$$\vec{\mu}_i \alpha_m = \vec{E}' \quad (2.50)$$

denklemini gösterilebilir. Burada α_m , molekülün polarizlenebilme katsayısıdır. Aslında iki ara terimin birleşiminden meydana gelir.

$$\alpha_m = \alpha_e + \alpha_a \quad (2.51)$$

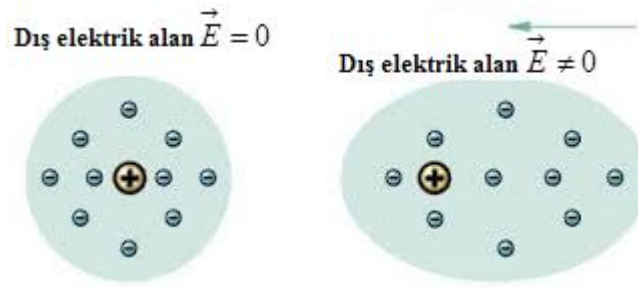
$\alpha_e \Rightarrow$ Elektron bulutunun elektrik alan etkisi altında yer değiştirme kabiliyetini; diğer deyişle polarizlenebilirliğini temsil eder.

$\alpha_a \Rightarrow$ Çekirdeğin polarizlenebilirliğidir. Elektrik alan etkisi altında çekirdeğin hareket etme kabiliyetini temsil eder.

Bütün atomlar bu tip polarizasyona kısa zaman aralıklarında uğrarlar. Kısa zaman aralıklarında gözlemlenmesini değişken elektrik alan göz önüne alındığında yüksek frekanslarda gözlemlenmesi olarak da tanımlanabilir.

$\approx 10^{12} \text{ Hz} \Rightarrow$ Çekirdek polarizasyonu

$\approx 10^{15} \text{ Hz} \Rightarrow$ Elektron polarizasyonu



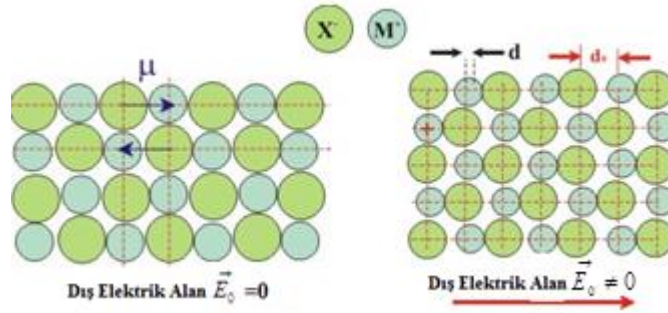
Şekil 2.7: Elektronik Polarizasyon.

Madde elektriksel olarak düşünöldüğünde negatif elektron bulutu ile çevrelenmiş pozitif bir çekirdekten meydana gelir. Bir dış elektrik alan bu maddeye etkidiğinde elektronlar çekirdeğe oranla az miktarda bir yer değiştirmeye uğrarlar. Etki ile dipol momentler meydana gelmiş olur. Bu durum maddenin elektronik polarizasyonu olarak adlandırılır.

Farklı cinste atomlardan meydana gelen bir molekülde atomlar elektronları eşit olarak paylaşmazlar. Elektronlar kuvvetli bağlara sahip atom etrafında yoğunlaşırlar. Bu tür moleküllerde atomlar arasında zıt yüklenme söz konusudur. Bir dış elektrik alan etkisi altında atomların denge konumlarından uzaklaşmaları şeklinde değişir. Bu durum da etki ile meydana gelen dipol momentlere neden olur.

b. İyonik Polarizasyon

Elektronik polarizasyonun bir benzeri olarak kristal bir örgüyü oluşturan iyonların Şekil 2.8’ de görüldüğü gibi hareket etmeleri sonucunda dipollerin oluşması da iyonik polarizasyon olarak adlandırılır. İyonik kristallerde gözlenir. İyonik polarizlenme α_i polarizlenebilme katsayısı ile temsil edilir. Zıt yüklerin zıt yönlü hareketlerinden meydana gelir. Elektronik polarizasyondakine oranla daha uzun bir zaman aralığı gerektirir. Dolayısıyla daha düşük frekanslarda gözlenir.



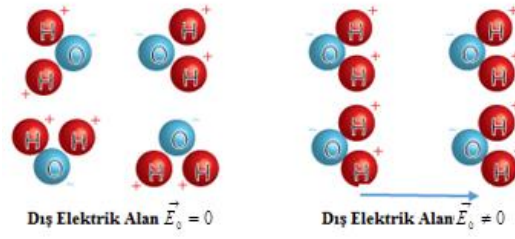
Şekil 2.8: İyonik Polarizasyon.

2.1.3.2. Dipolar Polarizasyon

Moleküllerin asimetrik dağılıma sahip farklı cins atomları elektrik alan varlığı söz konusu olmadığında dahi dipol momentlerin var olmasına neden olur. Bir dış elektrik alan uygulandığında bu dipol momentler üzerine Şekil 2.9’ da görüldüğü gibi tork uygulanır ve uygulanan elektrik alanın gerektirdiği yönde yönelmeleri gerçekleşir. Bu şekilde meydana gelen polarizasyon dipolar polarizasyon olarak adlandırılır. Dipolar polarizasyon tipik olarak 1kHz ile 1MHz arası frekans değerlerinde gözlenir. Bu polarizasyon mekanizmaları polarizasyona uğrayan dipollerin polarizlenebilme katsayıları cinsinden,

$$\alpha_e, \alpha_a, \alpha_i, \alpha_d$$

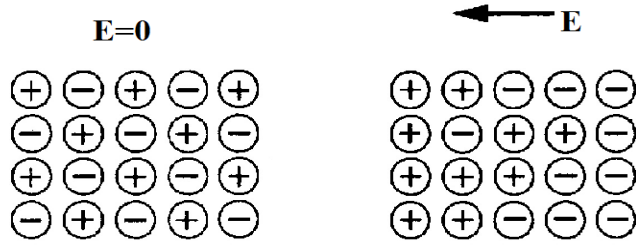
katsayılarıyla temsil edilirler. Sırasıyla elektronik, atomik, iyonik ve dipolar polarizlenebilme katsayıları olarak adlandırılırlar. Bu katsayılar atomlarda, moleküllerde ya da katı yapılarda lokal olarak bağlı bulunan yükleri ifade ederler.



Şekil 2.9: Dipolar Polarizasyon.

2.1.3.3. Yüzeylearası Polarizasyon

Elektronik, atomik ve dipolar polarizasyon mekanizmaları bağlı yük taşıyıcılarının yer değiştirmesi ya da dönmesinden meydana gelirken, yüzeylearası polarizasyon ise hareket edebilen yük taşıyıcılardan kaynaklanır. Diğer polarizasyon mekanizmalarında moleküller uygulanan alandan kaynaklanan ve çevre etmenlerin polarize olması sonucu değişime uğrayan bir yerel alanın etkisi altında iken, yüzeylearası polarizasyonda ise dielektriği oluşturan örgü ve tabaka yüzeyleri arasındaki boşluklara Şekil 2.10' da görüldüğü gibi yüzey yüklerinin birikmesi sonucunda meydana gelen dielektrik bozukluklar baş rolü oynar. Yüzeylearası polarizasyon, uygulanan elektrik alanın heterojen dielektriklerde bulunan örgü duvarları arası boşlukların, düzensiz dizilim sonucu oluşan boşluklar gibi makroskobik alanların yapı içerisinde kısmen serbest hareket edebilen yükler üzerinde gösterdikleri etki sonucunda ortaya çıkar. α_s ile temsil edilir. Dielektrikler iyi iletkenler olmadıklarından yük taşıyıcıları yavaş hareket ederler. Dolayısıyla polarizasyonun meydana gelmesi de yavaş bir süreçtir. Bundan dolayı yüzeylearası polarizasyon $\approx 10^{-2} Hz$ civarındaki frekanslarda gözlenir. Maxwell-Wagner iki yüzey kondansatörü bu mekanizmayı açıklamakta kullanılan yöntemlerdendir. Bu yöntem gereğince iki tabakalı yapıya sahip dielektriğin dielektrik sabiti elde edilir.



Şekil 2.10: Yüzeylerarası Polarizasyon.

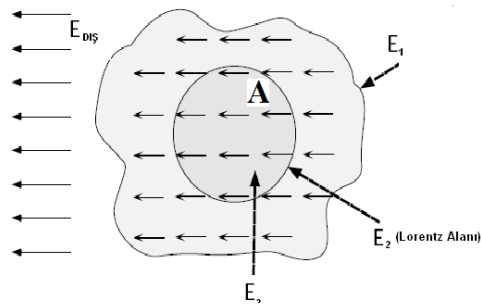
2.1.4. Clausius Mossotti Bağıntısı

Bir dielektrikte tanımlanan mekanizma çeşitlerinin hepsinin görünmesi mümkündür. Bu durumda dielektriğe ait toplam polarizlenebilme katsayısı,

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_a + \alpha_i + \alpha_d + \alpha_s \quad (2.52)$$

ile gösterilir.

Moleküler boyutta elektrik polarizasyonu tanımlamak amacıyla daha önce de tanımlanmış olan bazı eşitliklerde olduğu gibi $N, \alpha, \vec{E}'$ terimleri kullanılabilir. α polarlanabilirlik, elektrik yük taşıyıcıları ve taşıyıcıların polarize olmaları ile ilgili öncü bilgileri barındırmaktadır. Bundan dolayı N ve $\vec{E}'$ parametrelerini elemek gerekir. Moleküller arası etkileşmelerin ihmal edilebildiği düşük basınçtaki gazlarda bölgesel etkiye sahip $\vec{E}'$ alanı uygulanan $\vec{E}$ alanına eş kabul edilebilir. Yüksek basınçta, özellikle yoğun fazdaki katılarda ve sıvılarda bir A referans molekülüne etkileyen alan, çevre etkenlerin polarizasyonu kullanılarak modifiye edilebilir. Bu etkiyi hesaba katmak için Şekil 2.11' deki model göz önüne alınabilir.



Şekil 2.11: Dielektrikte meydana gelen iç elektrik alan.

Bu modelde referans molekülü A' nın sanal bir küreyle çevrelendiği varsayılır. Küre içindeki moleküller küre dışındaki polarizasyonun değişmediği kabul edilerek yer değiştirirlerse, A molekülü üzerinde etkiyen elektrik alanı iki alan tarafından engellenir:

$\vec{E}_1$: Elektrot plakalarının yüzeyindeki serbest yüklerden kaynaklanan elektrik alan,

$\vec{E}_2$: Sanal kürenin sınırlarını belirleyen, dipol zincirlerinin serbest uçlarından kaynaklanan elektrik alan (Lorentz Lokal Alanı)

Aslında sanal küre içerisinde A molekülü hacminde moleküller de vardır. Bu moleküller A molekülüne oldukça yakın konumda bulunurlar ve bundan dolayı herbirinin konumları ve şekilleri de göz önüne alınmalıdır. Bu son yaklaşım da bir $\vec{E}_3$ alanı ile temsil edilir. Bu alanlar kullanılarak,

$$\vec{E} = \vec{E}_1 + \vec{E}_2 + \vec{E}_3 \quad (2.53)$$

denklemini elde edilir. Serbest yüklerden kaynaklanan elektrik alan katkısı uygulanan elektrik alana eşit kabul edildiğinden, $\vec{E}_2$ yi hesaplamak için sanal kürenin sınırlarını belirleyen yüklere karşılık bağlı yüklerin bulunduğu ve bunların benzer bir şekilde polarizasyon vektörü ile temsil edilebileceği kabul edilebilir. Polarizasyon,

$$\vec{P} \cdot \hat{n} d\vec{A} = P \cos \theta dA \quad (2.54)$$

denklemini ile tanımlanır. Herbir dA yüzey elemanı A molekülü üzerinde,

$$d\vec{E}_2 = \frac{P \cos \theta}{\epsilon_0 4\pi r^2} d\vec{A} \quad (2.55)$$

alan şiddetini geçirir. Herbir yüzey elemanı dA için aynı düşey fakat eşit ve zıt yönlü yatay yüzey bileşenlerine sahip izdüşümleri ortaya çıkar. Böylece düşey bileşen $dE_2 \cos \theta$ olur ve,

$$\vec{E}_2 = \oint_{\text{küre}} \frac{P \cos^2 \theta}{\epsilon_0 4\pi r^2} d\vec{A} \quad (2.56)$$

alan şiddeti bulunur. Bu alan uygulanan elektrik alana paralel konuma gelmek için döner ve onu kuvvetlendirir. Küresel kovuktaki bağlı yüklerden kaynaklanan elektrik alan uygulanan elektrik alan cinsinden,

$$\vec{E}_2 = \frac{1}{3} \frac{\vec{P}}{\epsilon_0} = \frac{\vec{E}}{3} (\epsilon - 1) \quad (2.57)$$

şeklinde gösterilir. Küre içerisindeki moleküllerin herbirinin hareketlerinden kaynaklanan $\vec{E}_3$ alan katkısını belirlemek için moleküllerin dağılımı ve polarizlenebilirlikleri ile ilgili bilgi sahibi olunması gerekir. Bu bilgiler elde edilebilir olsa da, matematiksel bir yaklaşımla moleküllerin katkısını belirlemek zordur. Genel bir yöntem olarak sanal küre içerisinde A molekülüne komşu moleküllerin varlığını $\vec{E}_2$ alanının hesaplanması sırasında sanal küreyi oluşturmak için dielektriğin polarizasyon durumunu rahatsız ederek bir kovuk açmadan önce tanımlanmış kabul edilir. Bundan dolayı sanal küre içerisinde A molekülüne komşu moleküllerin herbirinin hareketinden kaynaklanan elektrik alan katkısı,

$$\vec{E}_3 = 0 \quad (2.58)$$

alınır. Bu yaklaşım ilk olarak 1850’ de Clasius Mosotti tarafından yapılmıştır. Bu yaklaşımlar neticesinde,

$$\vec{E}' = \vec{E}_1 + \vec{E}_2 = \vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0} = \frac{\vec{E}}{3} (\epsilon + 2) \quad (2.59)$$

elde edilen bu denklemle moleküler $\vec{E}'$ parametresi makroskobik parametrelere dönüştürülür. Mikroskobik ile makroskobik arasında ilişki kurma doğrultusunda Mosotti denklemi,

$$\frac{N\alpha_i}{3\epsilon_0} = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \quad (2.60)$$

elde edilir. Böylece polarizasyonun temelini oluşturan dipole ait polarizlenme katsayısı α_i ile dielektrik sabiti ε arasındaki ilişki kurulmuş olur. Eğer,

$$N = \frac{N_A}{V} = N_A \frac{\rho}{M_a} \quad (2.61)$$

olarak alınırsa,

$$\frac{N\alpha_i}{3\varepsilon_0} = \frac{M_a}{\rho} \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = P_M \quad (2.62)$$

denklemleri ile indüklenmiş molar polarizlenme bulunabilir. Burada N_A Avogadro sayısı, α_i ise indüklenmiş polarizlenebilme katsayısıdır.

2.1.5. Debye Denklemleri

Kalıcı $\vec{\mu}$ dipol momentlere sahip bir molekül elektrik alana bırakıldığında, molekül alana uygun bir doğrultuya gelmek için döner. Dipolün dış alana uyum sağlamak için dönüşü potansiyel enerjisini en düşük seviyede tutmak amacından kaynaklanır. Dipolün potansiyel enerjisi,

$$U = -\mu E_i \cos \theta \quad (2.63)$$

şeklinde tanımlanmaktadır. Burada E_i dış elektrik alanının yerine dipol üzerine etkiyen yerel elektrik alan olarak kullanılır. Elektrik alan etkisi altında bir yörünge hareketi izleyecek olan dipolün hareketi taradığı katı açı ile temsil edilebilir. Bir katı açı içerisinde bir dipolün bulunma olasılığı Boltzmann Dağılım Fonksiyonu ile,

$$\frac{e^{\mu E_i \cos \theta / k_B T}}{\int e^{\mu E_i \cos \theta / k_B T} d\Omega} d\Omega \quad (2.64)$$

şeklinde tanımlanır. Dipol momentin bu yöndeki ortalama değeri,

$$\mu \langle \cos \theta \rangle = \frac{\int_0^\pi \mu \cos \theta e^{\mu E_i \cos \theta / k_B T} \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi e^{\mu E_i \cos \theta / k_B T} \sin \theta d\theta} \quad (2.65)$$

buradan,

$$\langle \cos \theta \rangle = \coth\left(\frac{\mu E_i}{k_B T}\right) - \frac{k_B T}{\mu E_i} = L\left(\frac{\mu E_i}{k_B T}\right) \quad (2.66)$$

Burada “L” Langevin Fonksiyonunu ifade eder ve,

$$L(y) = \coth y - y^{-1} \quad (2.67)$$

şeklinde tanımlanır. Bu fonksiyon,

$$L(y) = \frac{y}{3} - \frac{y^3}{45} + \frac{2y^5}{945} - \frac{y^7}{4725} + \dots \quad (2.68)$$

şeklinde açılır ve büyük sıcaklık değerleri ve düşük yerel elektrik alan değerlerinde $y \ll 1$ kabul edilirse, Langevin Fonksiyonu,

$$L(y) \cong \frac{y}{3} \quad (2.69)$$

olarak kabul edilir. Böylece dipolar polarizasyon,

$$P_0 = N\mu \langle \cos \theta \rangle = \frac{N\mu^2 E_i}{3k_B T} = N\alpha E_i \quad (2.70)$$

şeklinde ifade edilebilir. Bu polarlanma durumuna elektronik polarizasyon ifadesi de eklenirse eşitlik,

$$P = NE_i \left(\alpha_e + \frac{\mu^2}{3k_B T} \right) \quad (2.71)$$

olarak her iki polarizasyon durumu da göz önüne alınarak yazılabilir. Termal titreşimler etkin bir dönüş gerçekleşmesine engel olurlar. Eğer uygulanan alan sabit ise dönme

durumu indüklenme durumu ile birleşerek yukarıdaki eşitlik Mosotti bağıntısında yerine yazılırsa, Debye Formülü olarak bilinen,

$$P_M = \frac{M_a}{\rho} \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{N}{3\varepsilon_0} \left(\alpha_i + \frac{\mu_p^2}{3k_B T} \right) = \frac{N}{3\varepsilon_0} (\alpha_i + \alpha_{or}) \quad (2.72)$$

eşitliğini oluştururlar. Burada α_{or} dönme hareketine ait polarizlenebilme katsayısıdır ve,

$$\alpha_{or} = \frac{\mu_p}{3k_B T} \quad (2.73)$$

ile ifade edilir. Eğer dielektrik üzerine değişken alan uygulanırsa, dipoller salınım hareketi yaparlar ve birbirlerine sürtünürler. Değişken alan etkisi altında dipollerin hareketi sonucu oluşan polarizasyon da değişkendir veya diğer bir deyişle zamanın bir fonksiyonu olarak değişimler gösterir. Bir $t=0$ anında $\vec{E}$ elektrik alan etkisi altında,

$$P_\infty = P_E + P_A \quad (2.74)$$

denkleminde görüldüğü gibi polarizasyon meydana gelir. Burada P_∞ , elektrik alan etkisi ile anlık olarak elektronların ve çekirdeğin polarize oluşundan kaynaklanan polarizasyondur. Bu polarizasyon anlık olup kaybolacaktır. Zaman ilerledikçe dipoller döneceklerdir ve herhangi bir t anında,

$$P(t) = P_\infty + P_{(dipol)} = (\varepsilon - \varepsilon_0)E(t) \quad (2.75)$$

denkleminde olduğu gibi zamana bağlı bir polarizasyon eşitliği elde edilir. Burada,

$$P_{(dipol)} = (\varepsilon - \varepsilon_0)E(t) \quad (2.76)$$

dipolar polarizasyonun değişiminin dipollerin denge konumundan farklarıyla oranlanabileceği düşünülerek, dipolar polarizasyonun zamanla değişeceği kabul edilmiş olur ve bu durum,

$$\frac{dP_{(dipol)}}{dt} = \frac{1}{\tau} (P_{s(dipol)} - P_{(dipol)}) \quad (2.77)$$

şeklinde yazılır. Burada τ dipollerin iki denge durumu arasındaki rölaksasyon zamanıdır ve $P_{s(dipol)}$, sabit elektrik alan etkisinde polarizasyondur.

$$P_{s(dipol)} = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)E \quad (2.78)$$

olarak alınır, polarizasyonun zamanla değişim denklemi,

$$\frac{dP_{(dipol)}}{dt} = \frac{1}{\tau} [(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)E - P_{(dipol)}] \quad (2.79)$$

şeklini alır. Denklem uygulanan E alanının değişken olması halinde,

$$\tau \frac{dP_{(dipol)}}{dt} + P_{(dipol)} = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)E_0 e^{i\omega t} \quad (2.80)$$

şeklinde elde edilir. İntegral alındığında,

$$P_{(dipol)} = C \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (2.81)$$

elde edilir. $C \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$ terimi diferansiyel denkleme dönüştürülerek,

$$P_{(dipol)} = K e^{\frac{t}{\tau}} + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)E_0}{1 + i\omega\tau} e^{i\omega t} \quad (2.82)$$

denklemi elde edilir. Eşitliğin sağındaki birinci terim değişken davranışı temsil eder ve $t \rightarrow \infty$ iken sıfıra gider. İkinci terim kalıcı davranışı temsil eder. Değişken alan söz konusu olduğunda uygulanan alan ile polarizasyon vektörü arasında faz farkı olacağından,

$$\varepsilon^* = \varepsilon_1 - i\varepsilon_2 \quad (2.83)$$

dielektrik sabiti kompleks şekilde gösterilir. Relaksasyon kavramı da ele alınmak istendiğinde kompleks dielektrik sabiti,

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)(1 - i\omega\tau)}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (2.84)$$

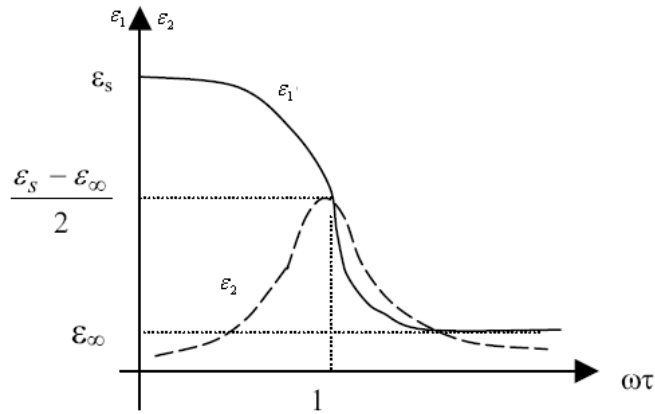
olarak gösterilir. Elde edilen son denklemin reel ve imajiner kısımları Debye Denklemleri olarak adlandırılırlar. Debye Denklemleri birbirinden ayrı bir şekilde,

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \\ \varepsilon_2 &= \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \end{aligned} \quad (2.85)$$

olarak gösterilir. Debye denklemleri Şekil 2.12' de görüldüğü gibi değişken elektrik alan etkisi altında dielektrikte meydana gelen polarizasyonda relaksasyon zamanının etkisini ortaya koyarlar. Dipollerin dönüşleri sırasında sürtünmeler sonucunda meydana gelen enerji kaybı da,

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty + \omega^2\tau^2} \quad (2.86)$$

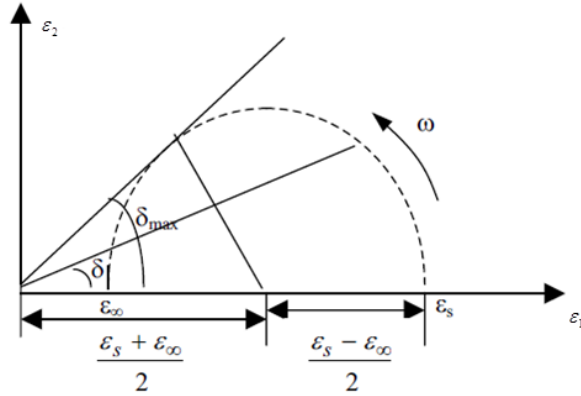
denklemini ile ifade edilir.



Şekil 2.12: Debye Rölaksasyon Grafikleri.

2.1.6. Argand Diyagramları ve Cole-Cole Bağlıları

Debye eşitlikleriyle tanımlanan ϵ_2 dielektrik kayıp ve ϵ_1 dielektrik sabiti terimlerinin birbirine bağıllığı deneysel olarak incelendiğinde yarım çember benzeri bir görüntüye sahiptir. Düşey eksen de imajiner permitivite ve yatay eksen de gerçek permitivite değerlerinin bulunduğu yarım çember Şekil 2.13’ te görülmektedir.



Şekil 2.13: Debye Rölaksasyonu.

Şekildeki yarım çembere ait çember denklemi,

$$x^2 + y^2 = r^2 \quad (2.87)$$

çember denklemine göre yazılmak istenirse,

$$\left[x - \frac{(\epsilon_s + \epsilon_\infty)}{2} \right]^2 + y^2 = \left[\frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)}{2} \right]^2 \quad (2.88)$$

şeklinde yazılabilir. Bu eşitlikte x eksenini “ ϵ_1 ” ve y eksenini “ ϵ_2 ” permitivite değerlerini temsil etmektedir. Bu denklem Debye Eşitlikleri kullanılarak;

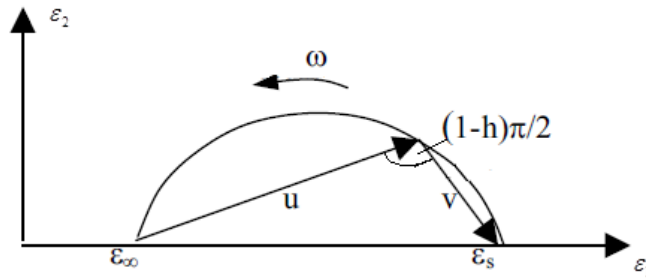
$$(\epsilon_1 - \epsilon_\infty)^2 + (\epsilon_2)^2 = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2.89)$$

şeklinde ifade edilebilir. Koordinat noktaları olarak çemberin yüksek frekans değerlerindeki ayağı $(\epsilon_\infty, 0)$, düşük frekans değerlerindeki ayağı $(\epsilon_s, 0)$ ve çemberin

maksimum noktası $\left(\frac{\epsilon_s + \epsilon_\infty}{2}, \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2}\right)$ şeklinde tanımlanmaktadır. Dielektrik rölaksasyona ait noktaların tamamı bu koordinat noktalarının omurgasını oluşturduğu bir eğri üzerine dağılmaktadır. Bu eğri bir çemberdir ve bu çemberin merkezi $\left(\frac{\epsilon_s + \epsilon_\infty}{2}, 0\right)$ noktasındadır. Yarıçapın büyüklüğü de $\frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2}$ kadardır. Koordinat sisteminin merkezinden itibaren çemberin tamamını içine alabilecek açı değeri $\delta_{\max}$ açısı ile tanımlanmıştır. Bu açının sinüsü,

$$\sin \delta_{\max} = \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{\epsilon_s + \epsilon_\infty} \quad (2.90)$$

şeklinde ifade edilebilir. Buraya kadar bahsedilen tam çembersel yaklaşım tek tip bir polarlanma mekanizmasının gözlemlendiği ve tüm dipollerin rölaksasyon zamanlarının aynı olduğu durum için düşünülebilir. Buna karşılık genelde tüm dielektriklerde birden fazla türde dipole yapıda bulunabilir. Bu durumda tek tip bir rölaksasyon zamanı yerine bir rölaksasyon zamanı dağılımı söz konusu olur. Birden fazla rölaksasyon zamanı söz konusu olduğunda oluşacak rölaksasyon zamanı dağılımı tam düzgün olmayan bir çembersel şekil ifade eder. Çemberin merkezi $(x', 0)$ noktası olarak alınabilir. Eğer tek tip rölaksasyon mekanizması söz konusu değilse, bu durumda çemberin merkezinin x-ekseninin altında bir yerde bulunması yani bir $(x', (-y'))$ koordinatında bulunması beklenir. Bu durum Cole-Cole Bağıntısında Argand Diagramından faydalanılarak açıklanmaktadır. Cole-Cole bağıntısına ait Şekil 2.14' te görülmektedir.



Şekil 2.14: Cole-Cole Rölaksasyonu.

Cole-Cole rölaksasyon bağıntısının Şekil 2.14’ deki veriler kullanılarak uygulanabileceği bağıntıyı elde etmek için (2.85) eşitliğindeki Debye Denklemleri kullanılarak kompleks elektrik permitivite,

$$\varepsilon^* = \varepsilon_1 - i\varepsilon_2 = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} (1 - i\omega\tau) \quad (2.91)$$

şeklinde elde edilir. Bu ifadede parantez içerisindeki ifade paydadaki ifadenin çarpanlarından biridir. Dolayısıyla eşitlik,

$$\varepsilon^* = \varepsilon_1 - i\varepsilon_2 = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} \quad (2.92)$$

şeklini alır. Paydadaki $1 + i\omega\tau$ ifadesi için,

$$1 + i\omega\tau = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_1 - \varepsilon_\infty - i\varepsilon_2} \quad (2.93)$$

yazılabilir. Buradan,

$$i\omega\tau = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty - \varepsilon_1 + \varepsilon_\infty + i\varepsilon_2}{\varepsilon_1 - \varepsilon_\infty - i\varepsilon_2} = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_1) + i\varepsilon_2}{\varepsilon_1 - \varepsilon_\infty - i\varepsilon_2} \quad (2.94)$$

ifadesi elde edilir. Şekil 2.14 göz önüne alındığında,

$$v = (\varepsilon_s - \varepsilon_1) + i\varepsilon_2 \quad \text{ve} \quad u = (\varepsilon_1 - \varepsilon_\infty) - i\varepsilon_2 \quad (2.95)$$

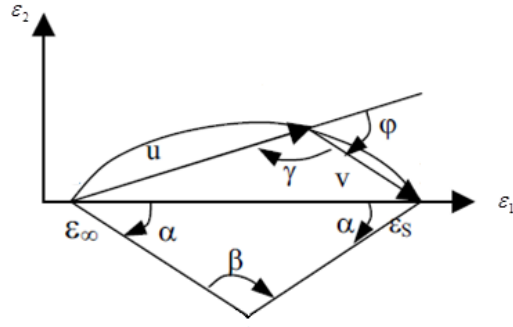
büyüklikleri tanımlanır. “v” ve “u” büyüklikleri arasındaki oran,

$$\frac{v}{u} = i\omega\tau \quad (2.96)$$

şeklindedir. i imajiner ifadesinin “ $e^{i\frac{\pi}{2}}$ ” şeklinde de yazılabileceği göz önüne alınırsa,

$$\frac{v}{u} = \omega\tau e^{i\frac{\pi}{2}} \quad (2.97)$$

halinde Şekil 2.15’ den faydalanılarak ifade edilebilir.



Şekil 2.15: Argand Diyagramında açılar.

Şimdiye kadar bahsettiğimiz rölaksasyon durumu Debye rölaksasyonunu açıklamada kullanılabilir. Eğer birden fazla rölaksasyon söz konusuysa Cole-Cole Bağıntısı göz önüne alınır. Cole-Cole Bağıntısına göre kompleks elektrik permitivite,

$$\varepsilon_1 - i\varepsilon_2 = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau)^{1-h}} \quad (2.98)$$

şeklinde verilir. Bu eşitlik daha önce yaptığımız değişiklikte olduğu gibi,

$$1 + (i\omega\tau)^{1-h} = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_1 - \varepsilon_\infty - i\varepsilon_2} \quad (2.99)$$

şeklinde yazılırsa,

$$(i\omega\tau)^{1-h} = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_1 + i\varepsilon_2}{\varepsilon_1 - \varepsilon_\infty - i\varepsilon_2} = \frac{v}{u} \quad (2.100)$$

bağıntısı elde edilir. Bu bağıntıya bağlı olarak,

$$\frac{v}{u} = (\omega\tau)^{1-h} i^{1-h} = (\omega\tau)^{1-h} e^{i\frac{\pi}{2}(1-h)} \quad (2.101)$$

şeklinde elde edilir. Burada h rölaksasyon davranışının Debye tipi davranıştan uzaklaşmasına ait olan bir katsayıdır ve değeri sıfıra eşit veya büyük birden ise küçük olur. Debye tipi davranışta h sıfır olur.

2.1.7. Değişken Elektrik Alan İletkenliği

Değişken elektrik alan (AC) iletkenliği, değişken alanda dielektrik ortamda meydana gelen polarizasyona harcanan enerji ile orantılı olup, polarizasyon mekanizmalarına bağlı olarak açıklanabilir. Polarizasyon mekanizmaları yaygın durumlara ve lokal durumlara ait olmak üzere başlıca iki gruba ayrılabilir. Yaygın durumlara ait polarizasyon ancak yüksek frekanslarda ölçülebilen bir iletkenliğe neden olabilir ve meydana gelen AC iletkenliğinin frekansın karesi ile orantılı olduğu gözlenmektedir. ω^2 bağıllığı klasik Drude Teorisine göre,

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma_0}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2.102)$$

olarak gösterilebilir. $\sigma(0)$, DC iletkenliğine özdeşdir. Yaygın durum polarizasyonuna ait relaksasyon zamanı çok küçük olup 10^{-15} sn mertebesinde. Serbest taşıyıcı davranışına ait olan ω^2 bağıllığının küçük frekanslarda AC iletkenliği $\sigma(\omega)$ ' ya katkısı yoktur. Küçük frekans iletkenliğinin lokal durumlardaki davranışlara ait olup frekansa $\sigma(\omega) \propto \omega^n$ şeklinde doğru orantılı bir şekilde bağlı olduğu bilinmektedir. N denel sonuçlara göre < 1 olarak elde edilmektedir. Dielektrik ortamda birden çok farklı denge konumuna sahip dipoller bulunduğu göz önüne alınır ve dipollerin farklı denge konumları arasında ΔE kadar bir enerji farkı ile bulunabildiği kabul edilirse, dipollerin yönelimine ait τ relaksasyon zamanının dağılımı oldukça geniş bir zaman aralığında olur.

$\sigma(\omega) \propto \omega^s$ bağıllığı teorik olarak ilk defa 1961' de Polak ve Geballe tarafından tayin edilmiştir. Austin ve Mott AC iletkenliği için,

$$\sigma(\omega) = \frac{\pi}{3} [D(E_F)]^2 k T e^2 \alpha^{-5} \omega \left[\ln \left(\frac{v_{ph}}{\omega} \right) \right]^4 \quad (2.103)$$

ifadesini elde etmişlerdir. İfadelerdeki $\left[\ln \left(\frac{v_{ph}}{\omega} \right) \right]^4$ terimine göre $\sigma(\omega)$ nun frekansa

ω^s şeklinde bağlı olduğu görülmektedir. Burada $D(E_F)$ birim hacmin içerisinde Fermi enerjisinde bulunan taşıyıcı sayısı, k Boltzmann sabiti α^{-1} yük taşıyıcıların yapı içerisinde davranışını temsil eden dalga fonksiyonuna ait sönüm faktörü ve v_{ph} ise fonon frekansıdır.

2.1.7.1 Alternatif Elektrik Alan İletkenlik Mekanizmaları

Amorf malzemelerde gözlenen başlıca iki alternatif iletkenlik mekanizması Kuantum Mechanical Tunneling (QMT) ve hoplama mekanizmalarıdır. Bu iki ana mekanizmanın bazı türevleri de yapıda gözlenebilen mekanizmalardandır. Alternatif iletkenliğin temelinde dielektrik kayıp vardır. Yapıda dielektrik kaybın oluşmasının nedeni, yük taşıyıcıların belirli bölgeler içerisinde ve bu bölgelerin arasında hareketleridir.

a. Kuantum Mekaniksel Tünelleme

Yapı içerisindeki kusurlardan dolayı sürekli durumda bulunmayan yerel durumlar arasında potansiyel bariyerleri bulunduğu göz önüne alınarak, Yerel durumlar potansiyel kuyuları içerisindeki dalga fonksiyonları olarak tanımlanırlar. Yerel durumlar yani potansiyel kuyuları arasında bir dalga fonksiyonunun geçiş yapabilmesi, enerjisinin potansiyel kuyusunun enerjisinden küçük olması durumunda potansiyel bariyeri içerisinde tünelleme yapmasına bağlıdır. Dolayısıyla kuantum mekaniksel tünelleme sürecindeki iletim potansiyel bariyerinin genişliğine ve sönüm faktörüne bağlıdır. Bu etkenler göz önüne alındığında kuantum mekaniksel tünelleme için iletkenlik,

$$\sigma_{ac} = \frac{\pi^4}{24} e^2 k_B T \alpha^{-1} [N(E_F)]^2 \omega R_\omega^4 \quad (2.104)$$

elde edilir. Burada e elektronun yükü, T Kelvin cinsinden sıcaklık, α^{-1} dalga fonksiyonunun sönüm parametresi, $N(E_F)$ fermi seviyesindeki durum yoğunluğu, ω açısal frekans ve R_ω belirli bir frekansta lokal durumlar arası uzaklık veya tünelleme mesafesidir. İletkenlik sıcaklığa lineer bir şekilde bağlıdır.

$$R_\omega = (2\alpha)^{-1} \ln\left(\frac{1}{\omega\tau_0}\right) \quad (2.105)$$

Burada τ_0 karakteristik röleksasyon zamanıdır. Kuantum mekaniksel tünellemeye ait s değeri de,

$$\frac{d[\ln \sigma_{ac}(\omega)]}{d(\ln \omega)} = s = 1 - 4/\ln(1/\omega\tau_0) \quad (2.106)$$

şeklinde ve sıcaklığa bağlı değildir. s değeri Kuantum mekaniksel Tünelleme için genelde 0,81 civarındadır.

b. Küçük Polaron Tünellemesi

Deneysel olarak s değerinin sıcaklık artışı ile arttığı ve bunun elektronların hareketleri sırasında oluşumlarına neden oldukları polaronlardan kaynaklandığı düşünülmektedir. Elektronların geçiş yaptıkları yerlerdeki yük merkezlerinin polarize olmasına neden olması sonucu ortaya çıkan polaronların sıcaklıktan etkilenmesi beklenebilir. Bu durumda s değeri,

$$\frac{d[\ln \sigma_{ac}(\omega)]}{d(\ln \omega)} = s = 1 - \frac{4}{\left[\ln \left(\frac{1}{\omega \tau_0} \right) - \frac{W_H}{k_B T} \right]} \quad (2.107)$$

Polaron tünellemesi olarak tanımlanan bu mekanizma lokal bölge çiftleri kavramını adacıklı yapılara genişletmemiz halinde karşımıza çıkmaktadır. Temel olarak Kuantum Mekaniksel tünellemeye dayanmaktadır. Polaron tünellemesi için iletkenlik ifadesi Kuantum Mekaniksel Tünellemeye ait iletkenlik ifadesi ile aynıdır. Polaron tünellemesindeki tünelleme mesafesi,

$$R_\omega = (2\alpha)^{-1} \left[\ln \left(\frac{1}{\omega \tau_0} \right) - \frac{W_H}{k_B T} \right] \quad (2.108)$$

şeklinde tanımlanır. Burada W_H aktivasyon enerjisidir ve polaron enerjisine,

$$W_H \cong \frac{W_p}{2} \quad (2.109)$$

şeklinde bağlıdır.

c. Büyük Polaron Tünellemesi

Yüksek oranda polar olan yapılarda yük iletimi sadece elektron tarafından değil, aynı zamanda elektronu çevrelediği düşünülen bir fonon bulutunun bu elektronun hareketliliğinden etkilenmesi sonucu polarize olması ile ortaya çıkan polaronlar

tarafından da kontrol edilir. Farklı iki lokal duruma ait polaron kuyularının üst üste gelmesi ile polaron hoplama enerjisi düşer ve aktivasyon enerjisi,

$$W_H = W_{HO} (1 - r_p / R) \quad (2.110)$$

Burada r_p polaron yarıçapı, R lokal bölgeler arası mesafe, W_{HO} ise polaron kuyusunun derinliğine karşılık gelen ve tüm lokal bölgeler için aynı olan bir sabit değerdir.

$$W_{HO} = \frac{e^2}{4e_p r_p} \quad (2.111)$$

Büyük polaron tünellemesi olarak adlandırılan bu iletkenlik mekanizmasında iletkenlik,

$$\sigma_{ac}(\omega) = \frac{\pi^4}{12} e^2 (k_B T)^2 [N(E_F)]^2 \frac{\omega R_\omega^4}{2\alpha k_B T + W_{HO} r_p / R_\omega^2} \quad (2.112)$$

şeklinde tanımlanır. Bu mekanizma için s değerleri,

$$s = 1 - \frac{8\alpha R_\omega + 6r_p W_{HO} / k_B T R_\omega}{(2\alpha R_\omega + r_p W_{HO} / k_B T R_\omega)^2} \quad (2.113)$$

şeklinde verilmiştir. Deneysel olarak s değerleri sıcaklık arttıkça azalır. Belirli bir sıcaklık değerinde tekrar artmaya başlar.

d. Hoplama Modeli

Pike tarafından röleksasyona ait olan W aktivasyon enerjisi ile R lokal bölgeler arası mesafe arasında ilişki kurarak bir elektronun lokal bölgeler arası hoplama yaparak geçişini tanımlamıştır. Elliott da bu modeli iki elektron için tanımlamıştır. Aralarında R kadar mesafe bulunan bölgelerin potansiyelleri çakıştığında etkin bariyer yüksekliğini W_M gibi bir değerden W potansiyel değerine indirirler. W ile W_M arasındaki ilişki,

$$W = W_M - \frac{2e^2}{\pi \epsilon \epsilon_0 R} \quad (2.114)$$

şeklindedir. Burada ϵ dielektrik sabitidir. Bu modelde iletkenlik,

$$\sigma_{ac}(\omega) = \frac{\pi^3}{12} N^2 \epsilon \epsilon_0 \omega R_\omega^6 \quad (2.115)$$

R_ω , belirli bir frekansta hoplama mesafesi, ω açısal frekans ve N durum yoğunluğudur.

$$R_\omega = \frac{2e^2}{\pi \epsilon \epsilon_0 [W_M + k_B T \ln(\omega \tau_0)]} \quad (2.116)$$

şeklinde verilir. Deneysel olarak s değerleri artan sıcaklıkla azalır. s değerlerinin sıcaklığa bağlılığı,

$$s = 1 - \frac{6k_B T}{W_M + k_B T \ln(\omega \tau_0)} \quad (2.117)$$

şeklindedir.

2.1.8. Polimer ve Polimerimsi Yapılarda α ve β Rölaksasyonları

Polimer ve polimerimsi yapılar için kompleks dielektrik fonksiyonun frekansa ve sıcaklığa bağlılığı 3 temel süreçten kaynaklanabilir. Bunlar:

- a) Moleküler dipollerin polarlanmaları
- b) Hareketli yük taşıyıcıların (elektron, boşluk ve iyonlar) yayılması
- c) İlave bir polarizasyona neden olan arayüzeylerde yüklerin birbirinden ayrılması

Bu polarizasyon katkıları dielektrik spektroskopisi incelemelerinde dielektrik kayıptaki maksimum kaybın gözlemlendiği bölgeler olarak dielektrik sabitinde de basamaklı şekilde azalmalar olarak gözlenmektedir.

