

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ELEKTRİKSEL BOŞALMA ORTAMINDAN POLİİMİD (PI)
YÜZEYİNE ÇÖKTÜRÜLMÜŞ NANO-BOYUTLU KARBON
ÖRTÜNÜN DİELEKTRİĞİN ELEKTRO-FİZİKSEL
ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ**

MURAT KÖSEOĞLU

DOKTORA TEZİ
ELEKTRİK-ELEKTRONİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

MALATYA
Haziran 2010

Tez Başlığı : “Elektriksel Boşalma Ortamından Poliimid (PI) Yüzeyine
Çöktürülmüş Nano-Boyutlu Karbon Örtünün Dielektriğin
Elektro-Fiziksel Özelliklerine Etkisi”

Tezi Hazırlayan : **Murat KÖSEOĞLU**

Sınav Tarihi : **15 Haziran 2010**

Yukarıda adı geçen tez jürimizce değerlendirilerek Elektrik-Elektronik Mühendisliği
Anabilim Dalında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Sınav Jürisi Üyeleri

Prof. Dr. M. Salih MAMİŞ
(Jüri Başkanı)

İnönü Üniversitesi

Prof. Dr. Ali ŞAHİN
(Üye)

İnönü Üniversitesi

Prof. Dr. Hafız ALİSOY
(Danışman)

İnönü Üniversitesi

Doç. Dr. Selçuk YILDIRIM
(Üye)

Fırat Üniversitesi

Doç. Dr. Müslüm ARKAN
(Üye)

İnönü Üniversitesi

İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Onayı

Prof. Dr. Asım KÜNKÜL
Enstitü Müdürü

ONUR SÖZÜ

Doktora Tezi olarak sunduğum “**Elektriksel Boşalma Ortamından Poliimid (PI) Yüzeyine Çöktürülmüş Nano-Boyutlu Karbon Örtünün Dielektriğin Elektro-Fiziksel Özelliklerine Etkisi**” başlıklı bu çalışmanın, bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Murat KÖSEOĞLU

ÖZET

Doktora Tezi

ELEKTRİKSEL BOŞALMA ORTAMINDAN POLİİMİD (PI) YÜZEYİNE ÇÖKTÜRÜLMÜŞ NANO-BOYUTLU KARBON ÖRTÜNÜN DİELEKTRİĞİN ELEKTRO-FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

Murat KÖSEOĞLU

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Elektrik-Elektronik Mühendisliği Anabilim Dalı

132+XII sayfa

2010

Danışman: Prof.Dr. Hafız ALİSOY

Bu çalışmada, üstün elektriksel, termal, mekanik ve kimyasal özelliklere sahip olması nedeniyle, elektriksel sistemlerin yalıtımında, mikroeletromekanik sistemlerde, biyomedikalde, optoelektronik ve mikroelettronik teknolojisinde yaygın olarak kullanılan poliimid (PI) dielektrik elektrofiziksel özellikleri incelenmiştir. Bu amaçla PMDA-ODA tipi bir PI örneğinin, dielektrik permitivite, dielektrik kayıp faktörü ve AC iletkenlik gibi elektrofiziksel özellikleri, belirli frekans ve sıcaklık aralığında Metal-Dielektrik-Metal (Au-PI-Au) elektrot sisteminde ölçülen kapasitans (C), kayıp açısı (D) ve kondüktans (G) değerlerinden hareketle hesaplanmıştır. Daha sonra özdeş üç örnek ele alınarak üç farklı modifikasyon prosesine tabi tutulmuştur. Modifikasyona uğrayan örneklerin, elektrofiziksel özellikleri aynı yöntemle tekrar ölçülmüş ve taramalı elektron mikroskopuyla (SEM) görüntüleri incelenmiştir. Modifiye olmuş örnekler için hesaplanan değerler, frekans ve sıcaklık eksenine göre çizdirilerek karşılaştırmalı olarak analiz edilmiştir. Elde edilen deneysel sonuçların, Havriliak-Negami yaklaşımı kullanılarak elde edilen teorik sonuçlarla grafiksel olarak uyum sağladığı gözlenmiştir. Seçilen bir örneğin aktivasyon enerjisi iki farklı relaksasyon bölgesi için Arrhenius denklemi yardımıyla hesaplanarak, örneğin iletim mekanizması hakkında bir fikir edinilmesi sağlanmıştır. Ayrıca seçilen örnek için dielektrik delinme gerilimi, hacim ve yüzey dirençleri de ölçülmüştür.

Sonuç olarak: i) Arayüzeyel polarizasyon proseslerinin ve örneğin DC iletkenlik değerinin özellikle yüksek sıcaklık-düşük frekans bölgelerinde örneğin dielektrik davranışı üzerinde büyük etkilerinin olduğu, ii) PI dielektrikte elektriksel iletimin daha çok iyon atlaması yoluyla sağlandığı ve iii) Elektriksel özellikler incelendiğinde, uygulanan modifikasyonlardan en verimlisinin bir saat süresince %5C₂H₂-%95Ar plazmada gerçekleştirilen işlem olduğu, korona modifikasyonunun ise örneğin elektriksel özelliklerini olumsuz yönde etkilediği görülmüştür.

ANAHTAR KELİMELEER: Permitivite, Kayıp Faktörü, İletkenlik, Modifikasyon

ABSTRACT

PhD. Thesis

THE INFLUENCE OF NANO SIZED CARBON COVER PRECIPITATED ONTO POLYIMIDE (PI) SURFACE FROM ELECTRICAL DISCHARGE MEDIUM ON THE ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF DIELECTRIC

Murat KÖSEOĞLU

Inonu University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Electrical-Electronics Engineering

132+XII pages

2010

Supervisor: Prof.Dr. Hafız ALİSOY

In this study, the electrophysical properties of polyimide (PI), which is widely used in electrical insulation, microelectromechanical systems, biomedical, optoelectronic and microelectronic technology because of having excellent electrical, thermal, mechanic and chemical properties, are investigated. For this purpose, the electrical properties of a PMDA-ODA type PI sample such as dielectric permittivity, dielectric loss factor and AC conductivity were calculated by using experimental capacitance (C), loss tangent (D) and conductance (G) values measured in a certain frequency and temperature range using a Metal-Dielectric-Metal (Au-PI-Au) electrode system. Afterwards, three different types of modification processes were applied to three identical samples. The electrophysical properties of the modified samples were measured by using the same method, and the images of these samples that were obtained through scanning electron microscope (SEM) were assessed. The calculated values for the modified samples were plotted versus time and frequency, and were analyzed comparatively. It was observed that the obtained experimental results have a good agreement with theoretical results obtained by using Havriliak-Negami approach. The activation energy of the chosen sample was calculated for two different relaxation regions by using Arrhenius equation in order to have a supposition about the conduction mechanism of the sample. Furthermore, dielectric breakdown voltage, volume resistivity and surface resistivity of the sample were also measured.

The obtained results showed that: i) The interfacial polarization and DC conductivity of the sample affect the dielectric behavior of the sample negatively; especially in high temperature-low frequency region, ii) The electrical conduction in PI dielectric is achieved mostly by the ion hopping, and iii) From the analysis of electrical properties, the %5C₂H₂-%95Ar plasma modification applied to the sample for an hour is found to be the most efficient modification, while the modification by corona discharge is found to negatively affect the electrical properties.

KEYWORDS: Permittivity, Loss Factor, Conductivity, Modification

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın her aşamasında yardım, öneri ve desteğini esirgemedi beni yönlendiren danışman hocam Sayın Prof.Dr. Hafız ALİSOY'a,

Tez çalışması süresince önerileriyle ve yardımlarıyla karşılaştığım sorunları aşmamı sağlayan Tez İzleme Komitesi Üyeleri değerli Hocalarım Sayın Prof.Dr. M. Salih MAMİŞ'e ve Sayın Prof.Dr. Ali ŞAHİN'e,

Tez süresince karşılaştığım her türlü sorunda yardımlarını esirgemeyen ve verdikleri tavsiyelerle bana çok şeyler katan Elektrik-Elektronik Mühendisliği öğretim üyelerine ve elemanlarına,

Tüm bu süreçte sonsuz sabrıyla bana sürekli destek olan sevgili eşim Fatma Gül KÖSEOĞLU'na,

Bugünlere gelmemde büyük emeği olan ve desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen sevgili anneme, babama ve kardeşlerime,

Ayrıca bu çalışmayı (Proje No:2008/40) maddi olarak destekleyen İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne teşekkürlerimi sunarım.

Murat KÖSEOĞLU

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ	vi
TABLolar LİSTESİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE UYGULAMALAR.....	8
2.1. Polimerler	8
2.2. Elektrik-Elektronik Mühendisliğinde Polimerlerin Uygulama Alanları...	9
2.3. Polimerik Tabanlı Dielektriklerin Elektriksel Özellikleri.....	13
2.3.1. Dielektrik dayanım.....	14
2.3.2. Yalıtım rezistansı.....	15
2.3.3. Kompleks dielektrik permitivite.....	17
2.3.4. Dinamik polarizasyonlar, Debye denklemleri, absorpsiyon ve Dispersiyon.....	26
2.3.5. Cole-Cole gösterimi.....	34
2.3.6. Kompleks permitivitenin sıcaklığa bağımlılığı.....	38
2.3.7. Kompleks permitivitenin AC alana bağımlılığı.....	41
2.3.8. Dielektrik relaksasyon (gevşeme).....	43
2.3.9. Maxwell-Wagner-Sillars ve elektrot polarizasyonunun dielektrik permitivite ve kayıp faktörü üzerine etkisi.....	45
2.3.10. Gevşeme sürelerinin dağılımı.....	47
2.3.11. Dielektrik gevşeme ve kimyasal yapı.....	48
2.4. PI Yüzeyine Plazma Yardımıyla Karbon Çöktürme Süreci.....	52
2.4.1. Fiziksel yöntemler.....	54
2.4.2. Kimyasal yöntemler.....	56
2.5. Korona Boşalmasıyla Modifikasyon.....	61
2.5.1. Korona boşalması ve çeşitleri.....	65
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	67
3.1. Deneyin Kapsamı ve İçeriği.....	67

3.2.	Deneysel Çalışmada Kullanılan Araç-Gereç ve Kimyasal Malzemeler...	67
3.2.1.	Deneysel çalışmada kullanılan araç-gereçler.....	68
3.2.2.	Deneysel çalışmada kullanılan kimyasal maddeler.....	71
3.3.	Proses Tabi Tutulmamış Poliimid Dielektriğin Temel Elektriksel Parametrelerinin Ölçülmesi ve Kompleks Permitivite Hesabı.....	74
3.4.	Plazma Etkili Kimyasal Buhar Çöktürme Yöntemiyle PI Dielektrik Üzerinde Karbon ve Türevlerinin Oluşturulması.....	75
3.5.	PI Dielektriğin Korona Boşalması ile Modifikasyonu.....	77
4.	ARAŞTIRMA BULGULARI	79
4.1.	Çeşitli Yöntemlerle Modifikasyona Tabi Tutulmuş PI'in SEM Görüntülerinin Karşılaştırmalı Olarak İncelenmesi.....	80
4.2.	Proses Tabi Tutulmamış PI'in Elektrofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi.....	83
4.3.	C ₂ H ₂ -Ar Plazma Ortamında On Dakika Süresince Yüzey Modifikasyonuna Tabi Tutulmuş PI'in Elektrofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi.....	89
4.4.	C ₂ H ₂ -Ar Plazma Ortamında Bir Saat Süresince Yüzey Modifikasyonuna Tabi Tutulmuş PI'in Elektrofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi.....	92
4.5.	Korona Boşalması Modifikasyonuna Tabi Tutulmuş Poliimidin Elektrofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi.....	95
4.6.	Farklı Modifikasyon Proseslerine Tabi Tutulmuş PI Örneklerinin Elektrofiziksel Özelliklerinin Karşılaştırmalı Olarak İncelenmesi.....	98
4.6.1.	Elektrofiziksel özelliklerin sabit sıcaklıklarda frekansa göre değişimi....	98
4.6.2.	Elektrofiziksel özelliklerin sabit frekanslarda sıcaklığa göre değişimi....	102
4.7.	Deney Sonuçlarının Matlab Programı İle Analizi.....	105
4.8.	Deneysel Verilerden Yararlanılarak Aktivasyon Enerjilerinin Belirlenmesi.....	113
5.	TARTIŞMA VE SONUÇ.....	117
6.	KAYNAKLAR.....	120
	EKLER.....	129
	Ek 1. Çalışmada Kullanılan Matlab Programı.....	129
	ÖZGEÇMİŞ.....	132

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Polimerik malzemelerin entegre devrelerde kalıplanmış ve küresel koruyucu kılıf olarak kullanılması.....	4
Şekil 1.2.	Poliimidin fiber-optik dalga kılavuzlarında kullanılması.....	5
Şekil 1.3.	a) 51 μm kalınlığında ve üzerinde a-Si:H ince film transistörler (TFT) bulunun esnek Kapton folyo, b) Poliimidin TFT'lerde kullanımı.....	6
Şekil 2.1.	Polimerik güneş pili katmanları: PET - Polietilen tereftalat, ITO – Indium Tin Oksit, PEDOT: PSS – Poli(3,4-etilendioksitofen), Aktif katman genelde bir polimerdir: fuleren karışımı, Al-Aluminyum.....	12
Şekil 2.2.	a) Dielektrik dayanma testinin şematik gösterimi, b) Örneğin delinme geriliminin ve dielektrik dayanımının örnek kalınlığına göre değişim grafiği.....	14
Şekil 2.3.	Yalıtım rezistansını ölçmek amacıyla kullanılan elektrot sistem.....	16
Şekil 2.4.	Farklı malzemeler için rezistivite değişim aralığı.....	17
Şekil 2.5.	Birim alana sahip paralel iki levhadan oluşan bir kapasitörün elektriksel eşdeğer devresi ve uygulanan AC alana sonucu elde edilen fazör diyagramı.....	19
Şekil 2.6.	Basamak fonksiyonlu elektriksel alan etkisi altında depolarizasyon ve polarizasyon proseslerinin zamana bağımlılığı.....	21
Şekil 2.7.	Basamak fonksiyonlu E elektriksel alanı etkisinde farklı tipteki polarizasyon proseslerinin zamana göre değişimi.....	22
Şekil 2.8.	$u < t < u + du$ zaman periyodunda $P(t)$ 'nin delta fonksiyonlu $E(u)$ elektriksel alana verdiği zaman domeyni cevabı.....	23
Şekil 2.9.	P_∞ , P_1 ve P_2 ifadelerinin zamana göre değişimi.....	25
Şekil 2.10.	Yük taşıyıcıların hareketinden kaynaklanan σ katkısının ihmal edildiği durumda ϵ'_r , ϵ''_r ve $\tan \delta$ değerlerinin ω 'ya bağlı değişimi.....	29
Şekil 2.11.	Tek bir τ_0 relaksasyon zamanına sahip bir sistemde $\epsilon'_r - \epsilon''_r$ bağımlılığını ifade eden Argand diyagramı.....	29
Şekil 2.12.	Dielektrik sabit (ϵ'_r) ve kayıp faktörünün (ϵ''_r) frekansa bağlı değişimi....	31
Şekil 2.13.	DC etki (σ) hesaba katılarak oluşturulan $\omega - \epsilon'_r$ ve $\omega - \tan \delta$ grafikleri.....	33
Şekil 2.14.	Farklı DC iletkenlik (σ) etkileri hesaba katılarak oluşturulan $\epsilon'_r - \epsilon''_r$ grafikleri (A) $\sigma_A = 0$, (B) $\sigma_B > \sigma_A$, (C) $\sigma_C > \sigma_B$, (D) $\sigma_D > \sigma_C$	34
Şekil 2.15.	Farklı frekanslarda dielektrik malzemelerdeki relaksasyon zamanlarına göre çizdirilen Cole-Cole eğrisi.....	36
Şekil 2.16.	$\epsilon'_r - \epsilon''_r$ eğrileri a) $\beta=0.5$ değerinde Davidson-Cole yaklaşımına göre; b) $\beta=0.5$ ve $\alpha=0.33$ değerinde Havriliak-Negami yaklaşımına göre.....	37
Şekil 2.17.	a) Sabit T_1 ve T_2 sıcaklık değerleri için ϵ'_r ve ϵ''_r değerlerinin frekansa bağımlılığı; b) Sabit ω_1 ve ω_2 frekans değerleri için ϵ'_r ve ϵ''_r değerlerinin sıcaklığa bağımlılığı; c)) Sabit ω_1 ve ω_2 frekans değerleri için $\tan \delta$ değerinin sıcaklığa bağımlılığı. Aynı frekans değerinde, $\epsilon''_{r(maks)}$ için T_{maks} , $\tan \delta$ için bulunan T'_{maks} 'dan daha büyüktür.	39

Şekil 2.18.	a) Basamak fonksiyonlu bir potansiyelin bir dielektriğe belli bir t Süresince uygulanmasından kaynaklanan yüklenme ve boşalma akımlarını ölçmek için kullanılan temel deneysel düzenleme; b) Basamak gerilimi, yüklenme ve boşalma akımlarının zamana bağlı değişimi, burada I_0 yüklenme akımının sabit DC bileşenidir.....	44
Şekil 2.19.	α , β ve γ kayıp tepelerini gösteren ϵ_r'' -sıcaklık grafiği.....	48
Şekil 2.20.	PVC için α relaksasyon bölgesindeki sıcaklık değerlerinde elde edilen a) $\log f - \epsilon_r'$, b) $\log f - \epsilon_r''$ eğrileri.....	50
Şekil 2.21.	a) Termal buharlaşma b) elektron demeti yardımıyla buharlaştırma.....	55
Şekil 2.22.	a) DC saçılma (sputtering), b) DC saçılma sırasında oluşan plazma c) DC magnetron saçılma, d) RF saçılma.....	55
Şekil 2.23.	Düşük basınçta kimyasal buhar çöktürme.....	56
Şekil 2.24.	Plazma etkisiyle kimyasal buhar çöktürme.....	57
Şekil 2.25.	PEKBC yöntemiyle farklı gazlar için a-C:H birikme hızının iyonizasyon potansiyeline göre değişimi.....	60
Şekil 2.26.	a) negatif koronada elektron çıkışının katottan büyümesi, b) pozitif koronada elektron çıkışının anoda doğru büyümesi.....	63
Şekil 2.27.	Koaksiyel elektrot sisteminde DC korona ve uzay yüklerinin dağılımı....	65
Şekil 3.1.	a) Keithley 6517A tipi elektrometre, b) Model 8009 direnç test hücresi...	68
Şekil 3.2.	Delinme gerilimini ölçmek için kullanılan GW-Instek GPI-735A marka cihaz.....	69
Şekil 3.3.	C, D ve G'yi ölçmek için kullanılan Hioki 3522-50 marka LCRmetre.....	69
Şekil 3.4.	Deneyde kullanılan elektrot sistemi ve LCRmetreye bağlantısı.....	70
Şekil 3.5.	Sıcaklık kontrolünü sağlayan LakeShore 331 Temperature Controller cihazı.....	70
Şekil 3.6.	Korona oluşturma ve ölçme sistemi.....	71
Şekil 3.7.	PEKBC (PECVD) amacıyla kullanılan Diener Electronic-Pico marka plazma cihazı.....	71
Şekil 3.8.	Kapton poliimidinin sentez basamakları.....	73
Şekil 3.9.	a) Küre-düzlem korona elektrot sistemi, b) Koronanın başlamasından hemen sonra gözlemlenen Trichel pulsları, c) Gerilim artırıldığında elde edilen yarı homojen korona, d) Yarı homojen duruma ve 1.5 kV kaynak gerilimine karşılık gelen Trichel pulsları.....	78
Şekil 3.10.	Ölçülen Trichel pulslarının biçimi ve periyodu.....	78
Şekil 4.1.	Farklı özellikteki PI örneklerine ait SEM görüntüleri: a) prosese tabi tutulmamış, b) korona boşalmasıyla modifikasyona tabi tutulmuş, c) plazma ortamında 10 dk modifikasyona tabi tutulmuş, d) plazma ortamında 1 saat.....	81
Şekil 4.2.	Farklı şartlarda plazma modifikasyonuna tabi tutulmuş örneklerle ait SEM görüntüleri: a) 0.4 mbar basınçta %5C ₂ H ₂ -%95Ar plazma ortamında bir saat süresince modifikasyonuna tabi tutulmuş örnek, b) 0.26 mbar basınçta %20C ₂ H ₂ -%80Ar plazma ortamında 35 dk süresince modifikasyonuna tabi tutulmuş örnek (ölçek artmaktadır).....	82
Şekil 4.3.	Proses tabi tutulmamış poliimidin a) dielektrik sabitinin, b) kayıp faktörünün farklı sıcaklıklarda frekansa göre değişimi.....	84
Şekil 4.4.	Proses tabi tutulmamış poliimidin a) dielektrik sabitinin b) kayıp faktörünün farklı frekans değerlerinde sıcaklığa göre değişimi.....	86
Şekil 4.5.	Proses tabi tutulmamış poliimidin a) iletkenliğinin farklı sıcaklıklarda frekansa göre değişimi b) 20°C deki Cole-Cole eğrisi.....	88

Şekil 4.6.	Prosesse tabi tutulmamış poliimidin kayıp faktörünün a) 160°C’de b) 260°C’de dielektrik sabitine göre değişimi (Cole-Cole Eğrisi).....	88
Şekil 4.7.	10 dk. süresince C ₂ H ₂ +Ar plazma ortamına tabi tutulmuş PI’in a) dielektrik sabitinin b) kayıp faktörünün farklı sıcaklıklarda frekansa göre değişimi.....	89
Şekil 4.8.	10 dk. süresince C ₂ H ₂ +Ar plazma ortamına tabi tutulmuş PI’in a) dielektrik sabitinin b) kayıp faktörünün farklı frekanslarda sıcaklığa göre değişimi.....	90
Şekil 4.9.	10 dk. süresince C ₂ H ₂ +Ar plazma ortamına tabi tutulmuş PI’in a) iletkenliğinin farklı sıcaklıklarda frekansa göre değişimi, b) 20°C deki Cole-Cole eğrisi.....	91
Şekil 4.10.	10 dk. süresince C ₂ H ₂ +Ar plazma ortamına tabi tutulmuş PI’in a) 160°C’deki b) 260°C’deki Cole-Cole Eğrisi.....	92
Şekil 4.11.	1 saat süresince C ₂ H ₂ +Ar plazma ortamına tabi tutulmuş PI’in a) dielektrik sabitinin b) kayıp faktörünün farklı sıcaklıklarda frekansa göre değişimi.....	93
Şekil 4.12.	1 saat süresince C ₂ H ₂ +Ar plazma ortamına tabi tutulmuş PI’in a) dielektrik sabitinin b) kayıp faktörünün farklı frekanslarda sıcaklığa göre değişimi.....	94
Şekil 4.13.	1 saat süresince C ₂ H ₂ +Ar plazma ortamına tabi tutulmuş PI’in a) iletkenliğinin farklı sıcaklıklarda frekansa göre değişimi b) 20°C deki Cole-Cole eğrisi.....	94
Şekil 4.14.	1 saat süresince C ₂ H ₂ +Ar plazma ortamına tabi tutulmuş PI’in a) 160°C’deki b) 260°C’deki Cole-Cole Eğrisi.....	95
Şekil 4.15.	30 dk. süresince korona boşalmasına tabi tutulmuş PI’in a) dielektrik sabitinin b) kayıp faktörünün farklı sıcaklıklarda frekansa göre değişimi.....	96
Şekil 4.16.	30 dk. süresince korona boşalmasına tabi tutulmuş PI’in a) dielektrik sabitinin b) kayıp faktörünün farklı frekanslarda sıcaklığa göre değişimi.....	97
Şekil 4.17.	30 dk. süresince korona boşalmasına tabi tutulmuş PI’in a) iletkenliğinin farklı sıcaklıklarda frekansa göre değişimi b) 20°C deki Cole-Cole eğrisi.....	97
Şekil 4.18.	30 dk. süresince korona boşalmasına tabi tutulmuş PI’in a) 160°C’deki b) 260°C’deki Cole-Cole Eğrisi.....	98
Şekil 4.19.	Modifikasyona tabi tutulmuş PI’in a) dielektrik sabitinin b) kayıp faktörünün 20°C’de frekansa göre karşılaştırmalı değişim grafiği.....	99
Şekil 4.20.	Modifikasyona tabi tutulmuş PI’in a) dielektrik sabitinin b) kayıp faktörünün 80°C’de frekansa göre karşılaştırmalı değişim grafiği.....	100
Şekil 4.21.	Modifikasyona tabi tutulmuş PI’in a) dielektrik sabitinin b) kayıp faktörünün 180°C’de frekansa göre karşılaştırmalı değişim grafiği.....	100
Şekil 4.22.	Modifikasyona tabi tutulmuş PI’in a) dielektrik sabitinin b) kayıp faktörünün 240°C’de frekansa göre karşılaştırmalı değişim grafiği.....	101
Şekil 4.23.	Modifikasyona tabi tutulmuş PI’in a) dielektrik sabitinin b) kayıp faktörünün 300°C’de frekansa göre karşılaştırmalı değişim grafiği.....	101
Şekil 4.24.	Farklı yöntemlerle modifikasyona tabi tutulmuş PI’in a) dielektrik Sabitinin b) kayıp faktörünün 500 Hz frekansında sıcaklığa göre karşılaştırmalı değişim grafiği.....	103

Şekil 4.25.	Farklı yöntemlerle modifikasyona tabi tutulmuş PI'in a) dielektrik sabitinin b) kayıp faktörünün 10000 Hz frekansında sıcaklığa göre karşılaştırmalı değişim grafiği.....	104
Şekil 4.26.	Farklı yöntemlerle modifikasyona tabi tutulmuş PI'in a) dielektrik sabitinin b) kayıp faktörünün 100 kHz frekansında sıcaklığa göre karşılaştırmalı değişim grafiği.....	105
Şekil 4.27.	Prosesese tabi tutulmamış PI'in iletkenliğinin farklı sıcaklık değerlerinde frekansa göre değişimi.....	108
Şekil 4.28.	Prosesese tabi tutulmamış PI'in a) dielektrik sabitinin b) kayıp faktörünün 20°C sıcaklığında frekansa göre değişimi ve deneysel verilerin Havriliak-Negami yaklaşımı ile Matlab'da analizi.....	110
Şekil 4.29.	Prosesese tabi tutulmamış PI'in a) dielektrik sabitinin b) kayıp faktörünün 180°C sıcaklığında frekansa göre değişimi ve deneysel verilerin Havriliak-Negami yaklaşımı ile Matlab'da analizi.....	110
Şekil 4.30.	Prosesese tabi tutulmamış PI'in a) dielektrik sabitinin b) kayıp Faktörünün 220°C sıcaklığında frekansa göre değişimi ve deneysel verilerin Havriliak-Negami yaklaşımı ile Matlab'da analizi.....	111
Şekil 4.31.	Prosesese tabi tutulmamış PI'in a) dielektrik sabitinin, b) kayıp faktörünün 260°C sıcaklığında frekansa göre değişimi ve deneysel verilerin Havriliak-Negami yaklaşımı ile Matlab'da analizi.....	112
Şekil 4.32.	Prosesese tabi tutulmamış PI'in a) iletkenliğinin b) kayıp faktörünün 300°C sıcaklığında frekansa göre değişimi ve Matlab analizi.....	113
Şekil 4.33.	Prosesese tabi tutulmamış PI'in a) dielektrik sabitinin b) kayıp faktörünün 300°C sıcaklığında frekansa göre değişimi ve deneysel verilerin Havriliak-Negami yaklaşımı ile Matlab'da analizi.....	113
Şekil 4.34.	Modifiye olmamış PI örneği için σ_{dc} 'nin sıcaklığa göre deneysel değişimi ve H 'nin belirlenmesi için elde edilen teorik eğriler.....	115
Şekil 4.35.	Modifiye olmamış PI örneği için τ 'nın sıcaklığa göre deneysel değişimi ve H 'nin belirlenmesi için elde edilen teorik eğriler.....	116

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 2.1.	Bazı monomerler ve bu monomerlere ait polimerler.....	8
Tablo 2.2.	Bazı elektriksel yalıtkanların dielektrik özellikleri.....	52
Tablo 3.1.	Modifiye olmamış PI için 20°C’de ölçülen ve hesaplanan parametreler.....	76

SİMGELER VE KISALTMALAR

$\Delta \varepsilon_r'$	Dielektrik değişim
ε_0	Vakumun dielektrik permitivitesi
ε_r'	Rölatif dielektrik permitivite
ε_r''	Dielektrik kayıp faktörü
ε_{rT}''	Toplam kayıp faktörü
$\varepsilon_{r\infty}'$	Rölatif permitivitenin sonsuzdaki ($f=\infty$) değeri
ε_{rs}'	Rölatif permitivitenin statik ($f=0$) durumdaki değeri
$\varepsilon_{rs}'^T$	ε_{rs}' parametresinin T sıcaklığındaki değeri
$\varepsilon_{r\infty}'^T$	$\varepsilon_{r\infty}'$ parametresinin T sıcaklığındaki değeri
ε^*	Kompleks permitivite
f_i	İyonizasyon olasılığı
k_s	Sönümlenme katsayısı
k_B	Boltzman sabiti
λ	İyonlar için ortalama serbest uçuş yolu
n	Kırılma indisi
n^*	Kompleks kırılma indisi
n_0	Plazma yoğunluğu
p	Basınç
q_0	Başlangıç durumunda korona elektrotu üzerindeki yük
ρ	Hacim yük yoğunluğu
r	Elektriksel alanın hesaplandığı uzaklık
r_0	Korona elektrotunun eğrilik yarıçapı,
σ	İletkenlik
σ_o	Kararlaşmış DC iletkenlik değeri
σ_{DC}	DC iletkenlik
σ_{ac}	AC iletkenlik
$\tan \delta$	Kayıp tanjant
t	Zaman
τ_o	Makroskopik gevşeme süresi
τ	Ortalama relaksasyon zamanı (zaman sabiti)
τ_h	Preeksponansiyel faktör
u_o	Molekülün kendine özgü sürekli dipol moment
u_E	Alan doğrultusundaki ortalama dipol moment
ω	Açısal frekans
Al	Aluminyum
BJT	Çift kutuplu jonksiyon transistörü
C	Malzemenin kapasitansı
C ₂ H ₂	Asetilen
D	Kayıp açısı
D _D	Deplasman akı vektörü
DLC	Elmasımsı karbon (diamond like carbon)
E	Elektriksel alan
E _{loc}	Lokal elektrik alanı

E_0	Dış elektrik alan şiddeti
E_i	İyon enerjisi
E_T	İyonların kaybettiği enerji
EP	Elektrot polarizasyonu
ESR	Elektron siklotron rezonans
FET	Alan etkili transistör
G	Kondüktans
H	Aktivasyon enerjisi
H-N	Havriliak-Negami
I	Birim uzunluğa karşılık gelen korona akımı
IKP	İndüktif kuplajlı plazma
ITO	Indium Tin Oksit
J	İletim akımı yoğunluğu
J_T	Toplam akım yoğunluğu
LCD	Sıvı kristal ekran
LED	Işık saçan diyot
MWS	Maxwell- Wagner-Sillars etkisi
MYM	Metal-yalıtkan-metal
NMP	Methylpirolidinone
OLED	Organik ışık saçan diyot
ODA	Oxydianiline
P	Toplam polarizasyon
P_e	Elektronik polarizasyon
P_i	Atomik (veya iyonik) polarizasyon
P_o	Oryantasyonel (veya dipolar) polarizasyon
P_{int}	Arayüzey (veya uzay yükü) polarizasyonu
PEKBC	Plazma etkisiyle kimyasal buhar çöktürme (PECVD)
PET	Polietilen tereftalat
PI	Poliimid
PIK	Plazma ışın kaynağı
PMDA	Piromelitik dianhidrid
PS	Polisitren
PSS	Poli(3,4-etilendioksitofen)
PTFE	Politetrafloroetilen
PVC	Polivinilklorid
RF	Radyo frekansı
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı
UV	Ultraviole
V_b	Besleme gerilimi
VHF	Çok yüksek frekans
W	Dielektrik tarafından absorbe edilen enerji
W_{RF}	RF plazma enerjisi

1. GİRİŞ

Polimerler; monomer adı verilen moleküllerin tekrarlanarak birbirine kovalent bağlarla bağlanması sonucu oluşan uzun zincirli makromoleküllerdir. Doğada doğal olarak bulunabildikleri (protein, selüloz) gibi, suni yöntemlerle de üretilirler. Polimerler fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre termoplastikler, termosetler ve elastomerler olmak üzere üç gruba ayrılırlar. Ayrıca üretim yöntemleri ve kimyasal yapılarına göre farklı şekillerde de gruplandırılabilirler [1-4].

Polimerlerin en önemli özellikleri kolay şekil alabilmeleri ve modifiye edilebilmeleri, düşük üretim maliyetleri ve istenilen amaca uygun olarak üretilibilmeleri şeklinde sıralanabilir. Polimerler tiplerine göre farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptirler. Bazı polimerler çok iyi elektriksel yalıtım özellikleri gösterirken, bazıları iletken özellikler; bazıları çok iyi optik özellikler gösterirken bazıları ise çok iyi termal ve mekanik özellikler gösterebilir [3-5]. Bazı polimer çeşitleri ise bu özelliklerinden birkaçına sahip olabilir. Bütün bu özellikler göz önüne alındığında, polimerler farklı tiplerine göre makine, tekstil, elektrik, inşaat, otomotiv, denizcilik, havacılık, tıp, vb. pek çok endüstriyel alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Polimer endüstrisi ve teknoloji geliştikçe, polimerlerin endüstriyel alanlarda kullanılan diğer klasik malzemelere göre elektriksel, mekanik, termal ve ergonomik avantajları daha belirgin bir hale gelmiş ve bu da polimerik malzemelere olan talebi gün geçtikçe arttırmıştır. Polimerler, belirtilen üstün özellikleri nedeniyle, yapı malzemeleri sektöründe tesisat ve döşeme malzemesi olarak; çeşitli ortamların ısıya, nemliliğe ve gürültüye karşı yalıtımında koruyucu kaplama malzemesi olarak; eczacılık ve gıda sektöründe ambalajlama malzemesi olarak ve otomotiv sektöründe pek çok malzemenin üretiminde doğrudan hammadde olarak kullanılmaktadır. Biyomedikal mühendisliğinde polimerler, medikal ambalajlama ve tek kullanımlık ürünlerden (bandaj, şırınga, vb.) toksik olmayan sterilize malzemelere (sondalar gibi) ve transplantasyon cerrahisine (kalça eklemi, kalp kapakçığı gibi) kadar çok geniş bir alanda kullanılmaktadır [3-13].

Elektrik ve elektronik uygulamalarında polimerler, özellikle iyi yalıtım karakteristiği, yüksek ısı kararlılığı, mekanik dayanıklılığı, mukavemeti ve alev almama gibi özellikleri nedeniyle, prizlerde, soketlerde, kabloların yalıtımında ve günlük hayatta kullandığımız pek çok elektronik alette gittikçe yaygınlaşan bir şekilde kullanılmaktadır. Bunun yanında polimerlerin daha gelişmiş ve özel uygulamaları da mevcuttur. Mesela polimid (PI), yüksek termal stabilite ($T_g > 320^\circ\text{C}$), elektriksel yalıtım

ve düşük dielektrik permitivite gibi özellikleri nedeniyle, çok katmanlı ara bağlantı elemanı olarak büyük ölçekli entegre devrelerde, dalga kılavuzu olarak optik haberleşmede ve pasif yardımcı eleman olarak mikroelettronikte; polivinilkarbasol, foto-iletkenlik özelliği nedeniyle fotokopi makinelerinde ve holografların hazırlanmasında; poliviniliden florid, önemli piezo-electric ve piro-elektrik özellikleri nedeniyle dönüştürücülerde (transducer), hoparlörlerde ve dedektörlerde kullanılmaktadırlar [5-17].

Endüstriyel uygulamalarda geniş kullanım alanına sahip polimerlerden biri de poliimidlerdir. Poliimid ilk olarak 1955 yılında DuPont laboratuvarlarında Edwards ve Maxwell tarafından promelitik asit kullanılarak üretilmiştir. Daha sonra bilim adamları tarafından geliştirilen yöntemlerle pek çok poliimid çeşidi üretilmiştir. Günümüzde pek çok farklı üretici tarafından farklı kullanım alanlarına yönelik olarak üretilen çeşitli özelliklere sahip poliimidler mevcuttur. Poliimidler, yüksek termal kararlılık, yüksek elektriksel ve mekanik dayanım, düşük iletkenlik ve permitivite, çeşitli kimyasallara ve korozyona karşı yüksek direnç gibi sıra dışı özellikleri nedeniyle yüksek performanslı polimerler sınıfındadır. Morfolojik yapısına göre termoset ve termoplastik olmak üzere iki şekilde de kullanılmaktadır [17].

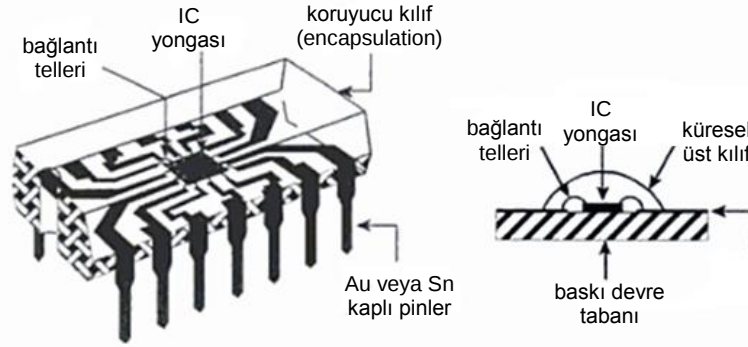
1960 larda poliimidler aktif olarak üretilmeye başlandığında, poliimidi üreten bilim adamları, kendi alanları dışındaki bilim adamlarıyla üretilen yeni malzemenin çeşitli endüstriyel uygulamalarda karşılaşılan temel problemlerin aşılmasında nasıl kullanılabileceği konusunda işbirliği yaparak, üretilen malzemenin kullanım alanının hızlı bir şekilde genişlemesini sağlamışlardır. Bilindiği üzere, o yıllarda cihaz yalıtımından elektronik paketleme proseslerine kadar pek çok alanda, dielektrik malzeme olarak Al_2O_3 , SiO_2 gibi inorganik malzemeler kullanılmaktaydı. Ayrıca o yıllarda havacılıkta, uzay çalışmalarında, savunma sanayinde kullanılan malzemeler ve bilgisayar bileşenleri gibi yüksek performans gerektiren uygulamalarda, yonga taşıyıcıları yüksek permitivite ($\epsilon=9$) değerine sahip çok katmalı seramik paketler kullanılarak yapılmaktaydı. 1970 lerin sonunda bilgisayarların daha hızlı çalışmamasının nedenlerinden birinin, elektriksel sinyalin bir yongadan diğerine iletilirken yonga paketine bağlı olarak zayıflaması ve gecikmesi olduğu belirlenmiştir. Elektriksel sinyal ile yonga paketinin etkileşmesi sonucu ortaya çıkan bu sinyal gecikmeleri paket gecikmeleri olarak adlandırılmıştır. Düşük permitiviteye sahip bir dielektrik malzeme kullanarak sinyal gecikmelerini azaltabilmek amacıyla, poliimidin yukarıda bahsedilen diğer özellikleri de göz önüne alınarak 1980 lerin başından itibaren

elektronik paketlerde yaygın olarak kullanıldığı görülmektedir. Poliimidler günümüzde de gelişmiş lojik yongalarda yüksek sinyal iletim hızı nedeniyle sıklıkla tercih edilmektedir. Bilgisayarlarda ve çeşitli teknolojik uygulamalarda kullanılan çok sayıdaki entegre devre, birbirlerine elektronik paketlerle bağlıdır. Paketin öncelikli görevi, yüksek sinyal iletim hızıyla yongaların birbirleriyle ve dışarıyla bağlantısını sağlamak, diğer görevi ise yongayı korozyona ve mekanik etkilere karşı korumaktır [15]. Mikroelektronikte kullanılan poliimidler bazı durumlarda uygulama alanlarına göre yüzey modifikasyonuna tabi tutulduktan sonra da kullanılabilir.

Yarıiletken teknolojisinde mikroişlemcilerin, hafıza elemanlarının, entegre devrelerin (IC) ve yongaların işlem hızındaki ve kapasitelerindeki artışa rağmen, bu elemanların boyutlarının küçülmesinin sebebi, kullanılan koruyucu kılıfların üretiminde ve litografik üretim yöntemlerinde meydana gelen gelişmelerle açıklanabilir. Daha önce üretilen dinamik hafıza elemanlarında (DRAM), tamamlayıcı metal-oksit yarıiletkenlerde (CMOS) ve entegre devrelerde en çok karşılaşılan problemler, nemlilik, hareketli iyonlardan kaynaklanan kirlilik, kötü ortam koşullarına karşı hassasiyet ve ultraviyole-görünür ışında bulunabilen α -parçacıkları nedeniyle elektronik sistemlerin çalışmalarında meydana gelen düzensizliklerdir. Büyük ölçekli entegre devre teknolojisinde meydana gelen iyonik kirlenmeler ve DRAM devrelerindeki seramik elektronik paketlerde veya inorganik paket katkılarının yapısında bulunan uranyum ve toryum atomlarından kaynaklanan α ışını yayılımı gibi, elektronik sistemin kararlı ve düzgün çalışmasını engelleyen faktörlere karşı, α ışınlarına yüksek seviyede bariyer oluşturabilecek, üstteki metalleşme seviyelerini kötü mekanik koşullara karşı koruyabilecek ve aynı zamanda baskı devrelerde termal kararlılığı artırarak elektronik sistemlerin daha kararlı çalışmalarını sağlayacak polimerik malzemelere ihtiyaç duyulmuştur. Şekil 1.1’de görüldüğü üzere poliimid, istenilen niteliklere uygun termal, elektriksel ve mekanik özellikleriyle, büyük ve ultra büyük ölçekli elektronik devrelerde, entegre devre ve yonga üretimi gibi yarıiletken teknolojisi uygulamalarında, gerek ara yüzey elemanı olarak gerekse koruyucu kılıf (kapsül) olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [11, 14-16, 18-24].

Ayrıca baskı devrelerde kullanılan düşük termal kararlılığa sahip malzemeler de elektronik sistemlerin çalışmasında ısınmaya bağlı olarak kararsızlıklara neden olmaktadır. Normal şartlarda epoksi reçineyle modifiye edilmiş fiberglas (FR-4) kullanılan baskı devrelerde, özellikle yüksek sıcaklıklar ve ekstrem ortam koşullar söz

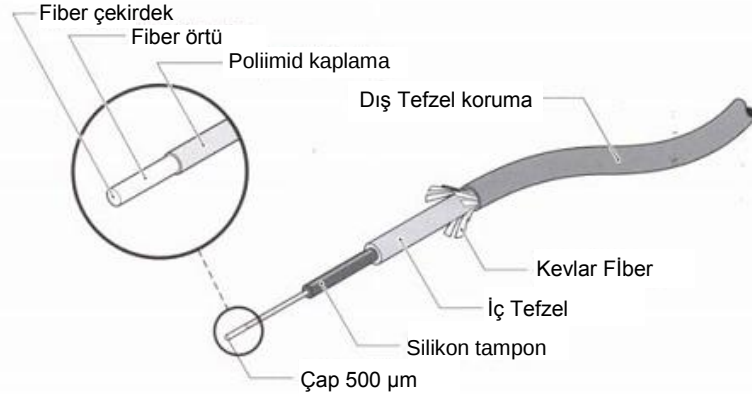
konusu olduğunda poliimid ve kopolimerleri biskanat esterlerle (BT reçineleri) birlikte ara yüzey elemanı olarak kullanılmaktadır [15].



Şekil 1.1. Polimerik malzemelerin entegre devrelerde kalıplanmış ve küresel koruyucu kılıf olarak kullanılması [15]

Poliimidler dalga kılavuzu olarak çeşitli opto-elektronik uygulamalarda da sıklıkla kullanılmaktadır. Opto-elektronik uygulamalarda, optik ortamın girişinde bir konvertör yardımıyla önce elektriksel sinyal optik sinyallere çevrilir ve çıkışta sinyal tekrar konvertör vasıtasıyla elektriksel sinyale çevrilir. Optik iletimin en büyük avantajları, sinyalin herhangi bir elektromanyetik girişimden etkilenmemesi, optik kabloların birbiriyle temasında herhangi bir etkileşimin olmaması ve aynı anda bir optik kablodan birden fazla sinyalin hızlı bir şekilde iletilmesi şeklinde özetlenebilir. Bir optik kılavuzun kalitesi birim uzunlukta meydana gelen optik kayıplara bağlıdır. Pratikte, bir dalga kılavuzunda vericiyle alıcı arasında maksimum 3 dB/cm kayba müsaade edilebilir. Optik dalga kılavuzlarında PMMA ve polikarbonatlar yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunun sebebi bu polimerlerin ucuz ve kolay şekillendirilebilir olmalarıdır. Ancak bu tip standart termoplastiklerin termal kararlılıkları düşük olduğundan ve ısı yüksek sıcaklıklara çıktığında boyutsal deformasyona uğrayacaklarından birçok özel uygulamalarda kullanılamazlar. Bu sorunları ortadan kaldırmak için yüksek termal kararlılığa sahip poliimidler üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Bu sonuçlara göre, elektronik paketlerde kullanılan poliimidler üretim prosesine bağlı olarak yüksek optik kayıplara neden olmuştur. Ancak bu poliimidlerin çeşitli yöntemlerle modifikasyonu sonucu elde edilen yeni 6FDA-6FDAm poliimidinde optik kayıpların önemli derecede azaldığı görülmüştür (Şekil 1.2). Öyleki 300°C’de optik kayıplar 0.5 dB/cm’nin altına düşmüştür. Yapılan bilimsel çalışmalarda, poliimid çeşitli malzemelerle katkılanarak optik kayıpların çok daha düşük değerlere çekilmesi sağlanmıştır [15, 16, 26-31].

