

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BAZALT KATKILI PANİ MALZEMELERİNİN
ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNİN KARAKTERİZASYONU**

MEHMET AKİF YILMAZ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI
FİZİK PROGRAMI**

**DANIŞMAN
DOÇ. DR. MUSTAFA OKUTAN**

İSTANBUL, 2019

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAZALT KATKILI PANİ MALZEMELERİNİN ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNİN
KARAKTERİZASYONU**

Mehmet Akif YILMAZ tarafından hazırlanan tez çalışması 11.03.2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Mustafa OKUTAN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Mustafa OKUTAN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Önder YARGI

Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Ali GELİR

İstanbul Teknik Üniversitesi

ÖNSÖZ

Lisansüstü eğitimim süresince engin bilgi ve tecrübelerinden istifade ettiğim Değerli Danışman Hocam Sayın Doç. Dr. Mustafa OKUTAN'a teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Çalışmam boyunca bütün imkanlarını sonuna kadar kullanmama izin veren Fizik Bölümü'ne ve her zaman destekleri ve bilgi birikimi ile yol gösteren Sayın Prof. Dr. Orhan İÇELLİ'ye, Dr. Mehmet KILIÇ'a, Araş. Gör. Yaşar KARABUL'a ve ayrıca Fizik Bölümü'nde çalışan bütün Değerli Hocalarıma teşekkür ederim.

Çalışmalarım esnasında değerli bilgi birikimlerini esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Bahire Filiz ŞENKAL'e, Sayın Öğr. Gör. Dr. Esmâ AHLATÇIOĞLU ÖZEROL'a, Sayın Dr. Cenk DENKTAŞ'a ve Sayın Doç. Dr. Fedai INANIR'a teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca her zaman yanımda olup ve benden maddi manevi desteklerini esirgemeyen aileme teşekkürlerimi sunarım.

Mart, 2019

Mehmet Akif YILMAZ

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	vi
KISALTMA LİSTESİ.....	viii
ŞEKİL LİSTESİ.....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ	xi
ÖZET	xii
ABSTRACT.....	xiii
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	4
1.3 Hipotez	5
BÖLÜM 2	
İLETKEN POLİMERLER.....	7
2.1 Polimerler Hakkında Genel Bilgi	7
2.2 İletken Polimerlerin Tarihçesi ve Özellikleri	7
2.2.2 İletken Polimerlerin Türleri ve Kıyaslanması.....	8
2.3 İletken Polimerlerde Üretim Metotlarının Avantajları ve Dezavantajları.	10
2.3.1 Avantajları.....	10
2.3.2 Dezavantajları;.....	10
2.4 İletken Polimerlerin Teknolojiye Kazandırdığı Yenilikler	11
2.5 Polimerlerde Dielektrik Spektroskopisi	12
2.5.1 Fiziksel Özellikleri.....	13
2.5.2 Elektriksel Geçirgenlik.....	13
2.5.3 Dielektrik Sabit.....	14
2.5.4 Kayıp Tanjantı.....	14
2.6 Katıların Dielektrik Sabit Ölçümü	15
2.7 Empedans Spektroskopisi	16

2.8	Elektriksel İletkenlik Mekanizması.....	20
2.8.1	AC Elektriksel İletkenlik Mekanizması.....	21
2.8.2	Bariyer Sıçrama Bağlantısı Modeli (CBH).....	22
2.8.3	Kuantum Mekanik Tünelleme Modeli (QMT).....	23
2.9	Bazalt ve Özellikleri	23
2.10	Polianilin ve Özellikleri	25
 BÖLÜM 3		
DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....		28
3.1	Kullanılan Malzemeler	28
3.2	Örneklerin Hazırlanması	29
3.3	Örneklerin Preslenmesi.....	30
3.4	Empedans Spektroskopisi	31
3.4.1	Empedans Ölçümleri ve Değerlendirme:.....	32
3.4.2	PANI ve PANI+KYZ13 Dielektrik Sabiti Ölçümleri:.....	32
3.4.3	Elektriksel Modülüs Davranışları İncelenmesi.....	37
3.5	Elektriksel İletkenlik Mekanizmasının İncelenmesi	41
3.5.1	AC İletkenlik Mekanizması ve Değerlendirmesi.....	44
 BÖLÜM 4		
SONUÇ VE ÖNERİLER.....		50
KAYNAKLAR		55
ÖZGEÇMİŞ		59

SİMGE LİSTESİ

A	Elektrot yüzey alanı
A	Amper
AC	Alternatif akım
C	Malzemeli kapasitans
C_o	Malzemesiz kapasitans
C	Kapasitör
C_p	Plaka kapasitansı
C_s	Seri kapasitans
$^{\circ}\text{C}$	Derece Santigrat
c	Işık hızı
D	Test edilen numunenin dağılım faktörü/ kayıp faktörü
d	Elektrotlar arası uzaklık
E	Elektrik alan şiddeti
eV	Elektron Volt
ϵ	Dielektrik sabiti
ϵ_p	Elektriksel geçirgenlik
ϵ_o	Serbest uzay dielektrik sabiti
ϵ^*	Kompleks dielektrik sabiti
ϵ_r	Test cihazının bağıl dielektrik sabiti
ϵ'	Dielektrik sabitin reel kısmı
ϵ''	Dielektrik sabitin sanal kısmı
ϵ_{∞}	Frekansın sonsuz olduğu durumdaki dielektrik sabiti
ϵ_s	Frekansın sıfır olduğu durumdaki dielektrik sabiti
f	Frekans
G	Paralel iletkenlik
Hz	Hertz
J	Akım Yoğunluğu
k	Boltzman Sabiti
mm	Milimetre
n	Bariyerden sıçrayan elektron sayısı
π	Pi Sayısı
r	Numunenin çapı
R_p	Paralel reel direnç.
R	Direnç
R_s	Seri direnç
R_p	Paralel direnç

R	Seviyeler arası mesafe
τ	Relaksasyon (durulma) zamanı
t	Test cihazının kalınlığı
$\tan\delta$	Dağılım (kayıp) faktörü
T	Sıcaklık
V	Volt
ω	Açısal frekans
W	Bariyer yüksekliği



KISALTMA LİSTESİ

CBH	Correlated Barrier Hopping (Bariyer Sıçrama Bağlantısı)
DS	Dielektrik Spektroskopisi
ES	Empedans Spektroskopisi
QMT	Quantum Mechanical Tunneling (Kuantum Mekanik Tünelleme)
RF	Radyo Frekansı
SKY	Sabit Kayıp Yaklaşıklığı (NCL)
SLPL	Super Line Power Law (Süper Doğrusal Güç Yasası)

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Elektrotlu test cihazı.....	15
Şekil 2.2 Cole-Cole diyagramı.....	17
Şekil 2.3 Dielektrik malzemenin iki elektrotlu sistemin AC beslemesi ile R_p - C_p paralel eşdeğer devresi.....	18
Şekil 2.4 İletkenliklerin büyüklüğüne göre sınıflandırılması [32].....	20
Şekil 2.5 İletkenlerin madde türlerine göre sınıflandırılması [32].	20
Şekil 2.6 R mesafesindeki bir taşıyıcının deneyle bağdaşmış potansiyeli.....	22
Şekil 2.7 Ocaktan alınmış işlem görmemiş gözenekli gözeneksiz bazalt kayalar.....	24
Şekil 2.8 Polianilinin yapısı	26
Şekil 2.9 Anilinin yükseltgenme ürünleri	27
Şekil 3.1 KYZ13 ve Polianilin Emeraldin ve PANİ kimyasal formülü.....	29
Şekil 3.2 Elek analiz cihazı.	29
Şekil 3.3 Karışımların hazırlanması.....	30
Şekil 3.4 a) Tek eksenli pres cihazı, b) hazırlanan örneklerin görünümü.....	31
Şekil 3.5 Empedans ölçümünün sıcaklığa bağlı deneysel düzenek.....	32
Şekil 3.6 Frekansa bağlı reel dielektrik sabitinin değişim grafiği; a) PANİ, b) PANİ+ %10 KYZ13, c) PANİ+%25 KYZ13, d) PANİ+%50 KYZ13.....	33
Şekil 3.7 Frekansa bağlı reel dielektrik sabitinin farklı sıcaklıklardaki grafiği; a) 30°, b) 50°, c) 100°, d) 120°, e) 150°.....	34
Şekil 3.8 Dielektrik güç, soğurma katsayısı ve durulma zamanının sıcaklığa bağlı grafiği; a) PANİ, b) PANİ+%10 KYZ13, c) PANİ+%25 KYZ13, d) PANİ+%50 KYZ13.....	36
Şekil 3.9 α soğurma katsayısı sıcaklığa bağlı PANİ, PANİ+%10 KYZ13, PANİ+%25 KYZ13, PANİ+%50 KYZ13 grafiği ve eşdeğer R-C devresi gösterimi.	37
Şekil 3.10 Frekansa bağlı reel elektriksel modulus grafiği; a) PANİ, b) PANİ+%10 KYZ13, c) PANİ+%25 KYZ13, d) PANİ+%50 KYZ13.....	37
Şekil 3.11 Frekansa bağlı reel elektriksel modulusun farklı sıcaklıklardaki grafiği; a) 30°, b) 90°.....	38
Şekil 3.12 Frekansa bağlı sanal elektriksel modulus grafiği; a) PANİ, b) PANİ+%10 KYZ13, c) PANİ+%25 KYZ13, d) PANİ+%50 KYZ13.	39
Şekil 3.13 Frekansa bağlı sanal elektriksel modulus grafiği; a) 30°, b) 60°, c) 100°, d) 150°.	40
Şekil 3.14 Elektriksel Modulusun Cole-Cole grafiği.....	41
Şekil 3.15 Frekansa ve açısal frekansa bağlı log-log reel elektriksel iletkenlik grafiği. ...	42
Şekil 3.16 Sıcaklığa bağlı reel iletkenlik grafiği; a) PANİ, b) PANİ+%10 KYZ13, c) PANİ+%25 KYZ13, d) PANİ+%50 KYZ13.....	43

Şekil 3.17 Sıcaklığa bağlı iletkenliğin 100Hz ve 1234800 Hz frekanstaki grafiği; PANI, PANI+%10 KYZ13, PANI+%25 KYZ13 ve PANI+%50 KYZ13.	44
Şekil 3.18 İletkenlik $\ln \sigma_{AC} = f(\ln \omega)$ grafiği 30 °C' de; (s=0,95 ile 0,94).	45
Şekil 3.19 İletkenlik $\ln \sigma_{AC} = f(\ln \omega)$ grafiği 60 °C' de; (yüksek frekans bölgesinde; s=0,96 ile 0,94) ve (düşük frekans bölgesinde; s=0,43 ile 0,54).	46
Şekil 3.20 İletkenlik $\ln \sigma_{AC} = f(\ln \omega)$ grafiği 90 °C' de; (yüksek frekans bölgesinde; s=0,93 ile 0,92) ve (düşük frekans bölgesinde; s=0,30 ile 0,47).	47
Şekil 3.21 İletkenlik $\ln \sigma_{AC} = f(\ln \omega)$ grafiği 120 °C' de; (yüksek frekans bölgesinde; s=0,90 ile 0,88) ve (düşük frekans bölgesinde; s=0,08 ile 0,15).	48
Şekil 3.22 İletkenlik $\ln \sigma_{AC} = f(\ln \omega)$ grafiği 150 °C' de; (yüksek frekans bölgesinde; s=0,93 ile 0,91) ve (düşük frekans bölgesinde; s=0,00 ile 0,01).	48



ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 Polimerlerin sınıflandırılması.....	9
Çizelge 3. 1 Kullanılan bazalt malzemelerin kompozisyon dağılımı [39].	28

BAZALT KATKILI PANİ MALZEMELERİNİN ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNİN KARAKTERİZASYONU

Mehmet Akif YILMAZ

Fizik Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Mustafa OKUTAN

Bazalt, lav akıntıları yayılımı sonucu oluşup doğada sıkça bulunmaktadır. Yapısında yüksek oranda demir ve magnezyum olup, yüksek basınca dayanıklı, dielektrik ve ferromanyetik özellikleri içeren volkanik kayaç türüdür. Polianilin (PANI) ise iletken polimer ailesinden bir polimer olup yarıiletken malzeme özelliği göstermektedir. Bu çalışma kapsamında yarıiletken polimer olan polianilin emeraldine ile KYZ13 kodlu bazalt toz örneği ile karışım hazırlandı. PANİ ile KYZ13 örnekleri eleklerden geçirilerek tane boyutlarında homojenlik sağlandı. PANİ ile KYZ 13 tozları farklı oranlarda ağırlıkça katkı yapılarak tek eksenli pres cihazında PANİ ve PANİ ile farklı oranlarda karıştırılan KYZ13 tozları pelet haline getirildi. Elde edilen PANİ ve PANİ ile farklı oranlarda karıştırılan KYZ13 peletleri dielektrik ve empedans özelliklerinin incelenmesi için empedans spektroskopisi kullanılmıştır. Ölçümler frekansa ve sıcaklığa bağlı olarak yapılmış olup; elde edilen örneklerin dielektrik parametrelerine bağlı reel ve sanal dielektrik sabitleri, dielektrik kayıplar, dielektrik güç, Cole-Cole davranışı, elektriksel modulus, soğurma katsayıları, durulma zamanları ve iletkenlik mekanizmaları incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Bazalt, polianilin, dielektrik sabit, iletkenlik mekanizması, dielektrik spektroskopisi.

**CHARACTERIZATION OF ELECTRICAL PROPERTIES OF BASALT
REINFORCED PANI MATERIALS**

Mehmet Akif YILMAZ

Department of Physics

MSc. Thesis

Adviser: Prof. Dr. Mustafa OKUTAN

Basalt is commonly found in nature due to the spread of lava flows. It is a type of volcanic rock with high pressure resistant, which is dielectric and ferromagnetic properties at the same time, containing high iron and magnesium in its structure. Polyaniline (PANI) is a polymer family of polymer and shows the property of semiconductor material. In this study, a mixture with polyaniline emeraldine and KYZ13 coded basalt powder was prepared. PANI and PANI with KYZ13 samples were passed through the sieves and homogeneity was achieved in grain sizes. PANI and PANI with KYZ 13 mixture were made by adding different weight ratios of KYZ 13 and the mixtures were pressed in the uniaxial press apparatus.

The impedance spectroscopy was used to investigate the dielectric and impedance characteristics of the obtained PANI and PANI with doped KYZ13 samples. The real and imaginary part of dielectric constants, dielectric losses, dielectric strength, Cole-Cole behavior, electrical modulus, absorption coefficients, relaxation times and conductivity mechanisms were investigated based on the frequency and the temperature.

Keywords: Basalt, polyaniline, dielectric constant, conductivity mechanism, dielectric spectroscopy.

YILDIZ TECHNICAL UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF SCIENCE AND ENGINEERING

1.1 Literatür Özeti

Uzun zincirli makromolekül olarak adlandırılan polimerler, çok sayıda monomer denilen basit birimlerin birbirine eklenmesiyle oluşmaktadırlar. Çeyrek asır öncesine kadar polimerlerin yalıtkan olduğu bilinmekteydi. Daha sonra yapılan araştırmalarda polianilinin kısmen iletken bir madde olduğu keşfedildi [1]. Bilim insanları polimerlerin bir iletken metal gibi davrandığını gözlemlemişlerdir. İletken polimerler son yıllarda elektrokimyanın çalışma alanı olmakla birlikte; biosensor teknolojisinde enerjinin korunumu ve depolanmasında, ilaç ve enzim durumlarının incelenmesinde önemli bir yere sahip olmuştur. Bilim insanları, ilk yıllarda naylon, lastik, plastik ve polivinilklorür (PVC) gibi çok kullanılan polimerlerden daha ekonomik bir malzeme üretmek için araştırmalar yapmışlardır. Daha sonra ki yıllarda iletken polimerlerin kullanımı öncelikle elektrik endüstrisinde yaygınlaşmıştır. Bilim dünyasındaki gelişmelerle birlikte daha birçok alanda bu tür polimerlerin kullanımı yaygınlaşmıştır [2].

Bazalt doğada çok geniş bir coğrafyada bulunan lav akıntıları yayılımı sonucu oluşan, yapısında yüksek oranda demir ve magnezyum bulunduran, yüksek basınca dayanıklı, dielektrik aynı zamanda ferromanyetik malzeme olan volkanik bir kayac türüdür. Özellikle yapı sektöründe çok kullanılmaktadır [3].

Bazalt SiO_2 , Fe_2O_3 , MgO , K_2O , P_2O_5 , MnO , TiO_2 , Al_2O_3 , FeO , Na_2O ve CaO , olivin, ojit, piroksen, plajiyoklaz ve demiroksit gibi kimyasallar içeren bir yapıya sahiptir [4]. Sanayide en çok kullanılan dört çeşit polimerleşme üretim şekli vardır. Bu polimerlerin üretim şekli kütle (blok), çözelti, süspansiyon ve emülsiyon yöntemiyle oluşmaktadır [5].

Polimer çok küçük parçacıklar halinde elde edildiğinde paketlenmeye, işlemeye çok elverişli olduğu için süspansiyon polimerizasyonu sanayide yaygın olarak kullanılmaktadır [6]. Tek eksenli preslemede malzeme üzerinde eş basınç olmadığı için homojen bir dağılım oluşturmamaktadır [7]. Polianilin asit çözeltileri incelenmesi için döngüsel voltametre (CV) ile film tabaka oluşturulmuş ve analizi için empedans spektroskopisi (IS) yöntemi kullanılmıştır [8]. HCl Katkılı polianilin (PANI) filmlerinde düzlem içi empedans ölçümleri çalışmaları ile incelenmiştir. Bu katkılı PANI örneklerin empedans grafikleri analiz edilerek Debye-benzeri iletkenlik mekanizması hakkında bilgiler elde edilmiştir. Durulma süresi, katkı seviyesi arttıkça daha yüksek bir frekansa kaydığı belirlenmiştir. İletkenlik, düşük katkı seviyelerinde önemli bir artış gösterip ve daha yüksek katkı seviyelerinde azaldığı belirlenmiştir. Bu şekilde PANI'ye katkının iletkenlik mekanizması optimizasyonu ile ilgili çalışmalar yapılmıştır [9].

Çeşitli miktarlarda HCl katkılı polianilin ile ilgili empedans spektroskopi çalışmaları oda sıcaklığında, geniş bir frekans aralığında yapılmıştır. Deneysel veriler 1 kHz' den 45 MHz frekans aralığında, direncin baskın olduğu, polianilin örnekleri AC iletkenlik mekanizması davranışına sahip olduğu ve yük taşıma özelliği tek boyutlu bir sıçrama işlemi ile gerçekleştiğini gösterilmiştir [10].

PANI nanotel (PANI; NWs), döngüsel voltametre (CV) ile paslanmaz çelik yüzeyine kaplanıp bir film oluşturulmuş ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçümleri ile negatif empedansa sahip olup olmadığı incelenmiştir. Pt/C-PANI ile modifiye edilmiş katalizörler, standart Pt katalizörlerine kıyasla doğrudan Metanol yakıt hücrelerinde uygulamak için daha uygun olduğu tespit edilmiştir [11].

Alüminyum (Al) elektrot ve HCl katkılı polianilin (PANI) yarıiletken polimer filmler arasındaki arayüzey etkileşim için yeni bir yaklaşım kompleks empedans spektroskopisi yöntemi ile açıklanmıştır. Film işleme sırasında havaya maruz kalan Al ve PANI yüzeyi arasındaki ara yüzey tabakasının varlığında D.C. iletkenlik özelliği kazandığı ortaya konmuştur. Burada, bazı ayrılmış klorin ve alüminyum tuzu içeren türlerin, polimer kütesinin elektrik iletkenliğini artırdığı incelenmiştir. Al ve PANI filmleri arasında bir alümina (Al_2O_3) ince tabaka oluşumu ile iyonik taşıyıcıların yapıya katkıda bulundukları belirlenmiştir. Al-PANI reaksiyonlarının, Al-PANI-Al yapısının elektriksel davranışı

üzerinde eşdeğer devre modeli önerilmiştir. Empedans spektroskopisinin, Al-PANI-Al filmlerinde ara yüz modifikasyonunun tanımlanmasını kolaylaştırdığı gösterilmiştir [12].

Katkılı polianilin (PANI), bir iletken polimer özelliğinin yanında çeşitli uygulamalarda yarıiletken polimer özelliği ile değerlendirilmektedir. İki tip PANI olup bunlar; emeraldin bazı (PANI-EB) ve kamforsulfonik asit (PANI-CSA) içeriklidir. Bu her iki PANI malzemesine hem katı hem de sıvı hal formuna katkılanarak farklı örnekler hazırlanmıştır. Bu örneklerin iletkenlik mekanizmasını ayırt etmek için empedans spektroskopisi yöntemi kullanılmıştır. Empedans tekniği ile yapılan araştırmalarda katkılı PANI örnekler ile saf PANI arasındaki değişimin iyonik iletkenliğinden kaynaklandığı tespiti yapılmıştır. Eşdeğer elektrik devresi modellemeleri empedans parametrelerine bağlı değişimlerin Cole-Cole grafikleri ile analiz edilmiştir [13].

Polianilin (PANI) iletken polimere volkanik bazalt kaya (VBR), sodyum metasilikat (Na_2SiO_3) ve sodyum tetraborat (boraks) minerallerle ağırlıkça %10 dan %50'ye kadar farklı oranlarda katkılı örnekler hazırlanmış ve dielektrik özellikleri araştırılmıştır. Bu mineral katkılı PANI örneklerin; dielektrik sabitinin, elektriksel modülusun ve empedansının kompleks bileşenleri incelenmiştir. Kompleks elektrik modülüsü parametreleri düzleminde çizilen Cole-Cole grafiklerinden Debye tipi davranış sergileyip sergilemediği ve taşıdığı iletkenlik mekanizması ortaya konmuştur. PANI/VBR kompozitlerinin A.C. iletkenliğin açısız frekansa bağlı tam logaritmik grafiğinden, Sabit Kayıp Yaklaşıklığı (NCL) modeline uyduğu, PANI/Borax ve PANI/ Na_2SiO_3 kompozitlerinin Süper Doğrusal Güç Yasası (SLPL) modeline uyduğu ortaya konmuştur [14].

PANI katkılı bazalt örneklerinin manyetik alan altında dielektrik parametrelerinin değişimleri incelenmiştir [15]. Politiyofen tabanlı bazalt ile geliştirilmiş kompozit malzemelerin dielektrik spektroskopisi yöntemi ile elektriksel özellikleri ortaya konulmuştur [16]. Polimer (PPy) malzemelerine farklı oranlarda ağırlıkça katkılanmış boraks malzemesinin hem morfolojik hem de elektriksel özellikleri empedans spektroskopisi yöntemi ile incelenerek iletkenlik mekanizmaları ortaya konmuştur [17].