Elektrik alan altında moleküler dipollerin davranışı dipolar polarizasyon olarak daha önce tanımladığımız mekanizmanın tipik bir örneğidir. Daha sonra polarize olan dipollerin boyutlarına bağlı olarak bu polarizasyon mekanizmasını kendi içinde sınıflara ayıracağız. Düzensiz sistemlerde yük transferi hoplama yoluyla iletkenlik şeklinde meydana gelir. Bunun ötesinde, bu tür sistemlerin içerisinde yükün hareketi elektriksel rölaksasyonlar şeklinde meydana gelir. İyonik veya elektronik (polaron olabilir) yük pozitif ve negative zıt yüklerle çevrili durumdadır. Bu yük taşıyıcının herhangi bir yeni duruma hoplayarak geçiş yapması polarizasyon bulutunun takip edebilmesine bağlı olarak başarılı bir yük

transferi ile sonuçlanır. Eğer başarılı bir polarizasyon meydana gelemezse yani yüklerden oluşan bulut bu yükün hareketini takip edemezse, yük büyük bir olasılıkla eski durumuna geri döner. Yük taşıyıcı ile onu çevreleyen ortamın bu ortaklaşa hareketi bir τ rölaksasyon zamanını gerektirir. Eğer uygulanan dış elektrik alanın frekansı $1/\tau$ ’ dan daha büyükse yük ve bulut sistemi uygulanan elektrik alanı takip edemez ve polarlanma becerisi azalır. Bu şekilde yapı içerisinde aynı zamanda iletkenliğe de katkı sağlayan kısmen serbest yüklerin kendilerini çevreleyen ortamla birlikte hareketleri neticesinde uygulanan dış elektrik alan etkisi altında frekansa bağlı bir şekilde yapıdaki toplam polarizasyona bir katkısı söz konusu olur.

Yüklerin yapı içerisinde kusurlarla birbirinden ayrılmış bölgelerin kenarlarında birikmeleri neticesinde de polarlanmaya katkı söz konusudur. Bu tür polarizasyon mikro ve makro boyutlar arası bir boyut olan mezoskopik boyutlarda Maxwell-Wagner-Sillars (MWS) mekanizması ile tanımlanmaktadır. MWS modeli yapıyı homojen olmayan bir yapı olarak ele alır. Bir başka açıdan yapıyı farklı dielektrik sabiti değerlerine sahip, paralel veya seri bağlı kapasitörlerden oluşan bir şekilde ele alır. Ara fazlarda yapı içerisinde heterojen bölgeler arasındaki sınırlarda yükler uygulanan elektrik alan etkisi altında birikmeler yaparak dielektrik sabiti değerini arttırırlar. Bu mekanizmadan kaynaklanan polarizasyon katkısı moleküler dipollerin hareketlerinden kaynaklanan polarizasyon katkısından oldukça büyüktür. Faz geçişleri sırasında faz farklarından kaynaklanan sınırlar ortadan kalkar dolayısıyla birikmeler söz konusu olamaz. Bu durumda dielektrik sabiti azalır.

MWS polarizasyonunun makro boyutlarda meydana gelen diğer türü ise elektrot polarizasyonu olarak adlandırılır. Bu polarizasyon diğer mekanizmalara kıyasla çok büyük bir polarlanma katkısı sağladığından, kendisi ile aynı frekanslarda meydana gelmesi olası diğer polarizasyon mekanizmalarını etkilerini maskeler ve gözlenebilmelerini engeller. Genelde yük hareketliliğinin fazla olduğu, iletkenliği yüksek örneklerde gözlenir. Bu mekanizmanın meydana gelişinde elektrot örnek ara yüzeyinde uygulanan elektrik alanın etkisiyle yük taşııcıların kısmen birikmeler yapmasıdır. Bu birikmeler arayüzeyin iki yanında pozitif ve negative yüklerin toplanmasına ve büyük bir dipol moment oluşturarak, toplam polarizasyona katkı yapmalarına neden olur.

Özellikle moleküler dipollerin polarlanması yapısal değişimlerden veya faz değişimlerinden belirgin bir şekilde etkilenir. Polimer ve polimerimsi yapılarda faz değişimi yapının yumuşak esnek bir halden amorf ve kırılğan bir hale geçmesi şeklinde gözlenir. Bu geçiş durumları esnasında dielektrik spektroskopi incelemeleri yapılması halinde farklı frekans ve sıcaklık bölgelerinde ilgili örneğin bulunduğu sıcaklık ve frekansa özgü rölaksasyon bölgeleri gözlenebilir.

2.1.8.1. *a Rölaksasyonu*

Yüksek sıcaklık değerlerinde dielektriklerin tipik rölaksasyon zamanı $\approx 10^{-13}$ s değerlerindedir ve yerel dönme şeklinde moleküler hareketleri temsil eder. Bu sıcaklık değerlerinde polimer yapının vizkositesi 10^{-2} - 10^{-1} poise değerindedir. 1 Poise, $0,1 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ değerine karşılık gelir ve birim zamanda birim mesafeyi kateden madde miktarına karşılık gelir. Sıcaklık düştükçe rölaksasyon zamanı ve vizkosite belirgin bir şekilde artar. Vizkositedeki bu değişim deneysel olarak Vogel-Fulcher-Tamman (VFT) Bağıntısı ile incelenebilir. VFT bağıntısı,

$$\nu(T) = \frac{1}{2\pi\tau(T)} = \nu_{\infty} \exp\left[\frac{-DT_0}{T - T_0}\right] \quad (2.118)$$

şeklinde verilmektedir. Burada $\nu_{\infty} = (2\pi\tau_{\infty})^{-1}$ yüksek sıcaklıklarda gözlenmesi beklenen rölaksasyon frekansı, D yapının amorf bir hale dönmesine bağlı olarak artması beklenen kırılğanlığına ait ifade ve T_0 Vogel sıcaklığı veya ideal dinamik camsı geçiş sıcaklığıdır.

Yapının rölaksasyon frekansının faz değişimi olmaması halinde sıcaklık düşüşü ile birlikte lineer bir şekilde azalması beklenen bir durumdur ve bu davranış Arrhenious tipi davranış olarak tanımlanır. Bir hal değişimi söz konusu olduğu durumda frekansın sıcaklığa bağlı olarak Arrhenious davranışından sapması ne kadar kırılğan olduğu hakkında bilgiler içerir. Eğer frekansın sıcaklığa bağlı davranışında azalan sıcaklıkla rölaksasyon frekansı Arrhenious davranışında keskin bir şekilde sapsa, bu yapının kırılğanlığının yüksek olduğuna işaret eder. Camsı geçiş sıcaklığına gelindiğinde tipik rölaksasyon frekansının 10^{-2} Hz değerlerinde olması vizkositenin de yaklaşık 10^{13} poise değerlerinde olması beklenir.

2.1.8.2. β Rölaksasyonu

Yapının camsı fazdaki dinamiğini incelemek komşuları tarafından sarılmış, adeta bir kafes içerisinde olan molekülün hareketliliği göz önüne alınarak bir yorum yapılmaktadır. Bu fazda yapının uygulanan dış elektrik alan karşısında sergilediği hareketlilik β tipi polarlanmaya ait rölaksasyona karşılık gelir. Sahip olduğu rölaksasyon zamanı 10^{-10} - 10^{-12} s aralığındadır. Bu rölaksasyon amorf yapılarda gözlenen Arrhenious davranışına uyumlu bir şekilde sıcaklığa bağlılık sergiler ve,

$$\nu(T) = \nu_{\infty} \exp\left(\frac{-E_A}{k_B T}\right) \quad (2.119)$$

şeklinde sıcaklığa bağlıdır. Burada E_A aktivasyon enerjisi, k_B Boltzman Sabiti, ν_{∞} yüksek sıcaklık limitlerinde rölaksasyon hızıdır.

2.2. POLİMERİK MALZEMELERİN TERMAL ANALİZİ

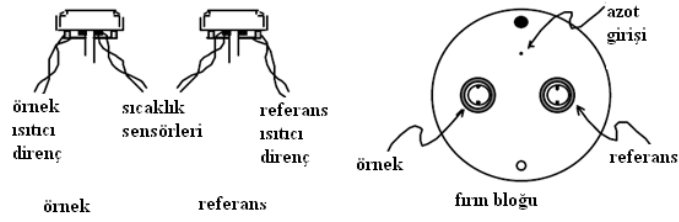
Kalorimetre bir maddenin endotermik ve ekzotermik reaksiyonlarda aldığı veya verdiği ısı akış hızının sıcaklığa bağlılığı şeklinde ölçen bir sistemdir. Diferansiyel kalorimetre ısı ölçümünü bir referans ile kıyaslayarak gerçekleştirir. Isı akışına neden olacak sıcaklık değişimi lineer artış veya azalışlarla gerçekleştirilir. Sıcaklığa bağlı olarak ısı akış hızında gözlenen değişim yapıdaki faz geçişlerine işaret eder. Maddenin yapısındaki fiziksel ve kimyasal değişimler endotermik ve ekzotermik reaksiyonlarda ısı kapasitesinin değişimi olarak gözlenir. Diferansiyel kalorimetreler sabit basınç şartında çalışır ve entalpiye karşılık gelen ısı akışı,

$$\left(\frac{dq}{dt}\right)_p = \frac{dH}{dt} \quad (2.120)$$

Burada dH/dt ısı akış hızıdır ve birimi mcal/s ' dir. Örnek ile referans arasındaki ısı akış hızı farkı,

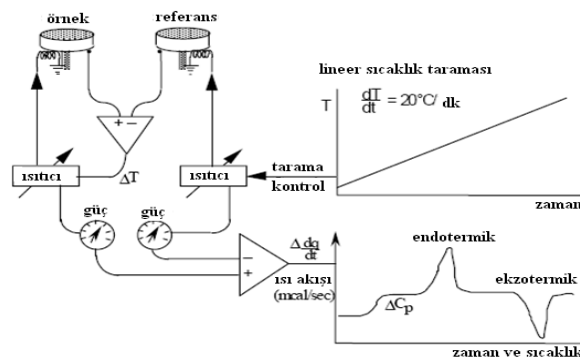
$$\Delta \frac{dH}{dt} = \left(\frac{dH}{dt}\right)_{\text{örnek}} - \left(\frac{dH}{dt}\right)_{\text{referans}} \quad (2.121)$$

şeklinde tanımlanabilir. Endotermik reaksiyonlarda bu değer pozitif olur, ekzotermik reaksiyonlarda ise negatif değerlere sahip olur.



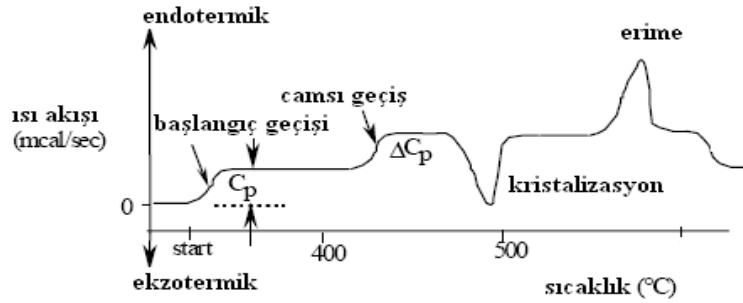
Şekil 2.16: Kalorimetre Sistemi.

Şekil 2.16’ da iki fırına sahip bir diferansiyel kalorimetre görülmektedir. Sistemde ısıtma elektriksel yolla ısıtılabilen dirençler ile gerçekleştirilmektedir. Soğutma işlemleri ise azot akışı ile gerçekleştirilmektedir. Örnek ve referans tutucular platinden yapılmışlardır bu sayede yüksek sıcaklık uygulamaları mümkün olmaktadır. Isıtıcı dirençler ve sıcaklık sensörleri her iki tutucunun da altına yerleştirilmiştir. Isıtmak için iki ısıtıcıya uygulanan elektriksel güç örneğin ve referansın aynı sıcaklık değerinde olması için farklı güçlerde uygulanmalıdır. Gözlenen bu elektriksel güç farkı kullanılarak dH/dT ısı akışı ölçülebilmektedir. Soğutma uygulamaları için ve kuru bir atmosfer elde etmek için kalorimetre içerisinde azot akışı gerçekleştirilir. Azot akışı aynı zamanda yüksek sıcaklıklarda örneğin oksitlenmesini engeller. Örnek iyi yalıtılmış alüminyum bir kap içerisinde yer almaktadır. Referans ise yine alüminyumdan yapılmış boş bir kaptır. Kaplar 1-10 mg arası malzeme alabilecek kapasitededir.



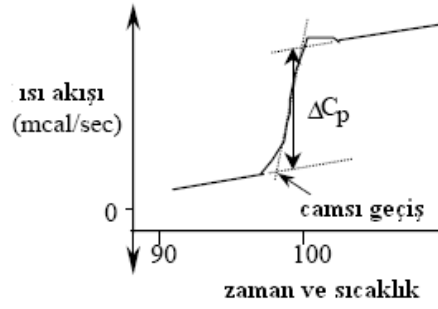
Şekil 2.17: Kalorimetre ile ölçüm.

Şekil 2.17’ de uygulanan lineer sıcaklık değişimi ve bu karşılık olarak gözlenebilecek faz geçişi, endotermik ve ekzotermik reaksiyonlara ait sıcaklık ve zamana bağlı ısı akış hızı değişimi görülmektedir. Örnek ısıtma gücü tarama süresince örnek ve referansı aynı sıcaklıkta tutacak şekilde ayarlanır. Isı kapasitesi ΔC_p ısı akışının sıcaklığa bağlı grafiğindeki basamağın yüksekliğinde hesaplanır. Bu basamağın nedeni faz geçişi olarak tanımlanan camsı geçiştir. Endotermik olarak tanımlanan pik bölgesi erimeye karşılık gelmektedir. Buna karşılık ekzotermik olarak adlandırılan minimum bölge de kristalizasyona karşılık gelmektedir. Tipik bir kalorimetre ölçüm sonucu aşağıdaki şekilde görülmektedir.



Şekil 2.18: Erime, kristalizasyon ve camsı geçiş.

Örneğin ısıtılması sürecinde pozitif ve negative dH/dt ısı akışı bölgeleri gözlenir. Bu bölgeler kristalizasyon ve erime gibi özel ısıl süreçlere karşılık gelmektedir. Polimer ve polimerimsi örneklerde bu ısıl süreçlere ilave olarak faz geçişleri de gözlenmektedir. Bu faz geçişi camsı geçiş olarak da adlandırılır. Özellikle amorf özelliğe sahip polimerimsi örneklerde camsı geçiş sıcaklığı yapının camsı, kırılkan yapıdan esnek plastik yapıya geçiş yaptığı sıcaklık değeridir. Camsı geçiş tam anlamıyla faz geçişi tanımına uymamaktadır. Çünkü yapı camsı geçişten önce de katıdır, sonra da katı olarak yapısını korumaktadır. Fakat polimer yapının serbestlik derecesi camsı geçiş sırasında belirgin bir şekilde değiştiği için bu bir faz geçişine benzetilebilmektedir. Camsı geçiş sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda polimerin bazı segmental hareketleri komşu zincirlerin etkisi altında engellenmektedir. Şekil 2.19’ da gözlemlendiği üzere, camsı geçiş sıcaklığı altındaki sıcaklıklarda polimere bazı segmental hareketleri komşu zincirler tarafından engellenir ve yapının rölaksasyon zamanları oldukça büyük değerlere çıkar.



Şekil 2.19: Camsı geçiş sıcaklığı.

Camsı geçiş sırasında yapının öz ısısı, termal genişleme katsayısı, serbest hacmi ve dielektrik sabiti gibi fiziksel özellikleri birkaç kata varacak değişimler sergileyebilir. Dolayısıyla camsı geçiş sıcaklığı her polimer için ayırt edici bir özelliğe sahiptir. Diferansiyel kalorimetredeki piklerin altında kalan alanın toplamı yani integrali toplam entalpi değişimini verir. Bu durum,

$$\int \left(\frac{dH}{dt} \right)_{\text{örnek}} dt = \Delta H_{\text{örnek}} \quad (2.122)$$

bağıntısı ile verilir. Referansın ısı kapasitesi ölçüm boyunca sabit tutulduğundan yukarıdaki bağıntıda referansın entalpisi sıfır olarak kabul edilmiştir. Isı kapasiteleri ve ısı kapasitesindeki değişim grafikteki gözlenen basamaksı davranışa ait basamak yüksekliğinden okunabilir. Isı kapasitesi entalpiye bağlı olarak,

$$C_p = \left(\frac{dq}{dT} \right)_p = \left(\frac{dH}{dT} \right)_p \quad (2.123)$$

bağıntısıyla verilir. Isı tarama sıklığı,

$$\frac{dT}{dt}$$

olarak ele alınacak olursa, ısı kapasitesi,

$$C_p = \left(\frac{dH}{dT} \right) = \frac{dH}{dt} \frac{dt}{dT} \quad (2.124)$$

şeklinde tanımlanır. Burada dH/dt terimi ısı akışındaki basamaksı değişimi temsil eder. Diferansiyel ölçümlerde ısı kapasiteleri arasındaki fark,

$$\begin{aligned}\Delta C_p &= C_p(\text{örnek}) - C_p(\text{referans}) \\ \Delta C_p &= \Delta \left(\frac{dH}{dT} \right) = \Delta \frac{dH}{dt} \frac{dt}{dT}\end{aligned}\quad (2.125)$$

şeklinde tanımlanır.

Diferansiyel kalorimetri ölçümleri ısı akılı DSC ve güç dengelemeli DSC olmak üzere iki farklı türde sistemle gerçekleştirilebilir. Isı akılı DSC sistemlerinde örnek ve referans tek bir kaynak tarafından ısıtılırlar. Kaplar arasındaki sıcaklık farkı kaydedilir ve güç farkına dönüştürülür. Bu güç farkı ısı akışları arasındaki farka,

$$\Delta P = \frac{dq}{dt}\quad (2.126)$$

bağıntısı ile dönüştürülür. Güç dengelemeli DSC sistemlerinde ise örnek ve referans ayrı ayrı ısıtılırlar. Kap sıcaklıkları termočiftler yardımıyla ölçülür. Termočiftler seri bir şekilde birbirine bağlıdır ve Ohm Yasasının termal karşılığı olan bir bağıntı ile diferansiyel ısı akışını ölçerler.

$$\frac{dq}{dt} = \frac{\Delta T}{R_D}\quad (2.127)$$

Burada dq/dt ısı akışıdır. ΔT örnek ile referans arasındaki sıcaklık farkıdır. R_D ise örnek ve referans kaplarını taşıyan disk platformun termal direncidir. Isı akışı kapların sıcaklık değişimleri sıfır olacak şekilde ayarlanır. Bu sırada ısıtıcıların sıcaklıkları lineer olarak artırılır ve ölçümler yapılır.

2.3. FOTOELEKTRON SPEKTROSKOPİSİ

Fotoelektron spektroskopisi fotoelektrik etki prensibine göre çalışan bir sistemdir. Bu süreçte ilk olarak X-ışını yoluyla uyarılma gerçekleştirilir. X-ışını kesikli enerji seviyelerinde konumlanmış bulunan elektronları uyararak fotoelektron olarak ışıma yapmalarına neden olur. Bu elektronlar incelenen yapının yüzeyindeki kimyasal yapı hakkında bilgiler taşırlar. XPS spektrumu orbitallere göre adlandırılırlar. Bunlar $l=0,1,2,3$ orbitalleridir ve s, p, d, f isimleriyle adlandırılırlar. Elektron olduklarından

dolayı alabilecekleri spin değerleri de $\pm 1/2$ olabilir. Bu elektronlar temel elektronlardır ve “core electron” olarak da adlandırılırlar. Fotoelektronların toplam açısal momentum,

$$J = 1 \pm s \quad (2.128)$$

şeklinde tanımlanabilir. Fotoemilim sürecinde atom bilinen bir $h\nu$ enerjisindeki fotonu soğurur ve bunun sonucunda temel seviyedeki bir elektronun bulunduğu orbitali terk etmesine neden olur. Şekil 2.20’ de yapıdan kurtulan bir fotoelektronun bağ enerjisinin ölçümüne uygun bir şekilde dizayn edilmiş enerji seviyesi diyagramı görülmektedir. Örnek ve spektrometre elektriksel olarak temas halindedir. Böylece aynı enerji referansı yani fermi enerjisi seviyesi kullanılarak electron enerjisi ölçümü yapılabilir. Örneğe gelen fotonlar vakum seviyesine göre E_k^1 kinetik enerjisine sahip fotoelektronların açığa çıkmasına neden olurlar. Fotoelektronun E_k^1 kinetik enerjisi eş zamanlı olarak spektrometre içerisinde ölçülen E_k kinetik enerjisi kullanılarak,

$$E_k = E_k^1 - (\phi_{spec} - \phi_s) \quad (2.129)$$

bağıntısı yardımıyla belirlenir. Burada ϕ_{spec} ve ϕ_s spektrometrenin ve örneğin iş fonksiyonlarıdır. İş fonksiyonu elektronu Fermi seviyesinden vakum seviyesine çıkarmak için verilmesi gereken enerji miktarıdır. Spektrometreye bağlı bir örneğin bağ enerjisi,

$$h\nu = E_b + E_k + \phi_{spec} \quad (2.130)$$

Burada “ $h\nu$ ” X-ışını kaynağından gelen fotonun enerjisidir, E_b ise bağ enerjisidir. Uygulamada gelen elektronun E_b bağ enerjisi ölçülen E_k enerjisi kullanılarak hesaplanır. Fotoelektronlar merkez orbitallerden birinin bir foton kaynağı tarafından uyarılması üzerine elde edilirler.

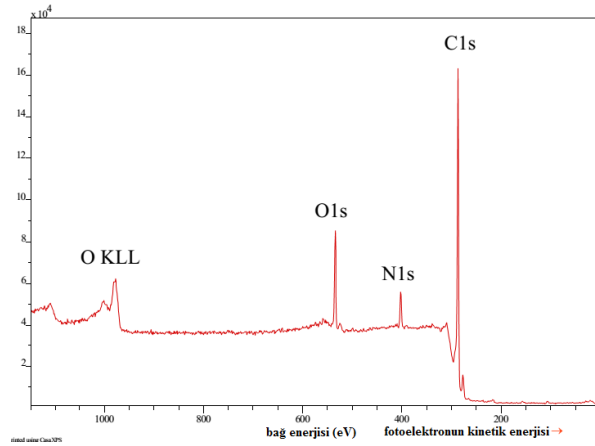
$$A + h\nu \rightarrow A^{+*} + e^- (\text{fotoelektron}) \quad (2.131)$$

Burada A nötr atom veya molekül A^{+*} ise uyarılmış iyonudur. Bu uyarılma işleminde her zaman merkez orbitallerdeki bir elektron uyarılıp fotoelektron haline gelemeyebilir. Bu uyarım şekli foton ile gerçekleştiğinden dolayı ilgili elektronun bulunduğu merkez seviyesinden koparılması fotoiyonizasyon süreci olarak da tanımlanır. Fotoiyonizasyon

sürecinde merkez elektronun uyarılması dışında iki tane ikincil uyarım da söz konusu olabilir. Bunlar X-ışını floresansı ve Auger elektronu üretimidir.



İkincil uyarımlardan floresans ihmal edilebilirken Auge elektronu etkisi XPS sonuçlarına yansır ve Şekil 2.20' de olduğu gibi gözlenir.

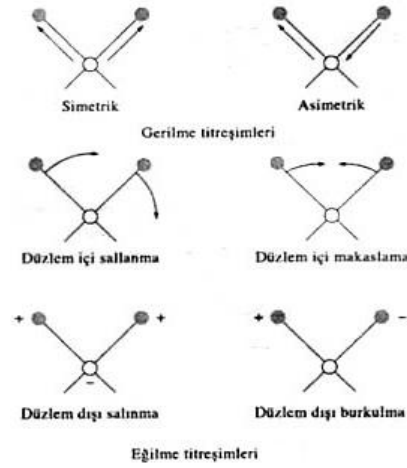


Şekil 2.20: Fotoelektron spektrumu.

Grafikteki O1s, N1s ve C1s pikleri sırasıyla oksijen, azot ve karbon atomlarının 1s orbitallerinden koparılan fotoelektronlara ait bağ enerjilerini temsil ederken O KLL olarak adlandırılan pik ise Auge elektronundan kaynaklanmaktadır. Auge elektronlarının kinetik enerjileri X-ışını enerjisinden bağımsızdır. Dolayısıyla gözlenmek istenen bağ enerjisine ait bir pikin Auge elektronundan kaynaklanan bir pik tarafından gölgelenmesi halinde kullanılan X-ışını kaynağının değiştirilmesi ile Auge elektronundan kaynaklanan gölgeleme giderilebilir.

2.4. KIZILÖTESİ SPEKTROMETRESİ

Kızılötesi bölgedeki frekanslar titreşimsel spektrumların oluşumuna neden olur. “n” tane atomu olan bir molekül için $3n-6$ tane titreşim modu söz konusudur. Her atomun 3 boyutlu uzayda hareketini tanımlamak için x, y ve z koordinatları kullanılır. n tane atomu olan bir molekül için bu sayı $3n$ dir. Bu $3n$ tane hareketin 3 tanesi yer değiştirme, 3 tanesi ise dönme hareketini tanımlar. Geriye kalan $3n-6$ tane hareket ise molekül içi yani titreşimsel hareketliliği temsil eder.



Şekil 2.21: Kızılötesi titreşimler.

Burada ν_1 , ν_2 , ν_3 frekansları 3 farklı temel titreşimin gözlemlendiği frekanslardır. $3n-6$ tane titreşim modu kendi içinde 3 adet alt sınıfa ayrılabilir. Bunlar gerilme, bükülme ve burulma olarak adlandırılır. Yüksek kızılötesi frekanslardan düşük kızılötesi frekanslara gidildikçe sırasıyla gerilme, bükülme ve burulma hareketleri gözlenir. Gözlenmesi olası titreşimsel gerilmeler ve bükülmeler Tablo 2.1’ de verilmiştir.

Tablo 2.1: Mümkün kızılötesi titreşimler.

fonksiyonel grup	$\nu^*(\text{cm}^{-1})$	fonksiyonel grup	$\nu^*(\text{cm}^{-1})$
bağ gerilmesi		bağ gerilmesi	
$\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	3300	$\text{C}-\text{Br}$	560
$\text{C}=\text{C}-\text{H}$	3020	$\text{C}-\text{I}$	500
$\text{O}=\text{C}-\text{H}$	2800	$\text{O}-\text{H}$	3600 ^p
$\text{C}-\text{H}$	2960	$\text{N}-\text{H}$	3350
$\text{C}\equiv\text{C}$	2050	$\text{P}=\text{O}$	1295
$\text{C}=\text{C}$	1650	$\text{S}=\text{O}$	1310
$\text{C}-\text{C}$	900	bağ açısı bükülmesi	
$\text{Si}-\text{Si}$	430	$\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	700
$\text{C}=\text{O}$	1700	$\text{C}=\text{C}-\text{H}$	1100
$\text{C}\equiv\text{N}$	2100	$\text{C}-\text{C}-\text{H}$	1000
$\text{C}-\text{F}$	1100	$\text{C}-\text{C}-\text{H}$	1450
$\text{C}-\text{Cl}$	650	$\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}$	300

Titreşim modlarının enerjileri bağ uzunluğuna bağlı olarak parabolik bir davranış sergilerler. Bir harmonik titreşicinin en düşük enerji seviyesi sıfır noktası salınımıdır ve,

$$E_0 = \frac{1}{2} h \nu \quad (2.133)$$

enerjisine sahiptir. Üst enerji seviyesindeki harmonik titreşim enerjileri,

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) h \nu \quad (2.134)$$

ile temsil edilir. Bu modlar arasındaki her geçiş kızılötesi spektrumda bir pik olarak gözlenir. Kızılötesi uyarımın gerçekleşmesi halinde birden fazla titreşim moduna ait potansiyel eğrileri gözlenebilir. Farklı iki titreşim modunu temsili olarak ν_1 ve ν_2 gibi farklı iki frekans değerinde gözlememiz halinde bu durum kombinasyon bandı olarak adlandırılır ve bu bandın toplam uyarım enerjisi,

$$\Delta E_{\text{kombinasyon}} = hc(\nu_1 + \nu_2) \quad (2.135)$$

şeklinde tanımlanır. Bazı durumlarda ise gözlenen titreşim modları aynı titreşimin farklı enerji seviyelerine ait modları da olabilir. $\nu_1, 0 \rightarrow 1$ seviyeleri arası geçişe ait frekans değeri olsun; ν_2 ise $1 \rightarrow 2$ seviyeleri arası geçişe ait frekans değeri olsun. Eğer iki farklı geçişe ait frekans değerleri birbirine eşitse uyarılma enerjisi,

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{overtone}} &= hc(\nu_1 + \nu_2) \\ \nu_1 &= \nu_2 \end{aligned} \quad (2.136)$$

$$\Delta E_{\text{overtone}} = 2hc\nu_1 = 2hc\nu_2$$

şeklinde tanımlanır. Fakat titreşimler tam olarak harmonik olmadığından geçiş frekanslarının birbirine eşit olması mümkün olmaz. Dolayısıyla overtone uyarılma enerjisi,

$$\Delta E_{\text{overtone}} = hc(\nu_1 + \nu_2) < 2hc\nu_1 \quad (2.137)$$

şeklinde tanımlanırsa daha gerçekçi bir sonuç elde edilecektir.

3. MALZEME VE YÖNTEM

Çalışmanın deneysel kısmını plazma polimer örneklerin hazırlanması ve hazırlanan plazma polimer örnekler üzerinde Dielectric Spectroscopy (DS), X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) ve Differential Scanning Calorimetry (DSC) karakterizasyon yöntemleri ile incelenmesi olarak iki ana başlık altında inceleyebiliriz.

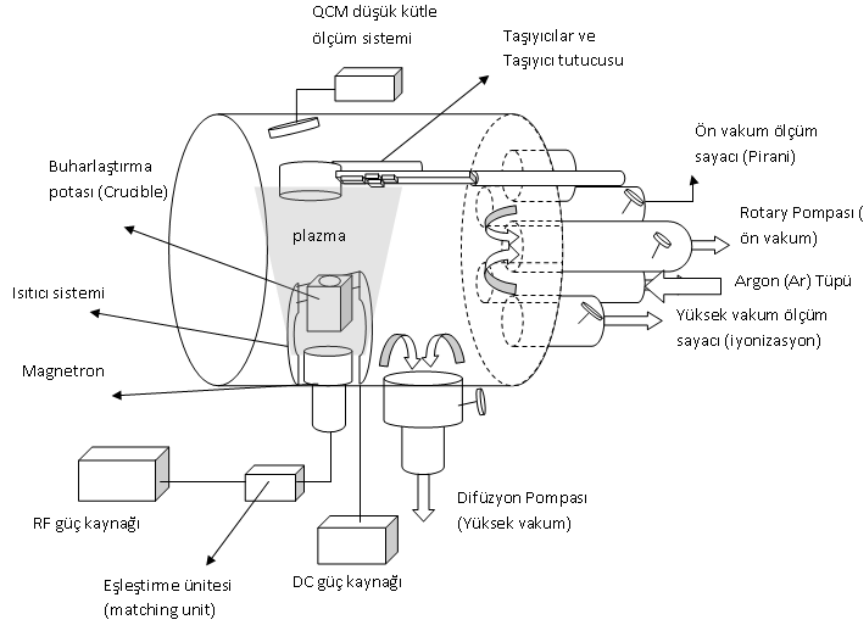
3.1. PLAZMA POLİMER ÖRNEKLERİN HAZIRLANMASI

Örnek hazırlama sürecinde temel olarak aynı parametrelere bağlı olarak farklı karakterizasyon işlemleri uygulamak amacıyla farklı taşıyıcılar üzerine ince film kaplama işlemleri gerçekleştirilmiştir. İlk olarak bakır taşıyıcılar kullanarak doğrudan iletken bir taşıyıcı kullanıp elektrot kaplama işlemi yapmadan elektrot üzerine kaplanan örneğin üstünden elektriksel bağlantı alınarak ölçü amaçlanmıştır. Bu tip hazırlanan örneklerde elektrot ile örnek yüzeyi arasında kontrol edilemeyen boşluklar meydana geldiğinden ve örneğin zarar görme ihtimali yüksek olduğundan ince film olarak kaplanmış Al elektrotlar arasına örnekler kaplanmıştır. Bu işlemler:

- Dielektrik ölçümler için cam taşıyıcı (76 mm x 24 mm boyutlarında) üzerine Al ince film elektrotlar arasına plazma polimer ince film kaplaması
- X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) ölçümleri için Silisyum (Si) taşıyıcı üzerine (1 cm x 1 cm boyutlarında) plazma polimer ince film kaplaması
- Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Işıma Spektroskopisi (FTIR) incelemeleri için altın kaplı (13 mm çapında dairesel) kuartz kristaller üzerine plazma polimer ince film kaplaması
- Diferansiyel Taramalı Kalorimetre incelemeleri için cam taşıyıcı üzerine (10 cm x 10 cm boyutlarında) plazma polimer ince film kaplaması

şeklinde sınıflandırılabilir. Plazma polimer ince filmler, Plasma Assisted Physical Vapour Deposition (PAPVD) ile hazırlanmıştır. Bu sistemde buharlaştırma potası içerisine yerleştirilmiş külçe polimerlerin (monomer) termal yolla (ısıtma) buharlaştırılması ve plazma içerisinden geçirilerek taşıyıcı üzerine ince film formunda kaplanması yoluyla

örnekler ince film formunda elde edilmiştir. Kaplama işleminin gerçekleştirildiği vakum hücresi Şekil 3.1’ de görülmektedir. Yaklaşık 30 lt iç hacimde, paslanmaz çelik yapıya sahip, silindirik şeklinde ve gerektiğinde cihaz ve ölçüm sistemi eklenebilmesi için dışardan girişlerle fonksiyonel hale getirilmiş olma, gibi özelliklere sahiptir.



Şekil 3.1: Örneklerin hazırlandığı sistem.

Vakum hücresi içerisinde termal buharlaştırma prensibine bağlı olarak hücrenin tabanında merkeze monte edilmiş birbirine paralel iki molibden şerit bulunmaktadır. Bu molibden şeritler üzerinden doğru akım geçirilerek ısınmaları sağlanmaktadır. Molibden şeritler üzerine 4 cm derinliğe sahip bakır buharlaştırma potası (crucible) yerleştirilmiştir. Pota derinliğinin 1/4 kadarlık kısmına önce polietilen oksit (PEO) külçe polimerleri yerleştirilir. Çalışmamızda molar kütlesi 1500 g/mol olan Sigma Aldrich firmasının ürünü olan polietilen oksit parçaları kullanılmıştır. Daha sonra kalan 3/4 kadarlık kısmı 1 mm uzunluğunda kesilmiş bakır tel parçaları yerleştirilir. Bakır teller buharlaştırmanın kontrol edilebilir bir hızda olmasına olanak sağlar. Böylece istenilen kaplama hızında örnekler hazırlanabilmektedir. PEO parçalarının buhar haline getirilme işlemi doğru akım kaynağına bağlı molibden şeritlerin ısıtılması sonucu buharlaştırma potasından gerçekleştirilir.

Buharlaştırma potasının 4 cm altında magnetron diyet bulunur. Magnetron diyet ortamda plazma oluşumunu sağlayan uyarıcı elemandır. Bu cihaz düşük basınçta ortama gönderilen plazma gazının (sistemde çalışma gazı olarak argon gazı kullanılmaktadır) manyetik yolla uyarılmasını sağlar ve bu yolla buharlaştırma potası ile pota üzerine konumlandırılmış olan taşıyıcı arasında plazma meydana gelir.

Plazma polimer örneklerin kaplanması sırasında ortamda oluşturulan plazma magnetron sputtering olarak adlandırılan işlemin bir sonucudur. Sistemde kullanılan magnetron Radio Frequency (RF) magnetron yani yüksek frekansta değişken potansiyel kaynağı kullanılarak çalıştırılan bir magnetron türü kullanılmaktadır. RF magnetron, klasik magnetron olarak da bazı kaynaklarda adlandırılmaktadır. Magnetron kaplama sisteminde buharlaştırma potasının altında vakum hücresinin tabanına konumlandırılmıştır. Magnetronun üst tabakasında hedef olarak adlandırılan bir karbon (grafit) tabaka vardır. Bu karbon tabaka plazma oluşumu için gereken uyarımlarda ve oluşturulan plazmanın sürdürülmesinde etkili olacak iyonların sputtering yoluyla üretildiği tabakadır. Hedefin altında magnetron kafası içinde ya kalıcı mıknatıslar ya da RF güç kaynağı yoluyla manyetik hale getirilebilen elektromıknatıslardan oluşan bir manyetik devre vardır. Bu manyetik devre hedef üzerinde yarı toroidal bir manyetik tünelin oluşmasını sağlar ve oluşan plazma bu manyetik tünelin içine hapsedilir. Uyarımı başlıca olarak bu manyetik yol içerisinde manyetik ve elektriksel kuvvetlerin oluşturduğu Lorentz kuvveti etkisi altında spiral bir yol izleyerek hareket eden elektronlar gerçekleştirir. Magnetronlar klasik olarak 13,56 MHz RF frekansı ile çalışırlar. Frekansı 50kHz üzerinde olan plazma uyarım sistemlerinde magnetron üzerine kaynak tarafından uygulanan gücün geri yansımadan verimli bir şekilde kullanılabilmesi için magnetron düzeneği RF kaynağa bir eşleştirme ünitesi (matching unit) üzerinden bağlanır.

Direc Current (DC) magnetron ve düşük frekansta plazma uyarımı gerçekleştirilen Alternative Current (AC) magnetronlarda eşleştirme ünitesine ihtiyaç olmamakla birlikte, radyo frekansı (RF) güç kaynaklarına bağlı magnetron sistemlerinde eşleştirme ünitesi gereklidir. Bu ünite RF kaynağı ile magnetron arasında bağlayıcı bir devre elemanıdır. Eşleştirme ünitesinin kullanılmasının iki amacı vardır. Bunlardan birincisi RF kaynağı ile magnetron sistemi arasında empedans dengesini sağlayarak RF kaynaktan gönderilen gücün yüksek verimde sisteme aktarılabilmesini sağlamaktır. Magnetron sistemi güç

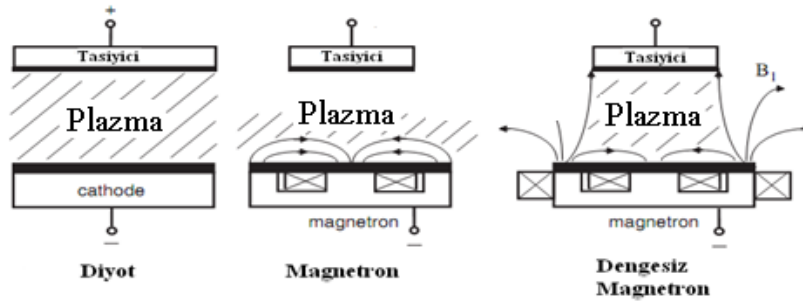
kaynağına bağlı bir kapasitör olarak davranacaktır. Çünkü magnetron güç kaynağına bağlı iken vakum hücresinin içi ise topraklanmış durumda bulunmaktadır. Dolayısıyla magnetrona güç verildiğinde aralarında potansiyel farkı bulunan iki elektrot arasında bir uyarım gerçekleştirmek mümkün olacaktır.

RF kaynağı kullanılan bir AC devresinde kapasitöre yüksek verimlilikte güç göndermek için yani gönderilen geri yansımada tamamının kapasitörün yüklenmesine harcanabilmesi için güç kaynağı ile devre elemanı arasında empedans dengesi olmalıdır. $X-jY$ gibi bir empedansı olan bir kaynağı göz önüne alacak olursak, buna bağlı olan devre elemanının empedansı da $X+jY$ gibi bir değerde olmalıdır ki gönderilen gücün tamamı aktarılabilir. Böyle bir dengeyi sağlayabilmek için güç kaynağı ile eşleştirme ünitesi koaksiyel kablo ile birbirine bağlanır. Bu sayede eşleştirme ünitesine gelene kadar güç kaybı engellenmiş olur. Eşleştirme ünitesi içerisinde ayarlanabilir kapasitör ve indüktörler (bobinler) vardır. Bunlar ayarlanarak kaynak ile kapasitif özellikteki magnetron sistemi arasında empedans dengesi sağlanır. Eşleştirme ünitesi kullanımının bir diğer amacı ise birinci amaç ile bağlantılı olarak sistemi korumaktır. Eğer empedans dengesi kurularak kaynaktan gönderilen akımın geri yansıması engellenebilirse, kaynaktan gönderilen RF dalgaları ile geri yansıyan RF dalgalarının duran dalgalar oluşturması engellenebilir. Kaynak ile magnetron sistemi arasında oluşacak duran dalgalar kaynak voltajı ile yansıyan voltajın birbirini kuvvetlendirdiği ve söndürdüğü bölgelerden oluşacaktır. Eğer voltajların birbirini söndürdüğü bir duran dalga bölgesi (mod) kaynak ile magnetron arası bölgede meydana gelecek olursa bu yüksek akıma neden olur ve kaynağın zarar görmesine neden olabilir. Magnetronlar önce de bahsedildiği gibi DC magnetron (Diyot), AC magnetron ve RF magnetron şeklinde üç çeşit olarak ele alınabilir.

3.1.1. Diyet Plazmalar

En basit plazma uyarım cihazı diyottur. Vakum sistemi içinde konumlanmış bir anot ve katottan ibarettir. Elektrotlar arasında yeterince potansiyel fark oluşturulduğunda ve uygun basınçta gaz bozulmaya uğrar (breakdown) ve elektrotlar arasındaki gaz ortamında iletken yollar oluşur. Böylece elektrotlar arası yük transferi (discharge) gerçekleşir. Bu uyarılma sonucunda gaz iyonize hale gelir yani plazmaya dönüşür. Bu yük boşalımı sırasında oluşan plazmanın potansiyeli anot potansiyelinden biraz daha fazladır ve

düzensizdir. Katot civarında ise karanlık bir boşluk vardır. Bu boşluk kılıf (sheat) olarak adlandırılır. Burada çok büyük bir elektrik alan vardır. Bu kısımda iyonlar yüksek elektrik alanın etkisi ile ivmelenirler ve katota çarparlar. Bu çarpışmanın bir parçası olarak ikincil elektronlar olarak adlandırılan elektronlar katot yüzeyinden yayınlanırlar. İkincil elektronlar iyonların tersi yönünde ivmelenerek yeterli enerjiye ulaşırlar. Bu kazanılan enerji gaz atomlarıyla çarpışmada ve yük boşalımını sürdürmek için daha fazla iyon oluşturmada elektronlar tarafından kullanılır. İkincil elektronların üretimi oldukça düşüktür. Diyot ve magnetron yapıları Şekil 3.2' de verilmektedir.



Şekil 3.2: Magnetron çeşitleri.

Bu elektronlar plazma uyarımı için ilk kaynaklardır ve her bir ikincil elektron önemli sayıda iyonun uyarılmasını sağlar. Diyot plazmalar önceleri özellikle yüzeyleri aşındırmada ve sıçratmalı (sputtering) kaplamalarda kullanılmıştır.

3.1.2. RF Diyotlar

RF diyot ile DC diyot görüntü olarak birbirlerinin aynısıdır. Tek fark RF diyodun yüksek frekanslı güç kaynağı ile çalışmasıdır. En çok kullanılan RF güç kaynağı frekansı 13,56 MHz dir. Bazı deneylerde şartlara bağlı olarak 60Hz ile 80MHz arasında frekanslar kullanılmıştır. RF diyot DC diyottan biraz daha farklı bir çalışma prensibine sahiptir. RF döngüsünde anot ve katot frekansa bağlı bir sıklıkla yer değiştirir. Eşit sayıda zıt işaretli yük temin ederek bu döngü yalıtkan yüzey üzerinde yüklenmenin oluşumuna engel olur. Bu durum, yalıtkanların ya da metallerin reaksiyon oluşan ortamlarda sputtering yapmasına olanak sağlar.