Son yıllarda klasik Langmuir-Blodgett yöntemiyle üretilen tek ve çok katmanlı ince poliimid filmler elektronik uygulamalarda foto-diyot olarak, tünel bariyeri olarak, moleküler-elektronik aletlerde hafıza elemanı olarak sıklıkla kullanılmaktadır [32].

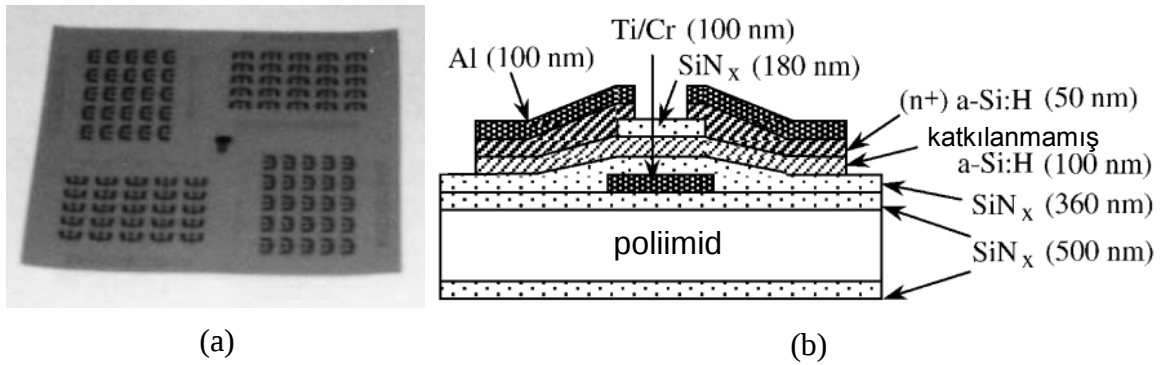


Şekil 1.2. Poliimidin fiber-optik dalga kılavuzlarında kullanılması [15]

Günümüzde teknoloji gitgide gelişmekte ve insanların teknolojiye yönelimi, biraz da büyük şehirlerde yaşayan insanların psikolojik ve sosyolojik durumlarına bağlı olarak, hızlı bir şekilde artmaktadır. İnsanların bilgisayar kullanma, televizyon izleme ve cep telefonu kullanma eğilimindeki artış, yüksek çözünürlüğe ve ekran tarama frekansına, keskin ve kaliteli görüntüye sahip, dayanıklı, esnek ve hafif LCD ve plazma ekranlara olan talebi de beraberinde getirmiştir. Bir LCD ekran temel olarak, her bir pikselde ışığın iletimini üzerine uygulanan elektriksel alanın indüklediği oryantasyona bağlı olarak değiştiren ve sıvı kristalik moleküller içeren ince film tabakasından oluşur. Bu tabakadaki tüm değişimler, oryantasyonlar ve eğim açıları, genelde poliimidden üretilen ve düzenleme katmanı (alignment layer) olarak adlandırılan bir katman tarafından kontrol edilir. Klasik PMDA-ODA poliimidi düşük eğim açlarına neden olduğundan, LCD uygulamalarında daha çok sikloalifatik dianhidridlerden sentezlenen veya yapısında pendent alkil zincirleri içeren poliimidlerin kullanılması daha uygundur. Eski uygulamalarda TAB (tape automated bond) kontrollü LCDler daha yaygınken, günümüzde gerek küçük hacimde yüksek görüntü kalitesi elde edilmesi, hafiflik, dayanıklılık, esneklik özelliklerinin üst seviyede olması dolayısıyla COG (chip-on-glass) ve COF (chip-on-flex) kontrollü LCDlere doğru bir geçiş mevcuttur. COF larda bileşenler esnek bir film üzerine yerleştirildiğinden, COFlar kolaylıkla katlanabilir. TABların ise esneklikleri sınırlıdır. COFlarda çeşitli fonksiyonel uygulamalar nedeniyle film üzerine entegre devrenin yanına direnç, kapasitör, transistör gibi elektriksel elemanlar yerleştirilebilirken, TABlarda sadece entegre devreler yerleştirilebilmektedir.

Dolayısıyla COFlar TABlara göre çok daha hafif ve esnek olmakla birlikte, düşük hacimde yüksek görüntü kalitesini de sağlamışlardır [32-36].

Poliimidler kendine özgü geçirgenliği nedeniyle gaz separasyon proseslerinde, membran olarak [37,38]; permittivitesinin neme karşı hassas olması ve gözenekli yapısı nedeniyle nem sensörü olarak [39-42]; uzay ve havacılık uygulamalarında zor çalışma koşullarına uyumluluğu nedeniyle elektriksel ve termal yalıtım malzemesi olarak [43]; elektrik makinelerinde stator ve rotor sargılarında kenar noktalara denk gelen bölgelerde stres sonucu meydana gelen kısmi boşalmaları önleyici yalıtım malzemesi olarak [10, 44] ve sensörler, aktuatörler gibi pek çok mikro ölçekli yapıyı içeren mikro-elektromekanik sistemlerde (MEMS) farklı amaçlara yönelik olarak sıklıkla kullanılmaktadır [23,45-49]. Şekil 1.3a ve b’de, günümüz teknolojinde geniş kullanım alanı bulan ince film transistörlerde (TFT) poliimidin taban materyali olarak kullanımı gösterilmektedir [50]. Poliimidlerin farklı özellikte ve morfolojide üretilmeleri, poliimidlerin farklı alanlarda yaygın kullanımlarını da beraberinde getirmiştir [51].



Şekil 1.3. a) 51 μm kalınlığında ve üzerinde a-Si:H ince film transistörler (TFT) bulunan esnek Kapton folyo, b) Poliimidin TFT’lerde kullanımı [50]

Endüstriyel uygulamalarda en çok karşılaşılan problemlerden biri, talep edilen polimerik dielektrik malzemenin, kullanım alanına göre, belirli özellikleriyle istenilen verimi sağlamasına rağmen, bazı özellikleri yüzünden aynı uygulama alanı için dezavantaj oluşturmalarıdır. Böyle durumlarda gerekli görüldüğü takdirde malzemeye çeşitli fiziksel veya kimyasal modifikasyonlar uygulanarak, malzeme istenilen özelliklere uygun bir hale dönüştürülebilir. Bu tip modifikasyonları gerçekleştirmek amacıyla termal buharlaşma, saçılma, elektriksel boşalma ve plazma etkisi gibi çeşitli fiziksel ve kimyasal modifikasyon yöntemleri mevcuttur [52-59].

Endüstriyel uygulamalarda poliimidin kullanımı çok yaygın olmakla beraber [18-60], düşük adhezyon ve yüksek nem adsorpsiyonu gibi problemler PI için bir dezavantaj teşkil etmektedir. Ayrıca permittivitesi nispeten biraz daha yüksek olan

poliimidler, termal olarak kararlı olmalarına rağmen, yüksek sinyal gecikmesi ve kayıplar nedeniyle mikro-elektronikte elektronik paketlerde, yongalarda ve ultra büyük ölçekli entegre devre (ULSI) uygulamalarında kullanılamamaktadır [15]. Bu yüzden poliimidin yüzey enerjisinin artırılması ve permitivitesinin düşürülmesi için yüzeye çeşitli modifikasyon proseslerinin uygulanması, hızlı sinyal iletimi ve paketin yongayı kararlı bir şekilde tutması açısından çok önemlidir. Ancak bu modifikasyon işlemleri sırasında malzemenin dielektrik permitivite, kayıp faktörü ve iletkenlik gibi elektriksel özelliklerinin bu işlemlerden olumsuz etkilenmemesine özen gösterilmelidir. Mesela malzemenin adhezyonunu arttırmak için yapılan modifikasyon sonucunda elektriksel özellikler olumsuz şekilde değiştiğinde, yapılan bu modifikasyon işleminin bu tür bir malzeme için uygun olmadığı anlaşılabacaktır. Ancak kullanım alanına göre yapılan modifikasyon işlemi hem malzemenin permitivitesini düşürüyor, hem de adhezyonunu arttırıyorsa bu malzeme için uygun modifikasyon tipinin bu olduğu anlaşılabilir. Malzemeyi kullanım alanı doğrultusunda modifiye etmek ve kullanılan modifikasyon prosesinin malzemede ne gibi olumlu ve olumsuz etkilere yol açabileceğini belirlemek malzemenin teknolojik kullanımı açısından çok önemlidir.

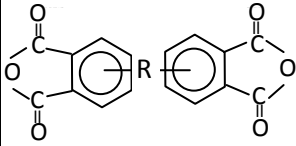
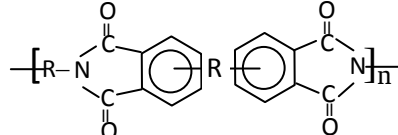
Bu çalışmada 12.7 µm kalınlığındaki DuPont firmasından temin edilen poliimid (PMDA-ODA) örnekler dörde bölünerek birincisi 30 dk süresince korona boşalmasına, ikincisi ve üçüncüsü sırasıyla 10 dk ve 1 saat süresince C₂H₂-Ar plazma ortamından örnek yüzeyine amorf karbon partiküllerin çöktürülmesi suretiyle modifikasyona tabi tutulmuştur. Dördüncü örnek ise hiçbir işleme tabi tutulmamıştır. Daha sonra dördüncü PI örnek ve modifikasyona tabi tutulan diğer PI örneklerinin taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri alındıktan sonra, örneklerin rölatif dielektrik permitivite, kayıp faktörü ve iletkenlik gibi elektriksel özellikleri 100 Hz-100 kHz frekans aralığında ve 20°C-300°C sıcaklık aralığında ölçülerek karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Sonuçlar ve elde edilen grafikler yorumlanarak, gerçekleşen modifikasyon proseslerinin malzeme üzerindeki etkileri mekanizmalarıyla birlikte açıklanmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER VE UYGULAMALAR

2.1. Polimerler

Polimerler, tekrarlanan yapısal kümelerin oluşturduğu yüksek molekül ağırlıklı bileşikler olarak tanımlanmıştır. Polimer adı ise "poli + meros (çok + parçalı)" olarak Grekçe'den gelmektedir. Polimeri oluşturan her bir küçük molekül ise monomer olarak adlandırılır. Polimerler sonuçta birçok küçük molekülün bir araya gelmesiyle oluşan makromoleküllerdir. Bir başka deyişle polimerler, çok sayıda molekülün (monomer) kimyasal bağlarla düzenli bir şekilde bağlanarak oluşturdukları yüksek molekül ağırlıklı bileşikler şeklinde de tanımlanabilir. Tipik bir polimer zincirinde yüzlerce veya binlerce monomer bulunur. Etilen, vinil klorür, izobütilen, stiren, kaprolaktam tipik monomerlerdir. Bir araya geldiklerinde, polietilen, polivinilklorür, polistren gibi polimerleri oluştururlar [1-4]. Tablo 2.1'de bazı monomerler ve bu monomerlere ait polimerler gösterilmiştir.

Tablo 2.1. Bazı monomerler ve bu monomerlere ait polimerler [61]

Monomer	Gösterimi	Polimer	Kimyasal Gösterimi
Etilen	$H_2C = CH_2$	Polietilen	$-[H_2C - CH_2]_n-$
Tetra-floroetilen	$F_2C = CF_2$	Politetra-floroetilen (PTFE)	$-[F_2C - CF_2]_n-$ Teflon
Hekzametilen diamin	$H_2N (-CH_2)_6 NH_2$	Naylon 6/6	$H-[NH-(CH_2)_6-N-C(=O)-(CH_2)_4-C(=O)]_n-OH$
Adipik asit	$HO-C(=O)-(CH_2)_4-C(=O)-OH$		
Dianhidrit		Poliimid	
Diamin	H_2NRNH_2		

Polimerler, oluşum şekillerine göre doğal veya sentetik, esas zincir yapısına göre organik veya inorganik, ısıya karşı verdiği tepkiye göre termoplastikler-termosetler, kullanım alanlarına göre plastikler-elastomerler-fiberler-reçineler ve üretim prosesine

göre katılma polimerleri-kondensasyon polimerleri olmak üzere beş farklı şekilde sınıflandırılabilirler. Doğal polimerler doğada bulundukları için onlara bu isim verilmiştir. Pamuk, yün, selüloz ve proteinler doğal polimerlere örnek gösterilebilir. Organik polimerlerin ana zinciri karbondan meydana gelir, polietilen ve polipropilen buna örnek olarak verilebilir. İnorganik polimerler ise karbon ana zincir içermezler, bunlara cam ve silikon polimerler örnek gösterilebilir. Termoplastik polimerler, ısınınca yumuşayan, soğuyunca sertleşen polimerlerdir. Termoset polimerler ise ısınınca yumuşamazlar, daha serttirler ve çapraz bağlı zincire sahiplerdir. Polimerizasyon, çok sayıdaki aynı veya farklı monomerlerin bir kimyasal işlemle birbirleriyle birleşerek uzun zincirler oluşturmalarıdır. Üretim şekline göre çeşitli polimerizasyon mekanizmaları mevcuttur [1-4].

Monomerlerin polimerleri oluşturmak üzere birbirleri ile tepkimesine eşlik eden mekanizma monomerin doğasına bağlıdır. Bazen şartlarla oynanarak polimerizasyonun mekanizması üzerinde değişiklikler gerçekleştirilebilir. Ayrıca istenen özelliklerde veya bazı polimerizasyon reaksiyonlarının dezavantajlarından kaçınmak ya da bazı avantajlar elde etmek için reaksiyon ortamı kontrol altına alınır. Aşağıda polimerizasyon mekanizmaları ve polimerizasyon sistemleri gösterilmiştir [1-4].

Polimerizasyon Mekanizmaları

1. Basamaklı (Reaktif Son Grup) Polimerizasyonu,
2. Radikal Zincir (Katılma) Polimerizasyonu,
3. İyonik Zincir (Katılma) Polimerizasyonu,
4. Halka Açılması Polimerizasyonu,
5. Sterospesifik Polimerizasyon,
6. Kopolimerizasyon

Polimerizasyon Sistemleri

1. Blok (kütle) Polimerizasyonu,
2. Çözelti Polimerizasyonu,
3. Süspansiyon Polimerizasyonu,
4. Çökelti Polimerizasyonu,
5. Gaz Fazı Polimerizasyonu,
6. Katı Hal Polimerizasyonu,
7. Emülsiyon Polimerizasyonu,

2. 2. Elektrik-Elektronik Mühendisliğinde Polimerlerin Uygulama Alanları

Polimerler, yapısından kaynaklanan yüksek seviyeli yalıtım özelliklerinden dolayı, büyük elektriksel alanların etkisi altında herhangi bir delinmeye imkan vermeden akımı sınırlayarak, iletkenler üzerinde belirlenen yollardan akmasını sağlamak amacıyla yıllardır elektrik ve elektronik uygulamalarında kullanılmaktadır. Elektrik ve elektronik

teknolojisinde kullanılan ilk polimerik yalıtım malzemelerine bakıldığında, bu malzemelerin doğal polimerlerden oluştuğu görülmektedir. Mesela, 1860'larda döşenen ilk okyanus ötesi telefon kablosu, kauçuk ağaçlarından elde edilen bir tür polimer olan "gutta-percha" ile izole edilmiştir. Sentetik polimerler ise daha çok yirminci yüzyılda kullanıma uygun hale gelerek, günlük hayatımızda pek çok alanda kendine yer bulmuştur. Yapılan çalışmalar sonucunda günümüzde, çok daha verimli yalıtım malzemeleri üretilmektedir. Yeni teknolojiyle üretilen polisitren, polietilen, poliimid gibi sentetik polimerik malzemelerin en önemli özellikleri yüksek kaliteli yalıtım özelliklerine sahip olmalarının yanı sıra kolay şekillendirilebilir, esnek, dayanıklı ve termal olarak kararlı olmalarıdır. Özellikle polietilen bu özelliklerinden dolayı radar cihazında ve televizyonlardaki koaksiyal kablolarda çok rağbet gören bir dielektrik haline gelmiştir. Çok düşük iletkenliğe sahip poliimid (PI), politetrafloroetilen (PTFE) gibi polimerler elektret mikrofona yapımları gibi mikro elektromekanik uygulamalarda da kullanılmaktadır. Ayrıca farklı tipte kondansatörler yapabilmek amacıyla, pek çok polimerik tabanlı yüksek performanslı ince filmler geliştirilmiştir [9-15].

Özel bir uygulama için uygun malzeme seçimi, uygulama alanına bağlı olarak malzemenin üretim kolaylığının, fiyatının, istenilen elektriksel, mekanik ve termal özelliklerinin birbirleriyle uyumluluğu göz önüne alınarak yapılır. Polimerlerin temel yalıtım özellikleri pek çok amaç için yeterli seviyededir, ancak malzemenin diğer özelliklerini de geliştirmek ve kullanıma daha elverişli hale getirmek için malzemeye çeşitli fiziksel ve kimyasal modifikasyon prosesleri uygulanabilir. Malzemenin güçlü güneş ışınları, organik çözücüler ve yüksek nem/sıcaklık içeren ortamlarda kullanılabileceği göz önüne alınarak, öncelikle fiziksel ve kimyasal olarak daha kararlı hale gelebilmesi için uygulanabilecek prosesler araştırılmalı ve uygulanmalıdır. Özel elektriksel uygulama alanlarına yönelik üretilen polimerik malzemenin tasarımı ve üretimi sırasında ticari olarak başarı sağlayabilmesi için, uygulanan alanda malzemenin en çok hangi elektriksel özelliğine rağbet edilerek tercih edildiğinin dikkate alınması gerekir. Mesela bazı uygulamalarda işlevi olmayan DC (doğru akım) iletim etkisini ortadan kaldırmak için önlem almak gerekirken, bazı uygulamalarda ise AC (alternatif akım) frekansa bağlı polarizasyon etkisini belirli bir seviyeye indirmek gerekmektedir. Yüksek gerilim uygulamalarındaki spesifikasyonları karşılayabilmek için öncelikle, malzeme pratik çalışma koşullarında yüksek delinme dayanımına sahip olmalıdır. Ancak polimerin moleküler yapısı ve davranışı hakkında kapsamlı ve detaylı bilgiye sahip olmak, istenilen optimum performansa varabilmek adına fayda sağlayacaktır. Bu

yüzden yıllardır araştırmacılar polimerik sistemlerin elektriksel davranışlarını açıklayabilmek için çalışmaktadırlar.

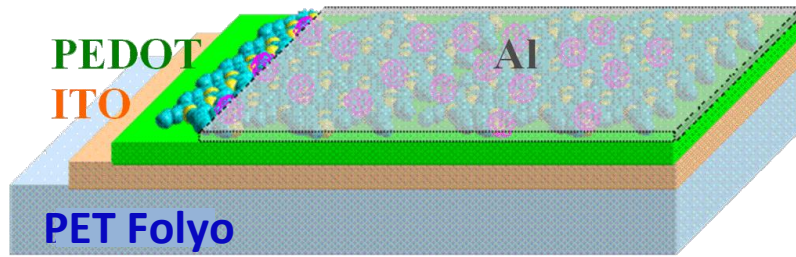
Polimerlerin geniş kullanımı, fiziksel yapılarının büyük oranda eriyikler ve çözeltiler yoluyla kolaylıkla değiştirilebilmesinden kaynaklanmaktadır. Açıkça görülmektedir ki benzer şekilde kolay üretim ve şekillendirilme özelliklerine sahip kullanışlı iletken bir plastik çok rağbet görecektir. Hafif, kolay şekillendirilebilen, yüksek iletkenliğe sahip bir malzeme talebi, önemli bir konu olarak yıllarca araştırılmış ve 1970'lerde poliasetilende metalik iletkenliğin keşfi ile yeni bir boyut kazanmıştır. Bu keşif, pek çok yeni polimerik malzemenin geliştirildiği bir süreci tetiklemiştir. İlk başlarda uygulamalar statik elektriğin deşarjı ve kademeli kablo yalıtımı gibi orta seviyede iletkenlik gerektiren alanlarda yapılmıştır. Statik yükler genelde üretilen pek çok eşya ve malzeme üzerinde büyük sıkıntılara neden olmaktadır. Statik yükler tozu çekerler, filmin metal yüzeye yapışmasına neden olurlar ve insanlara elektrik şoku verebilirler. Burada düşük dereceli iletme sahip polimer kullanmak suretiyle yüklerin toprağa sızması sağlanabilir. Mevcut polimerler çeşitli modifikasyonlara tabi tutularak bu uygulama geliştirilebilir. Nitekim grafit tozunun polimer kütlesi içerisine karıştırılmasıyla elde edilen iletken kompozitler geniş kullanım alanına sahiptir. Antistatik etmenlerle gerçekleşen yüzey modifikasyonları, sıradan plastiklerde malzemenin diğer önemli özelliklerine zarar vermeden yeterli yüzey iletkenliğinin sağlanması için sık kullanılan bir yöntemdir. Ancak böyle bir çözüm tamamen memnun edici değildir, çünkü kompozitlerin mekanik özellikleri genellikle asıl polimerinkine göre kötüdür ve yüzey modifikasyonları etkilerini yitirmeye başlar. Doğal yapısından kaynaklı yüksek iletkenliğe sahip öziletken polimerler fotokopi makinelerinin görüntü tamburunu deşarj etmek ve tekstil ürünlerinde antistatik kaplama amacıyla kullanılmaktadır. İletken polimerlerin ayrıca elektromanyetik radyasyon emilimi özelliğiyle de kompozitlerle rekabet edebilir düzeyde olduğu kanıtlanmıştır.

İletken polimerler, uygun elektrokimyasal özellikleri nedeniyle bataryalarda elektrot olarak da kullanılabilir. Spesifik olarak birim kütle iletkenliği bakıra göre daha yüksek değerlere sahip olmasına rağmen, bu tip polimerler güç ve sinyal iletimi için gerekli olan uzun süreli kararlı kalma özelliğinden yoksunlardır. Buna rağmen iletken polimerler özellikle hafif organik malzemelere dayanan elektronik (soft electronics) uygulamalarında sıklıkla kullanılmaktadır. Bu konuda en önemli ilerleme yarıiletken polimerler kullanılarak elektrolüminasan ışık saçılımının keşfi ve uygulanması olmuştur. Bu uygulama nispeten kısa bir süre içerisinde laboratuvar ortamından çıkarak

prototip görüntüleme aygıtları üretimine kadar uzanmıştır. Polimerik elektrolüminasan ekranlar, OLED TVler şu anda LCD ve plazma teknolojisi gibi mevcut teknolojilerle rekabet halindedir [9-12, 33-36].

Elektronik endüstrisindeki gelişmeler daha çok iki temel alana odaklanmıştır; bunlardan birincisi daha az yer kaplayan kompakt devrelerin ve elemanların, ikincisi ise daha iyi fiyat/performans oranına, üstün mekanik dayanıma ve termal kararlılığa sahip elektronik devrelerin ve elemanların (BJT, FET, LED) üretimidir. Özellikle gitgide küçülen baskı devre tasarımları, daha az yer kaplayan daha hafif ve verimli bilgisayar donanımları, entegre devre ve sensör teknolojisindeki gelişmeler, bilgi depolama teknolojisindeki gelişmeler farklı polimer türlerinin elektronik endüstrisinde daha aktif bir şekilde kullanılmaya başlanmasıyla mümkün olmuştur. Ayrıca polimerlerin ses ve veri sinyallerinin ışığa çevrilerek iletiildiği fiber optik haberleşme teknolojisinde, kablo üretiminde de kullanılması bu alanda çok büyük bir ilerlemedir. Tabii ki burada fiber optik haberleşme kablolarının klasik bakır kablolarına göre yüksek veri iletim hızına ve yoğunluğuna sahip olması, geniş bant aralığına sahip olması, daha hafif olması ve elektromanyetik girişimden etkilenmemesi gibi avantajları olması fiber optik kablo kullanımını çok cazip kılmıştır [39-50, 61].

Enerji kaynaklarında farklı arayışlara girildiği ve çevreyi kirliletmeyen yenilenebilir enerji kaynaklarının gitgide önem kazandığı bugünlerde, üretilen yeni tip katkılı polimerlerden oluşan fotovoltaiik güneş pilleri sayesinde artık güneş enerjisinden daha verimli yararlanmak mümkündür. (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Polimerik güneş pili katmanları: PET - Polietilen tereftalat, ITO - Indium Tin Oksit, PEDOT: PSS – Poli(3,4-etilendioksitofen), Aktif katman (genelde bir polimerdir: fuleren karışımı, Al – Alüminyum

2.3. Polimerik Tabanlı Dielektriklerin Elektriksel Özellikleri

Bir dielektrik malzemenin teknolojik kullanım alanı belirlenirken göz önüne alınması gereken en önemli kriter malzemenin karakteristiğidir. Malzemenin karakteristiği, malzemenin çeşitli fiziksel ve kimyasal etkilere verdiği cevaplar şeklinde açıklanabilir. Bu karakteristik belirlenirken, malzeme çeşitli fiziksel ve kimyasal etkilere maruz bırakılarak, bu etkiler sonucunda malzemenin temel özellikleri olan mekanik, elektriksel, optik ve termal özelliklerindeki değişimler incelenir. Dielektrik malzemeler yapılarına bağlı olarak yalıtımsal, kapasitif, optik, piezoelektrik ve ferroelektrik (elektretler) özellikleri nedeniyle pek çok uygulama alanlarına sahiptir. Yapılan ölçümler sonucu elde edilen veriler analiz edilerek malzemenin hangi alanda daha verimli olarak kullanılabileceğine karar verilir. Bu çalışmada çeşitli endüstriyel uygulamalarda kullanılan ve dielektrik bir malzeme olan poliimidin (PI), modifiye edilmeden önce ve modifiye edildikten sonraki çeşitli elektriksel özellikleri incelenmiştir.

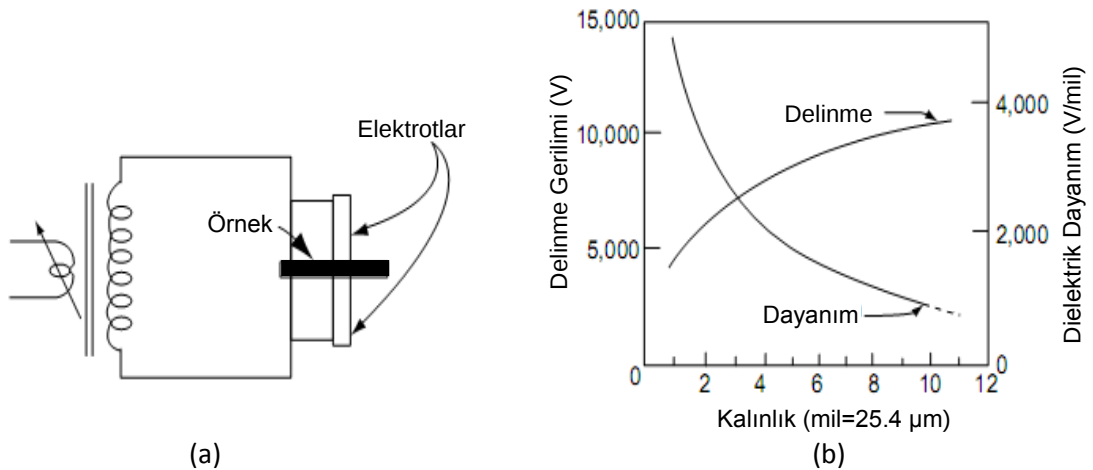
Dielektrik malzemeler çok iyi yalıtım özelliklerine sahiptirler. Bir malzemenin yalıtım özelliğini en iyi karakterize eden parametre malzemenin dielektrik dayanım değeridir. Bunun yanında dielektrik malzemenin kullanım alanını belirleyen yalıtım direnci, rölatif permitivite (dielektrik sabit) ve dielektrik kayıp faktörü gibi çeşitli elektriksel özellikleri de vardır. Bu çalışmada, özellikle dielektrik malzemelere ait temel parametrelerden olan rölatif dielektrik sabit (ϵ_r') ve kayıp faktörü (ϵ_r'') üzerinde yoğunlaşarak, bu özelliklerin işlem görmemiş ve işlem görmüş PI örneklerinde frekansa ve sıcaklığa göre nasıl değiştiği karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlar teorik yaklaşımlarla değerlendirilerek analiz edilmiştir.

Dielektrik malzemeler genel olarak çok yüksek direnç değerlerine sahiptir. Ancak, dielektriğin yapısından kaynaklanan çeşitli bozukluklar, elektriksel alanla veya termal yolla uyarılarak veya hiç uyarılmadan dielektriğin iletkenliğine katkıda bulunabilecek bağımsız bir elektron veya iyon kaynağı gibi davranabilirler. Bu bozukluklar malzemenin yapısındaki herhangi bir kirlilikten veya kristalik bölgelerle amorf bölgeler arasındaki süreksizliklerden kaynaklanabilir. Genelde polimerik malzemeler 10^8 ila 10^{20} ohm-cm değerlerinde değişen direnç değerlerine sahiptirler. Malzemenin direnç değeri, dielektrik dayanma gerilimi ve diğer özellikleri ölçülüp analiz edilerek, malzemenin hangi amaca yönelik olarak kullanılacağı belirlenir.

Bazen özel yöntemler kullanılarak, çeşitli uygulama alanlarında kullanılmak üzere, diğer polimerik malzemelere göre daha yüksek iletkenliğe sahip, yapısına göre yarıiletken veya fotoiletken karakteristikler gösteren polimerik malzemeler de üretilmektedir. Mesela bunlardan polifenilasetilen, poliaminokiones ve poliasenekinon gibi özel polimerler (elektroaktif polimerler) 10^3 ila 10^8 ohm-cm arasında değişen direnç değerlerine sahiptir.

2.3.1. Dielektrik dayanım

Bir dielektriğin yalıtım malzemesi olarak kullanımı, iki ucuna belirli bir potansiyel farkı uygulanan malzemenin herhangi bir delinme olmaksızın dayanabileceği maksimum gerilimi ifade eden dielektrik dayanım özelliğine bağlıdır. Dielektrik dayanım, malzemenin birim uzunluğuna düşen gerilim şeklinde ifade edilir ve birim olarak genelde kV/m alınır. Dielektrik dayanım değeri, malzemeye uygulanan gerilime, uygulanma süresine ve malzemenin kalınlığına bağlıdır. Dielektrik dayanım değeri oda sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda, sıcaklıkla ters orantılı olarak değişmektedir. Ayrıca mekanik baskı altındaki dielektrik malzemelerde, baskı altında malzemede çeşitli yapısal bozukluklar olduğundan, dielektrik dayanım değerinde düşüş olduğu gözlemlenmiştir. Malzemenin kalınlığı arttıkça dielektrik dayanım parabolik olarak azalmaktadır. Şekil 2.2a ve b’de, dielektrik dayanımın ve delinme geriliminin, örneğin kalınlığına bağlı değişimi gösterilmektedir. Mesela dielektrik dayanım değeri 375 kV/m olan 7.5 mm kalınlığındaki bir malzemenin kalınlığı 1.5 mm’ye düşürülürse, bu malzemenin yeni dielektrik dayanımı $375 \cdot (7.5/1.5)^{0.4}$ formülüyle yaklaşık olarak hesaplanarak 713 kV/m olarak bulunur [5, 62].



Şekil 2.2. a) Dielektrik dayanma testinin şematik gösterimi, b) Örneğin delinme geriliminin ve dielektrik dayanımının örnek kalınlığına göre değişim grafiği

Dielektriğin üzerine uygulanan gerilim sonucu delinmesinin nedeni, malzemenin yapısındaki mevcut, çeşitli tipteki bozukluklardan kaynaklanan küçük sızıntı akımıdır. Bu sızıntı akımı malzemeyi lokal olarak ısıtarak daha büyük bir akım geçmesine neden olur ve bu akım da malzemede daha fazla bir lokal ısınmaya neden olarak malzemenin delinmesine öncülük eder. Arıza olan bölgede genellikle karbonize olarak akım geçmesine imkân sağlayan bir yol gözlemlenir.

Dielektrik dayanım genel olarak iki yöntemle ölçülür. Birincisinde gerilim değeri, delinme gerçekleşene kadar belirli bir eğimle (mesela 500 V/s) sürekli artırılır. Bu yöntemle kısa süreli sürekli arttırma yöntemi denir. Diğer yöntem ise basamak yöntemidir. Bu yöntemde ise belirli bir süre (1 dk) örneğe bir önceki yöntemde ölçülen gerilim değerinin yarısından başlanmak üzere her basamakta, mesela 2 kV, arttırılarak delinme gerçekleşene kadar belirli bir gerilim uygulanır. Bu yöntemde elde edilen dielektrik dayanım değeri, malzeme daha uzun süre elektriksel alana tabi tutulduğundan birinci yöntemdekine göre daha düşük olur. İkinci yöntemle elde edilen sonuçlar, pratik uygulamalarda karşılaşılan değerlere nispeten daha yakındır. Fakat yinede testlerde elde edilen değerlerin daha altında dielektrik dayanım değerlerine rastlamak mümkündür. Uygulama ve test koşulları altında gerçekleşen delinmelerde aradaki farkı ortadan kaldırmak için uygun bir güvenlik faktörü kullanılması gerekmektedir [5, 62].

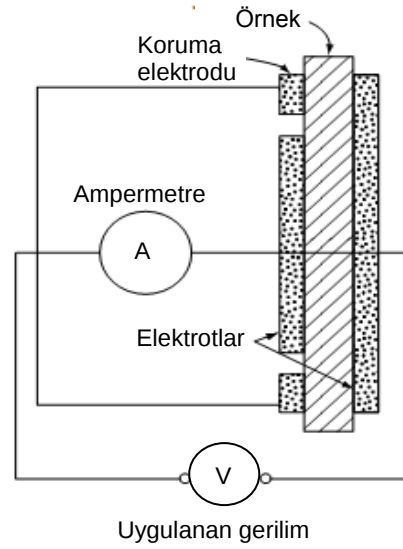
2.3.2. Yalıtım rezistansı

Yalıtkan bir malzeme tarafından elektrik akımına karşı gösterilen rezistans, birbirleriyle daima paralel şekilde davranan hacimsel ve yüzeysel rezistansların ortak etkisinden oluşur. Hacimsel rezistans bir malzemenin gövdesinden geçmeye çalışan elektrik akımına karşı gösterdiği dirençtir. Daha çok malzemenin yapısına bağlıdır. Fakat malzemenin yüzeyinden geçen akıma karşı malzemenin gösterdiği direnç şeklinde tanımlanan, yüzeysel rezistansı ise çoğunlukla yüzeyin temizlik durumuna ve yüzeyin pürüzlülüğüne bağlıdır. Yüzey rezistansı, yüzey nemlendirilerek, yağlanarak veya pürüzsüz hale getirilerek düşürülebilir. Ancak çok fazla pürüzsüz ve cilalı yüzeyler yüksek yüzey rezistansına neden olabilir.

Genelde yalıtım rezistansını ölçmek amacıyla, Şekil 2.3’de gösterildiği gibi, üç elektrotlu sistem kullanılır. Bu şekilde yüzey ve hacim sızıntı akımları birbirlerinden ayrılır. Uygulanan gerilim dielektrik dayanım geriliminin altında olmalıdır. Genelde pratikte 30 V/mil’den düşük bir gerilim gradyanı uygulanır. Uygulanan gerilim ve

sızıntı akımları esas alınarak sızıntı rezistansı hesaplanır. Ölçülen değer gerilimin uygulandığı süreye de bağlı olduğundan, doğru sonuçlar elde edebilmek için tekrarlanan deneyler temel olarak standardize edilmelidir [5].

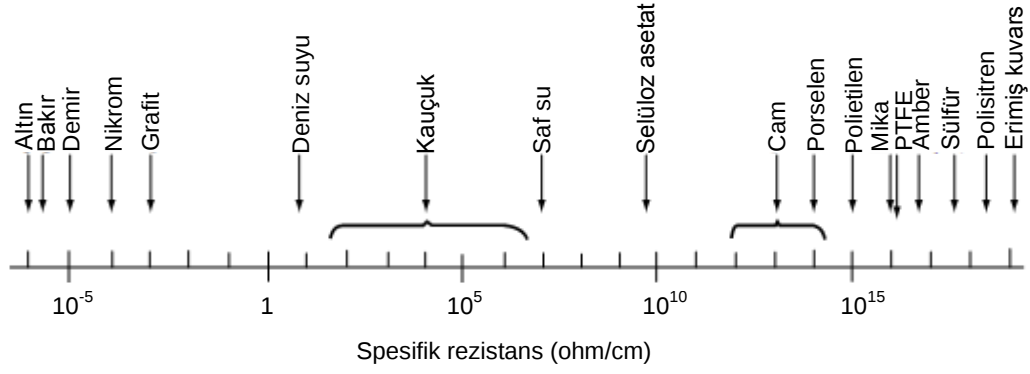
Bir dielektriğin yalıtım rezistansı, dielektriğin hacimsel ve yüzeysel rezistivitesiyle tanımlanır. Hacimsel rezistivite (spesifik hacimsel rezistans olarak da bilinir), 1 cm^3 'ün zıt iki yüzeyini kaplayan iki elektrot arasındaki rezistans olarak tanımlanır. Aralarında plastiklerinde bulunduğu farklı malzemelere ait hacimsel rezistivite değerleri Şekil 2.4'de sunulmuştur.



Şekil 2.3. Yalıtım rezistansını ölçmek amacıyla kullanılan elektrot sistemi

Buna göre, plastik malzemelere ait rezistivite değerleri Selüloz Asetat için 10^{10} ohm-cm değerinden başlayarak yüksek performanslı bir yalıtkan olan polisitrenin 10^{19} ohm-cm değeri arasında değişmektedir. Spesifik yüzey rezistansı olarak da adlandırılan yüzey rezistivitesi, 1 cm^2 'lik materyal yüzeyinin iki zıt satırı arasında ölçülen rezistans değeridir. Selüloz asetat için 10^{10} ohm değerini, polistren için 10^{14} ohm değerini alır.

Yalıtkan polimerik malzemelerin çoğunluğunun yalıtım rezistansı sıcaklık ve bağıl nemliliğe bağlı olarak değişkenlik gösterebilir. Sıcaklığın ve nemliliğin artmasıyla genel olarak yalıtım rezistansı önemli derecede düşer. Yüksek yalıtım rezistansına sahip polisitren (PS) bile 80°C 'nin üzerinde kararlılığını yitirmeye başlar. Bu koşullar altında sıcaklıktan ve nemden nispeten daha az etkilenen politetrafloretlen (PTFE) ve poliklorotrifloretlen gibi polimerik malzemeler tercih edilmelidir.



Şekil 2.4. Farklı malzemeler için rezistivite değişim aralığı

2.3.3. Kompleks dielektrik permitivite

Çeşitli endüstriyel ve teknolojik çalışmalarda kullanılan dielektrik malzemenin zamanla değişen elektrik alanlarında analizi, malzemenin yapısı ve farklı şartlar halindeki davranışları hakkında daha detaylı bilgi edinilmesini sağlayacaktır. Dielektrik olayların analizinde genellikle frekans domeyni analizi ve zaman domeyni analizi olmak üzere iki önemli analiz yöntemi kullanılır. Ölçüm tekniği açısından bakıldığında, zaman domeyni analizi, frekans domeyni analizine göre daha basittir, fakat verilerin değerlendirilmesi açısından, zaman domeyni analizi daha karışık ve zordur. Zaman domeyni analizinde malzemeye bir birim basamaklı elektriksel alan uygulandıktan hemen sonra zamana bağlı polarizasyon ölçülür veya malzemeye belirli bir süre uygulanan kutuplaştırıcı elektriksel alan kaldırıldıktan sonraki kararlı durumdan yüklerin boşalması sonlanana kadarki duruma kadar polarizasyonun azalması ölçülür. Polarizasyondaki bu azalma genellikle dielektrik gevşeme olarak adlandırılır. Frekans domeyni analizinde, belirli bir frekans skalasında uyarıcı alternatif elektriksel alanın örnek üzerinde gösterdiği etkiye bağlı olarak kapasitans ve kayıp açısı ölçülerek, dielektrik sabit ve kayıp faktörü gibi elektrofiziksel büyüklükler hakkında değerlendirme yapılır. Her iki analiz yöntemi de teorik olarak aynı sonuçları verir.

Hamon, polimerler gibi uygulamada sık kullanılan malzemelerde dielektrik parametrelerin değerlendirilmesi amacıyla, polarizasyon veya depolarizasyon akımlarını kullanarak farklı bir yaklaşım geliştirmiştir. Bu yaklaşım, dielektrik kayıpların ve dielektrik sabitin hızlı bir şekilde değerlendirilmesinde çok kullanışlı ve faydalı bir yöntemdir. Bu yaklaşıma göre dielektrik sistemin frekans domeyni cevabı, zaman domeynine göre elde edilen yüklenme veya boşalma akımından tüm ayırık harmonik bileşenlerin Fourier dönüşümü kullanılarak çıkarılmasıyla elde edilebilir [63].

Aralarındaki mesafe d olan S yüzey alanına sahip iki paralel levha arasına yerleştirilmiş bir dielektrik üzerinden geçen akım, ideal durumda paralel levhalara uygulanan potansiyelden faz olarak 90° daha ileridedir. Ancak pratik uygulamalarda bu faz açısının 90° 'den δ açısı kadar daha az olduğu gözlemlenmiştir. Bunun sebebi, ideal olmayan dielektrik malzemelerde toplam akımın iletkenlik akımı ve yerdeğiştirme akımı olmak üzere iki bileşenden oluşmasıdır. Bu bileşenlerden birincisi, dielektrik malzeme içerisindeki doğal yük taşıyıcılardan kaynaklanan ve uygulanan gerilimle aynı fazda olan iletkenlik akımı; ikincisi ise çeşitli polarizasyon etkilerinden kaynaklanan ve ideal durumda uygulanan gerilime göre 90° ileride olan yer değiştirme akımıdır. Yer değiştirme akımı, temel olarak uygulanan AC gerilimin genliğine ve frekansına bağlı olmakla beraber sıcaklık, nemlilik ve radyasyon gibi dış etkilere de bağlıdır. Bunu daha açık bir şekilde ifade etmek gerekirse, böyle bir sistemde toplam akım yoğunluğu Denklem 2.1 ile verilebilir [63]

$$\vec{J}_T = \vec{J} + \frac{d\vec{D}_D}{dt} = \vec{J} + \varepsilon^* \frac{d\vec{E}}{dt} \quad (2.1)$$

Burada J iletim akımı, D_D deplasman akı vektörü, E elektriksel alan ve ε^* kompleks permitivite olarak ifade edilir. ε^* , dielektrik içerisindeki dipollerin elektriksel alan etkisiyle polarizasyonu sonucu ortaya çıkan sürtünmeye bağlı dielektrik kayıpları göz önüne almak amacıyla kullanılan bir terimdir.

Kompleks permitivite ε_r' dielektrik sabit (permitivite), ε_r'' kayıp faktörü ve ε_0 vakumun dielektrik permitivitesi olmak üzere aşağıdaki şekilde de ifade edilebilir:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' = (\varepsilon_r' - j\varepsilon_r'') \varepsilon_0 \quad (2.2)$$

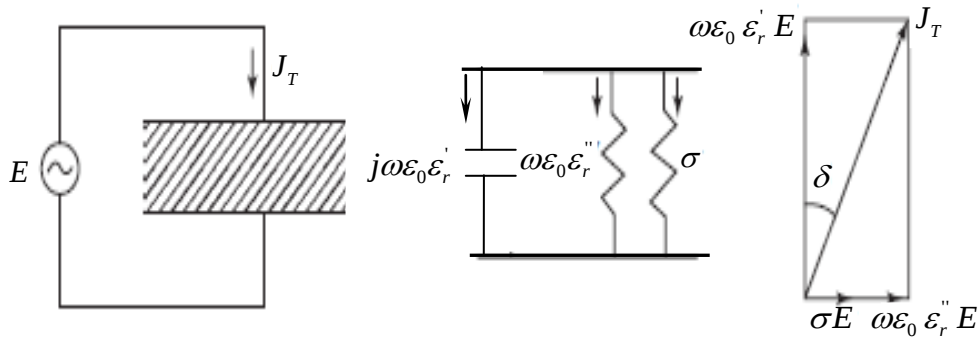
Rastlantısal zamanla değişen bir alan, Fourier dönüşümü yoluyla çeşitli frekans spektrumlarındaki sinüsoidal AC dalgalar şeklinde ifade edilebilir. İşlemlerde kolaylık olması için uygulanan alanın sinüsoidal ve açısal frekansı ω olan bir $E = E_m \exp(j\omega t)$ alanı olduğunu varsayarak ve $J = \sigma E$ olduğunu bilerek, Denklem (2.1) yeniden düzenlenirse [63]

$$\vec{J}_T = \sigma \vec{E} + j\omega\epsilon_0(\epsilon_r' - j\epsilon_r'')\vec{E} = \sigma\vec{E} + \omega\epsilon_0\epsilon_r''\vec{E} + j\omega\epsilon_0\epsilon_r'\vec{E} \quad (2.3)$$

formülü elde edilir. Bu eşitliğin son kısmındaki birinci terim yük taşıyıcılarının hareketleri sırasında meydana gelen esnek olmayan çarpışmalar sonucundaki kaybı ifade eder, bütün frekanslarda ve DC alanlarda da mevcuttur; ikinci terim polarizasyon süreci sırasındaki sürtünme kayıplarını ifade eder, frekans arttıkça artar, frekans sıfır olursa ortadan kalkar; üçüncü terim ise kayıpsız bir bileşendir ve aslında deplasman akımını ifade etmektedir. İlk terimdeki σ iletkenliği ifade eder; dielektrik polimerler için çok düşüktür ve dolayısıyla çoğu durumda ilk terimin katkısı ihmal edilebilir. Bu durumda kayıp tanjant olarak tanımlanan $\tan \delta$ terimi

$$\tan \delta = \epsilon_r''/\epsilon_r' \quad (2.4)$$

şeklinde ifade edilebilir. Aşağıdaki eşdeğer devrede bu terim daha net bir şekilde ifade edilmektedir (Şekil 2.5). Eğer $\epsilon_r''/\epsilon_r' \ll 1$ olursa, o zaman $\tan \delta = \epsilon_r''/\epsilon_r' \approx \delta$ yazılabilir ve burada δ kayıp açısı olarak adlandırılır.