Bu tezde, PANI ve PANI ile farklı oranlarda karıştırılan bazalt örnekleri kütle polimerizasyonunu kullanılarak oluşturuldu. Emülsiyon yöntemi diğer yöntemlere göre çok daha avantajlı olmaktadır. Ortam viskozitesi düşük olup, karıştırma, ısı aktarımı ve

ürünün pompalanması oldukça kolay olmaktadır. Homojen preslemede her doğrultuda eş basınç uyguladığından dolayı en avantajlı olan izostatik presleme olmaktadır.

Bu tez çalışmasında PANI ve PANI ile farklı oranlarda karıştırılan Bazaltların özellikle dielektrik parametrelerine bağlı reel ve sanal dielektrik sabitleri, dielektrik kayıpları, dielektrik gücü, Cole-Cole davranışı, elektriksel modülü, soğurma katsayıları, durulma zamanları ve iletkenlik mekanizmaları gibi frekansa ve sıcaklığa bağlı değişimleri Empedans Spektroskopisi (IS) tekniği ile incelenmiştir. Hazırladığımız örneklerin eşdeğer elektrik devresi, Cole-Cole analizi ile Debye tipi olup olmadığı ve A.C. iletkenlik mekanizmaları ortaya konarak literatürde bahsedildiği gibi önemli bilgiler elde edilmiştir.

1.2 Tezin Amacı

Bazaltlar; yakın geçmişten günümüze kadar hakkında çok sayıda çalışma yapılan ve halen de üzerinde çalışmaları devam eden rezerv ve kaynak bakımından da Ülkemiz dahil tüm Dünya’da yaygın olarak bulunan lav akıntıları yayılımı sonucu oluşan, yapısında yüksek oranda demir ve magnezyum bulunduran, yüksek basınca dayanıklı volkanik bir kayaç türüdür.

Kimyasal içeriği olarak çoğu kayaç türüne göre oldukça zengin olan bazaltlar, SiO_2 , Fe_2O_3 , MgO , K_2O , P_2O_5 , MnO , TiO_2 , Al_2O_3 , FeO , Na_2O ve CaO , olivin, ojit, piroksen, plajiyoklaz ve demiroksit gibi kimyasallar içeren bir yapıya sahiptir. Koyu siyah renkli, ufak kristalli veya camsı, volkanik bir kayaç şeklinde gözlenebilen bazalt bileşiminde silisyum oranı arttıkça dielektrik gücü nasıl etki edeceği araştırılacaktır.

Bu fiziksel ve kimyasal özellikleri bakımından çok zengin çeşitliğe sahip olan iki farklı malzemeden farklı alanlarda, farklı içerik ve farklı amaçlı çalışmalar yapılmasına fırsat sağlamaktadır.

Geçmişte yapılan manyetik ölçümlere göre bazaltik kayaçların ferromanyetik özellik gösterdiği ve elektriksel özelliğine bakıldığında ise yüksek dielektrik sabitine sahip olduğu gözlenmiş olup elektriksel davranışları açısından farklı sıcaklıklarda bir eşdeğer elektrik devresinin olup olmadığı geniş yönlü incelenerek literatüre katkı sağlanacaktır.

Bu çalışmayı gerçekleştirmek adına; KYZ13 kodlu Bazalt malzemenin yarıiletken malzeme polianilin ile farklı oranlardaki ağırlıkça karışımlarında, frekans ve sıcaklığa bağlı Empedans Spektroskopi yöntemi ile elektriksel özellikleri; dielektrik parametreleri, iletkenlik mekanizmaları, nasıl bir eşdeğer elektrik devre davranışı sergileyeceği gözlemlemek ve test etmek amaçlanmıştır.

1.3 Hipotez

Elektromanyetik spektrum tayfında mikrodalga soğurma aralığında bulunan aynı zamanda düşük frekanslarda yüksek dielektrik sabitine sahip KYZ13 kodlu bazalt örneğinin, yarıiletken polimer PANI ve PANI ile farklı oranlarda karıştırılan örnekleri ağırlıkça katkı ile hazırlanabilmektedir. Karışımların, frekansa ve sıcaklığa bağlı olarak dielektrik davranışlarının analizleri için özellikle malzemelerin reel ve sanal dielektrik sabitleri, reel ve sanal elektriksel modulusleri en iyi analiz etme yöntemi Empedans Spektroskopi tekniği kullanarak yapılabilir. Dielektrik parametre ölçümleri dikkate alındığında bu ikili toz malzeme karışımının frekansa ve sıcaklığa bağlı dielektrik gücü etkisi nasıl değişir.

Dielektrik gücün, polimer yapısına ağırlıkça farklı oranlarda katılanması ile gözenek yapısı değiştirdiğini dielektrik özelliğindeki değişimler ile ortaya konabilir. Dielektrik güç sonuçları ile PANI'ye KYZ13' ün en iyi bu örneklerde katkı oranı için optimum tespiti yapılabilir. Bu örneklerde hem dipol hem de iyonik özelliklerine bağlı özellikle ayırt edici değişim, düşük frekans bölgesindeki frekansa bağlı reel dielektrik sabiti değişimlerine bakılarak ortaya konabilir. Reel dielektrik sabitinin farklı sıcaklıklardaki grafiklerine bakıldığında; artan frekans ile dielektrik sabitinin nasıl değişeceği, katkı oranının artması ile dielektrik sabitinin değişimleri, her bir örneğin yapısı için analiz edilmelidir.

Elektriksel davranışı sıcaklık artıkça dipol etkisi ve iyonik iletkenliği hakkında PANI polimerik yarıiletken ve katkılı malzemelerde frekansa bağlı değişimini ortaya koyacak bir diğer analiz parametreleri; reel elektriksel modulus (M') değerleri ölçümleri ile hassasiyeti artırılabilir. İyonik yapıya ait değişim reel dielektrik sabitine bağlı olarak; düşük frekans bölgesinde ciddi bir değişim olmayıp, doyumda olması ve sıcaklık artması ile iyonik iletkenliğe bağlı değişim sergilediği görülmektedir. Bu durumda iyonik

iletkenlik ve dolayısı ile iyonik polarizasyon, yarıiletken özellik taşıyan PANI polimer malzemesinde sıcaklığa bağlı kanıtlanabilir.

Sanal elektriksel modulus (M'')'un frekansa bağlı davranışlarına bakıldığında her bir örneğin sıcaklık artmasına bağlı olarak kritik frekans değerinde artış görülmektedir. Bu durum iyonik iletkenliğin sıcaklık ile etkileştiğini ve örgünün kritik frekans değerini artırdığı görülmektedir. Dielektrik gücün artması, sanal elektriksel modulusun frekansa göre değişiminde kritik frekans değerinin artması aynı şekilde sıcaklığın 100°C'ye kadar değişimi görülmektedir. Aynı zamanda kritik frekanslarda sıcaklık artması ile enerji kaybı mekanizması görülmektedir.

PANI ve PANI+KYZ13 malzemesinin Cole-Cole grafiği sıcaklığa bağlı grafiğin analizi yapılarak ideal bir eşdeğer R_pC_p elektrik devresi oluşup oluşmadığı incelenebilir.

Bu tez çalışmasında PANI+KYZ13 malzemesinin yüksek sıcaklık ve açısal frekansa bağlı olarak iletkenlik mekanizmalarına bakılarak iletkenlik değerinin logaritmik değerinin sabit olduğu durumda D.C. iletkenlik değerinin logaritmik olarak artış gösterdiği durumda A.C. davranış sergileyen bölgeler gözlenebilir.

İdeal bir paralel R_pC_p eşdeğer elektrik devresi özelliğini sergileyen PANI+KYZ13 malzemesinin bir kapasitor barındırıp barındırmadığı ve sensor özelliği taşıyıp taşımayacağı ortaya konabilir. Bu sensor özelliği, frekansa ve sıcaklığa bağlı olarak iletkenliğindeki, kritik frekanslarındaki değişim farklı sıcaklıklarda ciddi değişimler sergilemesine bakılarak, algılama sistemleri veya yapı malzemeleri olarak değerlendirilebileceği düşünülmektedir. Bu durumda eşdeğer devre olarak elektriksel aygıt özelliği olan karışım malzemelerinin; kayaçlardan elde edilebilme kolaylığı açısından düşük maliyetli olup dielektrik parametreleri sıcaklığa bağlı kritik frekanslarda ciddi değişim sergilemesi bu çalışmamıza üstünlük katacağı söylenebilir. Sıcaklığa bağlı değişim sergileyecek karışım malzemesi dış cephe yapı kaplamalarında sıcaklık değişimlerini algılayabilecek ve akıllı yapı konseptine yenilik katacak bir çalışma olacağı düşünülmektedir.

İLETKEN POLİMERLER

2.1 Polimerler Hakkında Genel Bilgi

Polimer; tekrarlanan küçük ve basit yapıdaki kümelerin oluşturduğu yüksek molekül ağırlıklı bileşikler olarak tanımlanır. Polimer adı “poli-meros (çok parçalı)” olarak Yunanca’dan gelmektedir. Polimeri oluşturan en küçük molekül ise monomer olarak adlandırılır. Sonuç olarak polimerler küçük moleküllerden oluştuğu için makromoleküllerdir. Polimerler, “nano” boyutta, tekstil, ilaç salımı, gıda, medikal ve kompozit teknolojisi gibi çeşitli alanlarda kullanılmaktadır [18].

Polimerler sahip oldukları π elektronlarından dolayı düşük enerjili optik geçiş, düşük iyonlaşma potansiyelleri ve yüksek elektron eğilimleri gibi sıra dışı elektriksel özellik gösterirler. Yük transferine katkı sağlayıcılar polimerin oksitlenmesini ve indirgenmesini etkiler. Bu durumda olan bir polimer bazı şartlarda metal iletkenliğe yakın olacak şekilde iletken bir polimere dönüşebilmektedir [19].

2.2 İletken Polimerlerin Tarihçesi ve Özellikleri

Çeyrek asır öncesine kadar bütün karbon tabanlı plastik polimerler iyi bir yalıtkan olarak elektrik endüstrisinde yaygın bir şekilde kullanılmaktaydı daha sonraları kendine özgü iletkenliği olan elektroaktif polimerlerle birlikte çok süratli bir şekilde değişmiştir. Londra Hastanesi Kolejinde, sülfürik asit içinde anilinin anodik oksidasyonu, muhtemelen polianilin olan kısmen iletken bir madde elde edildi. 1970’in başlarında, çok düşük sıcaklıklarda ($T_c = 0,26$ K) süperiletken olan inorganik patlayıcı polimer, polisülfür nitrit (SN)_x bulunmuştur. Bundan başka bu zamana kadar daha birçok iletken organik polimer çalışmaları da yapılmıştır. Bunlarla birlikte, bu yeni araştırma alanını

gerçek anlamda ilk defa başlatan iletken polimer Poliasetilendir. Shirakawa 1974 yılında asetilenden gümüş renkli, klor, brom veya iyot buharı yükseltgenme reaksiyonu ile parlak görünümlü bir film hazırlamıştır. Bu filmlerin toz halindeki yapıdan 100 kat daha iletken olduğu bulunmuştur. Böylece poliasetilenin (polyacetylene) bir metal gibi iletken davrandığını gözlemlemişlerdir. 1979 yılında ise havanın neminden etkilenmeyen iletkenliği 100 S/cm olan ilginç polimer filmler hazırlanmıştır. Günümüzde PPy filmleri oda koşullarında 1000 S/cm iletkenlik derecesinde olabilmektedir [20].

2.2.2 İletken Polimerlerin Türleri ve Kıyaslanması

Uzun zincirli yani makro molekül olarak da adlandırılan Polimerler, çok sayıda monomer denilen basit birimlerin birbirine eklenmesiyle oluşmaktadırlar. Polimerler organik ve inorganik olarak bulunmaktadır. Organik polimerler; selüloz, lignin, proteinler ve nükleik asitlerdir. İnorganik polimerlere ise elmas, kuartz, feldspat örnek verilebilir. Polietilen, poliüretan, polikarbonat gibi birçok sentetik polimerler bu organik veya inorganik polimerlere katkılanarak türevleri elde edilebilmektedir.

Polimerlerin kimyasal yapılarına, kaynaklarına, fiziksel özelliklerine ve molekül yapılarına göre genel bir sınıflandırılması yapılabilmektedir. Polimer malzemelerden bir kısmı bu sınıflandırmanın dışında kalabilmektedir. Fiziksel özelliklerine göre sınıflandırmada, sınıflandırma kesin çizgilerle ayrılmayabilmektedir. Bir polimer hem elyaf hem de termoplastik sınıfı içinde yer alabilmektedir. Örneğin; poliesterden hem elyaf hem de plastik malzeme yapılabilir. (Poliester iplik ve PET şişe gibi) ve bunun gibi birçok örnek gösterilebilir. Bazı polimerlerin plastik, elastomer ve elyaf gibi malzemenin gerilme-uzama eğrisine bakılarak aradaki fark ortaya çıkmaktadır. Ayrıca, buna benzer plastik türleri için bu gerilme, uzama eğrilerinde belirgin farklılıklar görülür. Termosetler de hem sıcakta hem de oda sıcaklığında çapraz bağlı yapıya (termosete) dönüşebilir.

Organik moleküllerden oluşmuş, yapısında karbon atomundan başka, hidrojen, oksijen, kükürt, azot atomları bulunabilen polimerler organik polimerlerdir. Organik polimerler karbon zincirli ve hetero zincirli bulundurabilirler ve Polietilen: $(-CH_2-CH_2-)_n$ ve

Polipropilen: (-CH₂-CH-) örnek olarak verilebilir. Bunlar yapılarında karbon, azot, kükürt ve oksijen atomlarının yanında Si, Se, P, Ge gibi elementler bulundurabilirler. İnorganik Polimerlerde ise yapılarında karbon atomu bulunmaz. Onun yerine Si, Ge, S, As vs. elementler bulundurabilirler.

Isısal davranışlarına göre polimerler ise termoplastik ve termoset olarak ikiye ayrılırlar. Termoplastikler düz zincirli, ısıtıldıklarında önce yumuşayabilen, sonra eriyebilen. Isıtıldığında kalıplarla şekillenebilen polimerlerdir. Mesela, polietilen, polipropilen, polistiren vs. gibi. Termosetler, çapraz bağlı, ısıtıldıklarında şekil değiştirmeyen, yumuşamayan, kalıplanamayan polimerlerdir. Aynı zamanda daha fazla ısıtıldıklarında yanabilirler. Bundan dolayı termoset polimerler malzeme üretimi, kalıplar içerisinde polimerleştirildikten sonra yapılmaktadır [21].

Çizelge 2.1 Polimerlerin sınıflandırılması.

YAPILARINA GÖRE POLİMERLER	KAYNAKLARINA GÖRE POLİMERLER	FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNE GÖRE POLİMERLER
ORGANİK POLİMERLER Polietilen-Selüloz	Doğal POLİMERLER, Selüloz-Pektin-Protein-Etil selüloz	Elastomerler, Doğal-Nitril- Klor Kauçuk
İNORGANİK POLİMERLER Silikon-Alüminyum	Yapay POLİMERLER Polietilen-Sentetik Kauçuk- Naylon-Polyester	Elyaf, Poliamid-Selüloz
Organik Metalik Polimerler Polisitikon-Polifosfozen		Termoplastik, Polietilen-Poliamid
		Termosetler Asetil-PVC-Polietilen

2.3 İletken Polimerlerde Üretim Metotlarının Avantajları ve Dezavantajları

Sanayide en çok kullanılan dört çeşit polimerleşme üretim şekli vardır. Bu polimerlerin üretim şekli kütle (blok), çözelti, süspansiyon ve emülsiyon yöntemiyle oluşmaktadır [22]. Bu tezde, PANI ve PANI ile farklı oranlarda karıştırılan Bazaltlar ile kütle polimerizasyonunu kullanılarak hazırlanmıştır.

2.3.1 Avantajları

İzostatik preslemede ise sadece tek doğrultuda presleme olmadığından kalıp her doğrultuda her noktası eş oranda basınca maruz kaldığından yoğunlaşma gradyanları oluşturmamaktadır. Bu çalışma da kullanılan kalıp bu nedenle homojen bir preslemeye sadece izostatik preslemeyle sahip olabilmektedir.

Emülsiyon yöntemi diğer yöntemlere göre çok daha avantajlıdır. Yüksek molekül ağırlıkları elde edilebilmektedir. Polimerizasyon sıcaklığı bağlı olarak düşük (0-80°C) olup reaksiyon adımları kolaylıkla kontrol edilebilmektedir. Ortam viskozitesi düşük olup, karıştırma, ısı aktarımı ve ürünün pompalanması oldukça kolay olmaktadır. Sürekli üretimi kolaydır. Dağıtma ortamı olarak kullanılan suyun maliyeti ucuzdur. Birçok uygulamada ürün, yapay lateks doğrudan kullanılabilir. (Boya, yüzey kaplama, yapıştırıcılar, lateks köpük, kauçuk vb.)

Polimer çok küçük parçacıklar halinde elde edildiğinde paketlenmeye, işlemeye çok elverişli olduğu için süspansiyon polimerizasyonu bu bakımdan diğer polimerleşme metotlarından üstünlük gösterir ve sanayi de yaygın olarak kullanılmaktadır.

2.3.2 Dezavantajları;

Tek eksenli preslemede tek eksenle kuvvet verilirken kalıbın yüzeyi ve içi eş oranda doldurulamamaktadır. Diğer bir deyişle hiçbir zaman kalıp her noktada eş basınca maruz kalmamış olmaktadır bu da kalıpta yoğunlaşma gradyanları oluşturmaktadır.

Kütle polimerleşme reaksiyonları ekzotermik olmasından dolayı ortamın devamlı karıştırılması gerekmektedir. Bu da polimerleşme ile beraber ortamın viskozitesini artırmakta ve karıştırmayı zorlaştırmaktadır. Bu yüzden homojen bir ısı yayılımı sağlanamamakta ve sıcaklık kontrolü zorlaşmaktadır. Ortamının sıcaklığının değişmesi,

elde edilen polimerlerin molekül ağırlığının azalmasına sebep olabilmektedir. Bu yüzden kütle polimerleşmesi, önce %30-35 dönüşüme kadar düşük sıcaklıkta, sonra sıcaklık artırılarak %98-100 dönüşüme kadar olmak üzere iki aşamada gerçekleştirilmektedir.

Emülsiyon polimerizasyonun da diğer türlere göre dezavantajları ise; diğer proseslere göre çok daha fazla katkı maddesi kullanıldığından kirlenme olmaktadır. Katı ürünlerinde ayırma, saflaştırma ve kurutma işlemleri üretim maliyetini arttırmaktadır. Kuru polimerlerin elde edilmesi ve suyun uzaklaştırılması için yoğun enerji kullanan bir aşamadır. Emülsiyon polimerizasyonu genellikle monomerin polimere dönüşümünün yüksek olduğu üretim şeklidir. Böylece polimere önemli oranda zincir aktarımı olmaktadır [23].

Çözelti polimerizasyonunda meydana gelen polimeri çözültiden ayırmak zor olduğu için sanayide bu metot çok kullanılmaktadır.

Birçoğu ham petrolden elde edilmekte olan plastik polimerlerden bazıları üretim kullanım ve atık evrelerinde ortama salındığı için insan sağlığı ve çevre için çok zararlı olmaktadır.

2.4 İletken Polimerlerin Teknolojiye Kazandırdığı Yenilikler

Polimerler, “nano” boyutta, tekstil, ilaç salımı, gıda, medikal ve kompozit teknolojisi gibi çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Polimerler “nano” boyutta lif ve parçacık yapıda olduğundan farklı teknikler uygulandığında, özellikle tekstil alanında, ter tutmaz, kendiliğinden temizlenme, termal konfor gibi özelliklerinden dolayı yapay (sentetik) iplik üretiminde ve bu yapay ipliklerden üretilen kumaşlarda çok sık kullanılmaktadır.

İletken polimerlerin kararlılıkları ve işlenmeleri konusundaki gelişmeler sayesinde sensörler, şarj olabilen piller, fotokimyasal hücreler, elektrokromik aletler ve iyon seçici elektrotların varlığı ortaya çıkmıştır. Aynı zamanda radyo frekansı ya da kızılötesi dalgalar ile gönderilen bütün radyasyonu soğurabildiği için bu polimerler radar dalgalarına karşı görünmez cihazların yapımında kullanılmaktadır.

İletken polimere dayalı doldurabilir piller, telefonlarda bilgi depolama hafıza elemanı RAM'lar, FM alıcıları, faks makineleri, solar hesap makinesi gibi araçlar için güç kaynağı

olarak kullanılmaktadır. İletken polimerler doldurulabilir pillerde katot, anot veya aynı pil üzerinde hem anot hem katot elektrot malzemesi olarak kullanılmaktadır [24].

2.5 Polimerlerde Dielektrik Spektroskopisi

Dielektrik malzemeler elektriksel iletkenlik açısından yalıtkanlar olarak tanımlanmaktadır. Bu özelliklerinden dolayı yapılarında serbest elektron bulundurmazlar. Dielektrik malzemelerin özdirençleri çok yüksek olup doğru voltaj altında akım akışına izin vermeyip yasak bant enerji aralıkları 6eV' den büyüktür. Yapılarındaki dipol barındırması ve bir alternatif elektrik alanın etkisi altında dielektrik yüzeyinde beliren indüklenmiş yüklerin uygulanan elektrik alana zıt yönde bir iç elektrik alan üreterek polarizasyon oluşturmaktadır [25].

Spektroskopik yöntemlerde maddenin elektromanyetik radyasyonu yayması, soğurması, saçması, saptırması, genel olarak maddenin elektromanyetik radyasyonla etkileşimi ve bu etkileşimin sonuçları analitik amaçlara dönük olarak incelenmektedir. Dielektrik malzemeler elektriği iletmezler, ancak uygulanan elektrik alandan etkilenirler. Elektrik alan etkisinde, elektron ve atomlar yer değiştirir. Bunun sonucunda elektrik yük merkezleri kayar ve elektriksel kutuplanma oluşur. Oluşan elektriksel dipoller, dielektrik malzeme yüzeyinde elektriksel yük birikimi sağlar. Bunun için kondansatör yapımında kullanılırlar. Yalıtkan olarak kullanılmalarının nedeni, elektrik devresinde yük transferini engellemeleridir [26].

Bir malzemenin dielektrik spektroskopisi incelenirken dielektrik fonksiyonlara ait bazı fonksiyonlarını anlamak için (dielektrik sabiti, dielektrik kayıp faktörleri; iyonlaşma kaybı, kayıp tanjantı, elektriksel geçirgenlik, elektriksel akım yoğunluğu) sırasıyla bu kavramlar açıklanmalıdır.