RF diyot sisteminin diğer avantajı ise plazmada RF frekansı nedeniyle meydana gelen salınımların plazma içinde elektronların hareketine neden olmasıdır. Elektronların plazma dalgaları üzerinde sörf yapması olarak adlandırılan bu olay plazmada ikincil elektronların iyonlaşmaya neden olacak çarpışma olasılığını artırır. Bu sonuç da RF plazmanın DC plazmadan daha yoğun olmasına neden olur. Daha yoğun bir plazmada katoda doğru daha yüksek bir iyon akışı meydana gelir. Bu da sputtering sürecini hızlandırır.

RF diyot sistemi daha etkin çalışabilmek için empedans eşleştirici ünite (matching unit) hemen vakum ünitesinin yanına yerleştirilir. Güç kaynağından diyota gönderilmiş en iyi hale getirmek için kullanılır. İki kapasitör ve bir indüktör içerir. Bu sistem “L” ağı olarak da adlandırılır. Bu sistemin önemli bir özelliği de kapasitörlerden birinin katot (diyot) ile indüktör arasında yar almasıdır. Elektronların plazmadaki yüksek mobilitelerinden dolayı katot plazmaya maruz kaldığında negatif potansiyele sahip olma eğiliminde olacaktır. Kapasitör katot üzerinde katot üzerinde net DC bias oluşmasına neden olur. DC bias uygulanan maksimum (peak to peak) RF voltajının yaklaşık olarak yarısı kadarlık bir maksimum potansiyeli sağlayabilir. Plazmadaki iyonlar 13,56 MHz lik frekansa cevap verebilmek için gereğinden fazla bir eylemsizliğe sahiptir. Dolayısıyla iyonlar Uygulanan DC biasa cevap verebilmektedirler. Bu bias genelde katota varan iyonların iyon enerjisi ile ilişkilidir.

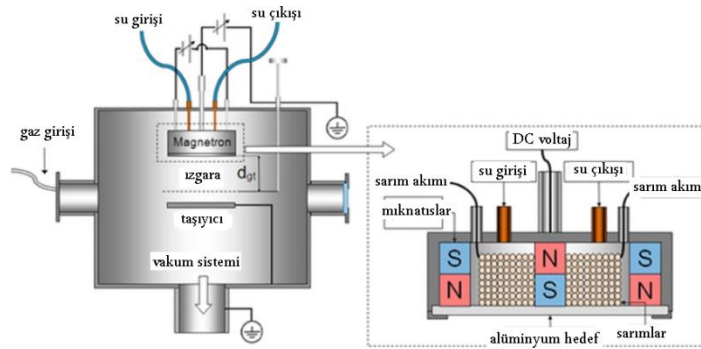
3.1.3. Magnetron

Magnetron kelimesi aslında radar uygulamalarında mikrodalga üretmek için kullanılan tüpleri tanımlamak için kullanılmakla beraber aynı zamanda plazma elde etmek için kullanılan benzer bir sistem için de aynı adlandırma kullanılmaktadır. Katotlar yine diyot modunda çalışırlar. Sistem DC veya RF uyarıma uyumlu olabilir. Magnetron sputtering yöntemi sputtering uygulamalarının %95 inde kullanılmaktadır. Magnetron, katot bölgesinde yapılandırılan statik manyetik alanı kullanır. Bu manyetik alan katot yüzeyine paralel bir şekilde oluşur. Katottan yayınlanan ikincil elektronların hareketleri kısıtlandırılır ve manyetik alan ile elektrik alan salınım doğrultusuna dik doğrultuda yönlendirilirler. Bu durum $\vec{E} \times \vec{B}$ sürüklenmesi olarak da bilinir. Bu sürüklenme elektronların katot yüzeyine paralel bir şekilde hareket etmelerine neden olur. $\vec{E} \times \vec{B}$ sürüklenmesi eğer manyetik alan doğru bir şekilde oluşturulursa, $\vec{E} \times \vec{B}$ döngüsü

sürüklenen elektronlardan bir akım döngüsü oluşturur. İkincil elektronlar katoda yakın bir bölgede tuzaklanırlar. Sonunda gaz atomları ve diğer elektronlarla yaptıkları çarpışmalardan dolayı kinetik enerjilerini kaybederler. Net bir sonuç olarak bu sürüklenme halkasının olduğu yerde yoğun bir plazma halka şeklinde gözlenir. Bu halkanın konumu “etch track” olarak adlandırılır. Bu bölgede katot aşınması oldukça fazladır. Sürüklenme bölgesinde oluşan iyonların katoda çarpma olasılıkları oldukça fazladır. Bu da çok sayıda ikincil elektronun oluşumuna olanak sağlar ve sonuçta oldukça yoğun bir plazma gözlenir. Bu yoğunluğun ölçüsü uyarım (discharge) akımıdır. Tipik olarak 1 kW’lık DC diyot uyarımı için akım 10 kV gerilimde 0,1 A’dır. 1kW’lık magnetron sisteminde ise akım 300 V gerilimde 3,3 A olarak ölçülmüştür. Magnetron, ortamda sıradışı bir akım-voltaj ilişkisi vardır,

$$I = kV^n \quad (3.1)$$

Burda “I” uyarım akımı “V” voltaj “k” sisteme ait bir sabit “n” ise kullanılan plazma gazına bağlı bir sabittir. “n” bir çeşit verimlilik faktörüdür. “n” yüksek olması az miktarda voltaj arttırımı ile oldukça yüksek akım elde etmek anlamına gelmektedir. Tipik magnetron sistemleri 5-10 arası n değerlerine sahiptirler. Örnek hazırlama sürecinde kullanılan magnetron yapısı Şekil 3.3’ de görülmektedir.



Şekil 3.3: RF magnetronun yapısı.

Çalışma prensibi ikincil elektronların $\vec{E} \times \vec{B}$ kapalı döngüsü etkisiyle sürüklenmesine dayanan magnetronlar farklı şekillerde dizayn edilebilirler. En basit ve yaygın dizayn şekli üzerinde dairesel düzlem katot bulunan ve bu katodun altında hareketli bir magnet düzeneği yerleştirilmiş olan şeklidir.

3.1.4. Plazma

Örnek hazırlama aşamasında kullanacağımız sistem plazma destekli bir sistem olduğundan bu aşamada plazmadan biraz bahsetmenin faydası olacaktır. Plazma destekli kaplama süreçleri ileri düzey mikroelektronik malzemelerin hazırlanmasında ve şimdiki ve geleceğe yönelik geniş boyuttaki entegre devrelerin üretiminde önemli bir yere sahiptir.

Plazma kimyası dengesiz şartlar altında gerçekleşir ve reaksiyonlar açığa çıkan gazlara ve parçacıklara nispeten düşük bir sıcaklıkta gerçekleşir. Bahsedilen bu plazma teknolojisinin temelinde soğuk plazma vardır. Bu plazma florasan ve neon lambalarda da kullanılır. Çalışma prensibi düşük basınçta gaz ortamında yük boşalımı (discharge) meydana getirmeye dayanır. Plazma destekli süreçler üretim hızının artmasına, doğru, istenilen örneklerin elde edilmesine ve elde edilen örneklerle özel bir takım özellikler eklenebilmesine olanak sağlar.

İçerdikleri parçacıkların sıcaklıkları göz önüne alındığında plazma, sahip olduğu enerji anlamında maddenin dördüncü hali olarak kabul edilmektedir. Langmuir ve ekibi 1920’lerde plazma ile ilgili ilk çalışmaları yapan araştırmacılarıdır. Plazma adı ise ilk kez 1929’da yine Langmuir tarafından kullanılmıştır. Anlam olarak da iyonize olmuş gaz anlamına gelmektedir. Daha anlamlı bir tanımlama yapmak gerekirse, plazma yarı nötr bir gaz olarak tanımlanır ve yüklü ve yüksüz parçacıkların bir tür karışımından oluşur.

Plazmanın genel bileşimini göz önüne alacak olursak, nötr bir gazın davranışları ile ilişkilendirme yapabiliriz. Gazların kinetik teorisinde açıklandığı üzere, sıradan bir nötr gazda gazın molekülleri arasında net bir kuvvet uygulanmaz ve parçacıklar doğrusal yollar boyunca bir yayılma hızıyla hareket ederler. Moleküllerin hareketi birbirleri arasındaki çarpışmalar ve taşıyıcı ortamın duvarlarıyla yaptıkları çarpışmalarla kontrol edilir. Moleküller Brownian hareketi denen bir hareket yaparlar. Nötr gazın içerdiği parçacıkları “r” yarıçapında katı küreler olarak ele alırsak ve yoğunluklarını da “n” olarak alırsak, gazların kinetik teorisi çarpışma ara yüzeyi ve ortalama serbest yol,

$$\sigma = \pi r^2 \text{ ve } \lambda = \frac{1}{\sigma n} \quad (3.2)$$

şeklinde verilir. Burada σ temas kesit alanıdır. Her saniyedeki ortalama çarpışmaların sayısı veya diğer adıyla çarpışma frekansı ise,

$$\nu = \frac{\bar{v}}{\lambda} \quad (3.3)$$

şeklinde verilir. Ortalama çarpışma süresi,

$$\tau = \frac{1}{\nu} = \frac{\lambda}{\bar{v}} \quad (3.4)$$

şeklinde verilir. Bu eşitliklerde $\bar{v}$ belirli bir T sıcaklığında gazın içerisindeki moleküllerin ortalama hızıdır.

$$\bar{v} = \left(\frac{kT}{M} \right)^{1/2} \quad (3.5)$$

ifadesinde olduğu gibi sıcaklığa ve M molekül kütlesine bağlılığı gözlenmektedir. Eğer gazın sıcaklığı sabitse, ortalama serbest yolu ile basınç arasındaki ilişki,

$$\lambda = \frac{ct}{p} \quad (3.6)$$

eşitliği ile verilmektedir. Burada “ct” gaza bağlı olan bir sabit ve “p” basınçtır.

Plazma içerisinde ise nötr gaz için yapılan tanımlamaların aksine parçacıkların hareketi bazı yerel pozitif ve negatif yüklü bölgelerin oluşumuna neden olabilir. Bu yüklü yerel bölgeler uzak noktalardaki yüklü bölgeleri etkileyebilecek uzun erimli kulombik alanlar oluştururlar. Böylece plazmaya ait elemanlar birbirlerini etkilerler, hatta büyük ayrılmalara neden olurlar. Bu davranış plazmaya karakteristik yarı nötr davranışı kazandırır. Plazma içerisinde yüklü bir parçacık ortalama olarak elektrik alanı takip ederek hareket eder. Bazı durumlar da, düşük basınçta uzun erimli elektromanyetik kuvvetin parçacıkların hareketleri üzerine etkisi parçacıkların arasındaki çarpışmaların etkisinden daha fazladır. Böyle durumlarda plazma çarpışmasız plazma olarak adlandırılır.

Yerel yüklü bölgeler plazma içerisinde λ_D boyutundaki küçük hacimlere hapsedilmiş durumdadırlar. λ_D , plazmaya ait karakteristik bir boyuttur ve Debye uzunluğu olarak adlandırılır. Plazmanın kararlı olabilmesi için sistemin boyutları Debye uzunluğundan çok daha büyük olmalıdır. Bu küçük hacimlerin dışında, bu hacimlerin yaklaşık 10 mikrometre katı büyüklüğündeki iyon yoğunluğu, ki bu yoğunluk elektron yoğunluğuna eşittir, plazmayı elektriksel olarak nötr yapar. Bunun sonucunda plazma yarı-nötr bir gaz olarak kabul edilir.

Plazma, genellikle iyonlaşma enerjisinden daha büyük yeterli miktarda enerjinin gaz atomlarına aktarılması ile meydana gelir. Enerji transferi ile birlikte iyonlaşma meydana gelir. Bunun sonucunda elektronlar ve iyonlar ortaya çıkar. İyonlaşmaya paralel olarak elektronların iyonlarla yeniden birleşerek atom ve molekülleri oluşturması gelir. Plazma genel bir kanı olarak gaz içerisinde elektriksel yük boşalımı ile elde edilmesine rağmen, ayrıca sıvı veya katıya yeterince enerji uygulayarak buharlaşma ve sonrasında iyonlaşmaya neden olarak plazma elde edilebilir.

3.1.4.1. Plazma Parametreleri

Plazma, özellikle farklı çokluklarda nötr ve yüklü parçacıklar içeren bir yapı olarak moleküler gazların bir karışımı olarak kabul edilir. Plazma yaygın olarak bazı temel parametrelerle karakterize edilir:

- Nötr parçacıkların yoğunluğu n_n
- Elektronların yoğunluğu n_e
- İyonların yoğunluğu n_i

Yarı nötr durumda plazmada yoğunluklar birbirine eşittir.

$$n_n = n_e = n_i = n$$

“n” burada plazma yoğunluğudur. Parçacıkların enerji dağılımları $f_n(W)$, $f_e(W)$, $f_i(W)$ şeklindedir.

Plazma içerisinde meydana gelen süreçlerin ve reaksiyonların etkinliği doğrudan yüklü parçacıkların yoğunluğuna bağlıdır. Elektronlar, uygulanan dış elektrik alanın uygulanan

gaza transferinde başlıca etkindirler. Elektriksel anlamda yüklü olarak hem elektronlar hem iyonlar uygulanan elektrik alanla etkileşir ve soğurdukları enerji ile ivmelenirler. Elektronlar plazma içindeki en hafif parçacıklar olduklarından kolayca ivmelenebilirler ve en çok enerjiyi dış alandan soğurabilirler. Daha sonra da enerjiyi çarpışmalarla gazın moleküllerine transfer ederler. Bu sayede gaz moleküllerinin iyonlaşmasına ve ayrışmasına neden olurlar. İyonlaşma ve ayrışma süreçlerinin etkinliği elektron yoğunluğu ile doğru orantılıdır. İyonlarında plazmada meydana gelen reaksiyonlarda önemli bir rolü vardır. Plazmada meydana gelen reaksiyonların çoğu iyon kimyasının kontrolü altındadır. Bu yüzden yüksek iyon yoğunluğu sağlamak iyon içeren reaksiyonların hızını arttırmak için gereklidir.

Plazma içinde parçacıklar gaz sistemlerinde olduğu gibi birbirleri arasında çarpışmaları indükleyerek sürekli bir hareket halinde olurlar. Parçacıklar arasında meydana gelen bu çarpışmalar elastik ve inelastik olmak üzere iki türdür. Elektronlar ile ağır hedefler yani nötr veya yüklü parçacıklar arası çarpışmalar herhangi bir uyarılma ile sonuçlanmazlar. Dolayısıyla bu tür çarpışmalar elastik çarpışmalardır. Nötr veya yüklü parçacıkları uyarılmış seviyeye getiren çarpışmalar inelastik çarpışmalardır. İnelastik bir çarpışmada elektron ile ağır hedef arasındaki enerji transferi çarpışan parçacıkların kütlesi oranına bağlı olarak,

$$W_{Tr} = \frac{2m_e}{M} W \quad (3.7)$$

şeklinde verilir. Burada “M” ağır parçacığın kütlesi, “W” elektron enerjisi, “ m_e ” elektron kütlesidir.

Bir elektronun bir Argon atomuyla elastik çarpışması için transfer edilen enerjinin oranı çok azdır.

$$\frac{W_{Tr}}{W} \approx \frac{1}{400} \quad (3.8)$$

Enerjik elektronlarla ağır parçacıkların inelastik çarpışmaları hedefin uyarılması, iyonlaşması veya ayrışması gibi süreçlerle sonuçlanır. Bu durum hedefin çok atomlu olması durumunda gerçekleşir. İnelastik çarpışmada iki parçacık arasındaki çarpışma

sonrası transfer edilen enerji miktarı çarpışan parçacıkların kütleleri oranıyla kontrol edilmez. Transfer edilen enerji oranı,

$$W_{Tr} = \frac{M}{m_{in} + M} W \quad (3.9)$$

şeklinde verilir. Burada “ m_{in} ” enerji kaybeden parçacığın kütlesidir. Eğer inelastik çarpışma elektron ile ağır bir parçacık arasında ise,

$$m_{in} = m_e \ll M \quad (3.10)$$

olduğundan elektron neredeyse tüm enerjisini ağır parçacığa aktarır. Bu yüzden inelastik çarpışmalar onu oluşturan parçacıkları üreterek ve plazmaya özgü özellikler vererek plazmayı sürdürürler. İnelastik çarpışmalar 0,1-10 eV. arasında değişen miktarda enerji açığa çıkarırlar.

3.1.4.2. İyonlaşma Derecesi

Yüklü parçacıkların plazma içerisindeki yoğunluğu gazın iyonlaşma derecesi olarak adlandırılır.

$$\alpha = \frac{n_i}{n} \quad (3.11)$$

ifadesi ile “ α ” iyonlaşma derecesi verilir. Burada “ n_i ” iyonların yani yüklü parçacıkların yoğunluğu, “ n ” ise gazın yoğunluğudur. Düşük basınçta yük boşalımı (discharge) yoluyla elde edilen plazmalarda iyonlaşma derecesi 10^{-6} - 10^{-3} arasındadır.

3.1.4.3. Plazma Sıcaklığı

Termodinamik dengede nötr bir gazın durumunu açıklayan önemli bir parametre sıcaklıktır. Sıcaklık, sistemdeki moleküllerin ortalama hal değişim enerjisine karşılık gelir. Plazma değişik yük ve kütlede parçacıkların karışımından meydana gelir. Plazma söz konusu ise plazmayı termal olarak iki farklı sistem şeklinde incelemek daha doğru olabilir. Birisi sadece elektronları içeren bir sistem, diğeri ise nötr atomlar, moleküller, iyonlar gibi ağır parçacıklardan oluşan sistem. Elektronlar plazma oluşturmak için uygulanan dış elektrik alandan dolayı enerji kazanırlar ve daha sonra hareketlenerek bu enerjinin bir kısmını ikinci sisteme elastik ve inelastik çarpışmalarla aktarırlar. Ağır

parçacıklardan oluşan sistem aldığı enerjiyi ışıma yaparak ve plazmanın içinde olduğu ortamın duvarlarına ısı transferi yaparak kaybeder. Elektronlar ve ağır parçacıklar kendi termal dengelerine sahip iki ayrı alt sistem olarak kabul edilirler. Bu yüzden iyonlar ve elektronlar kendilerine özgü ortalama sıcaklıklarla hareket karakterize edilirler. Bunlar iyon sıcaklığı “ T_i ” ve elektron sıcaklığı “ T_e ” dir.

Ağır parçacıklar içeren plazmada karakterizasyon birçok farklı sıcaklık ile yapılır. Gazın sıcaklığı “ T_g ”, gazın hal değişim enerjisini verir. Uyarılma sıcaklığı “ T_{ex} ”, plazma içerisindeki uyarılmış parçacıkların enerjisini verir. İyonlaşma sıcaklığı “ T_{ion} ”, ayrışma sıcaklığı “ T_d ” iyonlaşma ve ayrışma enerjilerini verir. Işıma sıcaklığı “ T_r ” ise ışıma enerjisini verir. Plazmada termodinamik denge sadece bu sıcaklıkların hepsi birbirine eşit olduğunda sağlanabilir.

$$T_g = T_{ex} = T_{ion} = T_d = T_r = T_e$$

Tüm plazma içerisinde tam anlamıyla termodinamik bir denge sağlanamaz. Bunun nedeni “ T_r ” ışıma sıcaklığının plazmanın dış yüzeyindeki değeri ile hacimsel plazma içindeki değerinin aynı olmamasıdır. Bununla birlikte belirli bir takım laboratuvar koşullarında yerel olarak, ortalama serbest yol boyutundaki hacimlerde termodinamik dengede plazma elde edilebilir. Bu tür plazmaya yerel termodinamik denge plazması (LTE) adı verilir. Doğru akım uyarımı ya da radyo dalgası uyarımı ile de elde edilebilen düşük basınç plazmalarında termodinamik denge genelde elde edilemez.

Termodinamik dengede olmayan plazmalarda ağır parçacıkların sıcaklığı kimyasal reaksiyonları termodinamik dengeye getiremeyecek kadar küçüktür. Bundan dolayı elektron sıcaklığı termodinamik dengede olmayan plazmalar için çok önemlidir. Plazmada reaksiyonlara neden olacak elektronların oranı plazma sürecinin toplam verimi ve plazma sürecinin hızı elektron sıcaklığının artışı ile birlikte artar.

3.1.4.4. Debye Uzunluğu

Eğer plazma ortamı içerisinde bir dış elektrik alan etki gösterirse, plazmanın yüklü parçacıkları elektrik alanın bu etkisini azaltmaya yönelik hareket ederler. Kütlece daha hafif olan elektronlar daha hızlı bir şekilde uygulanan elektrik alana cevap verecektir. Yüklü parçacıkların bu yerel elektrik alanın etkisini ortadan kaldırmak için verdiği cevap

Debye yalıtımı olarak adlandırılır. Debye yalıtımı plazmaya yarı nötr karakterini verir. Plazma içerisinde konumlandırılmış iki iletken yüzey arasında potansiyel farkı meydana getirildiğini farz edelim. Yüzeyler eşit miktarda zıt işaretli yükü kendilerine çekeceklerdir. Yüzeyin yakınındaki yük yoğunluğu yüzeyi hacimsel plazmadan yalıtacaktır. Plazma nötr yapısını sürdürecektir. Bu yüzden uygulanan elektrik alan yüzeylere yakın yerlerde varlığını gösterecektir. Elektrik alanın varlığını sürdüreceği ve gelişeceği yer yüzeye Debye Uzaklığı denilen bir mesafe kadar uzakta olacaktır. Debye uzaklığı,

$$\lambda_D = \left(\frac{\epsilon_0 k T_e}{n_e e^2} \right)^{1/2} \quad (3.12)$$

şeklinde ifade edilir. Debye uzunluğunu daha açık ifade etmek için başlangıçta yarı nötr karakterde olan plazma ortamı içerisine bir “q” yükünün gönderildiğini düşünelim. Yük bir elektrik potansiyel oluşturacaktır.

$$V_0 = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 d} \quad (3.13)$$

Plazma içerisinde potansiyel plazma elektronlarından ve iyonlarından etkilenir. Potansiyelin değeri Poisson’s eşitliğinden bulunabilir.

$$\nabla^2 V = -\frac{\rho}{\epsilon_0} \quad (3.14)$$

“ ρ ” plazmadaki toplam yük yoğunluğudur ve,

$$\rho = e(n_i + n_e) + q\delta(d) \quad (3.15)$$

ile verilir. Burda “ $\delta(d)$ ” Dirac Delta fonksiyonudur. “V” potansiyeli elektron yoğunluğunu değiştirir ve elektronlar bir T sıcaklığında termodinamik dengede kabul edilirse, elektron yoğunluğu,

$$n_e = n \exp\left(\frac{eV}{kT}\right) \quad (3.16)$$

olur. Eğer $eV \ll kT$ olarak kabul edilirse, Poisson's eşitliği,

$$\nabla^2 V = \frac{V}{\lambda_D} + q\delta(d) \quad (3.17)$$

şeklinde olur. Eşitliğin çözümü,

$$V(d) = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 d} \exp\left(-\frac{d}{\lambda_D}\right) = V_0 \exp\left(-\frac{d}{\lambda_D}\right) \quad (3.18)$$

şeklinde olur ve bu sonuç plazmanın, bulunduğu ortamın potansiyelini değiştirdiğini gösterir. Debye uzunluğu ile ilişkili bir parametre ise Debye küresi içindeki parçacık sayısı “ N_D ” dir. Debye küresi, yarıçapı “ λ_D ” olan kürenin adıdır. Debye yalıtım etkisi parçacıkların sayısı ile orantılıdır. Bu ilişki,

$$N_D = \frac{4\pi}{3} n_e \lambda_D^3 \quad (3.19)$$

eşitliği ile verilir. Soğuk plazmalarda Debye küresi içerisinde $N_D = 10^4 - 10^7$ arası sayıda elektron bulunur.

3.1.4.5. Plazma Kılıfı (Sheat)

Plazma kılıfını incelemek için plazma ile temas eden bir yüzeyde ne olacağını ele almak gerekir. Katı yüzeye ulaşan elektronlar ve iyonlar tekrar birleşirler ve plazma sisteminde kaybolurlar. İyonlardan daha yüksek termal hızlara sahip olan elektronlar yüzeye iyonlardan daha hızlı ulaşırlar ve plazmayı yüzey civarında pozitif bir yük ile terk ederler. Daha sonra elektronu yavaşlatan, iyonu ise hızlandıran bir potansiyel oluşur. Bunun sonucunda yüzey plazmaya göre negatif bir potansiyele sahip olur. Bu yüzden plazma temas halinde olduğu tüm yüzeylere göre pozitif potansiyele sahiptir. Debye yalıtım etkisi ile yüzey ile plazma arasında gelişen potansiyel birkaç Debye uzunluğunda bir tabakada hapsedilir. Pozitif uzay yüklerinden oluşan bu tabaka plazma kılıfı olarak adlandırılır.

Kılıf potansiyeli “ V_s ” ile temsil edilir. Sadece yeterince yüksek termal enerjiye sahip elektronlar plazma kılıfını geçerek yüzeye temas edebilirler. Düzlemsel bir yüzey için kılıf potansiyeli,

$$V_s = \frac{kT_e}{2e} \ln \left(\frac{m_e}{2,3m_i} \right) \quad (3.20)$$

şeklinde verilir. Plazma kılıfının kalınlığı “ d_s ” elektron yoğunluğunun düştüğü veya “ V_s ” potansiyelinin gözlemlendiği yer olarak tanımlanır. Bu kalınlık, çarpışma serbest yoluyla ilişkilidir ve yüzeye uygulanan dış alandan etkilenir. Plazma kılıfının kalınlığı ayrıca sistem basıncına ve uygulanan elektromanyetik alanın frekansına bağlı olarak belirlenmiştir.

Plazma kılıfındaki iyon akımı yoğunluğu J_i ,

$$J_i = 27,3 \left(\frac{40}{m_i} \right)^{1/2} \frac{V_s^{3/2}}{d_s^2} \quad (3.21)$$

şeklinde verilmektedir. Kılıf ile plazma arasında yarı nötr bir alan bulunur. Bu bölgenin adı “ön kılıf” olarak adlandırılır. Bu bölgede,

$$V^* = 0,5 \left(\frac{kT_e}{e} \right) \quad (3.22)$$

şeklinde verilen bir potansiyel düşmesi gözlenir.

3.1.4.6. Plazma Frekansı

Plazma hacmi yarı nötr olmasına rağmen, Debye küresinden daha küçük hacimlerde nötraltitenin değişime uğradığı yerel bölgeler olabilir. Küçük kütlelerinden dolayı elektronlar bu değişimlerin (pertürbasyon) oluşturduğu elektriksel kuvvetlere iyonlardan daha çabuk cevap verebilirler. Bu cevap salınımlar şeklinde olur ve bu salınımların frekansları Plazma Frekansı veya Langmuir frekansı “ w_p ” olarak adlandırılır.

$$w_p = \left(\frac{n_e e^2}{m_e \epsilon_0} \right)^{1/2} = 18000 \pi n_e^{1/2} \text{ Hz} \quad (3.23)$$

Tipik olarak 10^{10} cm^{-3} yoğunluğa sahip plazmada plazma frekansı $9 \times 10^8 \text{ Hz}$ civarındadır. Genellikle 13,56MHz frekansından daha yüksek frekanslar RF uyarımı için kullanılır. Plazma frekansı “ w_p ” ile Debye uzunluğu “ λ_D ” arasında,

$$\lambda_D w_p = \left(\frac{kT_e}{m_e} \right)^{1/2} \approx \bar{v}_e \quad (3.24)$$

ilişkisi kurulabilir. Burada “ $\bar{v}_e$ ” plazmadaki elektronların ortalama termal hızıdır. Eşitlik elektronların bir Debye uzunluğu kadarlık mesafeyi bir plazma salınım periyodu içerisinde gidebildiğini göstermektedir. Bu da eğer $w < w_p$ şeklinde bir pertürbasyon frekansı uygulanırsa (RF) elektronların buna cevap verebileceği ve plazmanın nötralitesini sürdürebileceklerini işaret eder. Büyük kütlelerinden dolayı iyonların salınım frekansı oldukça küçüktür. Bu yüzden sadece elektronlar plazma içerisinde termal dengelerini sürdürebilirler.

3.1.4.7. Plazmanın Oluşma Şartları

Gaz ortamı içerisinde plazmayı sürdürmenin iki şartı;

Debye uzunluğunun plazmanın meydana getirdiği mesafeden çok büyük olması ve Debye küresi içerisinde bulunan elektron sayısının 10^4 - 10^7 arasında olmasıdır. şeklindedir. Bu şartlara, bir gazın plazma olma şartı anlamında plazma içerisinde çarpışma frekansı eklenebilir. Eğer yüklü parçacıklar nötr atomlarla gereğinden fazla çarpşırlarsa hareketlerin elektromanyetik kuvvetlerden çok, hidrodinamik kuvvetlerce kontrol edilir. Bu şartlar altında toplu bir davranış elde edilemez ve gaz plazmaya dönüşemez. “ τ ” yüklü parçacıkların nötr atomlarla ortalama çarpışma süresi olursa, $\omega\tau$ çarpımı plazma gibi davranan bir gaz için 1’den büyük olmalıdır.

3.1.4.8. Yüklü Parçacıkların Plazma İçinde Hareketi

Dolaylı olarak plazma homojen kabul edilmektedir. Bununla birlikte herhangi bir plazma bir yoğunluk gradyanına sahiptir ve yoğun bir nötr arka plan içerisinde homojen olmayan bir dağılıma sahip iyonlardan ve elektronlardan oluşur. Bu gradientten dolayı plazma parçacıkları düşük yoğunluklu bölgelere doğru difüze olma eğilimindedirler. Plazma yoğunluk gradyanının ve elektriksel kuvvetlerin bir sonucu olarak yayılırken, her bir yüklü parçacık gelişigüzel bir difüzyona maruz kalır ve nötr atomlarla sık bir şekilde

çarparır. Plazmanın elektriksel iletkenliği yüklü parçacıkların hareketinden gelmektedir. O yüzden plazma elektriksel iletkenliği yüklü parçacıkların difüzyonu ile ilişkilidir.

Yüklü parçacıkların difüzyonu ya da sürüklenme hızı bir elektrik alan içerisinde elektrik alan kuvveti ile ilişkilidir. Aralarındaki orantı sabiti de mobilitedir,

$$\mu = \frac{v}{E} \quad (3.25)$$

Yüklü parçacıkların mobiliteleri Einstein eşitliğinde D difüzyon katsayıları ile ilişkilidir.

$$\mu = \frac{|q|D}{kT} \quad (3.26)$$

Elektronların difüzyon katsayısı 3.26 eşitliğinden de anlaşılacağı gibi iyonların difüzyon katsayısından oldukça büyük olmalıdır. Elektronlar çok daha hızlı difüze olurlar. Bu hızlı difüzyon uzay yüklerinin oluşumuna neden olur.

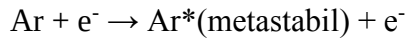
Plazma ve ile ilgili genel bilgiler verdikten sonra plazma destekli fiziksel kaplama yönteminden bahsedebiliriz.

3.1.5. Plazma Destekli Fiziksel Buharlaştırma Yöntemi

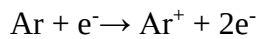
Yeterli sayıda iyon ve elektron içeren plazma ortamı iyi bir iletkendir. Plazma destekli kaplamalar da uygulamanın plazma ortamında geçtiği kaplama teknikleridir. Sıklıkla fiziksel buhar kaplama tekniğinde düşük iyonlaşma derecesine sahip yani nötr parçacıkların iyonlardan daha fazla bulunduğu bir plazma ortamı kullanılır. Fiziksel buhar kaplama tekniğinde genellikle plazma:

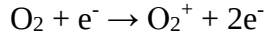
1. Ar^+ , Kr^+ , Hg^+ gibi soy iyonlar ve O^+ , N_2^+ gibi reaktif iyonları hızlandırmak ve yüksek enerjilere çıkarmak için,
2. Elektron kaynağı olarak,
3. Kaplama hücresinin içini ve diğer yüzeyleri temizlemek amacıyla,
4. Kaplama anında yeni kimyasal parçacıkların (radikallerin) üretilmesi amacıyla,
5. Reaktif parçacıkları çarpışmalarla uyatarak radikallerin ve iyonların üretilmesi amacıyla,
6. Morötesi ışın kaynağı olarak kullanılır.

Fiziksel buhar kaplama uygulaması için iyi bir plazma ortamı elde etmenin en önemli adımı ortamın iyi bir şekilde vakumlanmasıdır. Plazmasız ortamda fiziksel buhar kaplamasıyla plazma destekli fiziksel buhar kaplamasında kullanılan vakum ortamında bir farklılık vardır. Plazma destekli kaplamada vakum hücresi ile vakum pompaları arasındaki iletim düşürülmüştür. Bu işlem yüksek vakum valfinin bir miktar kapatılması yoluyla yapılır bu sayede vakum hücresindeki plazma gazının belirli bir basınçta (1Pa) tutulması sağlanır. Düşürülen iletim aynı zamanda sistemin kontaminasyona neden olan bazı yabancı maddeleri sistem dışına atışını da azaltır. Bu sayede plazma ortamında bulunan bir çok kontaminant da vakum ortamında bulunur ve plazma üretimine ve sürdürülmesine yardımcı olur. Buharlaştırma potası tarafından buharlaştırılan malzeme buhar haline gelip ortamdaki plazma içerisine girdiğinde bir takım reaksiyonlar meydana gelir. Plazmada meydana gelen reaksiyonların çoğunluğu elektron-atom çarpışmalarından kaynaklanır. Bu çarpışmalarda elektronlar iyon ya da elektron bombardımanına uğrayan yüzeylerden kopan ikincil elektronlardan, atomların elektron kaybettikleri iyonlaşmaya neden olan çarpışmalardan ve sıcak katotlardan yayınlanan termoelektronlardan kaynaklanır. Meydana gelen reaksiyonlardan biri uyarılma. Uyarılma atomun en dış yörüngesinde bulunan ve atoma en zayıf bağlarla bağlı olan elektronun dışarıdan verilen enerji ile üst enerji seviyelerine çıkması işlemidir. Uyarılma genelde kısa zamanlı bir süreçtir ve sonrasında elektron enerji vererek yani ışıma yaparak taban seviyesine geri dönüş yapar bazen ise kararlı halde kalır. Uyarılmanın daha uzun sürdüğü bu durumlar metastabil durum olarak adlandırılır. Buna en iyi örnek plazma gazı olarak kullanılan Argonun girdiği uyarılma reaksiyonudur.

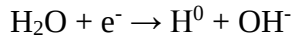
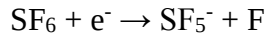
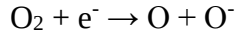
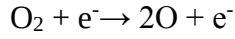


Metastabil seviyeye gelmek için 11,55 eV enerjiye ihtiyaç duyan Argon reaksiyonlarında kirliliğe neden olmadığı için ve diğer benzer plazma gazlarına oranla daha ucuz olduğundan dolayı plazma uygulamalarında tercih edilen bir gazdır. Elektronlar tarafından iyonlaştırılma da plazma ortamında en çok rastlanan reaksiyonlardandır. Elektronlarla atomların ve moleküllerin inelastik çarpışmaları sonucunda pozitif iyonlar ortaya çıkar.

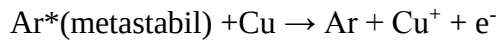




İyonlaşma olasılığının en fazla olduğu durum elektronların yaklaşık 100eV değerinde enerjiye sahip oldukları durumdur. Elektronların enerjileri daha fazla olduğunda elektronların gaz ortamını daha hızlı geçme eğilimleri olacağından dolayı iyonlaşma olasılığı düşer. Bir başka reaksiyon ise ayrışmadır. Bu işlem moleküllerin elektronun anlık darbe (impact) şeklindeki etkilemeleri sonucu yüklü ve yüksüz parçalara ayrılması sürecidir. Yüklü parçalar radikaller olarak da adlandırılırlar ve özellikle plazma polimerizasyonda çapraz bağların oluşumunda önemli role sahiptirler.



Elektronlar tarafından uyarımdan daha etkili olan bir reaksiyon ise Penning iyonizasyonu ve uyarımıdır. Bu uyarımda uyarılma enerjisi atomun uyarılma enerjisinden daha büyük olan metastabil atomlar tarafından uyarım gerçekleştirilir. Özellikle birden fazla türde parçacık içeren karışık plazmalarda bu uyarılmanın olasılığı oldukça yüksektir.



3.1.5.1. Kaplama Hızının ve Örnek Kalınlığının Belirlenmesi

Örnek hazırlama sürecinde önemli parametrelerden biri olan kaplama hızını ve kaplanan örneklerin kalınlığını belirlemek için Quartz Crystal Microbalance (QCM) yöntemi kullanılmıştır.

3.1.5.2. Kuartz Kristal Mikrobals Sistemi

QCM sistemi kristal üzerindeki elektrodun üzerinde kaplama sonrası kütledeki değişimi görüntüleyen bir sistemdir. Üzerine alternatif potansiyel uygulanan kuartz kristal yüzeyi piezoelektrik etkiden dolayı titreşir. Kristal kalınlığı akustik dalga boyunun iki katı olduğunda duran dalga elde edilebilir. Bu durumda duran dalganın gözlemlendiği frekans rezonans frekanstır. Rezonans frekansı ile kalınlık arasında,

$$f_0 = \sqrt{\frac{\mu_q}{\rho_q}} / 2t_q \quad (3.27)$$

ilişkisi vardır. Bu ilişkiye bağlı olarak kristalin kalınlığı ile rezonans frekansı arasındaki ters orantılı ilişki görülebilmektedir. Kaplama sırasında üzerine örnek kaplanan ve kalınlığı değişen kristalin rezonans frekansı azalacaktır. QCM sistemi elektriksel olarak RLC devresi ile temsil edilebilir. R, kristalde titreşim sırasında kaybedilen enerjiyi; C, titreşim sırasında depolanan enerjiyi; L, eylemsizlik bileşenidir ve kaplanan kütle ile ilişkilidir. Rezonans durumunda RLC devresinin empedansı minimum durumdadır yani R değerindedir. Kuartz kristal üzerindeki kütlenin değişimi L'nin de değişime neden olacağından bu durum bir frekans değişimi şeklinde gözlenir. Bu değişim,

$$\Delta f_s = -\frac{2f_0^2 mn}{(\mu_q \rho_q)^{1/2}} \quad (3.28)$$

şeklinde verilir. Burada m kaplanan kütle n ise bir harmonik sayıdır (5 MHz frekanslı kristal için n=1). Bu eşitlik,

$$\Delta f = -C_f m \quad (3.29)$$

şeklinde kısaltılabilir. 5 MHz lik kuartz kristal için $C_f = 56,6 \text{ Hz cm}^2 \mu\text{g}^{-1}$

3.1.5.3. Kaplama Hücresinin Düşük Basınç Şartlarına Getirilmesi

a. Rotary ve Diüzyon pompaları

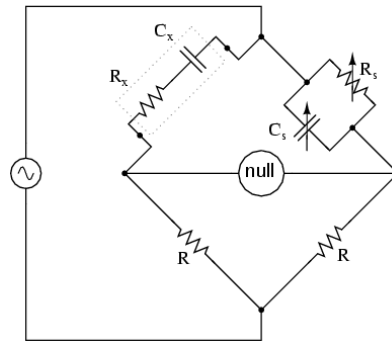
Vakum hücresinin basıncını yüksek vakum seviyesine getirmekte kullanılırlar. Önce rotary pompası ile vakum hücresi basıncı yaklaşık 4 Pa (3×10^{-2} Torr) seviyesine getirilir; daha sonra ise rotary pompası desteği ile çalışan difüzyon pompası devreye sokularak hücrenin vakum seviyesi 2×10^{-3} Pa ($1,5 \times 10^{-5}$ Torr) seviyesine getirilir. Belirtilen vakum değerleri pirani ve iyonizasyon sayaçları kullanılarak tespit edilmiştir.

3.2. HAZIRLANAN PLAZMA POLİMER ÖRNEKLERİN YAPISAL KARAKTERİZASYONU

Plazma polimer örneklerin hazırlanması sürecinden bahsettikten sonra, hazırlanmış olan bu örneklerin dielektrik ve yapısal özelliklerinin incelenmesi amacıyla uygulanan karakterizasyon yöntemlerini tanıtmak uygun olacaktır.

3.2.1. Dielektrik Spektroskopi Ölçümleri

Dielektrik rölaksasyon spektroskopisi incelemeleri Dielectric Spectroscopy (DS), dielektrik özelliğe sahip malzemelerin moleküler mobilitelerini incelemek, yapıdaki polarlanma mekanizmaları hakkında bilgi edinmek, yapının alternatif iletkenliğini tespit etmek ve ayrıca polimer örneklerde yapıdaki çapraz bağ yoğunluğunu ve belirli parametrelere göre değişimlerini tespit etmekte kullanılır.



Şekil 3.4: Kapasitans köprüsü.

Dielektrik spektroskopi ölçümleri empedans analiz cihazı adı verilen kapasitans köprüleriyle gerçekleştirilir. Şekil 3.4’ te tipik bir kapasitans köprüsü görülmektedir. Köprü bilinen kapasitans değerlerine sahip kapasitörler ve dirençler ile kapasitesi ve direnci bilinmeyen yani ölçülmek istenen kapasitörden oluşan kollara sahiptir. Ölçülmek istenen kapasite ile bilinen kapasite aynı değere ulaştığında “null” dedektörü olarak da bilinen akım ölçmekte kullanılan galvanometer sıfırı gösterir bu sayede köprü dengelenmiş olur ve ayarlı kapasitörün kapasite değeri bilinmeyen kapasitenin değerini verir.

Dielektrik spektroskopi incelemelerinde dielektrik kaybın frekansa bağlılığını veren grafiklerden faydalanılarak yapıdaki rölaksasyon mekanizmaları hakkında bilgiler

edinilebilir. Yapı içerisinde meydana gelen polarlanma mekanizmalarının etkinlik bölgelerinin değiştiği yani bir polarlanma mekanizmasının etkinliğini kaybedip diğerinin etkin hale geldiği bölgelerde dielektirik kaybın frekansa bağlı davranışında bir takım maksimum frekanslar (pikler) ya da diğer adıyla rezonans frekansları gözlenir. Bu özellikle termoelektrik malzemeler üzerine yaptığımız çalışmalarda da gözlediğimiz bir davranıştır. Bu davranış yerel bölgeler boyunca meydana gelen dipoler dalgalanmaların bir sonucu olarak karşımıza gelmektedir. Polimer ve plazma polimer gibi daha yumuşak yapıya sahip malzemelerde ayrıca yüksek sıcaklık veya düşük sıcaklık bölgelerinde malzemenin türüne bağlı olarak polimer segmentlerinin mobilitelerinin değişimleri hakkında yani hal değişimleri hakkında bilgi veren bir başka rölaksasyon frekansı gözlenir. Bu frekans kullanılarak polimer ve plazma polimer yapıya ait olan camsı geçiş sıcaklığı ve bir takım parametrelere bağlı olarak camsı geçiş sıcaklığındaki değişimler gözlenebilir. Özellikle plazma polimerlerde çapraz bağ yoğunluğundaki değişim camsı geçiş sıcaklığındaki değişimler şeklinde kendini göstermektedir.

Dielektrik spektroskopisi ölçümlerinde Alpha-N empedans analiz cihazı kullanılmıştır. Bu sistemin teknik özellikleri:

- 3 μ Hz-20 MHz frekans aralığında frekanslarda değişken elektrik alan uygulayabilmektedir.
- Cryostat sistemi ile sıvı azot kullanarak -150 °C ile 400 °C sıcaklıklar arasında sıcaklıklarda ölçüm yapabilmektedir.
- Rotary pompası yardımıyla ön vakum seviyesinde ve azot akışı ile kurutulmuş bir ortamda ölçüm imkanına sahiptir.
- Ölçüm sırasında örnek üzerine 3 mV-3 V arasında potansiyel fark uygulayabilir.
- Bilgisayar kontrollü bir sistemdir.