Şekil 2.5. Birim alana sahip paralel iki levhadan oluşan bir kapasitörün elektriksel eşdeğer devresi ve uygulanan AC alan sonucu elde edilen fazör diyagramı

Bir saniyede malzemenin 1 cm^3 'ü tarafından absorbe edilen anlık enerji $J_T(t) \cdot E(t)$ şeklinde verilir. Dolayısıyla, ortalama olarak malzemenin 1 cm^3 'ü tarafından absorbe edilen enerji miktarı aşağıdaki şekilde olacaktır [12,63].

$$W = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} J_T(t) E(t) d(\omega t) = \omega \epsilon_r'' \epsilon_0 E_m^2 / 2 \quad (2.5)$$

Açıklamalardan da anlaşılacağı üzere, kompleks permitivite polarizasyon prosesi sonucunda polar moleküllerin viskositesine bağlı olarak ortaya çıkan bir ifadedir. Dielektrik malzemelerde genel olarak isimleri aşağıda verilmiş olan beş tip polarizasyon prosesi gözlemlenir [64-66]:

1. Elektronik Polarizasyon (P_e)
2. Atomik (veya iyonik) Polarizasyon (P_i)
3. Oryantasyonel (veya dipolar) Polarizasyon (P_o)
4. Spontane Polarizasyon
5. Arayüzey (veya uzay yükü) Polarizasyonu (P_{int})

Genelde elektronik ve atomik polarizasyon ve depolarizasyon için gerekli olan süre çok kısadır ($<10^{-12}$ saniye). Bu deforme edici polarizasyon prosesi titreşimsel modlar da içerdiğinden rezonans modu olarak da isimlendirilir. Rezonans durumu, titreşimli (vibrasyonel) bir sistemde, sistemi uyaran alan, sistemin doğal frekansına yakın bir seviyede osilasyon yaparsa ortaya çıkar. Oryantasyonel, sıçrama (hopping) veya uzay yükü polarizasyonu ve depolarizasyonu dielektrik sistemlere bağlı olarak daha uzun süre gerektirdiğinden ve geniş bir aralıkta değişim gösterdiğinden; bu gibi polarizasyon prosesleri, bir gevşeme süresi de içerdiklerinden bazen gevşeme (relaksasyon) prosesleri olarak da adlandırılırlar. Gevşeme olayı, uyarılmış bir sistemin başlangıç denge durumuna tekrar gelme sürecidir.

Basitlik için sıçrama ve uzay yükü polarizasyonlarını ihmal edersek herhangi bir dielektrik sistemin toplam polarizasyonu aşağıdaki formülle ifade edilir.

$$P = P_e + P_i + P_o \quad (2.6)$$

Atomik ve elektronik polarizasyonlar için cevap süresi çok kısa olduğundan 0'dan 10^{12} Hz'e kadar olan tüm frekanslarda pratik olarak sabit olduğu varsayılabilir. Bu iki polarizasyon, $\epsilon'_{r\infty}$ rölatif permitivitenin sonsuzdaki ($f=\infty$) değeri olmak üzere, $P_\infty = P_e + P_i = (\epsilon'_{r\infty} - 1)\epsilon_0 E$ şeklinde gruplandırılabilir. Bu iki polarizasyon, zaman gecikmesi olmaksızın E uyarım alanına cevap vererek anlık olarak elektriksel alanı izlerler, yani P_∞ ve E alanının hemen hemen aynı fazda olduğu varsayılabilir. Bu, ϵ'_{rs} rölatif permitivitenin statik ($f=0$) durumdaki değeri olmak üzere, aşağıdaki formülle de ifade edilebilir [63],

$$P = P_{\infty} + P_0 = (\varepsilon'_{r\infty} - 1)\varepsilon_0 E + (\varepsilon'_{rs} - \varepsilon'_{r\infty})\varepsilon_0 E \quad (2.7)$$

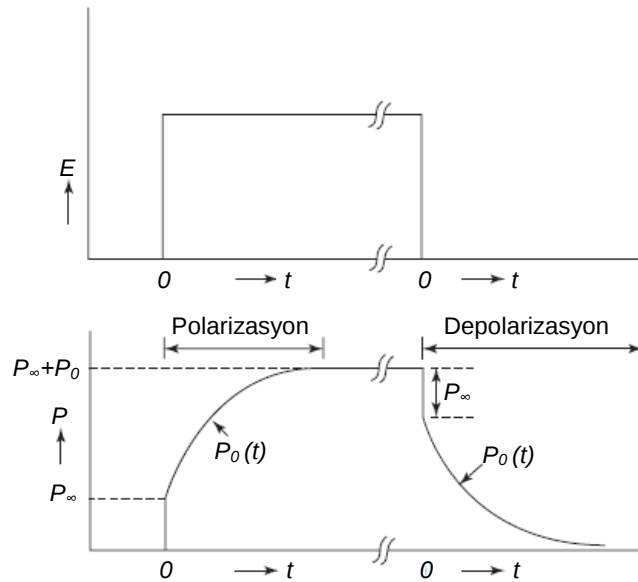
Burada P_0 , E alanına göre bir zaman gecikmesine sahiptir, dolayısıyla P_0 ile E alanı arasında bir faz farkı da mevcuttur. Oryantasyonel polarizasyonun, uygulanan uyarım alanı E 'ye cevap verme süresinin gecikeceğini ve $t=0$ anında E alanın kaldırılmasıyla $E=0$ olduğu göz önüne alınırsa, polarizasyon denge durumundan uyarılmış duruma geçiş hızıyla orantılı bir şekilde Denklem (2.8)'e göre gitgide azalacaktır (Şekil 2.6).

$$\frac{dP_0(t)}{dt} = -\frac{P_0(t)}{\tau_0} \quad (2.8)$$

Burada τ_0 , makroskopik gevşeme süresidir. $t=0$ 'da $P_0 = (\varepsilon'_{rs} - \varepsilon'_{r\infty})\varepsilon_0 E$ sınır koşulunu kullanarak yukarıdaki diferansiyel denklemin çözümü

$$P_0(t) = (\varepsilon'_{rs} - \varepsilon'_{r\infty})\varepsilon_0 E \exp(-t/\tau_0) \quad (2.9)$$

şeklinde bulunur. Dolayısıyla burada uyarım alanının basamak fonksiyon ve $t=0$ anına kadar E =sabit olduğu durumda, dP_0/dt depolarizasyon hızını verir.



Şekil 2.6. Basamak fonksiyonlu elektriksel alan etkisi altında depolarizasyon ve polarizasyon proseslerinin zamana bağımlılığı [63]

Benzer olarak, bir basamak fonksiyonlu E uyarım alanı $t=0$ anında dielektrik sisteme uygulandığında, $t=0$ anında $P_o(t)=0$ olacaktır ve $P_o(t)$ zamanla artacaktır. Aynı yöntemi izleyerek ve $dP_o(t)/dt$ 'nin polarizasyon hızı olduğunu bilerek

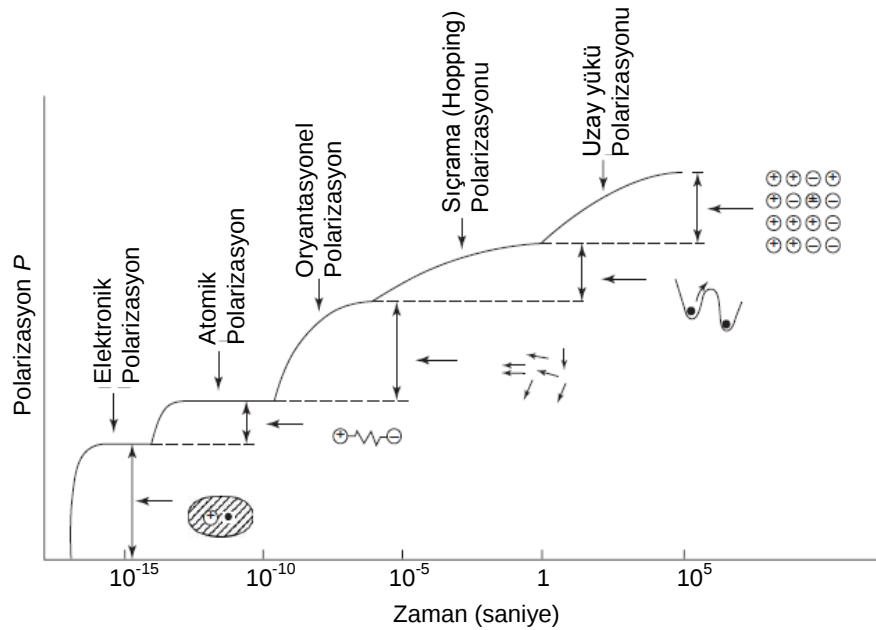
$$P_o(t) = (\epsilon'_{rs} - \epsilon'_{r\infty}) \epsilon_0 E [1 - \exp(-t/\tau_0)] \quad (2.10)$$

ifadesi elde edilir. Polarizasyon için gerekli süre yaklaşık olarak Şekil 2.7'de gösterilmiştir.

u ile $u+du$ arasındaki zaman aralığı süresince dielektrik sisteme bir $E(u)$ uyarım alanının uygulandığı, $t < u$ ve $t > u+du$ bölgelerinde $E=0$ olduğu varsayılırsa (Şekil 2.8), $P_o(t)$ 'nin alana cevap vermesi zaman alacaktır ve $t > u$ aralığında değişecektir. $P_o(t)$ değeri $u = t+du$ anında $P_o(u+du)$ değerine ulaşır ulaşmaz, polarizasyon gitgide azalmaya başlayacaktır. $u < t < u+du$ polarizasyon periyodu süresince, polarizasyonun aşağıdaki şekilde ifade edilebilir

$$dP_o(t-u) = (\epsilon'_{rs} - \epsilon'_{r\infty}) \epsilon_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{t-u}{\tau_0}\right) \right] dE(u) \quad (2.11)$$

Burada $1 - \exp[-(t-u)/\tau_0]$ bir cevap fonksiyonudur.



Şekil 2.7. Basamak fonksiyonlu E elektriksel alanı etkisinde farklı tipteki polarizasyon proseslerinin zamana göre değişimi [63]

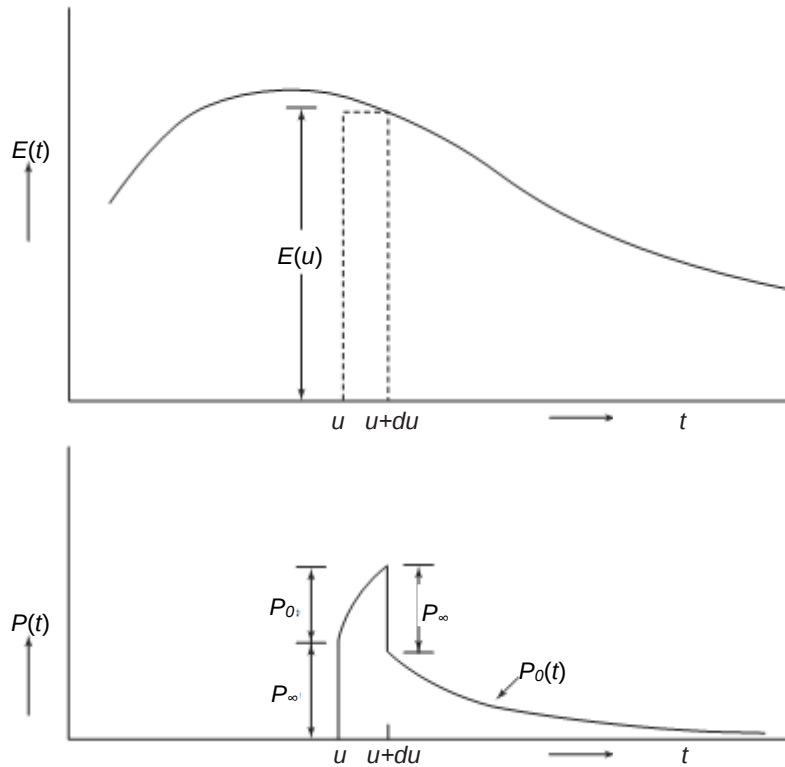
Toplam polarizasyon P iki kısımdan oluşur: biri uyarım alanını anlık olarak izleyen P_∞ diğeri ise Denklem 2.11'e göre şekillenen $P_0(t)$. Dolayısıyla toplam polarizasyon için

$$\begin{aligned} dP(t-u) &= dP_\infty(t-u) + dP_0(t-u) \\ &= (\varepsilon'_{r\infty} - 1)\varepsilon_0 dE(u) + (\varepsilon'_{rs} - \varepsilon'_{r\infty})\varepsilon_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{t-u}{\tau_0}\right) \right] dE(u) \end{aligned} \quad (2.12)$$

ifadesi yazılabilir. Süperpozisyon prensibine göre t süresince toplam polarizasyon, dP 'nin tüm artışları dikkate alınarak hesaplanırsa

$$P = (\varepsilon'_{r\infty} - 1)\varepsilon_0 E(t) + (\varepsilon'_{rs} - \varepsilon'_{r\infty})\varepsilon_0 \int_0^t \left[1 - \exp\left(-\frac{t-u}{\tau_0}\right) \right] dE(u) \quad (2.13)$$

denklemini elde edilir.



Şekil 2.8. $u < t < u + du$ zaman periyodunda $P(t)$ 'nin delta fonksiyonlu $E(u)$ elektriksel alana verdiği zaman domeyni cevabı

Kısmi integrasyon uygulanırsa,

$$P = (\varepsilon'_{r\infty} - 1)\varepsilon_0 E(t) + (\varepsilon'_{rs} - \varepsilon'_{r\infty})\varepsilon_0 \int_0^t \frac{E(u)}{\tau_0} \exp\left[-(t-u)/\tau_0\right] du \quad (2.14)$$

denklemini elde edilir. Burada $\exp[-(t-u)/\tau_0]$, t sonsuza giderken sıfıra yaklaşan bir azalma fonksiyonudur. Buna göre polarizasyon fonksiyonu için genelde aşağıdaki iki durum göz önüne alınır.

Durum A

Eğer E alanının bir basamak fonksiyon elektrik alanı olduğunu, $t = 0^-$ da $E = 0$ ve $t = 0^+$ da $E = E$ olduğu varsayılırsa o zaman Denklem 2.14 aşağıdaki duruma gelir

$$P = (\varepsilon'_{r\infty} - 1) \varepsilon_0 E + (\varepsilon'_{rs} - \varepsilon'_{r\infty}) \varepsilon_0 E [1 - \exp(-t/\tau_0)] \quad (2.15)$$

P 'nin t zamanıyla değişimi Şekil 2.6'da gösterilmiştir.

Durum B

Eğer E alanı, Re terimin reel kısmını ifade etmek üzere, aşağıdaki şekilde gösterilen sinüsoidal bir AC alan ise

$$E = E_m \cos \omega t = \text{Re} [E_m \exp(j\omega t)] \quad (2.16)$$

P_∞ , E alanını anlık olarak izleyebilir, fakat P_0 bir zaman gecikmesine ve faz kaymasına sahiptir. Bu durumu analiz etmek için, P 'nin dinamik kararlı durumuna $t=0$ da vardıysa varsayılmalıdır, böylece Denklem 2.14'deki integralin alt limiti $-\infty$ 'a değişir ki burada $P=0$ 'dır. Buna göre P için Denklem 2.14'den yararlanarak aşağıdaki denklem elde edilir

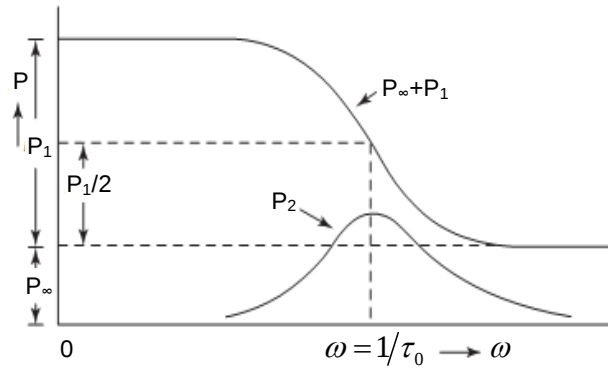
$$\begin{aligned} P &= (\varepsilon'_{r\infty} - 1) \varepsilon_0 E_m \cos \omega t + (\varepsilon'_{rs} - \varepsilon'_{r\infty}) \varepsilon_0 \frac{E_m}{\tau_0} \text{Re} \left[\int_{-\infty}^t \exp(j\omega u) \exp[-(t-u)/\tau_0] du \right] \\ &= (\varepsilon'_{r\infty} - 1) \varepsilon_0 E_m \cos \omega t + (\varepsilon'_{rs} - \varepsilon'_{r\infty}) \varepsilon_0 E_m \text{Re} \left[\frac{\exp(j\omega t)}{1 - j\omega \tau_0} \right] \\ &= (\varepsilon'_{r\infty} - 1) \varepsilon_0 E_m \cos \omega t + \underbrace{\frac{(\varepsilon'_{rs} - \varepsilon'_{r\infty}) \varepsilon_0 E_m \cos \omega t}{1 + \omega^2 \tau_0^2}}_{\text{uygulanan alan ile aynı fazda}} + \underbrace{\frac{(\varepsilon'_{rs} - \varepsilon'_{r\infty}) \omega \tau_0 \varepsilon_0 E_m \sin \omega t}{1 + \omega^2 \tau_0^2}}_{\text{uygulanan alana göre } 90^\circ \text{ gecikmeli}} \end{aligned} \quad (2.17)$$

Uygulanan alan ile aynı fazda olan bileşen kayıpsız bileşen, uygulanan alan ile $\pi/2$ faz farkı olan bileşen ise kayıpları ifade eden bileşendir. Açıkça görülmektedir ki $\omega \gg 1/\tau_0$ durumunda dipoller alandaki değişimi takip edemezler; dolayısıyla polarizasyon, ω 'nın

artmasıyla birlikte gittikçe sıfıra doğru azalır. Aslında burada kayıpları ifade eden bileşen, enerji absorpsiyonu şeklindeki dielektrik kayıpları ifade etmektedir [63]. Bu bileşen $\omega_0 = 1/\tau_0$ olduğunda en büyük değerini alır ve ω arttıkça yavaş yavaş azalır veya $\omega_0 = 1/\tau_0$ noktasından sonra azalır. P_∞ , P_1 ve P_2 ifadeleri üç bileşeni göstermek üzere Denklem 2.12 yeniden düzenlenirse

$$P = (P_\infty + P_1)\cos\omega t + P_2 \sin\omega t \quad (2.18)$$

denklemini elde edilir. Bu bileşenler, frekansın bir fonksiyonu olarak Şekil 2.9'da gösterilmiştir. P ve ε^* gibi dielektrik parametrelerin frekansla değişimi, dielektrik malzemenin dispersiyonu (dağılması) olarak bilinir ve bütün malzemelere ait en önemli özelliklerden biridir.



Şekil 2.9. P_∞ , P_1 ve P_2 ifadelerinin zamana göre değişimi [66]

Dielektrik sabit $\varepsilon'_r(\omega)$ ile kayıp faktörü $\varepsilon''_r(\omega)$ arasındaki bağıntıyı ortaya koyabilmek için çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Bunlardan en önemlisi, Denklem 2.10'dan yola çıkılarak türetilen Kramers-Kronig bağıntılarıdır. Bu bağıntılar aşağıda verilmiştir.

$$\begin{aligned} \varepsilon'_r(\omega) - \varepsilon'_{r\infty} &= \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \left[\int_0^\infty \varepsilon''_r(u) \sin ux \, du \right] \cos \omega x \, dx \\ &= \frac{2}{\pi} \int_0^\infty [\sin ux \cos \omega x \, dx] \varepsilon''_r(u) \, du = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\varepsilon''_r(u) u}{u^2 - \omega^2} \, du \end{aligned} \quad (2.19)$$

$$\varepsilon''_r(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty [\varepsilon'_r(u) - \varepsilon'_{r\infty}] \frac{\omega}{u^2 - \omega^2} \, du \quad (2.20)$$

Bu bağıntılar, herhangi bir frekansta parametrelerden birinin değerinin (ϵ_r' veya ϵ_r'') diğer parametreden (ϵ_r' veya ϵ_r'') yararlanılarak belirlenebilmesine imkan verdiği için belirli koşullar altında çok faydalıdır. Bu koşullar, sistemin lineer olması, çalışılan zaman aralığında sistemin yapısında bir değişiklik olmaması ve sistem cevabının daima bir uyarıya dayanması şeklinde açıklanabilir. Bu bağıntılar, özellikle de bazı nedenlerden dolayı parametrelerden birinin ölçülememesi durumunda daha da önem kazanır. Denklem 2.19 ve 20'nin en önemli özelliklerinden biri de geniş bir spektrum alanında ve her çeşit polarizasyon prosesi için geçerli olmasıdır.

DC elektrik alanında $\omega=0$ durumu incelenirse, Denklem 2.19'dan yararlanılarak Denklem 2.21 elde edilir

$$\frac{\pi}{2}(\epsilon_r' - \epsilon_{r\infty}') = \int_0^{\infty} \epsilon_r''(\omega) d(\ln \omega) \quad (2.21)$$

Bu denkleme göre, ϵ_r'' - $\ln \omega$ eğrisi altında kalan toplam alan, $\epsilon_r' - \epsilon_{r\infty}'$ değeriyle doğrudan ilişkilidir ve onların dispersiyon mekanizmalarından bağımsızdır [63].

2.3.4. Dinamik polarizasyonlar, Debye denklemleri, absorbsiyon ve dispersiyon

Bilindiği üzere bütün malzemeler dielektrik kayıplara sahiptir, dolayısıyla absorbsiyon ve dispersiyon (dağılma) özelliklerine sahip olmayan hiçbir malzeme yoktur. Bu da hiçbir malzemenin frekanstan bağımsız bir ϵ_r' ve ϵ_r'' değerine sahip olmadığı anlamına gelir. Aslında ϵ_r' ve ϵ_r'' terimlerindeki dispersiyon (dağılma) bütün dielektrik malzemelerin kendine has bir özelliğidir ve diğer bütün temel özelliklerle birlikte bulunur. Bu özelliklerin iyice anlaşılması ve açıklanabilmesi için Debye denklemlerinin bilinmesi ve absorbsiyon ve dispersiyon olaylarının iyi bir şekilde kavranması gerekmektedir. Debye denklemleri aşağıdaki şekilde elde edilir [63, 64]:

$E_m \cos \omega t = E_m \exp(j\omega t)$ olarak ele alınırsa, $E_m \sin \omega t$ aşağıdaki şekilde ifade edilebilir,

$$E_m \sin \omega t = E_m \exp[j(\omega t - \pi/2)] = -jE_m \exp(j\omega t) \quad (2.22)$$

Denklem 2.17 aşağıdaki şekilde ifade edilirse

$$P = \left[\varepsilon'_{r\infty} - 1 + \frac{(\varepsilon'_{rs} - \varepsilon'_{r\infty})}{1 + \omega^2 \tau_0^2} \right] \varepsilon_0 F_m \exp(j\omega t) - j \left[\frac{(\varepsilon'_{rs} - \varepsilon'_{r\infty}) \omega \tau_0}{1 + \omega^2 \tau_0^2} \right] \varepsilon_0 E_m \exp(j\omega t) \quad (2.23)$$

ve $\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' = (\varepsilon'_r - j\varepsilon''_r) \varepsilon_0$ denklemini göz önüne alınarak P yeniden yazılırsa

$$P = (\varepsilon_r^* - 1) \varepsilon_0 F = \left[(\varepsilon'_r - 1) - j\varepsilon''_r \right] \varepsilon_0 E_m \exp(j\omega t) \quad (2.24)$$

denklemini elde edilir. Denklem 2.23 ve 2.24 dikkatle incelenirse

$$\varepsilon_r^* = \varepsilon'_r - j\varepsilon''_r = \varepsilon'_{r\infty} + \frac{\varepsilon'_{rs} - \varepsilon'_{r\infty}}{1 + j\omega \tau_0} \quad (2.25)$$

$$\varepsilon'_r = \varepsilon'_{r\infty} + \frac{\varepsilon'_{rs} + \varepsilon'_{r\infty}}{1 + \omega^2 \tau_0^2} \quad (2.26)$$

$$\varepsilon''_r = \frac{(\varepsilon'_{rs} - \varepsilon'_{r\infty}) \omega \tau_0}{1 + \omega^2 \tau_0^2} \quad (2.27)$$

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''_r}{\varepsilon'_r} = \frac{(\varepsilon'_{rs} - \varepsilon'_{r\infty}) \omega \tau_0}{\varepsilon'_{rs} + \varepsilon'_{r\infty} \omega^2 \tau_0^2} \quad (2.28)$$

eşitlikleri elde edilir. Denklem 2.25, 2.26 ve 2.27 genel olarak yalnız bir gevşeme süresine (τ_0) sahip dinamik polarizasyon için Debye denklemleri olarak adlandırılırlar. Bu denklemler gevşeme fonksiyonunun eksponansiyel olarak değişimi esasına dayanır. Statik polarizasyondaki duruma benzer olarak, Debye denklemleri türetilirken parçacıklar arasındaki etkileşim dikkate alınmadığından, bu denklemler genelde seyreltik veya düşük konsantrasyonlu çözeltilerde görülen $(\varepsilon'_{rs} - \varepsilon'_{r\infty}) < 1$ koşulu için iyi sonuçlar verir. $(\varepsilon'_{rs} - \varepsilon'_{r\infty})$ ve τ_0 değerleri sıcaklığa bağlı olduklarından, dolayısıyla ε'_r ve ε''_r değerleri de sıcaklığa bağlı olurlar. ε''_r ve $\tan \delta$ değerlerini maksimum yapan

frekans değerini $\frac{d\varepsilon_r''}{d\omega} = 0$ ve $\frac{d(\tan \delta)}{d\omega} = 0$ eşitliklerinden kolaylıkla bulabiliriz. Buna göre ε_r'' nün maksimum değeri, ω_0 frekansında $\omega_0 \tau_0 = 1$ olduğunda ortaya çıkar. Bu frekansta ε_r' , ε_r'' ve $\tan \delta$ değerleri aşağıdaki şekilde elde edilir.

$$\varepsilon_r' \Big|_{\omega=\omega_0} = \frac{(\varepsilon_{rs}' + \varepsilon_{r\infty}')} {2} \quad (2.29)$$

$$\varepsilon_r'' \Big|_{\omega=\omega_0} = \varepsilon_{r(\max)}'' = \frac{(\varepsilon_{rs}' - \varepsilon_{r\infty}')}{2} \quad (2.30)$$

$$\tan \delta \Big|_{\omega=\omega_0} = \frac{\varepsilon_{rs}' - \varepsilon_{r\infty}'}{\varepsilon_{rs}' + \varepsilon_{r\infty}'} \quad (2.31)$$

Ancak $\tan \delta$ değeri, ω_0 'da maksimum olmaktadır. $\tan \delta$ 'nın maksimum değeri, ω_δ frekansında $\omega_\delta \tau_0 = (\varepsilon_{rs}' / \varepsilon_{r\infty}')^{1/2} > 1$ koşulunda ortaya çıkar. Bu frekansta $\tan \delta$ değeri aşağıdaki şekilde elde edilir

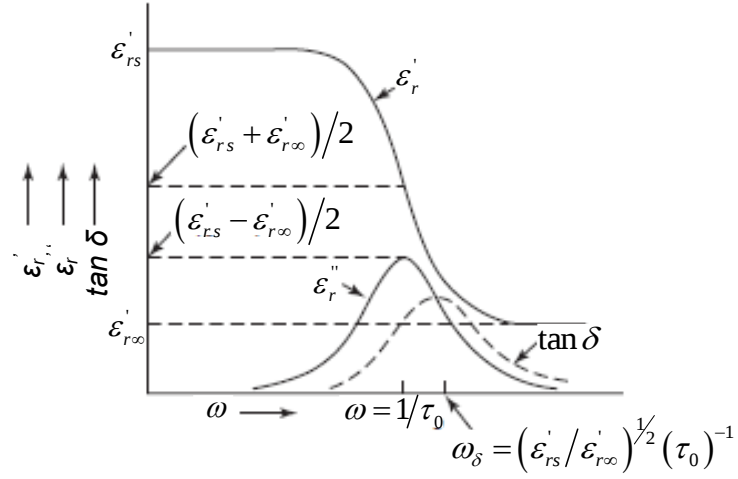
$$\tan \delta \Big|_{\omega=\omega_\delta} = \tan \delta_{(\max)} = \frac{\varepsilon_{rs}' - \varepsilon_{r\infty}'}{2(\varepsilon_{rs}' \varepsilon_{r\infty}')^{1/2}} \quad (2.32)$$

ε_r' , ε_r'' ve $\tan \delta$ değerlerinin, açısal frekans ω 'ya bağlı olarak değişimi Şekil 2.10'da gösterilmiştir. 2.26 ve 2.27 denklemleri aşağıdaki şekilde yeniden yazılırsa,

$$\frac{\varepsilon_r' - \varepsilon_{r\infty}'}{\varepsilon_{rs}' - \varepsilon_{r\infty}'} = \frac{1}{1 + \omega^2 \tau_0^2} \quad (2.33)$$

$$\frac{\varepsilon_r''}{\varepsilon_{rs}' - \varepsilon_{r\infty}'} = \frac{\omega \tau_0}{1 + \omega^2 \tau_0^2} \quad (2.34)$$

denklemleri elde edilir.

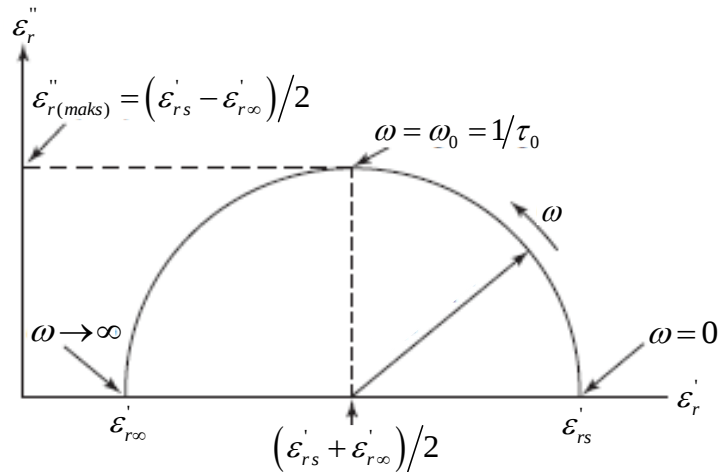


Şekil 2.10. Yük taşıyıcıların hareketinden kaynaklanan σ katkısının ihmal edildiği durumda $\epsilon'_r, \epsilon''_r$ ve $\tan \delta$ değerlerinin ω 'ya bağlı değişimi

Bu iki denklem, matematiksel olarak $\epsilon'_r - \epsilon''_r$ düzleminde yer alan bir çemberin parametrik denklemleridir. Birinci denklemden $\omega\tau_0$ 'ın değeri bulunarak ikinci denklemde yerine yazılırsa,

$$\left(\epsilon'_r - \frac{\epsilon'_{rs} + \epsilon'_{r\infty}}{2} \right)^2 + \epsilon_r''^2 = \left(\frac{\epsilon'_{rs} - \epsilon'_{r\infty}}{2} \right)^2 \quad (2.35)$$

denklemini elde edilir. Denklem 2.35'de fiziksel öneme sahip bölge, Şekil 2.11'de gösterilen merkezi ϵ'_r ekseninde $(\epsilon'_{rs} + \epsilon'_{r\infty})/2$ noktasında olan ve yarıçapı $(\epsilon'_{rs} - \epsilon'_{r\infty})/2$ olan çemberin üst bölümünde kalan ϵ''_r değerinin pozitif olduğu bölgedir.



Şekil 2.11. Tek bir τ_0 relaksasyon zamanına sahip bir sistemde $\epsilon'_r - \epsilon''_r$ bağımlılığını ifade eden Argand diyagramı [12]

Bu gösterim yönteminin ε_r' veya ε_r'' değerini bulurken görülen en büyük dezavantajı, bağımsız değişken olan ve büyük doğrulukla ölçülebilen frekans parametresinin açık bir şekilde Argand diyagramında görülmemesidir. Dikkat edilmelidir ki ε_r' , ε_r'' ve $\tan \delta$ denklemleri türetilirken basitlik olsun diye, uygulanan alan E ile lokal alanın birbirlerine eşit olduğu; malzemelerin iletkenliğinin ihmal edildiği ve bütün dipollerin hepsinin özdeş olarak sadece bir τ_0 gevşeme süresine sahip olduğu varsayılmıştır. Bu varsayımlar değiştiğinde ortaya çıkacak durum daha sonra verilecektir. Şekil 2.10'da gösterilen dispersiyon tipi ise genelde normal bir dispersiyon tipidir. Bütün polarizasyon tipleri “rezonans rejimi” ve “gevşeme rejimi” olmak üzere iki ana rejimde gruplanabilir. Elektronların vibrasyonu ile birlikte ortaya çıkan polarizasyonlar (elektronik veya optik polarizasyon) veya atomların ve iyonların vibrasyonu ile ortaya çıkan polarizasyonlar (atomik veya iyonik polarizasyon), polarizasyon sırasında uyarım alanının frekansı vibrasyon veya osilasyon sisteminin doğal frekansına yakın olacağından, “rezonans rejimi” grubuna dahil olan polarizasyonlardır. Yüklerin hem oryantasyon (yönelme) yoluyla (oryantasyonel polarizasyon) hem de yük taşıyıcılarının taşınması yoluyla (sıçrama veya uzay yükü polarizasyonu) hareketlerini içeren polarizasyonlar ise “gevşeme rejimi” grubuna dahil olan polarizasyonlardır, bunun sebebi polarizasyon veya depolarizasyon prosesleri süresince yük taşıyıcılarının ilerleyebilmeleri için, dış ortamdan kaynaklanan ataleti yenebilme sürelerine bağlı olarak bir gevşeme olayı meydana gelmesidir. ε_r' ve ε_r'' değerlerinin frekansa göre değişimini gösteren Şekil 2.10'da, şematik olarak gevşeme rejimindeki polarizasyonlar için tipik dispersiyon davranışları gösterilmiştir.

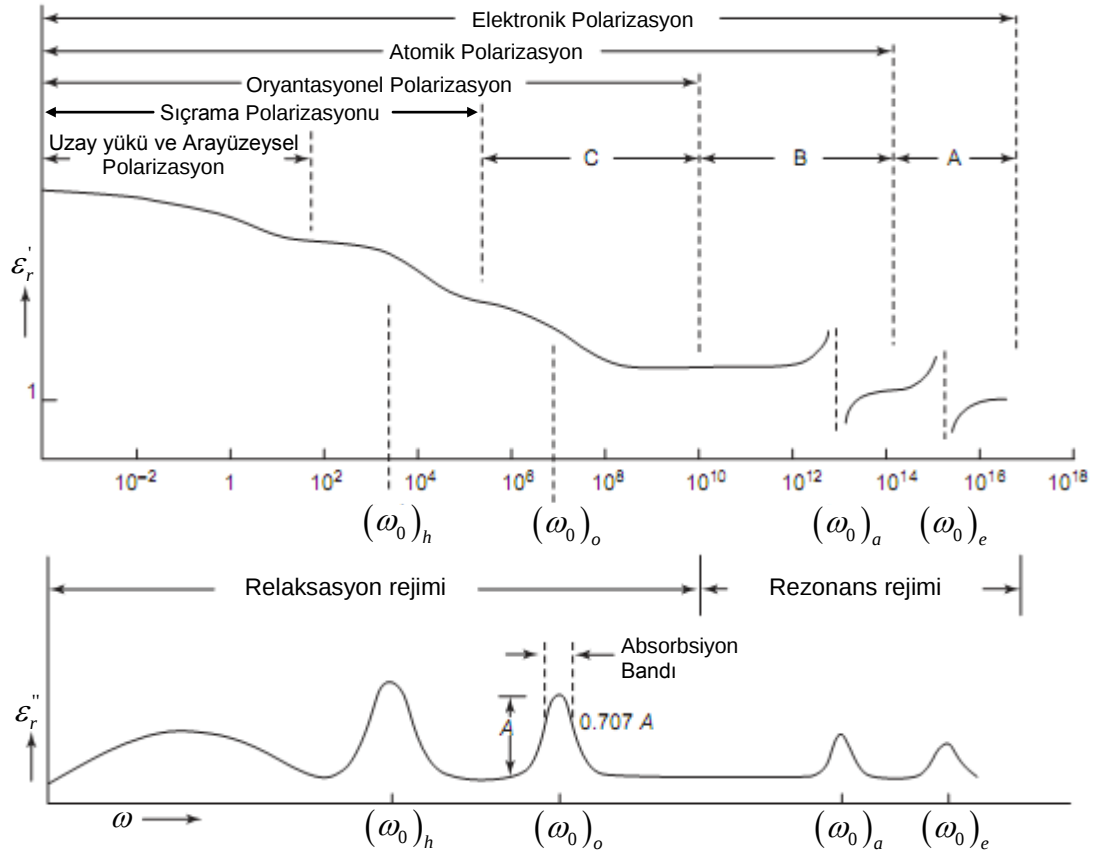
Ancak, rezonans rejiminde optik sabitler, mesela kırılma indisi n ve sönümlenme katsayısı (absorbsiyon indisi) k_s bileşenlerinden oluşan kompleks kırılma indisi n^* , kompleks dielektrik sabiti cinsinden aşağıdaki şekilde ifade edilebilir [63]:

$$n^* = n - jk_s = (\varepsilon_r^*)^{1/2} = (\varepsilon_r' - j\varepsilon_r'')^{1/2} \quad (2.36)$$

ve bu denklemi yeniden düzenlersek,

$$\varepsilon_r' = n^2 - k_s^2 \quad \varepsilon_r'' = 2nk_s$$

denklemleri elde edilir. ϵ_r' ve ϵ_r'' değerlerinin optik frekans bölgesinde ($f > 10^{11}$ Hz) frekansa bağımlılığı ve ϵ_r' ve ϵ_r'' (veya n ve k_s) değerlerinin dağılımı düzensizdir. Bu yüzden bu tip düzensiz dağılım, anormal dispersiyon olarak da adlandırılır. Rezonans ve gevşeme rejimleri frekansa ve polarizasyon tiplerine göre Şekil 2.12'de gösterilmiştir.



Şekil 2.12. Dielektrik sabit (ϵ_r') ve kayıp faktörünün (ϵ_r'') frekansa bağlı değişimi [63]

Lokal Alanın Etkileri

Daha önce türetilen ϵ_r' , ϵ_r'' ve $\tan \delta$ denklemleri lokal alanın uygulanan alanla aynı olduğu varsayımına göre türetilmişti. Bu varsayım seyreltik gazlar için tabîî ki doğru bir varsayımdır. Ancak daha yoğun malzemelerde, Lorentz alanını esas alan bir lokal alan hesaba katılır. Böyle bir lokal alan hesaba katıldığında daha önce elde edilen ϵ_r' , ϵ_r'' ve $\tan \delta$ denklemleri τ_0 'ın yerine aşağıda denklemi verilen τ_0' kullanılması koşuluyla geçerliliklerini korurlar.

$$\tau_0' = \frac{\epsilon_{rs}' + 2}{\epsilon_{r\infty}' + 2} \tau_0 \quad (2.37)$$

Genelde Cole-Cole eğrisine dayanılarak ölçülen gevşeme süresi lokal alanın etkisi nedeniyle gerçek gevşeme süresinden büyüktür.

DC İletkenliğin Etkisi

Eğer DC iletkenlik σ (veya σ_{DC}) ihmal edilemeyecek bir büyüklüğe sahipse, o zaman σ , kompleks permitivitenin imajiner kısmına katkıda bulunacaktır. Toplam kompleks permitivite aşağıdaki şekilde ifade edilecektir [12, 63-66]:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j \left(\varepsilon'' + \frac{\sigma}{\omega} \right) = \left[\varepsilon_r' - j \left(\varepsilon_r'' + \frac{\sigma}{\omega \varepsilon_0} \right) \right] \varepsilon_0$$

veya

$$\varepsilon_r^* = \varepsilon_r' - j \varepsilon_r'' - j \frac{\sigma}{\omega \varepsilon_0} \quad (2.38)$$

DC iletkenliği de hesaba katarak Debye denklemi yeniden yazılırsa, aşağıdaki ifade elde edilir:

$$\varepsilon_r^* - \varepsilon_{r\infty}' = \frac{\varepsilon_{rs}' - \varepsilon_{r\infty}'}{1 + j\omega\tau_0} - j \frac{\sigma}{\omega \varepsilon_0} \quad (2.39)$$

ve Denklem 2.27 ve 2.28 de

$$\varepsilon_r'' = \frac{(\varepsilon_{rs}' - \varepsilon_{r\infty}')\omega\tau_0}{1 + \omega^2\tau_0^2} + \frac{\sigma}{\omega \varepsilon_0} \quad (2.40)$$

$$\tan \delta = \frac{\omega \varepsilon_0 (\varepsilon_{rs}' - \varepsilon_{r\infty}')\omega\tau_0 + (1 + \omega^2\tau_0^2)\sigma}{\omega \varepsilon_0 (\varepsilon_{rs}' + \varepsilon_{r\infty}')\omega^2\tau_0^2} \quad (2.41)$$

şeklini alır. $\omega\tau_0 \ll 1$ olduğunda, Denklem 2.40 ve 2.41,

$$\varepsilon_r'' = \frac{\sigma}{\omega \varepsilon_0} \quad (2.42)$$

$$\tan \delta = \frac{\sigma}{\omega \epsilon_0 \epsilon'_{rs}} \quad (2.43)$$

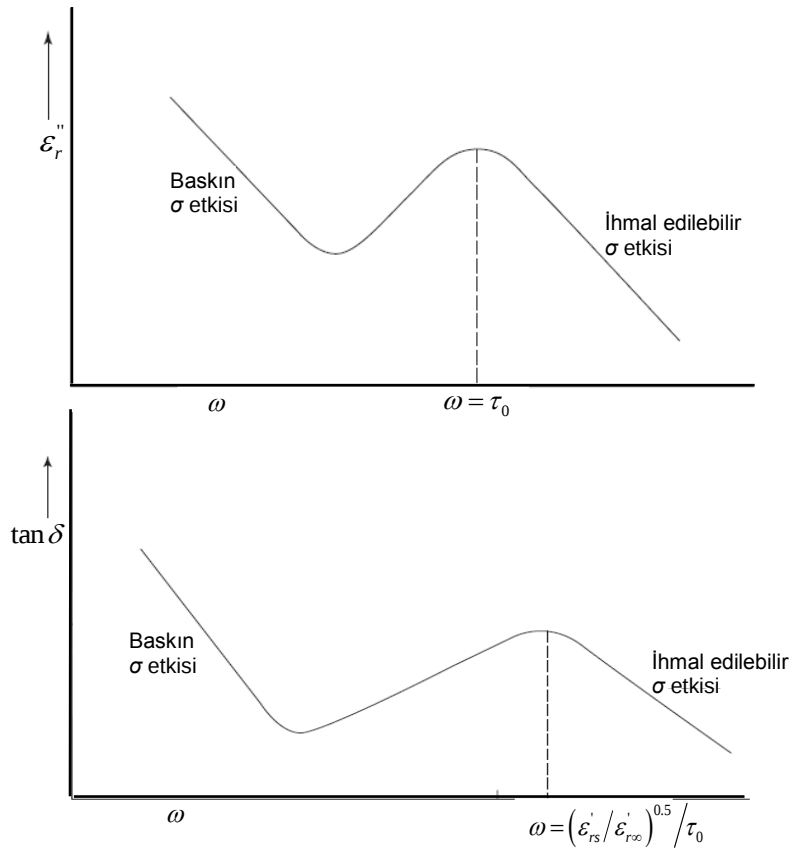
şekline indirgenir.

$\omega \tau_0 = 1$ olduğunda, Denklem 2.40 ve 2.41

$$\epsilon''_r = \frac{\epsilon'_{rs} - \epsilon'_{r\infty}}{2} + \frac{\sigma \tau_0}{\epsilon_0} \quad (2.44)$$

$$\tan \delta = \frac{\epsilon_0 (\epsilon'_{rs} - \epsilon'_{r\infty}) + 2\sigma \tau_0}{\epsilon_0 (\epsilon'_{rs} + \epsilon'_{r\infty})} \quad (2.45)$$

şekline indirgenir.



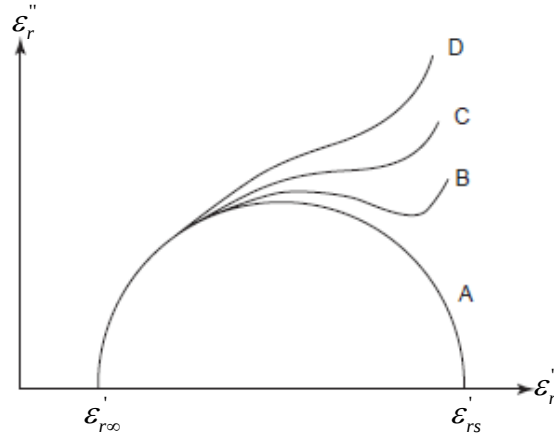
Şekil 2.13. DC etki (σ) hesaba katılarak oluşturulan $\omega - \epsilon''_r$ ve $\omega - \tan \delta$ grafikleri

$\omega \tau_0 \gg 1$ olduğunda ise Denklem 2.40 ve 2.41 aşağıdaki şekilde ifade edilebilir

$$\varepsilon_r'' = \left(\frac{\varepsilon_{rs}' - \varepsilon_{r\infty}'}{\omega\tau_0} \right) \quad (2.46)$$

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon_0 (\varepsilon_{rs}' - \varepsilon_{r\infty}') + \sigma\tau_0}{\omega\tau_0\varepsilon_0\varepsilon_{r\infty}'} \quad (2.47)$$

DC etkinin de hesaba katılmasıyla, ε_r'' ve $\tan \delta$ 'nın ω 'ya göre değişimi Şekil 2.13'de ve Argand diyagramı olarak da Şekil 2.14'de gösterilmiştir.