Bir malzemeye, dışardan bir elektrik alan uygulandığı zaman enerji depolama yeteneğine sahipse “dielektrik” olarak adlandırılmaktadır. Dielektrik sabiti (elektriksel geçirgenlik) bir alanın etkisi altında dış elektrik bölgede ne kadar enerji saklandığını ve malzeme içerisinde ne kadar enerji kaybolduğunu gösterir. Materyalin dielektrik sabiti iki elektrik yük arasındaki elektrostatik kuvveti azaltan bir miktardır [27]. Bir malzemenin dielektrik özellikleri Debye denklemi ile ifade edilir [28]. Bu denklem kompleks dielektrik sabiti $\epsilon^*(w)$ ile sembolize edilerek tanımlanır. Burada w açısal

frekans olup $2\pi f$ ile ifade edilir. Bir malzemenin dielektrik özellikleri; kompleks dielektrik sabiti parametreleri tanımlanır.

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - j\epsilon''(\omega) \quad (2.1)$$

veya

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega)(1 - j\tan\delta) = \epsilon_\infty + (\epsilon_s - \epsilon_\infty)/(1 + j\omega\tau_0)^{1-\alpha} \quad (2.2)$$

yazılır

$$\tan \delta = \epsilon''(\omega) / \epsilon'(\omega) \text{ ve } \Delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_\infty \quad (2.3)$$

Dielektrik malzemenin kayıp açısı olarak $\tan \delta$ ve dielektrik güç $\Delta\epsilon$ ile tanımlanır. ϵ_∞ , soğurma katsayısı ve τ_0 durulma zamanıdır. Burada fonksiyonun gerçel kısmı $\epsilon'(\omega)$ dielektrik sabiti bir malzemede elektrik alanı gibi belirli bir elektrik şiddeti ile birlikte dielektrik malzemede depolanabilen enerjinin miktarını belirtmektedir. Dielektrik sabitinin sanal kısım $\epsilon''(\omega)$ kayıp faktörü ise dielektrik malzeme içinde ısı olarak yayılan enerjinin ölçüsüdür. Böylece dielektrik sabiti oluşturulan elektrik yer değişiminin veya elektrik alanı şeklinde malzemede depolanabilen enerji miktarının ölçüsüdür. Kayıp tanjantı faktörü ise dielektrik malzemedeki enerji kaybı oranı olarak da ifade edilmektedir [27].

2.5.1 Fiziksel Özellikleri

Dielektrik özellikler atomik ve moleküler yapının ayrıntılarına bağlı olduğundan maddelerin dielektrik değerleri farklılık göstermektedir. Dielektrik malzemelerin elektriksel özellikleri malzemenin fiziksel nicelikleri ile ilişkilidir. Aynı zamanda dielektrik malzemenin özelliğinden dolayı farklı avantajları mevcuttur. Dielektrik malzeme kondansatörün sığasını, kondansatörün maksimum çalışma voltajını arttırabilmektedir ve iletken plakalar arasında mekanik bir ortam sağlayarak dayanıklılığını artırmaktadır [27].

2.5.2 Elektriksel Geçirgenlik

Elektriksel geçirgenlik (ϵ_p) elektrik alan ve malzeme arasındaki etkileşimi tanımlamaktadır. Dielektrik sabiti (ϵ) bağıl elektriksel geçirgenliğe eşit ya da elektriksel geçirgenlik serbest uzaya bağlıdır.

$$\epsilon_r^*(\omega) = (\epsilon_p'(\omega)/\epsilon_0) - j(\epsilon_p''(\omega)/\epsilon_0) \quad (2.4)$$

burada, $\epsilon_r^*(\omega)$: kompleks dielektrik sabiti olup, ϵ_0 : serbest uzay dielektrik sabiti olup değeri $\approx 8.85 \times 10^{-12}$ Farad/metre [F/m]' dir. Elektriksel geçirgenliğin reel kısmı $\epsilon_r'(\omega)$ malzemedeki elektrik alandan ne kadar enerji depolandığının ölçüsüdür. Genellikle katı ve sıvılar için $\epsilon_r'(\omega) > 1$ ' dir. Elektriksel geçirgenliğin sanal kısmı $\epsilon_r''(\omega) = (\epsilon_p''(\omega)/\epsilon_0)$ kayıp faktörü olarak adlandırılır. Elektrik alandaki malzemenin sapma derecesini ve enerji kaybının ne derece olduğunu gösterir. $\epsilon_r''(\omega)$ her zaman 0'dan büyüktür ve $\epsilon_r'(\omega)$ den daha küçüktür. Kayıp faktörü hem dielektrik kaybı hem de iletkenlik durumunu belirtmektedir.

Bir yalıtkan malzemenin relatif geçirgenliği uygulanan elektrik alanın Hertz (Hz) birimindeki frekansına (f) bağlıdır ve karmaşık fiziksel nicelik olarak ifade edilebilir.

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_r'(\omega) - j\epsilon_r''(\omega) \text{ ise } \epsilon'(\omega) = \epsilon_r'(\omega) \text{ olup } \epsilon''(\omega) = \sigma'(\omega)/(\omega\epsilon_0) \quad (2.5)$$

Burada kompleks dielektriğin sanal kısmı dielektrik kayıp ile ilgilidir. AC iletkenliğin reel kısmı $\sigma'(\omega)$ ile ifade edilir. Malzemelerin dielektrik sabitleri genelde 1MHz frekansında ölçülmüş olan çizelgelerde verilmektedir [28].

2.5.3 Dielektrik Sabit

Dielektrik sabiti, bir malzemenin üzerinde yük depolayabilme özelliğini ölçmeye yarayan katsayıdır. Aynı zamanda dielektrik sabiti, bir elektriksel alanın etkilerini veya yalıtkan bir ortam tarafından nasıl etkilendiğini göstermektedir. Bir malzemenin dielektrik sabiti, ortamdaki birim yük başına elektrik alanının ne kadar oluştuğudur. Elektrik akısının bulunduğu bir ortamda birim yük başına düşen dielektrik sabiti, kutuplanma yoğunluğundan dolayı büyük olmaktadır. SI birimlerinde ϵ dielektrik sabiti olup birimi Farad/metre (F/m) 'dir. Burada; ϵ_r . herhangi bir malzemenin bağlı dielektrik sabitidir [28].

2.5.4 Kayıp Tanjantı

Elektrik alan içerisinde bulunan dielektrik malzemenin atom veya moleküllerinin elektriksel dipol momentlerinin kutuplaşmasını sağlayan faktördür [29].

Kompleks dielektrik sabiti $\epsilon^*(\omega)$ 'nın sanal kısmı $\epsilon''(\omega)$ ile ifade edilip, titreşen dipol momentlerin sönümlenmelerinden dolayı ortaya çıkan ısı kaybının ölçüsüdür. $\epsilon''(\omega)$ pozitifdir, kayıp yoksa sanal kısım sıfırdır. Kayıp faktörü kayıp tanjant olarak şu şekilde ifade edilebilir;

$$\tan \delta = \epsilon''(\omega) / \epsilon'(\omega) \quad (2.6)$$

Bir kondansatör devresi üzerinden akan toplam akım ile yer değiştirme akımı arasındaki faz açısı kayıp açısı ($\tan \delta = D$) olarak tanımlanır. Dielektrik davranış sergileyen malzemelerin performansının belirlenmesinde önemli bir parametre olup polimerlerde kayıp tanjantı (D) olarak bilinir.

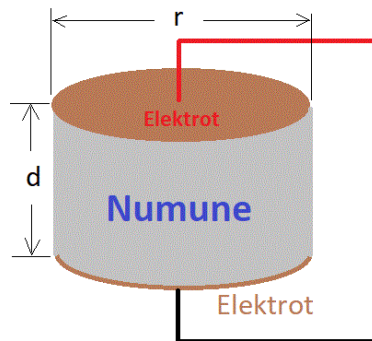
2.6 Katıların Dielektrik Sabit Ölçümü

Yalıtkanlar ve polimerler gibi katı malzemelerin dielektrik sabitlerinin ölçümü C (kapasitans) ve D (Kayıp faktörü) değerlerine bağlı ifadelerdir. Plakalar arasına yerleştirilen katı malzemenin dielektrik sabiti, aşağıdaki denklemlerle hesaplanmıştır [29].

$$\epsilon = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r = \left(\frac{d}{A} \right) \cdot C \left[\frac{F}{m} \right] \quad (2.7)$$

$$\epsilon_r = \frac{d \cdot C}{\epsilon_0 \cdot A} = \frac{d \cdot C}{\epsilon_0 \cdot (\pi \left(\frac{r}{2} \right)^2)} \quad (2.8)$$

Burada; ϵ : Dielektrik sabiti, ϵ_r : Test cihazının bağıl dielektrik sabiti, d : Numunenin kalınlığı [m], A : Numunenin alanı [m²], C : Numunenin kapasitansı [F], r : Numunenin çapı [m] olup, Şekil 2.1' de gösterilen şekilde örnekler için hesaplanmıştır.



Şekil 2.1 Elektrotlu test cihazı

Ayrıca dielektrik malzemelerin temel bileşenleri:

$\epsilon^*(\omega)$: Kompleks dielektrik sabiti,

$\epsilon'(\omega)$: Kompleks dielektrik sabitinin reel kısmı,

$\epsilon''(\omega)$: Kompleks dielektrik sabitinin sanal kısmı,

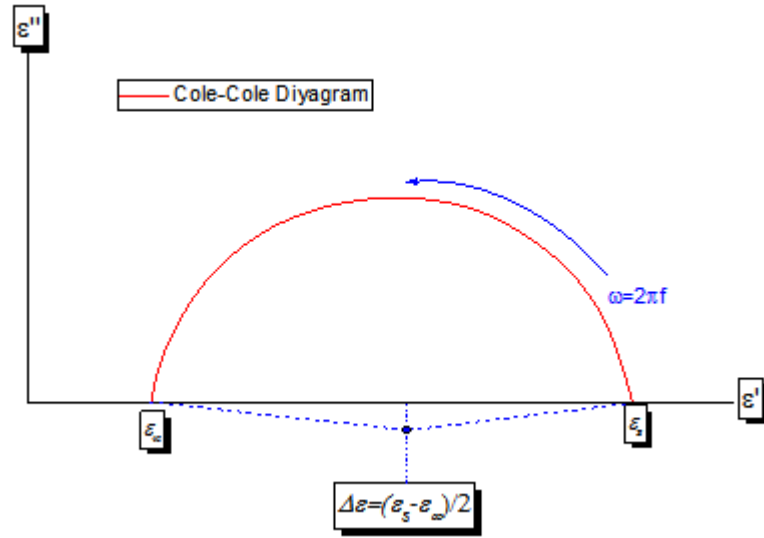
$\tan \delta$: Dağılım (kayıp) faktörü,

şeklinde ifadeler içermektedir.

2.7 Empedans Spektroskopisi

Empedans spektroskopisi malzemenin minimum genlikli sinyallere karşı verdiği tepkinin ölçümüdür. Bu spektroskopisi yönteminde örneklerin frekansa bağlı empedans parametreleri nasıl değiştiğini ve elektrik devresinde sergileyeceği davranışa bakılarak eşdeğer devresi hakkında bilgi edinmemizi sağlamaktadır. Empedans spektrometresinden elde edilen reel ve sanal dielektrik sabitleri değişimi sırası ile x-ekseni ve y-ekseni olacak şekilde açısal frekanstaki değişimleri grafiklerine Cole-Cole grafiği denir. Bu Cole-Cole grafiği örneği Şekil 2.2'deki gibidir. Burada dairenin yarıçapı denklem 2.3'teki dielektrik güç ($\Delta\epsilon$) ifadesine karşılık gelip, Cole-Cole grafiğinden doğrudan hesaplanmaktadır.

Empedans spektrometresi örneklerin hem yapısındaki kimyasal ve fiziksel özellikleri hem de hazırlanış sürecine bağlı olarak elektriksel değişimlerini daha iyi anlamamızı sağlayan bir yöntemdir. Bu empedans fonksiyonu örneklerle ait fizikokimyasal özellikleri ve frekansa bağlı hakkındaki bilgileri içerir. Aynı zamanda bu empedans spektroskopisinin geniş bir frekans aralığında empedansı ölçüldükten sonra empedansın gerçel ve sanal kısımlarına bağlı; kapasitans, dielektrik, iletkenlik, modulus vb. gibi parametrelerin bileşenleri hakkında bilgi vermektedir.



Şekil 2.2 Cole-Cole diyagramı

Malzemenin kompleks dielektrik sabiti (ϵ^*) özellikleri ile ilgili reel dielektrik sabiti ve dielektrik (reel) kaybın frekansa ve sıcaklığa bağlı değişimlerine bakılmaktadır. Dielektriğin sıcaklığa bağlı değişimleri malzemelerin analizleri için önemlidir. Malzemelerde genel olarak frekans yükseldikçe dielektrik sabiti azalmakta, iletkenlik artmakta ve yüksek frekanslarda sabit kalmaktadır.

İki elektrot arasında bulunan dielektrik malzemelerin kapasitans değerinden dielektrik sabitinin reel değeri hesaplanabilmektedir. Bu hesaplamaların temeli, elektrotlar arasında hava tabakası kapasitansına karşılık gelen C_o , dielektrik malzeme yer aldığındaki kapasitansına karşılık gelen C_p değerlerine sahip olurlar. C_o kapasitansına sahip bir kondansatörün levhaları arasına bir dielektrik malzemeyle doldurulduğunda ortamın kapasitansı C_p değerine yükselir.

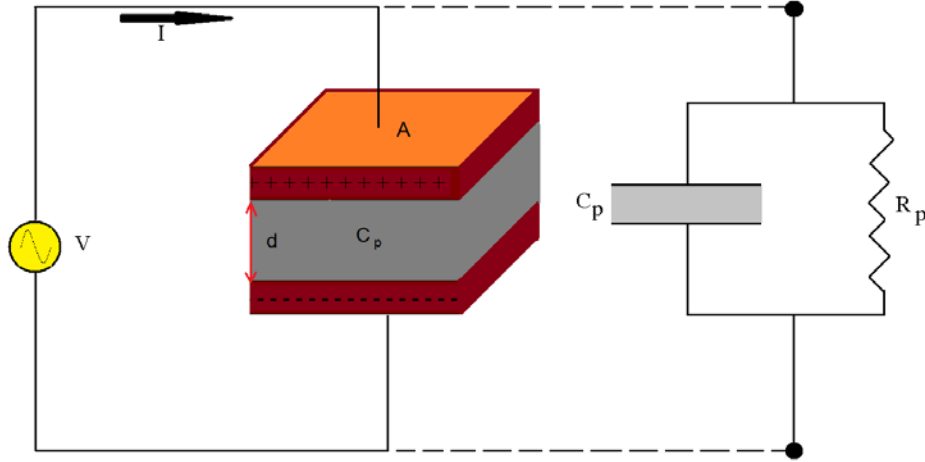
Elektrotlar arası hava tabakasının C_o kapasitansını;

$$C_o = \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (2.9)$$

şeklinde ifade edilir. Burada ϵ_0 serbest uzay dielektrik sabiti (8.8542×10^{-12} F/m) ve $\epsilon_0 = 1/(c^2 \mu_0)$ ifadesindeki c ışık hızı, μ_0 serbest uzay geçirgenliği, d elektrotlar arası uzaklık, A elektrot yüzey alanıdır. Reel dielektrik sabiti $\epsilon'(w)$ açısal frekans altında bir değişken olup, bu iki değer arasındaki orantısal değere karşılık gelmektedir. Açısal frekansa bağlı kapasitanslar arası orantısal reel dielektrik sabiti fonksiyonu;

$$\varepsilon'(w) = \frac{C_p}{C_o} \quad (2.10)$$

bağıntısal ilişki ile ifade edilmektedir.



Şekil 2.3 Dielektrik malzemenin iki elektrotlu sistemin AC beslemesi ile R_p - C_p paralel eşdeğer devresi

Şekildeki gibi geometrik yapılı alana alternatif akım uyguladığımızda malzemenin reel dielektrik sabiti fonksiyonu.

$$\varepsilon'(w) = \frac{C_p d}{\varepsilon_o A} \quad (2.11)$$

$$\varepsilon'(w) = \varepsilon_{\infty} + (\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}) \frac{1 + (\omega\tau_0)^{1-\alpha} \sin \frac{1}{2}\alpha\pi}{1 + 2(\omega\tau_0)^{1-\alpha} \sin \frac{1}{2}\alpha\pi + (\omega\tau_0)^{2(1-\alpha)}} \quad (2.12)$$

şeklinde ifade edilir. Malzemenin sanal dielektrik sabiti fonksiyonu;

$$\varepsilon''(w) = \frac{1}{R_p \omega C_o} \quad (2.13)$$

şeklinde ifade edilir. Bu durumda dielektriğin reel kısmı ile sanal kısmının kompleks fonksiyonunu;

$$\varepsilon^*(w) = \varepsilon'(w) - j\varepsilon''(w) = \frac{-j}{2\pi f Z^*(w) C_o} \quad (2.14)$$

şeklinde ifade edilmektedir. Bu denklem kompleks dielektrik fonksiyonu olarak adlandırılır [29]. Ek olarak, kompleks elektriksel modulus (KEM) aşağıdaki gibi ifade edilmektedir [30],

$$M^*(\omega) = M'(\omega) + iM''(\omega) \quad (2.15)$$

Burada, $M'(\omega)$ ve $M''(\omega)$ reel ve sanal elektriksel modulus bileşenlerini göstermektedir. Kompleks elektriksel modulusun dielektrik sabitlerine bağlı ifade edersek aşağıdaki gibi olur [31].

$$M^*(\omega) = 1/(\varepsilon^*(\omega)) = 1/(\varepsilon'(\omega) - j\varepsilon''(\omega)) \quad (2.16)$$

Bu etki bize elde edeceğimiz elektrik modulusuna bağlı Cole-Cole grafiği çizimimize ve eşdeğer devre yapısı analize ışık tutacaktır. Elektriksel modulusun reel ve sanal kısımlarının Cole-Cole denklemi soğrulma tipi için aşağıdaki gibidir [31].

$$\begin{aligned} & \left[M'(\omega) - \frac{M_\infty(\omega) + M_s(\omega)}{2} \right]^2 + \left[M''(\omega) + \frac{M_\infty(\omega) - M_s(\omega)}{2} \tan \frac{\alpha\pi}{2} \right]^2 \\ &= \left[\frac{M_\infty(\omega) - M_s(\omega)}{2} \sec \frac{\alpha\pi}{2} \right]^2 \end{aligned} \quad (2.17)$$

Bu denklemdeki bileşenler, $1/\varepsilon_s(\omega)$ ve $1/\varepsilon_\infty(\omega)$ ile türetilmiş olan $M_s(\omega)$ ve $M_\infty(\omega)$ değerlerdir. Kompleks elektriksel modulus $M^*(\omega)$ değeri düşük ve yüksek açılal frekans notasyonlarına karşılık gelen değerleri olup sırası ile $M_s(\omega)$ and $M_\infty(\omega)$ olarak verilmektedir. Bu yüzden, kompleks dielektrik sabiti, empedans ve elektriksel modulus değerleri birbirleri ile ilişkili değerlerdir.

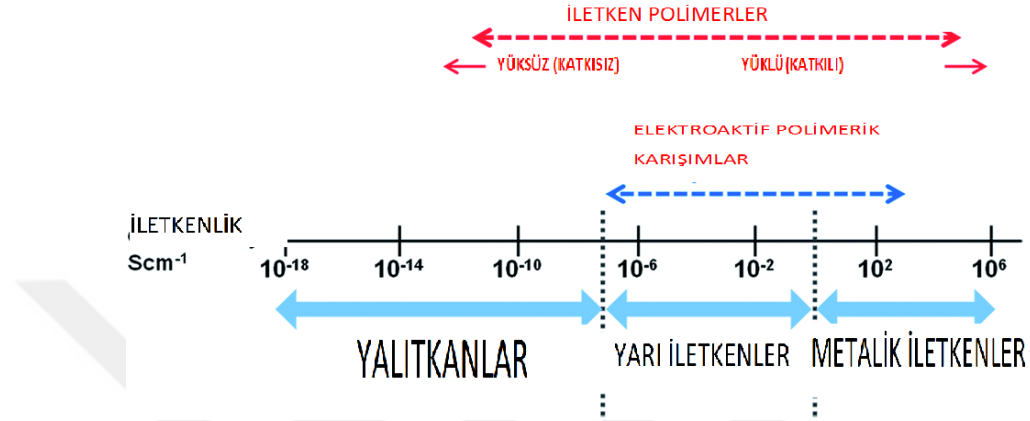
Kompleks dielektrik sabiti, elektriksel modulus ve empedansın tersidir. Bu ilişkiye ait denklem (2.18) ile ifade edildiği gibi her bir bileşenle bağlantısı vardır. Denklemdeki ifadeler (2.18) sırayla, dielektrik ve iletim mekanizmasını tanımlamak için kullanılır. Bu elektriksel modulusun dielektrik ve empedans arasındaki ilişkiyi sağlayan denklem (2.18) [31].

$$M^*(\omega) = M'(\omega) + iM''(\omega) = 1/(\varepsilon^*(\omega)) = i\omega\varepsilon_0 Z^*(\omega). \quad (2.18)$$

şeklinde verilmektedir.

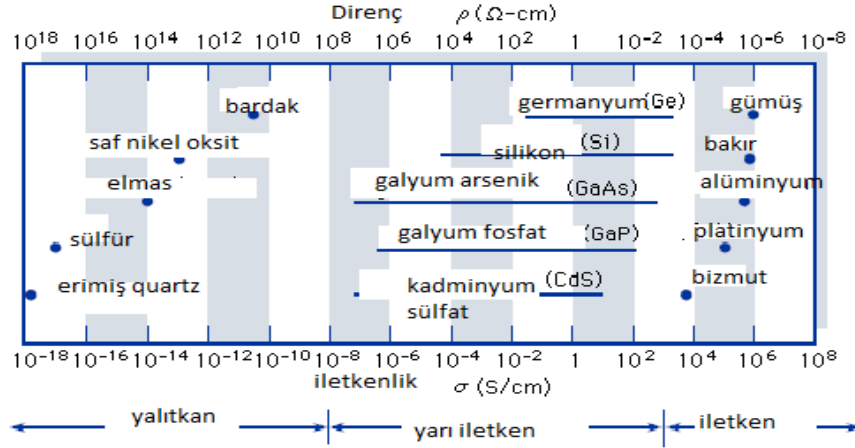
2.8 Elektriksel İletkenlik Mekanizması

Malzemelerin elektriksel iletkenlik σ (S/cm) seviyelerine bağlı olarak sınıflandırmaları aşağıdaki Şekil 2.4’de gösterilmektedir. İletken polimerlerin ve doğadaki diğer malzemelerin iletkenlik seviyelerinin hangi aralıklarda olduğu hakkında bilgi vermektedir.



Şekil 2.4 İletkenliklerin büyüklüğüne göre sınıflandırılması [32].

Bu bakımdan farklı iletken malzemelerin hem öz dirençleri hem de iletkenlik seviyeleri hakkında ışık tutacak sınıflandırma Şekil 2.5’de verilmektedir.



Şekil 2.5 İletkenlerin madde türlerine göre sınıflandırılması [32].