Deneysel sürecin örnek hazırlama aşamasındaki kullanılan cihazlar ve teknikler tanıtıldıktan sonra, örnek hazırlama aşaması tanıtılan sistemler ve yöntemler de kullanılarak ayrıntılarıyla sunulabilir.

Plazma polietilen oksit örnekleri Plazma destekli fiziksel buharlaştırma yöntemiyle (PAPVD) ile cam taşıyıcılar üzerine Al elektrotların arasına kaplanmıştır. Taşıyıcı camlar ultrasonik temizleyici ile kaplamaya hazır hale getirildikten sonra termal buharlaştırma yöntemiyle yaklaşık 10 s kaplama süresinde Al alt elektrotlar 10^{-5} Torr yüksek vakum ortamında kaplandı. Al alt elektrot üzerine plazma polimerizasyon sisteminde PAPVD yöntemi ile farklı plazma güçlerinde ve farklı kaplama sürelerinde plazma polietilen oksit ince filmler kaplandı. Örnek kaplaması için gereken plazma ortamında çalışma gazı olarak Argon kullanıldı. Ortama çalışma gazı gönderilmeden önce kaplama hücresi (reaktör) 10^{-5} Torr seviyesinde yüksek vakuma getirildi. Yüksek vakumdayken reaktörün kaçak değeri vakum valfi kapatılarak test edildi ve kaçağın 2×10^{-2} Pa/4sn olduğu gözlemlendi. Yapılan bütün kaplamalarda yaklaşık olarak bu kaçak değeri gözlemlendi. Plazma ortamına sahip kaplama sistemlerinin normal vakum kaplama sistemlerinden en belirgin farkı plazma kaplama sistemlerinde reaktör ile vakum pompaları arasındaki iletimin daha düşük olmasıdır. Başlangıçta iyi vakumlanmış bir plazma kaplama sisteminde bunu yapmak için yüksek vakum valfi istenilen argon akış hızı elde edilene kadar kapatılarak sağlanır. Reaktör içerisine 3,5 Pa/10sn akış hızında Argon gazının girmesi sağlandı ve yüksek vakum valfi ile reaktör basıncı 1-1,3 Pa olarak pirani sayacında okundu ve sabitlendi. Plazma ortamı elde edildikten sonra reaktör içerisinde molibden ayaklar üzerine yerleştirilmiş olan ve içerisi PEO granülleri (Sigma, $M=1500\text{g/mol}$) bulunan bakır buharlaştırma potası (crucible) iletken ayakların DC güç kaynağı yardımıyla ısıtılması sonucu yaklaşık 40A akım değerinde 300°C civarında bir sıcaklık değerine getirilerek potadan granüllerin buhar şeklinde monomerler olarak salınması ile kaplamalar gerçekleştirildi. Bakır pota tabandan yukarı doğru yaklaşık olarak 1/3 oranında PEO granülleri kalan 2/3 oranında kısmı 1mm boyunda bakır tellerle dolu bir halde ısıtmaya maruz bırakıldı. Kullanılan bakır teller, Isıtma anında granüllerin kontrolsüz bir şekilde çok hızlı bir şekilde buharlaşmasına engel olarak, buharlaşma hızının kontrol edilebilmesini sağlamaktadır. Reaktör içerisinde plazma oluşumu RF güç kaynağı tarafından elde edildi. RF kaynağının frekansı 13,56 MHz sabit frekansta ve farklı güçte plazma ortamlarının elde edilmesi sağlanmaktadır. RF kaynağının gücü reaktör içerisinde potanın 4 cm altında bulunan magnetrona aktarılmaktadır ve böylece plazma uyarımı gerçekleşmektedir. Sistemde plazma uyarımı paralel iki elektrot arasında kapasitif yolla meydana getirilmektedir. Altaki elektrot magnetron içerisinde bulunan diyot ve üst elektrot ise topraklanmış olan reaktörün duvarlarıdır. Magnetronun üstünde

grafit hedef bulunmaktadır. Grafit hedef plazma uyarımı sırasında uyarıcı elektronların birden fazla sayıda uyarım gerçekleştirmesi için yansıtıcı bir etki göstermektedir. Grafit yaklaşık 40 çarpışmada bir karbon verimine sahip bir madde olduğundan kaplanan maddenin yapısında istenmeyen hedefe ait atomların ve kontaminasyona neden olabilecek varlıkların bulunması engellenmiş olur. RF kaynağı sisteme eşleştirme ünitesi üzerinden kapasitif bir şekilde bağlıdır. Kaplama hızı Reaktöre bağlı Quartz Kristal Mikrobalsan sistemi (QCM) yardımıyla 20Hz/dk olarak belirlendi ve sürekli bu değerde tutuldu. Test amaçlı yapılan kaplamaların Elipsometri cihazı ile kalınlığı ölçüldüğünde kaplama hızının 10 nm/dk olduğu tespit edildi. Cam taşıyıcılar elde edilmek istenen kapasitör formundaki örneklerin geometrilerine uygun olarak hazırlanmış maskeler kullanılarak reaktörün üst kısmında bir yükleme rayı (load lock) ile yerleştirildiler.

PAPVD yöntemi ile yapılan kaplama plazma polimerizasyon olarak tanımlanan örnek hazırlama şeklinin yöntemlerinden birisidir. Plazma polimerizasyon işlemi genel bir şekilde ifade edilecek olursa; plazma polimerizasyon süreci plazma ile monomer gazın etkileşmesi, bu etkileşme sonucunda monomer buharının yani orijinal polimere ait zincir parçalarından oluşan buharın parçalanması (Fragmentasyon), ve taşıyıcı üzerinde yeniden parçaların birleşmesi (recombination) aşamalarından oluşur.

3.2.2. Yapısal Karakterizasyon İşlemleri

Karakterizasyon işlemleri FTIR, XPS ve kalorimetri ölçümleri ile gerçekleştirildi.

3.2.2.1. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*

FT-IR analizi, belirli bir dalga boyu aralığında IR (kızılötesi) ışınla uyarılan molekülün titreşimlerinin ölçülmesine dayanan fiziko kimyasal bir yöntemdir. Elektromanyetik spektrumun kızılötesi bölgesi ($10-14000\text{ cm}^{-1}$) üçe ayrılır. Bunlar yakın, orta ve uzak kızılötesi bölgelerdir. Orta kızılötesi bölgedeki elektromanyetik dalgalar tüm moleküler analizlerde en çok kullanılan bölgedir ve dalga boyu aralığı $400-4000\text{ cm}^{-1}$ aralığındadır. Orta kızılötesi spektroskopisi kızılötesi ışınla malzeme arasındaki etkileşimi inceleme üzerine bir yöntemdir. Malzeme üzerine gönderilen kızılötesi ışın malzemeyi geçerken kimyasal bağların gerilme ve bükülme şeklinde titreşimlerine neden olan belirli dalga boyları malzeme tarafından soğurulur. Molekül içerisinde var olan fonksiyonel gruplar aynı dalga boyu aralığında kızılötesi ışımaları soğurma eğilimi gösterir. Böylece bağ

titreşim enerjilerine karşılık gelen dalga boylarında spektral soğurma bölgeleri pikler şeklinde elde edilir.

3.2.2.2. X-Ray Photoelectron Spectroscopy

XPS yöntemi incelenen malzemenin yüzey kimyası yani yüzeyindeki moleküller ve moleküler gruplar hakkında bilgi edinmek için kullanılan bir yöntemdir.

Fotonlar örneğin yüzeyi altındaki atomların elektron seviyelerini uyarmak için kullanılır. Bunun sonucunda yüzeyden dışarı çıkan elektronlar yarım küre şeklinde bir analizör ile filtrelenirler. Daha sonra ise enerjileri bir dedektör tarafından kaydedilir. Çekirdek elektronları yani çekirdeğe en yakın seviyede bulunan elektronlar quantize olduklarından rezonans pikleri şeklinde gözlenen enerji spektrumları örnek yüzeyindeki atomların karakteristik elektronik yapıları hakkında bilgiler verir. X ışınları yüzeyden içeriye çok derinlere kadar girebilirken, X ışınları ile etkileşip koparılan örneğe ait elektronlar en fazla yüzeyin 10nm altında ise yüzeyden enerji kaybına uğramadan dışarı çıkıp dedektöre ulaşabilir.

XPS ölçümünün temelinde fotoelektrik çizgilerin atomların elektronik seviyelerine karşılık gelen bağ enerjileri cinsinden ifade edilmesi vardır. Bunun dışında yüzeydeki atomun çevresindeki kimyasal yapı pik enerjilerinin kayması şeklinde etkilere neden olur. İletken örneklerde dedektöre gelen elektronların enerjileri spektrometrenin Fermi enerji seviyesi referans alınarak net olarak incelenebilir. Eğer örnek iletken değilse enerji kalibrasyonu kolay sağlanamaz. Örnek yüzeyini terk eden elektronlar örnek ile spektrometre arasında bir potansiyel farka neden olurlar. Bu potansiyel fark elektronu durdurucu bir etki gösterir. Eğer bu sorun giderilmezse piklerde 150 eV'a varan kaymalar gözlenebilir. İletken olmayan örnekler için XPS sistemlerinde yük giderici bir sistem iletken örneğin yüklenmesini önleyici bir etki yaparak bu sorunu giderir ama yinede iletken olmayan örneklerin incelenmesinde dikkatli olmak gerekir.

3.2.2.3. *Differential scanning Calorimetry*

Bir sistemde değişen ısı miktarlarını ve bu değişimlerin meydana gelen süreçleri ölçen ve belirleyen yöntemler kalorimetrik yöntemler olarak adlandırılır. Kalorimetre bir kimyasal değişim sürecinde bir sistemin yaydığı ya da soğurduğu ısıyı ölçen bir cihazdır. Kalorimetre içerisine yerleştirilmiş bir sistemin ya da incelenen bir malzemenin ısı yayması veya soğurması sonucunda kalorimetrenin sıcaklığı değişir. Meydana gelen sıcaklık değişimi yayılan veya soğrulan ısıya bağlı olduğu kadar kalorimetrenin ısı kapasitesine de bağlı olacaktır. Kalorimetrenin ısı kapasitesi, kalorimetrenin sıcaklığını 1K arttırmak için soğurulması gereken ısı miktarı olarak tanımlanabilir. Isı izlenen yola bağlı bir fonksiyondur. Özellikle bir durum değişimi sırasında gözlenen ısı akışının termodinamik fonksiyonun bir ölçüsü olarak incelendiği iki yol vardır. Bunlar sabit hacim ve sabit basınç süreçleridir. Sabit hacimli süreçte gözlenen ısı akışı hal değişimine uğrayan sistemin toplam enerjisinde meydana gelen değişime ait bilgiler verir. Sabit basınçlı süreçlerde ise gözlenen ısı akışı hal değişimine uğrayan sistemin entalpisindeki meydana gelen değişime ait bilgiler verir. Enerji ve entalpi değişimini net olarak belirleyebilmek için ısı yayılması veya ısı soğurulmasına neden olan reaksiyonda reaksiyona girenlerle reaksiyon sonucu elde edilenlerin aynı sıcaklıkta olması gerekir. Böyle bir durum söz konusu olsa kalorimetre ısı kapasitesinde net bir değişim gözlenmezdi. Bu tek adımda izotermal hal değişikliği neredeyse pratikte imkansız olduğundan bu süreç iki basamaklı olarak incelenebilir. Reaksiyon ısı ve kütle kaybı olmayacak bir şekilde kalorimetre içerisinde gerçekleşir. Reaksiyon sonrasında sistem farklı bir sıcaklıktadır. Sonrasında reaksiyon ürünleri ve kalorimetre eski sıcaklığa döndürülür. Sıcaklığı eski değerine döndürmek için verilen ısı ürünlerin depoladığı enerjiye veya entalpiye karşılık gelecektir. Transfer edilen enerjinin ısı kapasitesi ve meydana gelen sıcaklık değişimine bağlılığı göz önüne alındığında kalorimetrenin ısı kapasitesi ve sıcaklıkta meydana gelen değişimden faydalanılarak enerji veya entalpideki değişim hesaplanabilir. Kalorimetrenin ısı kapasitesinin belirlenmesi için ise iki farklı yol kullanılabilir. Kalorimetre içerisinde bir direnç halkası üzerinden belirli bir süre boyunca akım geçirilerek ısıtılırsa açığa çıkan elektriksel enerji kalorimetrenin sıcaklığında değişime neden olur. Bu elektriksel enerji halkanın direnci, halka üzerinden geçen akımın büyüklüğü ve akımın uygulanma süresi kullanılarak hesaplanabilir. Bu enerji değeri kalorimetrede meydana gelen sıcaklık değişimi ile oranlandığında, kalorimetrenin ısı kapasitesi hesaplanabilir. Bir başka yol olarak da açığa çıkardığı ısı miktarı bilinen bir

reaksiyon kalorimetre içerisinde gerçekleştirilir. Bu reaksiyon sırasında kalorimetrede meydana gelen sıcaklık değişimi ölçülür. Reaksiyon enerjisi ile sıcaklık değişimi oranlandığında kalorimetrenin ısı kapasitesi hesaplanabilir.

Hazırlanan örneklerin kalınlıklarının belirlenmesi sadece QCM sistemi ile değil bunun yanı sıra elipsometri yöntemi kullanılarak da ölçülmüştür ve her iki yöntemle yapılan ölçümlerden örtüşen kalınlık değerleri elde edilmiştir.

3.2.2.4. Ellipsometry kalınlık Ölçüm Sistemi

Elde edilen ince film örneklerin kalınlıkları elipsometri cihazı tarafından ölçülmüştür. Elipsometri örneğin optik özelliklerini yansıyan ışınlardan yola çıkarak inceleyen, örneğe zarar vermeyen, gönderilen ışın şiddetinden bağımsız, dolayısıyla yüksek hassasiyette tekrar edilebilen sonuçlar veren optik bir sistemdir. Elipsometri lineer polarize bir ışığın yüzeye belirli bir açıyla geldikten sonra polarizasyonunda bu yüzeyden yansıma sonucunda oluşacak değişikliklerden faydalanır. Yansıma sonucu ışın eliptik polarize bir hal alır. Sistemin ismi de incelediği ışının polarize durumu olan bu elipsten gelmektedir. Lineer polarize bir ışık belirli bir geliş açısıyla düz bir yüzeye gönderildiğinde bu ışın yansıma düzlemine dik olarak tanımlanan ve k dalga vektörü ile yönü ve doğrultusu belirlenen yayılma düzlemleri şeklinde yansıma yüzeyinde yansımaya uğrar. Bu ışının lineer polarize olarak adlandırılan elektrik alanı yayılma düzlemine dik ve paralel iki bileşen ile tanımlanır. Işık yansıma yüzeyinden yansıdığı anda lineer polarize ışık eliptik polarize ışığa dönüşür. Bu değişimin nedeni lineer polarize ışığın elektrik alanının iki bileşeni arasındaki fazın ve bu iki bileşenin büyüklüklerinin yansıma ile değişikliğe uğramasıdır. Bu değişiklikler elektrik alan vektörünün ucunun bir eliptik yol takip etmesine neden olur. Oluşan elipsin şekli bir dedektör yardımıyla tespit edilerek elipsometrik parametreler olan Ψ ve Δ belirlenir. Elipsometri parametreleri, polarize olan ışığın paralel ve dik yansıma katsayıları ile ilişkilendirilebilir.

$$\rho = \frac{\rho_{paralel}}{\rho_{dik}} = \tan \psi e^{j\Delta} \quad (3.30)$$

Ψ ve Δ eliptik polarize olmuş yansıyan ışık ile ilişkili açısal büyüklüklerdir. Elipsometrinin film kalınlığını tespit etmek için kullanımında, eğer filmin ve taşıyıcının kırılma indisleri biliniyorsa filmin üst yüzeyinden yansıyan ışığın fazı ile film içinde yol

katettikten sonra alt yüzeyinden yansıyan ışığın fazı arasında β olarak tanımlanan bir faz farkı oluşur. Bu faz farkı sistem tarafından ölçülebilir. Ölçülen bu faz farkı ile film kalınlığı arasındaki ilişki,

$$d = \frac{j \ln(e^{-2j\beta}) \lambda}{4\pi(n_1^*) \cos \theta_1} \quad (3.31)$$

şeklindedir. Burada n_1^* filmin kompleks kırılma indisi, θ_1 film ortamına geçiş yapan ışığın kırılma açısıdır. Film kalınlığına ait ifadenin pozitif ve gerçek bir çözümü vardır. Buradaki imajiner terimler ölçümdeki hataya karşılık gelir. Bu durumda küçük imajiner parçalara sahip ifadelerin gerçek ve pozitif çözümleri istenilen kalınlık değeri olarak alınır.

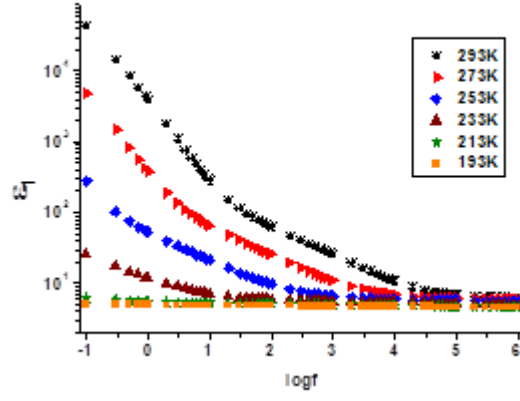
4. BULGULAR

4.1. DİELEKTRİK SABİTİNİN FREKANS, SICAKLIĞA VE PLAZMA UYARIM GÜCÜNE BAĞLILIĞI

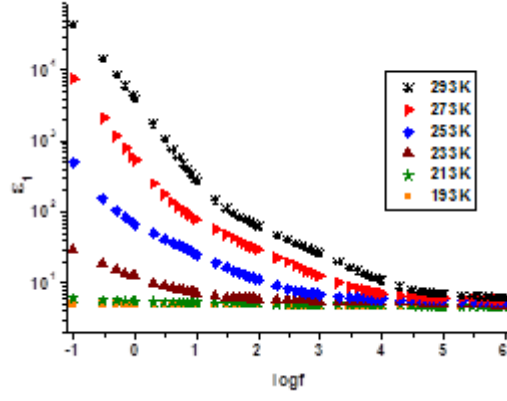
Farklı plazma uyarım güçlerinde hazırlanmış Polietilen Oksit (PEO) örneğin ve Plazma Polietilen Oksit (pPEO) örneklerin dielektrik sabitinin (ϵ_1) ısıtma ve soğutma süreçlerinde frekansa ve sıcaklığa bağlılığı incelendiğinde (Şekil 4.1 - 4.9):

PEO: Polietilen Oksit granülleri

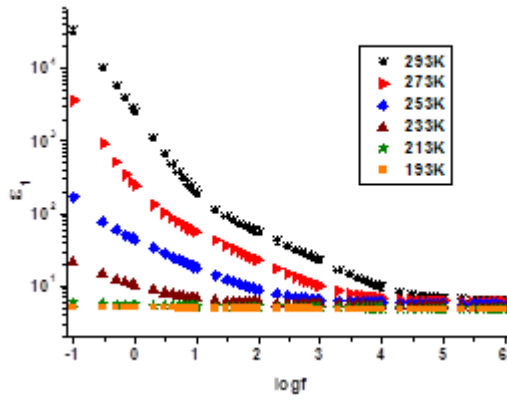
- Dielektrik sabiti artan frekans ile azalmaktadır. Birden fazla polarizasyon veya rölaksasyon davranışı incelenen frekans aralığında bulunuyorsa, bu farklı rölaksasyon davranışları arasında geçişlerde dielektrik sabiti frekansa bağlı olarak basamaksı bir davranış sergileyerek azalır.
- Artan sıcaklıkla dielektrik sabiti artar. Düşük frekans bölgesinde sıcaklık artışına karşılık dielektrik sabitinde daha büyük bir değişim gözlenmiştir.
- Farklı ısıtma soğutma süreçlerine (ilk soğutma, ısıtma ve ikinci soğutma) bağlı olarak, ilk soğutma ısıtma ve ikinci soğutma süreçlerinde dielektrik sabitinde neredeyse değişim gözlenmemiştir.
- PEO örneğinin dielektrik sabiti 293K sıcaklıkta ve 1MHz frekans değerinde 6,2 olduğu görülmüştür.
- Düşük frekanslarda (0,1 Hz) 293 K sıcaklıkta dielektrik sabitinin değeri $10^4 - 10^5$ arasında olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.1: İlk soğutmada PEO dielektrik sabitinin frekansa ve sıcaklığa bağlılığı.



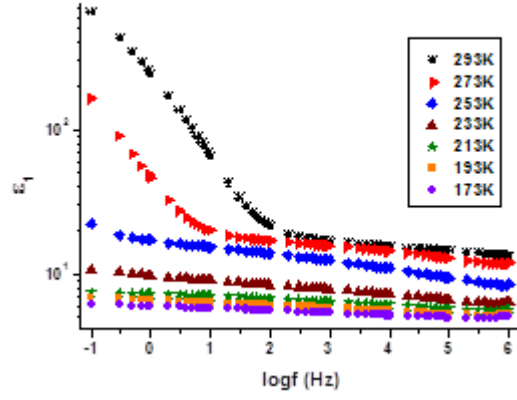
Şekil 4.2: Isıtmada PEO dielektrik sabitinin frekansa ve sıcaklığa bağlılığı.



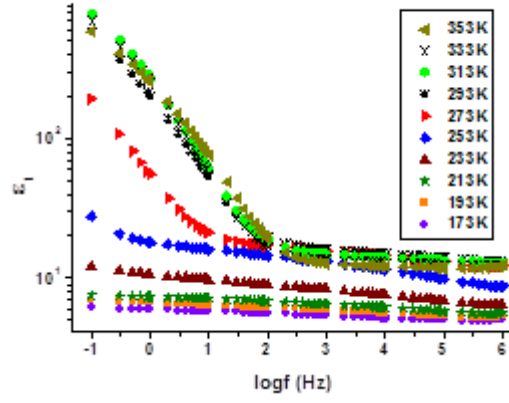
Şekil 4.3: İkinci soğutmada PEO dielektrik sabitinin frekansa ve sıcaklığa bağlılığı.

pPEO5: 5 W plazma uyarım gücünde hazırlanmış 500 nm kalınlığındaki örnek

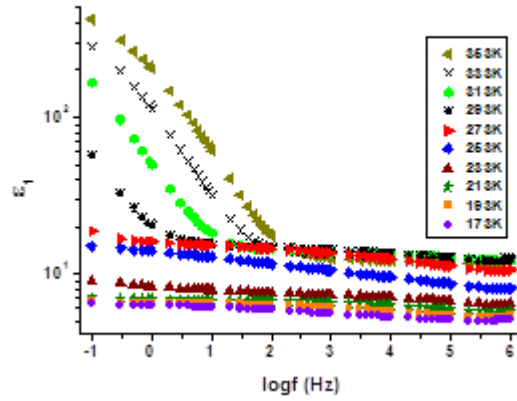
- pPEO5 örneğinin dielektrik sabiti artan frekans ile azalmaktadır.
- Sıcaklık artışı ile dielektrik sabiti artmaktadır. Düşük frekans bölgesinde dielektrik sabitindeki artış daha büyüktür.
- İlk soğutma ve ısıtma süreçlerinde tüm sıcaklık ve frekanslarda dielektrik sabitinde neredeyse değişim gözlenmez iken ikinci soğutma sürecinde dielektrik sabitinde azalma görülmektedir.
- İlk soğutma ve ısıtma süreçlerinde 293 K sıcaklıkta 0,1 Hz' de dielektrik sabiti 10^3 civarında iken ikinci soğutma sürecinde aynı sıcaklık ve frekansta dielektrik sabiti 10^2 civarındadır.
- İlk soğutma ve ısıtma süreçlerinde 293 K sıcaklık ve 1 MHz frekansta dielektrik sabiti 13 civarında iken ikinci soğutma sürecinde aynı sıcaklık ve frekansta dielektrik sabiti 11 civarındadır.



Şekil 4.4: İlk soğutmada pPEO5 dielektrik sabitinin frekansa ve sıcaklığa bağlılığı.



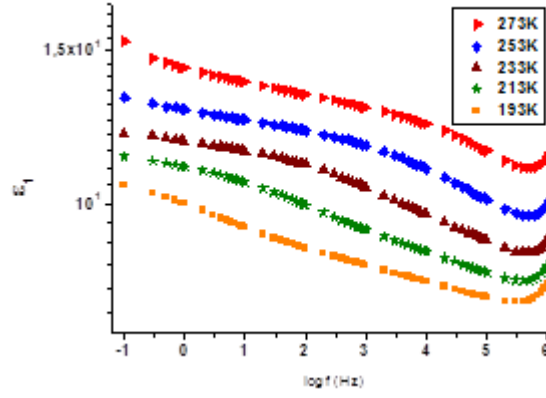
Şekil 4.5: Isıtmada pPEO5 dielektrik sabitinin frekansa ve sıcaklığa bağlılığı.



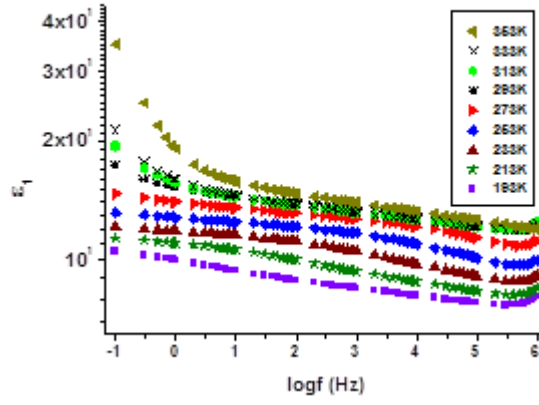
Şekil 4.6: İkinci soğutmada pPEO5 dielektrik sabitinin frekansa ve sıcaklığa bağlılığı.

pPEO30: 30 W plazma uyarım gücünde hazırlanmış 500 nm kalınlığındaki örnek

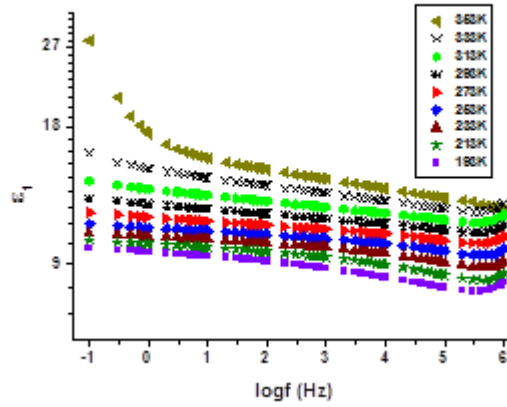
- pPEO30 örneğinin dielektrik sabiti artan frekans ile birlikte azalmaktadır.
- Sıcaklık artışı ile birlikte dielektrik sabiti artmaktadır. Düşük frekanslarda sıcaklığa bağlı olarak artış yüksek frekanslara kıyasla daha büyüktür.
- İlk soğutma ve ısıtma süreçlerinde dielektrik sabiti neredeyse aynı değerler sahip iken ikinci soğutma sürecinde dielektrik sabiti daha düşük değerlere sahiptir.
- İlk soğutma ve ısıtma sürecinde 273 K sıcaklıkta 0,1 Hz frekansta dielektrik sabiti $1,5 \times 10^1$ iken ikinci soğutma sürecinde aynı sıcaklık ve frekansta dielektrik sabiti 1×10^1 civarındadır.
- İlk soğutma ve ısıtma süreçlerinde 273 K sıcaklıkta ve 1 MHz frekansta dielektrik sabiti 11 iken ikinci soğutma sürecine aynı sıcaklık ve frekansta dielektrik sabiti 9 civarındadır.



Şekil 4.7: İlk soğutmada pPEO30 dielektrik sabitinin frekansa ve sıcaklığa bağlılığı.



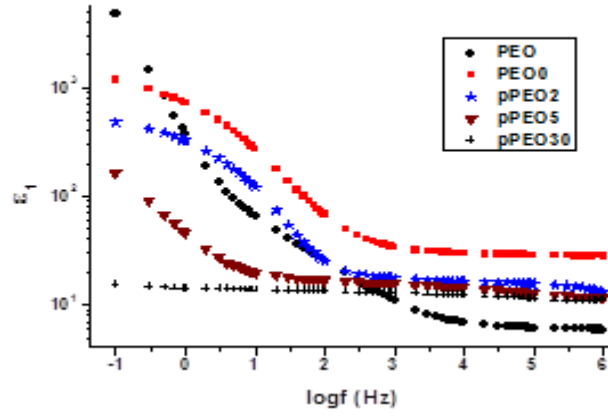
Şekil 4.8: Isıtmada pPEO30 dielektrik sabitinin frekansa ve sıcaklığa bağlılığı.



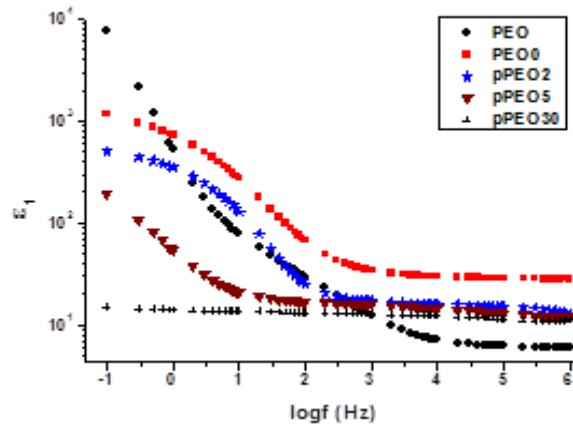
Şekil 4.9: İkinci soğutmada pPEO30 dielektrik sabitinin frekansa ve sıcaklığa bağlılığı.

Dielektrik sabitinin 273 K sıcaklıkta frekansa ve uygulanan plazma uyarım gücüne bağılılığı incelendiğinde (Şekil 4.10 – 4.13):

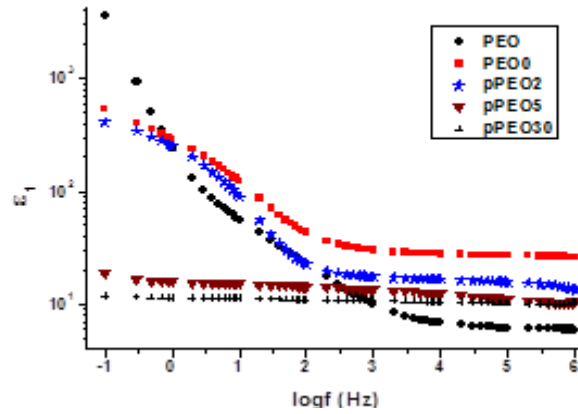
- 273 K’ de 1 kHz’ den yüksek frekanslarda PEO0 ve tüm plazma polimer örneklerin dielektrik sabiti klasik polimer örnek olan PEO’ nun dielektrik sabitinden büyüktür.
- 273 K’de 1 Hz den düşük frekanslarda PEO örneğinin dielektrik sabiti diğer örneklerin dielektrik sabitinden büyüktür.
- İnce film PEO0 ve plazma polimer örneklerin dielektrik sabiti artan plazma uyarım gücü ile birlikte azalmaktadır.



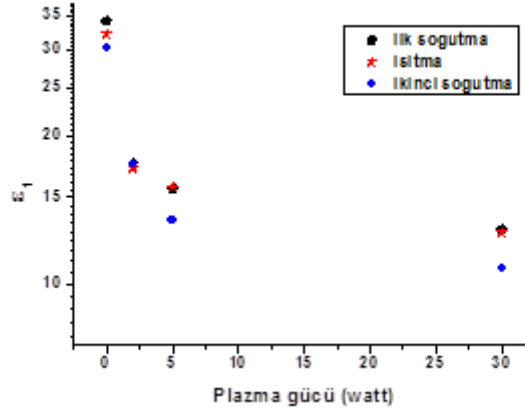
Şekil 4.10: İlk soğutmada 273 K sıcaklıkta dielektrik sabiti frekans ilişkisi.



Şekil 4.11: Isıtmada 273 K sıcaklıkta dielektrik sabiti frekans ilişkisi.



Şekil 4.12: İkinci soğutmada 273 K sıcaklıkta dielektrik sabiti frekans ilişkisi.



Şekil 4.13: 273 K ve 1 kHz’ de dielektrik sabitinin ısıtmaya bağlılığı.

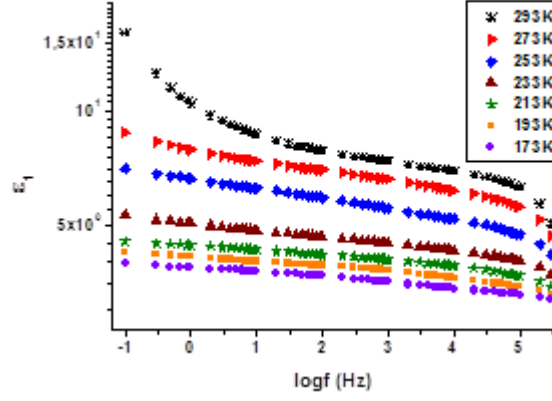
4.2. DİELEKTRİK SABİTİNİN FREKANSA, SICAKLIĞA VE FİLM KALINLIĞINA BAĞLILIĞI

5 watt plazma uyarma gücünde hazırlanmış farklı kalınlıktaki plazma Polietilen Oksit örneklerin dielektrik sabitlerinin frekansa ve sıcaklığa bağlılığı incelendiğinde (Şekil 4.14 – 4.19):

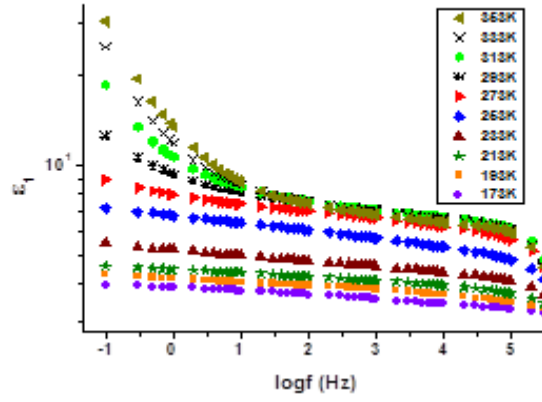
pPEO5 20nm:

- Tüm kalınlıklarda artan frekans ile birlikte dielektrik sabitinin azaldığı görülmektedir.
- İlk soğutma ve ısıtma süreçlerinde dielektrik sabitinde belirgin bir değişim gözlenmezken, ısıtma sonrası tekrar soğutma sürecinde dielektrik sabitinin daha düşük değerlerde olduğu gözlenmektedir.
- Dielektrik sabiti tüm kalınlıklarda sıcaklığa bağlı olarak artmaktadır. Sıcaklığa bağlı olarak dielektrik sabitinde gözlenen artış düşük frekanslarda daha fazladır.
- 20 nm kalınlığındaki örnekte 293 K sıcaklıkta ve 0,1 Hz frekansta ilk soğutma ve ısıtma sürecine dielektrik sabiti $1,5 \times 10^1$ iken ikinci soğutma sürecinde aynı frekans ve sıcaklıkta dielektrik sabiti 7 civarındadır.

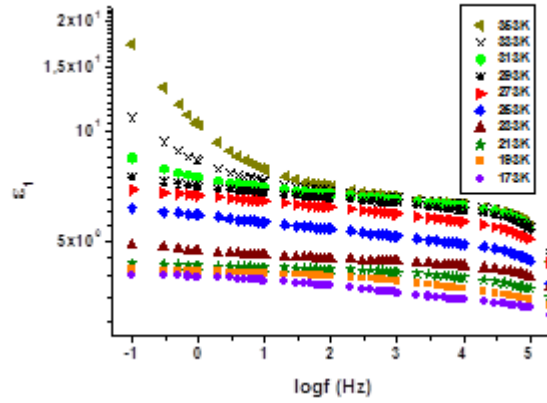
- 293 K sıcaklıkta 100 kHz frekansta ilk soğutma ve ısıtma süreçlerinde dielektrik sabiti 6,2 civarında iken aynı sıcaklık ve frekansta ikinci soğutmada dielektrik sabiti 5 civarındadır.



Şekil 4.14: İlk soğutmada pPEO5_20 nm dielektrik sabitinin frekansa ve sıcaklığa bağlılığı.



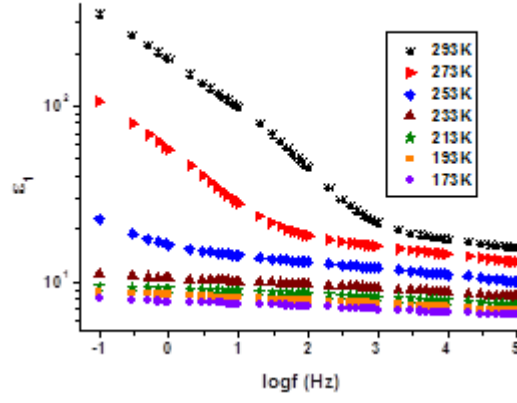
Şekil 4.15: Isıtmada pPEO5_20 nm dielektrik sabitinin frekansa ve sıcaklığa bağlılığı.



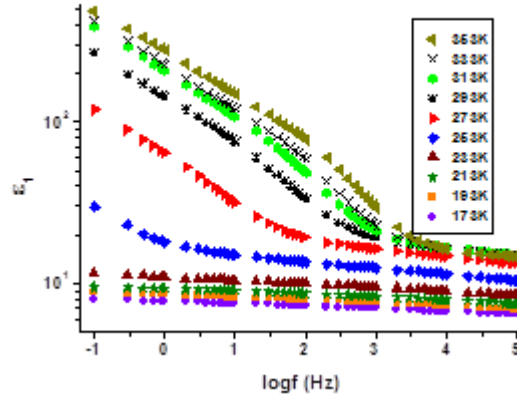
Şekil 4.16: İkinci soğutma pPEO5_20 nm dielektrik sabitinin frekansa ve sıcaklığa bağlılığı.

pPEO5_250nm:

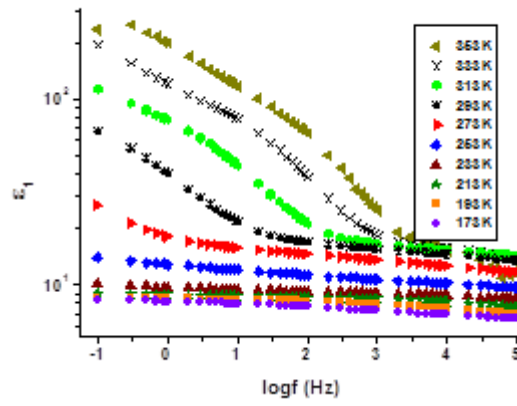
- Dielektrik sabiti artan frekans ile birlikte azalmaktadır.
- Sıcaklık artışı ile dielektrik sabiti artmaktadır. Bu artış düşük frekanslarda daha büyüktür.
- İlk soğutma ve ısıtma süreçlerinde dielektrik sabitleri neredeyse aynı değerlere sahip iken ikinci soğutma sürecine dielektrik sabiti daha düşük değerlere sahiptir.
- İlk soğutma ve ısıtma süreçlerinde 293 K sıcaklıkta ve 0,1 Hz frekansta dielektrik sabiti 3×10^2 iken aynı sıcaklık ve frekanslarda ikinci soğutma sürecine dielektrik sabiti 7×10^1 civarındadır.
- İlk soğutma ve ısıtma sürecinde 293 K sıcaklıkta ve 100 kHz frekansta dielektrik sabiti 15 civarında iken, aynı sıcaklık ve frekansta ikinci soğutma sürecinde dielektrik sabiti 13 civarındadır.



Şekil 4.17: İlk soğutmada pPEO5_250 nm dielektrik sabiti frekans ilişkisi.



Şekil 4.18: Isıtmada pPEO5_250 nm dielektrik sabiti frekans ilişkisi.

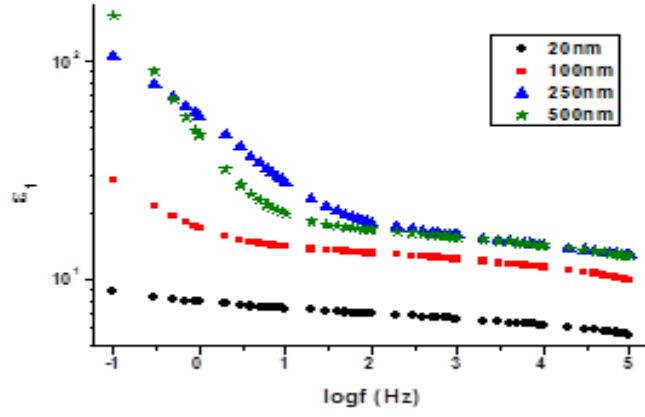


Şekil 4.19: İkinci soğutmada pPEO5_250 nm dielektrik sabiti frekans ilişkisi.

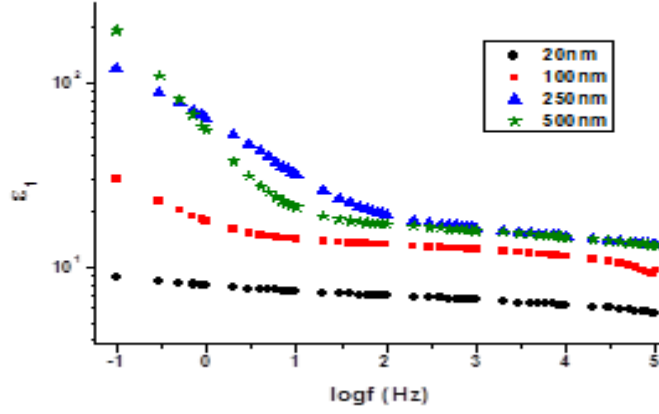
4.3. DİELEKTRİK SABİTİNİN BELİRLİ FREKANS VE SICAKLIKLARDA PLAZMA UYARIM GÜCÜNE VE FİLM KALINLIĞINA BAĞLILIĞI

Dielektrik sabitinin 273 K sıcaklıkta frekansa ve film kalınlığına bağılılığı incelendiğinde (Şekil 4.20 – 4.23):

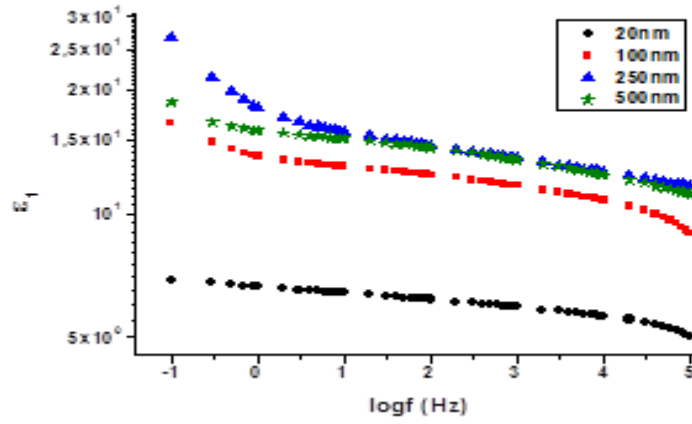
- Film kalınlığı arttıkça dielektrik sabitinin arttığı görülmektedir.
- 1 kHz sabit frekans ve 273 K sabit sıcaklığında ikinci soğutma sürecinde dielektrik sabitinin ilk soğutma ve ısıtma süreçlerine göre daha küçük olduğu görülmektedir. Bu fark kalın örneklerde daha fazladır.



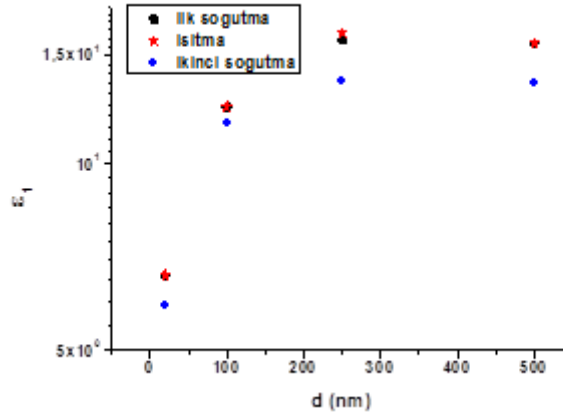
Şekil 4.20: İlk soğutmada 273 K' de dielektrik sabiti-frekansa-kalınlık ilişkisi.