Şekil 2.14. Farklı DC iletkenlik (σ) etkileri hesaba katılarak oluşturulan $\varepsilon_r' - \varepsilon_r''$ grafikleri (A) $\sigma_A = 0$, (B) $\sigma_B > \sigma_A$, (C) $\sigma_C > \sigma_B$, (D) $\sigma_D > \sigma_C$

2.3.5. Cole-Cole gösterimi

Tek bir gevşeme süresini esas alan Debye denklemleri, polimerler gibi çoğu dielektrik malzemede meydana gelen gevşeme olayını açıklamakta yetersiz kalmaktadır. Bu durumda deneysel verilerin doğru yorumlanabilmesi için, gevşeme sürelerinin dağılımı söz konusu olur. Bu konuya daha sonra değinilecektir. Ancak gevşeme sürelerinin dağılımını hesaba katmak amacıyla Cole-Cole, deneysel yöntemlerle geliştirilen ve ε_r'' değerinin ε_r' 'nin bir fonksiyonu olarak aşağıdaki ifadeye göre çizdirildiği bir Argand diyagramı önermiştir:

$$\varepsilon_r^* - \varepsilon_{r\infty}' = \varepsilon_r' - \varepsilon_{r\infty}' - j\varepsilon_r'' = \frac{\varepsilon_{rs}' - \varepsilon_{r\infty}'}{1 + (j\omega\tau_0)^{1-\alpha}} \quad (2.48)$$

Bu ifadede $0 < \alpha < 1$ değer aralığındadır. Aslında çoğu malzeme, özellikle uzun zincirlerden oluşan polimerler, daha geniş bir $\epsilon_r'' - \ln \omega$ dağılım eğrisine ve Şekil 2.11 de gösterilen Debye yarım dairesine göre beklenenden daha düşük seviyeli maksimum kayıplara sahiptir. Böyle durumlarda, $\epsilon_r' - \epsilon_r''$ yayı Debye yarım dairesinin içine doğru kayacaktır. Cole ve Cole'un önerileri doğrultusunda Denklem 2.48 yeniden yazılırsa aşağıdaki ifade elde edilir:

$$\frac{\epsilon_r' - \epsilon_{r\infty}'}{\epsilon_{rs}' - \epsilon_{r\infty}'} = \frac{1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \sin \alpha\pi/2}{1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \sin \alpha\pi/2 + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)}} \quad (2.49)$$

$$\frac{\epsilon_r''}{\epsilon_{rs}' - \epsilon_{r\infty}'} = \frac{(\omega\tau)^{1-\alpha} \cos \alpha\pi/2}{1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \cos \alpha\pi/2 + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)}} \quad (2.50)$$

Burada $\alpha = 0$ olduğunda, 2.49 ve 2.50 denklemleri tekrar klasik Debye denklemlerine indirgenir. $\alpha > 0$ durumunda dağılım eğrisi tek bir gevşeme zamanı dikkate alınarak çizilen eğriye göre daha geniş ancak yine de $\omega\tau = 1$ bölgesine göre simetrik olur.

$\frac{d\epsilon_r''}{d\omega} = 0$ eşitliğinden $\omega\tau = 1$ 'de oluşan maksimum kayıp belirlenebilir. 2.49 ve 2.50

denklemlerindeki $\omega\tau$ terimleri yok edilirse, Denklem 2.51 elde edilir:

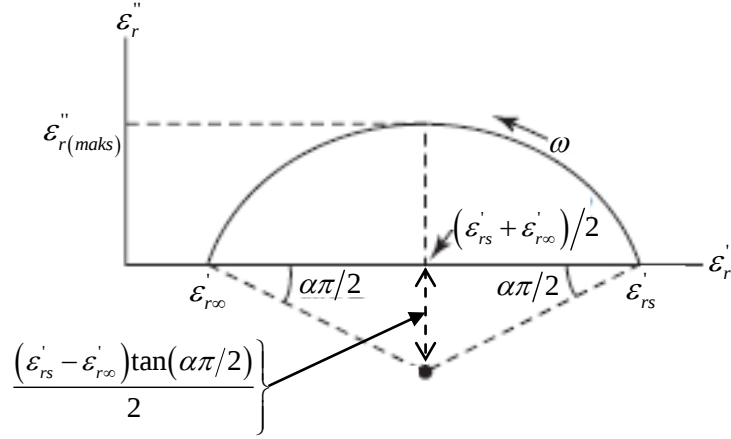
$$\left[\epsilon_r' - \frac{(\epsilon_{rs}' + \epsilon_{r\infty}')}{2} \right]^2 + \left[\epsilon_r'' + \frac{(\epsilon_{rs}' - \epsilon_{r\infty}')}{2} \tan \frac{\alpha\pi}{2} \right]^2 = \left[\frac{\epsilon_{rs}' - \epsilon_{r\infty}'}{2} \sec \frac{\alpha\pi}{2} \right]^2 \quad (2.51)$$

Bu denklem, matematiksel olarak merkezi $\left[\frac{\epsilon_{rs}' - \epsilon_{r\infty}'}{2}, -\frac{(\epsilon_{rs}' - \epsilon_{r\infty}')}{2} \tan \frac{\alpha\pi}{2} \right]$

koordinatlarında yer alan, yarıçapı $\left[\frac{\epsilon_{rs}' - \epsilon_{r\infty}'}{2} \sec \frac{\alpha\pi}{2} \right]$ olan ve Şekil 2.15'de gösterilen

bir daireyi ifade etmektedir. Cole-Cole çizimi, $\alpha > 0$ olduğundan basık bir yarım daire ortaya koymaktadır. Bazı deneysel sonuçlar, $\alpha > 0$ olduğunda 2.49 ve 2.50 denklemleriyle iyi uyum sağlamaktadır. Debye'nin $\epsilon_r' - \epsilon_r''$ yarım dairesi $\alpha = 0$ değerini esas alan ve sadece bir gevşeme süresine sahip malzemeleri ifade eden bir diyagramdır.

Genelde katı malzemelerde mevcut dipollere ek olarak, lokal bölgelerde ayrı dipolleri ve yükleri etkileyerek değiştiren bazı düzensizlikler mevcut olduğundan, gevşeme sürelerinin dağılımı söz konusu olacaktır. Eğer gevşeme süreleri birbirinden farklı çeşitli mekanizmalara bağlı olursa, $\epsilon_r' - \epsilon_r''$ yayı asimetrik olacaktır. Bazı araştırmacılar, deneysel Cole-Cole denklemlerini modifiye etmek için çeşitli önerileri sürmüşlerdir. Bu önerilerden bazıları aşağıda gösterilmiştir:



Şekil 2.15. Farklı frekanslarda dielektrik malzemelerdeki relaksasyon zamanlarına göre çizdirilen Cole-Cole eğrisi

Debye Denklemini

$$\epsilon_r^* - \epsilon_{r\infty}' = \frac{\epsilon_{rs}' - \epsilon_{r\infty}'}{1 + j\omega\tau} \quad (2.52)$$

Cole-Cole Denklemini

$$\epsilon_r^* - \epsilon_{r\infty}' = \frac{\epsilon_{rs}' - \epsilon_{r\infty}'}{1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (2.53)$$

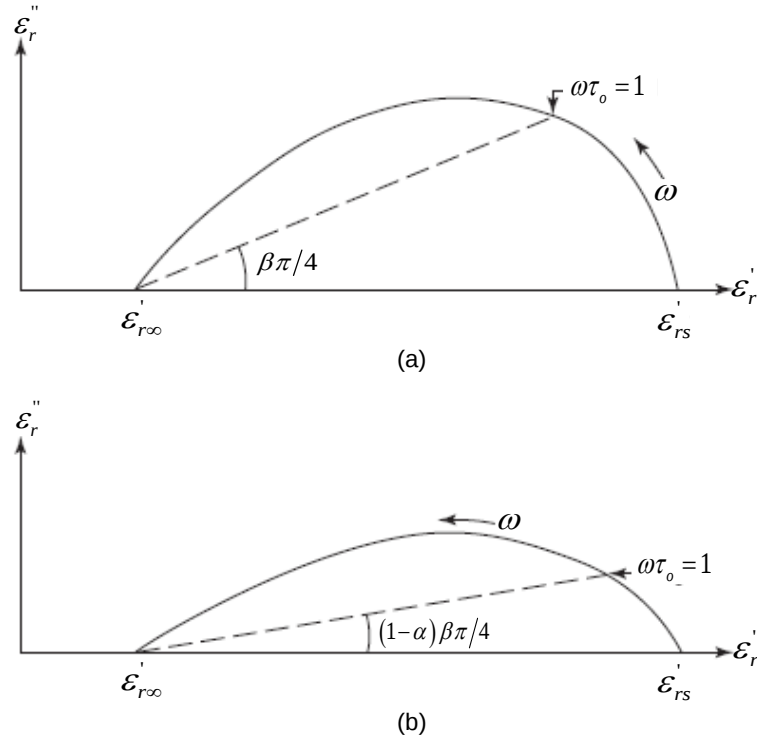
Davidson-Cole Denklemini

$$\epsilon_r^* - \epsilon_{r\infty}' = \frac{\epsilon_{rs}' - \epsilon_{r\infty}'}{(1 + j\omega\tau)^\beta} \quad (2.54)$$

Havriliak-Negami Denklemini

$$\epsilon_r^* - \epsilon_{r\infty}' = \frac{\epsilon_{rs}' - \epsilon_{r\infty}'}{[1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}]^\beta} \quad (2.55)$$

Bütün bu denklemler, $0 < \alpha < 1$ ve $0 < \beta < 1$ aralıklarında seçilen α ve β değerlerine bağlıdır. Açıkça görülmektedir ki Davidson-Cole denklemi, $\beta=1$ değeri için Debye denklemine indirgenmektedir. Fakat $\beta < 1$ değerleri için $\epsilon_r' - \epsilon_r''$ yayı, Şekil 2.16 (a)'da görüldüğü gibi asimetrik olacaktır. Gliserol triasetat ve Piralın gibi bazı malzemelerin Davidson-Cole eğrisine uyduğu gözlemlenmiştir. Bununla birlikte α ve β değerleri doğru seçildiği takdirde Havriliak-Negami denkleminin çoğu deneysel veriyle daha iyi uyum sağladığı görülmektedir. $\alpha = 2/3$ ve $\beta = 1/2$ değerlerine göre çizilen $\epsilon_r' - \epsilon_r''$ yayı, Şekil 2.16b'de gösterilmektedir.



Şekil 2.16. $\epsilon_r' - \epsilon_r''$ eğrileri a) $\beta=0.5$ değerinde Davidson-Cole yaklaşımına göre; b) $\beta=0.5$ ve $\alpha=0.33$ değerinde Havriliak-Negami yaklaşımına göre

Orjinal Cole-Cole denkleminin modifikasyonu, denklemin deneysel sonuçlarla daha uyumlu hale getirmesine rağmen, Havriliak-Negami denklemindeki α ve β parametreleri, dielektrik polarizasyonun fiziksel oluşumundan bağımsızdır. Denklemlerde yapılan modifikasyonlar ve elde edilen sonuçlar, gevşeme sürelerinin dağılımıyla ilgili fiziksel olayların daha iyi anlaşılması konusunda çok etkili değildir [12, 63-66]. Fuoss ve Kirkwood, Fuoss-Kirkwood denklemi olarak adlandırılan, yarı deneysel bir denklem öne sürerek kompleks dielektrik sabitinin imajiner kısmı ϵ_r'' ile frekans arasında aşağıda verilen bağıntıyı ortaya koymuşlardır

$$\varepsilon_r''(\omega) = \frac{2\varepsilon_{r(\max)}''}{(\omega\tau)^\lambda + (\omega\tau)^{-\lambda}} \quad (2.56)$$

Bu denklemde λ , $0 < \lambda < 1$ aralığında değişen bir parametredir ve $\varepsilon_{r(\max)}''$ kayıp faktörünün $\omega\tau = 1$ durumundaki maksimum değeridir. Logaritmik frekans ölçeğinde, $\varepsilon_r'' - \ln \omega$ bağıntısı, $\omega = 1/\tau$ değerindeki merkezi bir frekans etrafında zil şekilli simetrik bir eğriyi ifade etmektedir ki bu eğri aynı parametrelere karşılık gelen Debye eğrisine (Denklem 2.27) göre daha geniş olsa da özdeş olmamakla beraber şekil olarak Cole-Cole denklemine (Denklem 2.53) göre çizilen eğriye benzerdir. Aradaki fark bu iki denklem karşılaştırılarak görülebilir. Cole, bu iki denklem arasındaki ilişkiyi çeşitli çalışmalarında detaylarıyla ele almıştır.

2.3.6. Kompleks permitivitenin sıcaklığa bağımlılığı

Kompleks permitivite, basınç gibi diğer parametrelere bağımlılığının yanı sıra hem sıcaklığın hem de frekansın kompleks bir fonksiyondur. ε_r' ve ε_r'' nin frekansa bağımlılığı açık bir şekilde bir önceki bölümde gösterilmiştir. ε_r' ve ε_r'' nin sıcaklığa bağlı olmasının sebebi esas olarak gevşeme süresinin sıcaklığa bağlı olmasıdır. Yalnız bir gevşeme süresine sahip dielektrikler için bu bağımlılık, k_B Boltzman sabiti, τ_h preeksponansiyel faktör ve H aktivasyon enerjisi olmak üzere, aşağıdaki şekilde ifade edilebilir [63]:

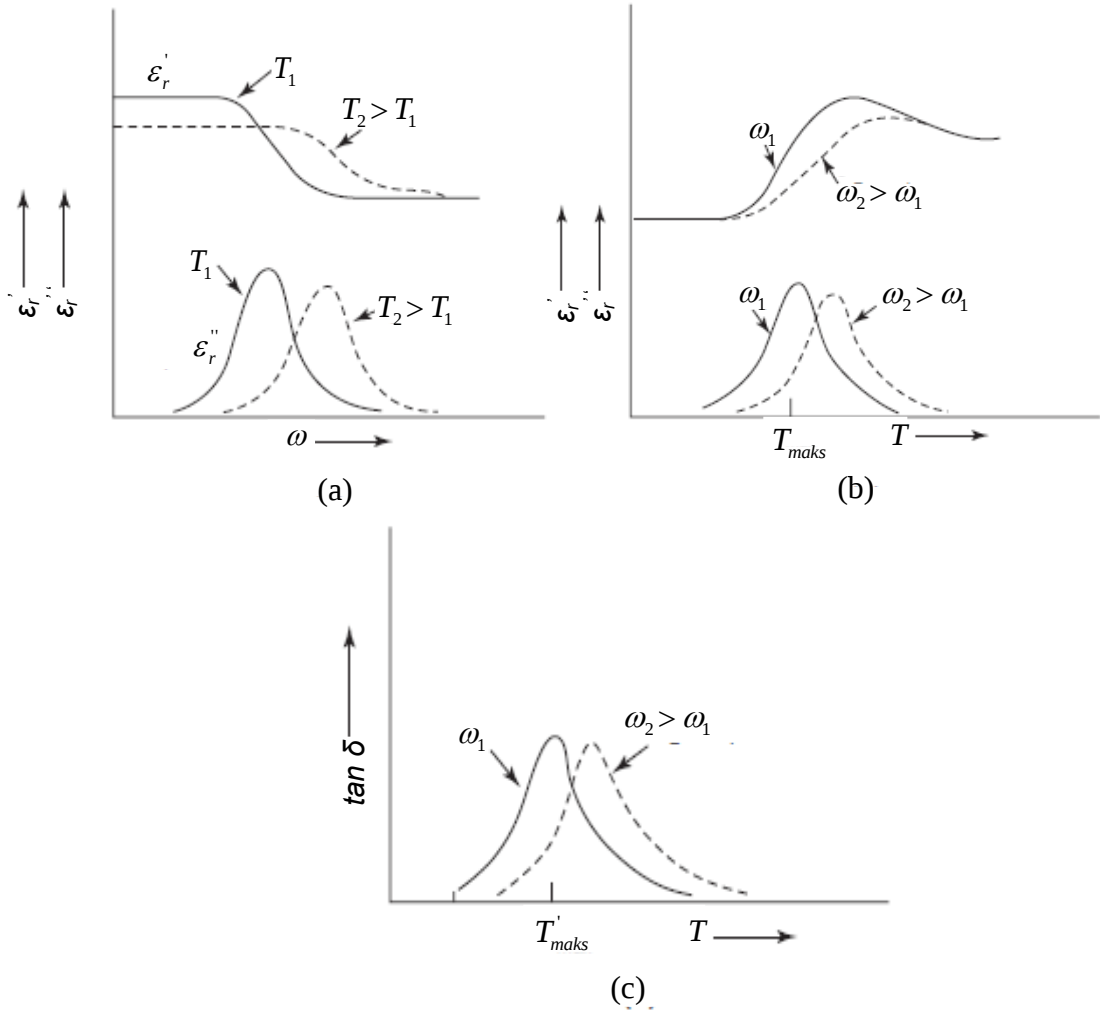
$$\tau = \tau_h \exp(H/k_B T) \quad (2.57)$$

Denklem 2.26 ve 2.27 ile verilen Debye denklemlerindeki τ_o parametresi yerine sıcaklığa bağlı τ parametresini kullanılırsa, Debye denklemleri aşağıdaki şekilde elde edilir:

$$\varepsilon_r' = \varepsilon_{r\infty}' + \frac{\varepsilon_{rs}'^T - \varepsilon_{r\infty}'^T}{1 + \omega^2 \tau_h^2 \exp(2H/k_B T)} \quad (2.58)$$

$$\varepsilon_r'' = (\varepsilon_{rs}' - \varepsilon_{r\infty}') \frac{\omega \tau_h \exp(H/k_B T)}{1 + \omega^2 \tau_h^2 \exp(2H/k_B T)} \quad (2.59)$$

Burada $\varepsilon_{rs}'^T$ ve $\varepsilon_{r\infty}'^T$, ε_{rs}' ve $\varepsilon_{r\infty}'$ parametrelerinin T sıcaklığındaki değerleridir. Bu iki denklemden de görüldüğü üzere, dielektrik sabit ε_r' ve kayıp faktörünün tepe değeri $\varepsilon_{r\max}''$ sıcaklık arttıkça azalmaktadır ve kayıp faktörünün tepe noktaları yüksek sıcaklık bölgelerine doğru Şekil 2.17'de gösterildiği gibi kayacaktır.



Şekil 2.17. a) Sabit T_1 ve T_2 sıcaklık değerleri için ε_r' ve ε_r'' değerlerinin frekansa bağımlılığı; b) Sabit ω_1 ve ω_2 frekans değerleri için ε_r' ve ε_r'' değerlerinin sıcaklığa bağımlılığı; c)) Sabit ω_1 ve ω_2 frekans değerleri için $\tan \delta$ değerinin sıcaklığa bağımlılığı. Aynı frekans değerinde, $\varepsilon_{r(maks)}''$ için T_{maks} , $\tan \delta$ için bulunan T'_{maks} 'dan daha büyüktür.

Eğer $\varepsilon'_{rs} - \varepsilon'_{r\infty}$ dipolar olmayan malzemelerde, sıcaklığa bağlı değil ise, $\varepsilon''_r - 1/T$ eğrisi altında kalan sadece aktivasyon enerjisi H 'ye bağlı olur ve aşağıdaki denklemde de görüldüğü üzere açık bir şekilde frekansa bağlı olmaz.

$$\int_0^\infty \varepsilon''_r d\left(\frac{1}{T}\right) = (\varepsilon'_{rs} - \varepsilon'_{r\infty}) \frac{k_B}{H} \left(\frac{\pi}{2} - \tan^{-1} \omega \tau \right) \quad (2.60)$$

$\tan^{-1} \omega \tau < \pi/2$ değerlerinde, $\varepsilon''_r - 1/T$ eğrisinin altında kalan alan pratikte frekanstan bağımsız olur. Ancak dipolar moleküllere sahip dipolar malzemelerde, $(\varepsilon'^T_{rs} - \varepsilon'^T_{r\infty})$ sıcaklığa bağlıdır. Onsager, Frohlich ve Debye teorilerine göre, A bir sabit olmak üzere aşağıdaki ifade yazılabilir:

$$(\varepsilon'^T_{rs} - \varepsilon'^T_{r\infty}) = \frac{A}{T} \quad (2.61)$$

Bu durumda ε''_r vs $1/T$ eğrisinin altında kalan alan daha karmaşık bir hal alacak ve aşağıdaki şekilde ifade edilecektir^{39,59}

$$\int_0^\infty \varepsilon''_r d\left(\frac{1}{T}\right) = \frac{A k_B^2}{H} \left[-\frac{\pi \ln \omega \tau}{2} + \sum_{r=1}^\infty \frac{(-1)^r (\omega \tau)^{2r+1}}{(2r+1)^2} \right] \quad (2.62)$$

ε''_r in maksimum değerine T_{max} sıcaklığında ulaştığı göz önüne alınırsa,

$$(\varepsilon'^{T_{max}}_{rs} - \varepsilon'^{T_{max}}_{r\infty}) = \frac{A}{T_{max}} \quad (2.63)$$

$$\tau_{T_{max}} = \tau_h \exp(H/k_B T_{max}) \quad (2.64)$$

denklemleri elde edilir. Genelde $\omega \tau_{max}$ değeri bire çok yakındır. Öyleyse pratikte sıklıkla karşılaşılan frekanslarda ($\omega \tau < 1$), Denklem 2.62 aşağıdaki şekilde yazılabilir:

$$\int_0^{\infty} \varepsilon_r'' d\left(\frac{1}{T}\right) = (\varepsilon_{rs}'^{T_{\max}} - \varepsilon_{r\infty}'^{T_{\max}}) \frac{\pi k_B}{2H} \quad (2.65)$$

$\omega\tau < 1$ değerleri için, Denklem 2.65'in, Denklem 2.60'dan farkı sadece $(\varepsilon_{rs}'^T - \varepsilon_{r\infty}'^T)$ terimidir. Dolayısıyla $\varepsilon_r'' - 1/T$ eğrisi altında kalan alan pratikte Şekil 2-17'de de görüldüğü üzere hala frekanstan bağımsızdır. Dikkat edilmelidir ki $\tan\delta$ 'yı maksimum yapan aynı ω , $T_{\max}'$ değerleri, ε_r'' 'ı maksimum yapan $T_{\max}$ değerinden daha düşüktür. Diğer deneysel denklemler olan Cole-Cole denklemi, Davidson-Cole denklemi ve Havriliak-Negami denklemlerinde ε_r' ve ε_r'' nın sıcaklığa bağıllığı aynı şekilde bulunabilir. Sabit bir sıcaklıkta ε_r'' 'nin frekansın bir fonksiyonu olarak ölçülmesi, sabit bir frekansta ε_r'' 'nin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülmesiyle eşdeğerdir. Her iki metotta da örnek değişmemeli ve ölçüm yapılan sıcaklıklarda DC iletkenlik ihmal edilebilir olmalıdır.

2.3.7. Kompleks permitivitenin AC alana bağımlılığı

Denklem 2-3'den görüldüğü üzere, eğer P polarizasyonu ile E elektrik alanı arasındaki bağıntı lineer ve elektriksel iletkenlik σ sabit ise, dielektrik sabit ε_r' ve kayıp faktörü ε_r'' elektriksel alandan bağımsız olmalıdır. Ancak bu, parametrelerin ölçüm süresince toplam alanın düşük olduğu durumlarda geçerlidir. Bununla birlikte, eğer malzeme güçlü bir elektriksel alana maruz kalıyorsa, σ iletkenliği sabit olmayabilir veya P - E bağıntısı lineer olmaz ve küçük sinyal AC gerilimde ölçülen ε_r' ve ε_r'' değerleri alana bağımlı hale gelir. AC alan altındaki bir malzeme örneğindeki toplam akım yoğunluğu aşağıdaki şekilde ifade edildiğinden [64],

$$\vec{J}_T = \vec{J} + \varepsilon^* \frac{d\vec{E}}{dt} = \sigma \vec{E} + j(\varepsilon_r' - j\varepsilon_r'') \varepsilon_0 \vec{E} = (\sigma + \varepsilon_r'' \varepsilon_0) \vec{E} + j\varepsilon_r' \varepsilon_0 \vec{E} \quad (2.66)$$

σ elektriksel iletkenlik değerini de içeren kompleks rölatif permitivite aşağıdaki şekilde ifade edilebilir:

$$\varepsilon_r^* = \varepsilon_r' - j\varepsilon_r'' = \varepsilon_r' - j\left(\varepsilon_r'' + \frac{\sigma}{\omega\varepsilon_0}\right) \quad (2.67)$$

Burada J , iletkenlik akımı; ε_r'' , polarizasyon proseslerinden kaynaklanan kaybı ve yüklerin hareketine bağlı elektriksel iletimden kaynaklanan kaybı içeren toplam kayıp faktörüdür.

Yalıtkan malzemelerde güçlü elektrik alanının kompleks permitiviteye etkisi oldukça önemlidir. Bilindiği üzere yalıtkan malzemeler, büyük band aralığına, düşük serbest yük taşıyıcı konsantrasyonuna, düşük taşıyıcı mobilitesine ve dolayısıyla da son derece düşük iletkenliğe sahip malzemelerdir. Bu tür malzemelerde elektriksel iletkenlik σ değeri çok küçük olduğundan, etkileri ihmal edilebilir. Kompleks permitivitenin alana bağımlılığı, esas olarak polarizasyonun lineer olmayan alana bağımlılığıyla ilişkilendirilir. Basitlik olarak sıçrama (hopping) ve uzay yükü polarizasyonları ihmal edilirse, başlıca polarizasyon tipleri elektronik (P_e), atomik (P_i) ve oryantasyonel (P_o) polarizasyonlardır. P_e ve P_i polarizasyon tiplerinde polarizasyon alan ilişkisi güçlü alanlarda bile lineer kalmaktadır. Ancak P_o polarizasyonunda, polarizasyon alan ilişkisi sadece zayıf alanlarda lineerdir ve güçlü alanlarda lineer olmayan bir hal alır.

Bir malzeme içerisindeki dipolar (çift kutuplu) moleküller, bir ucunda pozitif yük olan diğer ucunda da aynı büyüklükte negatif yük olan ve viskos bir akışkan içerisinde bulunan toplara benzetilebilir. Bu dipolar moleküller ısı dağılıma (agitation) göre hareket halindedirler. Bir dielektrik malzeme örneğine iki elektrot arasında belirli bir elektriksel alan uygulandığında, bu dipolar moleküller alan yönünde, pozitif yüklerin olduğu taraflar negatif elektrota (katot), negatif yüklerin olduğu taraflar pozitif elektrota (anot) yönelecek şekilde dizilerek, oryantasyonel (yönelme) polarizasyon oluştururlar. Polarizasyonun büyüklüğü, dipol eksenini alanın yönü arasındaki açıya, uygulanan alanın şiddetine ve sıcaklığa bağlıdır. Polarizasyon derecesi ise Langevin fonksiyonu olarak tanımlanan bir fonksiyonla belirlenir. Burada moleküllerin genelde küresel şekilli değil de elipsoidal şekilli olduklarına dikkat edilmelidir. Dolayısıyla, dipolar olmayan malzemeler yapılarına bağlı olarak dipolar olmayan moleküllere sahip olmalarına rağmen, bu moleküller elipsoit şekilli olduklarından, uygulanan elektrik alanı doğrultusunda, potansiyel enerjilerini en aza indirecek şekilde dizileceklerdir. Aslında bir molekül, dış elektrik alanının etkisindeki elastik bir sistemde sürekli bir titreşim içinde

olan belirli miktarda bir yük konfigürasyonu şeklinde ele alınabilir. Böyle elipsoid şekilli bir molekül üç dikey eksenle ilişkili olarak üç polarize olma özelliğine sahip olacaktır ve bu molekül bir elektriksel alan içine konulduğunda, en yüksek polarize olma özelliğine sahip eksen, potansiyel enerjisini minimuma indirmek üzere alan doğrultusunda yönelecektir. Buna göre, burada da dipolar moleküllere benzer olarak bir oryantasyon etkisi söz konusu olacaktır [63].

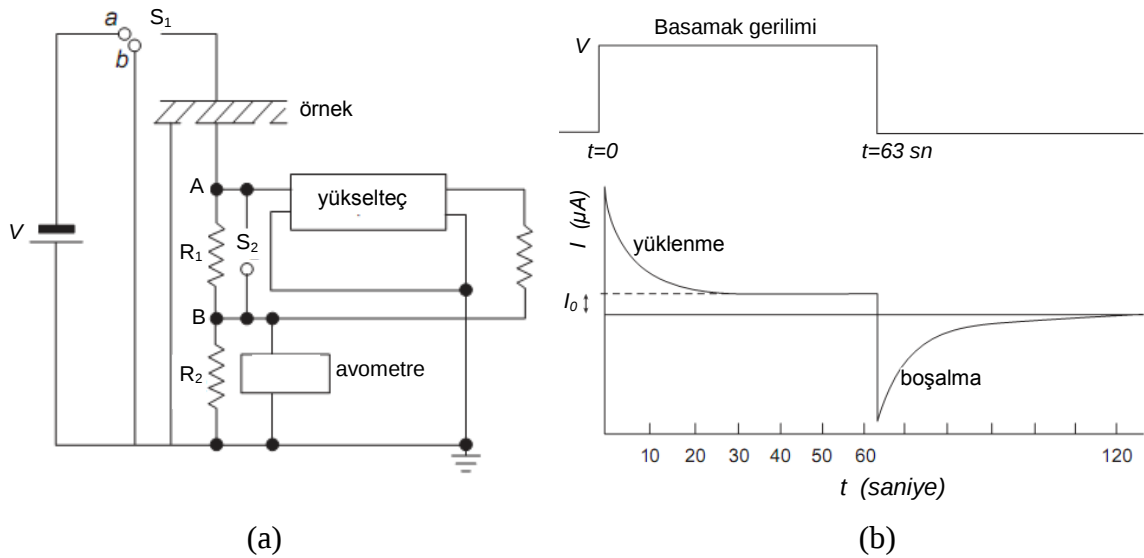
Bir elektrik alanındaki her bir molekül büyük ölçüde alana doğru bir yönelim gösterir, dolayısıyla alan biraz daha arttırıldığında dipolar veya dipolar olmayan moleküllerin ek oryantasyonunun polarizasyona çok az bir katkısı olacaktır. Bu durumda polarizasyon doymuş hale gelir ve bu olay dielektrik doyum olarak adlandırılır. Bazı araştırmacılar deneysel olarak, uygulanan elektrik alanı arttırıldıkça dipolar çözeltinin statik dielektrik sabitinin düştüğünü ve dielektrik sabitteki düşüşün yaklaşık olarak alan şiddetinin karesi ile doğru orantılı olduğunu gözlemlemişlerdir. Dielektrik doyum olayını gözlemleyebilmek için, kullanılan malzemenin akışkan halde olması gerekir, çünkü ancak bu şekilde moleküller alan doğrultusunda yönelmek için serbestliğe sahip olurlar, aksi durumda katı halde moleküller hareket etme yeteneklerini kaybetmiş durumdadırlar. Bazı araştırmacılar bu konuyu teorik olarak incelemişler ve dielektrik sabitin güçlü alanlardaki değişimini nicel olarak açıklayabilmek için bazı denklemler önermişlerdir. İlk olarak Debye bu konuda çalışmalar yapmış, daha sonraları ise van Vleet, Böttcher ve diğer bazı araştırmacılar kendi varsayımlarına göre yaklaşımlarını sunmuşlardır. Bütün teorik denklemler bazı temel yaklaşımlara göre türetilmiş olmakla beraber hiçbiri tatmin edici sonuçlar vermemektedir. Açıkça görülmektedir ki çözelti içindeki iyonlar ve dipoller etrafındaki şiddetli lokal alanların dielektrik karakteristik üzerinde büyük etkileri olacaktır. Bu gibi lokal alanlar, hala doğru bir şekilde hesaplanamamaktadır. Bu konuda çalışmalar sürmektedir. Bu olayın fiziksel önemini kavramak için güçlü bir elektriksel alan içinde bulunan dielektrik bir çözeltiyi incelemek yeterlidir.

2.3.8. Dielektrik relaksasyon (gevşeme)

Ani olarak bir basamak fonksiyonlu elektriksel alan örneğe uygulandığında veya örnekten ayrıldığında, polarizasyonda ölçülen artma veya azalma, zaman domeynine göre değerlendirildiğinde örneğin gevşeme karakteristiği hakkında bilgi verecektir ve bu

karakteristik, frekans domeyni yaklaşımda frekansın bir fonksiyonu olarak ölçülen ε_r' ve ε_r'' değerlerinden elde edilen gevşeme karakteristiğine benzer olacaktır. Daha önce frekans domeynine göre analiz edilen dielektrik sabit ve absorpsiyon arasındaki ilişki, gevşeme olayıyla da bağlantılı olarak zaman domeynine göre analiz edilecektir. Uygulanan basamak fonksiyonunun genliğinin değiştirilmesiyle yapılan ölçümler ve elde edilen zaman domeyni cevabı, dielektriğin doğrusal olmayan karakteristiğiyle ilgili önemli bilgiler sağlar [12, 63-66].

Zaman domeyni cevabının ölçümü için yapılan temel deneysel düzenleme (basamak fonksiyonlu DC gerilimin uygulanmasından ve kaldırılmasından kaynaklanan geçici yüklenme ve boşalma akımı) Şekil 2.18a'da gösterilmiştir.



Şekil 2.18. a) Basamak fonksiyonlu bir potansiyelin bir dielektriğe belli bir t süresince uygulanmasından kaynaklanan yüklenme ve boşalma akımlarını ölçmek için kullanılan temel deneysel düzenleme; b) Basamak gerilimi, yüklenme ve boşalma akımlarının zamana bağlı değişimi, burada I_0 yüklenme akımının sabit DC bileşenidir

Bu düzenleme ilk olarak Williams tarafından kullanılmıştır. Şekilden de görüldüğü üzere S_1 anahtarı iki konumdadır: bu konumlardan birinde anahtarın çevrilmesiyle basamak fonksiyonlu DC gerilim kaynağından örneğe bir yükleme akımı akması sağlanır, diğer konumda ise örnek kısa devre edilerek önceki aşamada tamamen kararlı duruma geçene kadar yüklenen örnekten bir boşalma akımı, akması sağlanır. S_2 anahtarı R_1 direncini kısa devre ederek kısa süreli yüksek dalgalanma akımlarına karşı devreyi korur ve aynı zamanda geçici akımları kaydetmeden önce amfinin sıfırlanmasında da kullanılır. Burada, R_1 'e paralel parazitik (stray) kapasitansa bağlı olan amfinin zaman

sabitini, geçici akımın akış süresinden daha küçük tutmak çok önemlidir. Sistem, beslemenin yapıldığı ve koruma elektrotuyla aynı yarıçapa sahip üst elektrot, ölçümlerin alındığı ve nispeten küçük yarıçapa sahip alt ölçüm elektrotu ve hemen dışında yine altta yarıçapı daha büyük olan halka şeklinde dış koruma elektrotundan oluşur [63-68]

Dış koruma elektrotu örnekteki yüzey sızıntı akımlarını yok etmek üzere toprağa bağlanmıştır. Dolma veya boşalma akımı, R_1 direnci üzerine düşen gerilim bir DC amfi üzerinden ölçülür. Örneğe basamak fonksiyonlu bir gerilim uygulandığında, A noktası ile toprak arasındaki gerilim düşümü amfi devresinden bir negatif geri besleme ile sıfırlanır; bu negatif geri besleme gerilimi R_2 direnci üzerine, R_1 direnci üzerindeki eşit fakat zıt yönlü bir gerilim düşmesine neden olur. Basamak gerilimi, dolma ve boşalma akımları, zamanın bir fonksiyonu olarak Şekil 2.18b’de gösterilmiştir. Burada I_o yüklenme akımının kararlı DC bileşenidir ve basamağın genişliği 63 saniyedir.

2.3.9. Makswell-Wagner-Sillars ve elektrot polarizasyonunun dielektrik permitivite ve kayıp faktörü üzerine etkisi

Buraya kadar kompleks permitivite ile ilgili verilen bilgiler, teorik olarak kompleks permitivitenin frekansa ve sıcaklığa göre değişimini yaklaşık olarak ideal koşullarda açıklamaya yeterlidir. Ancak pratik uygulamalarda özellikle yüksek sıcaklık ve düşük frekans aralığında, çeşitli arayüzeylerde yüklerin birikmesi hem ϵ_r' hem de ϵ_r'' değerinde bir artışa neden olur. Yüklerin biriktiği bu arayüzey, aynı malzemeyi oluşturan iki farklı özellikteki (mesela %10 kristalik-%90 amorf) bölgenin arasında yer alıyorsa bu etki Makswell-Wagner-Sillar polarizasyonu (MWS) veya arayüzey polarizasyonu olarak adlandırılır ve daha çok tamamen homojen olmayan malzemelerde görülür. Bu arayüzey elektrotla örnek arasında yer alıyorsa bu etki elektrot polarizasyonu (EP) veya uzay yükü polarizasyonu olarak adlandırılır ve burada elektrotun hangi malzemeden üretildiği önem kazanır. Her iki etkide genelde nispeten yüksek sıcaklıklarda ve çok düşük frekanslarda kendilerini göstermekle birlikte elektrot polarizasyonunun etkisi daha düşük frekanslarda daha net bir şekilde ortaya çıkmaktadır [69, 70]. Bu etkiler genelde yüksek sıcaklık düşük frekans aralığında ortaya çıktığından, bu aralıkta olmayan pek çok çalışmada ihmal edilmişlerdir. Bu etkiler dikkate alındığında gözlemlenen kayıp faktörü üç bileşenden oluşacaktır. Bunlardan bileşenlerden birincisi klasik dipol oryantasyonundan, ikincisi DC iletkenlikten ve

üçüncüsü ise arayüzey polarizasyonlarından (MWS ve elektrot) kaynaklanır. Buna göre gözlemlenen kayıp faktörü aşağıda verilen iki şekilde ifade edilir [71-75]

$$\varepsilon_{rGÖZ}'' = \varepsilon_{rPOL}'' + \varepsilon_{rDC}'' + \varepsilon_{rMWS}''$$

$$\varepsilon_{rÖLÇ}''(\omega, T) = \varepsilon_{rPOL}''(\omega, T) + \varepsilon_{rDC}''(\omega, T) + \varepsilon_{rAY}''(\omega, T)$$

Burada ε_{rAY}'' , arayüzeysel polarizasyon etkilerini ifade eder. Ayrıca bu tip arayüzeysel polarizasyonlar düşük frekans ve yüksek sıcaklık aralığında sadece ε_r'' ye değil aynı zamanda ε_r' ye de katkıda bulunurlar. DC iletkenliğin ε_r' ye etkisi yok denecek kadar azdır, ε_r'' değerine etkisi ise kuvvetli olup Denklem 2.38'de daha önce verilmiştir. Üçüncü bileşen olan MWS etkisi ise $\varepsilon_{rMWS}'' = \varepsilon_{\infty} \left(1 + K / (1 + \omega^2 \tau^2) \right)$ şeklinde ifade edilir [7, 71, 72]. Bu ifadede ε_{∞} ve K , örneğin arayüzeylerdeki iki farklı dielektrik permitivite değeri dikkate alınarak hesaplanır, τ ise arayüzeysel polarizasyonun zaman sabitidir. Kayıp faktörünün belirlenmesinde klasik dipolar oryantasyon etkisine katkıda bulunan bu iki bileşenden DC iletkenlik etkisi, MWS ve elektrot polarizasyonu etkisine göre çok daha büyüktür. Arayüzeylerden kaynaklanan polarizasyon prosesleri düşük frekanslarda lineer bir davranışa sahip değildir.

ε_r' ve ε_r'' değerleri yüksek frekanslarda, yük taşıyıcılarının elektrik alanını takip edememesine bağlı olarak, sadece malzemenin iç yapısından kaynaklanan dipolar oryantasyona (α ve β prosesleri) bağlı olarak belirlenirken düşük frekanslarda MWS ve EP etkileri bu değerlerin artmasına neden olur [76,77]. Çok düşük frekanslarda yüksek sıcaklıkta aktifleşen örnek içindeki yük taşıyıcıları, AC dalganın yönünün değişeceği süre boyunca makroskopik mesafeler katedebildiğinden, örnek ile elektrot arayüzeyinde birikme imkanı bulabilirler (EP). Frekans biraz arttığında yük taşıyıcıları örnek-elektrot arayüzeyinde birikecek kadar süreye sahip olmayacaktır, alınan yol nispeten daha düşük olmakla birlikte mezoskopik veya mikroskopik ölçektedir ve bu durumda yükler farklı yapıdaki kristalik bölgelerin arayüzeylerinde toplanacaktır. Yani pratikte ε_r' dipolar oryantasyon ve arayüzeylerde gerçekleşen polarizasyonlar olmak üzere iki bileşenden, ε_r'' ise bu bileşenlere ek olarak bir de DC iletkenlik etkisi bileşeninden oluşmaktadır. Arayüzeysel polarizasyonun malzemenin özelliklerine etkisi ve önemi yapılan pek çok

çalışmada açıkça gösterilmiştir. Özellikle hassas ölçüm alınması gereken alanlarda EP'nin olumsuz etkileri ölçümleri etkilemektedir. Bu olumsuz etkileri giderebilmek ve EP'nin ölçümler üzerindeki etkisini net olarak ortaya çıkarıp, bu olumsuz etkiyi kompanze edebilmek için pek çok çalışma yapılmıştır [78-84].

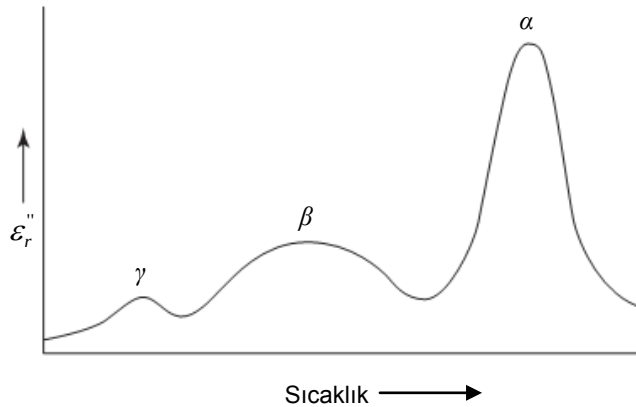
2.3.10. Gevşeme sürelerinin dağılımı

İnorganik, organik ve biyolojik materyaller içerisinde genelde sürekli veya indüklenen dipoller gibi dipoller mevcuttur. Materyalin dielektrik karakteristiğinin belirlenmesinde oryantasyonel polarizasyon önemli bir rol oynar. Bir malzeme içerisindeki polar bir molekülün davranışı viskos bir akışkan içerisinde elipsoidal şekilli bir parçacığın davranışına benzerlik taşır. Eğer akışkan içerisindeki bu parçacıkların hepsi boyut olarak özdeş değilse, bu parçacıkların oryantasyonları (yönelimleri) bir gevşeme süresinden daha fazla sayıda gevşeme süresine sahip olacaklardır. Moleküller genelde elipsoidal şekilli olduklarından da üç eksenin sürtünme katsayıları farklı olacaktır; dolayısıyla üç farklı gevşeme süresi mümkün olabilir. Katılarda gevşeme sürelerinin dağılım fonksiyonlu olmasının pek çok sebebi vardır ki bunların en belirginini katılarda homojen olmayan bölgelerin mevcut olmasıdır. Muhtemeldir ki katı malzemelerdeki tüm dipoller aynı çevrede yerleşmemektedir ve bazıları diğerlerine göre daha fazla dönebilme serbestliğine sahiptirler. Tek bir kristalde bile dipoller, diğerlerine göre daha uygun belirli oryantasyonlara sahip olabilirler ve oryantasyonlar arasında diğerlerine göre daha kolay geçişler yapabilirler. Bu gibi yerel geçiş olasılıklarının değişimi, dipol oryantasyon için aktivasyon enerjisi H 'nin değişimini ve dolayısıyla Denklem 2.57'de verilen gevşeme süresi τ ile birlikte üstel ifade önündeki τ_h katsayısını ifade etmektedir. Polimerlerde moleküller kompleksir; bir polimer zinciri boyunca bağ segmentiyle ilişkili polar grup oryantasyonu birden fazla sayıda relaksasyon zamanı içerebilir. Mesela, polivinilklorid (PVC) polimerinde polar grupların C-C eksenine etrafında dönme derecesi, C-C bağ kesitinin açısına ve pozisyonuna bağlıdır. Buna göre eğer bir sistemde birden fazla çeşit dipol mevcutsa, relaksasyon zamanları dağılım fonksiyonu şeklinde olacaktır [63-64].