İletkenler, yarıiletkenler ve yalıtkanlar iletkenlik seviyeleri yukarıdaki çizelgedeki gibi seviyeleri sınıflandırılmaktadır.

2.8.1 AC Elektriksel İletkenlik Mekanizması

Açısal frekansa bağlı alternatif akım (AC) elektriksel iletkenlik, σ_{ac} , katı örnekler için genel değerlendirmesi Jonscher's Güç Yasası [36] denklemi aşağıdaki şekilde ifade edilir;

$$\sigma_{ac}(\omega) = \sigma(0) + \sigma(\omega) = \sigma_{dc} + A\omega^s \quad (2.19)$$

burada, ilk terim $\sigma(0)$ frekanstan bağımsız DC iletkenlik ifadesi, ikinci terim $A\omega^s$ ise açısal frekansa bağlı iletkenlik ifadesidir. A frekans üssünün ve polarizasyon gücü olarak verilen ifadenin katsayı sabiti olup s parametresi hareketli iyonlar ile kafesler arasındaki etkileşimin derecesini temsil etmektedir. s değeri genellikle sıfır ile bir arasında değişmektedir. Jonscher yasasına göre, frekans üssü değeri $s \approx 0$ durumunda DC iletkenlik mekanizması, $0 < s < 0,7$ arasında Bariyer Sıçrama Bağlantısı (CBH) mekanizması, $0,7 \leq s < 1$ arasında Kuantum Mekanik Tünelleme Modeli (QMT) modeli ve $s=1$ durumunda Sabit Kayıp Yaklaşıklığı (NCL) modeli sergilediği söylenebilmektedir [37].

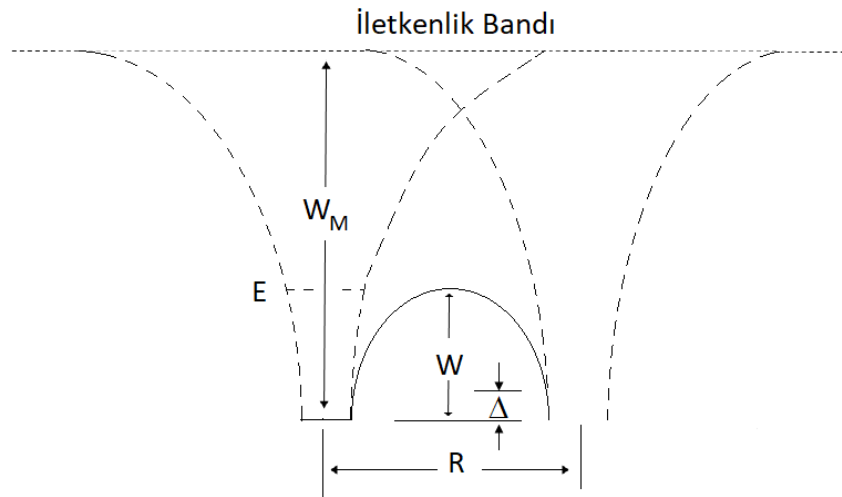
Frekans üssü s değerini $\ln \sigma_{AC} = f(\ln \omega)$ (Şekil 3.12' den 16'ya) grafiklerinden elde edilmiştir ve yük taşınım mekanizması iletkenliğe bağlı ortaya konmuştur. Burada ölçülen değerler grafik üzerinde gösterilmiştir. Bu sabite bağlı olarak iletkenlik mekanizması incelemesi ve modellenmesi s değerlerine göre yapılmaktadır. Hesaplanan frekans üssü s , aldığı değere bağlı olarak örneklerin elektriksel iletkenlik mekanizmaları ortaya konulmuştur. Böylelikle s değeri elektriksel iletkenliklerinin tanımlanabilmesi ve modellenmesi için önemli bir parametredir. Örneklerin elektriksel davranışlarını tanımlamak için, (DC) Doğru Akım iletkenlik, CBH (Bariyer Sıçrama Bağlantısı Modeli), QMT (Kuantum Mekanik Tünelleme Modeli) ve NCL (Sabit Kayıp Yaklaşıklığı Modeli) gibi farklı teorik iletkenlik mekanizması geliştirilmiştir. Örneklerin elektriksel iletkenlik mekanizması s parametresi ile belirlenebilmesi için; tam logaritmik (log-log) AC iletkenlik grafiğinin açısal frekans ve sıcaklığa bağlı olarak değişimleri incelenmiştir.

2.8.2 Bariyer Sıçrama Bağlantısı Modeli (CBH)

1972 yılında Pike, iki seviye arasındaki bariyer üzerindeki termal aktivasyon ile birlikte ortaya çıkan elektron transfer modelini ileri sürmüştür. Bu modele göre A.C. iletkenlik parametresi, yapısal durumlara bağlı kusurlar arasındaki elektron geçişinden ortaya çıkmaktadır. Seviyeler arası mesafenin yakınlaştığı durum için efektif bariyer yüksekliği W_H 'nın bir W değerinde azalması durumunda Şekil 3.13'te gösterildiği gibidir. Tek elektronun bariyerden geçişi için gerekli olan W ifadesi;

$$W = W_H - \frac{4ne^2}{\epsilon R_H} \quad (2.20)$$

şeklinde olup, burada ϵ etkin dielektrik sabitti, R_H seviyeler arası mesafe ve n ise sıçrayan elektron sayısıdır.



Şekil 2.6 R mesafesindeki bir taşıyıcının deneyle bağdaşmış potansiyeli

Maksimum bariyer yüksekliğine bağlı iletkenlik mekanizmasını belirleyen s parametre ifadesi,

$$s = 1 - \frac{\left(\frac{6k_B T}{W_H}\right)}{\left[1 - \frac{k_B T}{W_H} \ln(1/\omega\tau_0)\right]} = 1 - \frac{6k_B T}{[W_H - k_B T \ln(1/\omega\tau_0)]} \quad (2.21)$$

eşitliği ile verilir. Üstel s parametresi değeri, sıcaklık ve frekansa bağlı olup $T \rightarrow 0$ °K doğrultusuna gittikçe arttığını göstermektedir. Çok küçük ($W/k T$) değeri için, $s \approx 1$ olup frekanstan bağımsızdır. Bir tek yaklaşımla ifade edilmek istenirse s parametresi değeri,

$$s = 1 - \frac{6k_B T}{W_H} \quad (2.22)$$

eşitliği ile ifade edilmektedir. Bariyer yüksekliği sıcaklığa bağlı olarak doğru orantılı artmaktadır. Bariyer yüksekliği artması, yük taşıyıcılarının daha fazla enerjiye ihtiyaç duyması demektir. Bu enerji sadece yüksek sıcaklıklara doğru gidildikçe artar. Deneysel verilerden A.C iletkenliğin açısıl frekansa bağlı logaritmik grafiklerin farklı sıcaklıklar için fit edilerek eğimleri doğrudan s parametreleri vermektedir. Bu değer ile malzemelerin hangi iletkenlik mekanizması eğilimi gösterdiği tayini yapılabilmektedir [38].

2.8.3 Kuantum Mekanik Tünelleme Modeli (QMT)

Yüksek frekans bölgesinde elektronun bariyerler arası geçişinin fazla olduğu aralıkta gerçekleşen tünelleme durumu kuantum mekaniksel tünelleme (QMT) olarak bilinmektedir. Bu durumda sıcaklığa bağlı olarak frekansın değişmesi ile örnekteki iletkenlik mekanizması frekans üssü s değeri hesaplanarak geniş frekans bölgesinde lineer bölgeler değiştiğinden Kuantum Mekanik Tünelleme (QMT) modeline uygun frekans bölgesi tespiti yapılmaktadır [39].

2.9 Bazalt ve Özellikleri

Bazalt doğada çok geniş bir coğrafyada bulunan lav akıntıları yayılımı sonucu oluşan, yapısında yüksek oranda demir ve magnezyum bulunduran, yüksek basınca dayanıklı volkanik bir kayaç türüdür. Koyu siyah renkli, ufak kristalli veya camsı yapıda, volkanik bir kayaç Şekil 2.7' deki gibidir. Bazalt bileşiminde silisyum oranı arttıkça dayanıklılığı ve sertliği artmaktadır. Feldspatın yer kabuğunun yaklaşık %60-65'ini içeren bir mineral grubu olup bazaltlar içindeki feldspatın oranına bağlı isimlendirilirler [39].



Şekil 2.7 Ocaktan alınmış işlem görmemiş gözenekli gözeneksiz bazalt kayalar

Ülkemizde bazalt, bütün sanayileşmiş ülkelerde olduğu gibi park, bahçe ve çevre düzenlemelerinde bazaltdan yararlanılmaktadır. İnşaat ve yapı sektöründe dayanıklı yapısının yanında ısı yalıtımı özelliği güçlü olan yalıtkan bir madde olarak yapıların dış cephe kaplamalarında veya güçlendirmelerinde katkı malzemesi olarak kullanılmaktadır. Bazalt yüksek sıcaklığa, basınca mukavemeti olup dünyada geniş bir yüzey alanında yer alan volkanik bir kayaç türüdür. Aynı zamanda elektromanyetik dalgaları zırlama özelliğine sahip olup yapı sektöründe kullanılmaktadır.

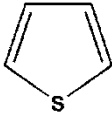
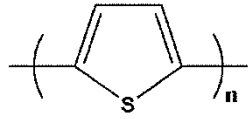
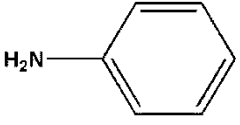
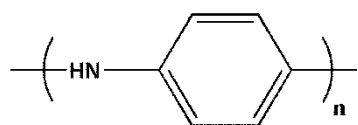
Kompozit bileşen olarak bazalt fiberler ve bazalt kayaçlar günümüzde kullanılmaktadır. Bir kompozitte kullanılması durumunda mekanik gerilime ve termal basınca dayanıklılık özelliği katmaktadır. Kompozitlerin enerji soğurma özelliğini arttırıcı bir özelliğe sahiptir. Olivin bazaltların çok miktarda CO₂ depolama özelliğine sahip olduğu gözlenmiştir. Manyetik özellik gösterip göstermediği için kullanılan tekniklerden biri olan Elektron Paramanyetik Rezonans (ESR) deneylerine göre bazalt kayaçların içeriği açısından ferromanyetik yapı sergilediği, elektriksel özelliğine bakıldığında yüksek dielektrik sabitine sahip olduğu gözlenmiştir. Bazalt kayaçların dielektrik sabitleri artan açısal frekansa bağlı azalmaktadır. Bazalt fiberleri nikel kaplama ile mikrodalga soğurma özelliğine sahip olduğu gözlenmiştir. Bazalt fiberlerinin mikrodalga soğurma özellikleri malzemenin kompleks dielektrik fonksiyonu ve elektromanyetik empedans parametrelerine bağlı olarak ta tanımlanmaktadır [39].

2.10 Polianilin ve Özellikleri

Polianilin(PANI), yarıiletken bir malzeme olarak doğada az bulunan polimerik bir malzemedir. İlk zamanlar Polianilin, Melaninin bir parçası olarak siyah anilin olarak adlandırılmakta idi. Melanin-Polianilin etkileşimi ile UV ışınımına karşı esnek bir yapısından dolayı deri tabakasının korunmasında kullanılır. Bilgisayar çiplerinin şekillenmesi ve üzerinin koruyucu tabakası olarak Polianilin kullanılmaktadır [40].

Polianilin (PANI), sentezi kolay, yüksek çevresel şartlara uyum sağlamada kararlılığına sahip, yüksek elektriksel iletkenliğe ve nispeten düşük maliyeti nedeniyle teknolojik uygulamalar için en ideal iletken polimerlerden biridir. PANI, süper kapasitörler, elektrokimyasal katalizörler, organik elektronik devre elemanlarının korozitif korumasında ve sensör gibi özel uygulamalar için sentezlenmektedir. Polianilin (emeraldine base), çelik ve demir üzerinde korozyon önleyici bir astar olarak kullanılabilir. Polimer esaslı ışık yayan diyotlarda (LED) boşluk taşıyıcı bir tabaka olarak kullanılabilir. Aynı zamanda manyetik duyarlılığa sahip bir malzemedir [41].

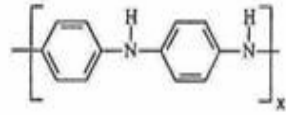
Polianilin, hidroklorik asit gibi kimyasal bir madde ile reaksiyonu sonucu anilin moleküllerinin polimerizasyonu ile oluşmaktadır. Polianilin bu işlem sonucunda daha kararlı bir polimer haline gelir ve bir malzemenin üzerinden geçen akımın düzgün bir şekilde iletilmesini sağlar. Polianilin, istenilen şekil verme, diğer polimerlerle kolayca birleşme, bilgiyi statik depolama, çeşitli yüzeyler için aşınma dayanımı gibi özellikleri ile bilgisayar endüstrisinde ve inşaat sektörü gibi alanlardaki uygulamalar ile pek çok sektörün ilgi odağı olmuştur [42].

MONOMER	POLİMER
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ Etilen	$\left(\text{CH}_2-\text{CH}_2 \right)_n$ Polietilen
$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ Asetilen	$\left(\text{HC}=\text{CH} \right)_n$ Poliasetilen
 Tiyofen	 Politiyofen
 Anilin	 Polianilin

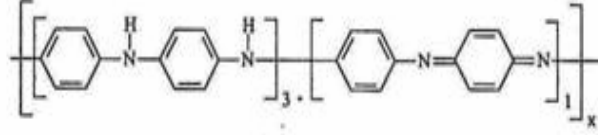
Şekil 2.8 Polianilinin yapısı

Polianilinin iletkenliği ortamın nemine, sıcaklığına, polimerdeki su miktarına, kullanılan dopanta ve monomer üzerindeki fonksiyonel gruplara bağlıdır. İletkenlik sıcaklığın artışı ile ters orantılı olarak değişkenlik göstermektedir. Sıcaklığı arttıkça iletkenlik ve verim azalmaktadır. Düşük sıcaklıktaki polimerleşmede, uzun konjugasyonlu ve yüksek iletkenliğe sahip filmler elde edilebilmektedir. Düşük sıcaklıkta hazırlanan polianilin iyi iletkenlik göstermesinin sebebi hidroliz gibi yan reaksiyonların engellenmesinden kaynaklanmaktadır.

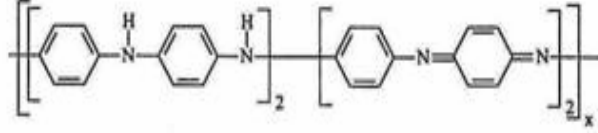
Polianilinin iletkenliği ortamın pH'ına da bağlıdır. pH derecesi 3'ten büyük olan çözeltilerden elde edilen polimerler iletken değildir. Ortamın pH'ı arttıkça iletkenlik azalmaktadır. Polianilinin sentezi için ortamın asidik olması gerekir. pH derecesi azaldıkça polimerizasyon hızı artmaktadır [42].



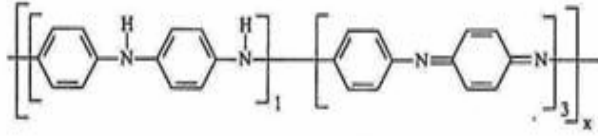
Leucoemeraldin bazı



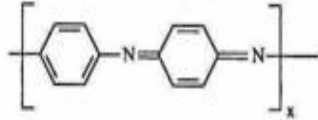
Protoemeraldin bazı



Emeraldin bazı



Nigranilin bazı



Pernigranilin bazı

Şekil 2.9 Anilinin yükseltgenme ürünleri

Polianilinin polimer yapısında kullanılan iyonların da polimer filminin mekanik özellikleri üzerinde önemli bir etkisi vardır. Düşük molekül kütleli dopantlar kullanıldığı zaman çubuksu yapı görülürken, yüksek molekül kütleli dopantlar kullanıldığı zaman tanecikli yüzey yapısına sahip olduğu gözlenmiştir.

Düşük sıcaklıklarda (negatif sıcaklıklarda) kimyasal polimerleşme ile elde edilen polianilinin kopma geriliminin yüksek sıcaklıklarda elde edilen polimerlere göre daha yüksek olduğu gözlenmiştir. İletken polianilinin makromolekülü çözelti ortamında katı ve sert olduğu ve zincirinde pi-konfigürasyonunu azaltılarak zincirin esnekliğinin arttığı gözlenmiştir. Sonuç olarak çözünürlükteki artış elektriksel iletkenlikte azalmaya neden olduğu gözlenmiştir. Tekstilde dokuma ve örmede polimer lif üzerine polianilin kaplama ile ürüne elektriksel iletkenlik özelliği verilmektedir. Böylece iletken iplikli yapılar oluşturulmaktadır [42].

BÖLÜM 3

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

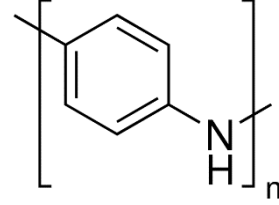
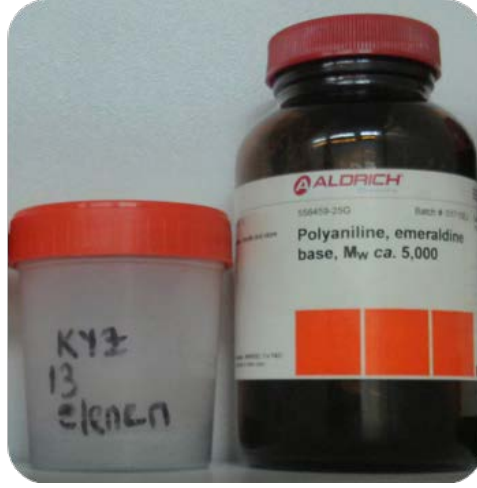
3.1 Kullanılan Malzemeler

Van ili ve civarından volkanik bir dağdan elde edilen KYZ13 bazalt numunesi kullanılmıştır. KYZ13 kodlu bazalt örneği bileşimi oranları Çizelge 3.1’ de verilmektedir.

Çizelge 3. 1 Kullanılan bazalt malzemelerin kompozisyon dağılımı [39].

Bileşik	KYZ13
SiO ₂	47,790
TiO ₂	1,395
Al ₂ O ₃	16,918
Fe ₂ O ₃	10,878
MnO	0,163
MgO	7,619
CaO	11,357
Na ₂ O	3,137
K ₂ O	0,519
P ₂ O ₅	0,224
TOPLAM	100,000

KYZ13 numunesinin oluşum sıcaklığı veya tamamen erime sıcaklığı değeri 1100-1200°C’den daha yüksek seviyelerde oldukları söylenebilir [43].



Şekil 3.1 KYZ13 ve Polianilin Emeraldin ve PANi kimyasal formülü

Kullandığımız diğer malzeme ise Polianilin Emeraldin' dir. Şekil 3.1' de görüldüğü gibi saf Polianilin (emeraldine base $M_w \sim 5000$) Sigma-Aldrich'den satın alınmıştır. Absorpsiyon derecesi $\lambda_{max}=325nm'$ dir. Koyu mor siyah görünümünde, pudra kıvamında, kızılötesi spektrum çizgisinde, %1,00 oranında su içermektedir [44].

3.2 Örneklerin Hazırlanması

Bu çalışmada kullanılan mesh boyutu, elek tellerinin arasındaki boşlukların bulunduğu kare ızgaralar (enine ve boyuna eşit aralıklarla gerilmiş tellerin oluşturduğu açıklık) olarak tanımlanabilmektedir. Teller arası açıklık boyutu mesh boyutu ile ters orantılı olarak değişmektedir. Küçükten büyüğe doğru mesh numaralı elekler yukarıdan aşağıya sıralanarak elek cihazına yerleştirilir. Böylelikle büyük mesh numaralı elekler küçük açıklık boyutlarına sahip olup parçacık boyutu daha küçük örnekler elde edilmektedir.



Şekil 3.2 Elek analiz cihazı

Van ili ve civarından volkanik bir dağdan elde ettiğimiz edilen KYZ13 bazalt numunemizi kullandık numunesi kullanılmıştır. Numuneler taş öğütme makinesinde öğütülerek toz halinde getirilmiştir. Daha sonra aşağıda ki şekil 3.2’ de gösterildiği gibi yukarıdan aşağıya doğru; 200 Mesh’ ten (yaklaşık 75 μ m) başlanarak sırası ile 230, 270, 400, 450 ve 500 Mesh’lik (yaklaşık 25 μ m) elekler dizilerek 5-10 dk. kadar elenmiştir. Böylelikle KYZ13 kodlu toz örnekler aynı boyuta getirilmiştir. Elenmiş KYZ13 numunesinden 300 miligram ayrılarak, %10, %25 ve %50 oranlarında polianilin (PANI)’ye ağırlıkça katkı yapılmış ve homojen bir karışım elde edilmiştir. Her bir numune için yaklaşık 319 mg ayırarak; PANI ve KYZ 13 katkılı %10, %25 ve %50 oranlarında dört örnek elde edilmiştir. Bunların çapı 13 mm olup sırası ile 2,1mm, 2 mm, 1,9mm, 1,8mm kalınlıklarında PANI ve KYZ13 katkılı %10, %25 ve %50 oranlarında peletler oluşturulmuştur.



Şekil 3.3 Karışımların hazırlanması

Yukarıda gösterilen şekil 3.3’ teki gibi örnekler hassas terazilerde tartılarak ağırlıkça KYZ13 kodlu bazalttan (pomzadan) %10, %25 ve %50 oranlarında katkılanarak elde edilen PANI ve katkılı dört adet örnek olmak üzere toz karışımlar hazırlandı.

3.3 Örneklerin Preslenmesi

Malzemenin dielektrik özelliklerinin incelenmesi ve elektriksel parametrelerinin ölçülebilmesi öncesinde; PANI için yaklaşık %10, %25, %50 bağıl yoğunluğa sahip silindirik saf PANI ve Bazalt katkılı PANI peletler elde etmektir. Elektriksel özellikleri incelenebilmesi ve ölçüm kolaylığı sağlamak için örneklerin geometrik yapısı Resim 3.4’teki cihaz ile pelet haline getirildi.

Malzemeler:

Yüksek saflıkta PANI tozlar, yüksek saflıkta Bazalt tozlardan KYZ13 kodlu olmak üzere iki örnek karışımı üzerinde çalışma oldu.

Yapılan işler:

Örneklerde kullanılacak malzemenin kütlesini tartmak ve disk haline getirilmesi için mekanik tek eksenli presle sıkıştırma şeklinde işlemler olmuştur. Burada elde edilen örnekler pelet haline gelip şekil 3.4b’ de görülmektedir.