Şekil 4.21: Isıtmada 273 K' de dielektrik sabiti-frekansa-kalınlık ilişkisi.



Şekil 4.22: İkinci soğutmada 273K' de dielektrik sabit-frekansa-kalınlık ilişkisi.

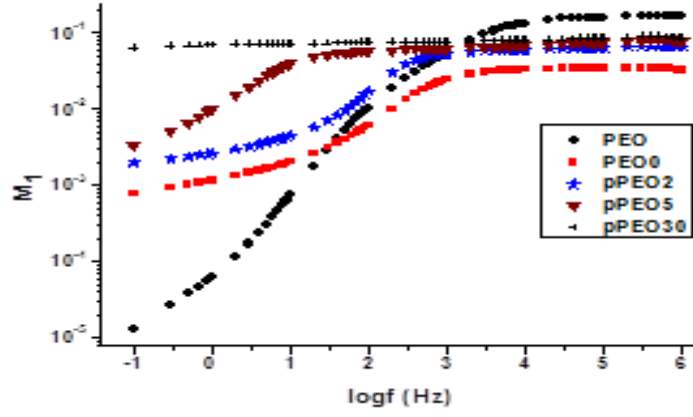


Şekil 4.23: 273 K ve 1 kHz’ de dielektrik sabiti-kalınlık ilişkisi.

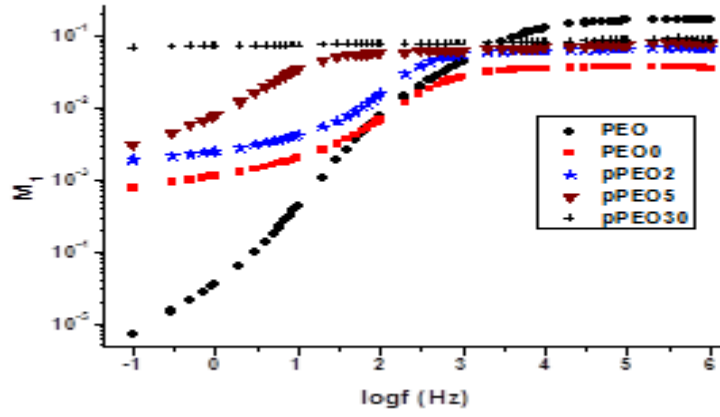
4.4. ELEKTRİK MODÜLÜN BELİRLİ FREKANS VE SICAKLIKLARDA PLAZMA UYARIM GÜCÜNE BAĞLILIĞI

Elektrik modülü yapının uygulanan dış elektrik alana karşı dayanımının bir ölçüsüdür. Farklı ısıtma süreçlerinde uygulanan dış alana karşılık elektrik modül 273 K sıcaklıkta plazma uyarım gücüne bağlı olarak incelendiğinde (Şekil 4.24 – 4.27):

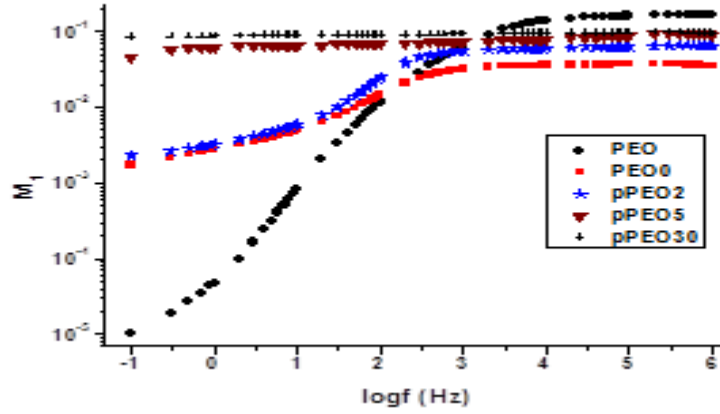
- Dielektrik sabitinin tersine artan frekans ile elektrik modül artmaktadır.
- Düşük frekanslarda PEO örneğinin modülü en düşük iken yüksek frekans bölgesinde PEO örneğinin modülü en büyük değere sahip olmaktadır.
- 1 kHz’ den düşük frekanslarda PEO örneğinden itibaren plazma uyarım gücü arttıkça elektrik modülün değeri artmaktadır.
- 1 kHz’ den büyük frekanslarda PEO örneğinin elektrik modülü en büyük değere sahiptir. PEO0 örneğinden itibaren plazma uyarım gücü arttıkça elektrik modülün değeri artmaktadır.
- İlk soğutma ve ısıtma süreçlerinde aynı elektrik modül değeri gözlenirken, ikinci soğutma sürecinde elektrik modülü tüm örnekler için artmaktadır.



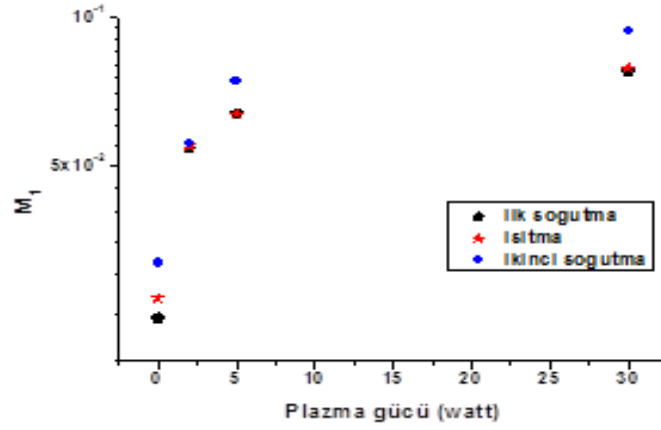
Şekil 4.24: İlk soğutmada 273 K' de elektrik modül-frekans-plazma gücü ilişkisi.



Şekil 4.25: Isıtma sürecinde 273 K' de elektrik modül-frekans-plazma gücü ilişkisi.



Şekil 4.26: İkinci soğutmada 273 K' de elektrik modül-frekans-plazma gücü ilişkisi.

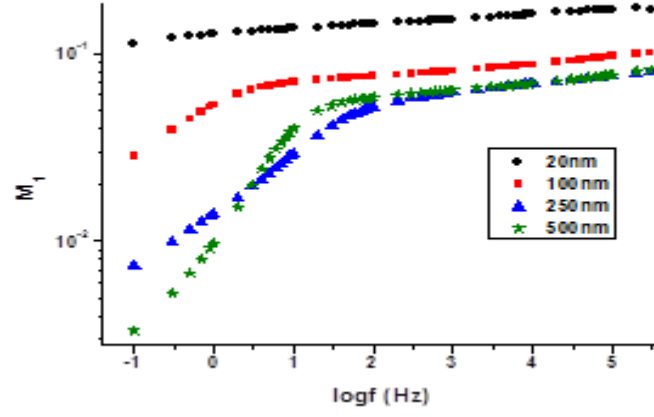


Şekil 4.27: 273 K ve 1 kHz’ de elektrik modül-plazma gücü ilişkisi.

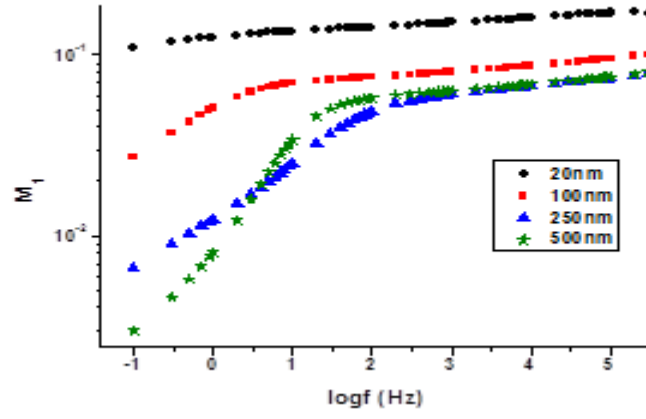
4.5. ELEKTRİK MODÜLÜN BELİRLİ FREKANS VE SICAKLIKLARDA FİLM KALINLIĞINA BAĞLILIĞI

Farklı ısı süreçlerinde uygulanan dış alana karşılık elektrik modül 273 K sıcaklıkta film kalınlığına bağlı olarak incelendiğinde (Şekil 4.28 – 4.31):

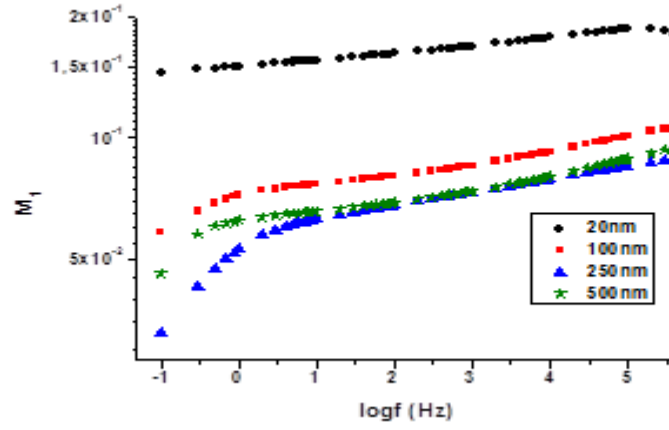
- Tüm frekans bölgelerinde artan film kalınlığıyla birlikte elektrik modül azalmaktadır.
- İlk soğutma ve ısıtma süreçlerinde elektrik modülü aynı değerleri vermekle birlikte ikinci soğutma sürecinde tüm örnekler için elektrik modülü artmaktadır.



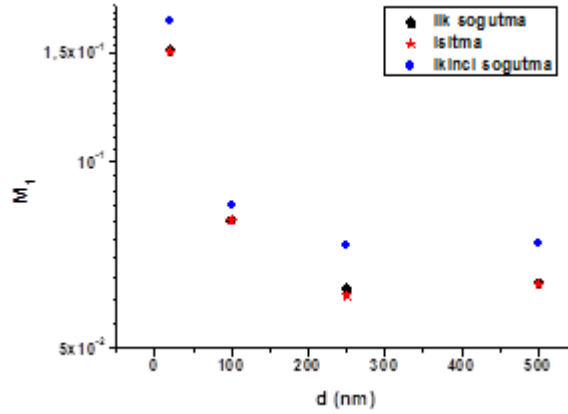
Şekil 4.28: İlk soğutmada 273 K' de elektrik modül-frekans-kalınlık ilişkisi.



Şekil 4.29: Isıtmada 273 K' de elektrik modül-frekans-kalınlık ilişkisi.



Şekil 4.30: İkinci soğutmada 273 K' de elektrik modül-frekans-kalınlık ilişkisi.



Şekil 4.31: Farklı ısı süreçlerinde 273 K ve 1 kHz’ de elektrik modül-kalınlık ilişkisi.

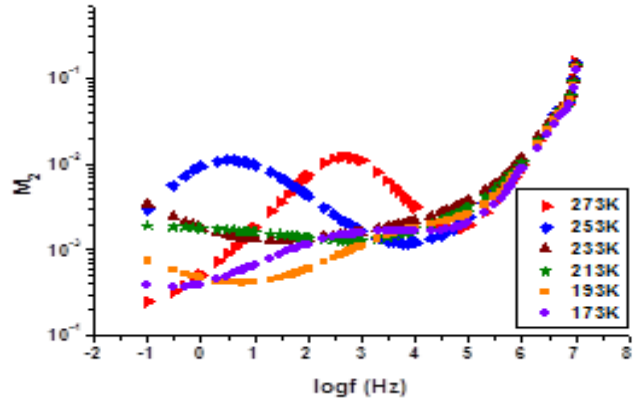
4.6. ELEKTRİK MODÜL KAYIP BİLEŞENİNİN FREKANS, SICAKLIĞA VE PLAZMA UYARIM GÜCÜNE BAĞLILIĞI

Yapıdaki α , β tipi rölaksasyonların gözlenebilmesi ve bu mekanizmalar arası geçişler ile belirlenen camsı geçiş sıcaklığının tespitinde $\tan\delta$, dielektrik kayıp ε_2 ve elektrik modülün kayıp bileşeni M_2 parametrelerinin frekansa, sıcaklığa bağlılığından faydalanılmaktadır. İncelediğimiz Polietilen Oksit örneğine ait dielektrik cevaplarda elektrik modülün kayıp bileşeni M_2 ’ nin frekans ve sıcaklığa bağlı davranışı camsı geçiş sıcaklığı hesaplamalarında kullanılmıştır. Mekanik anlamdaki modülün elektriksel karşılığı olduğundan dolayı camsı geçiş ile ilgili daha net cevapların elde edilmesine imkan verdiğinden ağırlıklı olarak M_2 cevapları kullanılmaktadır.

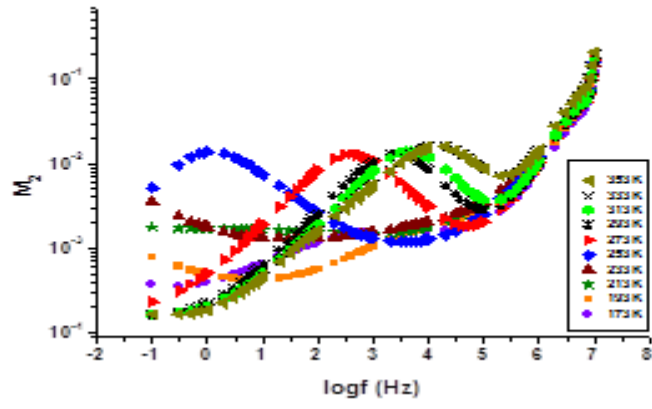
Farklı ısı süreçler için elektrik modülün kayıp kısmı M_2 ’ nin frekans ve sıcaklığa bağlılığı incelendiğinde (Şekil 4.32 – 4.40):

PEO0:

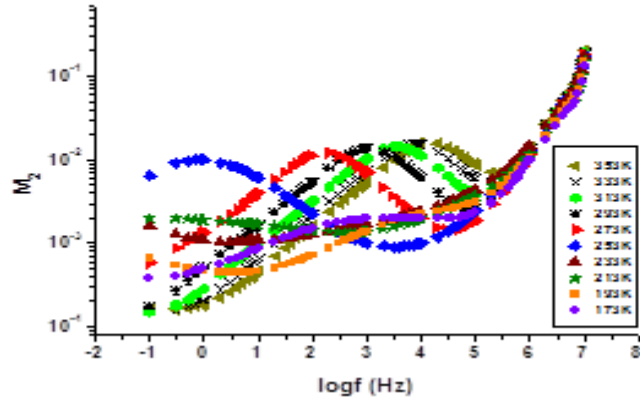
- PEO0 örneği için özellikle düşük frekans ve yüksek sıcaklıklarda gözlenen α -rölaksasyonu 253 K sıcaklığın altına kadar uzanan sıcaklıklarda incelenen frekans aralığında gözlenebilmektedir.
- Isıtma sürecinde sıcaklık artışı ile birlikte α -rölaksasyonunun gözlenebildiği frekans değerleri 10^5 Hz frekasına kadar çıkmaktadır.
- İkinci soğutma sürecinde aynı sıcaklıklarda α -rölaksasyon maksimumlarının gözlendiği frekanslar düşük frekans bölgesine doğru kaymaktadır.
- İncelenen frekans aralığında özellikle düşük 233 K' den düşük sıcaklıklarda β -rölaksasyonu gözlenmektedir.
- β -rölaksasyonu düşük sıcaklıklarda 10^3 Hz civarında gözlenirken artan sıcaklık ile daha yüksek frekanslara kaymaktadır.



Şekil 4.32: İlk soğutmada PEO0 elektrik modül kayıp bileşeni-frekans-sıcaklık ilişkisi.



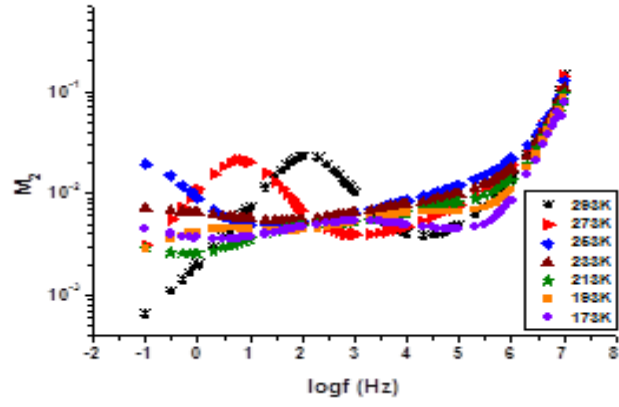
Şekil 4.33: Isıtmada PEO0 elektrik modül kayıp bileşeni-frekans-sıcaklık ilişkisi.



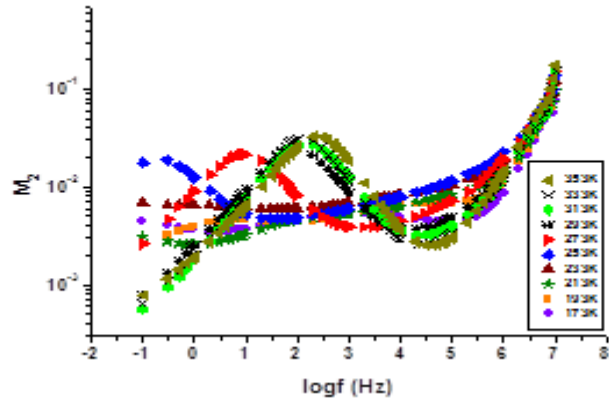
Şekil 4.34: İkinci soğutmada PEO0 elektrik modül kayıp bileşeni-frekans-sıcaklık ilişkisi.

pPEO5:

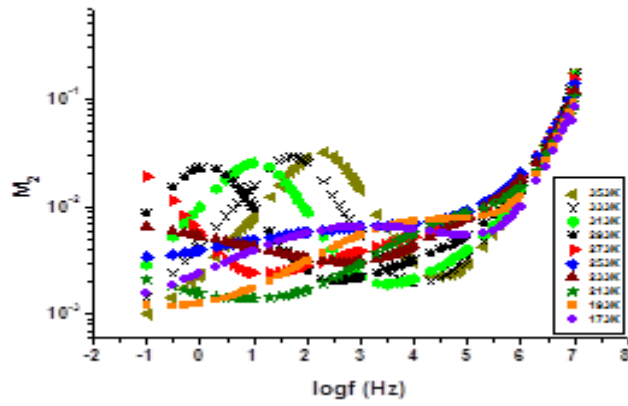
- pPEO5 örneğine ait α -rölaksasyon maksimumları incelenen frekans aralığında en düşük 273 K sıcaklığında gözlenebilmektedir.
- Isıtma sürecinde artan sıcaklıkla birlikte incelenen frekans aralığında α -rölaksasyonunun gözlenebildiği frekans değeri 10^3 Hz değerine kadar çıkmaktadır.
- Soğutma sürecinde α -rölaksasyonunun gözlenebildiği en büyük frekans değeri aynı sıcaklıkta 10^2 Hz değerine kaymaktadır.
- İncelenen frekans aralığında 233 K sıcaklığından düşük sıcaklıklarda 10^3 Hz civarında β -rölaksasyonu gözlenmektedir. Artan sıcaklıkla birlikte β -rölaksasyonunun gözlendiği frekans değeri artmaktadır.



Şekil 4.35: İlk soğutmada pPEO5 elektrik modül kayıp bileşeni- frekans-sıcaklık ilişkisi.

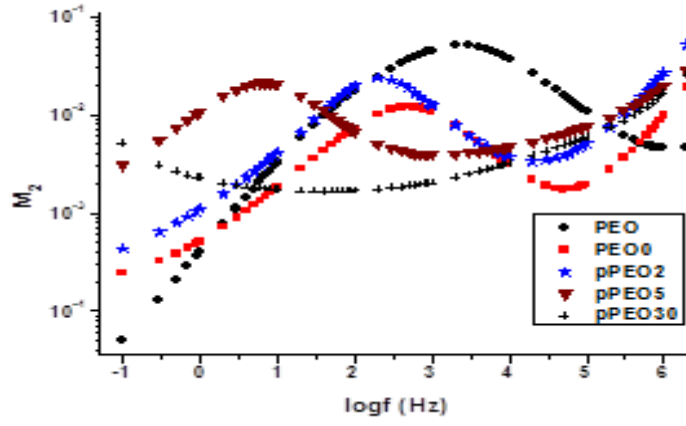


Şekil 4.36: Isıtmada pPEO5 elektrik modül kayıp bileşeni-frekans-sıcaklık ilişkisi.

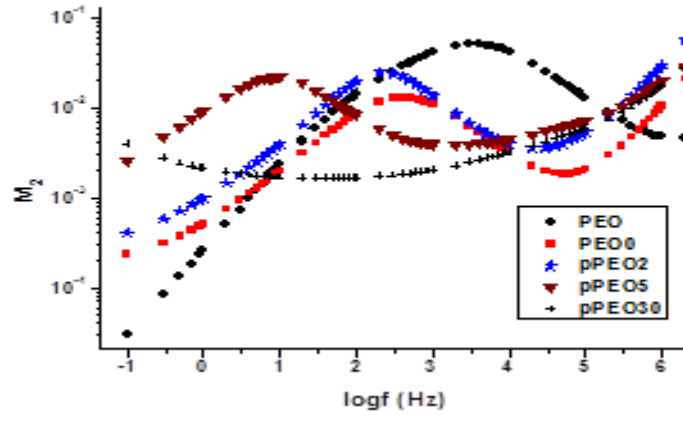


Şekil 4.37: İkinci soğutmada pPEO5 elektrik modül kayıp bileşeni-frekans-sıcaklık ilişkisi.

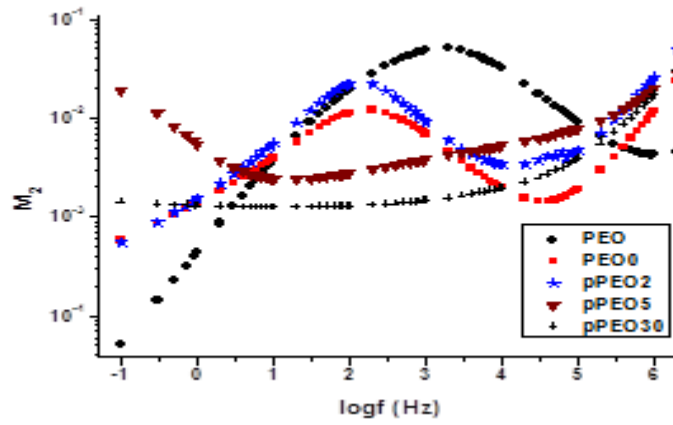
- 273 K sıcaklıkta elektrik modül kayıp bileşeninin farklı ısı süreçlerinde plazma uyarım gücüne bağlılığı incelendiğinde, aynı sıcaklıkta gözlenen α -rölaksasyonunun plazma uyarım gücü arttıkça daha düşük frekanslara kaydığı görülmektedir. Ayrıca ikinci soğutma sürecinde ilk soğutma ve ısıtma sürecine kıyasla aynı örnek için aynı sıcaklıkta α -rölaksasyonunun gözlemlendiği frekansın daha düşük frekanslara kaydığı görülmektedir.
- Tüm örnekler için elektrik modül kayıp değerlerinin ikinci soğutma sürecinde ilk soğutma ve ısıtma sürecine kıyasla biraz 0,0001 kadar daha düşük olduğu görülmektedir.



Şekil 4.38: İlk soğutmada 273 K' de elektrik modül kayıp bileşeni-frekans-plazma gücü ilişkisi.



Şekil 4.39: Isıtmada 273 K' de elektrik modül kayıp bileşeni-frekans-plazma gücü ilişkisi.



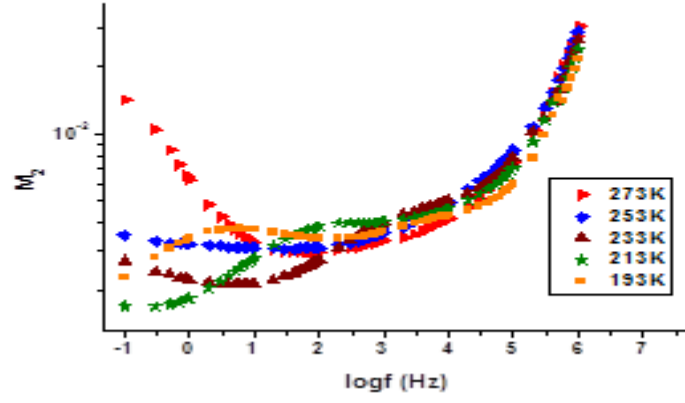
Şekil 4.40: İkinci soğutmada 273 K' de elektrik modül kayıp bileşeni-frekans-plazma gücü ilişkisi.

4.7. ELEKTRİK MODÜL KAYIP BİLEŞENİNİN FREKANS, SICAKLIĞA VE FİLM KALINLIĞINA BAĞLILIĞI

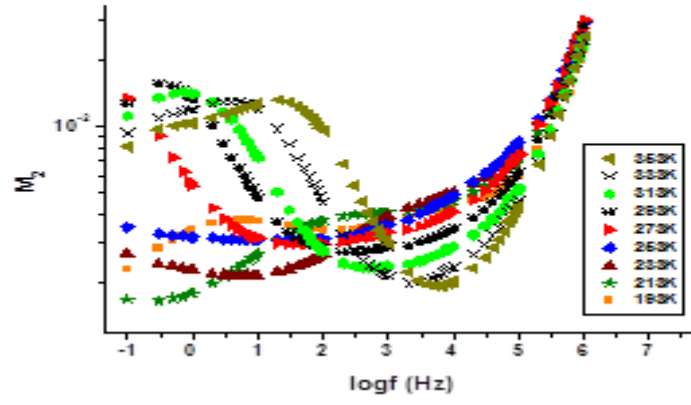
5 W plazma uyarım gücünde farklı kalınlıklarda hazırlanmış plazma polietilen oksit örneklerin farklı ısı süreçlerinde elektrik modül kayıp bileşenlerinin frekansa ve sıcaklığa bağlılığı incelendiğinde (Şekil 4.41 – 4.49):

pPEO5 100nm:

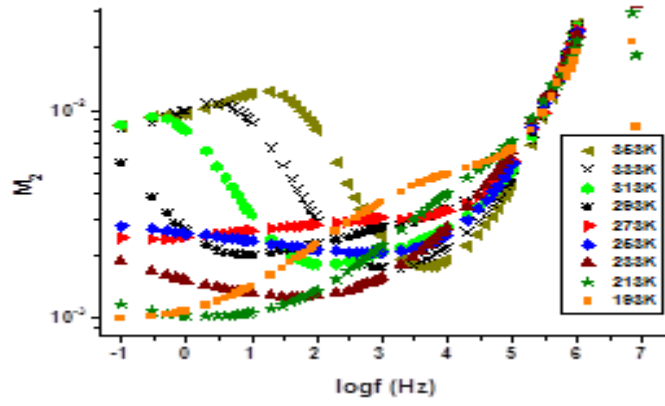
- 273 K sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda incelenen frekans aralığında α -rölaksasyonu gözlenememektedir.
- İkinci soğutma sürecinde α -rölaksasyonunun gözlenebildiği en düşük sıcaklık değeri 313 K sıcaklığa çıkmaktadır.
- İncelenen frekans aralığında sıcaklık arttıkça α -rölaksasyonunun gözlenebildiği en yüksek frekans değeri ısıtma sürecinde 50 Hz iken ikinci soğutma sürecinde aynı sıcaklık değerinde 10 Hz olarak görülmektedir.
- β -rölaksasyonuna ait maksimumlar 10^3 Hz civarında görülmektedir ve artan sıcaklıkla birlikte daha yüksek frekanslara kaymaktadır.



Şekil 4.41: İlk soğutmada pPEO5_100nm M_2 -frekans-sıcaklık ilişkisi.



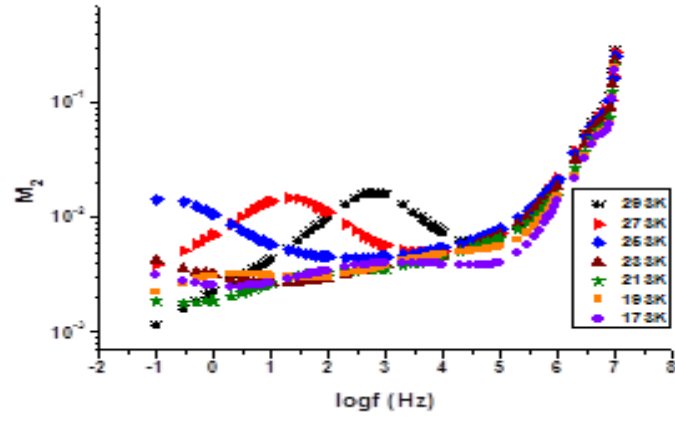
Şekil 4.42: Isıtmada pPEO5_100nm M_2 -frekans-sıcaklık ilişkisi.



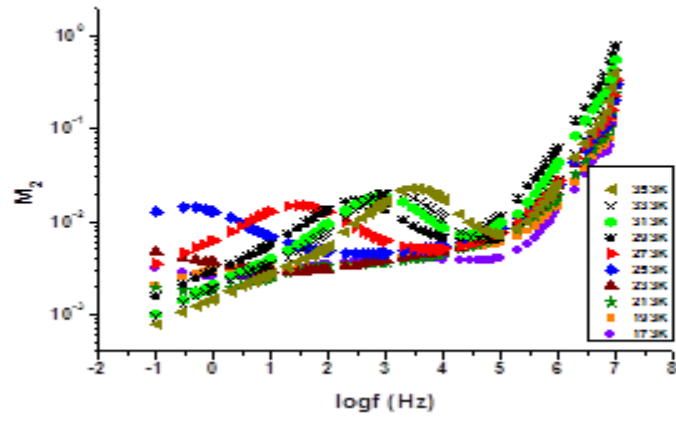
Şekil 4.43: İkinci soğutmada pPEO5_100nm M_2 -frekans-sıcaklık ilişkisi.

pPEO5 250nm: 5 W plazma uyarım gücünde hazırlanmış 250 nm kalınlığındaki örnek

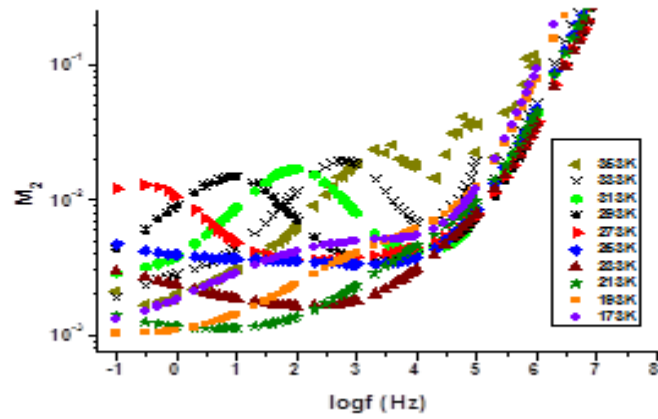
- 253 K sıcaklığı ve üzeri sıcaklıklarda incelenen frekans aralığında ilk soğutma ısıtma süreçlerinde α -rölaksasyonu gözlenebilmektedir.
- İkinci soğutma sürecinde ise 273 K ve üzeri sıcaklıklarda incelenen frekans aralığında α -rölaksasyonu gözlenebilmektedir.
- A-rölaksasyonunun gözlenebildiği en yüksek frekans değeri ısıtma sürecinde 10^4 Hz iken ikinci soğutma sürecinde bu değer aynı yüksek sıcaklık değerinde 10^3 Hz olarak görülmektedir.
- Düşük sıcaklıklarda 10^3 Hz civarında β -rölaksasyonu gözlenmektedir. Artan sıcaklıkla β -rölaksasyon maksimumları daha yüksek frekanslara kaymaktadır.



Şekil 4.44: İlk soğutmada pPEO5_250nm M_2 -frekans-sıcaklık ilişkisi.

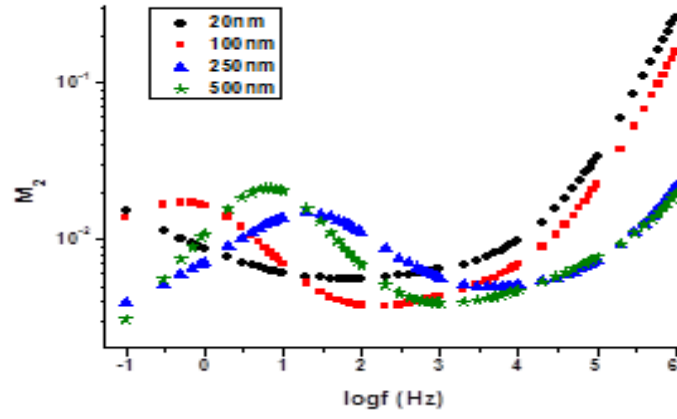


Şekil 4.45: Isıtmada pPEO5_250nm M_2 -frekans-sıcaklık ilişkisi.

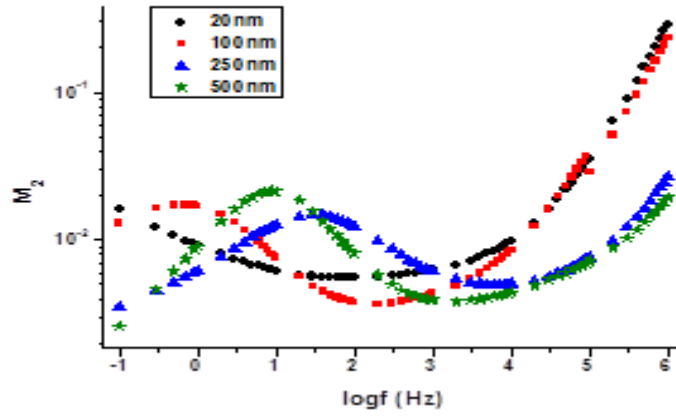


Şekil 4.46: İkinci soğutmada pPEO5_250nm M_2 -frekans-sıcaklık ilişkisi.

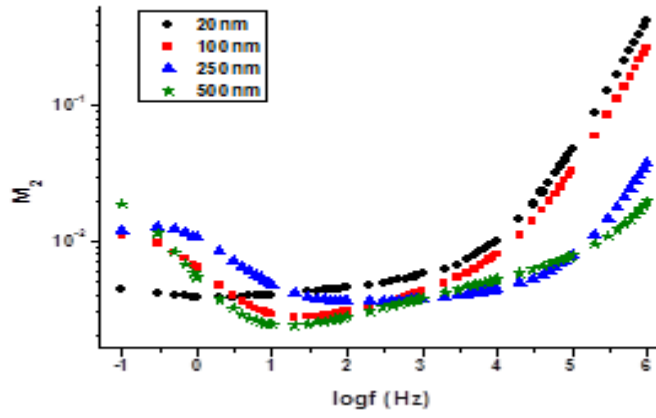
- İncelenen frekans aralığında α -rölaksasyonunun gözlemlendiği en düşük sıcaklık film kalınlığı 20 nm' den 250 nm' ye gidildikçe ikinci soğutma süreci için 333K den 273 K' e doğru düşmektedir.
- Tüm kalınlıklar için aynı örneğin farklı ısıtma süreçlerindeki elektrik modül kaybı bileşeni incelendiğinde ikinci soğutma sürecinde ilk soğutma ve ısıtma sürecine kıyasla α -rölaksasyonunun gözlemlendiği en düşük sıcaklık artmaktadır.
- 273 K sıcaklıkta film kalınlığına bağlı olarak α -rölaksasyonunun gözlemlendiği frekans bölgesi incelendiğinde, film kalınlığı azaldıkça α -rölaksasyonunun gözlemlendiği frekansın düşük frekans bölgesine kaydığı görülmektedir.
- Tüm kalınlıklar için aynı 273 K sıcaklıkta ikinci soğutma sürecinde α -rölaksasyonunun ilk soğutma ve ısıtma süreçlerine kıyasla daha düşük frekanslara kaydığı gözlenmektedir.



Şekil 4.47: İlk soğutmada 273 K' de M_2 -frekans-kalınlık ilişkisi.



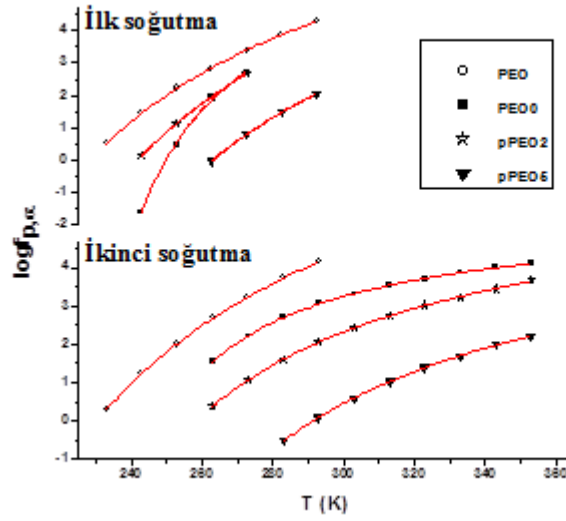
Şekil 4.48: Isıtmada 273 K' de M_2 -frekans-kalınlık ilişkisi.



Şekil 4.49: İkinci soğutmada 273 K' de M_2 -frekans-kalınlık ilişkisi.

4.8. CAMSI GEÇİŞ SICAKLIĞININ PLAZMA UYARIM GÜCÜNE VE FİLM KALINLIĞINA BAĞLILIĞI

Elektrik modülün kayıp bileşeninin frekansa ve sıcaklığa bağlı grafiklerinde α -rölaksasyonunun gözlemlendiği her sıcaklığa ait maksimum kayıp değerlerinin gözlemlendiği $\log f_\alpha$ frekanslarının sıcaklığa bağlı davranışı incelendiğinde, ilk ve ikinci soğutma süreçlerinde α -rölaksasyon frekansının sıcaklığa bağlı olarak lineer bir davranış sergilemediği lineer davranıştan uygulanan plazma uyarım gücüne bağlı olarak farklı oranlarda saptığı gözlenmektedir (Şekil 4.50):



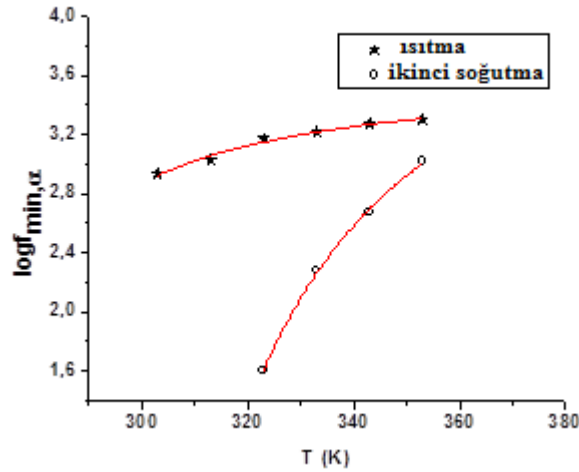
Şekil 4.50: PEO, PEO0, pPEO2 ve pPEO5 için $\log f_\alpha$ -sıcaklık ilişkisi.

Daha önce de belirtildiği üzere α -rölaksasyonu camısı geçiş sıcaklığının hesaplanmasında kullanılabilir. Vogel Fulcher Tamman (VFT) eşitliği kullanılarak yapılan hesaplamalar sonucunda farklı plazma uyarım güçlerinde elde edilen camısı geçiş sıcaklıkları Tablo 4.1' de verilmiştir.

Tablo 4.1: VFT eşitliği ile hesaplanan ideal camı geçiş sıcaklıkları-plazma gücü ilişkisi.

	T0 (Vogel) (K)			
	PEO	PEO0	pPEO2	pPEO5
ilk soğutma	135	212	138	164
ikinci soğutma	134	214	182	189

İncelenen frekans aralığında pPEO30 örneğine ait α -rölaksasyon frekansları VFT eşitliği ile hesaplama yapmaya yeterli olmadığından, pPEO30 örneği için $\log f_{\alpha}$ -sıcaklık ilişkisi minimum elektrik modül kayıp bileşenlerinin gözlemlendiği frekanslar göz önüne alınarak incelenmiştir. (Şekil 4.51) Isıtma ve ikinci soğutma süreçlerinde VFT eşitliği ile yapılan hesaplamalar sonucunda pPEO30 örneği için ısıtma sürecinde ideal camı geçiş sıcaklığı 260 K iken ikinci soğutma sürecinde hesaplanan ideal camı geçiş sıcaklığı 284 K' dir.

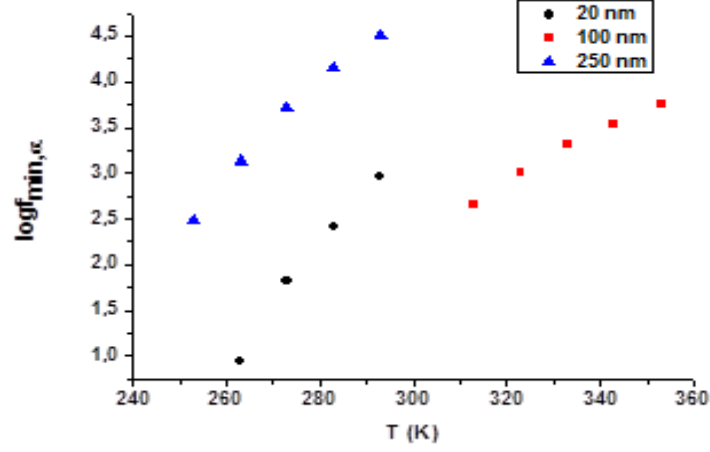


Şekil 4.51: pPEO30 için α -rölaksasyon frekansı $\log f_{\alpha}$ 'nin sıcaklığa bağlılığı.

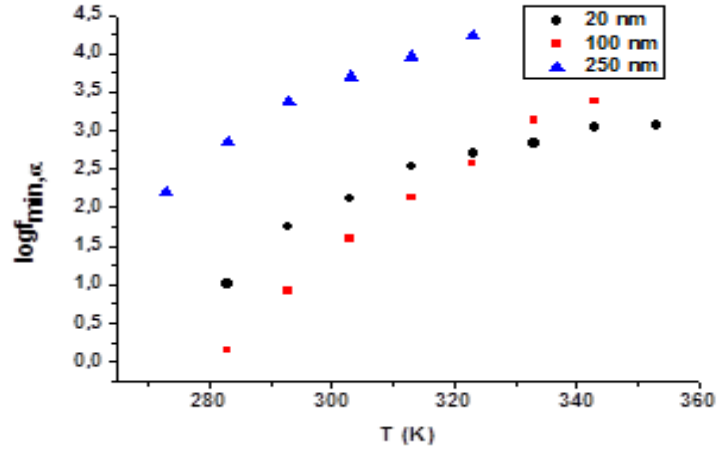
Farklı film kalınlıkları için elektrik modül kayıp bileşeninin minimum olduğu α -rölaksasyonu frekanslarının farklı ısı süreçlerinde sıcaklığa bağlılığı incelendiğinde (Şekil 4.52 – 4.53):

- VFT bağıntısı uygulanarak elde edilen camı geçiş sıcaklıkları film kalınlığı azaldıkça artmaktadır.

- Tüm kalınlıklarda İkinci soğutma sürecinde ilk soğutma sürecine kıyasla elde edilen camı geçiş sıcaklığı daha büyüktür.



Şekil 4.52: İlk soğutmada α -rölaksasyon frekansı-sıcaklık ilişkisi.



Şekil 4.53: İkinci soğutmada α -rölaksasyon frekansı-sıcaklık ilişkisi.

Film kalınlığına bağlı olarak ideal camı geçiş sıcaklıkları hesaplandığında elde edilen sonuçlar Tablo 4.2 de verilmiştir.