2.3.11. Dielektrik gevşeme ve kimyasal yapı

Dielektrik gevşeme ile kimyasal yapı arasındaki ilişki çok geniş bir başlık olmasına rağmen burada kısaca açıklanmaya çalışılacaktır. Polimerlerde temel olarak iki tip dielektrik gevşeme prosesinden söz edilebilir: i) dipolar kısmi gevşeme (segmental) , ii) dipolar grup gevşemesi. Bu iki tip dielektrik gevşeme prosesi ϵ_r'' 'nin frekansa veya sıcaklığa bağlılık eğrilerinde kaybın maksimum olduğu ayırık bölgeler (kayıp tepeleri) şeklinde ortaya çıkarlar. Amorf polimerlerde, ϵ_r'' veya $\tan \delta$ 'nın en şiddetli tepe noktaları camsı durumdan lastiğimsi (çok elastik) duruma geçiş bölgesinde, malzeme camsı geçiş sıcaklığına T_g ulaşmak üzereyken görülür. Dipolar kısmi gevşemenin neden olduğu dielektrik kayıplar, polimerik zincire ait parçaların mikro Brownian hareketiyle, dipolar grup gevşemesinin neden olduğu kayıplar ise moleküllerin sınırlı bölgesel hareketi ile ilişkilendirilir. Katı polimerik malzemeler içerisinde başka farklı dielektrik gevşeme prosesleri de mevcuttur. Bunlar, termal olarak uyarılmış gevşeme tekniği ile gözlemlenebilir. Sıcaklık arttıkça, çeşitli tipteki moleküllerin hareketliliği gitgide artar ve bu da dipolar oryantasyon oluşumunu kolaylaştırır. Genelde dielektrik gevşeme prosesleri, en yüksek sıcaklıktaki kayıp faktörü tepesinden en düşük sıcaklıktakine doğru α, β, γ ve δ şeklinde isimlendirilirler [12, 63-66, 71-84].

Şekil 2.19'da sabit frekansta kayıp faktörü ϵ_r'' , sıcaklığın bir fonksiyonu olarak çizdirilerek, eğri üzerinde α, β ve γ tepeleri gösterilmiştir. Burada dipolar kısmi gevşeme, α gevşemesine ve dipolar grup gevşeme prosesleri ise β, γ ve δ gevşemelerine karşılık gelmektedir. Yüksek sıcaklıktaki α gevşemesi, çoğunlukla tüm zincirin mikro Brownian hareketiyle (kısmi hareketiyle) ilişkilendirilir.



Şekil 2.19. α, β ve γ kayıp tepelerini gösteren ϵ_r'' -sıcaklık grafiği

Dielektrik kaybın tepe noktasına ulaştığı β gevşemesinin olduğu bölge, daha çok ana zincirlere bağlı yan grupların veya küçük birimlerin hareketinden kaynaklanmaktadır. Dielektrikteki α ve β gevşemelerinin bağıl büyüklüğü, sınırlı mobiliteye sahip dipolar grupların oryantasyon derecesine bağlıdır. Öncelikle dar bir bölgede yüksek mobiliteye (hareketlilik) sahip β prosesi, daha sonra da nispeten geniş bir bölgede düşük mobiliteye (hareketlilik) sahip α prosesi etkili olur. Toplam dipolar dağılımın moleküller arasında paylaştırılması süreci söz konusudur.

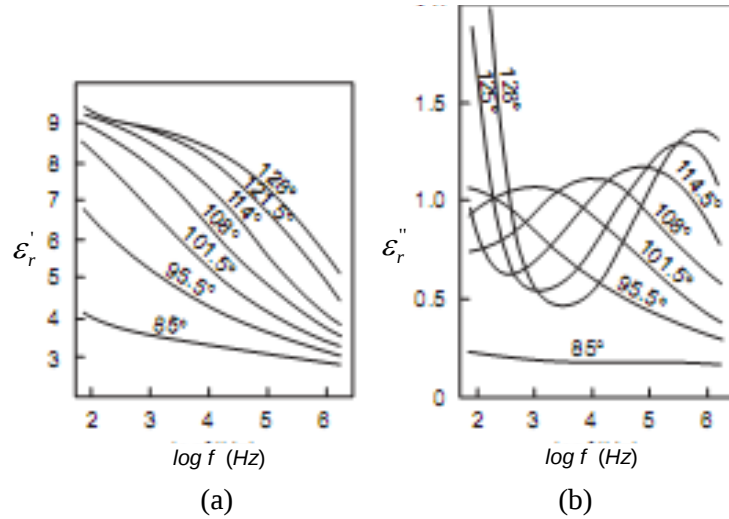
β prosesi mekanizmaları, ilgili dipolar grubun niteliğine ve polimerik zincir üzerindeki konumuna bağlı olabilir. Bu mekanizmalar arasında en önemlileri şu şekilde sıralanabilir [12, 63-66]:

- C-C zinciri etrafındaki bir yan grubun gevşemesi
- Bir zincir formundan diğer zincir formuna geçişi de içeren döngüsel birimin, yeni polar grupların oryantasyonlarını değiştirilmesi yoluyla, uyarlamalı dönüşümü,
- Ana zinceire ait bir bölümün lokal hareketi, bir $(CH_2)_n$ zincirinin küçük bir bölümü, zincirin geri kalanından bağımsız olarak böyle bir hareket yapabilir.

Daha düşük sıcaklık bölgelerinde, daha çok ana zincir veya yan zincirler üzerindeki, CH_2 veya CF_2 grupları gibi birkaç karbon atomunun sıralanmasından oluşan küçük hareketli birimlerin hareketine bağlı olarak γ gevşemesinden kaynaklanan bir tepe gözlemlenir. γ gevşemesi için olası diğer bir mekanizma ise camsı geçiş sıcaklığının altındaki “crankshaft rotation” olarak adlandırılan karbon zincirinin belirli bir bölgesinde gerçekleşen kısmi dönme hareketidir. γ gevşeme prosesi polietilende, alifatik poliimidlerde, polyesterde ve yan dallarında lineer metil zincirleri içeren bazı polimetakrilatlarda gözlemlenmiştir. Polimerik zincirde, her biri hareketsiz gruplara bağlı üç veya daha fazla sayıda CH_2 biriminin hareketi “crankshaft rotation” olayını tetikleyecek ve bu da çeşitli polimerlerde γ gevşemesine neden olacaktır. Bununla birlikte, yapılan deneyler γ gevşeme prosesinin sadece amorf polimerlerde veya kristalik polimerlerdeki amorf bölgelerde “crankshaft rotation” olayından kaynaklanabileceğini göstermektedir, bunun da sebebi “crankshaft rotation” olayının ancak aynı doğrultudaki iki bağ etrafında gerçekleşebilmesidir. Bu koşul, metilen grup dizilerinin uyumlu geçişler oluşturduğu kristalik bölgelerde sağlanmamaktadır. Çok düşük sıcaklıklarda ise gevşeme prosesi kuantum niteliğindedir.

Dielektrik gevşeme proseslerin incelenmesinde, ısı 11 uyarımlı gevşemeyi sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçmenin yanı sıra, dielektrik sabit $\epsilon_r'(\omega)$ ve kayıp faktörü $\epsilon_r''(\omega)$ 'nin frekansın bir fonksiyonu olarak izotermal taranması sonucu elde edilecek verilere ihtiyaç duyulur ve bu ölçümlerden yararlanılarak etkin dipol momentler ve aktivasyon enerjisi elde edilebilir. PVC'nin α bölgesinde bu şekilde ölçümünden elde edilen tipik sonuçlar Şekil 2.20'de gösterilmiştir (Ishida). Bu tip çizimler bazen dielektrik spektra olarak da adlandırılır. Benzer çizimlerden yararlanılarak gevşeme süreleri, ayrı ayrı gevşeme prosesleri için sıcaklığın fonksiyonu olarak belirlenebilir.

Amorf bir polimerde α gevşeme bölgesinin $T=T_g$ 'de oluşturduğu tepe, β gevşeme prosesinin oluşturduğu tepeden çok daha dardır. Ayrıca α gevşeme prosesinde sıcaklığa göre artış, β gevşeme prosesine göre çok daha fazladır, dolayısıyla $\epsilon_r''(\omega)$ değeriinin α bölgesindeki yükselişinde eğim açısı daha fazladır; bu da bize bu bölgede hareket için daha yüksek bir aktivasyon enerjisinin gerektiğini göstermektedir.



Şekil 2.20. PVC için α relaksasyon bölgesindeki sıcaklık değeriinde elde edilen a) $\log f$ - ϵ_r' , b) $\log f$ - ϵ_r'' eğriieri [63]

T_g sıcaklığı yakınlarındaki α gevşeme prosesi, daha çok malzeme içeriisindeki serbest hacme bağlıdır. Moleküler yapı, büyük oranda camsı geçiş sıcaklığını ve dolayısıyla da dielektrik gevşeme zamanlarını etkiler. Böylece, büyük bir yan grup T_g 'nin düşmesine neden olabilir ve bu suretle zincirlerin birbirleri üzerine sıkıca toplanmaları önlenir. T_g , istendiği takdirde polimere, “plasticizer” veya plastikleştirici olarak adlandırılan katkı maddesi eklenerek düşürülebilir. Mesela PVC'ye Difenil

katkılanması sonucu T_g düşmekte, dolayısıyla gevşeme prosesinde değişim gözlenmektedir [63-66].

Kristallenme derecesinin polimerin dielektrik özellikleri üzerindeki etkisi çok yaygın olarak incelenmiştir. Bu tip kristalik polimerlerin büyük kısmı kristalik bölgelerden ve geri kalan kısmı da amorf bölgelerden oluşmaktadır. Dolayısıyla bütün dielektrik gevşeme prosesleri, polimerdeki tamamen amorf ve tamamen kristalik bölgelerdeki gevşeme proseslerinin üst üste gelerek bir arada ele alınması suretiyle incelenebilir. Genelde, hem $\varepsilon_r'(\omega)$ 'ya hem de $\varepsilon_r''(\omega)$ 'ya asıl katkısı amorf bölgeler yapmaktadır. Sonuç olarak $\varepsilon_r'(\omega)$ ve $\varepsilon_r''(\omega)$ değerleri, kristallenme derecesinin artmasıyla azalacaktır. Dielektrik özelliklerin kristallenme derecesine bu şekilde bir bağımlılığı, genelde amorf bölgelerdeki T_g sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklarda gözlemlenir. Sıcaklık, $\omega\tau \gg 1$ olacak şekilde, çok daha fazla düşürüldüğünde, dielektrik sabit, $\varepsilon_{r\infty}'$ değerinin etkisi altına girecektir. Bir kısım polar (polyamidler) ve polar olmayan (polietilen-PE ve politetrafloretillen-PTFE) polimerler için $\varepsilon_{r\infty}'$ değeri düşük sıcaklıklarda çok az değişiklik gösterdiğinden, bu polimerlerin dielektrik sabitleri hemen hemen aynı değerde olacaktır. Yani, çok düşük sıcaklıklarda gevşeme spektrumu incelendiğinde, polar ve polar olmayan polimerler arasındaki fark, en azından ε_r' değeri için ortadan kalktığı görülecektir. Bu olay deneysel olarak da gözlemlenmiştir [63].

Polimerler lineer, dallara ayrılmış ve çapraz bağlı zincir yapılarına sahip olabilirler. Lineer polimerler (mesela PE ve PTFE) genellikle tekrar eden çok sayıda birimden oluşan uzun zincirlere sahiplerdir. Dallara ayrılmış polimerler (mesela polimetil metakrilat) ana zincire bağlı yan zincirlere sahiplerdir. Çapraz bağlı polimerler, kimyasal bağlar tarafından oluşturulan üç boyutlu bir ağ örgüsüne sahiptir ve bu tip polimerlere bazı kaynaklarda ağ polimerleri olarak da adlandırılırlar. Çapraz bağlı ağ yapısının oluşmasının pek çok nedeni olabilir. Polietilen, iyonlaşma radyasyonu etkisine maruz kaldığında, yapıda çapraz bağlar oluşabilir. Çapraz bağlanma, moleküler hareketlerin bazı tiplerini büyük oranda sınırlayarak, dielektrik gevşeme proseslerini etkileyebilir. Genelde dielektrik kayıplar çapraz bağlanma derecesi arttıkça azalacaktır. Bu eğilim camsı durumdan lastiğimsi duruma geçiş bölgesinde daha belirgin şekilde görülür. Dolayısıyla çapraz bağlanma derecesi arttıkça, temel α gevşeme bölgesinin tepe genliği düşecektir.

Tablo 2.2. Bazı elektriksel yalıtkanların dielektrik özellikleri

Malzeme	60 Hz'de ϵ_r'	tan δ		Dielektrik Dayanım (V/mil) Örnek kalınlığı =125 mil
		60 Hz	1 MHz	
Seramikler				
Porselen	6	0.01	----	----
Alümin	9.6	----	<0.0005	200-300
Zirkon	9.2	0.035	0.001	60-290
Soda-kireç	7	0.1	0.01	----
Erimiş Silika	4	0.001	0.0001	----
Mika	7	----	0.0002	3000-6000 (1-3 mil örnek)
Polimerler				
Polietilen	2.3	<0.0005	----	450-1000
Polistren	2.5	0.0002	0.0003	300-1000
PVC	7	0.1	----	300-1000
Naylon-6,6	4	0.02	0.03	300-400
Teflon	2.1	<0.0001	----	400

Açıkça görülmektedir ki polimerin içine, polimerin dielektrik özelliklerini değiştirmek için eklenen katkı maddeleri aynı zamanda polimerdeki gevşeme proseslerini ve dolayısıyla ϵ_r' ve ϵ_r'' değerlerini etkileyecektir. Bunlara örnek olarak, camsı geçiş sıcaklığını düşürmek amacıyla polimere katkılanan “plasticizer” adlı yumuşatıcı katkı ve polar olmayan polimerlerde dielektrik gevşemeyi arttırmak için kullanılan polar katkı maddeleri gösterilebilir. Tablo 2.2.’de bazı dielektrik malzemeler ve bunlara ait karakteristik elektriksel özellikler sunulmuştur.

2.4. PI Yüzeyine Plazma Yardımıyla Karbon Çöktürme Süreci

Plazma ortamından PI malzeme üzerine çöken karbon partikülleri, plazma ortamında farklı reaksiyonlara maruz kaldıklarından farklı enerji dağılımlarıyla ve hibritleşme düzeniyle yüzeye çarparlar. Bu tamamen güç, frekans, basınç, kullanılan gaz gibi plazma ortamına ait özelliklere bağlıdır. Plazma ortamında enerjilenerek malzeme yüzeyine çarpan bir iyonun, bir atomu bağlı olduğu yapıdan ayrabilmesi ve bir ara boşluk oluşturabilmesi için gerekli minimum enerji E_d dir. Ayrıca malzemenin yüzeyi de E_B büyüklüğünde atraktif bir potansiyel engel olarak davranır (yüzey bağlanma enerjisi). E_B aynı zamanda kohezyon enerjisine eşittir. Bu da iyon yüzeye girdiğinde kinetik enerjisinin E_B kadar artmasına neden olur. Sonuçta bir iyonun, yüzeyi penetre edebilmesi için sahip olması gereken minimum penetrasyon enerjisi $E_P \sim E_d - E_B$ olarak belirlenir. Enerji seviyelerine göre, enerjisi yüzeyin penetrasyon enerjisinden düşük olan karbon iyonları, yüzeye yapışarak en düşük enerji durumu olan sp^2 de kalacaklardır.

Enerjisi penetrasyon enerjisini aşan karbon iyonları ise yüzeyi penetre ederek yüzeyin hemen altındaki ara bölgeye girerler. Bu olay lokal konsantrasyonu arttıracak ve lokal bağlar oluşan yeni yoğunluk durumuna göre bu atom etrafında yeniden şekilleneceklerdir [85].

Yüzeye çarpan partiküller, plazma gazına bağlı olarak çeşitli oranlarda hidrojene ve sp^3 ve sp^2 hibritleşmesine sahip amorf karbon taneciklerdir. Bu amorf tanecikler hibritleşme durumlarına ve hidrojen içeriğine göre a-C, a-C:H, ta-C, ta-C:H şeklinde isimlendirilirler. Bu tip değişken karbon partiküllerine genel olarak elmasımsı karbon (diamond like carbon-DLC) adı verilir. DLCler önemli oranda sp^3 tipinde C bağı içerirler ki bu da onlara mükemmel fiziksel ve mekanik özellikler kazandırır [86]. a-C:H filmler tipik olarak %50'den daha düşük bir sp^3 hibritleşmesine sahipken, a-C filmler %85'den daha fazla sp^3 bağına sahip olabilir [87-92].

DLCler özellikle polimerik malzemelerin modifikasyonunda sıklıkla kullanılmaktadır. Polimerler ucuz, transparan, hafif, camsı ve kırılmaz olması nedeniyle, otomotiv ve içecek endüstrilerindeki çeşitli uygulamalarda cam yerine kullanılabilen malzemelerdir. Organik ışık saçan alet (OLED) uygulamalarında, göz lensleri ve kalp valfleri gibi medikal uygulamalarında da kullanılmaktadır. Ancak polimerlerin kullanımını sınırlayan düşük yüzey sertliği, kolay çizilme, kimyasallara ve gazlara karşı hassasiyet gibi çeşitli faktörler vardır. Bu faktörleri minimuma indirmek için polimerik yüzeylerin DLC ile kaplanması yeni ve ümit veren yöntemlerden biridir. DLC filmler, yüksek kalitede önleyici bir kaplamanın sahip olması gereken sertlik, yüksek kimyasal ve termal kararlılık ve görünür spektrumda şeffaflık gibi özelliklere sahiptir. Ayrıca polimerler zaten karbon içerdiğinden, bu prosesin polimere geri dönüşüm sırasında herhangi olumsuz bir etkisi olmayacaktır [93, 94]. DLC film kaplama, korozyonu engellemesi, dayanıklılığı, yüksek ısı iletkenliği, plazma koşullarına göre ayarlanabilen permitivitesi ($2 < \epsilon_r' < 4$) , yüksek elektriksel direnci, kimyasal tepkimeye girmemesi ve geçirgenliğinin çok düşük olması nedeniyle pek çok alanda kullanılan yeni bir yöntemdir. Mesela korozyona karşı dayanıklılığı nedeniyle manyetik depolama aygıtlarında kaplama olarak, ısı kararlılığı ve düşük permitivite özelliği ile FETlerde ve ultra büyük ölçekli entegre devrelerde (ULSI) ara bağlantı dielektriği olarak kullanılabilir [87]. DLC'nin korozyonu engelleme, kimyasal tepkimesizlik ve düşük geçirgenlik gibi özellikleri nedeniyle, poliüretan, polietilen, polikarbonat ve poliimid gibi pek çok polimerik malzeme, DLC filmlerle kaplanarak

vücut dokularıyla uyumlu hale getirilebilir [87, 95]. Bu şekilde modifikasyona tabi tutulan polimerik malzemeler ortopedide ve kardiyovasküler uygulamalarda ve diğer medikal uygulamalarda sıklıkla kullanılmaktadır [96, 97].

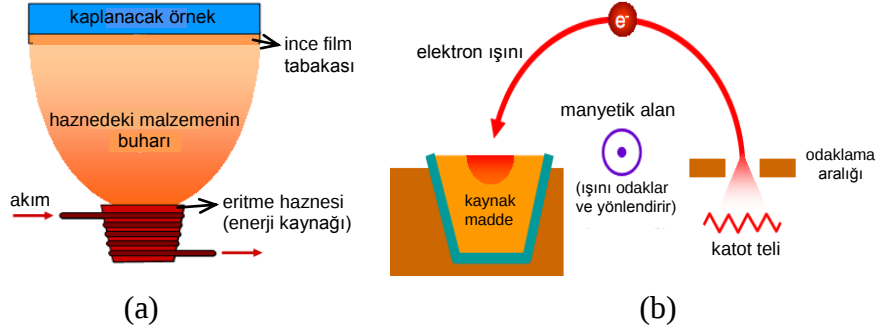
DLC film ile kaplama buhar çöktürme (vapor deposition) yöntemiyle gerçekleşir. Buhar çöktürme yöntemiyle modifikasyon, örnek yüzeyine çeşitli fiziksel ve/veya kimyasal proseslerle partiküller çöktürülmek suretiyle, örnek yüzeyinde çok ince bir film tabakası oluşumunun sağlandığı ve geniş uygulama alanına sahip bir yöntemdir. Genel olarak fiziksel ve kimyasal buhar çöktürme yöntemleri olarak ikiye ayrılırlar. Ancak bazı kaynaklarda doğrudan ince film oluşturma yöntemleri olarak adlandırılmışlardır. Bu kaynaklara göre belirtilen yöntemler ise şu şekildedir: a) İyon Işını; b) Kütle Seçimli İyon Işını; c) Sıçratma (Sputtering); ç) Katodik Ark; d) Darbeli Lazer; e) Plazma Etkisiyle Kimyasal Buhar Çöktürme [53, 85, 89, 97]. Bu bölümde genel olarak kullanılan fiziksel ve kimyasal buhar çöktürme yöntemleri kısaca açıklanarak, bu çalışmada kullanılan plazma etkisiyle kimyasal buhar çöktürme yöntemine (PEKBC) daha fazla ağırlık verilmiştir.

2.4.1. Fiziksel yöntemler

Film, gaz fazından geçerek kaynak materyalden kaplanacak materyale atomların doğrudan taşınmasıyla oluşturulur.

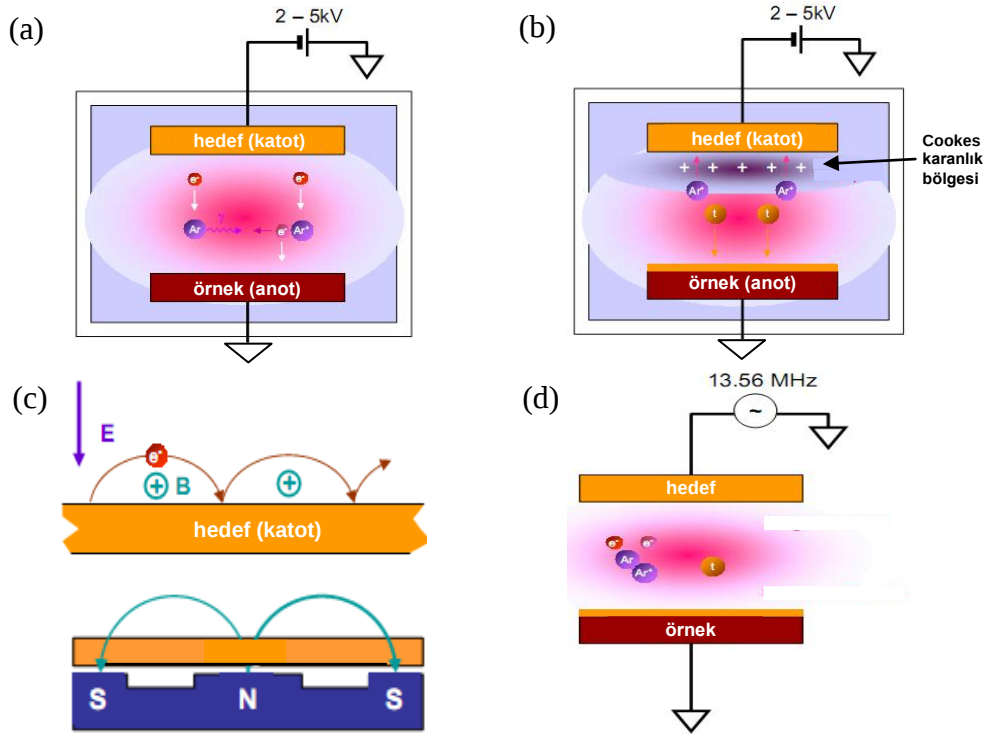
a) *Buharlaştırma Yoluyla*: İki tiptir: i) Termal buharlaştırma, ii) Elektron demeti buharlaştırması. Belirli bir basınç altında kapalı bir hücre içerisinde kaplanacak malzeme üzerine buharını çökerterek ince filmi oluşturacak kaynak madde, malzeme eritme haznesine yerleştirilir. Malzeme eritme haznesindeki madde ya üzerinden akım geçen bir tel vasıtasıyla ısıtılarak buharlaştırılır ki buna termal buharlaştırma denir (Şekil 21a), ya da Şekil 21b’de gibi katot filamanından yayılan elektron demetinin manyetik alan yardımıyla malzeme eritme haznesine odaklanarak, bombardımanı sonucu ısıtılarak buharlaştırılır ki buna da elektron demeti buharlaştırması denir [52-54, 85].

b) *Saçılma Yoluyla*: Üç tiptir: i) DC Saçılma, ii) DC Magnetron Saçılma, iii) RF Saçılma. Bu işlem, belirli bir basınç altında kapalı bir hücre içerisinde, elektrotlardan biri üzerine yerleştirilmiş ince filmi oluşturacak kaynak maddenin, ortamdaki asal gaz iyonlarıyla bombardıman edilmesi sonucu kaynak maddeden atomların saçılmasına neden olması ve bu atomların da karşı elektrot üzerindeki kaplanacak malzeme üzerinde ince film oluşturacak şekilde çökmesi şeklinde gerçekleşir [53].



Şekil 2.21. a) Termal buharlaşma b) Elektron demeti yardımıyla buharlaştırma

Burada asal gazın iyonlaşma nedeni elektrotlara uygulanan 1-20 kV arasındaki DC gerilimdir. Bu gerilim nedeniyle, anoda doğru hızlandırılan ve ortamda yüksek enerji kazanan serbest elektronlar, asal gaz atomlarıyla elastik olmayan çarpışmalar yaparak onların uyarılmasına ve iyonlaşmasına neden olurlar. Bu olaya DC Saçılma denir (Şekil 2.22a ve b). Eğer katot yüzeyine paralel bir manyetik alan uygulanacak olursa buna DC Magnetron Saçılma denir (Şekil 2.22c). Burada uygulanan manyetik alan katot yüzeyine yakın elektronun katot yüzeyinden uzaklaşmasını engelleyerek, elektrotun katot üzerinde sanki zıplıyormuş gibi spiral hareketler yapmasını sağlar; bu çarpımlardan dolayı katot daha çok enerjilenir ve saçılma olayı daha kolay ve hızlı gerçekleşir.



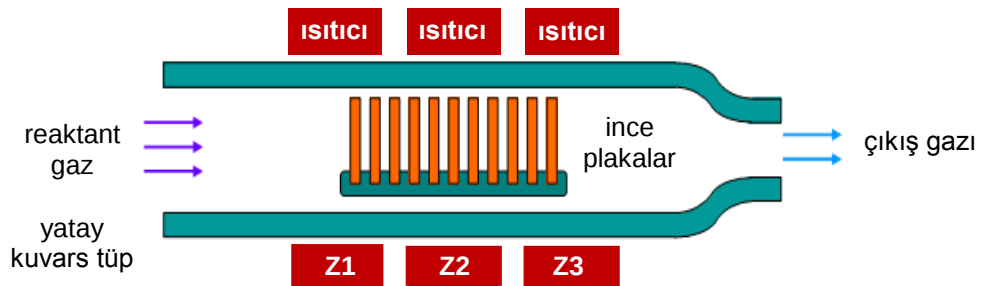
Şekil 2.22. a) DC saçılma (sputtering), b) DC saçılma sırasında oluşan plazma c) DC magnetron saçılma, d) RF saçılma

Eğer katottaki çöktürülecek kaynak malzeme bir dielektrik ise, dielektriğin asalgaz iyonlarıyla bombardımanı sonucu dielektrikte saçılma yerine bir yük birikimi olacağından, elektrotlara DC gerilim uygulanamaz. Bu durumda elektrotlara radyofrekans ($RF > 1$ MHz) aralığında bir AC gerilim uygulanır. Bu yüksek frekansta alanı takip edemeyen elektronlar elektrotlardaki pozitif yükleri nötrleştirirler. Farklı alan döngüleri içerisinde kaplanacak malzemenin yerleştirildiği elektrotta daha az olmak üzere her iki elektrotta da saçılmalar oluşur ve sonuçta malzeme üzerinde ince film tabakası oluşturulur. Buna RF Saçılma denir (Şekil 2.22d).

2.4.2. Kimyasal yöntemler

Film, kapalı hücre içerisinde, çöktürülecek film atomlarını içeren gaz moleküllerinin termal, plazma veya fotonlar yardımıyla aktive edilip atomlarına ayrıştırılarak kaplanacak malzeme üzerine çöktürülmesi ve bu atomların yüksek sıcaklıkta malzeme ile kimyasal reaksiyona girmesi sonucu oluşturulur [52-54, 85].

a) Düşük Basınçta: Düşük basınç altında (0,1-1 torr), sıcaklığın ($600-900^{\circ}\text{C}$) da etkisiyle ayrışan gaz atomlarının, kaplanacak malzemenin yerleştirildiği küçük plakaların üzerine çökmesi ve malzeme ile kimyasal reaksiyona girmesi sonucu meydana gelir (Şekil 2.23).



Şekil 2.23. Düşük basınçta kimyasal buhar çöktürme

Oluşan yan ürünler gaz akışıyla birlikte dışarı atılır. Daha çok polisilikon oksit, nitrid ve polisilikon film oluşturulmasında kullanılır. Yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir.

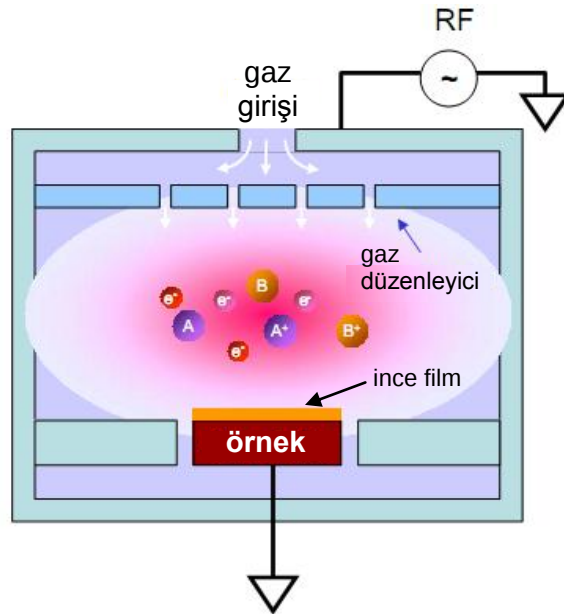
b) Plazma Etkisiyle: En sık kullanılan ince film oluşturma yöntemidir. Plazma etkisiyle kimyasal buhar çöktürme, kullanılan plazma kaynağının frekansına göre alçak frekans plazma (AF, 40-100 kHz), radyo frekans plazma (RF, 13,56 MHz), mikrodalga plazma (MD, 2,45 GHz) ve DC akkor boşalma (glow) plazması veya kuplajlama şekline göre kapasitif ve indüktif kuplajlı plazmalar şeklinde gruplandırılabilir. Kullanılan plazma

reaktörü, farklı alanlara sahip iki elektrottan oluşur (Şekil 2.24). Genelde üzerine kaplanacak malzeme konulan küçük elektrot belirli frekanstaki plazma kaynağıyla kapasitif olarak kuplajlanır. Burada reaktör duvarları büyük elektrot haline gelir ve topraklanır. Bazense bunun tam tersi yapılır. Belirli frekanstaki plazma kaynağı, elektrotlar arasında bir plazma ortamı oluşmasına neden olur. Plazmadaki elektronların, iyonlara göre daha yüksek bir hareket yeteneğine sahip olması elektrotların hemen yakınında çok fazla iyon içeren bir ara bölge oluşmasını sağlar. Bu bölge pozitif uzay yükünü ifade eder ve dolayısıyla plazmada elektrotlara göre pozitif bir gerilim oluşur, Bunun sonucu olarak da plazma duvarlarına doğru ortalama elektron ve iyon akımı dengelenir.

Elektrotların hemen yakınında oluşan ara bölgeler, sanki bir diyotmuş gibi davranırlar. Böylece elektrotlar sahip oldukları tepe gerilimi kadar bir DC öngerilimlemeye sahip olurlar.

Elektrotlara uygulanan belirli frekansa sahip AC gerilim, iki elektrotun kendilerine ait ara bölgelerinde sahip oldukları zıt kapasitelerle ters orantılı olarak bölünür. Buna göre de DC öngerilimleme gerilimi, elektrotların alanına göre ters orantılı olarak değişir.

$$\frac{V_1}{V_2} = \left(\frac{A_2}{A_1} \right)^2 \quad (2.68)$$



Şekil 2.24. Plazma etkisiyle kimyasal buhar çöktürme

Daha küçük kapasiteye sahip küçük elektrot daha büyük bir besleme gerilimine sahip olur ve büyük elektroda göre negatif hale gelir. Bu, malzemenin üzerine konduğu küçük elektrotu katot durumuna getirir. Negatif ara bölge gerilimi, pozitif iyonların hızlanarak katodu yani malzemeyi sp^3 bağları oluşturmak üzere bombardımanına neden olur. Plazma düşük basınçlarda, elektrotların yakınında oluşan ara bölgeleri kuplajlayan bir RF dalga ile uyarılırken, yüksek basınçlarda, en az bir Joule kadar ısıtılarak uyarılır [53, 85].

Karbon film oluşumu için ise plazma, iyonların oluşan radikallere oranını maksimum yapacak şekilde, proses koşullarına uygun mümkün olan en düşük basınçta tutulmalıdır. Bununla birlikte, 50 mTorr'luk basınçta bile, iyonlar filmi oluşturacak akı içerisinde ancak %10'luk bir orana sahiptirler. İyonlar ara bölgeye doğru hızlandıkça, çarpışmalar nedeniyle enerji kaybedebilirler ve enerjileri gitgide azalarak bölge gerilimden düşük hale gelir. Burada arzu edilen, basıncın düşük tutularak çarpışmaların minimuma indirilmesi ve dar bir iyon enerji dağılımının sürdürülebilmesidir. p basıncı arttıkça, iyonlar için ortalama serbest uçuş yolu λ ve ara bölge kalınlığı d azalır

$$d = k p^{-1/2} \quad \lambda = k' / p \quad (2.69)$$

Buna göre λ/d oranı $p^{-1/2}$ ile ölçeklendirilebilir ve ortalama serbest uçuş yolu yeterince düşük basınçlarda ara bölge kalınlığından daha az olur. 50 mTorr basınç değerinde ara bölgede hala önemli derecede iyon çarpışmaları devam eder, dolayısıyla geniş bir iyon enerji dağılımı mevcuttur ve ortalama iyon enerjisi ara bölge geriliminin (yaklaşık besleme geriliminin V_b) sadece 0.4'ü kadardır.

Prosesi düşük basınçlarda gerçekleştirmek gerekir, ancak klasik plazma etkisiyle kimyasal buhar çöktürme (PEKBC) sırasında, plazma etkisini daha fazla sürdüremeyeceği için bu mümkün değildir. Düşük basınçlı plazma, plazmayı sınırlayan, elektronun aldığı yolu ve iyonlaşma verimini arttıran bir manyetik alan kullanılarak oluşturulabilir. Bu yöntem, 5×10^{-4} Torr basınçta prosesi gerçekleştirebilecek kapasitif kuplajlı bir plazma oluşmasına imkân verir; düşük basınçta ortalama iyon yolu ara bölge kalınlığını aşar ve iyon enerjisi artık daha dar bir dağılım aralığına sahip olur. Bu, aynı zamanda plazma ışın kaynağının (PIK) temel prensibidir. PIK, yüksek enerjili parçacıkların toprak potansiyeline sahip delikli bir levha içerisinden geçerek dışarıya çıkabildiği, manyetik olarak sınırlanmış plazmadan oluşur. Alanı delikli levhadan daha

büyük alana sahip hareket edebilir elektroda RF uygulanır, böylece bu elektrot pozitif öngerilimlemeye sahip olur. Dolayısıyla bu elektrot, pozitif iyonları delikli levhadan dışarı doğru iterek, kaplanacak malzemenin üzerinde C-H bağı oluşturmak üzere yoğunlaşan bir plazma ışını oluşumunu sağlar. Plazma ışını nötr olduğundan, yalıtkan malzemeler üzerinde de kullanılabilir [85].

Kapatif kuplajlı temel PEKBC'nin bir özelliği de iyon akımının ve enerjisinin, RF kaynağın gücüyle değişmesi nedeniyle bağımsız kontrolünün mümkün olmamasıdır. Rezistif bir plazmada besleme gerilimi, RF güce (W_{RF}) ve basınca (p) bağlı olarak Denklem 2.70'de gösterildiği gibi değişecektir:

$$V_b = k' \frac{W_{RF}}{p^{1/2}} \quad (2.70)$$

Ortalama iyon enerjisi E_i besleme gerilimi V_b ile doğru orantılıdır ve $E_i = kV_b$ şeklinde ifade edilir. Burada k , 5 Pa basınçta gerçekleşen tipik PEKBC uygulamaları için yaklaşık olarak 0.4 alınır. İyon akımı değeri yaklaşık olarak aşağıdaki şekilde ifade edilir [85]

$$I \approx \frac{W_{RF}}{V_b} = k' (W_{RF} p)^{1/2} \quad (2.71)$$

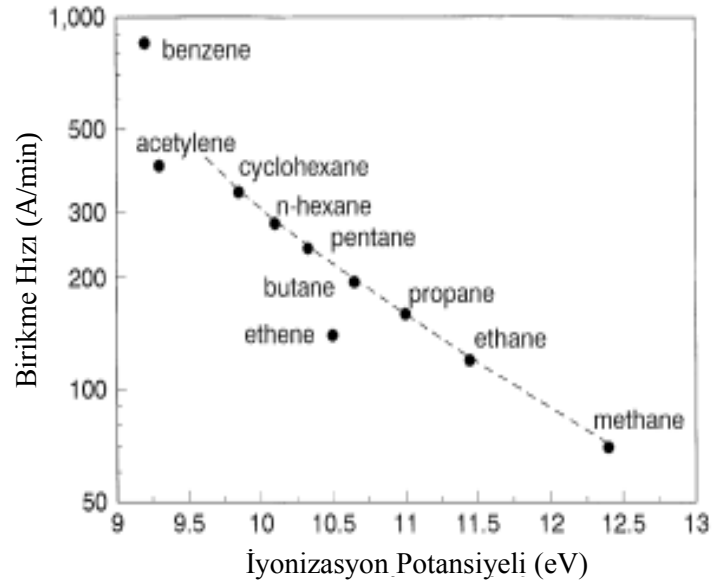
Görüldüğü gibi hem V_b hem de I değerleri RF gücü W_{RF} 'ye bağlıdır. İyon enerjisinin ve akımının ayrı ayrı kontrolü ancak plazmayı uyarmak için bir güç kaynağına (iyon akımını kontrol eden) ve malzemenin üzerine konduğu elektrotu beslemek için ayrı bir RF kaynağına (iyon enerjisini kontrol eden) sahip olmakla mümkündür.

PIK, V_b 'yi kontrol etmek için etkin elektrot alanını değiştirerek bir ayrışma sağlar. Manyetik alan, plazmayı anot üzerinde belirli bir alanla sınırlar, dolayısıyla anodu hareket ettirmek besleme gerilimini ve bununla birlikte iyon enerjisini değiştirecektir.

13.6 MHz'lik RF frekansında gerçekleşen kapasitif kuplajlama, bağıl olarak plazmanın verimsiz bir şekilde uyarılmasını sağlar ve dolayısıyla plazma yoğunluğu ($n_o < 10^9 \text{ cm}^{-3}$) düşük olacaktır. Daha verimli bir uyarım, RF frekansının çok yüksek frekans bandına (VHF) yükseltilmesiyle veya indüktif kuplajlı plazma (IKP) yoluyla sağlanabilir. Bir başka yöntem ise mikrodalgaları kullanan elektron siklotron rezonans (ESR) yöntemidir. Bu yöntemde, elektronların 2.45 GHz'lik bir siklotron rezonans

frekansında osilasyonunu sağlamak için büyük statik eksensel bir manyetik alan kullanılmaktadır. Mikrodalga gücü bu frekansta uygulanır ve Ar gibi bir taşıyıcı gaz plazma hücresinin üst kısmından içeri verilir. Argon atomları uyarılarak plazma hücresinin alt kısmına doğru yol alırlar ve bu kısımda asıl reaktant gazla karşılaşılır. Argon atomları veya iyonları burada çarpışmalar yoluyla reaktant gaza enerjilerini aktarırlar. Reaktant gaz aldığı enerjiyle farklı türlere ayrılarak malzeme üzerinde toplanmaya başlar. IKP'lar ve ESR'lar, genelde kendi kendini beslemek amacıyla malzemenin konduğu elektroda kapasitif olarak kuplajlanmış ek bir RF gerilimine ihtiyaç duyarlar. Bu RF gerilimi, iyon akımından ayrı olarak iyon enerjisini kontrol etmek amacıyla kullanılır.

PEKBÇ yönteminde kullanılan gaz, oluşacak amorf hidrojenize karbon (a-C:H) özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olacaktır. PEKBÇ yönteminin ilk uygulamalarında, daha hızlı bir çöktürme prosesi gerçekleşebilmesi için düşük iyonlaşma potansiyeline sahip Benzen gibi gazlar seçilmiştir. Şekil 2.25'den de görüldüğü üzere çöktürme hızı iyonlaşma enerjisi düştükçe hızlı bir şekilde artmaktadır. Mekanik uygulamalar için, sertlik derecesinin yükselmesi arzulanır ki bu da plazma reaktant gazının daha az hidrojen içermesiyle sağlanabilir. Bunun için asetilen gibi düşük H/C oranına sahip bir gaz kullanılır [85].



Şekil 2.25. PEKBÇ yöntemiyle farklı gazlar için a-C:H birikme hızının iyonizasyon potansiyeline göre değişimi [85]

Malzeme üzerine çöktürülecek karbon ve türevlerinden oluşan (a-C, a-C:H, ta-C:H, vb.) filmin özellikleri, her bir karbon atomuna ait iyon enerjisine bağlıdır. Yani, altı karbonlu

bir Benzen iyonunun ($C_6H_n^+$), her bir atom için istenen 100 V'luk gerilime ulaşabilmesi için çok yüksek besleme gerilimlerine ihtiyaç duyulur. Asetilen buna göre daha makuldür, çünkü Asetilen için gerekli 200 V'u sağlamak ve prosesi kontrol etmek daha kolaydır. Asetilen, $C_2H_n^+$ iyonları veren basit ayrışma modeline ve güçlü $C\equiv C$ bağına sahip olduğundan, düşük basınç altında gerçekleşen çöktürme prosesleri için çok kullanışlı bir gazdır. Asetilen, özellikle mekanik uygulamalarında çok tercih edilen bir gazdır. Bununla birlikte çok yüksek saflıkta bulunamaması, bir miktar nitrojen katkısı içermesi gibi elektronik uygulamalarda dezavantaj sağlayacak özellikleri de vardır. Bu yüzden elektronik uygulamalarında yüksek saflıktaki Metan gazı daha sık kullanılır ancak bu gazın da birikme hızının düşük olması ve çöktürülen ince filmin çok fazla hidrojenize olması gibi dezavantajları vardır [85].

Kimyasal film oluşturma atmosferik basınç altında da gerçekleşebilir. Ancak bu durumda yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiğinden sınırlı uygulama alanına sahiptir. Bunların yanında, metal-organik kaplama, oksidasyonla kaplama, spin kaplama gibi bazı yöntemler de kullanılmaktadır.

2.5. Korona Boşalmasıyla Modifikasyon

Poliimid elektronik endüstrisinde düşük maliyeti ve yanmaya karşı dayanıklılık, yüksek sıcaklıkta çalışma kararlılığı ($250-320^\circ C$), yüksek gerilme dayanımı (70-150 MPa) ve yüksek dielektrik dayanımı (22 kV/mm) gibi sıra dışı özellikleri nedeniyle esnek çip koruyucusu olarak kullanılmaktadır. Bu uygulamada, çiple ara bağlantı oluşturabilmek için PI bakırla metaleze edilmelidir, fakat öncelikle PI'in düşük olan adhezyon özellikleri ıslak-kimyasal veya plazma kimyasal proseslere tabi tutularak artırılmalıdır. Yüzey tabakası, metal atomlarıyla daha çok fiziksel veya kimyasal sorbsyon yoluyla bağ yaptığından, adhezyon enerjisi yüzeyin fiziksel ve kimyasal durumuyla önemli derecede ilgilidir. Ancak adhezyon korona boşalmasıyla artırılırken, kompleks permitivite ve iletkenlik gibi malzemenin karakteristik elektrofiziksel özelliklerinin bu proses sırasında nasıl etkilendiğini bilmek, malzemenin doğru kullanımı açısından çok önemlidir [57-59].

Yüksek adhezyon enerjisine sahip polimerik malzemelere ihtiyaç duyulan endüstriyel uygulamalarda düşük adhezyonlu polimerik filmler önemli bir problem teşkil etmekle birlikte, bu problemler ıslak kimyasal, silane monokatman, iyonize gaz ve UV radyasyon gibi yüzey modifikasyon teknikleri kullanılarak önemli ölçüde

aşılabilir. Bu yöntemlerin de kendilerine göre avantajları ve dezavantajları mevcuttur. Uygulanacak yöntem polimerik malzemenin kullanılacağı alana göre seçilmelidir.

Korona boşalması, plazma ve aleve maruz bırakma gibi iyonize gaz modifikasyon yöntemlerinden biridir. Korona, nispeten basit bir yapıya sahip, düşük maliyetli ve sürekli bir prosestir. Bu yöntemde korona boşalması sonucu ortaya çıkan iyonize olmuş hava molekülleri bir boşalma kanalı meydana getirerek kullanılan polimerin yüzeyine çok yüksek enerjilerle çarparlar ve aktivasyon enerjilerini yüzey bölgesindeki bağları kırmak ve radikal oluşturmak suretiyle polimere aktarırlar. Bu etkileşimli enerji transferi daha sonra diğer enerjili parçacıklarla hızlı bir şekilde devam eder. Bu olaylar sonucunda yüzeyde oluşan polar bağlar ve hidrojen bağları polimerin yüzey enerjisini artırır. Burada yüzey çeşitli oksidasyon gruplarına ve radikallere maruz kalır [98]. Bu artış, atomik güç mikroskobu ile yüzeyde çeşitli boyutlardaki oluşumlar şeklinde veya dinamik kontak açısı ölçme aletiyle azalan kontak açısı şeklinde kolaylıkla görülebilir. SEM kullanılarak ise bu konuda kısmen bir fikir edinilebilir. Bunun sebebi SEM görüntüsünün üstten alınması nedeniyle yüzeyde oluşan girintili çıkıntılı noktaların pek belli olmamasıdır.