Kullanılan cihazlar:

Hassas Terazi, Kalıp için tek (z) eksenli pres cihazı olup bunlar aşağıda ki şekil 3.3a’ da gösterilmektedir.



a)

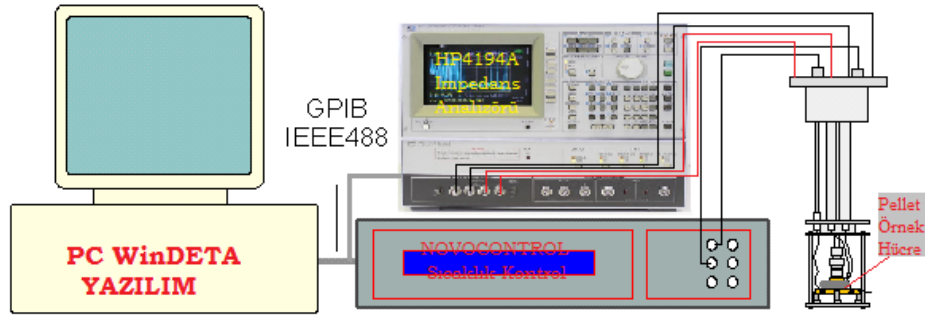


b)

Şekil 3.4 a) Tek eksenli pres cihazı, b) hazırlanan örneklerin görünümü

3.4 Empedans Spektroskopisi

Empedans spektroskopileri, frekansa bağlı olarak test edilecek bir malzemenin kompleks empedansını, dielektrik sabitini ve iletkenlik gibi elektriksel parametreleri hakkında bilgi veren cihazlardır. Bu çalışma da “HP4194A Empedans spektroskopisi” kullanılmış olup frekans aralığı 100 Hz ile 15 MHz’ dir. Empedans spektroskopi ve Novocontrol deneysel düzeneğinde cihazlar aşağıdaki şekil 3.5’teki gibi bağlanmıştır.



Şekil 3.5 Empedans ölçümünün sıcaklığa bağlı deneysel düzenek

Ölçümler yukarıdaki düzenekteki gibi olup, her bir ölçüm için uygulanan RMS voltajı 1 Volt olup (AC Volt [V_{rms}]=1,00) bu şekilde uygulanan frekans ile örnekler etkileştirilip farklı sıcaklıklarda (oda sıcaklığından başlanıp 150°C'ye kadar 10°C aralıklarla artırılarak) sonuçlar alınmıştır.

3.4.1 Empedans Ölçümleri ve Değerlendirme:

Frekansa bağlı elektriksel davranışları incelenmesi için özellikle hazırlanan pelet şeklindeki örneklerin empedans parametrelerinden reel dielektrik sabitleri, reel ve sanal elektriksel modülüsleri incelenmiştir. Değerlendirmeler bu parametreleri kapsadığı için bu ölçümler dikkate alınmıştır. Bu ölçümler PANI ve farklı oranlarda ki KYZ13 kodlu bazalt katkılı örneklerin hem dielektrik sabiti değişimleri hem de elektriksel modülüsleri sıcaklığa bağlı (30 °C' den 150 °C' ye kadar 10 °C aralıklarla artırılarak) olarak yapılmıştır.

3.4.2 PANI ve PANI+KYZ13 Dielektrik Sabiti Ölçümleri:

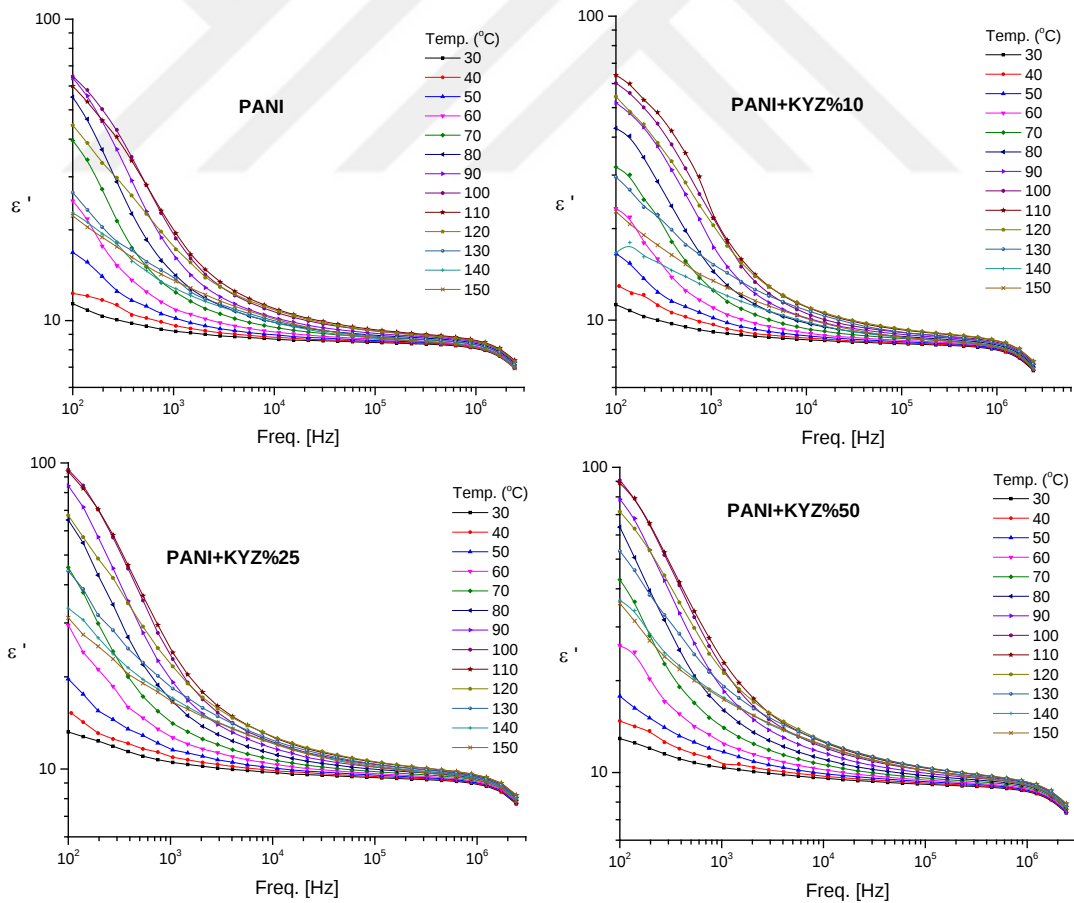
Kompleks dielektrik sabitinin frekansa bağlı reel ve sanal olmak üzere iki değişkene sahiptir. Bu bakımdan reel dielektrik sabiti; artan frekans ve sıcaklık parametresine bağlı değişimleri ölçülmüştür. Örneklerin sırasıyla reel dielektrik sabitleri hakkında bilgiler aşağıdaki başlıklarda sunulmuştur.

Frekansa ve sıcaklığa bağlı reel dielektrik sabiti ölçümleri dört farklı örneğe ait değişim grafiği aşağıdaki Şekil 3.6'da verilmektedir. Frekansa bağlı; 100 Hz'den 2MHz'e ve sıcaklığa bağlı 30 °C'den 150 °C'ye kadar reel dielektrik sabiti ve dielektrik güç değişimlerine bakılarak katkısız ve katkılı örneklerin dielektrik özellikleri ortaya konmuştur.

PANI iletken polimeri yarıiletken özellik ve KYZ13 kodlu bazalt örneği volkanik atıklardan elde edilip dielektrik özellik sergilemektedir.

Bu ikili toz malzeme karışımından elde edilen katkısız PANI ile bazalt katkılanan PANI örneklerinin; frekansa ve sıcaklığa bağlı dielektrik güç analizinden ideal bir dielektrik özellik kazandığı görülmektedir. Bu anlamda dielektrik güç değerindeki değişim PANI'ye ağırlıkça katkılanan KYZ13 bazalt örneği için optimum katkı oranı belirlenir.

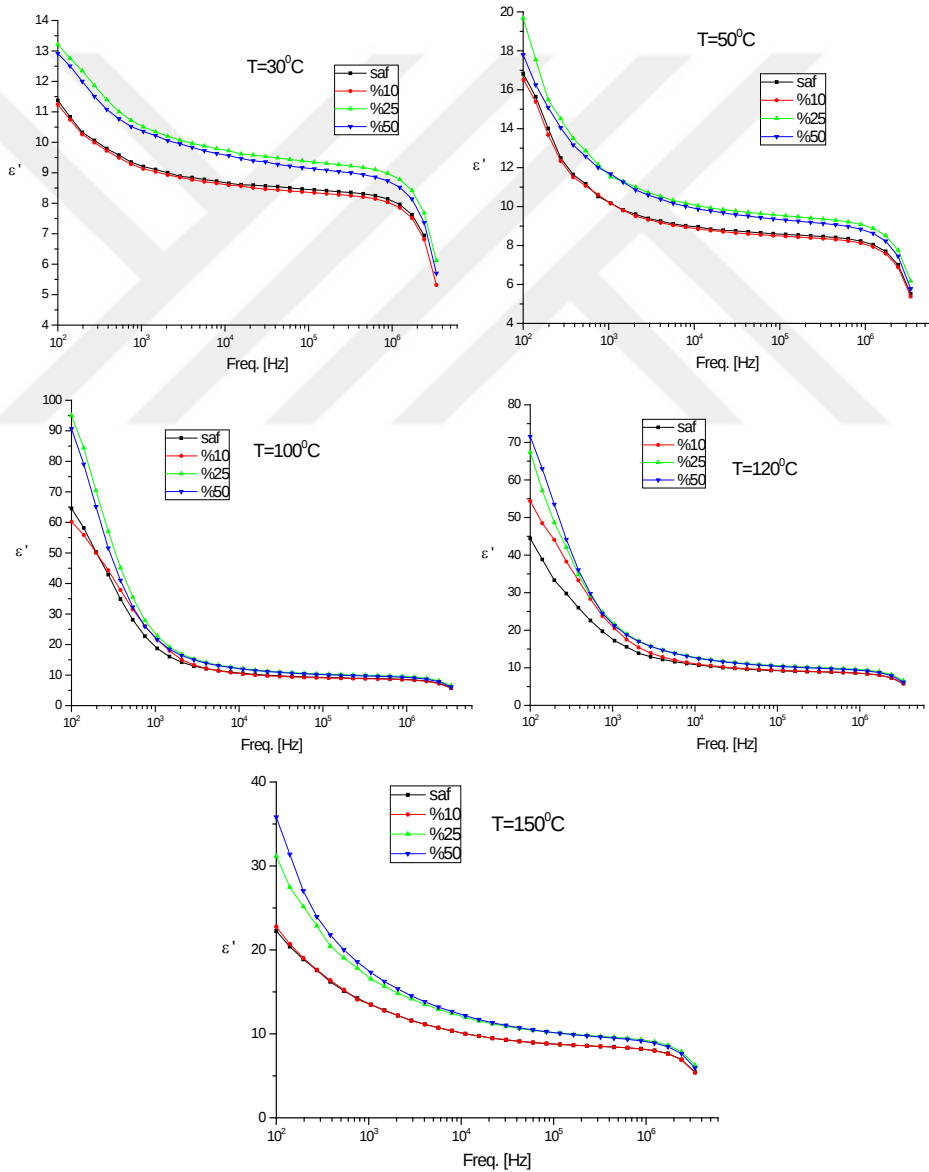
Burada saf PANI ve PANI katkılı KYZ13 örnekleri artan frekansa bağlı (100 Hz'den 2MHz' e kadar) reel dielektrik sabitleri azalmakta ve sıcaklığa bağlı olarak (30 °C' den 150 °C' ye kadar) artmakta olduğu görülmektedir. Homojen iletken polimer PANI örneğinin dielektrik gücü sıcaklık ile artmaktadır. Homojen malzeme yapısına katkılanan KYZ 13 örneğinin dipolar etkisi bakımından ağırlıkça dağılımları içeren oksitler; SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO ve CaO gibi bileşikler olup özellikle düşük frekanslarda polarizasyonu güçlendirdiği görülmektedir.



Şekil 3.6 Frekansa bağlı reel dielektrik sabitinin değişim grafiği; a) PANI, b) PANI+%10 KYZ13, c) PANI+%25 KYZ13, d) PANI+%50 KYZ13.

Bu durum artan frekans ile reel dielektrik sabiti azalmakta iken artan sıcaklık ile arttığını ve aynı zamanda her bir örneğin katkı ile bu parametrenin güçlendiği göstermektedir. Bu durumu daha net görmek için reel dielektrik sabitleri değişimi, örnekler bazında sıcaklık değişimlerine bağlı; 30 °C' de, 50 °C' de, 100 °C' de, 120 °C' de ve 150 °C' de olmak üzere kıyaslanmasına ait grafikler Şekil 3.7' de verilmektedir.

Burada özellikle ayırt edici değişimin dipol yapısına ait davranışların sergilendiği düşük frekans bölgesinde görmektedir. Düşük frekans bölgesinde, dielektrik sabiti seviyeleri katkı oranlarına bağlı değişim sergilediği ve dielektrik gücü bakımından değerlendirilip optimum durum ortaya konabilmektedir.



Şekil 3.7 Frekansa bağlı reel dielektrik sabitinin farklı sıcaklıklardaki grafiği; a) 30°C, b) 50°C, c) 100°C, d) 120°C, e) 150°C.

Burada reel dielektrik sabitinin frekansa bağı farklı sıcaklıklarda değişimlerinin kıyaslanma grafiklerine bakıldığında;

- Artan frekans ile dielektrik sabitinin azaldığı,
- Katkı oranının artması ile dielektrik sabitinin arttığı,

her bir örnek için görülmektedir.

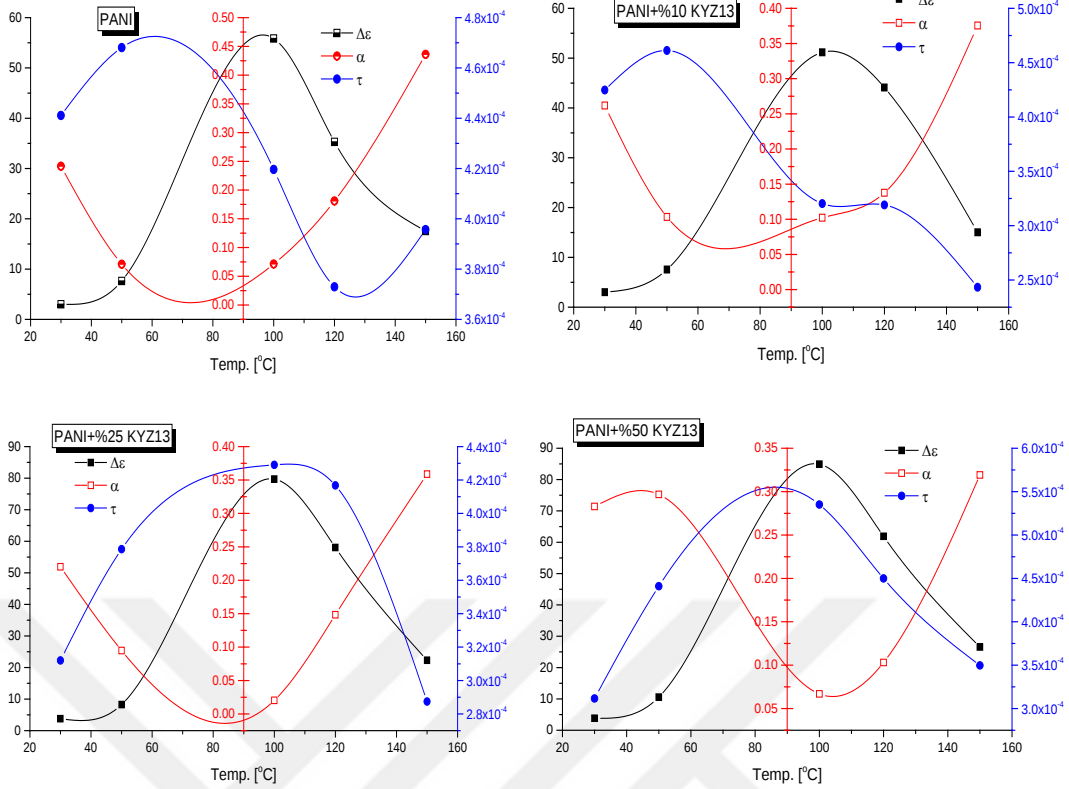
Bu durum, hem katkı oranın artması hem de sıcaklık artmasına bağı olarak; PANI yarıiletken davranış gösteren polimer malzemesinin dielektrik özelliğı 100 °C'ye kadar artırdığı ve daha sonra artan sıcaklık ile azaldığı görülmüştür. PANI'ye KYZ13'ün katkı oranı %10' da ciddi bir değişim olmadığı, %25 oranında ciddi bir artan değişim olduğu ve %25 ile %50 oranlarında ciddi bir değişim olmadığı görülmüştür. Bu ölçümler sonucunda; PANI' ye bazalt KYZ13'ün katkılanması ile en yüksek dielektrik sabiti ve gücü değişimi %25 oranında sağlandığı görülmüştür. Dielektrik özelliğı kazandıran KYZ13 için optimum katkı oranı %25 olduğu bu ölçümlerden söylenebilir.

Bu durumda, dielektrik güç, soğurma katsayısı ve durulma zamanları parametreleri kıyaslamalı olarak; PANI, PANI+%10 KYZ13, PANI+%25 KYZ13, PANI+%50 KYZ13 örnekleri için değişim grafikleri Şekil 3.8' de verilmiştir. Dielektrik güç, soğurma katsayısı ve durulma zamanları parametrelerine ait değerler, deneysel olarak elde edilen Şekil 3.1 grafiklerindeki değişimlerinden teorik olarak hesaplanmış sonuçlardır. Bu değerler denklem 2.12 ile fit edilerek elde edilmiştir.

Analiz edilerek elde edilen bu değişimler; dielektrik güç, soğurma katsayısı ve durulma zamanlarının sıcaklığa bağı olarak davranışları:

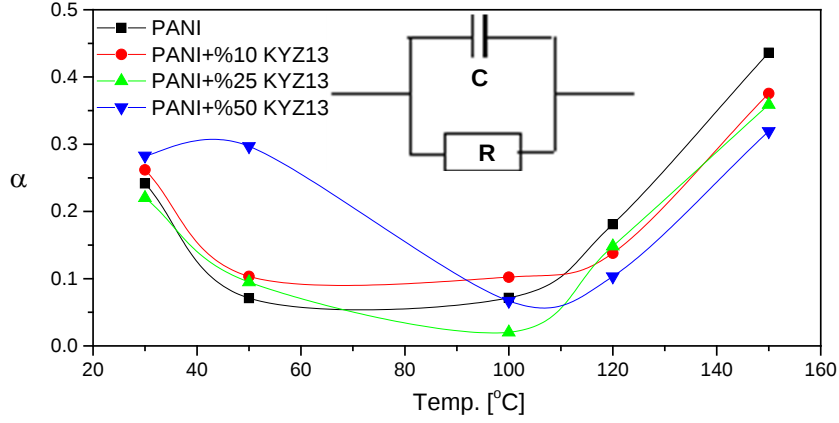
- $\Delta\epsilon$; dielektrik güç açısından en ideal dielektrik yapı her bir örnek için sıcaklık 100 °C'de gözlemlendiğı,
- α ; soğurma katsayısı açısından 0'a yaklaşan en düşük değer 100 °C'de gözlemlendiğı,
- τ ; durulma zamanı açısından maksimum değere 100 °C'de gözlemlendiğı,

görülmektedir.



Şekil 3.8 Dielektrik güç, soğurma katsayısı ve durulma zamanının sıcaklığa bağlı grafiği; a) PANI, b) PANI+%10 KYZ13, c) PANI+%25 KYZ13, d) PANI+%50 KYZ13.

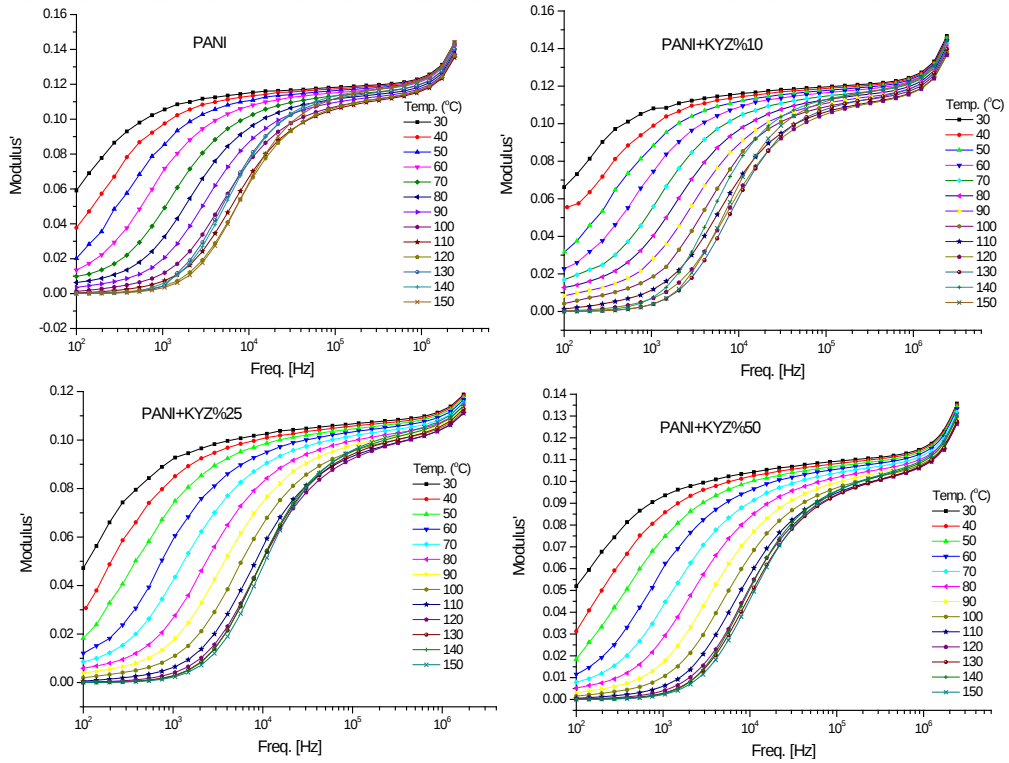
Bu bize ağırlıkça en iyi karışım oranı optimizasyonu sağlamıştır. Bu durumda yarıiletken özellik taşıyan PANI' ye dielektrik özelliği kazandırılması açısından ağırlıkça KYZ 13 katkı oranı %25'in en ideal oran olduğu anlaşılmaktadır. Saf PANI polimer ile KYZ 13 katkılı malzemenin soğurma katsayısı değerlerine bakılarak eşdeğer devre yapısı ortaya konmaktadır. Örneklerin empedans parametrelerine ait kapasitif ve direnç değerleri içermesi, paralel bağlı eşdeğer bir Direnç-Kapasitor (R-C) devresi Şekil 3.9 grafiği içerisindeki gibi özelliktedir. Soğurma katsayısı değerlerine bakılarak ortaya konan Debye tipi değişim; ideal olmayan-Debye tipi özelliğinden ideal-Debye tipi özelliğine doğru dönüşümü 50°C' den 100°C'deki sıcaklığa doğru artış seviyesinde en iyi KYZ 13 %25 katkı oranında gözlemlendiği Şekil 3.9'daki grafikten görülmektedir.