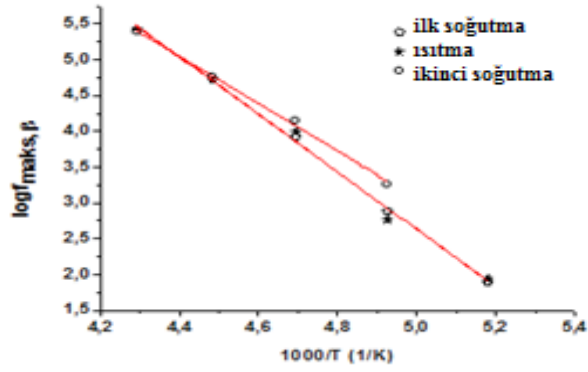
Tablo 4.2: VFT eşitliği ile hesaplanan ideal camsı geçiş sıcaklıkları-kalınlık ilişkisi.

	T ₀ (Vogel) (K)		
	20 nm	100 nm	250 nm
ilk soğutma	257	218	201
ikinci soğutma	236	230	224

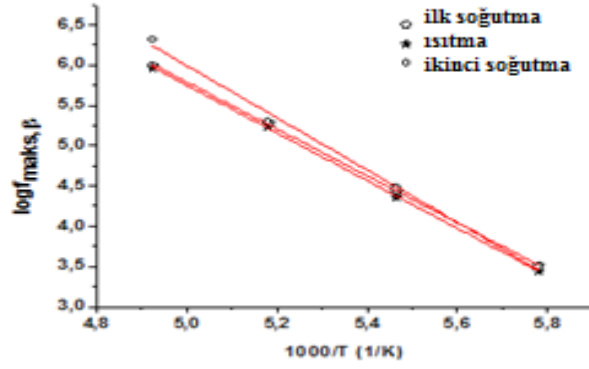
4.9. AKTİVASYON ENERJİSİNİN PLAZMA UYARIM GÜCÜNE VE FİLM KALINLIĞINA BAĞLILIĞI

Camsı geçiş sıcaklığının altında kalan sıcaklıklarda ve camsı geçiş sıcaklığı üzerindeki sıcaklıklarda yüksek frekanslarda β -rölaksasyonu gözlenir. Farklı plazma uyarım güçleri için elektrik modülün kayıp bileşeninin β -rölaksasyonuna ait maksimumlarının sıcaklığa bağlılığı incelendiğinde (Şekil 4.54 – 4.58):

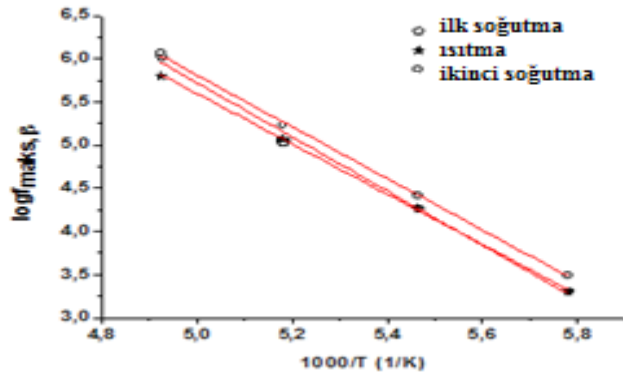
- β -rölaksasyonuna ait maksimum elektrik modül kayıp bileşeni değerlerinin gözlemlendiği frekansların sıcaklığa bağlı davranışının Arrhenious davranışı ile uyumlu olduğu görüldü. Bu doğrultuda Arrhenious bağıntısı kullanılarak hesaplanan aktivasyon enerjileri incelendiğinde, PEO örneğinin ve pPEO30 örneğinin aktivasyon enerjilerinin ilk soğutma sürecinde birbirine yakın ve 0,8 eV civarında olduğu görülmektedir. Buna karşılık PEO0, pPEO2 ve pPEO5 örneklerinin aktivasyon enerjileri 0,8 eV’ den daha küçük değerlere sahiptir.
- İkinci soğutma sürecinde ilk soğutma ve ısıtma sürecine kıyasla aktivasyon enerjisinin arttığı görülmektedir.



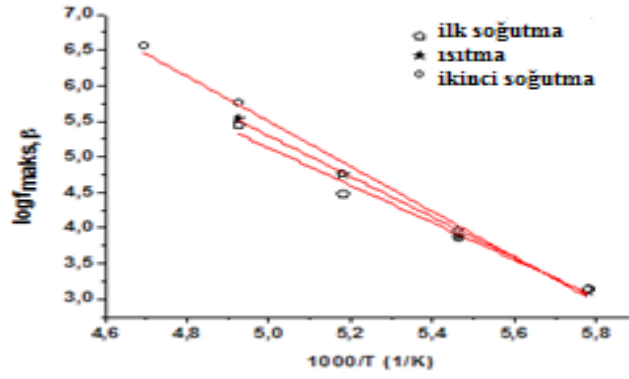
Şekil 4.54: PEO için β -rölaksasyon frekansının sıcaklığa bağlılığı.



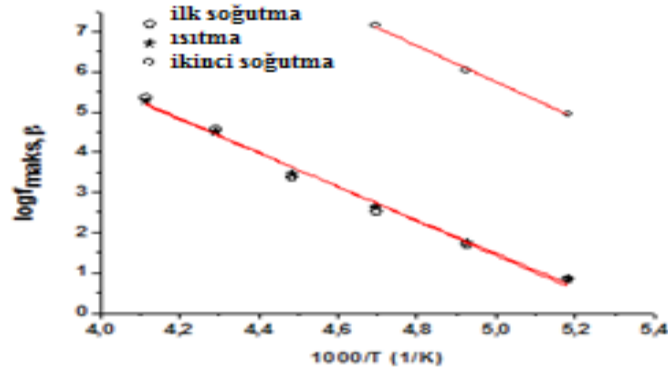
Şekil 4.55: PEO0 için β -rölaksasyon frekansının sıcaklığa bağlılığı.



Şekil 4.56: pPEO2 için β -rölaksasyon frekansının sıcaklığa bağlılığı.



Şekil 4.57: pPEO5 için β -rölaksasyon frekansının sıcaklığa bağlılığı.



Şekil 4.58: pPEO30 β -rölaksasyon frekansının sıcaklığa bağlılığı.

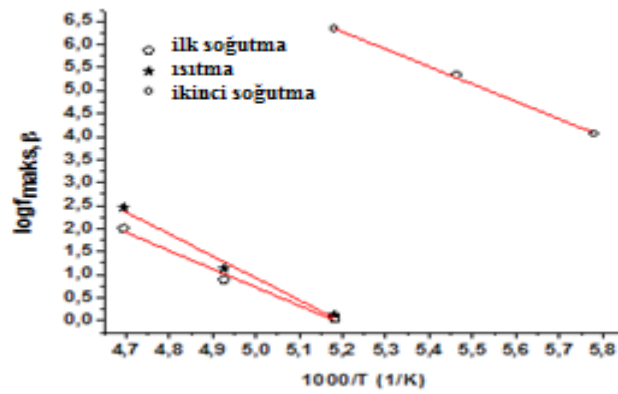
β -rölaksasyonuna ait Arrhenious davranışından farklı plazma güçleri için hesaplanan aktivasyon enerjileri Tablo 4.3' te verilmiştir.

Tablo 4.3: Arrhenious eşitliği ile hesaplanan aktivasyon enerjileri-plazma gücü ilişkisi.

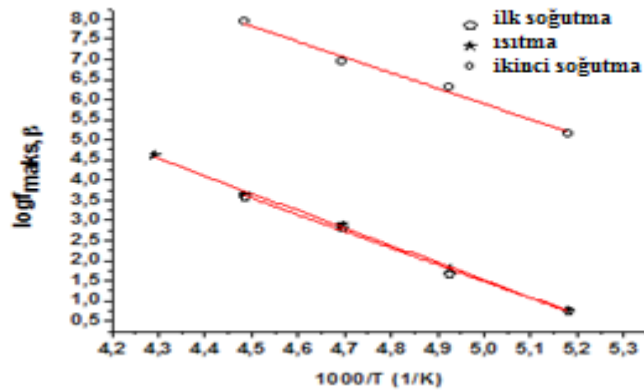
	ΔE (eV)				
	PEO	PEO0	pPEO2	pPEO5	pPEO30
ilk soğutma	0,80	0,58	0,63	0,53	0,86
ısıtma	0,81	0,59	0,58	0,57	0,84
ikinci soğutma	0,67	0,65	0,60	0,64	0,90

Farklı film kalınlıkları için elektrik modülün kayıp bileşeninin β -rölaksasyonuna ait maksimumlarının sıcaklığa bağlılığı incelendiğinde (Şekil 4.59 – 4.61):

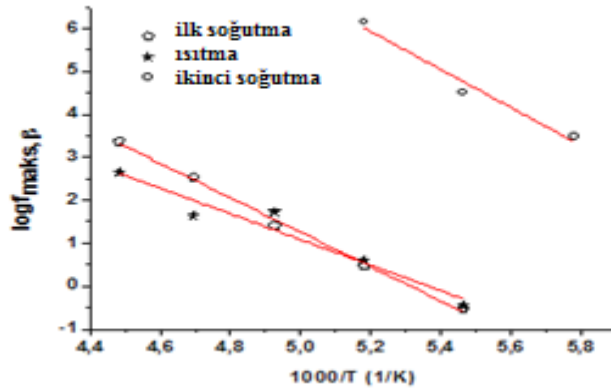
- Film kalınlığı azaldıkça aktivasyon enerjisinde artış gözlenmektedir.
- İkinci soğutma sürecinde hesaplanan aktivasyon enerjileri ilk soğutma ve ısıtma sürecinde hesaplanan aktivasyon enerjileri ile kıyaslandığında 20 nm ve 100 nm örnekleri için aktivasyon enerjisi azalırken 250 nm örneği için aktivasyon enerjisi artar.



Şekil 4.59: pPEO5_20nm için β -rölaksasyon frekansının sıcaklığa bağlılığı.



Şekil 4.60: pPEO5_100nm için β -rölaksasyon frekansının sıcaklığa bağlılığı.



Şekil 4.61: pPEO5_250nm için β -rölaksasyon frekansının sıcaklığa bağlılığı.

β -rölaksasyonuna ait Arrhenious davranışından farklı film kalınlıkları için hesaplanan aktivasyon enerjileri Tablo 4.4' te verilmiştir.

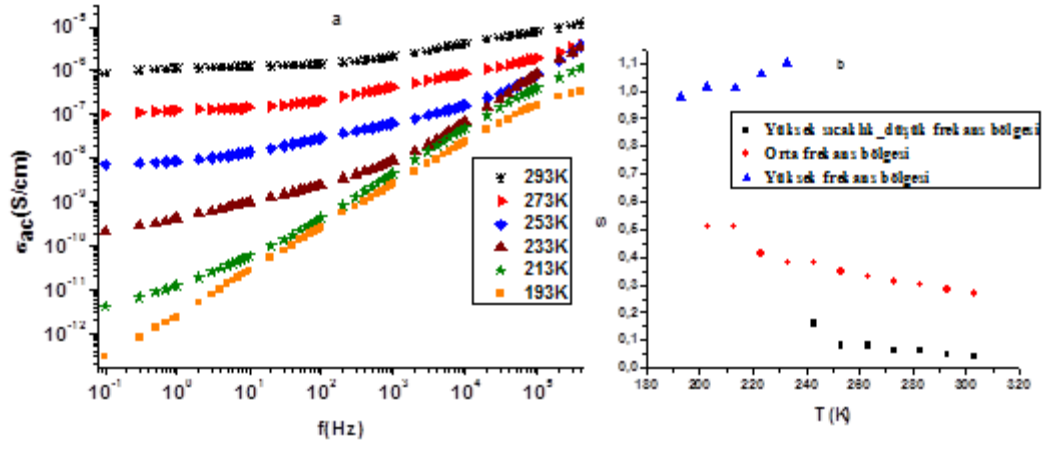
Tablo 4.4: Arrhenious eşitliği ile hesaplanan aktivasyon enerjileri-kalınlık ilişkisi.

	$\Delta E(eV)$		
	20 nm	100 nm	250 nm
ilk soğutma	0,80	0,83	0,80
ısıtma	0,96	0,86	0,60
ikinci soğutma	0,76	0,77	0,89

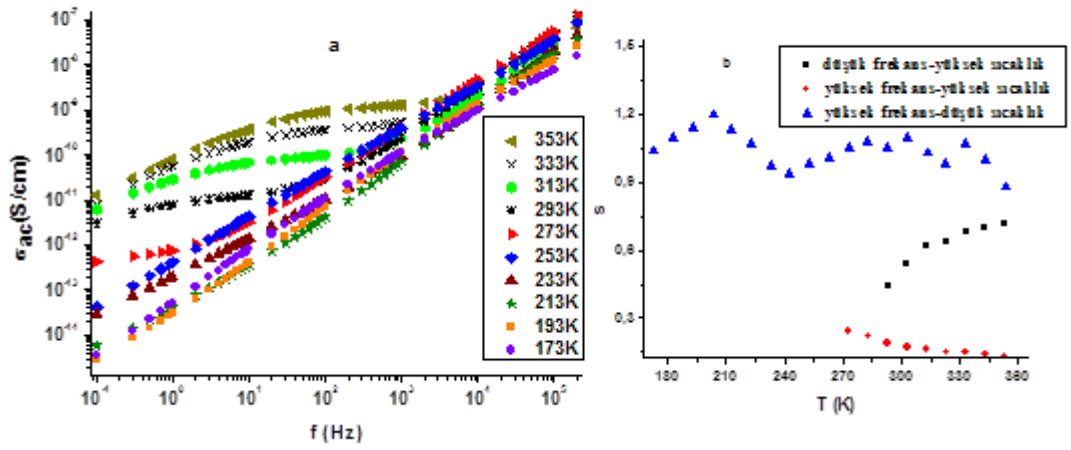
4.10. ALTERNATİF İLETKENLİĞİN FREKANS, SICAKLIĞA, PLAZMA UYARIM GÜCÜNE VE FİLM KALINLIĞINA BAĞLILIĞI

Plazma polietilen oksit örneklerin alternatif iletkenliği frekansa, plazma uyarım gücüne ve film kalınlığına bağlı olarak incelendiğinde (Şekil 4.62 – 4.65):

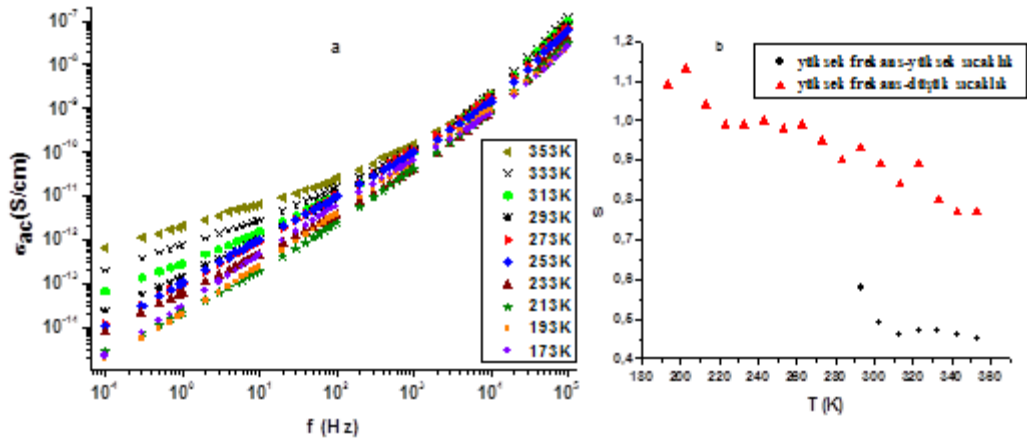
- Alternatif iletkenlik ile frekans arasında $\sigma_{ac} \propto \omega^s$ ilişkisi bulunmaktadır.
- İletkenliğin frekans ve sıcaklığa bağlılığına göre üç farklı mekanizmanın varlığı gözlenmiştir.
- 0,1 – 100 Hz arası düşük frekanslarda s eğiminin neredeyse sıcaklığa bağlı olarak değişmediği görülmektedir. Düşük frekanslardaki bu mekanizmanın doğru akım iletkenliğine benzer bir davranışa sahip olduğu görülmektedir.
- 100 kHz' e kadar daha yüksek frekans bölgesinde s değerleri 0,2-0,5 arası değerler sahiptir. s değerleri artan sıcaklıkla göstermektedir.
- Daha yüksek sıcaklıklarda ve neredeyse tüm frekans aralığını kapsayan bir frekans aralığında ise büyük polaron mekanizmasını işaret eden bir s değeri-sıcaklık ilişkisi gözlenmektedir. s değerleri artan sıcaklıkla azaldıktan sonra belirli bir sıcaklık değerinde tekrar artmaktadır. Bu sıcaklık değerlerinin her örnek için farklı olduğu ve camsı geçiş sıcaklıklarıyla uyumlu olduğu görülmektedir.
- Doğru akım iletkenliği işaret eden mekanizma plazma gücü arttırıldıkça incelenen frekans aralığında gözlenmesi mümkün olmaktadır.



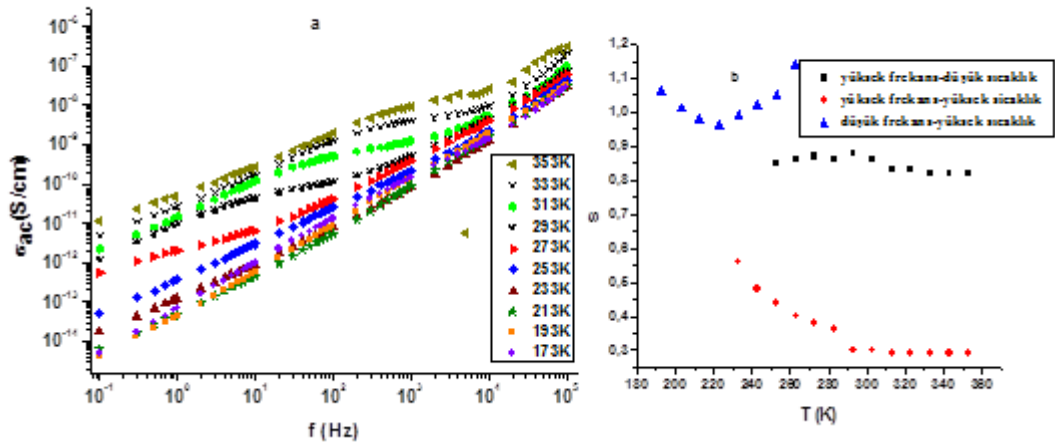
Şekil 4.62: a) PEO için σ_{ac} -frekans-sıcaklık ilişkisi, b) s -sıcaklık ilişkisi.



Şekil 4.63: pPEO5 için σ_{ac} -frekans-sıcaklık ilişkisi, b) s -sıcaklık ilişkisi.



Şekil 4.64: pPEO5-20 nm için σ_{ac} -frekans-sıcaklık ilişkisi, b) s -sıcaklık ilişkisi.

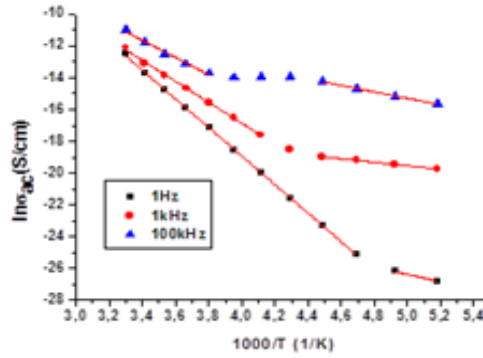


Şekil 4.65: pPEO5-250 nm için σ_{ac} -frekans-sıcaklık ilişkisi, b) s -sıcaklık ilişkisi.

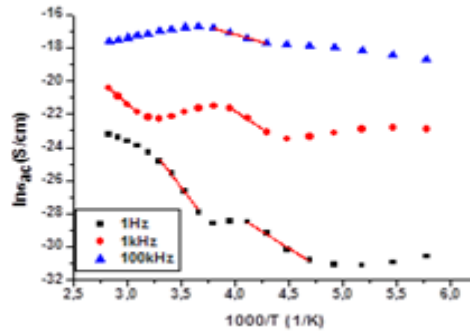
4.11. ALTERNATİF İLETKENLİĞE AİT AKTİVASYON ENERJİLERİNİN PLAZMA UYARIM GÜCÜNE VE FİLM KALINLIĞINA BAĞLILIĞI

İletkenliğin ikinci soğutma sürecinde belirli frekanslarda sıcaklığa bağlılığı incelendiğinde (Şekil 4.66 – 4.69):

- Düşük frekans ve yüksek sıcaklık bölgesinde 0,7-0,4 eV arasında aktivasyon enerjileri gözlenmektedir. Plazma uyarım gücü arttıkça aktivasyon enerjisinin düştüğü görülmektedir.
- Yüksek frekans ve yüksek sıcaklık bölgesinde ise 0,1-0,2 eV arası aktivasyon enerjileri gözlenmektedir.
- Film kalınlığı arttıkça düşük frekans bölgesindeki aktivasyon enerjisi artış göstermektedir.



Şekil 4.66: PEO için alternatif iletkenliğin sıcaklığa bağlılığı.



Şekil 4.67: pPEO5 için alternatif iletkenliğin sıcaklığa bağlılığı.

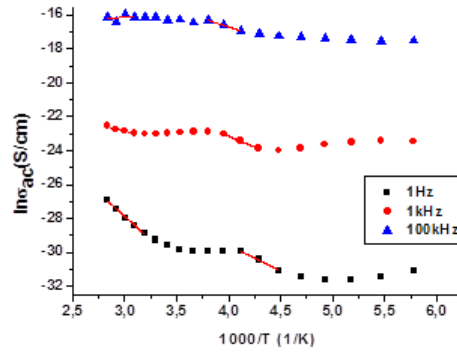
Belirli frekans değerlerinde ikinci soğutma sürecinde iletkenlik değerlerinden hesaplanan aktivasyon enerjilerinin plazma uyarım gücüne bağlılığı Tablo 4.5 ve Tablo 4.6’ da verilmiştir.

Tablo 4.5: Camsı geçiş üzerinde aktivasyon enerjisinin plazma gücüne bağlılığı.

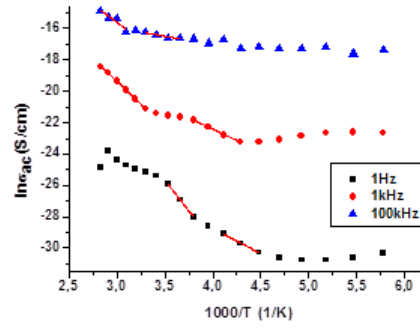
	$\Delta E(eV)$				
	PEO	PEO0	pPEO2	pPEO5	pPEO30
1 Hz	1,80	2,70	2,23	1,71	2,22
1 kHz	1,32	1,56	1,28	1,07	

Tablo 4.6: Camsı geçiş altında aktivasyon enerjisinin plazma gücüne bağlılığı.

	$\Delta E(eV)$				
	PEO	PEO0	pPEO2	pPEO5	pPEO30
1 Hz	0,47	0,71	1,22	0,82	0,20
1 kHz	0,22	0,45	1,11	0,86	0,28
100 kHz	0,41	0,29	0,63	0,38	0,17



Şekil 4.68: pPEO5_20nm için alternatif iletkenliğin sıcaklığa bağlılığı.



Şekil 4.69: pPEO5_250nm için alternatif iletkenliğin sıcaklığa bağlılığı.

Belirli frekans değerlerinde ikinci soğutma sürecinde iletkenlik değerlerinden hesaplanan aktivasyon enerjilerinin film kalınlığına bağlılığı Tablo 4.7 ve Tablo 4.8’ de verilmiştir.

Tablo 4.7: Camsı geçiş üzerinde hesaplanan aktivasyon enerjisinin film kalınlığına bağlılığı.

	$\Delta E(eV)$		
	20nm	100nm	250nm
1 Hz	1,09	1,17	1,58
1 kHz	0,31		1,16
100 kHz			0,91

Tablo 4.8: Camsı geçiş altında hesaplanan aktivasyon enerjisinin film kalınlığına bağlılığı.

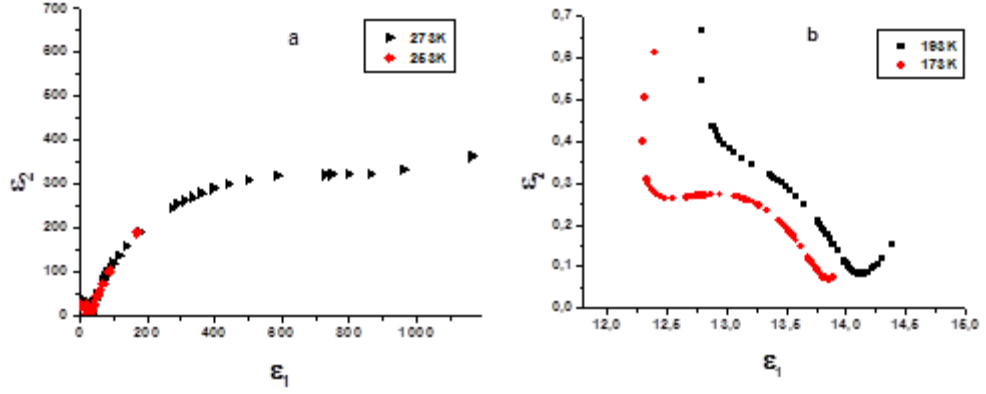
	$\Delta E(eV)$		
	20nm	100nm	250nm
1 Hz	0,59	0,46	0,63
1 kHz	0,50	0,48	0,57
100 kHz	0,41	0,20	0,22

4.12. COLE-COLE DİYAGRAMLARI KULLANILARAK HESAPLANAN RÖLAKSASYON ZAMANLARININ PLAZMA UYARIM GÜCÜ VE FİLM KALINLIĞINA BAĞLILIĞI

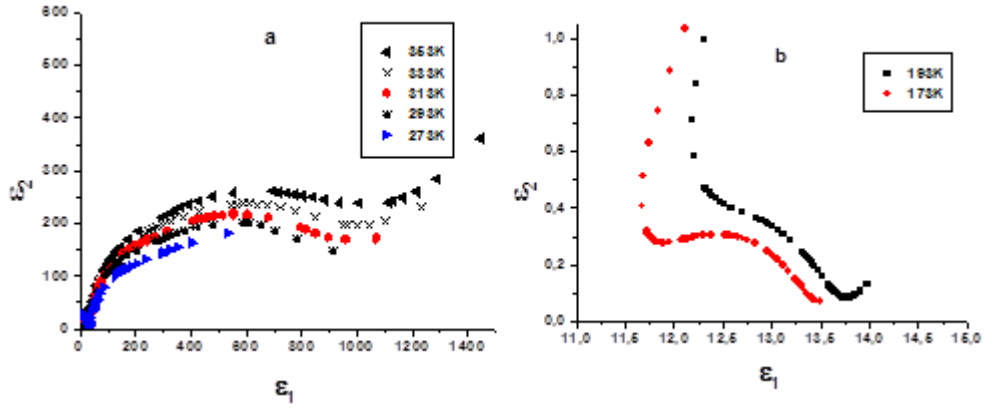
Dielektrik kaybın dielektrik sabiti ile ilişkisi incelendiğinde α ve β rölaksasyonlarını temsil eden yarım çember benzeri davranışlar gözlenir. Bu yarım çember davranışından faydalanarak Argand Diyagramları kullanılarak rölaksasyon zamanları elde edilebilir. Farklı plazma uyarım gücünde ve farklı kalınlıklarda örneklerle ait değişik ısı süreçlerinde elde edilmiş olan dielektrik kayıp-dielektrik sabiti ilişkisi incelendiğinde (Şekil 4.70 – 4.77):

- Düşük frekans ve yüksek sıcaklık değerlerinde α -rölaksasyonuna ait davranış gözlenirken daha yüksek frekanslarda ve daha düşük sıcaklık değerlerinde β -rölaksasyonuna ait davranış gözlenmektedir.

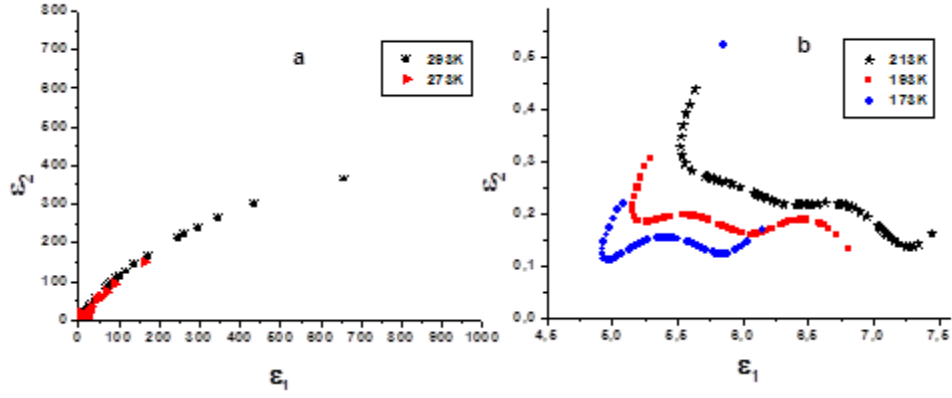
- Plazma uyarım gücü arttıkça aynı sıcaklık değerinde α ve β rölaksasyon zamanının arttığı görülmektedir.
- α rölaksasyon zamanı β rölaksasyon zamanına kıyasla daha büyüktür.
- Film kalınlığı azaldığında α ve β rölaksasyonlarının zamanı artar.



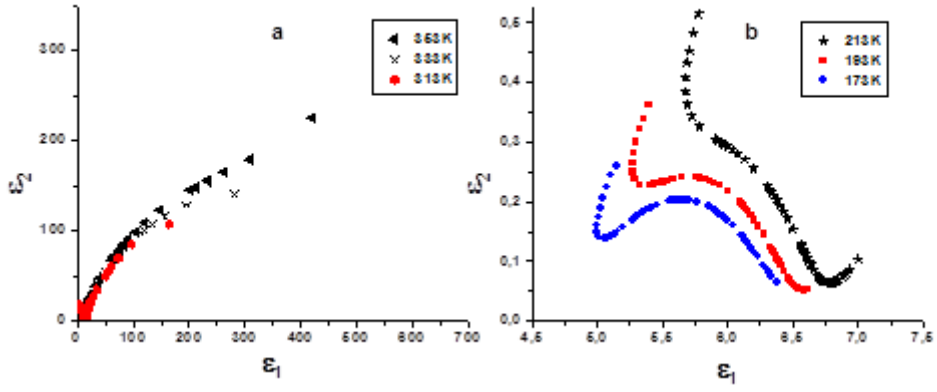
Şekil 4.70: PEO0 için ilk soğutmada a) α ,
b) β rölaksasyonları-sıcaklık ilişkisi.



Şekil 4.71: PEO0 için ikinci soğutmada a) α ,
b) β rölaksasyonları-sıcaklık ilişkisi.



Şekil 4.72: pPEO5 için ilk soğutmada a) α ,
b) β röleksasyonları-sıcaklık ilişkisi.



Şekil 4.73: pPEO5 için ikinci soğutmada a) α
ve b) β röleksasyonları-sıcaklık ilişkisi.

Plazma uyarım gücüne bağlı olarak Argand Diyagramlarından hesaplanan α ve β röleksasyonlarına ait röleksasyon zamanları Tablo 4.9, Tablo 4.10, Tablo 4.11 ve Tablo 4.12' de verilmiştir.

Tablo 4.9: İlk soğutmada α -rölaksasyon zamanının plazma gücüne bağıllığı.

	Rölaksasyon zamanı (τ) (s)		
	293K	273K	253K
PEO	6,5E+00	1,1E+01	1,2E+01
PEO0		2,8E-02	3,9E+00
pPEO2		1,7E-01	2,0E+00
pPEO5	6,4E-01	7,1E+00	

Tablo 4.10: İlk soğutmada β -rölaksasyon zamanının plazma gücüne bağıllığı.

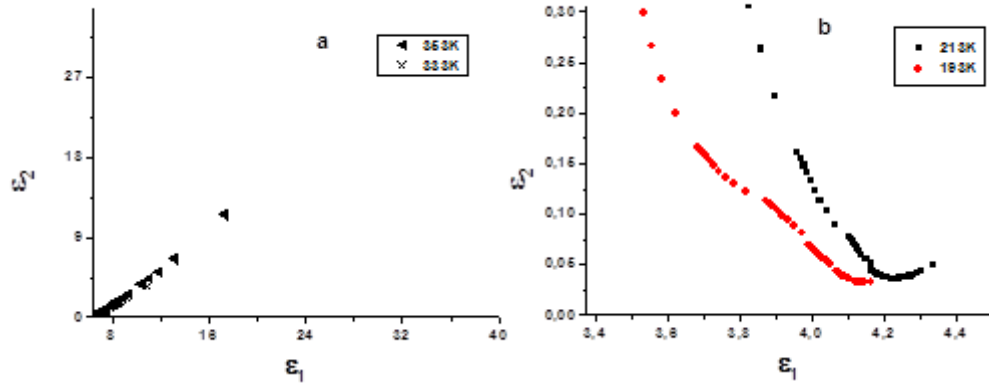
	Rölaksasyon zamanı (τ) (s)		
	173K	193K	213K
PEO		1,1E-04	4,8E-06
PEO0	2,9E-03	3,2E-04	
pPEO2		1,9E-04	1,7E-05
pPEO5	2,8E-02	1,5E-04	4,6E-06
pPEO30		6,7E-01	1,8E-02

Tablo 4.11: İkinci soğutmada α -rölaksasyon zamanının plazma gücüne bağlılığı.

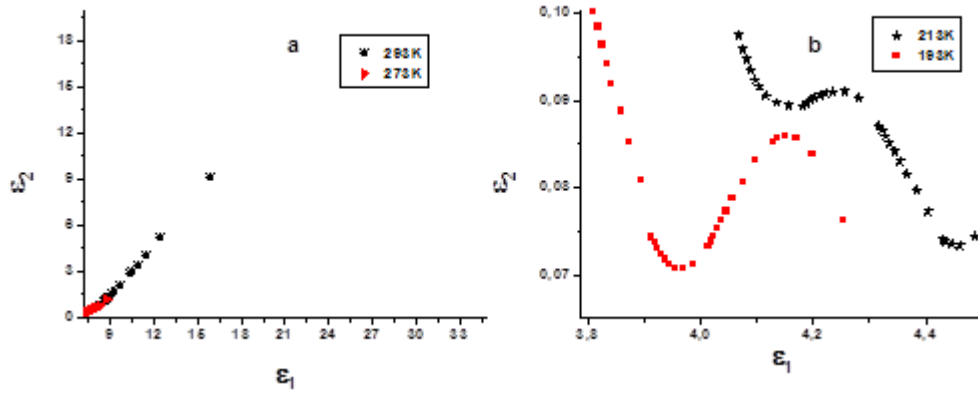
	Rölaksasyon zamanı (τ) (s)				
	353K	333K	313K	293K	273K
PEO				4,9E+00	3,0E+00
PEO0	1,6E-03	1,9E-03	2,6E-03	1,1E-02	2,9E-02
pPEO2	1,6E-03	3,8E-03	1,5E-02	7,6E-02	7,9E-01
pPEO5	2,0E-01	7,0E-01	1,9E+00	3,3E+00	
pPEO30	1,9E+01	6,1E+00			

Tablo 4.12: İkinci soğutmada β -rölaksasyon zamanının plazma gücüne bağlılığı.

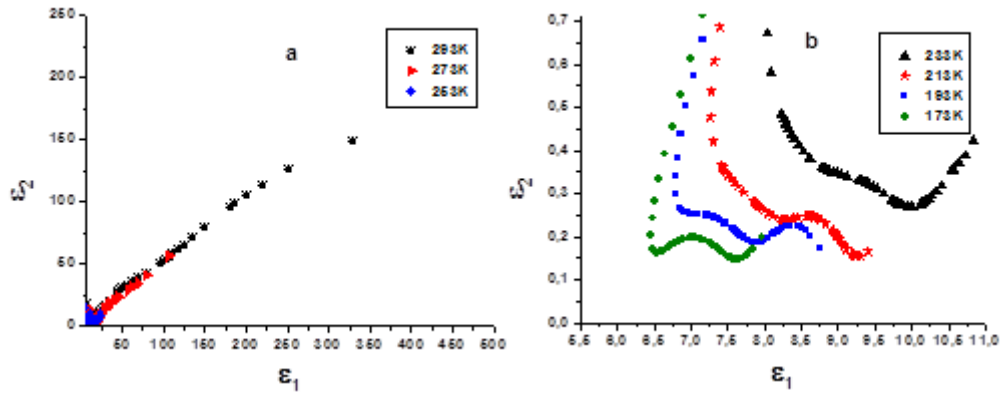
	Rölaksasyon zamanı (τ) (s)		
	173K	193K	213K
PEO		9,8E-05	6,7E-06
PEO0	2,1E-03	4,1E-04	
pPEO2		3,6E-04	4,2E-05
pPEO5	3,8E-02	1,9E-04	2,7E-05
pPEO30		4,9E-03	5,5E-04



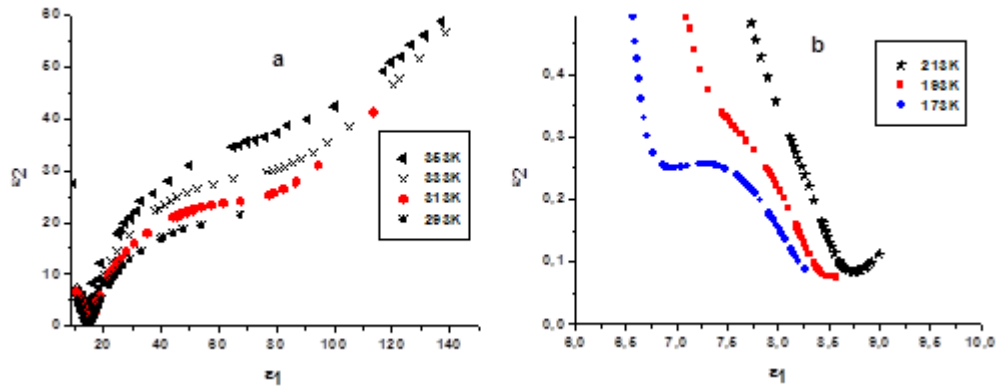
Şekil 4.74: pPEO5_20nm için ilk soğutmada a) α ,
b) β röleksasyonları-sıcaklık ilişkisi.



Şekil 4.75: pPEO5_20nm için ikinci soğutmada a) α ,
b) β röleksasyonları-sıcaklık ilişkisi.



Şekil 4.76: pPEO5_250nm için ilk soğutmada α ve β röleksasyonları-sıcaklık ilişkisi.



Şekil 4.77: pPEO5_250nm için ikinci soğutmada α ve β röleksasyonları-sıcaklık ilişkisi.

Film kalınlığına bağlı olarak Argand Diyagramlarından hesaplanan α ve β röleksasyonlarına ait röleksasyon zamanları Tablo 4.13, Tablo 4.14, Tablo 4.15 ve Tablo 4.16' de verilmiştir.

Tablo 4.13: İlk soğutmada α -rölaksasyon zamanı-kalınlık ilişkisi.

	Rölaksasyon zamanı (τ) (s)		
	293K	273K	253K
20 nm	5,5E+00	2,1E+01	
100 nm		1,4E+01	
250 nm	5,6E-03	3,4E-01	1,0E+01

Tablo 4.14: İlk soğutmada β -rölaksasyon zamanı-kalınlık ilişkisi.

	Rölaksasyon zamanı (τ) (s)			
	173K	193K	213K	233K
20 nm		5,6E+00	1,7E-01	
100 nm		9,0E-01	2,0E-02	2,4E-03
250 nm	2,5E-02	1,1E-04		

Tablo 4.15: İkinci soğutmada α -rölaksasyon zamanı-kalınlık ilişkisi.

	Rölaksasyon zamanı (τ) (s)				
	353K	333K	313K	293K	273K
20 nm	6,2E+00	2,3E+01	1,7E+01		
100 nm	3,7E-02	2,2E-01	1,9E+00		
250 nm	8,4E-04	3,1E-03	1,9E-02	2,6E-01	9,3E+00

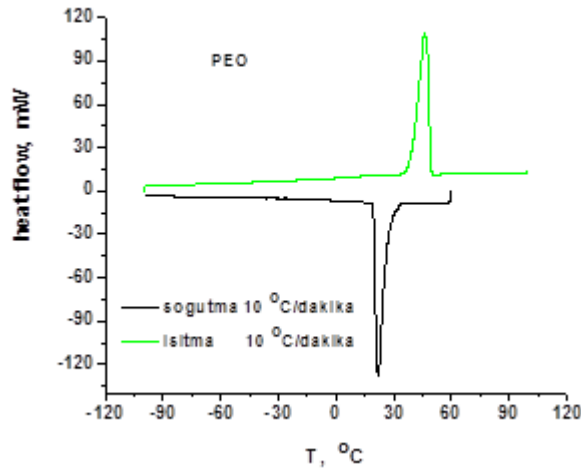
Tablo 4.16: İkinci soğutma sürecinde β -rölaksasyon zamanı-kalınlık ilişkisi.

	Rölaksasyon zamanı (τ) (s)		
	173K	193K	213K
20 nm		5,5E-02	3,1E-04
100 nm		4,3E-03	1,0E-03
250 nm	3,4E-02	9,0E-03	8,5E-04

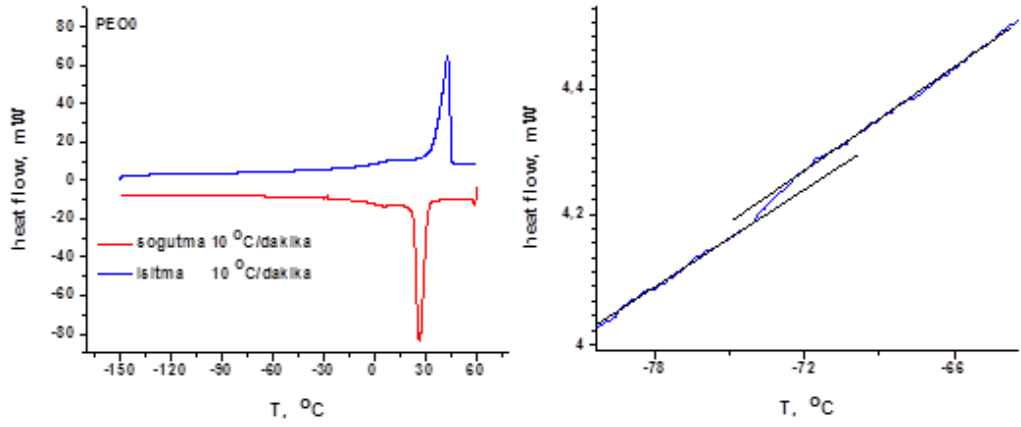
4.13. KALORİMETRE SONUÇLARININ PLAZMA UYARIM GÜCÜNE BAĞLILIĞI

Farklı plazma uyarım gücünde örnekler için DSC cihazı ile yapılan termal analiz incelendiğinde (Şekil 4.78 – 4.82):

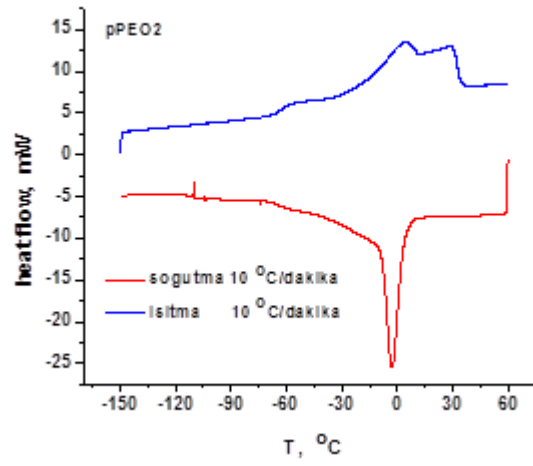
- Plazma uyarım gücü arttıkça dinamik camsı geçiş sıcaklığı artış göstermektedir.
- PEO örneği için camsı geçiş sıcaklığı DSC verilerinden net olarak gözlenemese de PEO için camsı geçişin -80°C civarında olduğu bilinmektedir.
- PEO0 örneğinin camsı geçiş sıcaklığı -73°C olarak belirlenmektedir.
- pPEO2 örneğinin camsı geçiş sıcaklığı -60°C olarak belirlenmektedir.
- pPEO5 örneğinin camsı geçiş sıcaklığı -55°C olarak görülmektedir.
- pPEO30 örneğinin camsı geçiş sıcaklığı 10°C olarak belirlenmektedir.