Proses sırasında, C-OH, C-O-O, C=O C-O-C=O, HOC=O ve OC(O)O gibi oksijen ihtiva eden pek çok fonksiyonel grup polimer yüzeyiyle birleşirler. Bu grupların bağıl konsantrasyonları koronanın enerjisine bağlı olarak değişim gösterir. Buna göre düşük enerji seviyelerinde yüzeyde hidroksil, peroksi ve karbonil grupları oluşurken; daha yüksek enerji seviyelerinde ise ester, karboksilik asitler ve karbonat türleri oluşmaktadır. Bununla birlikte polimerik filmin morfolojisi de değişmektedir [99-102].

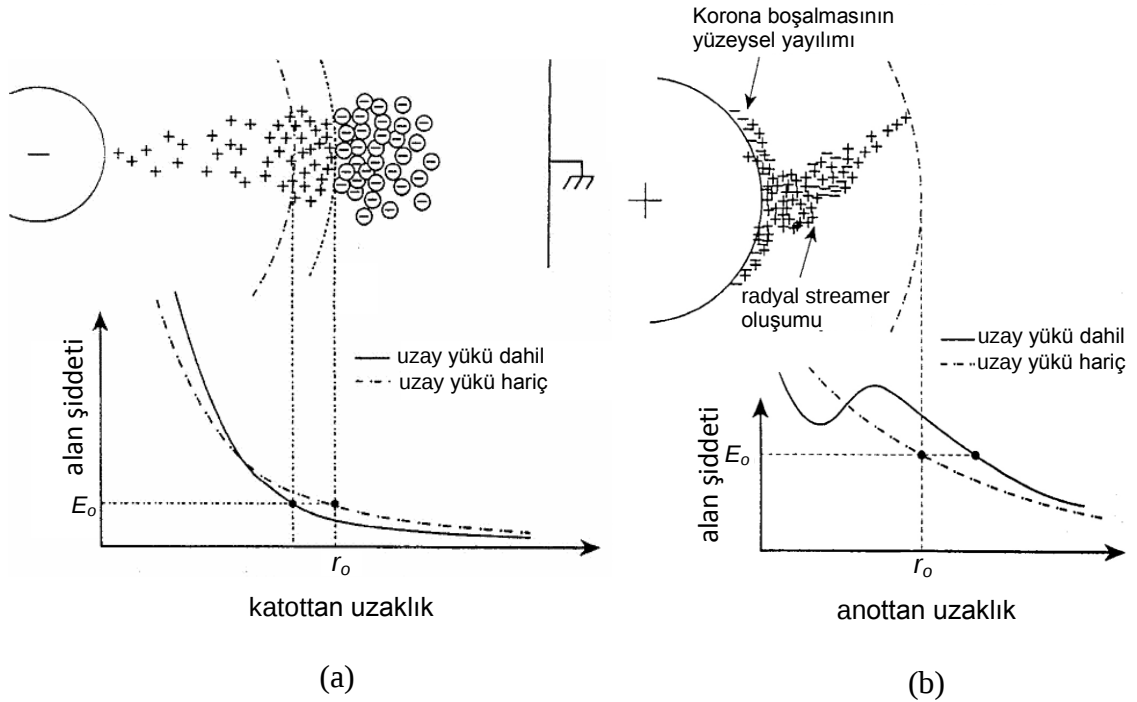
Yapılan pek çok çalışmada boşalma enerjisi arttıkça yüzey enerjisinin gittikçe arttığı ancak belli bir değerde doyuma ulaştığı, ayrıca belirli bir enerjide DC pozitif korona prosesiyle modifikasyona tabi tutulan polimerik malzemenin yüzey enerjisinin, aynı enerjide ve şartlarda DC negatif korona prosesiyle modifikasyona tabi tutulan örneğin yüzey enerjisine göre daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir [56].

Bu çalışmada, PI örneğinin modifikasyonunda unipolar DC pozitif korona kullanılmasının sebebi, yükün nötralizasyonu sırasında negatif iyonlar tarafından yüzeye aktarılan enerjinin pozitif iyonların aktardığı enerjiye oranla daha düşük olması nedeniyle DC pozitif koronanın negatif koronaya göre daha verimli olmasıdır [101]. Yüzeyi modifiye etmek amacıyla DC pozitif korona tercih edilmesinin diğer nedenleri

ise, özdeş koşullarda pozitif koronanın negatif koronaya nispeten daha düşük delinme gerilimine sahip olması ve sıcaklık etkisinin daha az olmasıdır.

2.5.1. Korona boşalması ve çeşitleri

Korona Boşalması yüksek gaz yoğunluğu ortamında gerçekleşen, kendi kendini besleyen bir boşalma türüdür. Korona boşalmasının gerçekleşmesi için gerekli koşul, elektrotlara uygulanan gerilim sonucu elektrotlar arasında homojen olmayan elektrik alanının oluşmasını sağlayan elektrot konfigürasyonunun olmasıdır. Bu tür elektrik alanlarının (zayıf non-homojen ve kuvvetli non-homojen) oluşumunu sağlayan elektrot sistemlerinde elektrotların tümünün veya bir kısmının eğrilik yarıçapı elektrotlar arası açıklığa göre daha küçük olmalıdır. Bu tür elektrotlara örnek olarak silindirik kondansatör, çubuk-düzlem, paralel iletkenler, küre-düzlem vb. elektrot sistemleri gösterilebilir. Korona boşalmasının bu tip elektrot sistemlerinde incelenmesi korona boşalmasının temel karakteristiklerini belirlemeye imkan sağlar [103,104].



Şekil 2.26. a) Negatif koronada elektron çığının katottan büyümesi, b) Pozitif koronada elektron çığının anoda doğru büyümesi

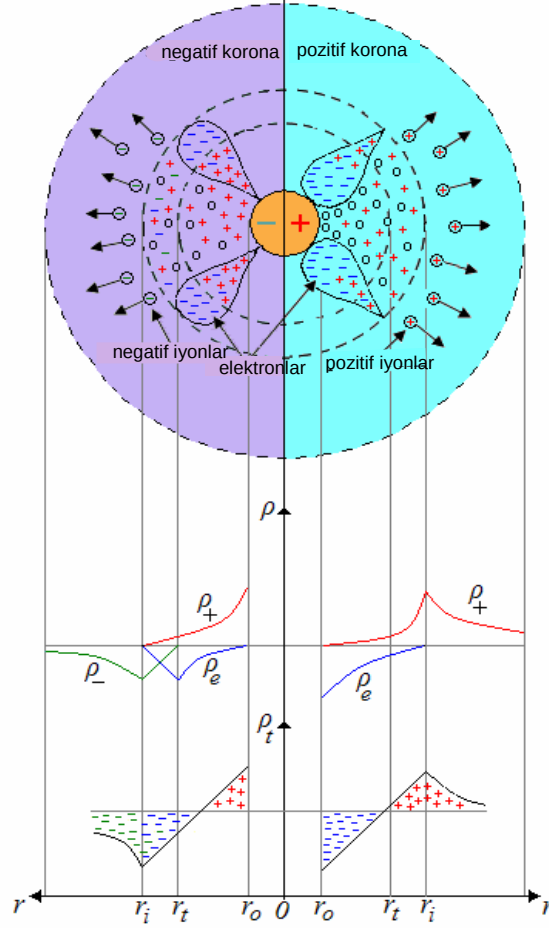
Elektrik alanının düzensiz olmasıyla korona boşalma aralığı genel olarak iki esas bölgeye ayrılır (Şekil 2.26a ve b). Bu bölgeler hem yaydıkları korona ışığı şekline göre hem de fiziksel olayların etkinlik derecesine göre, birbirlerinden farklılık

göstermektedirler. Birinci bölge küçük yarıçaplı elektrotu kuşatır ve bu bölgenin elektrik alan şiddeti yüksek değere sahiptir ve genellikle bu bölgede moleküllerin elektron darbelerine maruz kalmaları sonucu iyonize ve uyarılma olayları gerçekleşir. Uyarılmış moleküllerin ışık yayması sonucu, küçük yarıçaplı elektrot taç şekilli bir ışık örtüsüyle kaplanmış gibi görünür. Bu bölgeye taç örtüsü adı verilir. Boşalmanın bu bölgesinde fotoiyonlaşma, rekombinasyon, negatif iyonların oluşması ve ayrışması, iyonların kuvvet çizgileri doğrultusunda sürüklenmesi vb. olaylar gerçekleşir. İkinci bölge ise dış bölge olarak adlandırılır ve bu bölge moleküllerin iyonlaşması ve uyarılması olaylarını içermez. Bu bölgenin karakteristik özelliği, nispeten zayıf elektrik alanı etkisiyle yük taşıyıcıların kuvvet çizgileri doğrultusundaki hareketidir. Çoğu zaman bu bölgeye uzay hacim yük bölgesi de denir. Bu bölgede uzay hacim yükleri farklı yoğunlukta sürekli bir dağılıma sahiptirler. Hacim yüklerinin kuvvet çizgileri doğrultusundaki nitelik karakteristikleri, elektrot arasındaki açıklıkta elektrik alanının dağılımıyla, aralıktaki gazların özellikleriyle belirlenir [105-107]

Korona boşalmasının karakteristik bölgesi olan taç örtüsünde elektrik alanı nümerik ve analitik olarak değerlendirilir ve bu bölgede söz konusu olan tüm fiziksel prosesleri açıklar (Şekil 2.27). Koronanın dış bölgesindeki hacim yüklerinin oluşturduğu elektrik alan şiddetinin dış elektrik alan şiddeti üzerindeki etkisi deneysel formüllerle belirlenebilir ancak pek çok durumda işlem kolaylığı açısından bu etki ihmal edilir. Özetle söylenebilir ki korona boşalmasında söz konusu olan temel prosesler yeterince karmaşıktır ve henüz tamamen çözülmüş değildir.

Korona boşalması genelde AC ve DC olmak üzere ikiye ayrılır. DC korona boşalması eğrilik yarıçapı küçük olan elektrotta uygulanan gerilimin polaritesine göre negatif veya pozitif korona olarak, koronanın dış bölgesindeki iyonların yüklerinin çeşitliliğine bağlı olarak da unipolar ve bipolar olmak üzere ikiye ayrılır. Ayrıca elektrotlara uygulanan gerilimin polaritesi dışında, elektrotlar arası açıklıktaki gazın cinsi ve durumu da koronanın temel karakteristiklerini belirleyen faktörler arasında yer almaktadır. DC korona çeşitli endüstriyel alanlarda geniş spektrumlu uygulama alanına sahiptir. Mesela, iyon-elektron teknolojisinde, mikroelektronikte, biyomedikalde, elektrostatik seperatörlerde, malzemelerin mevcut elektrofiziksel özelliklerinin modifikasyonunda sıklıkla kullanılmaktadır. DC koronanın AC koronaya göre en önemli farkı, hacim yükleri elektrotlar arası açıklığın tamamına yayılmasıdır. Unipolar korona durumunda koronanın dış bölgesinde eğrilik yarıçapı küçük olan elektrotun işaretiyle aynı işaretli iyonlar mevcuttur. Bipolar korona durumunda ise koronanın dış

bölgesinde farklı işaretli iyonlar karışık şekilde yer almaktadır [101,108-112]. Bu çalışmada PI dielektrik malzeme DC pozitif korona yöntemiyle yüzeysel modifikasyona tabi tutulmuştur. Bu nedenle bundan sonraki kısımda DC pozitif korona boşalmasına ilişkin temel bilgilere yer verilmiştir.



Şekil 2.27. Koaksiyel elektrot sisteminde DC korona ve uzay yüklerinin dağılımı

DC unipolar pozitif koronanın dış bölgesinde gerçekleşen proseslerin dinamiği aşağıdaki diferansiyel denklemlerle ifade edilir:

$$\text{div } \vec{E} = + \frac{\rho}{\epsilon_0} \quad (2.72)$$

$$\text{div } \vec{J} = 0 \quad (2.73)$$

$$\vec{J} = \rho \mu \vec{E} \quad (2.74)$$

Denklem 2.72 Poisson denklemi olup hacim yük yoğunluğu ρ ile elektrik alan şiddeti $\vec{E}$ arasındaki ilişkiyi, Denklem 2.73 iyonların süreklilik durumunu, Denklem 2.74 ise iyonların akım yoğunluğu J ile elektrik alan şiddeti $\vec{E} = -gradV$ ve hacim yük yoğunluğu ρ arasındaki ilişkiyi belirler.

Bu denklemler sınır koşullarının belirli değerleri için çözülerek, elektrotlar arasındaki elektrik alan şiddetinin dağılımı ve yük taşıyıcılarının yoğunluklarının değişimi sırasıyla aşağıdaki şekilde belirlenir:

$$E = E_0 \sqrt{\frac{I}{2\pi\epsilon_0\mu E_0^2} \left(1 - \frac{r_0^2}{r^2}\right) + \frac{r_0^2}{r^2}} \quad (2.75)$$

$$\frac{1}{\rho(t, \tau)} = \frac{\mu}{\epsilon_0} \left[(t - \tau) + \frac{q_0}{I(\tau)} \right] \quad (2.76)$$

Burada E_0 dış elektrik alan şiddeti, I birim uzunluğa karşılık gelen korona akımı, r_0 korona elektrotunun eğrilik yarıçapı, r elektriksel alanın hesaplandığı uzaklık, τ korona elektrotunun yüzeyindeki ρ_0 yoğunluklu yük tabakasının elektrot yüzeyinden karşı elektrota doğru harekete geçmesine karşılık gelen zaman ve q_0 ise başlangıç durumunda korona elektrotu üzerindeki yüküdür.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Deneyin Kapsamı ve İçeriği

Deneyin ilk aşaması, hiçbir elektriksel ve fiziksel modifikasyon prosesine tabi tutulmamış 12.7 µm kalınlığındaki poliimid dielektriğin (Kapton HN), hacimsel direnç ve delinme gerilimi gibi elektriksel özelliklerinin sabit koşullar altında ölçülmesini, iletkenlik, kayıp faktörü, kapasitans gibi elektriksel özelliklerinin ise belirli bir frekans (100 Hz-100 KHz) ve sıcaklık (20°C-300°C) aralığında ölçülmesini ve elde edilen bu ölçümler yardımıyla malzemenin kompleks permitivitesinin hesaplanmasını ve grafiksel olarak gösterilmesini kapsamaktadır.

Deneyin ikinci aşamasında ise, poliimid dielektrik malzeme çeşitli modifikasyon işlemlerine tabi tutulduktan sonra, malzemenin yine aynı frekans (100 Hz-100 KHz) ve sıcaklık (20°C-300°C) aralığında iletkenlik, kayıp faktörü, kapasitans gibi elektriksel özellikleri ölçülerek, elde edilen bu ölçümler yardımıyla malzemenin kompleks permitivitesi tekrar hesaplanmış, grafiksel olarak gösterilmiş ve modifikasyon olmadan önceki durumla karşılaştırılmıştır.

Bu deneyde poliimid dielektrik malzeme iki tip modifikasyon prosesine tabi tutulmuştur. Birinci tip modifikasyon prosesinde poliimid dielektrik çeşitli kimyasallarla temizlenerek kurutulduktan sonra belirli şartlar altında otuz dakika süresince korona boşalmasına maruz bırakılmıştır. İkinci tip modifikasyon prosesinde ise iki ayrı örnek poliimid malzeme hazırlanarak, bunlardan biri on dakika, diğeri ise bir saat süresince Asetilen+Argon gaz plazmasına tabii tutulmuş ve plazma ortamından yüzeye karbon ve türevleri çöktürölmek suretiyle yüzey modifikasyonu sağlanmışır.

Ayrıca poliimid dielektriğin prosese tabi tutulmadan önceki SEM görüntüleri alınarak, prosese tabi tutulduktan sonraki SEM görüntüleri ile karşılaştırılmış ve malzeme yüzeyindeki değişiklikler incelenmiştir.

3.2. Deneysel Çalışmada Kullanılan Araç-Gereç ve Kimyasal Malzemeler

Deneysel çalışmada kullanılan araç-gereç ve kimyasal malzemeler aşağıda belirtilmiştir. Bu araç-gereç ve malzemelerden sarf malzemesi olmayanlar, Elektrik-Elektornik Mühendisliği Bölümünde mevcuttur. Ar ve C₂H₂ gibi sarf malzemeleri İnönü

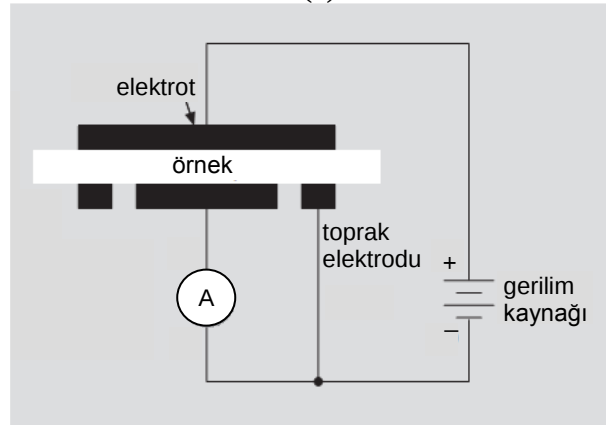
Üniversitesi BAP desteğiyle alınırken, Kapton Poliimid örnek özel yazışmalar sonucu yurt dışından ücretsiz olarak getirtilmiştir.

3.2.1. Deneysel çalışmada kullanılan araç-gereçler

Deneyde hacimsel direnci ölçmek amacıyla Keithley 6517A tipi elektrometre ve ona ait Model 8009 direnç test hücresi kullanılmıştır (Şekil 3.1a ve b). Cihaz, 1 kV'a kadar çıkış gerilimi verebilmekte ve pA seviyelerindeki akımları ölçebilmektedir. Ölçümler bilgisayara kurulan TestPoint programı üzerinden gerçekleştirilmiştir. Ölçüm yöntemi aşağıdaki şekilde gösterilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 3.1. a) Keithley 6517A tipi elektrometre, b) Model 8009 direnç test hücresi

Deneyde delinme gerilimini ölçmek amacıyla, GW-Instek GPI-735A marka cihaz kullanılmıştır (Şekil 3.2). Cihaz belirli basamaklarla gerilimi arttırmak amacıyla programlandıktan sonra, malzeme cihaza bağlı elektrotlar arasına yerleştirilir ve

malzemeye kademeli olarak artan bir gerilim uygulanır. Malzemenin yapısında delinme olduğu anda cihaz gerilim arttırma işlemini durdurur ve ekrandaki son değeri dielektrik delinme gerilimi olarak verir.

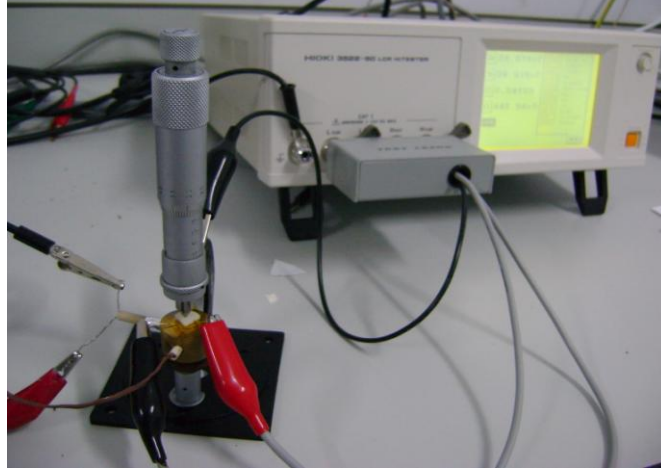
Malzemenin kapasitansı (C), kayıp açısı (D) ve kondüktans (G) belirli sıcaklıklarda ve belirli frekans aralığında Hioki 3522-50 marka LCRmetre ile ölçülmüştür (Şekil 3.3). Bu cihaz on farklı parametreyi ölçebilmektedir. Burada sadece belirtilen üç parametreyi ölçmemizin sebebi, bu parametrelerin bilinmesinin malzemenin temel özelliklerinin belirlenmesinde ve kompleks permitivitenin hesaplanmasında yeterli oluşudur. Cihaz ölçtüğü tüm verileri doğrudan bir Excel dosyasına kaydedebilmektedir (Tablo 3.1). Bu parametreler ölçülürken kullanılan elektrot sisteminde, her bir elektrot altından yapılmıştır. Malzeme iki altın elektrot arasına maksimum yüzey teması olacak şekilde sıkıştırılarak, bir metal-yalıtkan-metal (MYM) elektrot sistemi meydana getirilmiştir (Şekil 3.4).



Şekil 3.2. Delinme gerilimini ölçmek için kullanılan GW-Instek GPI-735A marka cihaz



Şekil 3.3. C, D ve G'yi ölçmek için kullanılan Hioki 3522-50 marka LCRmetre



Şekil 3.4. Deneyde kullanılan elektrot sistemi ve LCRmetreye bağlantısı

Deneylerde ölçümlerin belirli sıcaklıklarda yapılabilmesini sağlayan cihaz ise LakeShore 331 Temperature Controller cihazıdır (Şekil 3.5). Bu cihaz, bilgisayar üzerinden LabView programı kullanılarak kolaylıkla kontrol edilebilmekte ve malzemeyi istenilen sıcaklık seviyesine istenilen hızda çıkarabilmektedir.

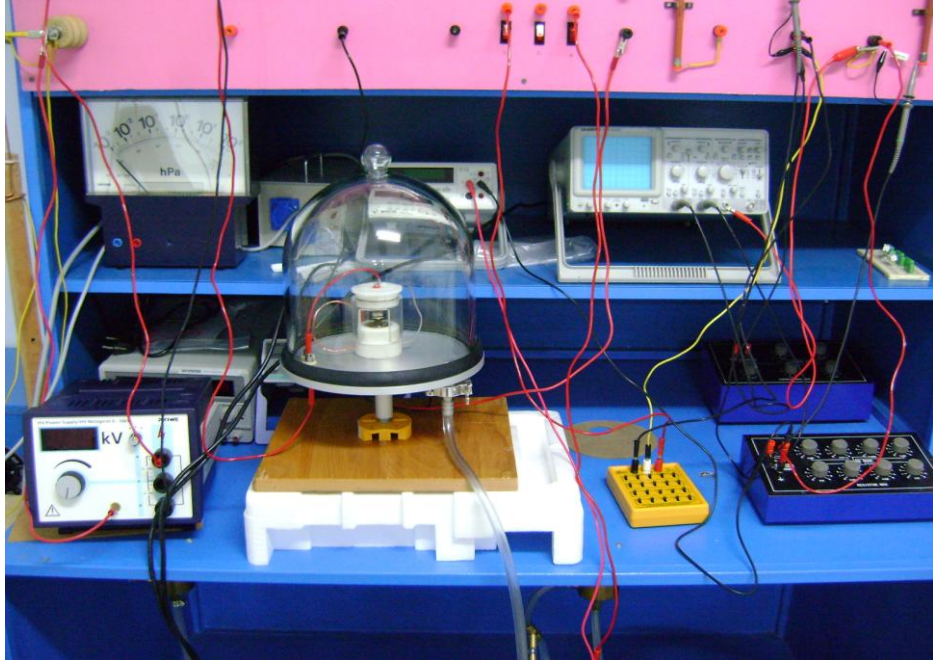


Şekil 3.5. Sıcaklık kontrolünü sağlayan LakeShore 331 Temperature Controller cihazı

Malzemenin korona boşalmasına maruz bırakılarak modifikasyonu laboratuarda kurulan korona oluşturma ve ölçme sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.6). Bu sistem şu bileşenlerden oluşmaktadır: Bir vakum pompası, elektrot giriş çıkış bağlantılarına sahip bir vakum hücresi (cam fanus), korona elektrot sistemi, 10 kV DC güç kaynağı, basınçölçer, ölçüm amaçlı çeşitli dirençler ve kapasitanslar, dijital multimetre ve çift kanallı osiloskop.

Malzemenin yüzeyine karbon ve türevlerini çöktürerek modifikasyon yapmak için ise, Diener Electronic - Pico marka çift gaz girişli ve ayarlı, 5 l'lik bir plazma hücresine sahip plazma destekli kimyasal buhar çöktürücü kullanılmıştır. Deney sırasında cihazın

gaz girişlerinden plazma ortamına asetilen ve argon gazları verilmiştir. Bu cihazın resmi aşağıda görülmektedir (Şekil 3.7).



Şekil 3.6. Korona oluşturma ve ölçme sistemi



Şekil 3.7. PEKBC (PECVD) amacıyla kullanılan Diener Electronic-Pico marka plazma cihazı.

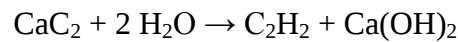
3.2.2. Deneysel çalışmada kullanılan kimyasal maddeler

Argon (Ar), periyodik tablonun soy gazlar grubunda yer alan kimyasal bir elementtir. Yeryüzünde en bol bulunan ve sanayide en çok kullanılan soy gaz olan argon, eylemsiz (tepkimeye girmeyen), renksiz, kokusuz ve tatsız bir gazdır. Atmosferin ağırlıkça yüzde 1.3'ünü, hacimce 0.94'ünü oluşturan argon, yer kabuğundaki kayaçların

yapısında da bulunur. Sıvı havanın ayrışsal damıtılmasıyla elde edilen argon, elektrik ampullerinde, Geiger sayaçlarında, ayrıca alüminyum ve paslanmaz çelik gibi metallere ark kaynağı uygulanmasında, titan, zirkonyum ve uranyum gibi metallerin üretiminde ve işlenmesinde, silikon ve germanyum gibi yarı iletken kristallerin elde edilmesinde eylemsiz ortam sağlamak için kullanılır. Bunun yanında kaynak ve kesme işlemlerinde koruyucu atmosfer olarak, eritilmiş metallerin dökme işlemlerinde pürüzsüz yüzey oluşturulması, olası gözeneklerin giderilmesi işlemlerinde de kullanılır. Argon gazı -185,8°C'de yoğunlaşarak renksiz bir sıvıya -189,4°C'de de kristalleşmiş bir katıya dönüşür. Ancak -122,3 °C' de ve en az 48 atmosferlik bir basınç altında sıvılaştırılabilir. 12°C sıcaklıkta, 100 hacim suda 3,94 hacim argon gazı çözünür.

Asetilen (C₂H₂) renksiz, yanıcı ve kendine has kokusu olan bir gazdır. Sıvılaştırıldığında, sıkıştırıldığında, ısıtıldığında veya havayla karıştırıldığında oldukça patlayıcı bir gaz olabilir. Bu yüzden üretimi ve kullanımı sırasında çok dikkatli olunmalıdır. Asetilen iki karbon iki hidrojen atomundan oluşan bir hidrokarbondur. Asetilen üretmek için iki temel dönüştürme prosesi mevcuttur. Bunlardan biri normal sıcaklıklarda gerçekleşen kimyasal bir reaksiyondur. Diğeri ise çok yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen termal kırılma prosesisidir.

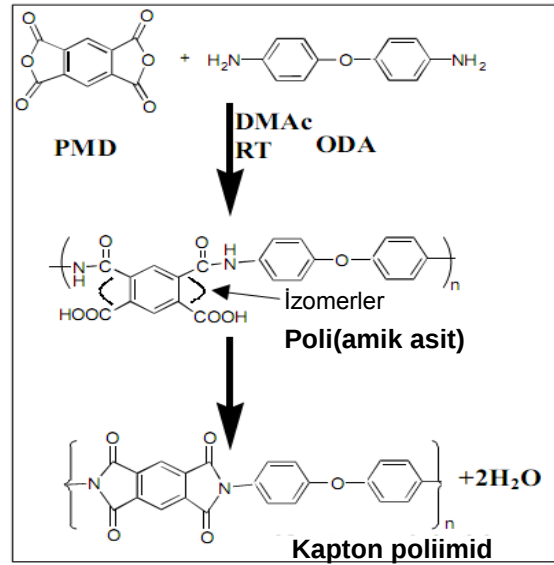
Birinci proses basit procestir ve bu proste kalsiyum karbidin su ile reaksiyona girmesi sonucu asetilen gazı ve kalsiyum karbonat çözeltisi (sulu kireç) oluşur. Bu kimyasal reaksiyon aşağıdaki şekilde ifade edilebilir.



Asetilen ayrıca çeşitli hidrokarbonların çok yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılarak, atomik bağlarının kırılması suretiyle de elde edilebilir ki bu yöntem termal kırılma prosesi olarak adlandırılır. Hidrokarbon atomları kırılarak ayrıldıktan sonra, başlangıçtaki materyalden daha farklı materyaller oluşturmak üzere tekrar bağlanırlar. Bu yöntem petrolü veya doğal gazı çeşitli kimyasallara dönüştürmek amacıyla sıklıkla kullanılmaktadır.

Asetilen, poliüretan ve polyester tipindeki malzemelerin hazırlanmasında yaygın olarak kullanılan 1,4-butanediol gibi çeşitli kimyasalların üretiminde hammadde olarak kullanılmaktadır. Asetilen ayrıca oksijen asetilen kaynak makinelerinde ve metal kesme işlemlerinde yakıt olarak kullanılmaktadır.

Deneyde elektriksel özellikleri incelenen temel materyal olan poliimid, yüksek performanslı ve kararlı termal, elektriksel ve mekanik özellikleriyle endüstriyel uygulamalarda sıkça kullanılan bir polimerdir. Endüstriyel açıdan en geniş kullanılan poliimidler aromatik heterosiklik poliimidlerdir. Poliimidler çözünmez ve erimez oldukları için polimerizasyonları sırasında yeterli mol kütesine ulaşılmalıdır sistemden çökerek ayrılırlar. Bu sorun iki aşamalı yürütülerek çözülür. Önce; dimetilformamit, dimetilsülfoksit gibi polar bir çözücüde 70°C dan düşük sıcaklıklarda yapılan polimerizasyonla, çözünebilir özellikte ve halkalı yapıda olmayan önpolimer hazırlanır. Örneğin, promellitik anhidrit ve bir alifatik diamin böyle bir önpolimer olan poli(amik asit)’i verir [113].



Şekil 3.8. Kapton poliimidinin sentez basamakları [116]

Poliimidler, termal olarak kararlı, sert, aromatik omurgalı polimerlerdir. Poliimid kimyası kendi içerisinde değişken monomerli çok geniş bir alan olup, çeşitli sentez yöntemleri mevcuttur. Bu çalışmada kullanılan Poliimid aromatik poliimid olup DuPont firması tarafından üretilmektedir ve ticari adı Kapton HN'dir. Bu tip aromatik poliimidlerin sentezinde en geniş kullanılan yöntem iki basamaklı poliamik asit prosesidir. İlk basamakta Dianhidrid ve Diamin, N,N-dimethylacetamide (DMAc) veya methylpyrrolidinone (NMP) gibi dipolar aprotik bir çözelti içerisinde ortam koşullarında reaksiyona girerek poliamik asit oluştururlar. Daha sonra yeni bir kimyasal döngü sonucu poliamik asit poliimide dönüştürülür. Bu yöntem ilk olarak 1950'lerde DuPont firması tarafından geliştirilmiştir ve günümüzde de hala poliimid üretiminde etkin olarak kullanılmaktadır. Poliimidler planar aromatik ve hetero aromatik yapılarına

bağlı olarak ergimeyen (infusible) ve çözünmeyen (insoluble) polimerlerdir, dolayısıyla da endüstriyel olarak verimli kullanılabilmeleri için çeşitli proseslere tabi tutulmaları gerekmektedir [113,114].

Ancak bu prosesler sonucunda Kapton gibi çeşitli poliimidler endüstriyel pazardaki yerlerini alabilmişlerdir. Bu tip polimerlerin sentezinde genelde basamaklı polimerizasyon yöntemi kullanılır [115]. Gelişmiş bir Kapton™ poliimid sentezi sürecinde piromelitik dianhidrid (PMDA) monomeri ve 4,4'-oxydianiline (ODA) kullanılmaktadır. Bu sentez prosesi Şekil 3.8'de gösterilmiştir [116].

3.3. Prosese Tabi Tutulmamış Poliimid Dielektriğin Temel Elektriksel Parametrelerinin Ölçülmesi ve Kompleks Permittivite Hesabı

Deneysel veriler, tek başlarına yeteri kadar anlam ifade etmezler. Onun için elde edilen verilerin düzenlenmesi ve diğer örnekler için elde edilen verilerle karşılaştırılması gerekir. Bunun için burada, örneklerden herhangi biri (mesela modifiye olmamış PI) ele alınarak, bu örnek için farklı koşullarda ölçülen deneysel veriler ve o veriler esas alınarak dielektrik sabit, kayıp faktörü ve iletkenlik gibi parametrelerin nasıl elde edildiği açıklanmıştır (Tablo 3.1).

Ölçü aletleri kalibre edilerek elektrot sistemi uygun hale getirildikten sonra Hioki 3522-50 tipi LCRmetre ile ölçülen veriler arayazılım yoluyla bir Excel dosyasına aktarılır. Belirlenen parametreler ölçülürken, örneğe 4 V'luk etkin değere sahip sinüsoidal bir dalga uygulanmaktadır. Bu işlem 100 Hz ile 100 kHz arasında 53 farklı frekans değerinde 20°C'den 300°C'ye kadar 20°C'lik adımlarla tekrarlanır. Her 20°C'lik artış için geçen süre 4 dk'dır. Burada sıcaklık kontrolü LakeShore 331 Temperature Controller cihazıyla sağlanmaktadır. Kullanılan LCRmetre dördü aynı anda olmak üzere 10 farklı parametreyi ölçebilmesine rağmen, burada dielektrik sabit, kayıp faktörü ve iletkenlik değerlerini belirlemek amacıyla dört farklı parametrenin ölçülmesi yeterlidir. Ölçülen her bir parametre, doğruluk derecesini arttırmak amacıyla, sekiz döngüde ölçülen değerlerin ortalaması alınarak belirlenir.

Bu parametreler paralel ve seri kapasitans değerleri $C_p (F)$ ve $C_s (F)$, dielektrik kayıp açısı $D (\tan \delta)$ ve kondüktanstır $G (S)$. Daha sonra ise aşağıda verilen 3.1, 3.2, 3.3 ve 3.4 denklemleri yardımıyla, dielektrik sabit (ϵ_r'), kayıp faktörü (ϵ_r'') ve iletkenlik (σ_{ac}) değerleri sıcaklığa ve frekansa bağlı olarak elde edilir [64, 117-120]:

$$\varepsilon_r' = C/C_0 \quad (3.1)$$

$$\varepsilon_r'' = G/(\omega C_0) \quad (3.2)$$

$$\tan \delta = D = \varepsilon_r''/\varepsilon_r' \quad (3.3)$$

$$\sigma_{ac} = G d/S \quad (Sm^{-1}) \quad (3.4)$$

Bu denklemlerde $C_0 = \varepsilon_0 S/d$ (F) olarak verilir ve elektrotlar arasında herhangi bir dielektrik olmadan ölçüm sisteminin vakum ortamındaki kapasitans değeridir, d ve S sırasıyla ölçülen örneğin kalınlığı (m) ve aktif yüzey alanı (m^2), $\omega = 2\pi f$ ise açısal frekanstır. Bu deneyde $d=12.7 \mu m$, $S=13.85 mm^2$ ve boşluğun dielektrik permitivitesi $\varepsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} F/m$ olarak alınmıştır.

Buna göre modifiye olmamış PI için 20°C’de elde edilen deneysel veriler ve bu verilere dayanılarak elde edilen ε_r' , ε_r'' ve σ_{ac} (Sm^{-1}) değerleri Tablo 3.1’de sunulmuştur. Bir örnek için bu tabloda 15 farklı sıcaklık değerine bağlı olarak 15 tane oluşturulmuştur. Benzer yöntem kullanılarak dört adet örnek için toplam 60 adet tablo oluşturulmuştur.

3.4. Plazma Etkili Kimyasal Buhar Çöktürme Yöntemiyle PI Dielektrik Üzerinde Karbon ve Türevlerinin Oluşturulması

Polimerik malzemelerin plazma etkisiyle modifikasyonu, gün geçtikçe daha da yaygınlaşan ve endüstriyel alanlarda geniş olarak kullanılan bir yöntemdir. Özellikle karbonil grupların malzeme üzerine çökerek etkileşimleri malzemenin pek çok morfolojik ve elektriksel özelliklerini önemli ölçüde değiştirmektedir [121-123].

Bu deney sırasında, elektriksel özelliklerini incelemek ve SEM görüntüsünü almak amacıyla hazırlanan iki örnek Diener Pico plazma cihazının (Şekil 3.7) içine yerleştirilir. Bu cihaz 200 W gücünde 40 kHz frekans değerinde bir alternatöre sahiptir. Örnekler cihazın hücreğine yerleştirildikten sonra, hücre bir süre vakumlanarak basınç 0.16 mbar’a ayarlanır.

Tablo 3.1. Modifiye olmamış PI için 20°C’de ölçülen ve hesaplanan parametreler

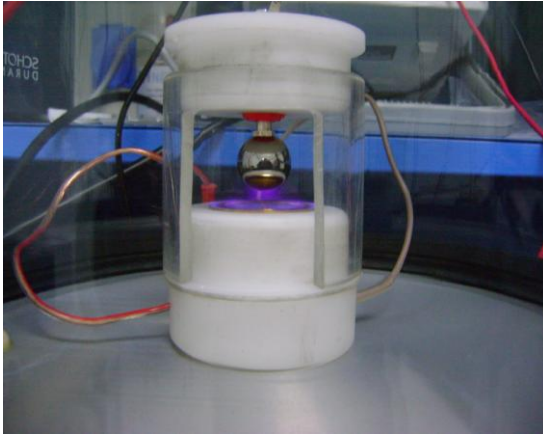
Ölçülen Parametreler					Hesaplanan Parametreler		
<i>Freq. (Hz)</i>	<i>Cs(F)</i>	<i>Cp(F)</i>	<i>D(Ω)</i>	<i>G(S)</i>	ε'	ε''	$\sigma_{ac}(Sm^{-1})$
100	3,44E-11	3,44E-11	0,00002	4,61E-13	3,56718	7,6027E-05	4,22E-13
200	3,44E-11	3,44E-11	0,00011	4,68E-12	3,56915	3,8611E-04	4,29E-12
300	3,44E-11	3,44E-11	0,00009	5,60E-12	3,56998	3,0780E-04	5,13E-12
400	3,44E-11	3,44E-11	0,00037	3,18E-11	3,56998	1,3128E-03	2,92E-11
500	3,44E-11	3,44E-11	0,00032	3,42E-11	3,56801	1,1283E-03	3,13E-11
600	3,45E-11	3,45E-11	0,00074	9,67E-11	3,57060	2,6592E-03	8,86E-11
700	3,44E-11	3,44E-11	0,00066	9,99E-11	3,56967	2,3553E-03	9,16E-11
800	3,44E-11	3,44E-11	0,00078	1,36E-10	3,56946	2,8014E-03	1,24E-10
900	3,44E-11	3,44E-11	0,00115	2,24E-10	3,56894	4,1123E-03	2,06E-10
1000	3,44E-11	3,44E-11	0,00098	2,12E-10	3,56915	3,4994E-03	1,94E-10
1500	3,44E-11	3,44E-11	0,00135	4,39E-10	3,56884	4,8343E-03	4,03E-10
2000	3,44E-11	3,44E-11	0,00157	6,77E-10	3,56853	5,5899E-03	6,21E-10
2500	3,45E-11	3,45E-11	0,00138	7,45E-10	3,57060	4,9150E-03	6,83E-10
3000	3,44E-11	3,44E-11	0,00109	7,10E-10	3,56915	3,9081E-03	6,51E-10
3500	3,44E-11	3,44E-11	0,0012	9,09E-10	3,56728	4,2841E-03	8,33E-10
4000	3,44E-11	3,44E-11	0,00137	1,19E-09	3,56604	4,9019E-03	1,09E-09
4500	3,44E-11	3,44E-11	0,00136	1,32E-09	3,56521	4,8497E-03	1,21E-09
5000	3,44E-11	3,44E-11	0,00165	1,78E-09	3,56417	5,8687E-03	1,63E-09
5500	3,44E-11	3,44E-11	0,00175	2,08E-09	3,56303	6,2545E-03	1,91E-09
6000	3,44E-11	3,44E-11	0,00246	3,19E-09	3,56490	8,7688E-03	2,92E-09
6500	3,44E-11	3,44E-11	0,00265	3,72E-09	3,56459	9,4551E-03	3,41E-09
7000	3,44E-11	3,44E-11	0,00258	3,90E-09	3,56334	9,2003E-03	3,58E-09
7500	3,44E-11	3,44E-11	0,00279	4,52E-09	3,56314	9,9548E-03	4,15E-09
8000	3,44E-11	3,44E-11	0,00294	5,07E-09	3,56355	1,0466E-02	4,65E-09
8500	3,44E-11	3,44E-11	0,00301	5,52E-09	3,56324	1,0713E-02	5,06E-09
9000	3,44E-11	3,44E-11	0,00294	5,71E-09	3,56272	1,0470E-02	5,23E-09
9500	3,44E-11	3,44E-11	0,00306	6,28E-09	3,56210	1,0910E-02	5,76E-09
10000	3,44E-11	3,44E-11	0,00301	6,50E-09	3,56117	1,0734E-02	5,96E-09
11000	3,43E-11	3,43E-11	0,00349	8,29E-09	3,55650	1,2431E-02	7,60E-09
12000	3,44E-11	3,44E-11	0,00367	9,50E-09	3,56127	1,3066E-02	8,71E-09
13000	3,44E-11	3,44E-11	0,00539	1,51E-08	3,56096	1,9193E-02	1,39E-08
14000	3,43E-11	3,43E-11	0,00323	9,76E-09	3,55785	1,1502E-02	8,94E-09
15000	3,44E-11	3,44E-11	0,003	9,72E-09	3,56096	1,0696E-02	8,91E-09
16000	3,44E-11	3,44E-11	0,00369	1,28E-08	3,56542	1,3156E-02	1,17E-08
17000	3,44E-11	3,44E-11	0,00423	1,55E-08	3,56355	1,5071E-02	1,42E-08
18000	3,44E-11	3,43E-11	0,0034	1,32E-08	3,55982	1,2092E-02	1,21E-08
19000	3,43E-11	3,43E-11	0,0037	1,52E-08	3,55889	1,3176E-02	1,39E-08
20000	3,44E-11	3,44E-11	0,00358	1,55E-08	3,56251	1,2765E-02	1,42E-08
25000	3,43E-11	3,43E-11	0,00397	2,14E-08	3,55878	1,4137E-02	1,96E-08
30000	3,43E-11	3,43E-11	0,00394	2,55E-08	3,55692	1,4035E-02	2,34E-08
35000	3,43E-11	3,43E-11	0,00455	3,43E-08	3,55474	1,6194E-02	3,15E-08
40000	3,43E-11	3,43E-11	0,00481	4,14E-08	3,55246	1,7085E-02	3,80E-08
45000	3,43E-11	3,43E-11	0,00487	4,72E-08	3,55153	1,7291E-02	4,32E-08
50000	3,42E-11	3,42E-11	0,00474	5,10E-08	3,54925	1,6836E-02	4,68E-08
55000	3,42E-11	3,42E-11	0,00508	6,01E-08	3,54759	1,8030E-02	5,51E-08
60000	3,42E-11	3,42E-11	0,00488	6,30E-08	3,54811	1,7332E-02	5,78E-08
65000	3,42E-11	3,42E-11	0,00503	7,03E-08	3,54738	1,7856E-02	6,45E-08
70000	3,42E-11	3,42E-11	0,00507	7,64E-08	3,54676	1,8002E-02	7,00E-08
75000	3,42E-11	3,42E-11	0,00512	8,26E-08	3,54655	1,8170E-02	7,57E-08
80000	3,42E-11	3,42E-11	0,00504	8,67E-08	3,54573	1,7889E-02	7,95E-08
85000	3,42E-11	3,42E-11	0,00514	9,39E-08	3,54573	1,8220E-02	8,60E-08
90000	3,42E-11	3,42E-11	0,00512	9,90E-08	3,54500	1,8152E-02	9,08E-08
95000	3,42E-11	3,42E-11	0,00505	1,03E-07	3,54396	1,7890E-02	9,44E-08
100000	3,42E-11	3,42E-11	0,00502	1,08E-07	3,54303	1,7781E-02	9,88E-08

Daha sonra ise bu hücreye kontrollü olarak Argon (Ar) ve Asetilen (C_2H_2) gazları olmak üzere iki ayrı gaz verilir. Ar ve C_2H_2 gazlarının hacimsel oranları sırasıyla %95 ve %5'tir. Bu sırada hücre basıncı 0.4 mbar'a ayarlanır ve karbon çöktürme prosesi iki ayrı deney için 10 dk ve 1 saat olmak üzere belirtildiği gibi devam eder. Modifikasyon sırasında ortam sıcaklığı $\approx 250-300^\circ C$ 'ye kadar çıkar.

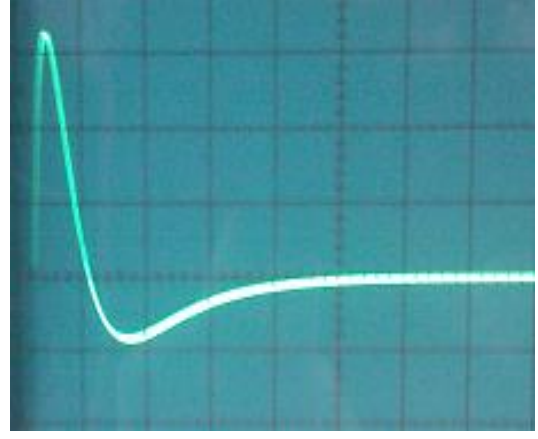
Daha sonra ise deney koşullarının malzemenin modifikasyon prosesindeki etkisini belirlemek amacıyla, deney koşulları değiştirilerek deney tekrarlanmıştır. Bu durumda modifikasyon süresi 35 dk, basınç 0.26 mbar ve kullanılan gazların karışım oranı ise %20 C_2H_2 -%80Ar olarak alınmıştır. Deney sonucunda elde edilen SEM görüntüleri karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir.