Şekil 3.9 α soğurma katsayısı sıcaklığa bağlı PANI, PANI+%10 KYZ13, PANI+%25 KYZ13, PANI+%50 KYZ13 grafiği ve eşdeğer R-C devresi gösterimi

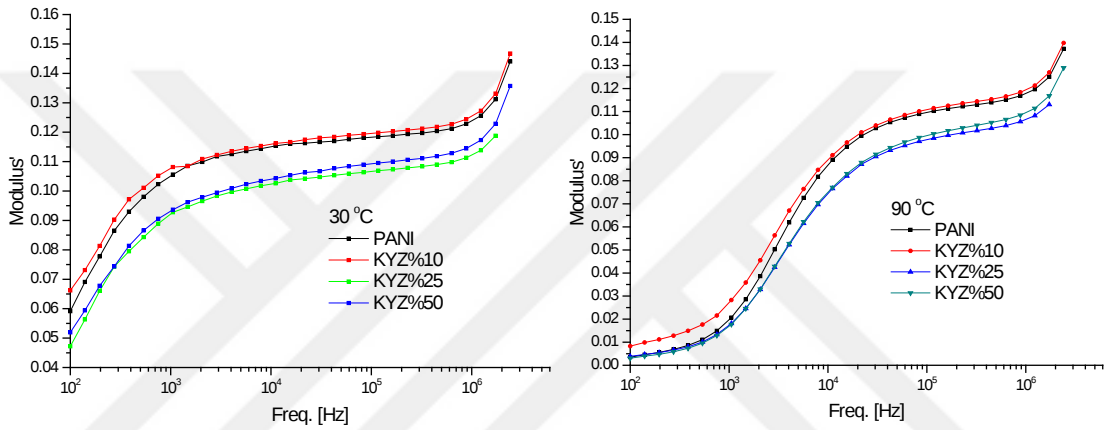
3.4.3 Elektriksel Modülüs Davranışları İncelenmesi

PANI ve PANI'ye farklı KYZ13 katkı oranları için reel elektriksel modülüsün (M') frekansa bağlı davranışları Şekil 3.10 grafiğinde verilmektedir. Burada elektriksel modülüsün frekansa bağlı değerleri dipol yapısındaki değişimlerini daha net görmemizi sağlamaktadır. Şöyle ki sıcaklık artıkça elektriksel modülüs değerleri dipol yapısı etkinliğine bağlı olarak belirgin değişimini göstermektedir.



Şekil 3.10 Frekansa bağlı reel elektriksel modülüs grafiği; a) PANI, b) PANI+%10 KYZ13, c) PANI+%25 KYZ13, d) PANI+%50 KYZ13.

İyonik iletkenliği PANI polimerik yarıiletken malzemede güçlü bir şekilde korunduğunu Şekil 3.11 grafiğinde görmekteyiz. Burada iyonik yapı düşük frekans aralığında doyum bölgesine sahip değil iken sıcaklık artması ile iyonik iletkenlik değişim sergilediği net olarak ortaya çıkmakta ve frekans artıkcı değişimin daraldığı görülmektedir. Bu durumda iyonik iletkenlik yarıiletken özellik taşıyan PANI polimer malzemesi sıcaklığa bağı iyonik polarizasyona sahiptir. KYZ13 kodlu bazalt toz malzemesi homojen katkılanması ile elde edilen örneklerde en iyi polarizasyon 30 °C' de %25 KYZ13 örneğinde görüldüğü gibi bu durum 90 °C' de aynı oranda olduğı Şekil 3.11'de görülmektedir.



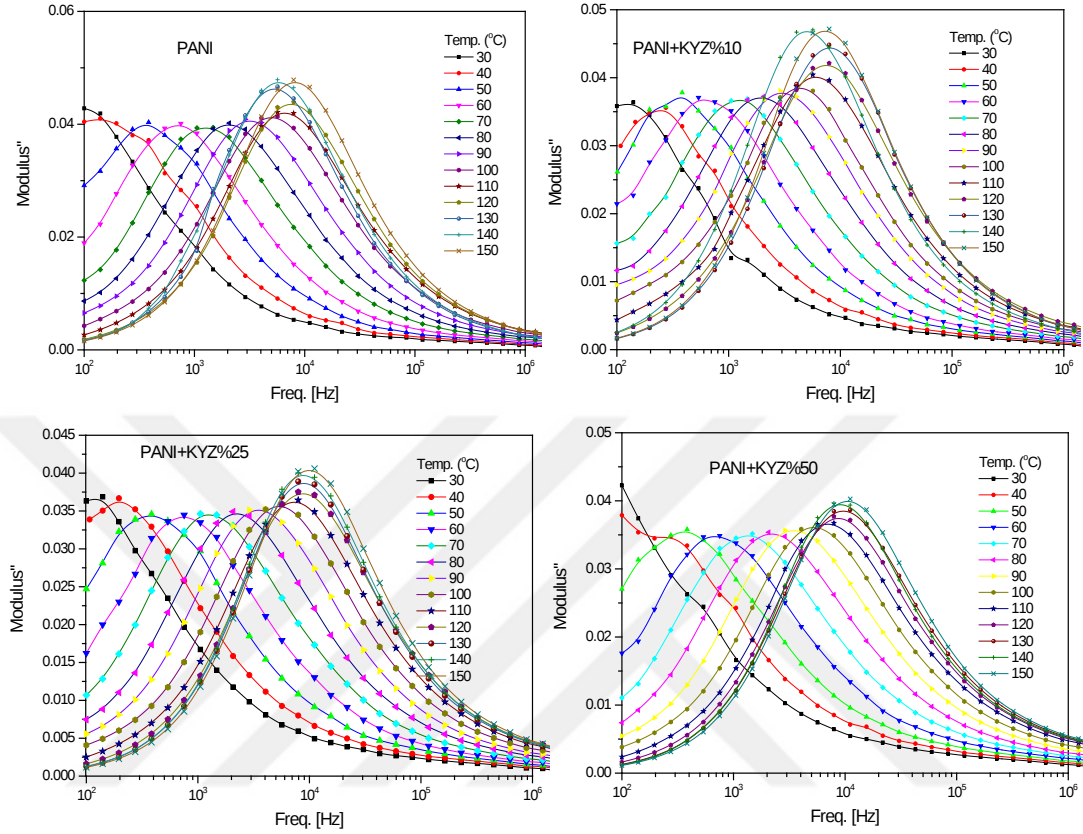
Şekil 3.11 Frekansa bağı reel elektriksel modulusun farklı sıcaklıklardaki grafiğı; a) 30°, b) 90°.

Sanal elektriksel modulus (M'') frekansa bağı davranışları Şekil 3.12 grafiğinde görülmektedir. Burada özellikle her bir örneğın kritik frekans açısından sıcaklık ile nasıl değişim sergilendiğı görülmektedir.

Sıcaklık artmasına bağı olarak her bir örneğın kritik frekans değeri yükselmektedir. Bu durum polimerin iyonik yapısındaki dielektrik malzeme katkısına bağı olarak kritik frekans değeri belli bir sıcaklığa kadar artırdığı görülmektedir. Dielektrik gücün 100 °C'ye kadar artması durumu sanal elektriksel modulse bağı kritik frekans artmasını aynı şekilde görmekteyiz.

Frekansa bağı sanal elektriksel modulus değişimi belli sıcaklıklar için Şekil 3.13 grafiğinde verilmektedir. 30 °C' de kritik frekans değeri net oluşmamıştır. Oda sıcaklıklarında her bir örneğın kritik frekans veya maksimum nokta değeri enerji kaybına bağı kritik değişim görülmemektedir. Deneyel ölçüm frekans aralığında sıcaklığın artmasına bağı olarak 60 °C'den 100 °C'ye kadar maksimum noktanın

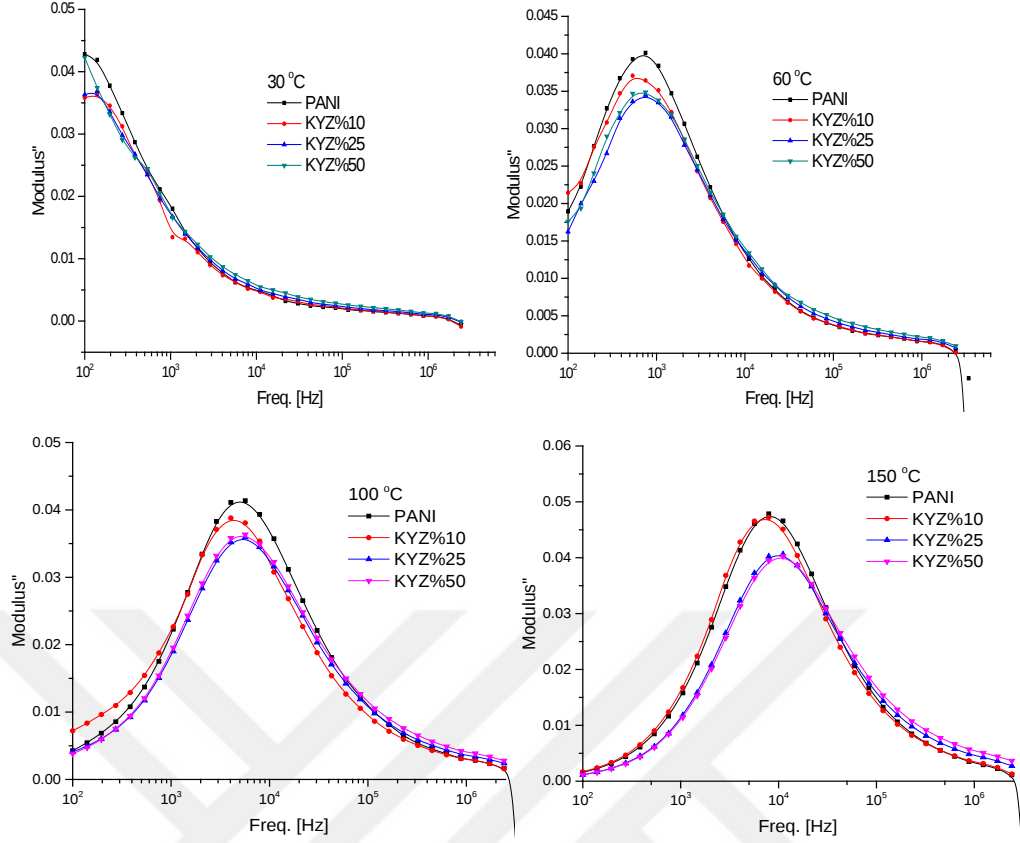
oluştugu görülmektedir. 100 °C' den sonra kritik frekans değeri aynı seviyelerde olup sanal elektriksel modüluse seviyelerinde katkının armasına bağlı azaldığı görülmektedir.



Şekil 3.12 Frekansa bağlı sanal elektriksel modulus grafiği; a) PANI, b) PANI+%10 KYZ13, c) PANI+%25 KYZ13, d) PANI+%50 KYZ13.

Daha yüksek sıcaklıklara doğru sanal elektriksel modulus değeri artmaktadır. Bu durumda artan sıcaklık ile yani 100 °C'den 150 °C'ye kadar enerji kaybının etkisi katkılı malzeme yapısında önemli farklılık oluşmamaktadır. Bu sıcaklıklar için aynı kritik frekans değerlerine sahip malzeme olduğu görülmekte ve enerji kaybı değişiminin kararlılığına sahiptir.

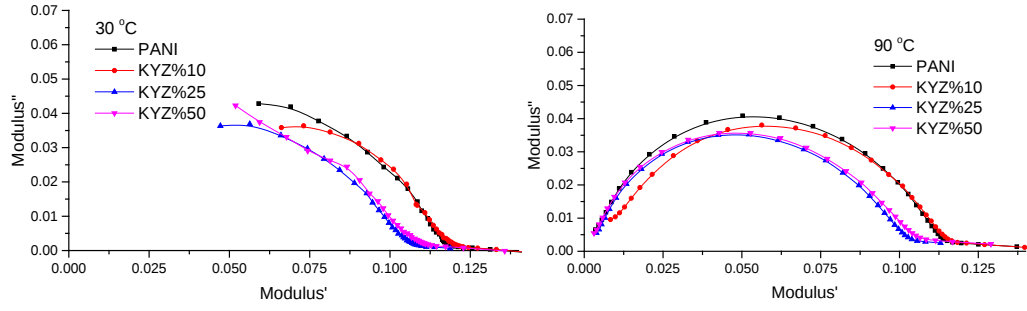
Bu değişim 100 °C' den sonra kritik frekanstaki sanal elektriksel modulusun azalan değeri bize optimum katkı oranı için bir bilgi verebilir. Bu durumda ideal katkı oranını belirlemek açısından PANI'ye %25 ile %50 KYZ13 katkılandırılması ile değişim aynı seviyede olduğu ve bu örneklerin karışım oranı için optimum seviye değerlendirilebilir.



Şekil 3.13 Frekansa bağlı sanal elektriksel modulus grafiği; a) 30°, b) 60°, c) 100°, d) 150°.

Her bir örneğin elektriksel modulusunun reel ve sanal değerlerine bağlı olarak 30° ve 90° ' de ki Cole-Cole grafikleri Şekil 3.14'de verilmektedir. Bu grafikler bize eşdeğer elektrik devre elemanı biçimi hakkında bize bilgi vermektedir. Yarım daire ve lineer değişim şeklindeki grafiklerden eşdeğer devre analizi yapılırsa; seri bir R_s direncine bağlı paralel bir R_p direnci ile C_p kapasitörlü aygıt özelliği göstermektedir.

Bu Cole-Cole grafiği değişimlerine bakıldığında sıcaklığa bağlı olarak; 30 °C' de ideal bir eşdeğer $R_p C_p$ aygıt devresi ortaya çıkmaz iken, 90°C' de ideal bir paralel $R_p C_p$ aygıt devresine dönüştüğü görülmektedir. Bu durumda sıcaklığa bağlı yapılan ölçümlerden hazırlanan PANI+KYZ13 karışım örneklerinin bir eşdeğer devre özelliği kazandığı görülmektedir.



Şekil 3.14 Elektriksel Modulusun Cole-Cole grafiği

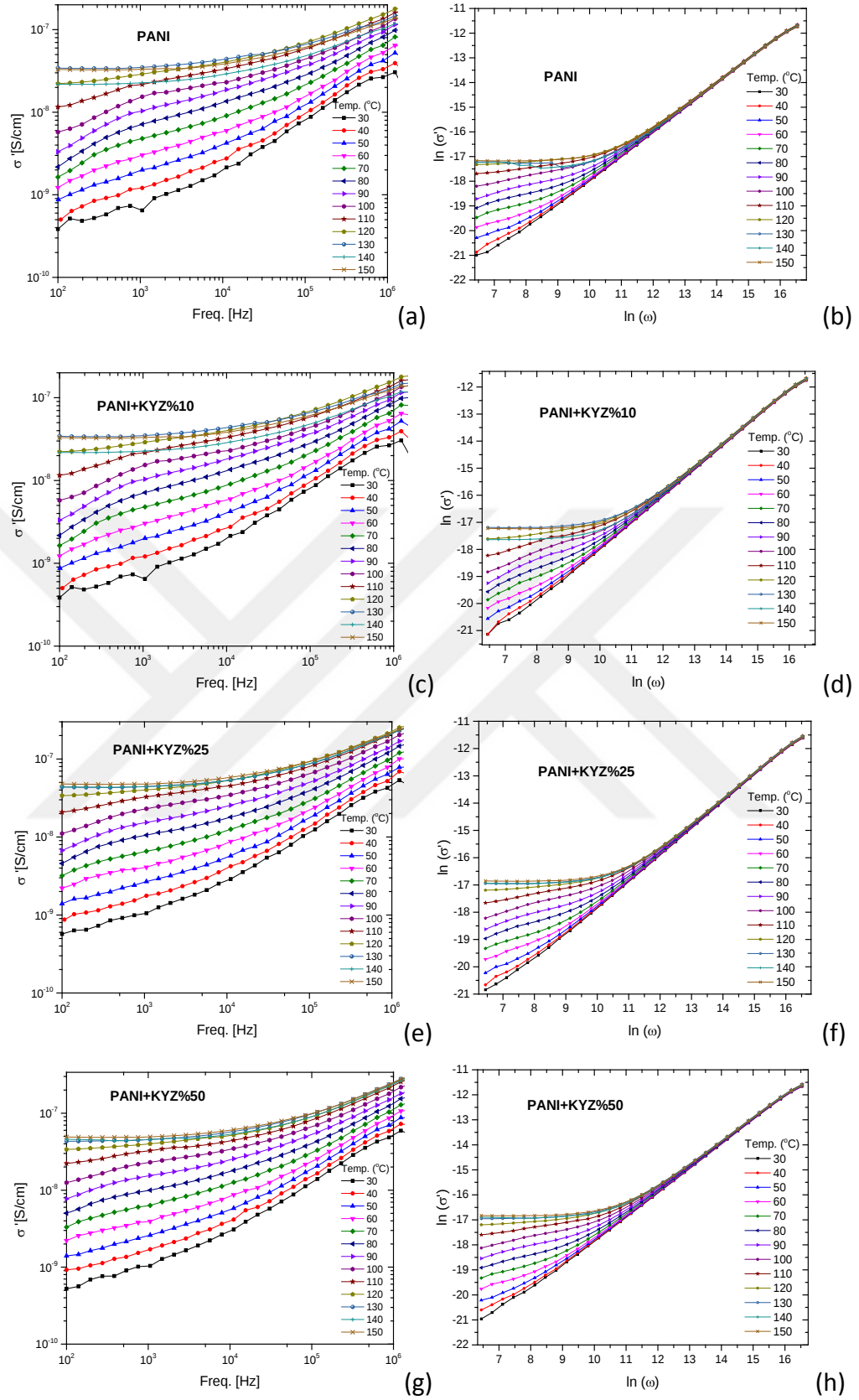
Bu durumda elde edilecek karışım ve sıcaklık parametresine bağlı olarak hazırlanan örneklerin eşdeğer elektrik devre özelliği sergileyecek durum ortaya konabilmektedir. Özellikle PANI polimerik yarıiletken özellik taşıyan malzemeye dielektrik özellikli bazalt malzemesinden KYZ13 kodlu örneğin ağırlıkça %25 katkılandırılması ile ideal bir elektrik RC (Direnç-Kapasitans) devresi ortaya konabileceğini görülmektedir.

3.5 Elektriksel İletkenlik Mekanizmasının İncelenmesi

Dört farklı örneğin alternatif akım (AC) reel elektriksel iletkenlik σ (S/cm) ölçümleri yapılmıştır. Elektriksel iletkenlik mekanizması açısından malzemelerin davranışları incelediğimizde PANI, PANI+%10KYZ13, PANI+%25KYZ13 ve PANI+%50KYZ13 örneklerinin Şekil 3.15’de grafikleri görülmektedir.

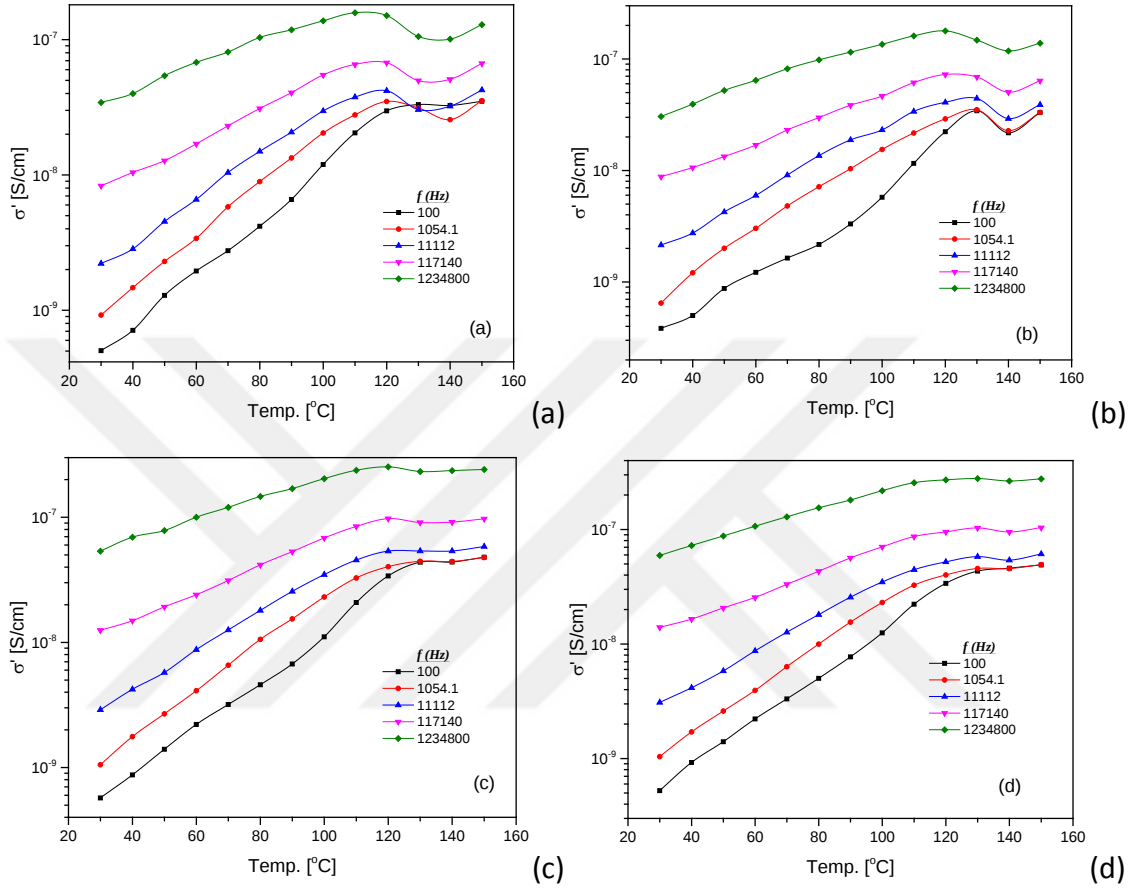
Burada örneklerin artan frekans ve sıcaklık ile iletkenliğinin arttığı görülmektedir. Ayrıca sıcaklık artmasına bağlı olarak toplam iletkenliğin içerisinde hem alternatif akım (AC) hem de doğru akım (DC) bileşeni düşük frekans bölgesinde ortaya çıktığı Şekil 3.15 (b,d,f,h) $\ln \sigma - \ln \omega$ tam logaritmik grafiklerinde görülmektedir.

PANI, PANI+%10 KYZ13, PANI+%25 KYZ13 ve PANI+%50 KYZ13 örnekleri oda sıcaklığı civarında AC iletkenlik mekanizmasına sahip iken artan sıcaklık ile DC iletkenlik mekanizması ortaya çıktığı söylenebilir.