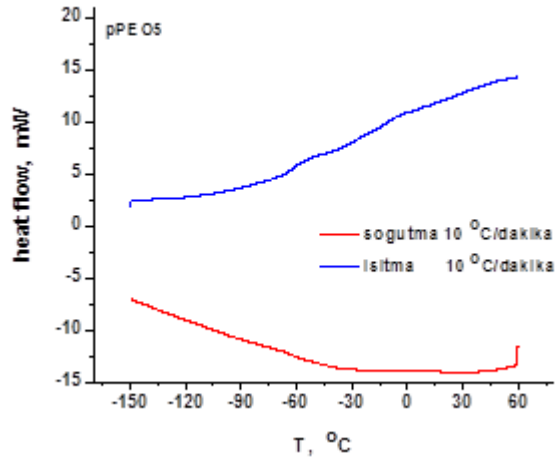
Şekil 4.78: PEO camsı geçiş, erime ve kristalleşme sıcaklıkları.



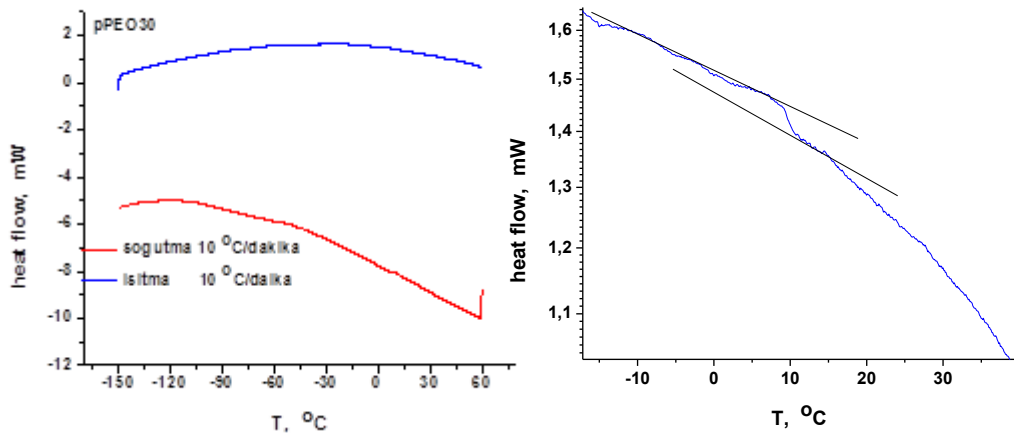
Şekil 4.79: PEO0 camsı geçiş, erime ve kristalleşme sıcaklıkları.



Şekil 4.80: pPEO2 camsı geçiş, erime ve kristalleşme sıcaklıkları.



Şekil 4.81: pPEO5 camsı geçiş, erime ve kristalleşme sıcaklıkları.

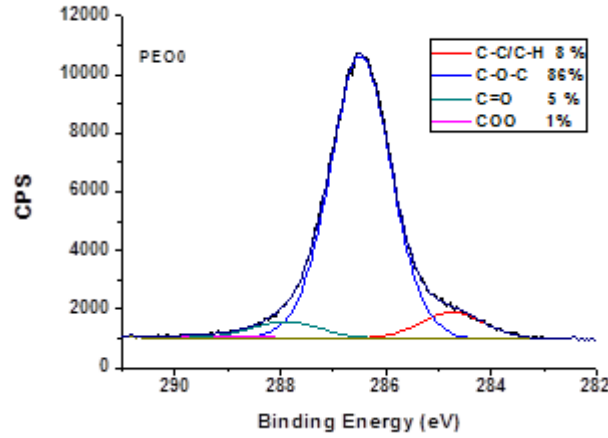


Şekil 4.82: pPEO30 camsı geçiş, erime ve kristalleşme sıcaklıkları.

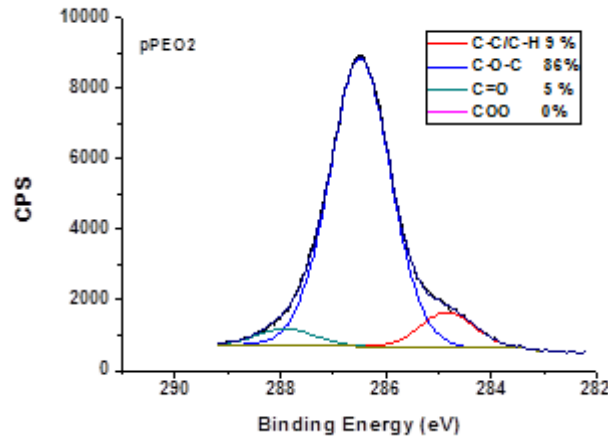
4.14. X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY SONUÇLARININ PLAZMA UYARIM GÜCÜNE BAĞLILIĞI

X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) sonuçları incelendiğinde (Şekil 4.83– 4.87):

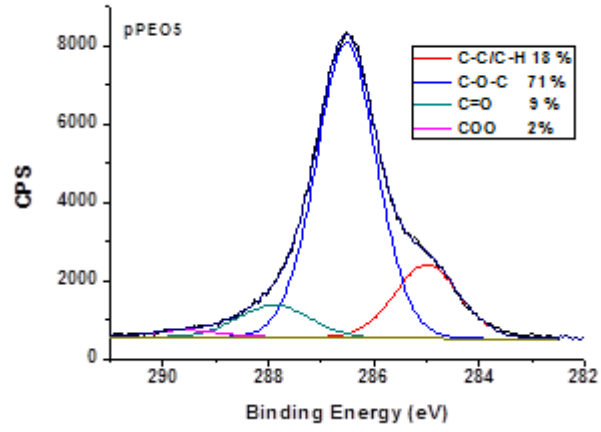
- Plazma uyarım gücü arttıkça yapı içerisinde bulunan C-O-C gruplarının oranının azaldığı görülmektedir. C-O-C grupları PEO ana zincirini temsil etmektedir.
- Plazma uyarım gücü arttığında C-O-C gruplarının oranındaki azalmaya karşın C-C karbonil ve C-H hidrokarbon gruplarının yapıdaki oranının arttığı görülmektedir.



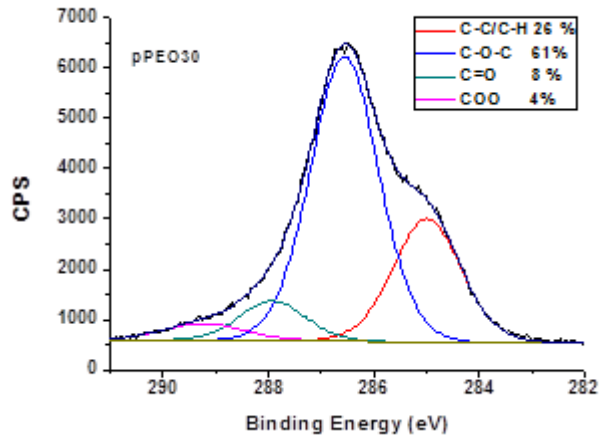
Şekil 4.83: PEO0 örneğinin XPS sonuçları.



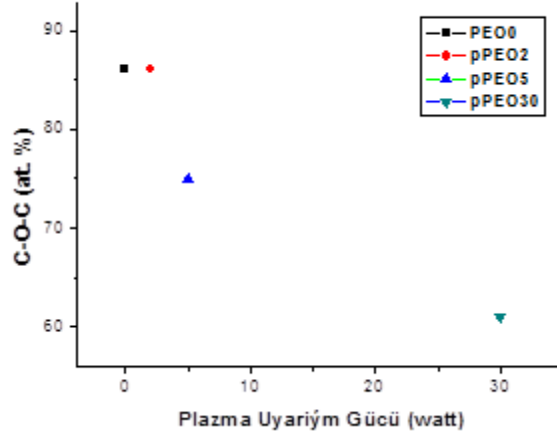
Şekil 4.84: pPEO2 örneğinin XPS sonuçları.



Şekil 4.85: pPEO5 örneğinin XPS sonuçları.



Şekil 4.86: pPEO30 örneğinin XPS sonuçları.



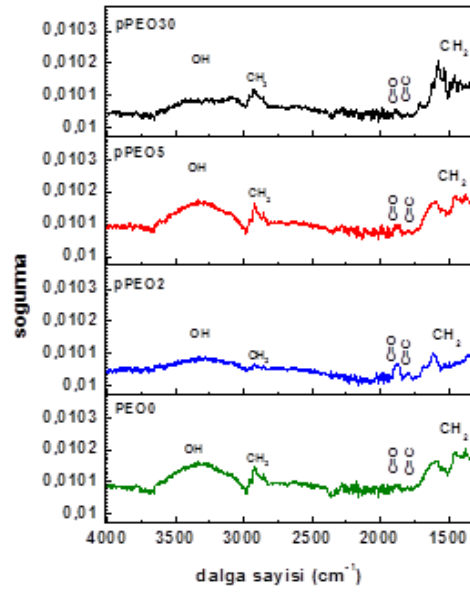
Şekil 4.87: C-O-C gruplarının plazma gücüne bağlılığı.

4.15. FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROSCOPY SONUÇLARININ PLAZMA UYARIM GÜCÜ VE FİLM KALINLIĞINA BAĞLILIĞI

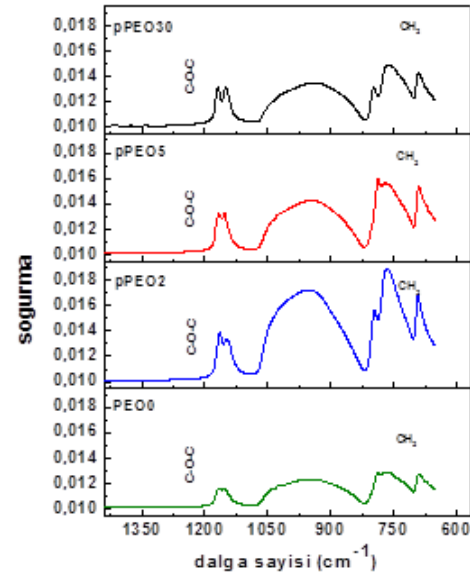
FTIR incelemeleri plazma uyarım gücüne ve film kalınlığına bağlı olarak incelendiğinde (Şekil 4.88 – 4.91):

- FTIR incelemeleri tüm örneklerin Plazma Polietilen oksit yapısında olduğunu göstermektedir.
- İncelemeler orta kızılötesi bölgede yapılmaktadır. 4000 – 1400 cm^{-1} bölgesi aralığında 3500 cm^{-1} civarında OH gerilmesi gözlenmektedir. Bu gerilmelerden PEO0 3650 – 2990 cm^{-1} aralığında, pPEO2 3570 – 2983 cm^{-1} aralığında, pPEO5 3649 – 2986 cm^{-1} aralığında ve pPEO30 3651 – 3017 cm^{-1} aralığında gözlenir.
- 1877 cm^{-1} dalga sayısında çok belirgin olmayan C=O titreşimi gözlenmektedir.
- 1793 cm^{-1} dalga sayısında düşük şiddette C=C gerilimi gözlenmektedir.
- PEO0 ve pPEO2 örnekleri için 1616 cm^{-1} bölgesinde ve civarındaki dalga sayılarında, pPEO5 örneği için 1601 cm^{-1} dalga sayısında ve civarındaki dalga sayılarında, pPEO30 örneği için 1568 cm^{-1} dalga sayısında ve civarındaki dalga sayılarında CH_2 gerilmesi gözlenmektedir. Özellikle pPEO30 örneği için bu gerilimin şiddeti artış göstermektedir. Plazma uyarım gücü arttıkça CH_2 geriliminde düşük dalga sayılarına kayma gözlenmektedir.

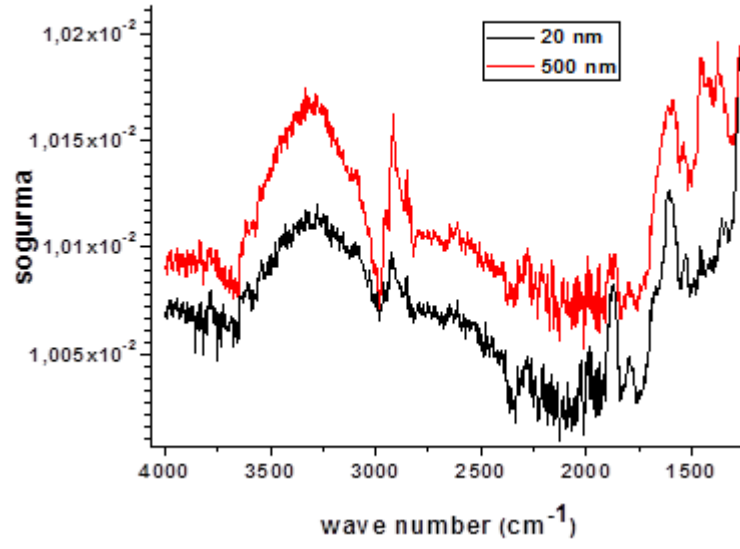
- 1160 cm^{-1} dalga sayısında Polietilen Oksit ana zincirine ait C-O-C grubuna ait titreşim gözlenmektedir.
- Plazma uyarım gücü arttıkça 774 – 755 cm^{-1} dalga sayıları arasında düşük dalga sayılarına doğru kayan CH_2 bükülmeleri gözlenmektedir.
- Film kalınlığı azaldıkça OH, CH_2 , C=O, C=C, C-O-C gerilmelerinin ve CH_2 bükülmelerinin daha düşük dalga sayılarına kaydığı gözlenmektedir.



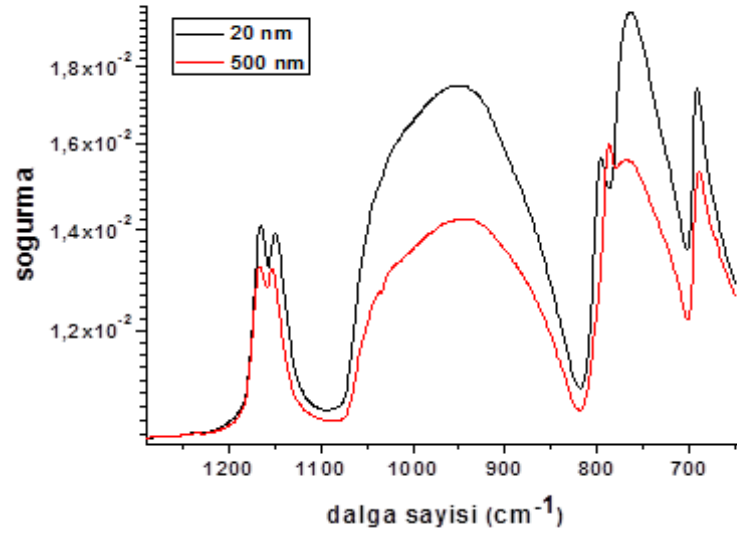
Şekil 4.88: 4000-1400 cm⁻¹ aralığında FTIR sonuçlarının plazma gücüne bağlılığı.



Şekil 4.89: 1400-500 cm⁻¹ aralığında FTIR sonuçlarının plazma gücüne bağlılığı.



Şekil 4.90: 4000-1400 cm⁻¹ aralığında FTIR sonuçlarının film kalınlığına bağlılığı.



Şekil 4.91: 1400-500 cm⁻¹ aralığında FTIR sonuçlarının film kalınlığına bağlılığı.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

5.1. DİELEKTRİK SABİTİNİN FREKANS, SICAKLIĞA, PLAZMA UYARIM GÜCÜNE VE FİLM KALINLIĞINA BAĞLILIĞI

Dielektrik sabiti yapının polarize olabilmesinin bir ölçüsüdür. Düşük frekanslarda yapıda bulunan yüklü varlıkların uygulanan dış elektrik alanın değişimine uyum sağlayabilmesi ve alanın değişimini takip edebilmesi mümkün olacağından, tüm örnekler için dielektrik sabiti düşük frekanslarda büyüktür ve uygulanan dış elektrik alanın frekansı arttıkça tüm örnekler için yapıda bulunan yüklü varlıklar elektrik alanın değişimini takip edemez ve polarize olabilme becerisi azalır. Bu azalma dielektrik sabitinin artan frekans ile azalması şeklinde gözlenir. Dielektrik sabitinin frekansa bağlı olarak basamaksı bir azalma eğiliminde olması yapıda birden çok polarizasyon mekanizmasının var olabileceğini işaret etmektedir. Düşük frekanslarda oldukça büyük değerlerdeki dielektrik sabiti uzay-boşluk polarizasyonunun ve elektrot polarizasyonunun varlığı işaret etmektedir [5, 6, 45-47]. Sıcaklığa bağlı olarak dielektrik sabiti tüm örneklerde artmaktadır. Bu davranış yapıdaki polarlanmanın sıcaklığa bağlı olduğunu işaret etmektedir. İncelenen yapının moleküler yapısı göz önüne alındığında, düşük frekanslardaki yüksek dielektrik sabiti polimer zincirinin polarlanmasına ait cevapları da işaret etmektedir [7, 8, 25, 35]. PEO örneği polimer örnek olduğundan uygulanan dış elektrik alana bu yapının polimer zincirindeki hareketlilikle cevap vermesi beklenir. Polimer zinciri büyük bir yapı olduğundan, bu yapının meydana getirdiği elektrik dipolün büyüklüğü oldukça fazladır. Böyle büyük bir zincir yapısının uygulanan elektrik alanın düşük frekanslarına daha başarılı bir şekilde cevap vermesi beklenir. Dielektrik sabitine ait sonuçlar incelendiğinde PEO örneğinin düşük frekanslarda dielektrik sabiti en büyük değere sahiptir (Şekil 4.1-4.3). Plazma gücü arttıkça düşük frekanslarda dielektrik sabiti azalma gösterir (Şekil 4.10-4.12). Bu davranış plazma polimerizasyon işlemiyle büyük polimer zincirinin daha küçük parçalara ayrıldığını işaret etmektedir. Yüksek frekanslarda ise PEO örneğinin dielektrik sabiti en düşük değerdedir (Şekil 4.1-4.3). Plazma gücü arttıkça yüksek frekanslardaki dielektrik sabiti değeri artış gösterir (Şekil 4.10-4.12). PEO örneğinin sahip olduğu polimer zincir büyük bir dipol momente sahip olmakla birlikte, aynı zamanda sahip olduğu kütleden dolayı rölaksasyon zamanı büyüktür. 150 Uygulanan dış elektrik alanın frekansı arttıkça PEO zinciri alanın değişimine uyum sağlayamazken plazma polimer örneklerin daha küçük boyuttaki oligomer olarak adlandırılan zincir

parçaları yüksek frekanslarda PEO zincirinden daha küçük rölaksasyon zamanlarında polarize olabilirler (Şekil 4.4-4.9). Bunun sonucu olarak dielektrik sabitinin frekansa ve plazma gücüne bağlı sonuçları incelendiğinde ince film formunda hazırlanmış olan PEO0 örneğinin yüksek frekanslarda dielektrik sabiti en büyüktür. PEO örneğinin dielektrik sabiti ise en küçüktür (Şekil 4.10-4.12). PEO0 örneğinden itibaren plazma gücü arttıkça yüksek frekanslarda dielektrik sabiti azalır. Plazma uygulanmış örneklerin kendi arasındaki durum incelendiğinde pPEO2 örneğinden itibaren pPEO30 örneğine kadar plazma arttıkça dielektrik sabiti azalır (Şekil 4.13). pPEO2 den daha büyük plazma gücünde hazırlanan örneklerin yapısındaki oligomerler daha küçük boyutlarda olup bunların rölaksasyon zamanlarında polarize olabilmesi beklenirken, sonuçlar plazma gücü arttıkça dielektrik sabitinin azaldığını işaret etmektedir (Şekil 4.13). Bunun nedeni olarak artan plazma gücü ile yapıda artması beklenen çapraz bağ yoğunluğu ve buna bağlı olarak yapının polarlanmaya daha az müsait bir ortam halini alması gösterilebilir [7, 8, 35, 36]. Dielektrik sabitinin plazma uyarım gücüne bağlılığının farklı ısı süreçlerindeki davranışı incelendiğinde (Şekil 4.13), artan plazma uyarımı yapıdaki çapraz bağ yoğunluğunu arttıracığından plazma uyarım gücünün artışı ile yapıda meydana gelen polarizasyon elektrik alan değişimini takip edemeyen bir rölaksasyon hızına sahip olur. Bu davranış dielektrik sabitinin azalması şeklinde gözlenir. Örnek ısıtıldığında plazma polimerizasyon sonucu yapıda bulunan serbest radikaller diğer radikaller ve yapı ile reaksiyona girerek çapraz bağ yoğunluğunu artırır. Isıtmanın bu etkisi sonucunda ikinci soğutma sürecinde ilk soğutma ve ısıtma süreçlerindeki daha küçük dielektrik sabiti değerleri gözlenir. Dielektrik sabitinin film kalınlığına bağlılığı incelendiğinde film kalınlığı azaldıkça dielektrik sabitinin de azaldığı görülmektedir (Şekil 4.20-4.23). Plazma polimerler yapılarında bulunan serbest radikaller nedeniyle her tür taşıyıcıya iyi tutunabilme kabiliyetine sahiptirler. Bu iyi tutunabilme becerisi plazma polimerlerin taşıyıcı yüzeyleri ile temas halinde olan yüzeylerindeki molekül gruplarının iyi tutunmalarından dolayı uygulanan elektrik alan değişimine uyum sağlayabilmeleri diğer moleküler 151 gruplara kıyasla daha zor olur. Bu yüzeyler ölü tabakalar olarak adlandırılırlar. Düşük kalınlıkta bir filmdeki yüzeye iyi tutunan molekül gruplarının toplam polarlanmaya katkıları daha büyük olacağından düşük kalınlıklı filmlerin uygulanan alana karşı sergileyeceği toplam polarizasyon daha düşük rölaksasyon zamanına sahip olacaktır. Bu davranış daha ince olan filmlerin uygulanan alana uyum sağlama becerisinin az olmasına, dolayısıyla dielektrik sabitinin daha ince filmlerde daha

düşük olmasına neden olur (Şekil 4.20-4.23) [48-52]. Dielektrik sabitinin örneklerle uygulanan ısıtma sürecine bağlılığı incelendiğinde tüm örneklerde ilk soğutma sürecinde gözlenen dielektrik sabiti değerlerinin ısıtma sürecinde gözlenen değerlerle örtüştüğü görülmektedir (Şekil 4.1, 4.2, 4.4, 4.5, 4.7, 4.8, 4.10, 4.11, 4.13-4.15, 4.17, 4.18, 4.20, 4.21, 4.23). Buna karşılık, ısıtma süreci sonrasında örneklerin tekrar soğutuldukları ikinci soğutma sürecinde dielektrik sabiti değerlerinin azaldığı görülür (Şekil 4.3, 4.6, 4.9, 4.12, 4.13, 4.16, 4.19, 4.22, 4.23). Bunun nedeni olarak plazma polimerizasyon sonucu yapı içerisinde bulunan serbest radikal olarak adlandırılan gruplar olduğu düşünülür. Plazma polimerizasyon sonucu, plazma polimer ince film elde edildiğinde polimer zincirinin parçalanması sonucunda serbest radikaller elde edilir. Bu serbest radikaller büyük zincir parçaları ve diğer radikallerle reaksiyona girerek bağ oluştururlar. Bazıları ise reaksiyona girmeye hazır bir şekilde düzensiz yapı içerisinde varlığını sürdürebilir. Isıtma işlemi henüz reaksiyona girmemiş olan radikallerin reaksiyona girmesi için bir tür katalizör görevi görür ve bunun sonucunda ısıtma sonrasında yapıdaki çapraz bağlanma oranının artması beklenir. Yapının çapraz bağ yoğunluğu artarsa, bu artış yapının polarlanabilme becerisini düşürür ve bunun sonucu olarak dielektrik sabiti azalır (Şekil 4.3, 4.6, 4.9, 4.12, 4.13, 4.16, 4.19, 4.22, 4.23). Dielektrik sabitindeki bu azalma tüm örnekler için ikinci soğutma sürecinde gözlenmektedir (Şekil 4.3, 4.6, 4.9, 4.12, 4.13, 4.16, 4.19, 4.22, 4.23). İkinci soğutma sürecinde dielektrik sabitindeki azalma özellikle yüksek plazma uyarım gücünde hazırlanmış örneklerde gözlenirken (Şekil 4.10-4.13), PEO örneğinde ısıtma sonucunda dielektrik sabitinde neredeyse değişme olmaz (Şekil 4.1- 4.3). Bu durum çapraz bağlanma durumunun özellikle plazma polimer örnekler için geçerli bir durum olacağını işaret eder.

5.2. ELEKTRİK MODÜLÜN FREKANSA, SICAKLIĞA, PLAZMA UYARIM GÜCÜNE VE FİLM KALINLIĞINA BAĞLILIĞI

Dielektrik sabiti uygulanan dış elektrik alan etkisi altında yapıdaki yüklü varlıkların polarlanabilmelerinin ve sergileyecekleri röleksasyon davranışının bir ölçüsü iken bunun tam tersi olarak yapının yüklü varlıkların polarize olmalarına karşı sergileyeceği direnç ise elektrik modül olarak adlandırılır [38]. Bu tanım göz önüne alındığında, düşük frekanslarda PEO örneğinin uygulanan elektrik alana karşı yüklü varlıkların polarlanma isteğine karşı sergilediği direnç en düşük değerdedir (Şekil 4.24-4.26). Düşük frekanslarda plazma uyarım gücü arttıkça elektrik modül artar (Şekil 4.24-4.27). Yüksek

frekanslarda ise PEO0 örneğinin elektrik modülü en düşüktür (Şekil 4.24-4.26). Tüm örnekler için artan frekans ile birlikte elektrik modül artmaktadır (Şekil 4.24-4.26). Frekans arttıkça yapıda azaldığı gözlenen polarlanma becerisi elektrik modülün artışı şeklinde gözlenmektedir (Şekil 4.24-4.26). Plazma uyarım gücüne bağlı olarak gözlenen bu davranış film kalınlığına bağlı olarak da benzer sonuçları vermektedir (Şekil 4.28-4.30). En düşük kalınlıktaki filmin elektrik modülü en yüksektir (Şekil 4.28-4.31). Film kalınlığı arttıkça elektrik modül azalmaktadır (Şekil 4.31). Isıl sürece bağlı olarak elektrik modül incelendiğinde ikinci soğutma sürecinde elektrik modülün arttığı görülmektedir (Şekil 4.31). Elektrik modülün yapının polarlanmaya karşı direnci olarak tanımlamıştık. Isıtma işlemi sonrasında yapıdaki çapraz bağlanmanın oranının artması sonucunda yapının polarlanmaya karşı direnci daha da artması beklenir ve bu durum elektrik modülün artması ile gözlenir. Polimer ve polimerimsi yapılarda sıcaklığa bağlı olarak yapıdaki moleküllerin dipolar hareketliliği farklı polarizasyon mekanizmaları ile tanımlanır. Bu mekanizmaların başlıcaları yapının esnek fazdan kırılğan veya amorf faza geçişi sırasında gözlenen α -rölaksasyonu ve yapının amorf fazda sahip olduğu moleküler hareketliliği tanımlayan β -rölaksasyonu olarak adlandırılır. Dielektrik özellikler incelenirken bu mekanizmalar özellikle dielektrik kayıp ve elektrik modül değerlerinin maksimum veya minimum değerlere sahip olduğu rezonans durumlarının sıcaklığa bağlılığı incelenerek gözlenebilir [31-34]. Polimer yapılarda polimer zincirinin hareketliliği esnek ve kırılğan faz durumlarını belirlerken, plazma polimer örneklerde, polimer zincirinin parçalanması 153 ile elde edilen oligomer olarak tanımlanan makromoleküler yapıların hareketliliği belirler. Oligomerlerin hareketliliği segmental hareketlilik olarak da tanımlanabilir [38- 44].

5.3. ELEKTRİK MODÜL KAYIP BİLEŞENİNİN FREKANS, SICAKLIĞA, PLAZMA UYARIM GÜCÜNE VE FİLM KALINLIĞINA BAĞLILIĞI

Elektrik modül kayıp bileşenlerinin frekansa, sıcaklığa, plazma uyarım gücü ve film kalınlığına bağlılığı incelendiğinde, düşük frekans ve daha sonra camı geçiş sıcaklığı olarak tanımlanacak faz geçiş sıcaklığı üzerindeki sıcaklıklarda faz geçişini temsil eden α -rölaksasyonuna ait davranış gözlenir (Şekil 4.32-4.37). Faz geçiş sıcaklığının altında kalan sıcaklıklarda ve α -rölaksasyonuna kıyasla daha yüksek frekanslarda β -rölaksasyonu gözlenir (Şekil 4.32-4.37) [31-34]. β -rölaksasyonu α -rölaksasyonuna göre daha düşük kayıp değerlerine sahiptir (Şekil 4.32-4.37). α ve β rölaksasyonlarında

gözlenen elektrik modül kayıp değerlerinin büyüklükleri arasındaki farkın nedeni olarak α rölaksasyonuna neden olan segmental bölgelerin polarlanırken kaybedeceği enerjinin amorf fazdaki lokal bölgelerdeki yüklü varlıkların polarlanırken kaybedeceği enerjiden daha fazla olması gösterilebilir. Elektrik modül kayıp bileşeninin plazma gücüne bağlı olarak aynı sıcaklıkta plazma gücü arttıkça elektrik modül kayıp bileşeninin maksimum olduğu frekans değerleri düşük frekanslara doğru kaymaktadır (Şekil 4.38-4.40). Plazma uyarım gücü arttıkça yapının polarlanabilme becerisi çapraz bağlanma oranının artmasından dolayı artabilir (Şekil 4.38-4.40) [23, 40-44, 53]. Isıl süreçlere bağlı olarak elektrik modül kayıp bileşeni incelendiğinde yüksek plazma uyarım gücünde hazırlanmış örneklerin aynı sıcaklık değerlerinde rezonans frekanslarının ikinci soğutma sürecinde düşük frekanslara kaydığı gözlenir (Şekil 4.40). Bu davranış dielektrik sabitinin ısı sürecine bağlılığında gözlemlendiği gibi ısıtma sonrası yapıdaki çapraz bağ yoğunluğunun ısı etkisiyle reaksiyona giren radikaller sayesinde arttığını işaret etmektedir. Elektrik modül kayıp bileşeni rezonans frekansları film kalınlığı azaldıkça düşük frekanslara kaymaktadır (Şekil 4.47-4.49). Bu davranış düşük kalınlıklı örneğin polarize olabilmeye becerisinin daha düşük olduğunu göstermektedir. Film kalınlığı azaldıkça ölü tabaka etkisinin de artması ile birlikte yapının polarlanma becerisi, dolayısıyla uğrayacağı enerji kaybı azalacaktır. Dielektrik sabiti ve elektrik 154 modülün davranışlarının sonucunda etkisi olduğu düşünülen ölü tabakanın elektrik modül kayıp bileşeninin kalınlığa bağlılığında da etkisi görülmektedir (Şekil 4.41-4.49).

5.4. CAMSI GEÇİŞ SICAKLIĞININ PLAZMA UYARIM GÜCÜNE VE FİLM KALINLIĞINA BAĞLILIĞI

Yapının katı formda iken esnek fazdan kırılğan amorf faza geçiş yaptığı sıcaklık camsı geçiş sıcaklığı olarak tanımlanır [45]. Camsı geçiş, dielektrik cevaplar incelendiğinde düşük frekans ve yüksek sıcaklık değerlerinde gözlenen α -rölaksasyonlarından hesaplanabilir. Eşitlik 2.118’deki Vogel Fulcher Tamman (VFT) bağıntısı yardımıyla maksimum elektrik modül kayıp bileşeni değerlerinin gözlemlendiği frekans değerlerinin sıcaklığa bağlı davranışından hesaplanan ideal camsı geçiş sıcaklıklarının artan plazma uyarım gücü ile birlikte arttığı görülmektedir (Tablo 4.1, Şekil 4.50, 4.51) [40-44]. Bu davranış plazma uyarım gücünün artırılması ile elektriksel anlamda daha zor polarize olabilen yapısal anlamda da daha kırılğan olan bir yapının ortaya çıktığını göstermektedir. Isıl sürecin camsı geçiş sıcaklıkları üzerine etkisi incelendiğinde, ısıtma süreci sonrasında

camsı geçiş sıcaklıklarının arttığı görülmektedir (Tablo 4.1, Şekil 4.50, 4.51). Çapraz bağlara sahip olduğu kabul edilen plazma polimer örneklerde ısının etkisiyle çapraz bağlanma oranının artış gösterdiği yükselen camsı geçiş sıcaklığı ile de desteklenmiş olmaktadır. Camsı geçiş sıcaklığının film kalınlığına bağlı olarak, azalan film kalınlığı ile birlikte yükseldiği görülmektedir (Tablo 4.2, Şekil 4.52, 4.53). Camsı geçiş sürecinde yapının daha kırılğan ve daha katı bir yapıya büründüğü bilinmektedir. Düşük kalınlıklardaki örneklerin ölü tabaka etkisi ile taşıyıcıya oldukça iyi tutunması yapının daha kalın örneklerle kıyasla daha katı ve kırılğan bir davranış sergilemesine neden olmaktadır. Bu da kalınlığa bağlı olarak ortaya çıkan ölü tabaka etkisini destekleyen bir davranıştır (Tablo 4.2, Şekil 4.52, 4.53).

5.5. AKTİVASYON ENERJİSİNİN PLAZMA UYARIM GÜCÜNE VE FİLM KALINLIĞINA BAĞLILIĞI

Camsı geçiş sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda, yapıdaki elektriksel polarizasyon yerel bölgelerde meydana gelen β -rölaksasyonları şeklindedir. Bu rölaksasyon mekanizmasının yerel bölgeler içerisinde uygulanan dış elektrik alanı uyum sağlamaya 155 çalışan moleküler gruplardan kaynaklandığı göz önüne alınabilir [40,42-45]. Yapı amorf faza geçtiğinde polimer zinciri veya segment olarak adlandırılan büyük oligomerler halinde uygulanan alana cevap vermesi mümkün olmayabilir. Kısıtlı bir hareketlilik kabiliyeti ile polarlanabilen uzun rölaksasyon zamanlı bir yapı söz konusu olacaktır. Bu mekanizmanın toplam polarizasyona olan katkısının, α -rölaksasyonundan küçük olduğu dielektrik sabiti cevaplarıyla desteklenmektedir (Şekil 4.1-4.9). Böyle bir yapının polarlanabilmesi için gereken minimum enerji değeri olarak tanımlanan aktivasyon enerjileri incelendiğinde PEO örneğinin aktivasyon enerjisi ilk soğutma sürecinde 0,8 eV değerlerinde iken PEO0, pPEO2 ve pPEO5 örneklerinde ortalama 0,58 eV değerindedir (Tablo 4.3). Aktivasyon enerjisi pPEO30 örneğinde tekrar 0,8 eV değerlerine çıkmaktadır. PEO örneğinde polarlanma süreci polimer zinciri tarafından kontrol edilmektedir ve camsı geçiş sıcaklıklarının altındaki sıcaklıklarda yerel polarlanmalar yine polimer zincirinin sınırlı hareketliliğinden etkilenecektir. Polimer zincirinin uzunluğu PEO örneğine ait β -rölaksasyonlarının pPEO30 örneği dışındaki diğer plazma polimer örneklerin β -rölaksasyonlarının meydana gelmesi için gerekenden daha yüksek bir aktivasyon enerjisine ihtiyaç duyacaktır. PEO0, pPEO2 ve pPEO5 örneklerinde artık polimer zinciri daha küçük olan oligomer parçalarına ayrıldığından oligomer parçalarının

camsı geçiş sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda sergileyecekleri yerel hareketlilikler için daha küçük bir aktivasyon enerjisi yeterli olacaktır. Buna göre, pPEO30 örneğinde yapıdaki çapraz bağlanma oranının diğer örneklerle kıyasla çok büyük değerlerde olması beklenir. pPEO30 örneği daha küçük oligomer parçalardan oluşmasına rağmen çapraz bağ oranının artışı aktivasyon enerjisinin artmasına sebep olur. pPEO30 örneğinin çapraz bağ oranının diğer örneklerle kıyasla oldukça büyük olduğu camsı geçiş sıcaklığı hesaplamalarından elde edilen sonuçlarda görülmektedir (Tablo 4.1, 4.2). Bununla birlikte tüm örnekler için elde edilen aktivasyon enerji değerleri literatürde bulunan β -rölaksasyonuna ait aktivasyon enerji değerleri ile uyumludur (Şekil 4.54-4.58, Tablo 4.3) [25, 41, 54]. Isıl sürecin aktivasyon enerjisine etkisi incelendiğinde PEO örneği haricindeki tüm örneklerde ısıtma sonrasında ikinci soğutma sürecinde aktivasyon enerjisinin büyüdüğü gözlenmektedir (Tablo 4.3). Aktivasyon enerjisindeki bu artışın ısıtma sonrasında çapraz bağ oranındaki artışı desteklediği düşünülmektedir. 156 Aktivasyon enerjisine film kalınlığının etkisi incelendiğinde, aynı plazma uyarım gücünde hazırlanmış olan 500 nm kalınlığındaki örneğin aktivasyon enerjisine kıyasla pPEO5_20nm, pPEO5_100nm ve pPEO5_250nm örneklerinin aktivasyon enerjilerinin daha büyük olduğu görülmektedir (Şekil 4.59-4.61, Tablo 4.4). Film kalınlığı azaldıkça ölü tabakayapı üzerinde etkisi daha belirgin olacağından, bu durum kalınlık azaldıkça ısıtma sürecinde daha düşük kalınlıklarda daha büyük bir aktivasyon enerjisiyle karşılaşılmaktadır. İlk soğutma ve ısıtma sürecinde yüzeye iyi tutana ve ölü tabaka olarak tanımladığımız oligomer grupları daha ince olan filmlerde toplam polarizasyon üzerinde daha büyük etkinliğe sahip olduklarından daha ince örneklerde daha yüksek bir aktivasyon enerjisi gözlenebilir. Isıtma süreci sonrasında ise plazma polimer yapı içerisindeki serbest radikallerin oligomer gruplarla reaksiyona girerek çapraz bağlanmayı arttıracak yeni bağlar oluşturması beklenir. Daha kalın örneklerde reaksiyona girebilecek potansiyel bölgelerin genişlikleri daha fazla olduğundan, kalın örneklerde daha fazla sayıda çapraz bağlanamanın oluşması söz konusudur. Bunun sonucu olarak, ikinci soğutma sürecinde daha kalın örneklerin aktivasyon enerjilerinin daha büyük değerlerde olduğu görülmektedir.

5.6. ALTERNATİF İLETKENLİĞİN PLAZMA UYARIM GÜCÜNE VE FİLM KALINLIĞINA BAĞLILIĞI

Genel olarak incelenen örneklerde incelenen frekans ve sıcaklık aralığına bağlı olarak üç farklı iletkenlik mekanizması gözlenmektedir. Bunlardan ilki 300 K civarında yüksek sıcaklıklarda ve 10 Hz civarı düşük frekanslarda gözlenen iletkenlik mekanizmasıdır. İletkenliğin uygulanan frekansa bağlılığından elde edilen “s” değerleri göz önüne alındığında “s” değerlerinin sıcaklıkla neredeyse değişmediği (Şekil 4.62-4.65), sadece 0,2 ile 0 değerleri arasında küçük bir değişim şeklinde azaldığı görülmektedir (Şekil 4.62-4.65). Bu davranış adı geçen sıcaklık ve frekans aralığında doğru akım iletkenliğine benzer bir davranışa sahip olduğu söylenebilir. Özellikle yüksek sıcaklıklarda ve düşük frekanslarda elektriksel uyarıma polimer yapısı polimer zincirleri boyutunda cevap vermektedir (Şekil 4.62-4.65). Uygulanan elektrik alana polimer zincirinin vereceği cevap yapı içerisinde serbest yüklerin uzun mesafeler katedebilmesi sonucu gözlenen doğru akım iletkenliğine ait cevaplara benzeyebilir. Bu durum literatürde artan sıcaklık ile yapının viskozitesinin azalmasıyla yapıda uzun mesafeler boyunca yük taşıyıcıların yer değiştirebilmesi olarak belirtilmektedir [55-66].

1 kHz civarı daha yüksek frekanslara çıkıldığında sıcaklık arttıkça s değerleri 0,5-0,2 arasında azalan bir mekanizma gözlenmektedir (Şekil 4.62-4.65). S değerlerinin sıcaklıkla değişimi göz önüne alındığında bu mekanizmanın hoplama modeline uyumlu bir mekanizma olduğu söylenebilir. Frekans arttıkça polimer zinciri uygulanan elektrik alanın değişimine uyum sağlayamayacaktır. Polimer zincire bağlı yükler polimerin uygulanan alana uymaya çalışması ile yerel bölgeler arasında hoplamalar şeklinde geçiş yapabilirler. s değerlerinin küçük oluşu hoplama yapan yük taşıyıcı yapının elektronik değil, moleküler ya da iyonik bir yapı olduğuna işaret etmektedir [55,56].

Ayrıca iletkenlik sıcaklık grafiklerinden elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri 0,2-0,8 eV değerleri arasındadır. Bu değerler yapıda iyonik iletkenliğin varlığını desteklemektedir (Şekil 4.66-4.69, Tablo 4.5-4.8) [56]. 200 K civarı düşük sıcaklıklarda belirgin olan bir başka mekanizma 0,1Hz-100 kHz frekans aralığında gözlenmektedir. s değerleri artan sıcaklıkla 0,9-1,1 arasında artmaktadır. Yapının elektrik modül kayıp verilerinden VFT eşitliği kullanılarak elde edilen camsı geçiş sıcaklığına karşılık gelen bir bölgede gözlenen bu mekanizma küçük polaron tünellemesine uyumlu s değerlerine

sahiptir (Şekil 4.62-4.65). Bu sıcaklık bölgesinde camsı geçiş sıcaklığı civarında yapının amorf faza geçiş yaptığı ve yapıdaki polarlanmanın lokal dipoller tarafından kontrol edildiği literatürden bilinmektedir [40-45]. Bu bölgede de elektronların tünelleme davranışına benzer bir davranış olan ve daha çok polimer gibi polar yapılarda gözlenen küçük polaron tünellemesinin mümkün olan bir iletkenlik davranışı olduğu göz önüne alınabilir.