3.5. PI Dielektriğin Korona Boşalması ile Modifikasyonu

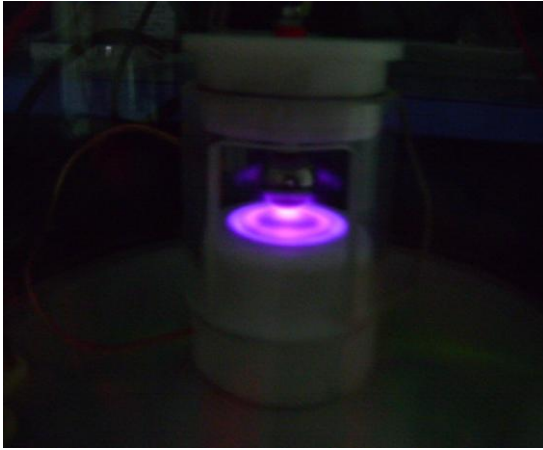
Hazırlanan örnekler Şekil 3.9a'da görülen küre-düzlem elektrot sistemine yerleştirilir. Bu elektrot sistemi ise Şekil 3.6'da görülen ana korona sistemindeki vakum hücresinin içine yerleştirilir. Bu sistem temel olarak vakum hücresi, vakum pompası, basınçölçer, maksimum 10 kV'a kadar çıkabilen DC gerilim kaynağı, dijital multimetre, osiloskop ve direnç-kapasitans gibi yardımcı ölçüm elemanlarından oluşur. Vakum hücresinin basıncı, vakum pompası yardımıyla 10 hPa'a ayarlandıktan sonra korona elektrot sisteminde koronanın oluşumunu belirleyen ve eğrilik yarıçapı daha küçük olan küre elektrota DC pozitif gerilim uygulanır. Gerilim yavaş yavaş arttırılır. Elektrotlar arası mesafenin 6 mm olduğu bu sistemde DC gerilim 1.2 kV'a ulaştıktan sonra osiloskopta Şekil 3.9b'de görülen Trichel darbeleri oluşmaya başlar. Daha homojen bir korona elde etmek amacıyla gerilim 1.5 kV'a çıkarılır ve modifikasyon işlemi bu şartlarda gerçekleştirilir. Bu sırada oluşan korona ve Trichel darbeleri Şekil 3.9c ve d'de gösterilmiştir. Korona boşalması sırasında oluşan akım 83 μA olarak ölçülmüştür. PI dielektrik bu şartlar altında 30 dk süresince korona boşalmasına maruz bırakılır. Son durumda ölçülen Trichel darbelerinin biçimi ve periyodu Şekil 3.10'da gösterilmiştir.



(a)



(b)

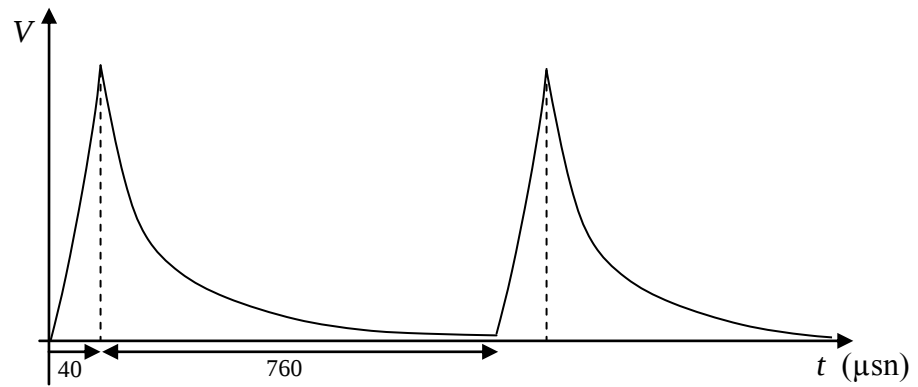


(c)



(d)

Şekil 3.9. a) Küre-düzlem korona elektrot sistemi, b) Koronanın başlamasından hemen sonra gözlemlenen Trichel darbeleri, c) Gerilim arttırıldığında elde edilen yarı homojen korona, d) Yarı homojen duruma ve 1.5 kV kaynak gerilimine karşılık gelen Trichel darbeleri



Şekil 3.10. Ölçülen Trichel darbelerinin biçimi ve periyodu

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Bu bölümde ilk aşamada, uygulanan prosesler sonucu PI örnek yüzeyinde oluşan değişiklikleri görsel olarak incelemek amacıyla, prosese tabi tutulmamış ve farklı yöntemlerle modifikasyona tabi tutulmuş PI örneklerine ait SEM görüntüleri karşılaştırmalı olarak sunulmuş ve yorumlanmıştır. Diğer yöntemlere göre modifikasyon prosesinin daha belirgin olarak görüldüğü bir saatlik plazma modifikasyonuna ait SEM görüntüsü, Şekil 4.1d'ye ait ölçek daha da büyütülerek yeniden ele alınmıştır (Şekil 4.2a).

İkinci aşamada ise Bölüm 3.3'de verilen hesaplama ve analiz yöntemi kullanılarak, prosese tabi tutulmamış PI ve farklı yöntemlerle başlangıç özellikleri modifiye edilmiş PI örnekleri ayrı ayrı ele alınarak her bir örnek için dielektrik sabitinin (ϵ_r') ve kayıp faktörünün (ϵ_r'') 100 Hz-100kHz aralığında belirli sıcaklık değerlerinde değişim grafikleri, 293-573°K aralığında farklı sabit frekans değerlerinde değişim grafikleri, AC iletkenlik (σ_{ac}) değerinin belirli sabit sıcaklıklarda 100 Hz-100kHz aralığında değişim grafikleri ve üç ayrı sıcaklık değeri için elde edilen Cole-Cole eğrileri sunulmakta ve yorumlanmaktadır.

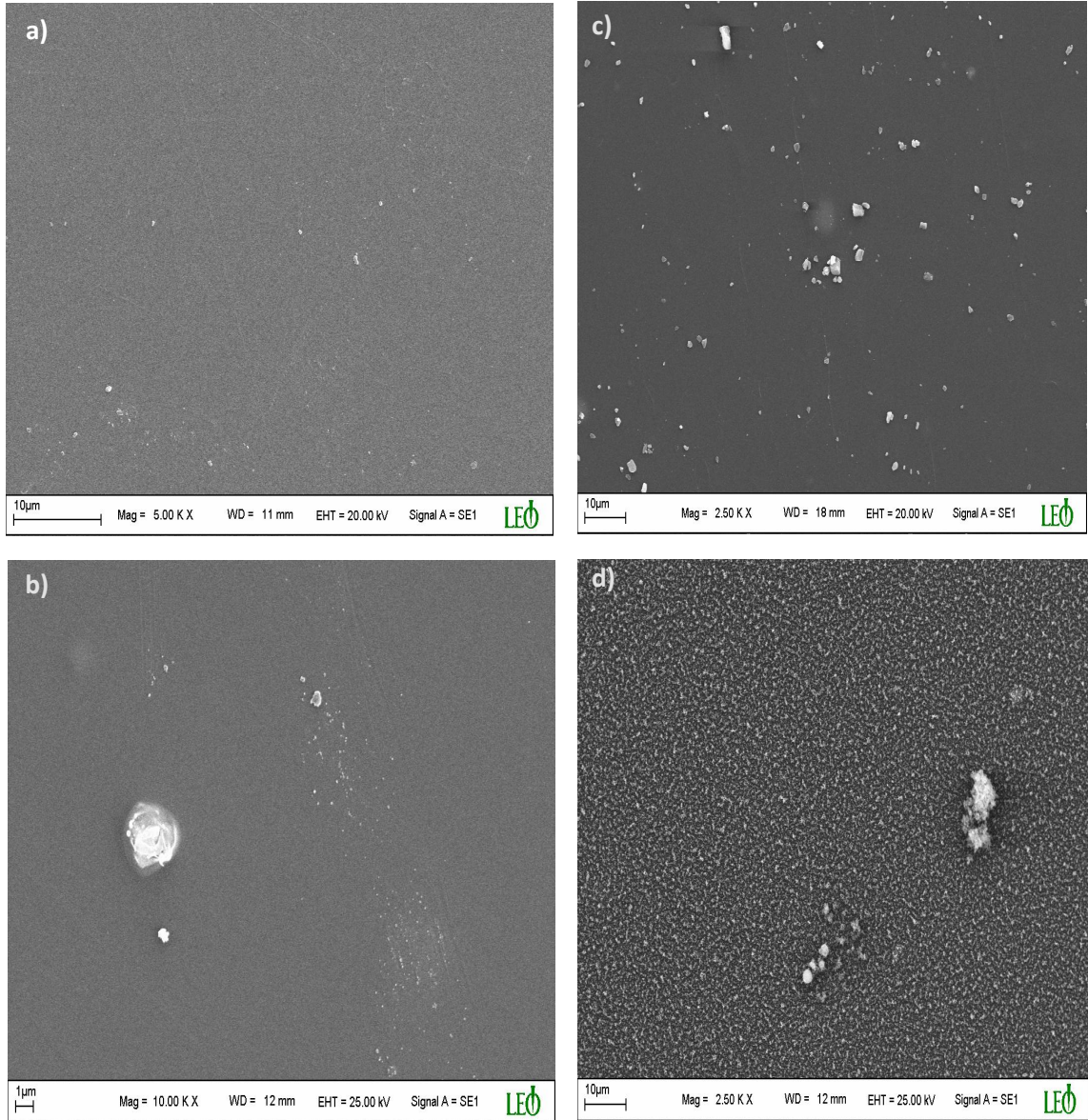
Üçüncü aşamada bu eğriler ϵ_r' ve ϵ_r'' değerleriyle ilgili karşılaştırmalı bir değerlendirme yapabilmek amacıyla, sabit sıcaklık-değişken frekans ve sabit frekans-değişken sıcaklık olmak üzere iki ayrı tür grafikte sunulmaktadır. Grafiklerdeki farklılıkların sebepleri üzerinde, açıklamalar yapılmaktadır.

Dördüncü aşamada ise ilk aşamadaki grafiklerden bazıları mercek altına alınarak, Havriliak-Negami yaklaşımına göre bu eğriler analiz edilmiş ve Matlab programı yardımıyla eğrilerin davranış karakterini oluşturan çeşitli relaksasyon prosesleri gösterilmiştir. Bu amaçla her bir eğri için önce DC iletkenlik (σ_{DC}) değeri belirlenmiş, bu değer ölçülen ϵ_r'' değerinden ayrıştırıldıktan sonra analiz eğri uydurma yöntemiyle tamamlanmıştır. Elde edilen grafikler yorumlanarak relaksasyon prosesleri ve sıcaklığa-frekansa göre nasıl bir davranış sergiledikleri açıklanmıştır.

Beşinci aşamada da örneklerden biri ele alınarak ve Arrhenius teoreminden yararlanılarak kullanılan örneğin aktivasyon enerjisi belirlenmiştir. Aktivasyon enerjisinin belirlenmesinde örneğin yaklaşık DC iletkenlik değerleri göz önüne alınmış ve bu değerlere göre Arrhenius eğrisi oluşturulmuştur.

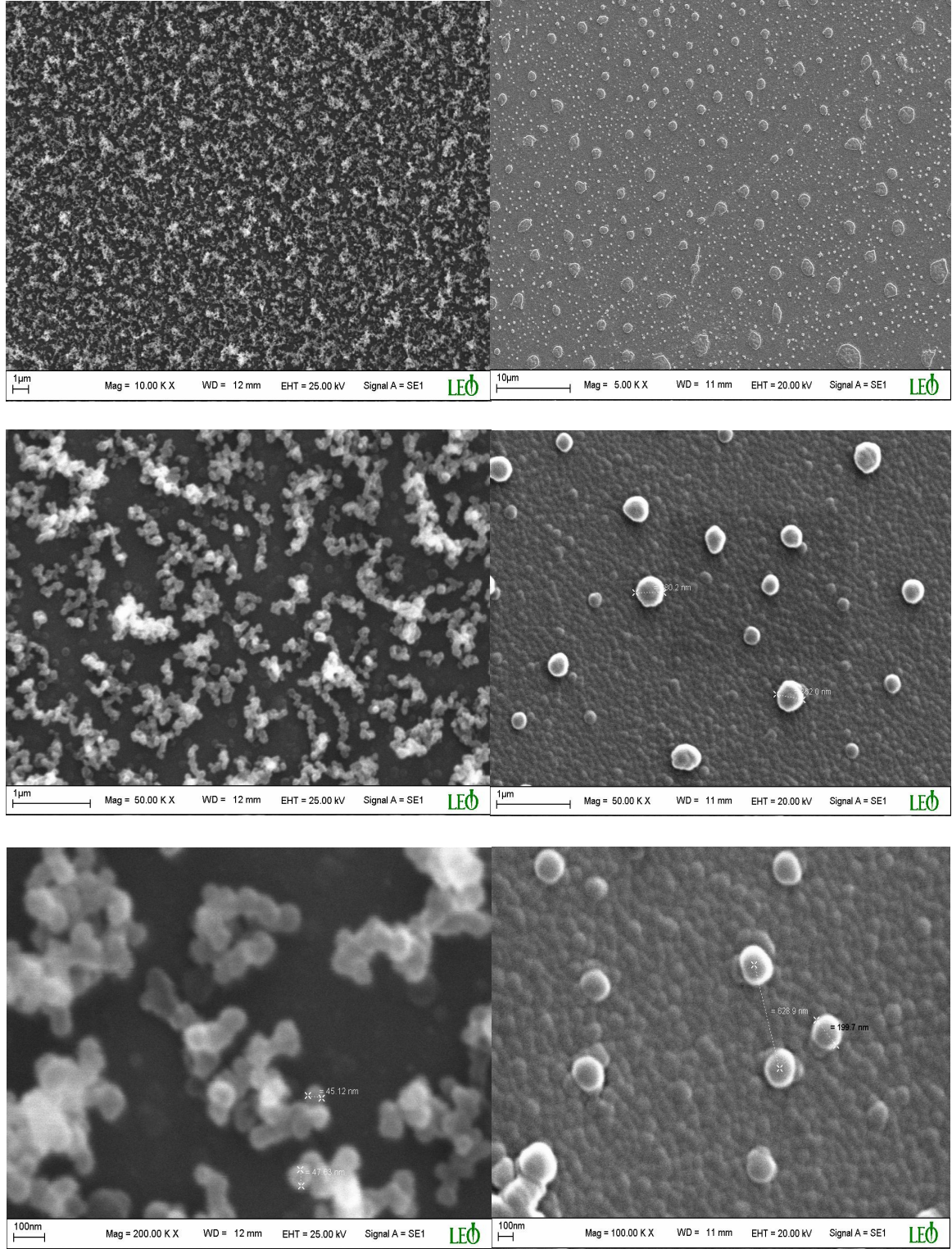
4.1. Çeşitli Yöntemlerle Modifikasyona Tabi Tutulmuş PI'in SEM Görüntülerinin Karşılaştırmalı Olarak İncelenmesi

Çeşitli yöntemlerle modifikasyona tabi tutulmuş PI örneklerine ve modifikasyona tabi tutulmamış PI örneğine ait SEM görüntüleri karşılaştırmalı olarak Şekil 4.1'de gösterilmiştir. Şekil 4.1a, c ve d aynı ölçekte olup, Şekil 4.1b yüzeye bağlı olarak daha da yakınlaştırılarak görüntülenmiştir. Ölçekler, şekillerin hemen altında gösterilmektedir. Buna göre Şekil 4.1a'da gösterilen modifiye olmamış PI örneğine ait yüzeyin büyük kısmı temiz ve pürüzsüz olmakla birlikte, yüzeyde ortam koşullarından kaynaklanan çok küçük boyutlu partiküller görülmektedir. Bu partiküller PI'in doğasından kaynaklanan mevcut yüzey enerjisi ve adhezyon etkilerine bağlı olarak örnek yüzeyine yerleşmiştir. Şekil 4.1b'de ise 30 dk süresince korona boşalmasına tabi tutulmuş örneğin yüzeyi görülmektedir. Korona modifikasyonu sırasında, yüzeye yüksek enerjili iyonların çarpması sonucu, örnek yüzeyindeki bağların yapısı değişecek ve dolayısıyla da adhezyon etkisi artacaktır. Bu yüzden daha büyük ölçekte alınan bu örneğe ait SEM görüntüsünde, yükselen yüzey adhezyonuna bağlı olarak nispeten daha çok ve küçük boyutlu partiküller görülebilmektedir [124]. Şekil 4.1c'de ise 10 dk süresince 0.4 mbar basınçta %5C₂H₂-%95Ar plazma ortamında modifikasyona tabi tutulmuş örneğe ait SEM görüntüleri görülmektedir. 250-300°C gibi sıcaklıklarda gerçekleşen bu modifikasyonda (PEKBC) şekilden de görüleceği üzere sürenin kısa olmasına bağlı olarak homojen olmayan ve verimsiz bir proses gerçekleşmiş, yüzeye çöken çeşitli amorf karbon tipindeki parçacıkların (a-C, a-C:H, ta-C:H, vb.) büyük kısmı heterojen bir şekilde dağılarak en düşük sp² enerji seviyesiyle yüzeye yapışmışlardır. Yüzeyle sağlam bir bağ oluşturarak yüzeye difüze olamamalarının sebebi kısa süreli modifikasyon ve plazma hücresi içerisindeki uzun uçuş mesafesi nedeniyle enerjilerinin düşük kalarak yeterli enerjiye ulaşamamalarıdır. Penetrasyon enerjisinden daha yüksek enerjiye sahip parçacıklar ise yüzeye nüfuz etmişlerdir. Şekil 4.1d'de görüldüğü üzere plazma süresi arttırıldığında yeterli enerjiye ve yoğunluğa sahip olan amorf karbon partikülleri ve türevleri yüzeyi nispeten daha homojen şekilde kaplayarak yüzeyde adeta ince bir film tabakası oluşturmuşlardır. Bu proseste daha yüksek plazma enerjisine maruz kalan parçacıkların nispeten daha büyük kısmı penetrasyon enerjisinden daha büyük enerjilere sahip olduğundan yüzeye nüfuz ederek yüzeyin hemen altında lokalize dar bir bölge oluşturmuşlardır. Tabi burada da yeterli enerjiye sahip olmayan partiküller yüzeye yapışmışlardır.



Şekil 4.1. Farklı özellikteki PI örneklerine ait SEM görüntüleri: a) prosese tabi tutulmamış, b) korona boşalmasıyla modifikasyona tabi tutulmuş, c) plazma ortamında 10 dk modifikasyona tabi tutulmuş, d) plazma ortamında 1 saat modifikasyona tabi tutulmuş

Şekil 4.1'den de görüleceği üzere örnek üzerindeki modifikasyon işlemlerinden en etkilileri Şekil 4.1b ve d'de gösterilen korona ve bir saatlik plazma modifikasyonlarıdır. Buna bağlı olarak da Şekil 4.2a'da bir saatlik plazma modifikasyonuna tabi tutulmuş örnek daha detaylı bir şekilde daha büyük ölçekte gösterilmiştir. Sırayla her bir şekilde ölçek arttırılmıştır. Yüzeye plazma ortamından çökmüş nanometrik parçacıklar bu şekilde çok açıkça gözlemlenmiştir.



(a)

(b)

Şekil 4.2. Farklı şartlarda plazma modifikasyonuna tabi tutulmuş örnekler için SEM görüntüleri: a) 0.4 mbar basınçta %5C₂H₂-%95Ar plazma ortamında bir saat süresince modifikasyonuna tabi tutulmuş örnek, b) 0.26 mbar basınçta %20C₂H₂-%80Ar plazma ortamında 35 dk süresince modifikasyonuna tabi tutulmuş örnek (ölçek artmaktadır)

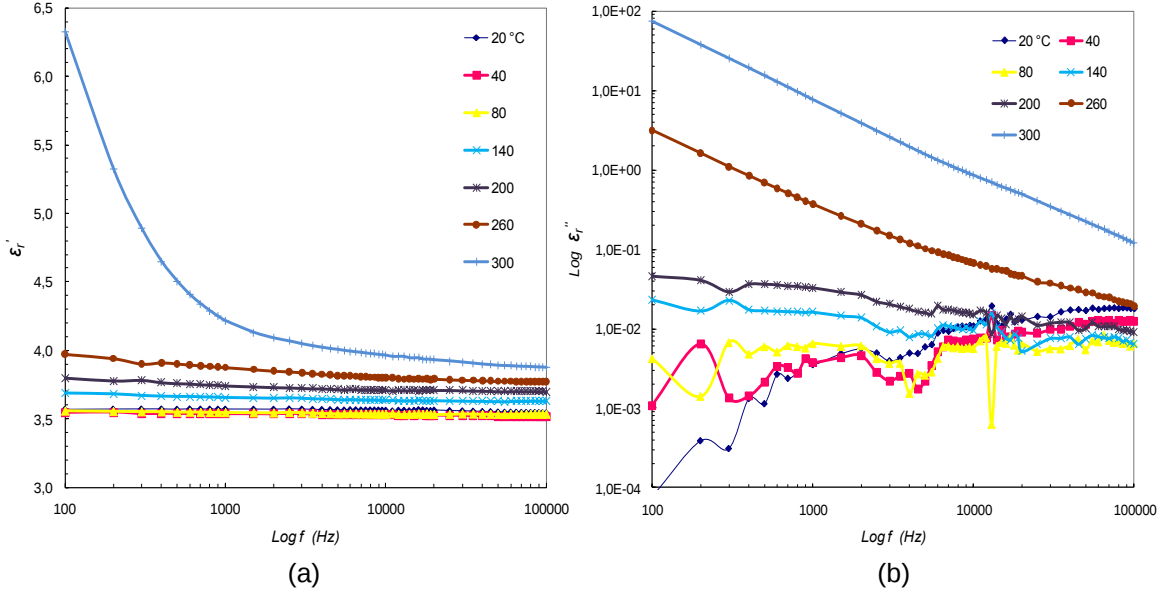
Daha sonra, optimal rejimi belirlemek amacıyla karbon çöktürme deneyi farklı şartlar altında yapılarak, elde edilen modifikasyona tabi tutulmuş örneğin SEM görüntüleri incelenmiştir. Bu deneyde modifikasyon süresi 35 dk, basınç 0.26 mbar ve kullanılan gazların karışım oranı ise %20C₂H₂-%80Ar olarak alınmıştır. Bu deney sonucu elde edilen örneğin SEM görüntüleri Şekil 4.2b'de verilmiştir. Şekilden görüldüğü üzere daha kısa sürede ve düşük basınçta gerçekleştirilen ikinci deneyde karbon partiküllerinin yüzeye yayılımı daha heterojen ve büyük tanecikler (200-400 nm çapında) şeklinde olmuştur. Taneciklerin nispeten daha büyük olmasının sebebi karışımdaki yüksek C₂H₂ (%20) oranıdır. Daha düşük basınç ve kısa süreli proses nedeniyle bu taneciklerin ancak çok az bir kısmı penetrasyon enerjisini aşıp yüzeye difüz ederek orada lokalize olabilir, geri kalan büyük kısmı da sp² hibritleşmesi sonucu yüzeye yapışarak orada heterojen bir dağılım gösterirler.

4.2. Prosese Tabi Tutulmamış PI'in Elektrofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi

Bölüm 3.3'de verilen yöntemlere göre elde edilen, örneğin dielektrik sabitinin (ϵ_r') ve kayıp faktörünün (ϵ_r'') frekansın logaritmasına göre değişimini gösteren grafikler belirli sıcaklık değerleri için Şekil 4.3a ve b'de verilmiştir. Şekil 4.3a'da görüldüğü üzere ϵ_r' değeri düşük sıcaklık değerlerinde (20, 40, 80°C) frekansa göre pek değişmeyip, 3.55 değerinde hemen hemen sabit kalırken, 140°C ve üstü sıcaklık değerlerinde ϵ_r' değeri frekans arttıkça azalmaktadır. Özellikle 300°C'de yapılan ölçümde 100 Hz ile 1000 Hz arasında ϵ_r' değerinde çok keskin bir düşüş gözlemlenmiştir. 100 Hz ile 100 kHz arasında ϵ_r' değeri temel olarak Bölüm 2'de belirtildiği gibi üç ana polarizasyon tipinin birleşiminden oluşur. Bunlar oryantasyonel, atomik ve elektronik polarizasyon tipleridir. Düşük sıcaklık değerlerinde, uzay yükü polarizasyonu ve arayüzey polarizasyonu (elektrot polarizasyonu ve Maxwell-Wagner-Sillars etkisi) tipleri malzemenin yapısına bağlı olarak, daha çok düşük frekanslarda (<100 Hz) ϵ_r' değerine katkıda bulunurlar. Malzemenin kristalik, yarı-kristalik ve amorf olmasına bağlı olarak bu tip polarizasyonların katkıları ve etki aralıkları frekans ölçeğine göre değişebilir [117, 120].

Burada belirli bir sıcaklık aralığında (140-260°C) ϵ_r' değerinde meydana gelen frekansa göre lineer azalmanın nedeni, artan sıcaklıkla birlikte polar oryantasyonun

artmasına bağlı olarak özellikle oryantasyonel polarizasyon etkisinin ve moleküler hareketliliğin artması ve malzeme içerisinde aktif durumda olmayan tuzaklanmış yüklerin ısı ile uyarılarak aktif hale geçmeleri sonucu elektriksel iletkenliğe katkıda bulunmalarıdır.



Şekil 4.3. Prosese tabi tutulmamış poliimidin a) dielektrik sabitinin, b) kayıp faktörünün farklı sıcaklıklarda frekansa göre değişimi

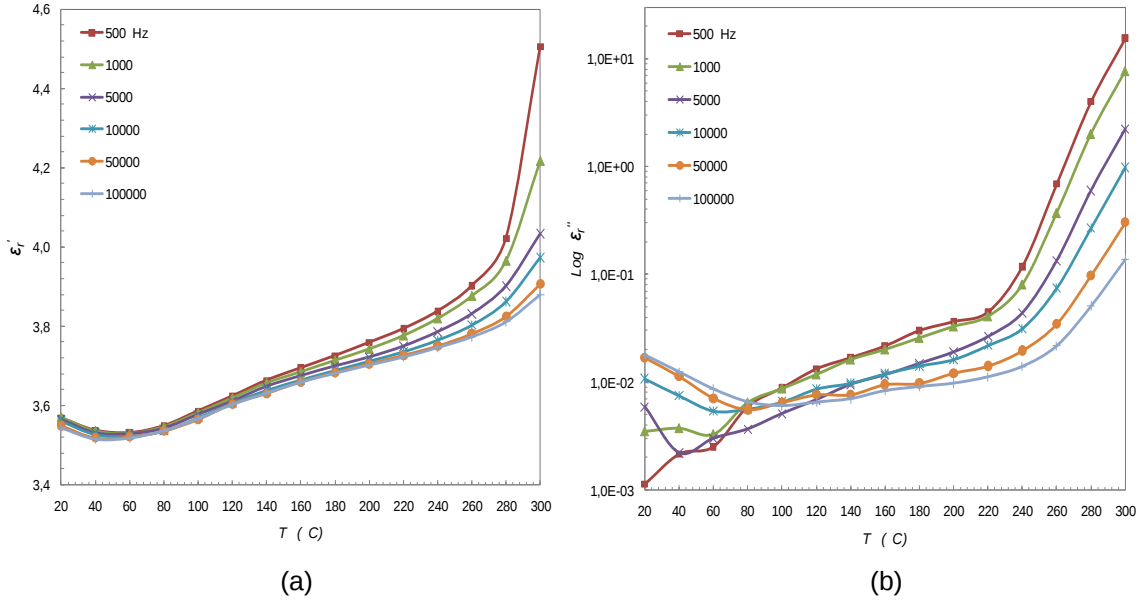
260°C'den sonra özellikle düşük frekanslarda (<1000 Hz) meydana gelen keskin nonlineer azalmanın nedeni ise düşük sıcaklıklardaki etmenlerin yanında, yüksek sıcaklığa bağlı (300°C) olarak arayüzey polarizasyonun ϵ'_r değerine önemli derecede katkıda bulunmasıdır. Deneyde kullanılan PI (Kapton HN) her ne kadar amorf-polar bir malzeme olsa da yine de yapısında belirli oranlarda kristalik ve yarı-kristalik bölgeler mevcuttur ve bu da MWS etkisinin ortaya çıkmasındaki en önemli nedendir. Ayrıca deneyde kullanılan altın elektrotlar yüksek sıcaklıklarda elektrot polarizasyonu yoluyla ϵ'_r değerine katkıda bulunmuşlardır. Elde edilen bu grafik belirli sıcaklık değerleri için Matlab'da ayrı ayrı analiz edilerek, ϵ'_r değerini etkileyen faktörler teorik ifadelerden yola çıkılarak grafiksel olarak Bölüm 4.7'de sunulmuştur.

Şekil 4.3b'de ise ϵ''_r değerinin belirli sıcaklık değerlerinde frekansa göre değişimi gösterilmektedir. Görüldüğü üzere ϵ''_r düşük sıcaklıklarda (20, 40, 80°C) frekans arttıkça lineer olmayan bir şekilde artmakta, yüksek sıcaklıklarda (140°C ve üstü) ise frekans arttıkça yine lineer olmayan bir şekilde azalmaktadır. Ancak frekans arttıkça bütün eğriler ϵ''_r 'nin yaklaşık olarak 0.02 değerinde birleşmektedir. Bölüm 2'de

de vurgulandığı gibi ε_r'' farklı relaksasyon (gevşeme) proseslerinin, DC iletkenlik katkısının ve arayüzeyel polarizasyonun (elektrot ve MWS) birleşmesinden oluşmaktadır. Bazı kaynaklarda bu relaksasyonların oluşum sırasına göre düşük frekanslardan itibaren α , β ve γ olarak adlandırıldığı, bazı kaynaklarda ise 1., 2. ve 3. relaksasyon prosesleri şeklinde adlandırıldığı görülmektedir. Şekilden de görüldüğü üzere düşük sıcaklıklarda farklı relaksasyon tiplerinden kaynaklanan değişim, eğri üzerinde belirli aralıklarla görülen belirli maksimumlarla ve minimumlarla kendini göstermekte ve sıcaklık arttıkça bu maksimum genlik değerleri büyümektedir. Ancak yüksek sıcaklıklarda bu maksimum ve minimumların kaybolduğu, ε_r'' nin yüksek değerlere ulaştığı ve eğrinin frekans arttıkça lineer olarak azalan bir hal aldığı görülmektedir. Bunun birinci dereceden nedeni sıcaklık arttıkça DC iletkenliğin artması ikinci nedeni ise yük taşıyıcıların arayüzeylerde tuzaklanmasından kaynaklanan arayüzeyel polarizasyon etkisinin kendini göstermeye başlamasıdır. Bu yüzden aslında eğride zaten mevcut olan relaksasyon prosesleri adeta gölgelenmiştir [117, 120, 125-128]. DC iletkenliğin etkisi Havriliak-Negami yaklaşımında da gösterildiği gibi frekans arttıkça etkisini yitirmekte ve yüksek frekans değerlerinde ε_r'' nin normal değeri olan 0.02 ye yaklaşmaktadır. Burada MWS etkisi DC iletkenlik etkisine göre oldukça düşük sayılır. Çünkü bu malzeme için MWS daha çok yüksek sıcaklıklarda ($>200^{\circ}\text{C}$) ve çok düşük frekanslarda etkili olan bir faktördür. Şekildeki eğrilerden bazıları seçilerek eğriyi oluşturan asıl bileşenleri belirlemek amacıyla, Havriliak-Negami yaklaşımı kullanılarak Bölüm 4.7’de Matlab programı yardımıyla analiz edilmiştir. Ancak bu analiz için her bir eğriye ait DC iletkenlik değerinin yaklaşık olarak belirlenmesi gerekmektedir. Aktivasyon enerjileri göz önüne alındığında PI dielektrikte DC iletkenlik mekanizmasını İyon Atlaması yaklaşımıyla açıklamak nispeten daha uygundur. Bu yaklaşıma göre elektriksel iletim iyonun iki kararlı durumuna dayanan bir modelle açıklanabilir; iyon, enerji kuyusunun birbiri arasında belirli bir mesafe bulunan (birkaç nanometre) iki kararlı durumundan birinde yer alır ve iyon termal uyartım sonucu zamanla önündeki potansiyel bariyer engelini aşarak diğer kararlı duruma geçer [129].

Şekil 4.4a ve b’de örneğin ε_r' ve ε_r'' değerlerinin belirli frekanslarda sıcaklık değerine göre değişimini gösteren grafikler sunulmuştur. Şekil 4.4a’da görüldüğü üzere ε_r' değeri 3.55 değerinden başlayarak sıcaklık arttıkça (60°C ’ye kadar) önce azalmakta (1. bölge), sonra 60°C ’den 260°C ’ye kadar hafif nonlineer bir eğriyle artmakta (2.

bölge) ve 260°C'den sonra ise nispeten daha keskin bir şekilde artış göstermektedir (3. bölge). Bu eğri yukarıda bahsedildiği gibi üç bölgeye ayrılabilir. Bu üç bölge literatürde düşük sıcaklıktan yüksek sıcaklığa doğru γ , β ve α , relaksasyonlarına karşılık gelmektedir.



Şekil 4.4. Prosese tabi tutulmamış poliimidin a) dielektrik sabitinin b) kayıp faktörünün farklı frekans değerlerinde sıcaklığa göre değişimi

. Her biri, artan sıcaklığa bağlı olarak örneğin iç yapısından kaynaklanan özelliklere bağlı olarak belirli iç mekanizmaları ifade etmektedir. Bu grafikte, γ relaksasyonunun son bölümü görülmektedir. β relaksasyonu diğer iki relaksasyona göre nispeten daha geniş bir frekans aralığında gerçekleşmekle birlikte tepe genliği daha düşüktür ve bazen α relaksasyonu ile birleştiği görülebilir. α relaksasyonu keskin şekilde artış gösteren ve en yüksek tepe genliğine sahip relaksasyon olup camsı geçiş sıcaklığına ($T_g \approx 350^\circ\text{C}$) yakın sıcaklık değerlerinde maksimum değere ulaşır. Dikkat edilmelidir ki frekans arttıkça maksimum genliğe denk gelen sıcaklık değeri artmakta, frekans azaldıkça azalmaktadır.

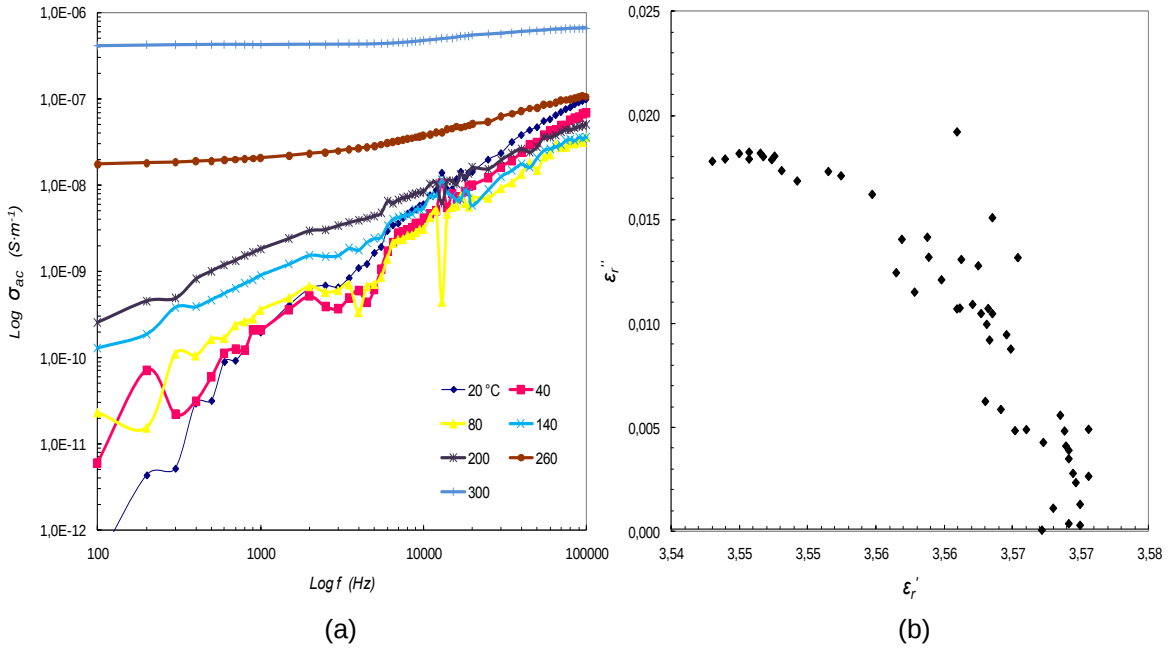
Bu duruma karşılık gelen ϵ'' 'nin sıcaklığa göre değişim grafiği Şekil 4.4b'de verilmiştir. Şekil 4.4a'ya benzer olarak ϵ'' değeri sıcaklık arttıkça önce azalmakta (γ relaksasyonu), sonra frekansla ilişkili olarak 220°C ila 240°C'ye kadar hafif nonlineer bir eğriyle artmakta (β relaksasyonu) ve daha sonra ise nispeten daha keskin bir şekilde artış göstermektedir (α relaksasyonu). Dikkat edilirse γ , β ve α relaksasyonlarının tepe değerlerine karşılık gelen sıcaklık değerlerinin, frekans azaldıkça azalarak sıcaklık

skalasında sola doğru kaydığı görülebilir. Burada meydana gelen relaksasyonların temel mekanizması kısaca şu şekilde açıklanabilir: Dipolar oryantasyon, sıcaklığa bağlı olarak, örnek içerisindeki moleküllerin hareketliliğinin artmasıyla birlikte artar. Yüksek sıcaklıklarda meydana gelen α relaksasyonu polimerik zincirin tamamının kısmi hareketiyle (segmental micro Brownian motion) açıklanabilir. γ ve β relaksasyonları ise dipolar grup gevşeme prosesleriyle açıklanabilir. Relaksasyonların genlik değeri, sınırlı mobilitenin olduğu bir ortamda polar grupların ne kadar fazla oryantasyon yaptığına bağlıdır. Burada β relaksasyon prosesi bir yan grubun C-C bağı etrafında sıcaklığa bağlı olarak gevşemesiyle veya ana polimerik zincire ait bir bölümün lokal hareketiyle açıklanabilir. γ relaksasyon prosesi ise polimerik zincirde, her biri hareketsiz gruplara bağlı üç veya daha fazla sayıda CH₂ biriminin hareketi sonucu tetiklenen “crankshaft rotation” olayı ile açıklanabilir [12, 63, 64].

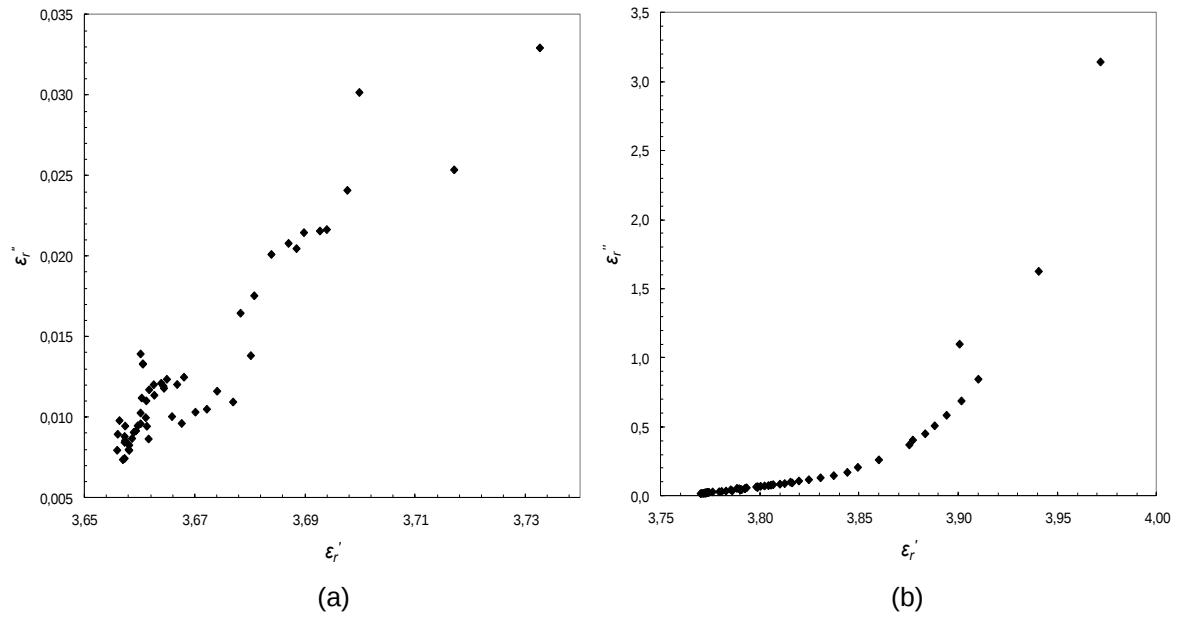
Şekil 4.5a’da σ_{ac} değerinin belirli sıcaklıklarda frekansa göre değişim grafiği gösterilmiştir. Görüldüğü üzere σ_{ac} değeri, 200°C’ye kadar frekansla doğru orantılı olarak hemen hemen lineer şekilde artmaktadır. Fakat daha yüksek sıcaklıklarda önce belirli bir frekans değerine kadar değişiklik göstermeden yaklaşık olarak sabit bir değerde kalmakta ve belirli bir frekanstan sonra yine diğer eğriler gibi hemen hemen lineer şekilde artmaya devam etmektedir. Bunun sebebi yüksek sıcaklıklarda σ_{DC} değerinin daha hissedilir ve baskın hale gelmesidir. Hatta 1-5 kHz değerlerine kadar σ_{DC} ’nin etkisi görülmektedir. Yüksek sıcaklıklarda σ_{DC} ’nin etkisi nedeniyle belirli bir frekansa kadar görülen bu sabit değer bölgesi, aslında diğer sıcaklık değerlerinde de bulunmaktadır. Ancak diğer sıcaklık değerlerinde bu bölge çok düşük frekanslara karşılık geldiğinden bu grafikte görülememektedir. Sıcaklık azaldıkça sabit bölgenin düşük frekans bölgesine kaydığı şekilden açıkça görülmektedir. Ayrıca sıcaklık arttıkça σ_{ac} değerinin hızlı bir şekilde arttığı göz ardı edilmemelidir. Bu eğrilerde görülen ve belirli bir frekansa kadar sabit kalan düz bölge incelenen örneğin yaklaşık σ_{DC} değeri hakkında bilgi verir [67, 73-75, 130]. Bu değer örneğin analizi ve grafiği oluşturan relaksasyon proseslerinin Matlab yardımıyla belirlenmesi açısından çok önemli bir değerdir.

Şekil 4.5b, 4.6a ve b’de sırasıyla 20, 160 ve 260°C sıcaklıklarında prosese tabi tutulmamış PI için ε_r'' nün ε_r' ye göre değişim grafikleri (Cole-Cole eğrileri) sunulmuştur. Bu eğriler düşük frekanslara karşılık gelen ε_r' ve ε_r'' değerlerinden,

yüksek frekanslara karşılık gelen ϵ_r' ve ϵ_r'' değerlerine doğru (x ekseninde sağdan sola doğru) değerlendirilmelidir. Şekil 4.5b'de düşük sıcaklıkta ideale yakın bir Cole-Cole eğrisi görülmekle birlikte; sıcaklığın artmasıyla, dolayısıyla dipolar oryantasyonun, σ_{DC} ve MWS etkisinin artmasıyla, deneysel olarak belirlenen Cole-Cole grafiği aşama aşama Şekil 4.6a ve b'deki eğrilere dönüşmüştür.



Şekil 4.5. Prosese tabi tutulmamış poliimidin a) iletkenliğinin farklı sıcaklıklarda frekansa göre değişimi b) 20°C'deki Cole-Cole eğrisi

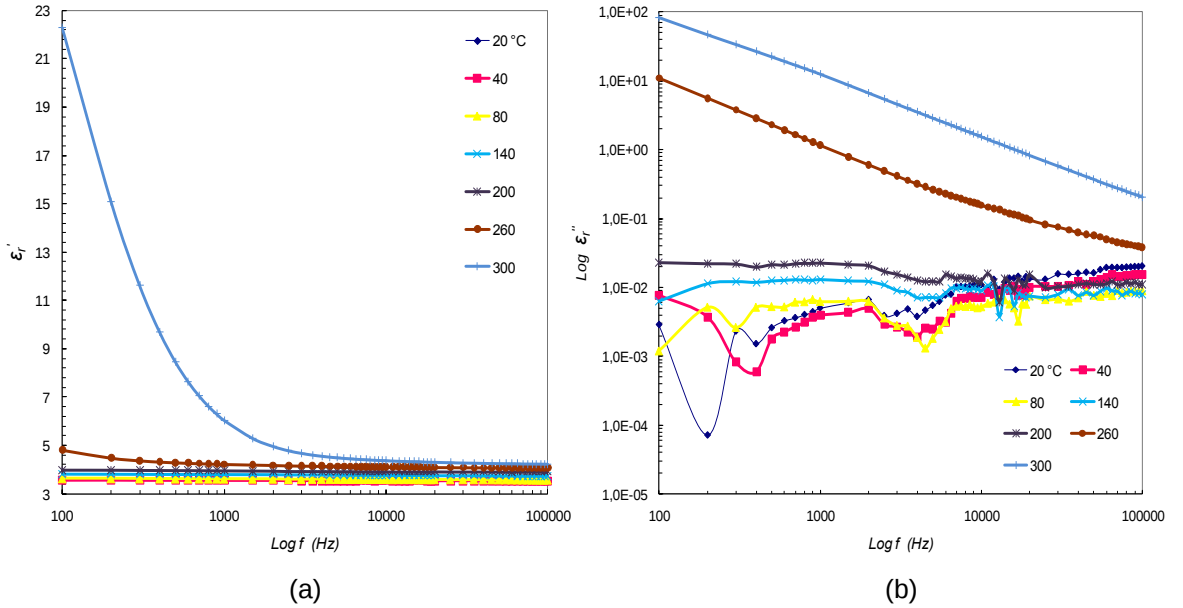


Şekil 4.6. Prosese tabi tutulmamış poliimidin kayıp faktörünün a) 160°C'de b) 260°C'de dielektrik sabitine göre değişimi (Cole-Cole Eğrisi)

Örneğin hacim direnci ve yüzey direnci Şekil 3.1a'da görülen Keithley 6517A tipi elektrometre ve Şekil 3.1b'de görülen Model 8009 direnç test hücresi kullanılarak, ölçülmüştür. Kullanılan örneğin hacim direnci $7.6 \cdot 10^{16}$ ohm·cm, yüzey direnci ise $5.7 \cdot 10^{15}$ ohm olarak ölçülmüştür. Kullanılan örneğin dielektrik delinme gerilimini ölçmek amacıyla Şekil 3.2'de gösterilen GW-Instek GPI-735A marka cihaz kullanılmıştır. Bu ölçümlerin ortalama değerinin alınması sonucunda, örneğin dielektrik delinme gerilimi 276 V/ μ m olarak belirlenmiştir.