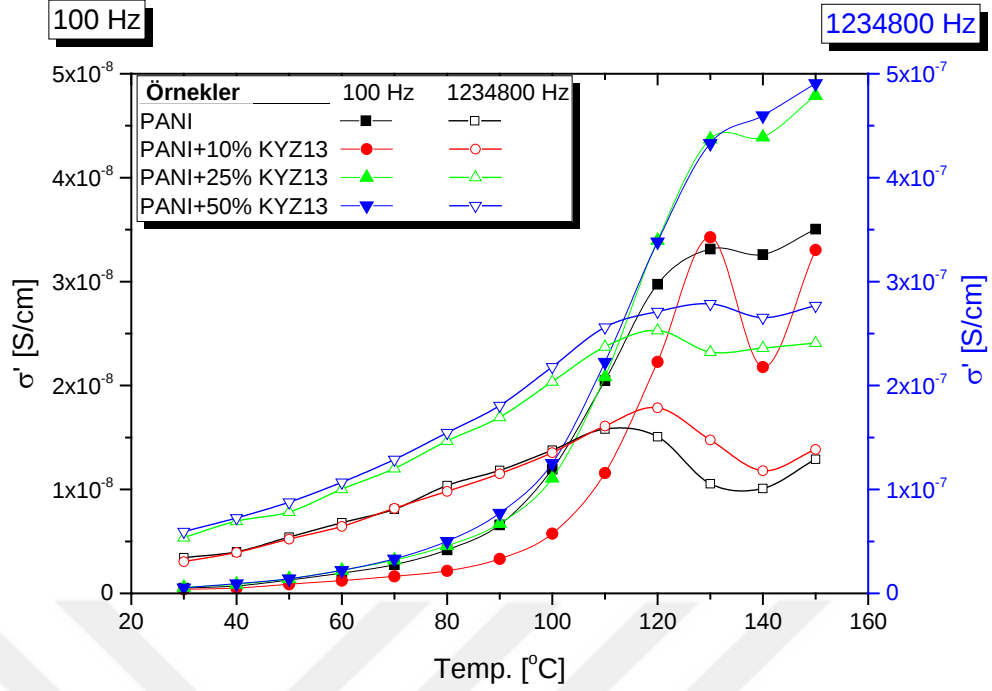
Şekil 3.15 Frekansa ve açısal frekansa bağlı log-log reel elektriksel iletkenlik grafiği

Artan sıcaklığa bağlı olarak reel iletkenlik değişimlerinin de 120 °C' ye kadar arttığı ve yarıiletken malzemelerin iletkenlik değeri 10^{-8} S/cm seviyesinde olduğu Şekil 3.16'daki grafiklerden görülmektedir.



Şekil 3.16 Sıcaklığa bağlı reel iletkenlik grafiği; a) PANI, b) PANI+%10 KYZ13, c) PANI+%25 KYZ13, d) PANI+%50 KYZ13.

Düşük ve yüksek frekanslarda iletkenliğinin sıcaklık ile değişimine bakıldığında PANI yarıiletken davranışı sergilediği Şekil 3.17'den görülmektedir. PANI iletken polimer malzemesi olup katkılanan KYZ13 malzemenin yapısında SiO_2 bileşik olarak en yüksek oranda içermesine bağlı olarak dielektrik özelliği güçlendirdiği ve sıcaklığa bağlı iletkenlik hem düşük (100 Hz) hem de yüksek (1,2 MHz) frekans bölgesinde ki değişiminin yarıiletkenlerin iletkenlik davranışı sergilemektedir. Örneklerin sıcaklığa bağlı iletkenlik değişimlerine bakıldığında optimum durum KYZ13 katkısının ağırlıkça katkı oranı %25 seviyesindedir.



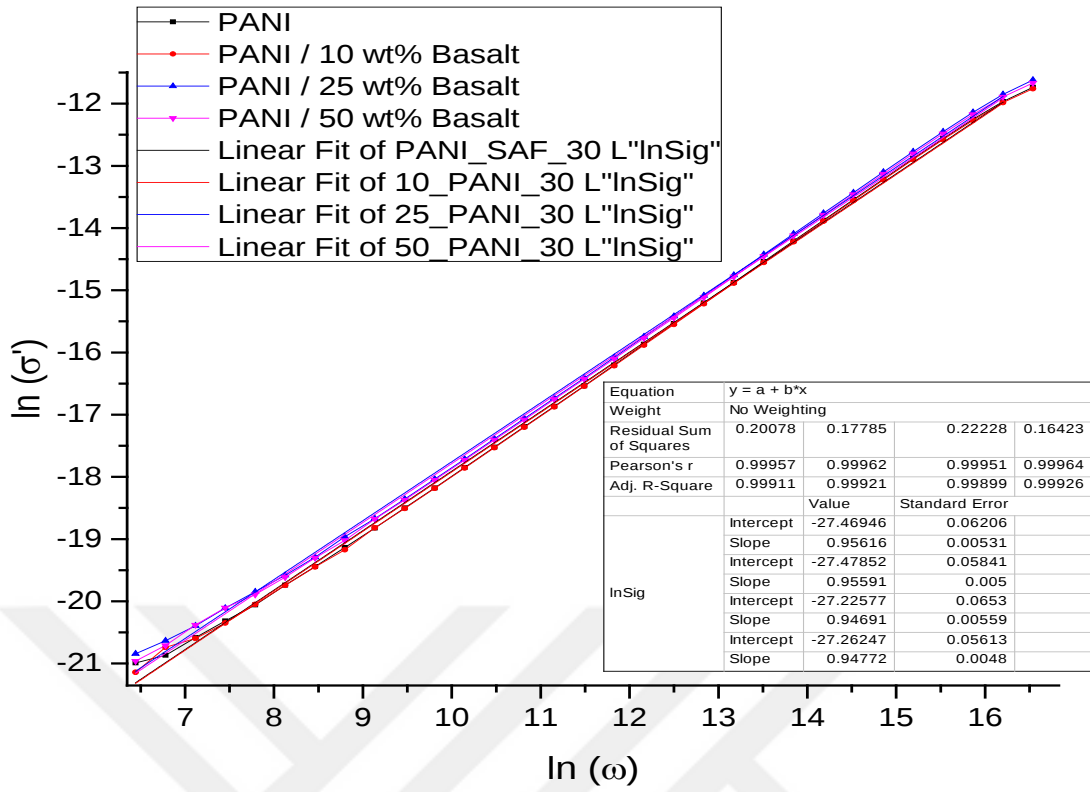
Şekil 3.17 Sıcaklığa bağlı iletkenliğin 100Hz ve 1234800 Hz frekanstaki grafiği; PANI, PANI+%10 KYZ13, PANI+%25 KYZ13 ve PANI+%50 KYZ13.

Bu durumda yarıiletken özelliğinin güçlendirilmesi düşük ve yüksek frekans bölgesinde iletkenlik mekanizması açısından bazalt malzemesi KYZ13 kodlu olan örneğin ağırlıkça katkılandırma oranının optimum değeri %25 olduğu görülmüştür.

3.5.1 AC İletkenlik Mekanizması ve Değerlendirmesi

Açısal frekansa bağlı AC iletkenlik, σ_{ac} , katı örnekler için genel değerlendirmesi Jonscher's Güç Yasasına bağlı değerlendirilmekte olup, denklemdeki s parametresi fit edilerek hesaplanmıştır. Bu değerin sıcaklığa ve açısal frekansa bağlı olarak iletkenlik mekanizması incelemesi aşağıdaki gibidir. Şekil 3.18'den 21'e kadar olan grafiklerden elde edildi ve yük taşınım mekanizması iletkenliğe bağlı ortaya kondu. Burada ölçülen değerler grafik üzerinde gösterilmiştir.

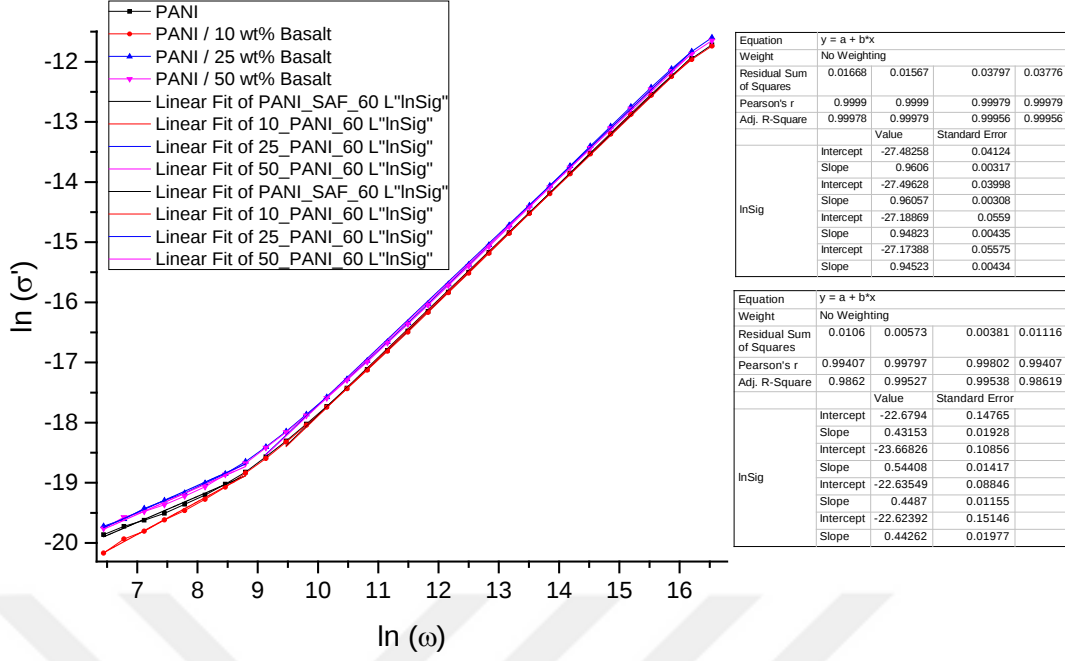
Sıcaklığa bağlı 30 °C'de her bir örneğini iletkenlik mekanizması s değeri 0,95 ile 0,94 arasında değiştiğinden Kuantum Mekanik Tünelleme (QMT) modeline uygun davranış sergilemektedir. Bu değişim ve s değeri hesaplanması ile birlikte Şekil 3.17'de verilmektedir. 30 °C'de bütün örneklerin tek iletkenlik mekanizmasına sahip olduğu görülmektedir [45]. Bu durum sıcaklık arttıkça iki tane iletkenlik mekanizması ortaya çıktığı Şekil 3.18'den görülmektedir.



Şekil 3.18 iletkenlik $\ln \sigma_{AC} = f(\ln \omega)$ grafiği 30 °C' de; (s=0,95 ile 0,94).

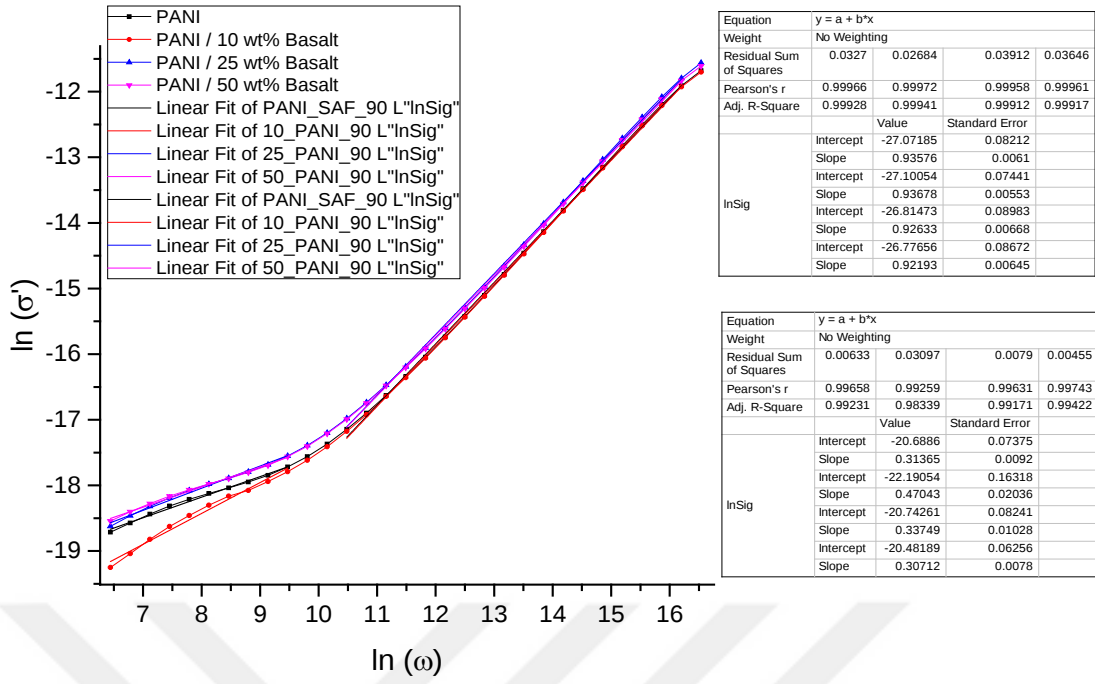
Sıcaklığa bağlı 60 °C de her bir örneğin iletkenlik mekanizması frekans üssü s değeri yüksek frekans bölgesinde 0,96 ile 0,94 arasında değiştiğinden Kuantum Mekanik Tünelleme (QMT) modeline uygun davranış ve düşük frekans bölgesinde s değeri 0,43 ile 0,54 arasında değiştiğinden Bariyer Sıçrama Bağlantısı Modeli (CBH) mekanizması sergilemektedir [46].

Bu değişim için $\ln \sigma_{AC} = f(\ln \omega)$ ve s değeri hesaplanması ile birlikte Şekil 3.18'de verilmektedir.



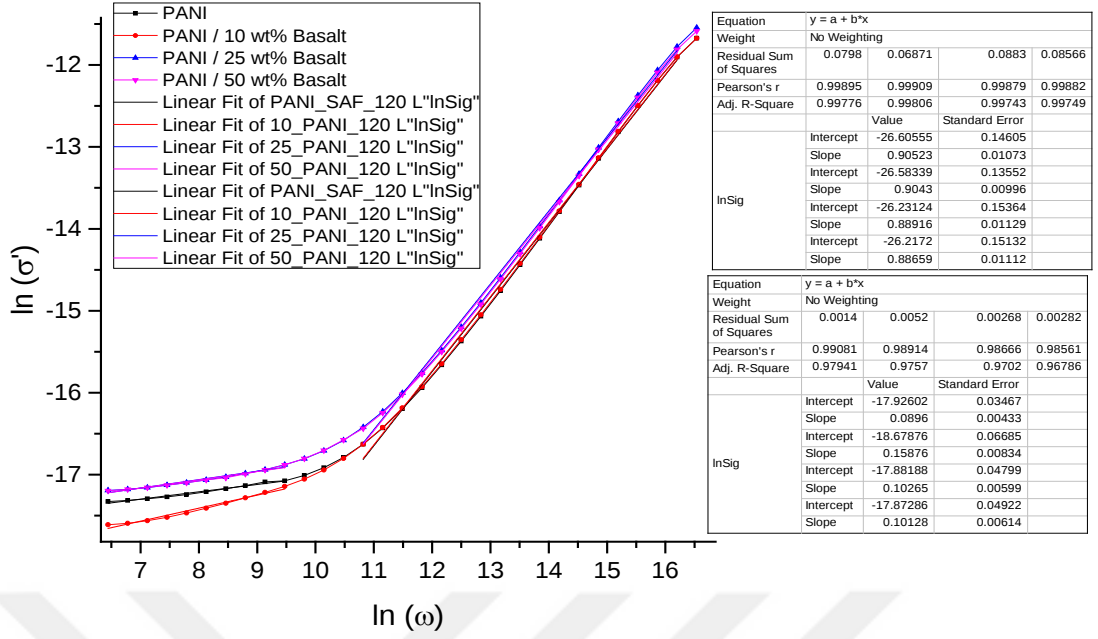
Şekil 3.19 İletkenlik $\ln \sigma_{AC} = f(\ln \omega)$ grafiği 60 °C' de; (yüksek frekans bölgesinde; $s=0,96$ ile 0,94) ve (düşük frekans bölgesinde; $s=0,43$ ile 0,54).

Sıcaklığa bağlı 90 °C de her bir dört örnekteki iletkenlik mekanizması frekans üssü s değeri yüksek frekans bölgesinde 0,93 ile 0,92 arasında değiştiğini lineer fit ile hesaplandı. Bu durumda iletkenlik mekanizması Kuantum Mekanik Tünelleme (QMT) modeli ile uyumlu ve düşük frekans bölgesinde s değeri 0,30 ile 0,47 arasında değiştiğinden Bariyer Sıçrama Bağlantısı Modeli (CBH) mekanizması ile taşıyıcı yük transferi oluşmaktadır [47]. Bu değişim için $\ln \sigma_{AC} = f(\ln \omega)$ ve s değeri hesaplanması ile birlikte Şekil 3.19'da verilmektedir.

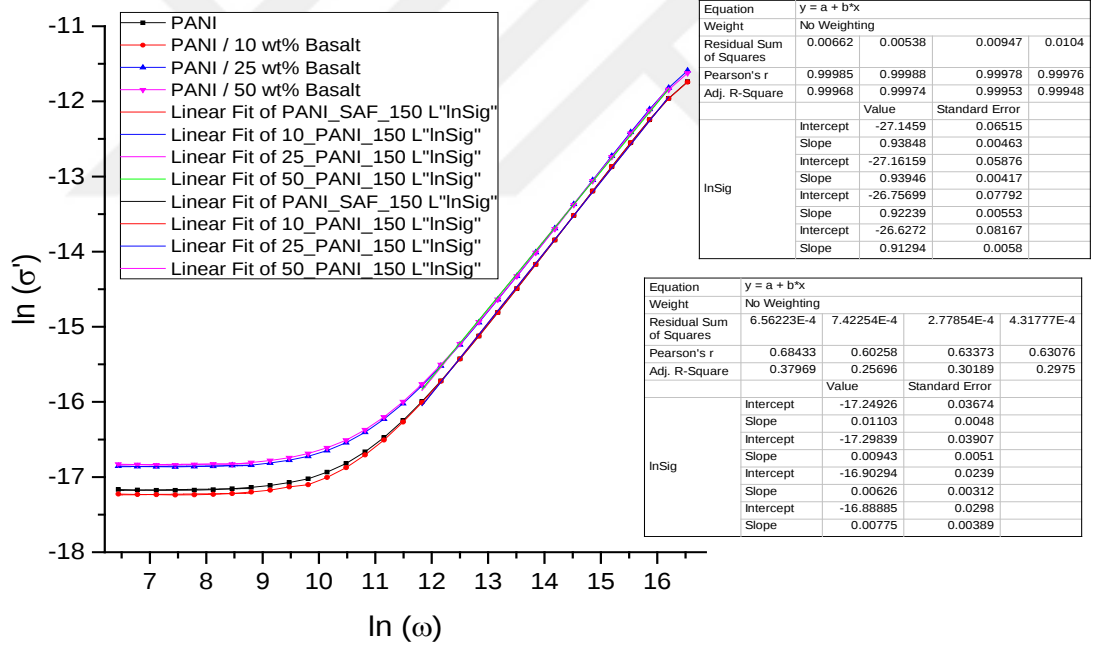


Şekil 3.20 İletkenlik $\ln \sigma_{AC} = f(\ln \omega)$ grafiği 90 °C' de; (yüksek frekans bölgesinde; $s=0,93$ ile $0,92$) ve (düşük frekans bölgesinde; $s=0,30$ ile $0,47$).

Sıcaklığa bağlı 120 °C de her bir örneğin iletkenlik mekanizması frekans üssü s değeri yüksek frekans bölgesinde 0,90 ile 0,88 arasında değiştiği hesaplandı. Sıcaklığa bağlı iletkenlik mekanizması Kuantum Mekanik Tünelleme (QMT) modeli ile uyumlu ve düşük frekans bölgesinde s değeri neredeyse sıfıra yakın 0,08 ile 0,15 arasında değiştiğinden dolayı yakın DC iletkenlik mekanizması oluşmaya başladığı söylenebilir [48]. Bu değişime ait grafik ($\ln \sigma_{AC} = f(\ln \omega)$) ve s değeri hesaplanması ile birlikte Şekil 3.20 grafiğinde verilmektedir.



Şekil 3.21 İletkenlik $\ln \sigma_{AC} = f(\ln \omega)$ grafiği 120 °C' de; (yüksek frekans bölgesinde; $s=0,90$ ile $0,88$) ve (düşük frekans bölgesinde; $s=0,08$ ile $0,15$).



Şekil 3.22 İletkenlik $\ln \sigma_{AC} = f(\ln \omega)$ grafiği 150 °C' de; (yüksek frekans bölgesinde; $s=0,93$ ile $0,91$) ve (düşük frekans bölgesinde; $s=0,00$ ile $0,01$).

150 °C de sıcaklığa bağlı PANI, PANI+%10 KYZ13, PANI+%25 KYZ13, PANI+%50 KYZ13 örneklerinin iletkenlik mekanizması açısıl frekans üssü s değeri yüksek frekans bölgesinde 0,93 ile 0,91 arasında değiştiği sergilediği ve lineer fit edilerek hesaplandı. Yüksek frekans bölgesinde sıcaklığa bağlı iletkenlik mekanizması Kuantum Mekanik Tünelleme (QMT) modeli ile uyumlu ve düşük frekans bölgesinde s değeri 0,00 ile 0,01

arasında değiştiğinden ve sıfıra çok yakın bir değer almasından dolayı DC iletkenlik mekanizmasına sahip bir frekans bölgesi oluşmuştur [49]. Bu değişime ait grafik $\ln \sigma_{AC} = f(\ln \omega)$ ve s değeri hesaplanması ile birlikte şekil 3.21’de verilmektedir. Bu frekans üssü değişimleri ile yk taşınım ve kafeslerdeki iyonik iletkenliğe ait davranışlar ortaya konmuştur. Hazırlanan PANI, PANI+%10 KYZ13, PANI+%25 KYZ13, PANI+%50 KYZ13 rneklerinin sıcaklığa bağlı üç farklı iletkenlik mekanizmasına sahip olduğu tespiti yapıldı. Bunlar QMT modeli, CBH mekanizması ve DC iletkenlik mekanizması olarak sıralanabilir [50].

Frekans ss s değeri QMT modeline göre sıcaklığa bağlı değişim sergilemekte iken, sıcaklık artışına bağlı olarak düşük frekans bölgesinde ortaya çıkan CBH modeli sıcaklık artışıyla değeri azalmakta ve bu bölgede DC elektriksel iletkenlik mekanizması ortaya çıkmaktadır. CBH modelinin sıcaklık artışına bağlı olarak s parametresi değerleri sıfıra yaklaşarak azaldığı görülmüştür. Bu hesaplanan s değerleri ile iletkenlik mekanizmalar belirlendi ve literatür ile uyumlu olduğu görülmektedir [49].