Yüksek plazma uyarım gücünde hazırlanmış örneklerde düşük sıcaklıklara ve yüksek frekanslara gidildikçe polimer zincirin dipolar davranış yerine dielektrik malzemelerde gözlenen polarlanma mekanizmalarında dipolar polarizasyondan daha yüksek frekanslarda gözlenen iyonik polarizasyon mekanizması gereğince C-C, C-O, C-H ve O-H gibi bağların gerilip gevşemesi şeklinde uygulanan alana cevap verdiği düşünülmektedir. Bu bölgede s değerleri frekans ile neredeyse değişmemektedir (Şekil 4.62-4.65). Buna göre davranış yapının kuantum mekaniksel tünelleme yaptığını işaret etmektedir. Bu bölgede gözlenen 0,162 eV aktivasyon enerjisi iyonik bir yapının hoplama yerine tünelleme ile iletkenliğe katkı yaptığını işaret etmektedir (Şekil 4.66-4.69, Tablo 4.5-4.8). pPEO30 örneğinde incelenen frekans aralığında yüksek sıcaklık düşük frekanslarda gözlenen iletkenlik mekanizması görülmemektedir. Yapıdaki yüksek orandaki çapraz bağ oranının segmental bölgelerin polarlanma becerisini azalttığı, bunun da bu bölgedeki iletkenliğin azalmasına neden olduğu düşünülmektedir. Ayrıca tüm örnekler için bakıldığında iletkenlik değerlerinin aynı frekans değerleri için plazma uyarım gücü arttıkça azaldığı görülmektedir (Şekil 4.62, 4.63). Bu davranış plazma uyarım gücü arttıkça çapraz bağ oranının arttığına ve çapraz bağ oranının iletkenliği doğrudan etkilediğini göstermektedir. Plazma uyarım gücüne bağlı olarak aktivasyon enerjisindeki değişim incelendiğinde, camsı geçiş sıcaklığı üzerindeki sıcaklıklarda düşük frekanslarda gözlenen mekanizmaya ait aktivasyon enerjilerinin 1 eV civarında olduğu gözlenir. Bu mekanizmada polimer zincirinin veya büyük oligomerlerin polarlanması etkin olduğundan yük taşıyıcılara ait aktivasyon enerjileri de büyük olmaktadır (Tablo 4.5, 4.7). PEO örneğinin aktivasyon enerjisinin plazma polimer örneklerin aktivasyon enerjilerine kıyasla daha düşük olduğu görülmektedir. Çapraz bağ oranının etkisi ile aktivasyon enerjisinin artması beklenen bir durumdur. Camsı geçiş sıcaklığı altındaki sıcaklıklarda iletkenliğe ait aktivasyon enerjileri incelendiğinde, camsı geçiş sıcaklığı üzerindeki mekanizmaya ait aktivasyon enerjilerinden oldukça küçük

oldukları görülmektedir [54]. PEO örneğine ait aktivasyon enerjilerinin PEO0, pPEO2 ve pPEO5 örneklerine ait aktivasyon enerjilerine kıyasla daha küçük olduğu görülmektedir (Tablo 4.6, 4.8). Çapraz bağ etkisi altında bulunan plazma polimer örneklerde yerel bölgeler içerisindeki hareketliliğin de daha zor olduğu ve bu hareketliliğin sağlanabilmesinin daha yüksek aktivasyon enerjilerini gerektirdiği görülmektedir (Tablo 4.6). pPEO30 örneğine ait aktivasyon enerjilerinin de diğer plazma polimer örneklerin aktivasyon enerjilerine kıyasla daha küçük olması ise yüksek plazma gücü uyarımından dolayı içerisinde çok sayıda serbest radikal grubun daha küçük bir aktivasyon ile iletkenliğe katkı sağlayabildiklerini göstermektedir (Tablo 4.6). Bu davranış plazma uyarım gücünün artmasıyla birlikte polimer yapının çok daha küçük parçalara ayrılabilmesinin bir göstergesi olarak ele alınabilir. Alternatif iletkenliğe film kalınlığının etkisi incelendiğinde 20 nm kalınlığındaki örnek dışındaki örneklerde daha önce bahsettiğimiz üç iletkenlik mekanizması görülmektedir (Şekil 4.64, 4.65). 20 nm kalınlığındaki örnekte incelenen frekans aralığında gözlenemeyen yüksek sıcaklık düşük frekans bölgesi iletkenlik mekanizması olan doğru akım iletkenliği benzeri davranış sergileyen mekanizmanın ölü tabakaların tüm tabakaların polarlanmasına etkisi büyük olduğu için gözlenememektedir. 100 nm ve 250 nm kalınlığındaki örneklerde üç iletkenlik mekanizması da gözlenmektedir. 10 Hz civarı düşük frekanslarda, 300 K civarı yüksek sıcaklıklarda 20 nm üzeri kalınlıklardaki örneklerde yüzeylerde bulunan ve elektrot yüzeylerine iyi tutunabilen ölü tabakaların elektriksel cevaplara etkisi azalacaktır. Bundan dolayı 20 nm' den daha aklın örneklerde oligomer gruplarının iletkenliğe katkı sağlayabilmesi mümkün olacaktır. Bu davranış 100 nm ve 250 nm kalınlığındaki örneklerde düşük frekans ve yüksek sıcaklıklarda bir iletkenlik mekanizmasının gözlenmesini sağlar. 300 K civarı sıcaklıklarda daha 1 kHz civarı daha yüksek frekanslara gidildiğinde σ değerleri 0,6-0,2 arasında artan sıcaklığa bağlı olarak azalır. Bu davranış hoplama mekanizmasını işaret etmektedir. 200 K civarı düşük sıcaklıklara gidildiğinde 0,8-0,9 arası σ değerlerinin gözlenmesi bu bölgede küçük polaron tünellemesi davranışının hakim olabileceği düşünülmektedir. Tüm kalınlıklar için camsı geçiş sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda hesaplanan aktivasyon enerjileri 1 eV' tan daha büyüktür (Tablo 4.7) [54]. Bunun nedeni daha önce de bahsedildiği gibi polarize olan ve iletkenliğe katkı sağlayan yüklü varlıkların büyük kütlelere sahip polimer zinciri veya büyük oligomerler olması gösterilebilir. Camsı geçiş sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda tüm kalınlıklar için hesaplanan aktivasyon enerjileri 0,6 eV ile 0,2 eV arasında değişir

(Tablo 4.8). Bu değerler iyonik iletkenliğin varlığını desteklemektedir. Film kalınlığı arttıkça özellikle yüksek frekanslarda daha düşük aktivasyon enerjileri görülmektedir (Tablo 4.8). Kalınlığa bağlı bu değişim de film kalınlığının artmasıyla yapının polarlanmasıyla ölü tabaka etkisinin azaldığını göstermektedir. Daha kalın örneklerde ölü tabaka etkisinin azalması ile lokal bölgeler içerisinde yük taşıyıcılar iletkenliğe katkı sağlamak için yüksek sıcaklıklara ve aktivasyon enerjilerine ihtiyaç duymazlar.

5.7. RÖLAKSASYON ZAMANININ PLAZMA UYARIM GÜCÜNE VE FİLM KALINLIĞINA BAĞLILIĞI

Yapının sergilediği iki rölaksasyon mekanizması olan α ve β rölaksasyonlarına ait rölaksasyon zamanları Argand diyagramları ve Cole-Cole bağıntısından faydalanılarak elde edilen Eşitlik 2.101' den hesaplanabilir. Dielektrik kaybın dielektrik sabitine bağlı davranışı incelendiğinde, farklı sıcaklıklarda farklı mekanizmalar için farklı çaplara sahip yarım çembere benzer eğriler elde edilmektedir (Şekil 4.70-4.77). Bu eğrilerden 10 Hz civarı düşük frekanslarda ve camsı geçiş sıcaklığının üzerindeki yüksek sıcaklıklarda elde edilen eğriler α -rölaksasyonuna ait rölaksasyon zamanının hesaplanmasında kullanılır. Daha düşük sıcaklıklarda ve yüksek frekanslarda ise β - rölaksasyonuna ait rölaksasyon zamanının hesaplandığı eğriler elde edilir. Plazma uyarım gücüne bağlı olarak α -rölaksasyon zamanının değişimi incelendiğinde 273 ve 253 K sıcaklıklarında plazma gücü arttıkça PEO örneğine kıyasla rölaksasyon zamanının azaldığı plazma polimer örneklerin kendi aralarında ise plazma gücü arttıkça α -rölaksasyon zamanının arttığı görülmektedir (Tablo 4.9, 4.11). PEO örneği ile PEO0 örneği kıyaslandığında PEO örneğinde düşük frekans ve yüksek sıcaklıklarda polimer zinciri uygulanan alanı takip etmeye çalışırken PEO0 örneğinde benzer frekans ve sıcaklıklarda uygulanan elektrik alanı polimer zincirinden daha küçük olan oligomerler takip etmeye çalışmaktadır. Oligomerler polimer zincirine kıyasla daha küçük kütleli makromoleküller olduklarından bir denge konumundan diğer denge konumuna geçebilmeleri polimer zincrine kıyasla daha kısa sürede gerçekleşebilir. Bu nedenle rölaksasyon zamanları daha küçüktür. PEO0 örneğine kıyasla diğer plazma polimer örneklerin rölaksasyon zamanları incelendiğinde ise plazma gücü arttıkça daha küçük oligomerler elde edilecek olmasına rağmen yapıdaki çapraz bağ oranı artacağından daha yüksek plazma gücünde hazırlanan örneklerde oligomerlerin bir denge konumundan diğerine geçene kadar daha fazla zamana ihtiyaçları olacaktır.

Sıcaklığın rölaksasyon zamanına etkisine bakılacak olursa, PEO örneğinde ısıtma sonrasında neredeyse aynı rölaksasyon zamanları elde edilmiştir (Şekil 4.70, 4.71, Tablo 4.9, 4.11). Buna karşın plazma polimer örneklerde çapraz bağ oranının artması ile rölaksasyon zamanlarında artış gözlenmektedir (Tablo 4.9-4.12). Bu artış ısıtma etkisiyle yapıdaki serbest radikallerin birbirleri ve yapıyla reaksiyona girerek çapraz bağ yoğunluğunu arttırdığını ve bunun sonucunda rölaksasyon zamanının uzamasını desteklemektedir. Film kalınlığına bağlı olarak rölaksasyon zamanları incelendiğinde, düşük kalınlıkta filmlerde rölaksasyon zamanının ölü tabaka etkisi ile daha yüksek değerlerde olduğu film kalınlığı arttıkça daha küçük rölaksasyon zamanlarının elde edildiği görülmektedir (Tablo 4.13-4.16). Rölaksasyon zamanları yüklü varlıkların elektriksel uyarımlara karşı cevap verme sürelerine ait bir büyüklük olduğundan ölü tabaka yaklaşımının bu büyüklüğü de doğrudan etkilemesi beklenir. Düşük kalınlıktaki örneklerin polarlanma becerileri ölü tabaka etkisi ile azaldığından dolayı bu azalma rölaksasyon zamanlarının uzaması şeklinde gözlenmektedir.

5.8. KALORİMETRE SONUÇLARININ PLAZMA UYARIM GÜCÜNE BAĞLILIĞI

DSC cihazı yardımıyla plazma gücüne bağlı olarak yapılan incelemeler göz önüne alındığında PEO örneğinin kaynaklarda da belirtildiği gibi 45 °C erime sıcaklığına sahip olduğu görülmektedir (Şekil 4.78). Isıtma sürecindeki ısı akışı incelendiğinde camsı geçiş davranışı net olarak ayırt edilememekle birlikte kullanılan PEO örneğinin üretici firmasından alınan katalog bilgilerinden PEO örneği için camsı geçiş sıcaklığının -78 °C olduğu görülmektedir (Şekil 4.78) [67, 68]. PEO0 örneğinin de 44 °C civarında erime sıcaklığı tespit edilmiş olmakla birlikte ince film formunda taşıyıcı üzerinde kaplı iken PEO0 örneğinin erime noktasının 80 °C üzerinde olduğu yapılan ısıtma işlemlere gösterdiği dayanımdan görülmektedir (Şekil 4.79). Bu farklılığa neden olarak kalorimetre sistemine yerleştirilen örneğin taşıyıcı üzerinden kazanmış örnekler halinde olması gösterilebilir. Oysaki eğer örnek taşıyıcı üzerinde ise yüzeye iyi tutunabilme kabiliyetleri örneklerin erime sıcaklıklarının değişimine neden olabilir. PEO0 örneğinin camsı geçiş sıcaklığına bakıldığında ise -73 °C olduğu görülmektedir (Şekil 4.79). pPEO2, pPEO5 ve pPEO30 örneklerinin erime sıcaklıkları incelenen sıcaklık aralığında gözlenmemektedir (Şekil 4.80-4.82). Bu örneklerde dayanımın plazma uyarımı etkisiyle arttığı ve erime sıcaklığının da arttığı düşünülmektedir. pPEO2 örneğinin camsı geçiş sıcaklığı -63 °C,

pPEO5 örneğinin 161 camısı geçiş sıcaklığı -55°C ve pPEO30 örneğinin camısı geçiş sıcaklığı ise 8°C olarak belirlenmiştir (Şekil 4.80-4.82). Plazma gücünün artışıyla çapraz bağ oranının artışı desteleyen yönde camısı geçiş sıcaklığının artışı plazma uyarım gücüne bağlı olarak gözlenmektedir.

5.9. X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY SONUÇLARININ PLAZMA UYARIM GÜCÜNE BAĞLILIĞI

XPS sonuçları 285 eV' ta C-C ve C-H, 286,5 eV' ta C-O-C, 287,8 eV' ta C=O ve 289 eV' ta O-C=O gruplarını göstermektedir [2, 24]. Yapı içerisinde bu grupların bulunma oranları incelendiğinde, PEO0 örneğinin %86 oranında polimer ana zincirini temsil eden C-O-C grubu içerdiği, % 8 oranında plazma polimerizasyon sonucu elde edilen CC ve C-H gruplarının bulunduğu ve % 5 oranında C=O grubunun bulunduğu tespit edilmektedir (Şekil 4.83). Aynı grupların plazma uyarım gücü arttırıldığında yapıda gözlenme oranları karşılaştırıldığında plazma uyarım gücü arttıkça C-O-C gruplarının oranının azaldığı ve pPEO30 örneğinde bu oranın %61 olduğu görülmektedir (Şekil 4.84-4.87). Buna karşılık C-C ve C-H gruplarının oranında ise plazma uyarım gücü arttıkça bir artış görülmektedir. PEO0 örneğinde %8 olan C-C/C-H gruplarının oranı pPEO30 örneğinde %18 olmaktadır. C=O gruplarının oranında da plazma uyarım gücü arttıkça bir artış gözlenmektedir (Şekil 4.83-4.86) [2, 24, 29, 34, 68, 69]. Bu davranış plazma uyarımının artmasıyla plazma polimerizasyon sürecinde ana zincirin daha küçük parçalara ayrıldığını işaret etmektedir. Aynı zamanda artan CC/C-H ve C=O gruplarının oranları da parçalanmalar sonucu oluşan ve bu grupları içeren radikallerin yapıdaki oranının plazma uyarım gücü arttıkça daha da fazlaştığını göstermektedir [27, 29, 34].

5.10. FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROSCOPY SONUÇLARININ PLAZMA UYARIM GÜCÜNE VE FİLM KALINLIĞINA BAĞLILIĞI

FT-IR sonuçları plazma uyarım gücüne bağlı olarak incelendiğinde tüm örneklerin içerik olarak polietilen oksit bileşenlerinden oluştuğu görülmektedir. 3650-2990 cm^{-1} bant aralığında OH gerilimi gözlenmektedir (Şekil 4.88-4.91). CH₂ grubu gözlemlendiği frekans aralığı artan plazma uyarım gücü ile 2925-2910 cm^{-1} aralığında kaymaktadır (Şekil 4.88). Bu küçük kaymanın nedeni olarak plazma uyarım gücünün artmasıyla çapraz bağ oranının artması ve yüksek çapraz bağ oranının dışarıdan gelen daha düşük frekanslardaki uyarımlara cevap verebilecek yapılara neden olması gösterilebilir [2, 28, 70]. 1877 cm^{-1}

' de C=O titreşimi gözlenirken 1793 cm^{-1} ' de C=C gerilimi gözlenmektedir. PEO0 ve plazma polimer örneklerine ait CH₂, C=O ve C=C gruplarının şiddetleri ve gözleendiği dalga sayıları polietilen oksit örneğine ait literatürdeki sonuçlarla karşılaştırıldığında bu gerilmelerin plazma polimer örneklerde daha geniş bir banda yayıldığı ve gözleendikleri dalga sayısının daha düşük değerlere kaydı görülmektedir (Şekil 4.88) [2]. Bu davranışın yapıya plazma polimerizasyon sonucu kazandırılan amorf karakterden kaynaklandığı düşünülmektedir. PEO örneğinde karşılaşılmayan C=O ve C=C bağlarının plazma polimer örneklerde gözlenmesi plazma polimerizasyon sonucunda serbest radikallerin elde edildiğini işaret etmektedir [31, 34, 68]. Plazma uyarım gücüne bağlı olarak plazma gücü arttıkça $1616\text{--}1568\text{ cm}^{-1}$ aralığında düşük dalga sayılarına kayan CH₂ gerilmeleri gözlenmektedir (Şekil 4.88) [2, 24]. Bu davranış da yine yapının plazma uyarım gücünün artmasıyla amorf karakterindeki artışı işaret etmektedir. 1160 cm^{-1} ' de C-O-C titreşimi gözlenir. Artan plazma uyarım gücü ile birlikte C-O-C gerilimlerinin gözleendiği dalga sayısında düşük değerlere kayma gözlenir. $774\text{--}755\text{ cm}^{-1}$ aralığında artan plazma uyarım gücü ile birlikte düşük dalga sayılarına kayan CH₂ bükülmeleri gözlenir (Şekil 4.89). CH₂ bükülmelerinin artan plazma gücü ile birlikte PEO0 örneğine kıyasla plazma polimer örneklerde daha büyük şiddetlerde olduğu gözlenir. Bu da plazma polimerizasyon sonucu elde edilen radikallerin sayısının yapıda artışına işaret olarak gösterilebilir. 20 nm ve 500 nm kalınlığındaki 5 W plazma uyarım gücünde hazırlanmış örneklerin FT-IR sonuçlarında da PEO içeriğine ait grupların titreşim davranışları gözlenmektedir (Şekil 4.90, 4.91). Gözlenen titreşim frekanslarına karşılık gelen titreşim hareketleri tablo 2.1' de verilmektedir.

Gözlenen tüm titreşim ve bükülme davranışları 20 nm örneği için 500 nm örneğine kıyasla daha düşük dalga sayılarında gözlenir (Şekil 4.90, 4.91). Yapının amorf karakterinin daha yüksek olduğunu işaret eden bu kaymanın polarlanma becerisini etkileyen ölü tabaka yaklaşımından kaynaklandığı düşünülmektedir. FT-IR cevaplarında gözlenen titreşim piklerinin düşük frekanslara kayması davranışı literatürde artan amorf karakter ile ilişkilendirilmektedir [2, 24].

Bu çalışmada plazma destekli termal buharlaştırma tekniği ile farklı plazma uyarım güçlerinde ve film kalınlıklarında hazırlanan plazma polietilen oksit ince filmlerinin 163 yapısal ve dielektrik özellikleri incelenerek örnekleri üretme aşamasında kaynak olarak

da kullanılan polietilen oksit örneğın yapısal ve dielektrik özellikleriyle karşılaştırıldı. Plazma polimerin suda çözünmezlik özelliklerinin temelini oluşturan çapraz bağ yoğunluğunun dielektrik ve yapısal özelliklerde belirgin etkisinin olduğı ve plazma gücünün arttırılması ile yapıdaki çapraz bağlanmanın artacağı gözlendi. Film kalınlığının azaltılması ile de plazma polimerlerin her tür taşıyıcıya oldukça iyi tutunabilme özelliğinin temelini oluşturan taşıyıcı yüzeylerine tutunan film tabakalarının yani ölü tabakaların etkisi gözlenmiş oldu. Bahsedilen bu yorumlara ait veriler hem yapısal hem de dielektrik analiz yöntemleri elde edilerek birbirleriyle örtüşükleri gözlendi. Bu doğrultuda dielektrik spektroskopi tekniğinin polimer ve plazma polimer yapıların analizinde ve özellikle de hazırlandıkları formda incelenerek camsı geçiş sıcaklığı, rölaksasyon zamanı, ac iletkenlik gibi özelliklerinin belirlenebileceğı görülmüş oldu.

Daha önce plazma gücüne bağılı olarak üzerinde yapısal inceleme yapılmış olan plazma polietilen oksit ince filmlerinin dielektrik özelliklerinin ve alternatif iletkenliğinin incelemesinin ve buna ilave olarak bu sonuçların yapısal sonuçlarla karşılaştırmasının yapılması ile literatüre bir katkı sağlanması hedeflenmektedir. Film kalınlığının plazma polietilen oksitin yapısal özelliklerine etkisi incelenerek de yine film kalınlığına bağılı olarak plazma polietilen oksitin dielektrik özelliklerinin incelenmesi ve yapısal inceleme sonuçları ile karşılaştırılması şeklinde bir değerlendirmeye literatüre katkıda bulunulması hedeflenmektedir.

Bu çalışmayı takip eden süreçte, plazma uyarım gücü ve film kalınlığı dışındaki parametrelere bağılı olarak dielektrik ve yapısal özelliklerin incelenmesi, çapraz bağ yoğunluğu, boşluk yoğunluğu gibi kavramlara karşılık sayısal değerler elde edilmesi planlanmaktadır.

KAYNAKLAR

- [1]. Flory, P.J., 1953, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, New York, 3-68
- [2]. Choukourov, A., Gordeev, I., Polonskyi, O., Artemenko, A., Hanykova, L., Krakovsky, I., Kylian, O., Slavinska, D., Biederman, H., 2010, Poly(ethylene oxide)-like Plasma Polymers Produced by Plasma-Assisted Vacuum Evaporation, *Plasma Processes and Polymers*, 7: 445–458.
- [3]. Park, Y.H., Tsutsumi, H., Tasaka, S., Miyata, S., 1986, Electrical Properties of Plasma Polymerized Thin Films, *Polymer Journal*, 18: 713-718.
- [4]. Mathai, C.J., Saravanan, S., Anantharaman, M.R., Venkitachalam, S., Jayalekshmi, S., 2002, Characterization of low dielectric constant polyaniline thin film synthesized by ac plasma polymerization technique, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 35: 240–245.
- [5]. Afroze, T., Bhuiyan, A.H., 2014, Alternating Current Electrical Properties of Thin Films of Plasma Polymerized 1, 1, 3, 3-Tetramethoxypropane, *Advances in Polymer Technology*, 33 (2): 1-4.
- [6]. Saravanan, S., Mathai, C.J., Venkatachalam, S., Anantharaman, M.R., 2004, Low thickness films based on rf plasma-polymerized Aniline, *New Journal of Physics*, 6 (64): 1-12.
- [7]. Kumar, D.S., Yoshida, Y., 2003, Dielectric properties of plasma polymerized pyrrole thin film capacitors, *Surface and Coatings Technology*, 169 –170: 600–603.
- [8]. Chowdhury, F.U.Z., Bhuiyan, A.H., 2000, Dielectric properties of plasma-polymerized diphenyl thin films, *Thin Solid Films*, 370: 78-84.
- [9]. Williams, T., and Hayes, M.W., 1966, Formation of Thin Polymer Films in a Glow Discharge, *Nature*, 209: 769-773.
- [10]. Denaro, A.R., Owens, P.A. and Crawshaw, A., 1968, Glow Discharge Polymerization Styrene, *European Polymer Journal*, 4 (1): 93-106.

- [11].Denaro, A.R., Owens, P.A. and Crawshaw, A., 1969, Glow Discharge Polymerization-II α -methylstyrene, ω -methylstyrene and allylbenzene, *European Polymer Journal*, 5 (4): 471-482.
- [12].Denaro A.R., Owens P.A. and Crawshaw A., 1970, Glow-discharge polymerization-III Allyl alcohol and crotyl alcohol, *European Polymer Journal*, 6 (3): 487-497.
- [13].Westwood, A.R., 1971, Glow discharge polymerization-I. Rates and mechanisms of polymer formation, *European Polymer Journal*, 7 (4): 363-375.
- [14].Poll, H.U., 1970, Contribution to Growth of Thin Polymer Films in a Glow Discharge, *Zeitschrift für Angewandte Physik*, 29, 260.
- [15].Poll, H.U., Artz, M. and Wickleder, K.H., 1976, Reaction kinetics in the polymerization of thin films on the electrodes of a glow-discharge gap, *European Polymer Journal*, 12 (8): 505-512.
- [16]. Yasuda H, Hsu T., 1978, Plasma polymerization investigated by the comparison of hydrocarbons and per fluorocarbons, *Surface Science*, 76 (1): 232-241.
- [17]. Bradley A.P., Hammes J. P., 1963, Electrical properties of thin organic films, *Journal of The Electrochemical Society*, 110: 15-22.
- [18]. Stuart M., 1963, Dielectric properties of cross-linked polystyrene film formed in the glow discharge, *Nature*, 199 (4888): 59-60.
- [19].Stuart M., 1965, Dielectric losses in polymer films formed by a discharge, *Proceedings of The Institution of Electrical Engineers*, 112: 1614-1616.
- [20].Bashara N.M. and Doty C.T., 1964, Electrical conduction in very thin polybutadiene films for med in a glow discharge, *Journal of Applied Physics*, 35(12): 3498-3507.
- [21].Gregor L.V., 1968, Electrical conductivity of polydivinyl benzene films, *Thin Solid Films*, 2 (3): 235-246.
- [22].Hirai T. and Nakada O., 1968, Formation of thin polyacrylo nitrile films and their electrical properties, *Japanese Journal of Applied Physics*, 7 (2): 112-121.
- [23]. Hynek Biederman, 2002, Plasma Polymer Films, Prague, Czech Republic, 13-24.
- [24]. Choukourov, A., Grinevich, A., Polonskyi O., Hanus, J., Kousal, J., Slavinska, D. Biederman, H., 2009, Vacuum Thermal Degradation of Poly(ethylene oxide), *Journal of Physical Chemistry B*, 113: 2984–2989.
- [25]. Pissis, P., Fragiadakis, D., Kanapitsas, A. Delides, K., 2008, Broadband Dielectric Relaxation Spectroscopy in Polymer Nanocomposites, *Macromolecular Symposia*, 265: 12–20.
- [26]. Se, K., Adachi, K., Kotaka, T., 1981, Dielectric Relaxations in Poly (ethyleneoxide): Dependence on Molecular Weight, *Polymer Journal*, 13: 1009-1017.

- [27]. Choukourov, A. Gordeev, I., Arzhakov, D., Artemenko, A., Kousal, J., Kylian, O., Slavinska, D., Biederman, H., 2012, Does Cross-Link Density of PEO-Like Plasma Polymers Influence their Resistance to Adsorption of Fibrinogen?, *Plasma Processes and Polymers*, 9: 48–58.
- [28]. Hu, W.J., Xie, F.Y., Chen, Q., Weng, J., 2008, Polyethylene oxide films polymerized by radio frequency plasma-enhanced chemical vapour phase deposition and its adsorption behaviour of platelet-rich plasma, *Chinese Physics Letters*, 25: 3805.
- [29]. Changrok, C., Kun, O.C., Donggeun, J., Dae, W.M., Tae, G.L., 2013, Surface characterization of plasma-polymerized polyethylene glycol thin film modified by plasma treatment, *Surface and Interface Analysis*: 45: 220–224.
- [30]. Sardella, E., Gristina, T.R., Ceccone, G., Gilliland, D., Papadopoulou-Bouraoui, A., Rossi, F., Senesi, G.S., Detomaso, L., Favia, P., d'Agostino, R., 2005, Control of cell adhesion and spreading by spatial microarranged PEO-like and pdAA domains, *Surface & Coatings Technology*, 200: 51–57.
- [31]. Sardella, E., Gristina, R., Senesi, G.S., d'Agostino, R., Favia, P., 2004, Homogeneous and Micro-Patterned Plasma-Deposited PEO-Like Coatings for Biomedical Surfaces, *Plasma Processes and Polymers*, 1: 63–72.
- [32]. Wu, Y.J., Timmons, R.B., Jen J.S., Molock, F.E., 2000, Non-fouling surfaces produced by gas phase pulsed plasma polymerization of an ultra low molecular weight ethylene oxide containing monomer, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 18: 235–248.
- [33]. Bremmell, K.E., Kingshott, P., Ademovic, Z., Winther-Jensen, B., Griesser, H.J., 2006, Colloid Probe AFM Investigation of Interactions between Fibrinogen and PEG-Like Plasma Polymer Surfaces, *Langmuir*, 22: 313–318.
- [34]. Palumbo, F., Favia, P., Vulpio, M., d'Agostino, R., 2001, RF Plasma Deposition of PEO-Like Films: Diagnostics and Process Control, *Plasmas and Polymers*, 6 (3): 163–174.
- [35]. Zhao, X.Y., Wang, M.Z., Wang, Z., 2007, Deposition of Plasma-Polymerized 1-Cyanoisoquinoline Thin Films and Their Dielectric Properties, *Plasma Processes and Polymers*, 4: 840–846.
- [36]. Jiang, H., Hong, L., Venkatasubramanian, N., Grant, J.T., Eyink, K., Wiacek, K., Fries-Carr, S., Enlow, J., Bunning, T.J., 2007, The relationship between chemical structure and dielectric properties of plasma-enhanced chemical vapor deposited polymer thin films, *Thin Solid Films*, 515: 3513–3520.
- [37]. Arvind, V., Sarode, A., Kumbharkhane, C., 2011, Dielectric relaxation study of poly(ethylene glycols) using TDR technique, *Journal of Molecular Liquids*, 164: 226–232.

- [38]. Labahn, D., Mix, R., and Schönhals, A., 2009, Dielectric relaxation of ultra thin films of supported polysulfone, *Physical Review E*, 79: 011801.
- [39]. Neagu, E., Pissis, P., Apekis, L., and Ribelles, J.L.G., 1997, Dielectric relaxation spectroscopy of polyethylene terephthalate (PET) films, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 30: 1551–1560.
- [40]. Fahmy, A., Mix, R., Schönhals, A., Friedrich, J., 2013, Structure of Plasma-Deposited Copolymer Films Prepared from Acrylic Acid and Styrene: Part II Variation of the Comonomer Ratio, *Plasma Processes and Polymers*, 10: 750-760.
- [41]. Fahmy, A., Mix, R., Schönhals, A., Friedrich, J., 2011, Structure of Plasma-Deposited Poly(acrylic acid) Films, *Plasma Processes and Polymers*, 8: 147–159.
- [42]. Fahmy, A., Mix, R., Schönhals, A., Friedrich, J., 2012, Structure of Plasma-Deposited Copolymer Films Prepared from Acrylic Acid and Styrene: Part I Dependence on the Duty Cycle, *Plasma Processes and Polymers*, 9: 273–284.
- [43]. Fahmy, A., Mix, R., Schönhals, A., Friedrich, J., 2011, Structure–Property Relationship of Thin Plasma Deposited Poly(allyl alcohol) Films, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 31: 477–498.
- [44]. Fahmy, A., Mix, R., Schönhals, A., Friedrich, J., 2012, Surface and Bulk Structure of Thin Spin Coated and Plasma-Polymerized Polystyrene Films, *Plasma Chem Plasma Process*, 32: 767–780.
- [45]. Diaham S., Locatelli M.L., Lebey T, Dinculescu S, 2010, Dielectric measurements in large frequency and temperature ranges of an aromatic polymer, *The European Physical Journal Applied Physics*, 49: 1-7.
- [46]. Mathai, C.J., Saravanan, S., Anantharaman, M.R., Venkitachalam, S., Jayalekshmi.S., 2002, Characterization of low dielectric constant polyaniline thin film synthesized by ac plasma polymerization technique, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 35: 240–245.
- [47]. Fanggao C, Saunders G A, Lambson E F, Hampton R N, Carin C, Di Marco C, Lanza M, 1996, Temperature and frequency dependencies of the complex dielectric constant of poly(ethylene oxide) under hydrostatic pressure, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 34 (3): 425-433.
- [48]. Liang, T., Makita, Y., Kimura, S., 2001, Effect of film thickness on the electrical properties of polyimide thin films, *Polymer*, 42: 4867–4872.
- [49]. Napolitano, S., Prevosto, D., Lucchesi, M., Pingue, P., D’Acunto, M. and Rolla, P., 2007, Influence of a Reduced Mobility Layer on the Structural Relaxation Dynamics of Aluminum Capped Ultrathin Films of Poly(ethyleneterephthalate), *Langmuir*, 23: 2103-2109.

- [50]. Keddie, J.L., Jones, R.A.L. and CORY, R.A., 1994, Size-Dependent Depression of the Glass Transition Temperature in Polymer Films, *Europhysics Letters*, 27 (1):59-64.
- [51]. Wang, J., Kim, H.K., Shi, F.G., Zhao, B., Nieh, T.G., 2000, Thickness dependence of morphology and mechanical properties of on-wafer low-k PTFE dielectric films, *Thin Solid Films*, 377-378: 413-417.
- [52]. Prevosto, D., Napolitano, S., Pingue, P., Capaccioli, S., and Lucchesi, M., 2007, Investigation of structural relaxation and surface modification of ultrathin films of poly(ethylene terephthalate), *European Physical Journal-Special Topics*, 141: 193-198.
- [53]. Biederman, H., Osada, V., 1990, Plasma Chemistry of Polymers, *Advances in Polymer Science*, 95: 57-109.
- [54]. Karahaliou, P.K., Kerasidou, A.P., Georga, S.N., Psarras, G.C., Krontiras, C.A., Karger-Kocsis, J., 2014, Dielectric relaxations in polyoxymethylene and in related nanocomposites: Identification and molecular Dynamics, *Polymer*, 55: 6819-6826.
- [55]. Chisca, S., Musteata, V.E., Sava, I., Bruma, M., 2011, Dielectric behavior of some aromatic polyimide films, *European Polymer journal*, 47: 1186–1197.
- [56]. Yoon, S., Dornseiffer, J., Xiong, Y., Grüner, D., Shen, Z., Iwaya, S., Pithan, C., Waser, R., 2011, Synthesis, spark plasma sintering and electrical conduction mechanism in BaTiO₃–Cu composites, *Journal of The European Ceramic Society*, 31: 773–782.
- [57]. Shukla, N., Thakur, A.K., Shukla, A., Marx, D.T., 2014, Ion Conduction Mechanism in Solid Polymer Electrolyte: An Applicability of Almond-West Formalism, *International Journal of Electrochemical Science*, 9:7644-7659.
- [58]. Chilaka, N., Ghosh, S., 2014, Dielectric studies of Poly (Ethylene glycol)-Polyurethane/Poly (Methylmethacrylate) / Montmorillonite Composite, *Electrochimica Acta*, 134: 232-241.
- [59]. Sengwa, R.J., Choudhary, S., Dhatarwal, P., 2015, Influences of ultrasonic and microwave-irradiated preparation methods on the structural and dielectric properties of (PEO-PMMA)-LiCF₃SO₃-x wt% MMT nanocomposite electrolytes, *Ionics*, 21: 95-109.
- [60]. Sengwa, R.J., Choudhary, S., 2014, Dielectric relaxation spectroscopy and X-ray diffraction studies of poly(ethylene oxide)-lithium perchlorate electrolytes, *Indian Journal of Physics*, 88(5):461–470.
- [61]. Choudhary, S., Sengwa, R.J., 2015, Structural and dielectric studies of amorphous and semicrystalline polymers blend-based nanocomposite electrolytes, *Journal of Applied Polymer Science*, 41311: 1-12.

- [62]. Gondaliya N, Kanchan D K, Sharma P, Jayswal M S, 2012, Dielectric and electric properties of plasticized PEO-AgCF₃SO₃-SiO₂ nanocomposite polymer electrolyte system, *Polymer Composites*, 33: 2195-2200.
- [63]. Sharma, P., Kanchan, D.K., 2014, Effect of nanofiller concentration on conductivity and dielectric properties of poly(ethylene oxide)–poly(methyl methacrylate) polymer electrolytes, *Polymer International*, 63: 290–295.
- [64]. Money, B.K., Hariharan, K., 2014, Relation between structural and conductivity relaxation in PEO and PEO based electrolytes, *Journal of Solid State Ionics*, 262 785–789.
- [65]. Sengwa, R.J., Dhatarwal, P., Choudhary, S., 2014, Role of preparation methods on the structural and dielectric properties of plasticized polymer blend electrolytes: Correlation between ionic conductivity and dielectric parameters, *Electrochimica Acta*, 142: 359–370.
- [66]. Hetzlers, U., Kay, E., 1978, Conduction mechanism in plasma-polymerized tetrafluoroethylene films, *Journal of Applied Physics*, 49: 5617-5623.
- [67]. Sengwa, R.J., Choudhary, S., 2012, Dielectric properties and structural dynamics of melt compounded hot-pressed poly(ethylene oxide)–organophilic montmorillonite clay nanocomposite films, *Bulletin of Material Science*, 35: 19-25.
- [68]. Gaikwad, A.N., Wood, E.R., Ngai, T., Lodge, T.P., 2008, Two Calorimetric Glass Transitions in Miscible Blends Containing Poly(ethylene oxide), *Macromolecules*, 41:2502-2508.
- [69]. Bretagnol, F., Lejeune, M., Papadopoulou-Bouraoui, A., Hasiwa, M., Rauscher, H., Cecccone, G., Colpo, P., Rossi, F., 2006, Fouling and non-fouling surfaces produced by plasma polymerization of ethylene oxide monomer, *Acta Biomaterialia*, 2: 165–172.
- [70]. Menzies, D.J., Nelson, A., Shen, H.H., McLean, K.M., Forsythe, J.S., Gengenbach, T., Fong, C., Muir, B.W., 2012, An X-ray and neutron reflectometry study of ‘PEG-like’ plasma polymer films, *Journal of The Royal Society Interface*: 1008–1019.
- [71]. Kim, M.C., Cho, S.H., Lee, S.B., Kim, Y., Boo, J.H., 2004, Characterization of polymer-like thin films deposited on silicon and glass substrates using PECVD method, *Thin Solid Films*, 447 –448: 592–598.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler



Adı Soyadı	Şahin YAKUT
Uyruğu	T.C.
Doğum tarihi, Yeri	1982, Tekirdağ
Telefon	5364797923
E-mail	yakuts@istanbul.edu.tr

Eğitim

Derece	Kurum/Anabilim Dalı/Programı	Yılı
Doktora	İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü / Fizik Anabilim Dalı / Genel Fizik	2015
Yüksek Lisans	İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü/ Fizik Anabilim Dalı / Genel Fizik	2009
Lisans	Abant İzzet Baysal Üniversitesi	2005
Lise	Tekirdağ Tuğlacılar Lisesi	2000

Makaleler / Bildiriler

MAKALELER

Ulutaş D., Ulutaş H.K., Yakut Ş., Kara H., "Dielectric Properties And Ac Conductivity Of Tlsbte2 Thin Films", MATERIALS SCIENCE IN SEMICONDUCTOR PROCESSING, pp.1-7, 2015

Ulutaş H.K., Ulutaş D.D., Yakut Ş., "Thickness Dependence Of The Dielectric Properties Of Thermally Evaporated Sb2te3 Thin Films ", Journal of Physics Conference Series , vol.417, pp.1-6, 2013

Parto M., Ulutaş D.D., Ulutaş H.K., Yakut Ş., "Structure And Dielectric Behavior Of Tlsbs2",

APPLIED PHYSICS A-MATERIALS SCIENCE & PROCESSING, vol.112, pp.911-918, 2013

Parto M. , Değer Ulutaş D., Ulutaş H.K., Yakut Ş., "Structure And Dielectric Behavior Of Tlsbs2", Applied Physics A, no.7446, pp.911-918, 2012

Ulutaş H.K., Yakut Ş., Ulutaş D., "Dielectric Polarization In Sb2te3 Thin Films", IOP Conf.Series: Materials Science and Engineering, vol.15, no.1, pp.1-7, 2010

Ulutaş H.K., Yakut Ş., Değer Ulutaş D., "Dielectric Polarization In Sb2te3 Thin Films", IOP:Conf.Series:Material Science and Engineering, vol.15, pp.012038-43, 2010

Değer Ulutaş D., Ulutaş H.K., Yakut Ş., "Ac Conductivity And Dielectric Properties Of Al2o3 Thin Films", Journal of Ovonic Research, no.6, pp.179-188, 2012

BİLDİRİLER

Ulutaş H.K., Değer Ulutaş D., Yakut Ş., "Thickness Dependence Of The Dielectric Properties Of Thermally Evaporated Sb2te3 Thin Films", International Conference on Thin Films (ICTF15), JAPONYA, 07-12 Kasım 2011, vol.417, no.12040

Filiz H., Ulutaş D., Gürkan K., Gürdağ G., Ulutaş H.K., Yakut Ş., "Kitosan, Çapraz Bağlı Kitosan Ve Kitosan-Magnetit Filmlerinin Dielectric Özelliklerinin Sıcaklık İle Değişimi ", IV. Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi, ÇANAKKALE, TÜRKİYE, 05-08 Eylül 2012, ss.24-24
Karabak B., Ulutaş D., Ulutaş H.K., Yakut Ş., "Dielectric Behaviour Of Tlse Thin Films", 29th International Physics Congress, TÜRKİYE, 05-08 Eylül 2012, pp.122-122

Ulutaş D., Ulutaş H.K., Karabak B., Yakut Ş., "Dielectric Properties Of Tlsbs2, Tlsbs2, Bulk Materials ", 29th International Physics Congress, TÜRKİYE, 05-08 Eylül 2012, pp.145-145

Yılmaz E., Ulutaş D., Ulutaş H.K., Deligöz H., Yakut Ş., "Dielectric Properties Of Nafion Membrane ", 29th International Physics Congress, TÜRKİYE, 05-08 Eylül 2012, pp.137-137

Yakut Ş., Ulutaş D., Ulutaş H.K., "Ac Conduction And Dielectric Polarization In Sb2te3 Thin Films ", 28thInternational Physics Congress, TÜRKİYE, 06-09 Eylül 2011, pp.183-183

Değer Ulutaş D., Parto M. , Yakut Ş., Ulutaş H.K., "Ac Coductivity And Dielectric Properties Of Tlsbs2 Thin Films", 15 th International conference on thin films, JAPONYA, 8-11 Kasım 2011

Kara H. , Ulutaş D., Ulutaş H.K., Yakut Ş., "Capacitance Behaviour Of Tlsbs2 Thin Films", 28th International Physics Congress, TÜRKİYE, 06-09 Eylül 2011, pp.151-151

Ulutaş D., Ulutaş H.K., Karabak B., Yakut Ş., "Relaxation Spectrum Of The Al2o3 Thin Films", 28th International Physics Congress, TÜRKİYE, 06-09 Eylül 2011, pp.153-153

Parto M., Ulutaş D., Ulutaş H.K., Yakut Ş., "A Study Of Dielectric Polarization In Tlsbs2 Thin Films ", 28th International Physics Congress, TÜRKİYE, 06-09 Eylül 2011, pp.171-171

Ulutaş H.K., Yakut Ş., Değer Ulutaş D., "Dielectric Polarization In Sb2te3 Thin Films", 11th Europhysicalconference on defect in insulating materials., MACARISTAN, 12-16 Temmuz 2010

Ulutaş H.K., Yakut Ş., Ulutaş D., "Dielectric Polarization In Sb2te3 Thin Films ", 11th Europhysical conference on defect in insulating materials, MACARISTAN, 12-16 July 2010, pp.A21-A21

Yakut Ş., Ulutaş H.K., Ulutaş D., "Sb2te3 Bileşiğinin Kapasitif Davranışı", 27th International Physics Congress, TÜRKİYE, 14-17 Eylül 2010, pp.160-160

Yakut Ş., Değer Ulutaş D., Ulutaş H.K., "Sb2te3 Bileşiğinin Kapasitif Davranışı", 27th International Physics Congress, TÜRKİYE, 14-17 Eylül 2010

Ulutaş H.K., Yakut Ş., Değer Ulutaş D., "Dielectric Polarization In Sb2te3 Thin Films", 11th Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials (EURODIM 2010),

MACARISTAN, 12-16Temmuz 2010, vol.15, no.12038