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada PANI, PANI+%10 KYZ13, PANI+%25 KYZ13, PANI+%50 KYZ13 örneklerinin elektriksel özelliklerinin sıcaklık ve frekansa bağlı olarak değişimleri Empedans Analizörü yardımıyla incelenmiştir. Frekansa bağlı; 100 Hz'den 2MHz'e kadar ve artan sıcaklığa bağlı 30 °C' den 150 °C' ye kadar her bir sıcaklığa bağlı olarak reel dielektrik sabiti davranışları ideal PANI malzeme bakımından yarıiletken polimer özellik gösterdiği ve bazalt örneğinden KYZ13 kodlu volkanik atıklardan elde edilen malzemenin de dielektrik özellik sergilediği bilinmektedir. Katkı oranı ve dielektrik güç kazandırmak için optimum durum ortaya konmuştur.

PANI ve PANI katkılı KYZ13 örnekleri artan frekansa bağlı (100 Hz'den 2MHz' e kadar) reel dielektrik sabitleri azalmakta ve sıcaklığa bağlı olarak (30 °C' den 150 °C' ye kadar) artmakta olduğu görülmektedir. Burada iletken polimerik yapıya ağırlıkça katkılanan KYZ 13 dielektrik malzemesinin dielektrik gücü sıcaklık ile artırdığını görülmektedir. Geniş frekans bölgesinde dielektrik sabiti değerleri katkı oranlarının hangi durumda optimum değişim sergilediği ve dielektrik gücü bakımından değerlendirilip ideal durum ortaya konmuştur.

Reel dielektrik sabitinin farklı sıcaklıklarda kıyaslanma grafiklerine bakıldığında; artan frekans ile dielektrik sabitinin azaldığı, katkı oranının artması ile dielektrik sabitinin arttığı, her bir örnek için görülmektedir. Bu durumda hem katkı oranının artması ile hem de sıcaklık artması durumlarında; PANI yarıiletken davranış gösteren polimer malzemesinin dielektrik özelliği 100 °C'ye kadar artırdığı ve daha sonra artan sıcaklık ile azaldığı görülmüştür.

PANI'ye KYZ13'ün katkı oranı %10' da ciddi bir değişim olmadığı, %25 oranında ciddi bir artan değişim olduğu ve %25 ile %50 oranlarında ciddi bir değişim olmadığı görülmüştür. Bu durumda PANI örneğine bazalt örneğinden KYZ13'ün karışımında, dielektrik özellik kazandırılması açısından %25 oranı ideal değişimi sağlandığı görülmüştür. Dielektrik gücün ortaya konması için %25 KYZ13 optimum katkı oranı olarak ortaya konabilmektedir.

$\Delta\epsilon$ dielektrik güç açısından en ideal dielektrik yapı kazandığı sıcaklık 100 °C'de gözlemlendiği, α soğurma katsayısı açısından 0'a yaklaşan en düşük değer 100 °C'de gözlemlendiği, τ durulma zamanı açısından maksimum değere 100 °C'de gözlemlendiği görülmektedir.

Yarıiletken özellik taşıyan PANI' ye dielektrik özelliği kazandırılması açısından ağırlıkça KYZ 13 katkı oranı %25'in en ideal olduğu anlaşılmaktadır. Bu karışım malzemesinin bir aygıt yapısı barındırdığı soğurma katsayısı değerleri göstermektedir.

Örnekler, eşdeğer bir RC devresi özeliği sergileyip, ideal olmayan-Debye tipi özelliğinden ideal-Debye özelliğine doğru dönüşümü 100 °C'deki sıcaklıkta ortaya çıktığını göstermektedir.

Reel elektriksel modulus (M') frekansa bağlı davranışlarına bakıldığında ise sıcaklık arttıkça dipol etkisi hakkında nasıl davrandığı ve iletkenlik mekanizmasını frekansa bağlı olarak değişimi nasıl olduğu hakkında bilgi vermektedir. İyonik iletkenliği olarak PANI polimerik yarıiletken malzemede güçlü bir şekilde korunduğunu, iyonik yapı uygulanan frekans aralığında düşük frekansta doyum bölgesi gözlemlenemez iken sıcaklık artması ile iyonik iletkenlik değişim sergilediği frekans bölgesi net ortaya çıkmakta ve frekansı daralttığı görülmektedir. Bu durumda iyonik iletkenlik yarıiletken özellik taşıyan PANI polimer malzemesi sıcaklığa bağlı iyonik polarizasyona sahiptir. KYZ -13 bazalt toz malzemesi katkılanması ile elde edilen örneklerde en iyi polarizasyon 30 °C' de %25 KYZ13 örneğinde görüldüğü gibi bu durum 90 °C' de aynı oranda olduğu görülmektedir.

Sanal elektriksel modulus (M'') frekansa bağlı davranışlarına bakıldığında ise sıcaklık artmasına bağlı olarak her bir örneğin kritik frekans değeri artırdığı görülmektedir. Bu durum iyonik yapı sıcaklık ile etkileştiğini ve örgünün kritik frekans değerlerini artırdığı görülmektedir. Fakat bu durum belli bir sıcaklığa kadar artmaktadır. Dielektrik gücün

100 °C'ye kadar artması durumu sanal elektriksel modüluse bağlı kritik frekans artmasını aynı şekilde görülmektedir. Düşük sıcaklıklarda her bir örneğin kritik frekans değeri düşük frekans değerlerinden sıcaklık artıka 100 °C'ye kadar arttığı görülmektedir. 100 °C' den sonra kritik frekans değeri aynı seviyede olup sanal elektriksel modülus seviyelerinde değışim görülmektedir.

Daha yüksek sıcaklıklarda sanal elektriksel modülusun artması şeklinde karşımıza çıkmaktadır. Bu durumda artan sıcaklık ile enerji kaybı mekanizması etkisi malzeme yapısı için ayırt edici bir özellik olmadığı aynı zamanda aynı kritik frekanslarda sıcaklık artması ile enerji kaybı mekanizması olduğu görülmektedir. 100 °C' den sonra kritik frekanstaki sanal elektriksel modülusun azalan değeri optimum katkı oranı için bir bilgi verebilir. Bu durumda ideal katkı oranının görülebilmesi açısından PANI ile %25 KYZ13 optimum karışım olarak değeriendirilebilir. Her bir örneğin elektriksel modülusun reel ve sanal değeriilerine bağılı olarak 30° ve 90°' de ki Cole-Cole grafiklerine bakıldığında yarım daire şeklinde değışimlerde eşdeğer devre seri bir R_s direncine bağılı paralel bir R_p direnci ile C_p kapasitörü aygıtı özelliğı sergilediğı bilinmektedir. Bu Cole-Cole grafiğı değışimlerine bakıldığında sıcaklığa bağılı olarak; 30 °C' de ideal bir eşdeğer RC aygıt devresi ortaya çıkmaz iken, 90°C' de ideal bir paralel R_pC_p aygıt devresi oluşturduğu görmekteyiz. PANI polimerik yarıiletken dielektrik bazalt malzemesinden KYZ13 kodlu örneğin ağırlıkça %25 katkılandırılması ile ideal bir R-C (Direnc-Kapasitans) eşdeğer elektrik devresi oluşturulabileceğı sonucuna varılmıştır.

PANI+KYZ13 örneklerin hem frekans hem de sıcaklık artışı etkileşimi sonucunda iletkenliğı arttığı görülmektedir. Fakat sıcaklığın artması ile düşük frekans bölgesinde iletkenlik mekanizmasında doğru akım (DC) davranışının ortaya çıktığı görülmektedir.

Artan sıcaklığa bağılı olarak reel iletkenlik değeri 120 °C' ye kadar arttığı ve yarıiletken PANI katkılı malzemelerin iletkenlik değeri 10^{-8} S/cm seviyesinde olduğu görülmektedir.

Düşük ve yüksek frekanslarda iletkenliğinin sıcaklık ile değışimine baktığımızda saf PANI' de yarıiletken davranış ortaya konmuştur. Özellikle KYZ13'te SiO_2 bileşik olarak en yüksek oranda olmasına bağılı olarak katkı ile dielektrik özelliğinin yanında yarıiletken özelliğı güçlendirdiğı ve sıcaklık artıka düşük frekans bölgesinde yarıiletkenlerin elektriksel iletkenliğı ağırlıkça katkı oranı bu örneklerde %25 seviyesinde optimum değeri olabileceğı söylenebilir. Bu durumda PANI yarıiletkenine

dielektrik özellik kazandırılması için düşük ve yüksek frekans bölgesinde iletkenlik mekanizması analizinden bazalt malzemesinden KYZ13 kodlu örneğin ağırlıkça katkılandırma oranı optimum değeri %25 olduğu görülmektedir.

Sıcaklığa bağlı 30 °C' de her bir örneğin s değeri hesaplanarak belirlendi ve aldığı değerler 0,95 ile 0,94 arasında olması iletkenlik mekanizması açısından QMT modeli davranışı sergilemektedir. PANI+KYZ13 örneklerin tek iletkenlik mekanizmasına sahip olduğu görülmektedir.

Sıcaklık arttıkça $\log \sigma$ - $\log \omega$ grafiklerinde farklı eğimlere sahip iki bölge oluşmasına bağlı iki adet iletkenlik mekanizması ortaya çıktığı görülmektedir. Sıcaklığa bağlı örneklerin ($\log \sigma$ - $\log \omega$) grafiği 60 °C'de açısal frekans üssü s değeri lineer fit ile hesaplanmıştır. Yüksek frekans ve düşük frekans bölgesi için analizler yapıldı ve iki adet iletkenlik mekanizması ortaya çıktı. s değeri yüksek frekans bölgesinde 0,96 ile 0,94 arasında değiştiğinden QMT modeline uygun ve düşük frekans bölgesinde s değeri 0,43 ile 0,54 arasında değiştiğinden CBH mekanizmasına uygun davranış sergilemektedir. Sıcaklığa bağlı 90 °C'de her bir örnekteki iletkenlik mekanizması açısal frekans üssü s değeri fit edilerek hesaplandı ve yüksek frekans bölgesinde 0,93 ile 0,92 arasında değişmektedir. Bu durumda iletkenlik mekanizması QMT modeli ile uyumluluk sürdürmektedir. Aynı şekilde düşük frekans bölgesinde s değeri 0,30 ile 0,47 arasında değiştiğinden CBH mekanizmasına uygun taşıyıcı yük transferi oluşmaktadır. Sıcaklığa bağlı 120 °C' de her bir örneğin iletkenlik mekanizması açısal frekans üssü s değeri yüksek frekans bölgesinde 0,90 ile 0,88 arasında değerler aldığı ve QMT modelini koruduğu ve düşük frekans bölgesinde eğimin düşük olmasına bağlı s değeri neredeyse sıfıra yakın seviyelerde olup 0,08 ile 0,15 arasında değişmektedir.

Dolayısı ile CBH modelinden yakın-DC iletkenlik mekanizmasına geçişin sıcaklık artmasına bağlı ortaya çıkmıştır. 150 °C de sıcaklığa bağlı PANI, PANI+%10 KYZ13, PANI+%25 KYZ13, PANI+%50 KYZ13 örneklerinin iletkenlik mekanizması açısal frekans üssü s değeri yüksek frekans bölgesinde lineer fit denkleminde yapılan hesaplamalara göre 0,93 ile 0,91 arasında olmaktadır. Yüksek frekans bölgesinde sıcaklığa bağlı iletkenlik mekanizması QMT modeli ile uyumlu ve düşük frekans bölgesinde s değeri 0,00 ile 0,01 arasında değiştiğinden ve sıfıra çok yakın bir değer almasından dolayı DC iletkenlik mekanizmasına sahip bir frekans bölgesi oluşmuştur. Bu açısal frekans üssü

değerlerine bağlı; yük taşınım ve kafeslerdeki iyonik iletkenliğe ait davranışlar ortaya konmuştur. Hazırlanan PANI, PANI+%10 KYZ13, PANI+%25 KYZ13, PANI+%50 KYZ13 örneklerinin üç farklı iletkenlik mekanizması barındırdığı; açısız frekansa ve sıcaklığa bağlı olarak ortaya konmuştur. Bunları; QMT modeli, CBH mekanizması ve DC iletkenlik mekanizması olarak sıralanabilir.

Bu çalışmada ayrıca eşdeğer devre analizleri elektriksel modulusun Cole-Cole grafikleri ile ortaya konmuştur. Sonuç olarak, sıcaklık artışı ile tam bir yarı çemberin oluşması ve ideal bir eşdeğer R-C devresinin güçlendirdiği sonucuna varılmıştır. Örnekler arasında en küçük yarıçaplı R-C eşdeğer devresi %25 KYZ13 katkılı PANI örneğinde görülmüştür.



KAYNAKLAR

-
- [1] Stahl, G.A., (1981). "A Short History of Polymer Science", American Chemical Society Congress, 25–44 December 1981, Washington.
- [2] Polimer Malzeme, www.yildiz.edu.tr/Polimerler.htm, 27 Aralık 2015.
- [3] Kahveci, E., ve Kadayıfçı, A., (2013). "Diyarbakır yöresi bazalt taşının yapısal özelliklerinin incelenmesi", SDU International Technologic Science, 5(3):56-69.
- [4] Ahmad, M.S., ve Zihlif, A.M., (1990). "Some Magnetic and Electrical Properties of Basalt Rocks", Materials Letters, 10(4):207-214.
- [5] Polimer üretim şekilleri, <https://documents.tips/documents/toz-metalurjisi-55938d0bb36f4.html>, 28 Aralık 2015.
- [6] Polimerizasyon, [http://content.lms.sabis.sakarya.edu.tr/toz metalurjisi 1.pdf](http://content.lms.sabis.sakarya.edu.tr/toz%20metalurjisi%201.pdf), 28 Aralık 2015.
- [7] Polimerleşme durumları, <http://akademi.itu.edu.tr/dikicioglu/DosyaGetir/125645/ch16-Toz%20metalurjisi.pdf>, 28 Aralık 2015.
- [8] Visan, T., Sima, M., Buda, M., ve Marin, G., (1999). "Characterization of perchlorate or sulphate doped polyaniline films by electrochemical impedancespectroscopy", Evue Roumaine De Chimie, 44(5): 509-517.
- [9] Ou, R.Q., Samuels, R., ve Gerhardt, RA., (2001). "In-plane impedance spectroscopy of doped polyaniline films", Journal of Plastic Film & Sheeting, 17(2): 184-196.
- [10] Hui, D., Alexandrescu, R., Chipara, M., Morjan, I., Aldica, G., Chipara, M.D., ve Lau, K.T., (2004). "Impedance spectroscopy studies on doped polyanilines", Journal of Optoelectronics And Advanced Materials, 6(3): 817-824.
- [11] Gharibi, H., Kakaei, K., ve Zhiani, M., (2010). "Platinum Nanoparticles Supported by a Vulcan XC-72 and PANI Doped with Trifluoromethane Sulfonic Acid Substrate As a New Electrocatalyst for Direct Methanol Fuel Cells", Journal of Physical Chemistry C, 114: 10-11.
- [12] Cazati, T., Maciel, A. C., Eiras, C., Constantino, C. J. L., da Cunha, H. N., ve Bianchi, R. F., (2011). "Analysis of the Al-PANI interfaces by complex impedance spectroscopy", Journal of Physics D-Applied Physics, 44: 15-16.
- [13] Milchailenko, S.D., Rodrigues M.A.S., Celso F., Muller, F., Ferreira C.A., ve Kaliaguine, S., (2018). "Impedance Analysis of Polyaniline in Comparison with

- Some Conventional Solid Electrolytes”, Journal of Physical Chemistry B, 122(31): 7764-7774.
- [14] Kilic, M., Karabul, Y., Ozdemir, Z.G., Misirlioglu, B.S., ve Icelli, O. (2019). “Improved Dielectric and Electrical Properties of PANI Achieved by Using Low Cost Mineral Additive”, IEEE Transactions On Dielectrics And Electrical Insulation, 26: 300-307.
- [15] Çınar, M., (2011). Bazı bazalt malzemelerin manyetik alandaki elektriksel özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [16] Karabul, Y., Kiliç M., Güven Özdemir Z., Erdönmez S., ve İçelli O., (2018). "Polythiophene Based Composite with Enhanced Dielectric Performance with Basalt", Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials , 28: 325-333.
- [17] Kilic, M., Karabul, Y., Özdemir, Z.G., Erdönmez, S., Bulgurcuoğlu, A.E., Yeşilkaya, S.S., Okutan, M., ve İçelli, O. (2018) “Effect of borax additive on the dielectric response of polypyrrole” Bull. Mater. Sci. 41: 52-60.
- [18] Polimerler, <http://acikarsiv.ankara.edu.tr/browse/29437/tez.pdf> , 1 Ekim 2016.
- [19] Polianilin, <https://www.sciencedirect.com/topics/materials>, 30 Nisan 2009.
- [20] K.Taştemürlü A.D.,(2010). İletken polimer sentezi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü , Ankara.
- [21] Polimerler, <https://teknolojirojeleri.com/mekanik/polimer>, 13 Ekim 2018.
- [22] Coşkun, E. (2013). Polianilin ve Türevleri İle Pvc Nanokompozitlerin Sentezlenmesi ve Gama Radyasyonunun Etkisinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Hitit Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çorum.
- [23] Miller, J.S. (1993). “Conducting polymers—materials of commerce”Advanced Materials, 5(9):671-676.
- [24] Tapan, K.D., ve Prusty, S. (2012). “Review on Conducting Polymers and Their Applications, Polymer-Plastics Technology and Engineering”,51(14):1487-1500.
- [25] Schultz, J.W. (2006). “Dielectric Spectroscopy in Analysis of Polymers”, <https://doi.org/10.1002/9780470027318.a2004> , 15 Eylül 2006.
- [26] İyibakanlar, G. (2007). “Bazı Polimerlerin Dielektrik Özelliklerinin Frekansla Değişimlerinin İncelenmesi ”, Havacılık ve Uzay Teknolojileri Dergisi,3:11-19.
- [27] İyibakanlar, G. (2003). Polimerlerin dielektrik özelliklerinin sıcaklık ve frekansla değişimlerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [28] Alkan, Ü., Kiliç M., Karabul Y., Yamak H.B., Okutan M., ve İçelli O., (2016). "Electrical and Mechanical Properties of LDPE/PANI Composites", Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics, 11(4):401-406.
- [29] Gonzalez, M.D., Custal, A., Tomara, G.N., Psarras, G.C., Riba, J.R., ve Armelin, E.,(2017). “Dielectric response of vulcanized natural rubber containing BaTiO₃

- filler: The role of particle functionalization". European Polymer Journal, 97: 57–67.
- [30] Ranjan, R., Kumar, R., Kumar, N., Behera, B., ve Choudhary, R.N.P., (2011). "Impedance and electric modulus analysis". J Alloys Compd., 509: 6388–6394.
- [31] Elektriksel İletkenlik Mekanizması Davranışları İncelenmesi, Conductivity range of conducting polymers and conductive polymeric composites, <http://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleHtml/2015/RA/c5ra01851j>, 16 Nisan 2015.
- [32] Gautam, S., (2006). Electrical and Photo-Electrical Properties of Pure and Doped Chalcogenide Semiconductors, Doktora Tezi , Panjab Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Pakistan.
- [36] AC İletkenlik Mekanizması ve Değerlendirmesi, Electrical Conductivity ,Typical range of conductivities for insulators ,semiconductors and conductors, <https://www.britannica.com/science/electrical-conductivity> , 30 Nisan 2019.
- [37] Jonscher, A.K., (1983). "Dielectric Relaxation in Solids", Chelsea Dielectrics Press Limited, 380, London.
- [38] Rao, K.S., Krishna, P.M., ve Prasad, D.M., (2008). "Low frequency dielectric dispersion studies in ferroelectric ceramics".Indian J. Eng. Mater. Sci., 15: 215–223.
- [39] Bulgurcuoğlu, A.E., Erdönmez, S., Karabul, Y., Kiliç, M., Yılmaz Canli, N.,ve İçelli ,O., (2016). "Impedance Properties of Conducting Polymers Basalt Composites Under Magnetic Field", 2nd International Conference on Organic Electronic Material Technologies, 17-19 Mayıs 2016, Çanakkale.
- [40] Adamhasan, A.S., (2008). Polianilin ve elektriksel özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi , Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- [41] Akbarinezhad, E., Ebrahimia, M., Sharif, F., Attar, M.M., ve Faridi, H.R., (2011). "Synthesis and evaluating corrosion protection effects of emeraldine base Pani/clay nanocomposite as a barrier pigment in zinc-rich ethyl silicate primer", Progress in Organic Coatings, 70: 39–44.
- [42] Ke, S., Huang, H., Yu, S., ve Zhou, L., (2010). "Raman scattering, electronic, and ferroelectric properties of Nd modified Bi₄Ti₃O₁₂ nanotube arrays". J. Appl. Phys., 107(9):94105-94106.
- [43] Karabul, Y., (2014). Bazalt numunelerde EABF ve EBF parametrelerinin yeni bir metot ile tayin, Yüksek Lisans Tezi, Aralık İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü , İstanbul.
- [44] Polianilin Emeraldin Ürün Özellikleri, <https://www.sigmaaldrich.com/chemistry.html>, 10 Nisan 2018.
- [45] Elliott, S.R.,(1984). "Frequency-dependent conductivity in ionically and electronically conducting amorphous solids", Solid State Ionics, 27: 70-71.

- [46] Lunkenheimer, T., ve Götzfried, R.F., (2006). "J. Solid State Chem.", 179: 3965-3966.
- [47] Winie, T., Arof, ve A.K., (2004). "Dielectric behaviour and AC conductivity of LiCF_3SO_3 doped H-Chitosan polymer films", Ionics, 10: 193-199.
- [48] Gudmundsson, J.T., Svavarsson, H.G., Gudjonsson S., ve Gislason, H.P., (2003). "Frequency-dependent conductivity in lithium-diffused and annealed GaAs", Physica B, 340: 324-328.
- [49] Afifi, M.A., Bekheet, A.E., Elwahhab, E.A., ve Atyia, H.E., (2001). "AC conductivity and dielectric properties of amorphous In_2Se_3 ", Vacuum, 61: 9-17.
- [50] Shaaban, M.H., Ali, A.A., ve El-Nimr M. K., (2006). "The AC conductivity of tellurite glasses doped with H_2O_3 ", Materials Chemistry and Physics, 96: 433-438.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Mehmet Akif YILMAZ
Doğum Tarihi ve Yeri : 23.04.1975, Sivas
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : akif88@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan/Bölüm	Okul Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lisans	Fizik	İnönü Üniversitesi	1998
Lise	Sayısal	Dr. Kemal Naci Ekşi Lisesi	1992

YAYINLARI

Bildiri

1. Karabul, Y., Yılmaz, M.A., Denктаş, C., Okutan, M., ve İçelli, O., (2015). "Electrical mechanism of Basalts with Polyaniline (pani) composites", 1st International Conference on Organic Electronic Material Technologies OEMT'2015, Elazig, Turkey.