4.3. C₂H₂-Ar Plazma Ortamında On Dakika Süresince Yüzey Modifikasyonuna Tabi Tutulmuş PI'in Elektrofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi

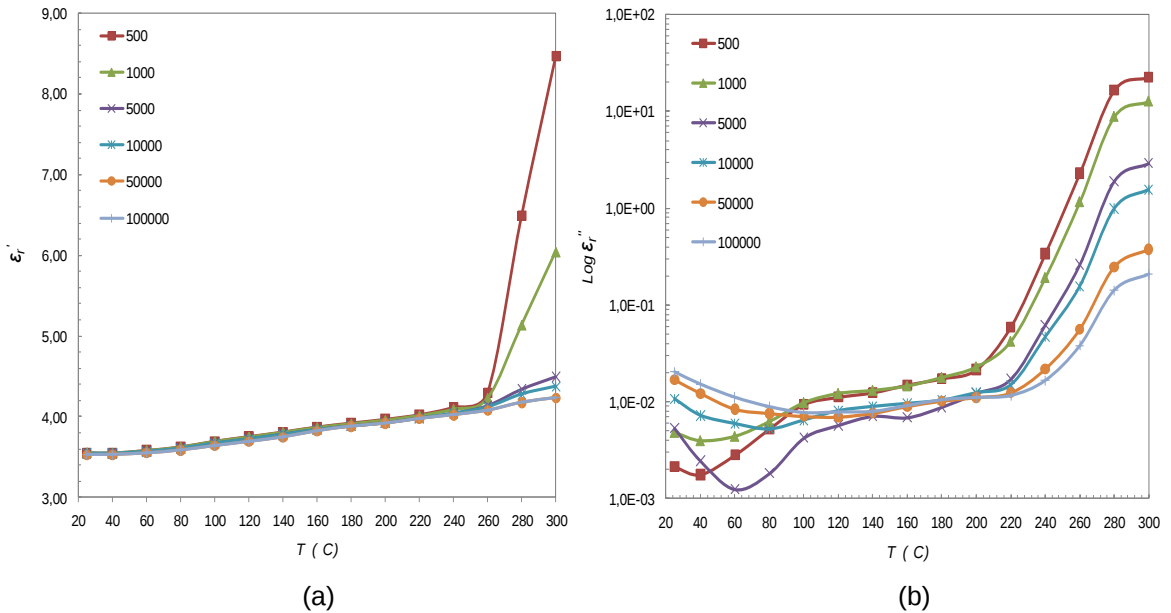
C₂H₂-Ar plazma ortamında on dakika süresince yüzey modifikasyonuna tabi tutulmuş PI'in ϵ_r' ve ϵ_r'' değerlerinin frekansın logaritmasına göre değişimini gösteren grafikler belirli sıcaklık değerleri için Şekil 4.7a ve b'de verilmiştir. Şekil 4.7a'da görüldüğü üzere ϵ_r' değeri düşük sıcaklık değerlerinde (20-140°C) frekansa göre pek değişmeyip 3.53 değerinde hemen hemen sabit kalırken, 140°C'nin üstündeki sıcaklık değerlerinde ϵ_r' değeri frekans arttıkça azalmaktadır. Özellikle 300°C'de yapılan ölçümde 100 Hz ile 1000 Hz arasında ϵ_r' değerinde çok keskin bir düşüş gözlemlenmiştir.



Şekil 4.7. 10 dk. süresince C₂H₂+Ar plazma ortamına tabi tutulmuş PI'in a) dielektrik sabitinin b) kayıp faktörünün farklı sıcaklıklarda frekansa göre değişimi

Bunun nedeni arayüzeyssel polarizasyon prosesinin 300°C’de özellikle 2 kHz’e kadar çok etkili olmasıdır. Şekil 4.7b’de ise ε_r'' değerinin belirli sıcaklık değerlerinde frekansa göre değişimi gösterilmektedir. Görüldüğü üzere ε_r'' düşük sıcaklıklarda frekans arttıkça lineer olmayan bir şekilde artmakta, yüksek sıcaklıklarda ise frekans arttıkça yine lineer olmayan bir şekilde azalmaktadır. Ancak frekans arttıkça bütün eğriler ε_r'' ’nin yaklaşık olarak 0.02 değerinde birleşmektedir. Yüksek sıcaklıklarda meydana gelen bu değişimin nedeni, DC iletkenlik katkısının ve arayüzeyssel polarizasyonun artan sıcaklıkla birlikte etkin bir hal almasıdır.

Şekil 4.8a ve b’de örneğin ε_r' ve ε_r'' değerlerinin belirli frekanslarda sıcaklık değerine göre değişimini gösteren grafikler sunulmuştur. Şekil 4.8a’da görüldüğü üzere ε_r' değeri 3.53 değerinden başlayarak sıcaklık arttıkça (260°C’ye kadar) hafifçe, yaklaşık olarak lineer bir şekilde artmaktadır. 260°C’den sonra ise nispeten daha keskin bir şekilde artış göstermektedir. Bu eğride üç ayrı bölge açık olarak gözlemlenmemektedir. Sadece α ve β relaksasyonları ön plana çıkmaktadır. γ relaksasyonu sıcaklık skalasının biraz daha solunda 20°C’nin altında kalmıştır. Bu duruma karşılık gelen ε_r'' ’nin sıcaklığa göre değişim grafiği Şekil 4.8b’de verilmiştir.



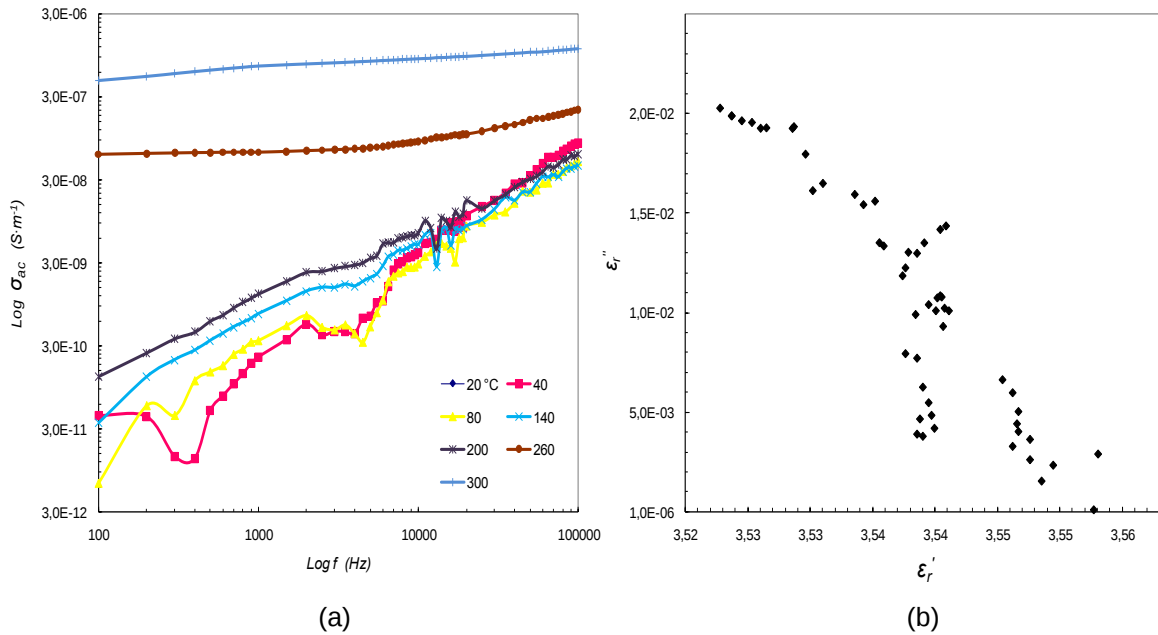
Şekil 4.8. 10 dk. süresince C₂H₂+Ar plazma ortamına tabi tutulmuş PI’in a) dielektrik sabitinin b) kayıp faktörünün farklı frekanslarda sıcaklığa göre değişimi

Buna göre ε_r'' değeri sıcaklık arttıkça önce azalmakta (γ relaksasyonu), sonra frekansla ilişkili olarak 200°C ila 220°C’ye kadar hafif nonlinear bir eğriyle artmakta (β

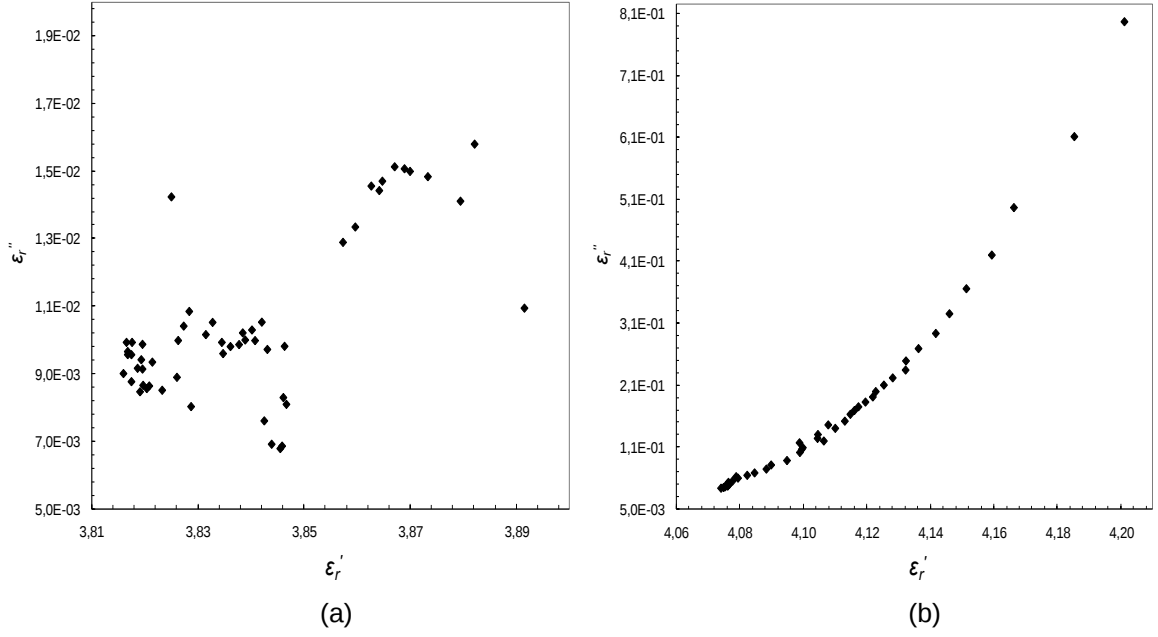
relaksasyonu) ve daha sonra ise nispeten daha keskin bir şekilde artış göstermektedir (α relaksasyonu). Dikkat edilirse γ , β ve α relaksasyonlarının tepe değerlerine karşılık gelen sıcaklık değerlerinin, frekans azaldıkça azalarak sıcaklık skalasında sola doğru kaydığı görülebilir.

Şekil 4.9a'da σ_{ac} değerinin belirli sıcaklıklarda frekansa göre değişim grafiği gösterilmiştir. Görüldüğü üzere σ_{ac} değeri, 200°C'ye kadar frekansla doğru orantılı olarak hemen hemen lineer şekilde artmaktadır. Fakat daha yüksek sıcaklıklarda önce belirli bir frekans değerine kadar değişiklik göstermeden yaklaşık olarak sabit bir değerde kalmakta ve daha sonra hemen hemen lineer şekilde artmaya devam etmektedir. Bu yüksek sıcaklıklarda σ_{DC} değerinin daha hissedilir ve baskın olmasındandır.

Şekil 4.9b, 4.10a ve b'de yüzey modifikasyonuna tabi tutulmuş PI'in sırasıyla 20, 160 ve 260°C sıcaklıklarında ϵ_r'' nün ϵ_r' ye göre değişimi (Cole-Cole eğrileri) gösterilmiştir. Bu eğriler düşük frekanslara karşılık gelen ϵ_r' ve ϵ_r'' değerlerinden, yüksek frekanslara karşılık gelen ϵ_r' ve ϵ_r'' değerlerine doğru (sağdan sola doğru) değerlendirilmelidir. Şekil 4.9b'de düşük sıcaklıkta ideale yakın bir Cole-Cole eğrisi görülmekle birlikte; sıcaklığın artmasıyla, dolayısıyla dipolar oryantasyonun, σ_{DC} ve MWS etkisinin artmasıyla, Cole-Cole grafiği aşama aşama Şekil4.10a ve b'deki eğrilere dönüşmüştür.



Şekil 4.9. 10 dk. süresince C₂H₂+Ar plazma ortamına tabi tutulmuş PI'in a) iletkenliğinin farklı sıcaklıklarda frekansa göre değişimi b) 20°C'deki Cole-Cole eğrisi



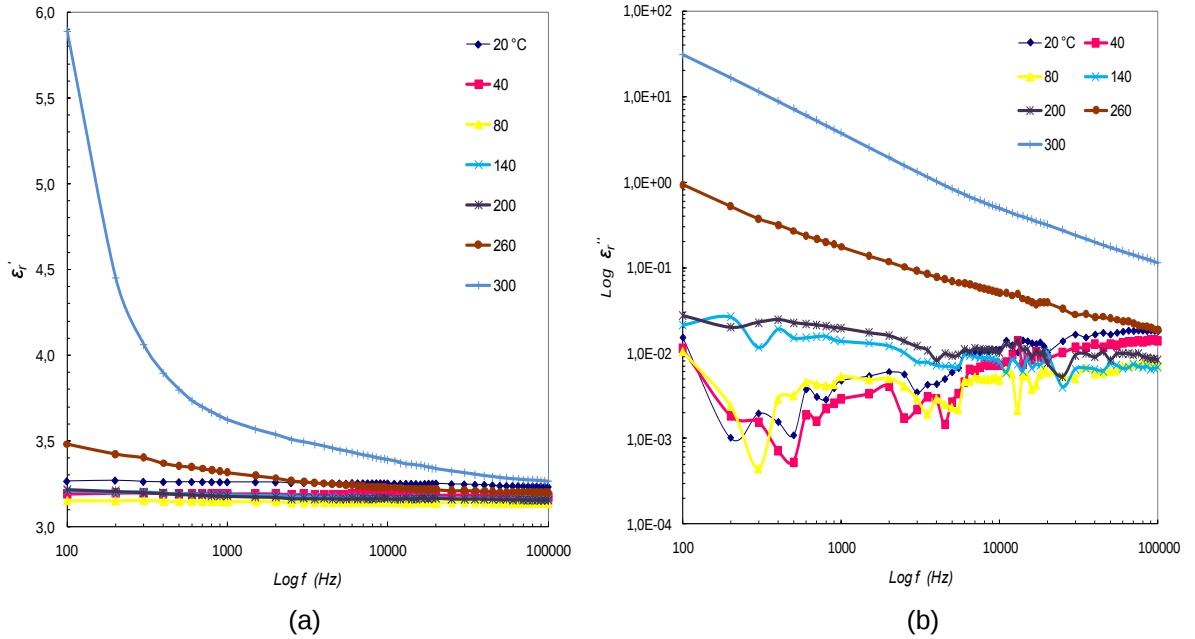
Şekil 4.10. 10 dk. süresince C_2H_2+Ar plazma ortamına tabi tutulmuş PI'in
a) 160°C'deki b) 260°C'deki Cole-Cole Eğrisi

4.4. C_2H_2 -Ar Plazma Ortamında Bir Saat Süresince Yüzey Modifikasyonuna Tabi Tutulmuş PI'in Elektrofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi

C_2H_2 -Ar plazma ortamında bir saat süresince yüzey modifikasyonuna tabi tutulmuş PI'in ϵ_r' ve ϵ_r'' değerlerinin frekansın logaritmasına göre değişimini gösteren grafikler belirli sıcaklık değerleri için Şekil 4.11a ve b'de verilmiştir. Şekil 4.11a'da görüldüğü üzere ϵ_r' değeri düşük sıcaklık değerlerinde (20-200°C) frekansa göre pek değişmeyip 3.23 değerinde hemen hemen sabit kalırken, 200°C'nin üstündeki sıcaklık değerlerinde ϵ_r' değeri frekans arttıkça azalmaktadır. Özellikle 300°C'de yapılan ölçümde 100 Hz ile 1000 Hz arasında ϵ_r' değerinde çok keskin bir düşüş gözlemlenmiştir. Bunun nedeni uygulanan modifikasyon işlemine bağlı olarak, arayüzeyssel polarizasyon prosesinin 300°C'de özellikle 1 kHz'e kadar çok etkili olmasıdır. Bu değerler Şekil 4.3a'daki değerlere göre çok daha düşüktür.

Şekil 4.11b'de ise ϵ_r'' değerinin belirli sıcaklık değerlerinde frekansa göre değişimi gösterilmektedir. Görüldüğü üzere ϵ_r'' düşük sıcaklıklarda frekans arttıkça lineer olmayan bir şekilde artmakta, yüksek sıcaklıklarda ise frekans arttıkça yine lineer olmayan bir şekilde azalmaktadır. Ancak frekans arttıkça bütün eğriler ϵ_r'' nin yaklaşık

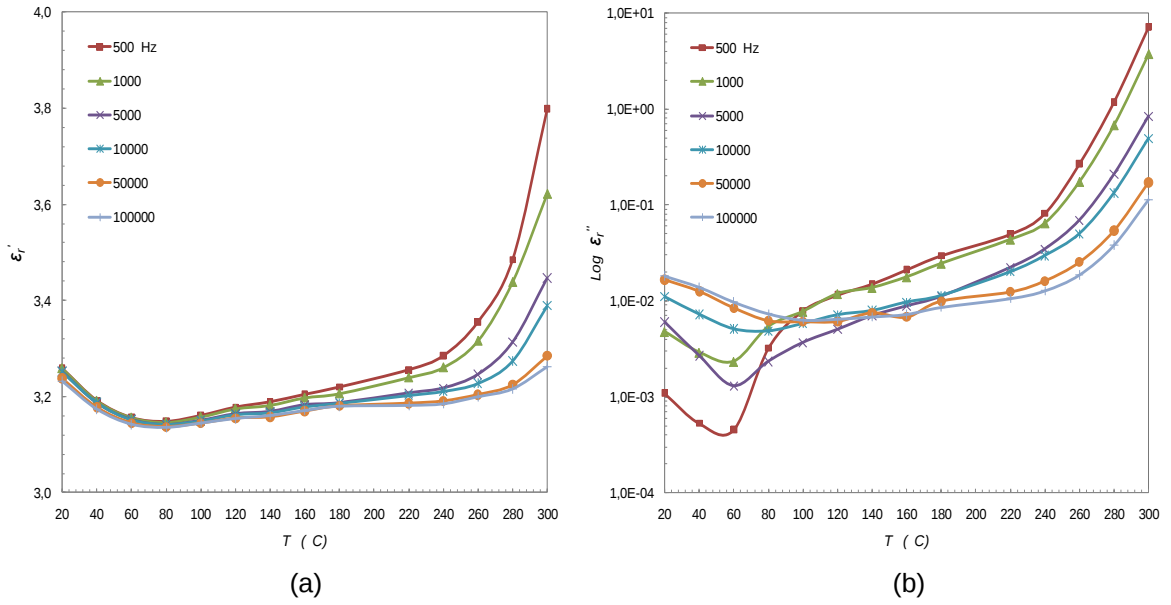
olarak 0.02 değeriinde birleşmektedir. Yüksek sıcaklıklarda meydana gelen bu değişimin nedeni, DC iletkenlik katkısının ve arayüzeyssel polarizasyonun artan sıcaklıkla birlikte etkin bir hal almasıdır.



Şekil 4.11. 1 saat süresince C₂H₂+Ar plazma ortamına tabi tutulmuş PI'n a) dielektrik sabitinin b) kayıp faktörünün farklı sıcaklıklarda frekansa göre değişimi

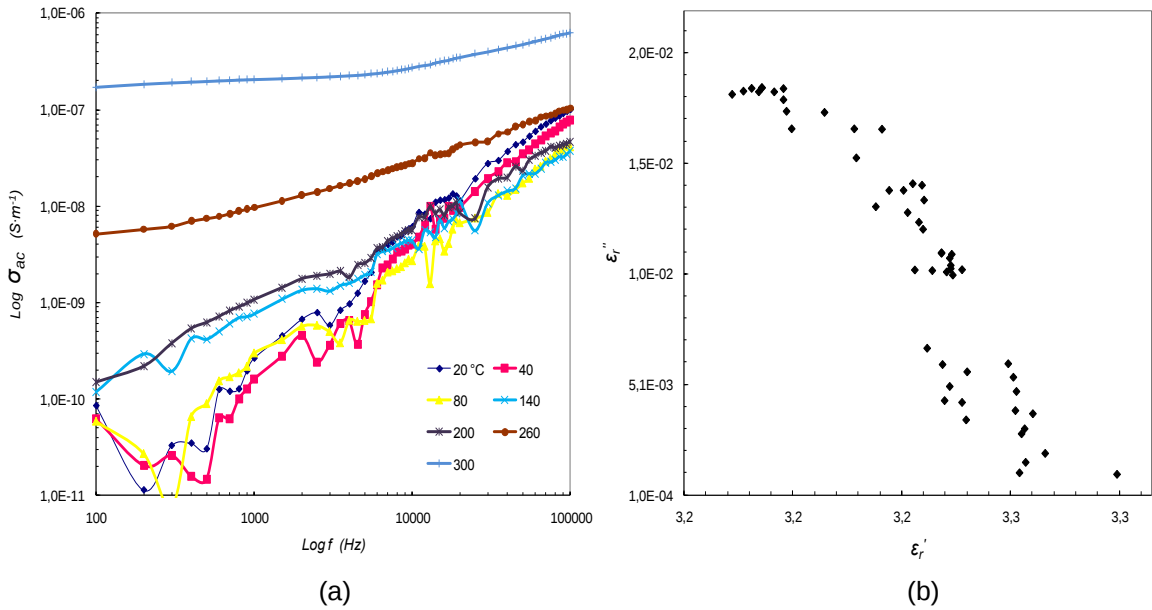
Şekil 4.12a ve b'de örneğin ϵ'_r ve ϵ''_r değerlerinin belirli frekanslarda sıcaklık değerine göre değişimini gösteren grafikler sunulmuştur. Şekil 4.12a'da görüldüğü üzere ϵ'_r değeri, 3.23 değerinden başlayarak, sıcaklık arttıkça (80°C'ye kadar) yavaşça ve yaklaşık olarak lineer bir şekilde azalmaktadır. 80°C ila 240°C arası lineer bir şekilde hafifçe artar ve sonra ise nispeten daha keskin bir şekilde artış gösterir. Bu eğride de γ , β ve α bölgeleri ve farklı frekanslarda tepe değerlerinde kayma gözlemlenmektedir.

Şekil 4.13a'da σ_{ac} değerinin belirli sıcaklıklarda frekansa göre değişim grafiği gösterilmiştir. Görüldüğü üzere σ_{ac} değeri, 200°C'ye kadar frekansla doğru orantılı olarak hemen hemen lineer şekilde artmaktadır. Fakat daha yüksek sıcaklıklarda önce belirli bir frekans değerine kadar değişiklik göstermeden yaklaşık olarak sabit bir değerde kalmakta ve belirli bir frekanstan sonra yine diğer eğriler gibi hemen hemen lineer şekilde artmaya devam etmektedir. Bunun sebebi yüksek sıcaklıklarda σ_{DC} değerinin daha hissedilir ve baskın hale gelmesidir.



Şekil 4.12. 1 saat süresince C_2H_2+Ar plazma ortamına tabi tutulmuş PI'in a) dielektrik sabitinin b) kayıp faktörünün farklı frekanslarda sıcaklığa göre değişimi

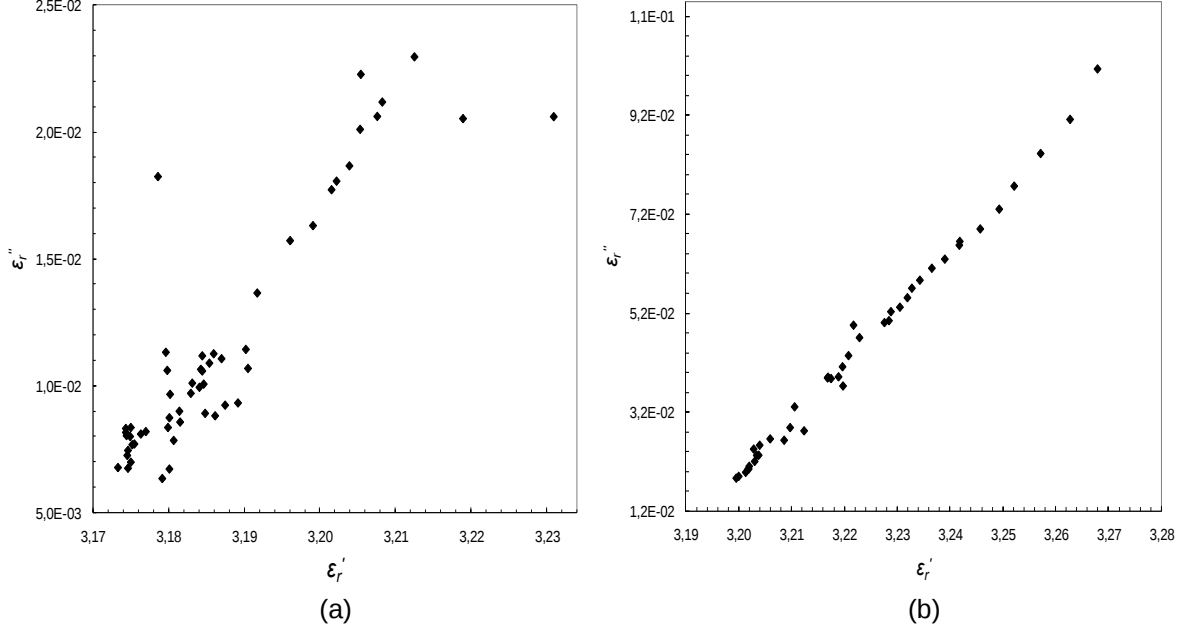
Şekil 4.13b, 4.14a ve b'de C_2H_2-Ar plazma ortamında on dakika süresince yüzey modifikasyonuna tabi tutulmuş PI'in sırasıyla 20, 160 ve 260°C sıcaklıklarında ϵ_r'' nün ϵ_r' ye göre değişim grafikleri (Cole-Cole eğrileri) sunulmuştur.



Şekil 4.13. 1 saat süresince C_2H_2+Ar plazma ortamına tabi tutulmuş PI'in a) iletkenliğinin farklı sıcaklıklarda frekansa göre değişimi b) 20°C'deki Cole-Cole eğrisi

Bu eğriler düşük frekanslara karşılık gelen ϵ_r' ve ϵ_r'' değerlerinden, yüksek frekanslara karşılık gelen ϵ_r' ve ϵ_r'' değerlerine doğru (sağdan sola doğru) değerlendirilmelidir. Şekil 4.13b'de düşük sıcaklıkta ideale yakın bir Cole-Cole eğrisi

görülmekle birlikte; sıcaklığın artmasıyla, dolayısıyla dipolar oryantasyonun, σ_{dc} ve MWS etkisinin artmasıyla, Cole-Cole grafiği aşama aşama Şekil 4.14a ve b'deki eğrilere dönüşmüştür.



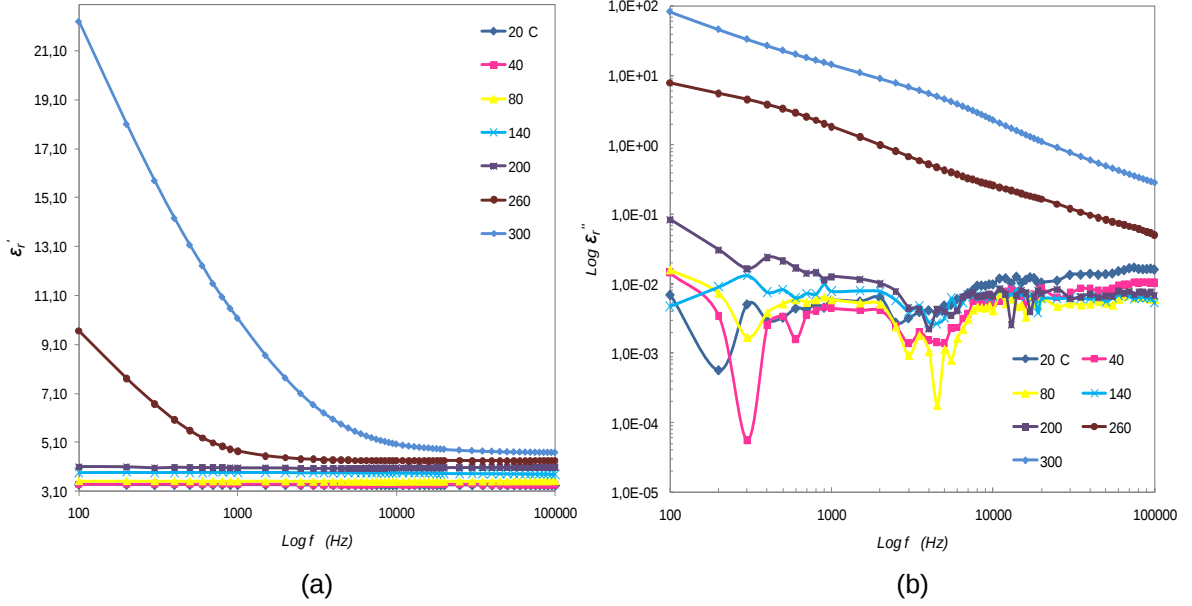
Şekil 4.14. 1 saat süresince C_2H_2+Ar plazma ortamına tabi tutulmuş PI'in
a) 160°C'deki b) 260°C'deki Cole-Cole Eğrisi

4.5. Korona Boşalması Modifikasyonuna Tabi Tutulmuş Poliimidin Elektrofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi

Korona boşalmasıyla yüzey modifikasyonuna tabi tutulmuş PI'in ϵ'_r ve ϵ''_r değerlerinin frekansın logaritmasına göre değişimini gösteren grafikler belirli sıcaklık değerleri için Şekil 4.15a ve b'de verilmiştir. Şekil 4.15a'da görüldüğü üzere ϵ'_r değeri düşük sıcaklık değerlerinde (20-200°C) frekansa göre pek değişmeyip 3.38 değerinde hemen hemen sabit kalırken, 200°C'nin üstündeki sıcaklık değerlerinde ϵ'_r değeri frekans arttıkça azalmaktadır. Özellikle 300°C'de yapılan ölçümde 100 Hz ile 1000 Hz arasında ϵ'_r değerinde çok keskin bir düşüş gözlemlenmiştir. Bunun nedeni arayüzeySEL polarizasyon prosesinin 300°C'de özellikle 1 kHz'e kadar çok etkili olmasıdır.

Şekil 4.15b'de ise ϵ''_r değerinin belirli sıcaklık değerlerinde frekansa göre değişimi gösterilmektedir. Görüldüğü üzere ϵ''_r düşük sıcaklıklarda frekans arttıkça çok hafif olarak lineer olmayan bir şekilde artmakta, yüksek sıcaklıklarda ise frekans arttıkça yine

lineer olmayan bir şekilde azalmaktadır. Ancak frekans arttıkça bütün eğriler ε_r'' 'nin yaklaşık olarak 0.02 değerinde birleşmektedir. Yüksek sıcaklıklarda meydana gelen bu değişimin nedeni, DC iletkenlik katkısının ve arayüzeyel polarizasyonun artan sıcaklıkla birlikte etkin bir hal almasıdır.

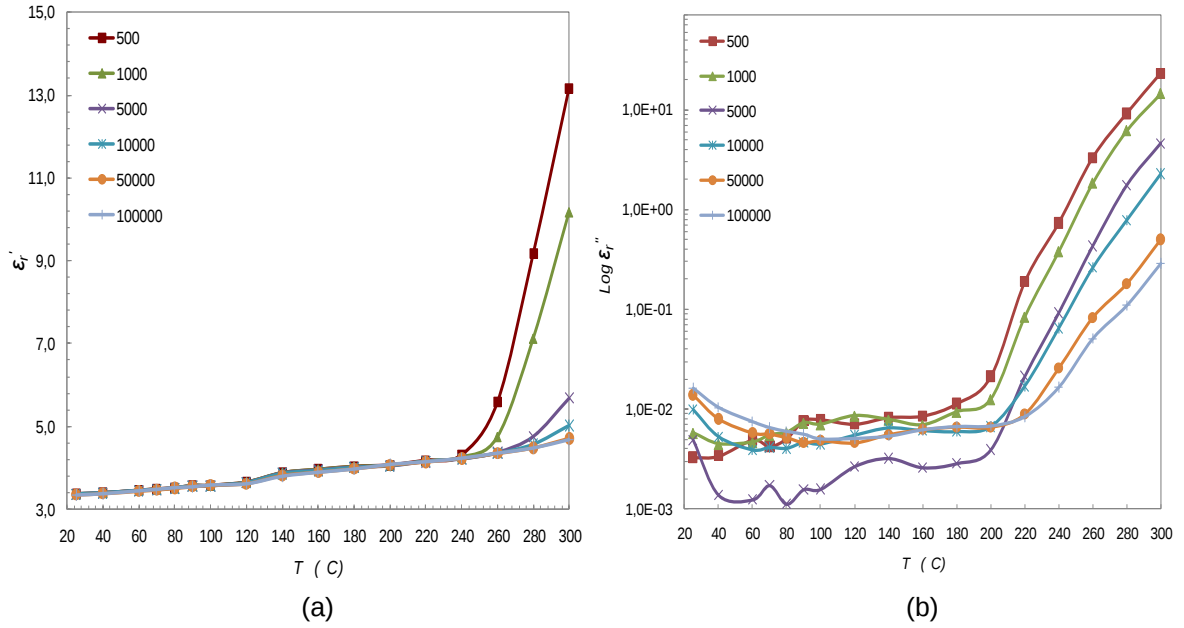


Şekil 4.15. 30 dk. süresince korona boşalmasına tabi tutulmuş PI'in a) dielektrik sabitinin b) kayıp faktörünün farklı sıcaklıklarda frekansa göre değişimi

Şekil 4.16a ve b'de örneğin ε_r' ve ε_r'' değerlerinin belirli frekanslarda sıcaklık değerine göre değişimini gösteren grafikler sunulmuştur. Şekil 4.16a'da görüldüğü üzere ε_r' değeri, 3.38 değerinden başlayarak, sıcaklık arttıkça (240°C'ye kadar) yavaşça ve yaklaşık olarak lineer bir şekilde artmaktadır. 120°C ile 240°C arasında lineer hafif bir artış ve β relaksasyonuna karşılık gelen küçük bir tepecik görülmektedir. 240°C'den sonra ise nispeten daha keskin bir şekilde artış gözlemlenir. Özellikle α relaksasyon bölgesinde frekansa bağlı bir kayma görülmektedir.

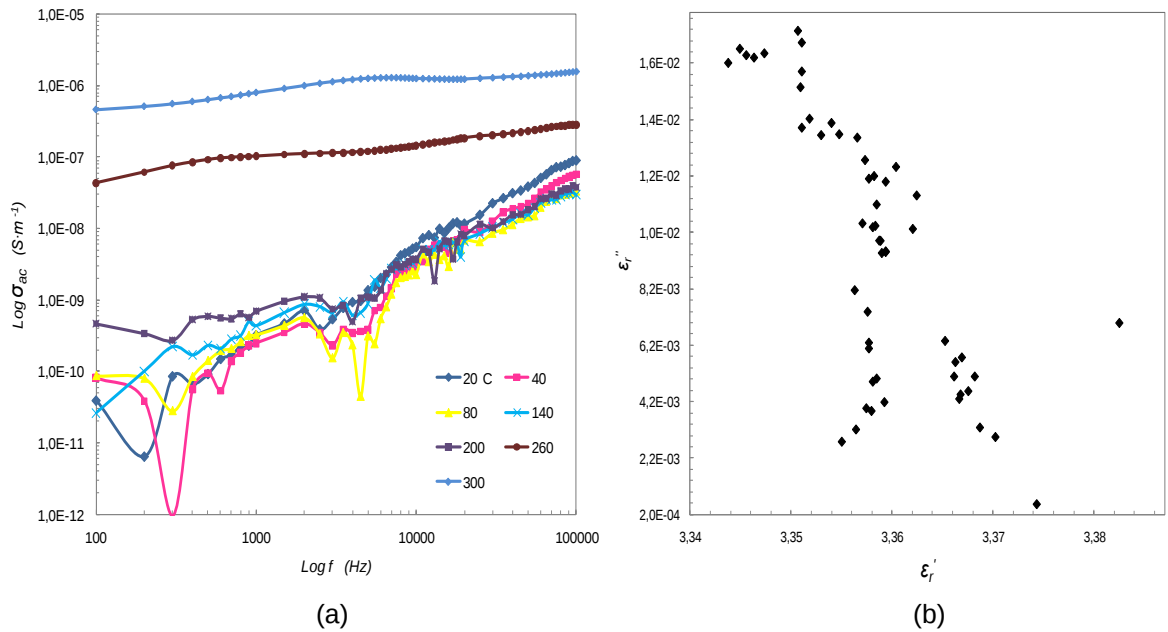
Şekil 4.17a'da σ_{ac} değerinin belirli sıcaklıklarda frekansa göre değişim grafiği gösterilmiştir. Görüldüğü üzere σ_{ac} değeri, 140°C'ye kadar frekansla doğru orantılı ve yaklaşık olarak lineer şekilde artmaktadır. Fakat 140°C'den yüksek sıcaklıklarda önce belirli bir frekans değerine kadar lineer atmakta, sonra küçük bir aralıkta sabit kalmakta ve sonra yine lineer bir şekilde artmaya devam etmektedir. Buradaki küçük aralık modifiye olmuş PI için yüksek sıcaklıklarda daha baskın hale gelen σ_{dc} değeridir ve

görüldüğü üzere diğer deney sonuçlarından farklı olarak aralık küçülerek frekans skalasında sağa kaymıştır.



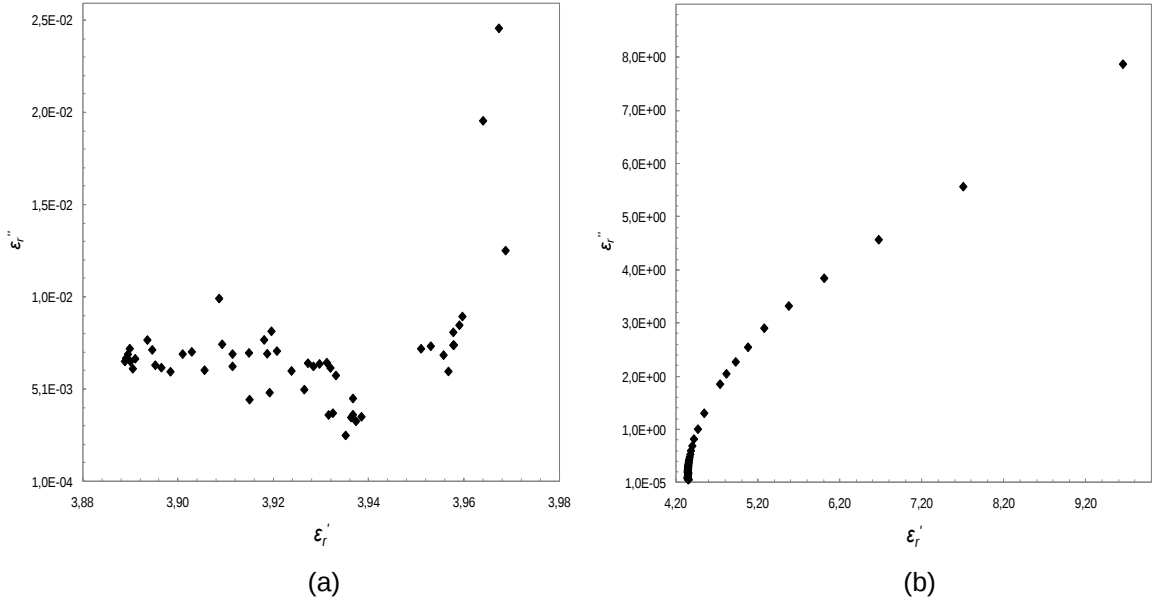
Şekil 4.16. 30 dk. süresince korona boşalmasına tabi tutulmuş PI'nin a) dielektrik sabitinin b) kayıp faktörünün farklı frekanslarda sıcaklığa göre değişimi

Şekil 4.17b, 4.18a ve b'de korona boşalmasıyla yüzey modifikasyonuna tabi tutulmuş PI'nin sırasıyla 20, 160 ve 260°C sıcaklıklarında ϵ_r'' nün ϵ_r' ye göre değişim grafikleri (Cole-Cole eğrileri) sunulmuştur.



Şekil 4.17. 30 dk. süresince korona boşalmasına tabi tutulmuş PI'nin a) iletkenliğinin farklı sıcaklıklarda frekansa göre değişimi b) 20°C'deki Cole-Cole eğrisi

Bu eğriler düşük frekanslara karşılık gelen ε_r' ve ε_r'' değerlerinden, yüksek frekanslara karşılık gelen ε_r' ve ε_r'' değerlerine doğru (sağdan sola doğru) değerlendirilmelidir. Şekil 4.17b'de düşük sıcaklıkta çok fazla relaksasyon içeren bir Cole-Cole eğrisi görülmekle birlikte; sıcaklığın artmasıyla, dolayısıyla dipolar oryantasyonun, σ_{DC} ve MWS etkisinin artmasıyla, Cole-Cole grafiği aşama aşama Şekil 4.18a ve b'deki eğrilere dönüşmüştür.



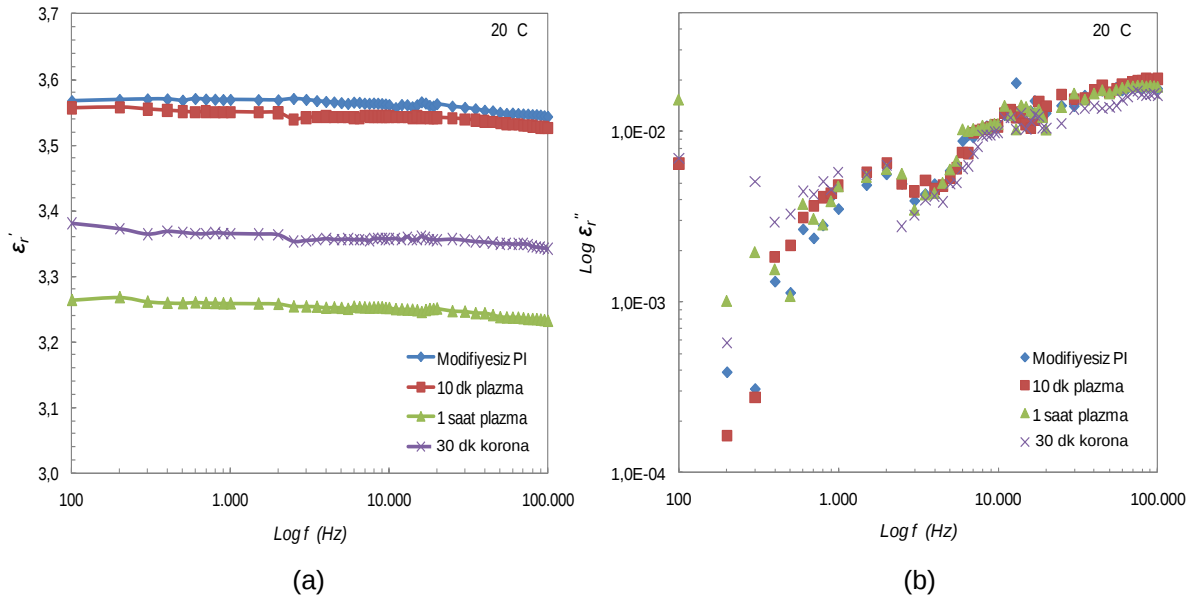
Şekil 4.18. 30 dk. süresince korona boşalmasına tabi tutulmuş PI'in
a) 160°C'deki b) 260°C'deki Cole-Cole Eğrisi

4.6. Farklı Modifikasyon Proseslerine Tabi Tutulmuş PI Örneklerinin Elektrofiziksel Özelliklerinin Karşılaştırmalı Olarak İncelenmesi

4.6.1. Elektrofiziksel özelliklerin sabit sıcaklıklarda frekansa göre değişimi

Çeşitli modifikasyon proseslerine tabi tutulmuş örneklerle prosese tabi tutulmamış örnek için 20°C'de elde edilen ε_r' ve ε_r'' değerlerinin frekansın logaritmasına göre değişimini gösteren grafikler karşılaştırmalı olarak Şekil 4.19a ve b'de sunulmuştur. Şekil 4.19a'da görüldüğü üzere 10 dk'lık plazma modifikasyonuna tabi tutulan örneğin ε_r' değerinin modifiyesiz PI'in ε_r' değeri ile yaklaşık aynı olduğu gözlemlenirken (≈ 3.54), korona modifikasyonuna tabi tutulan PI'in ε_r' değerinin bu iki örneğe göre daha düşük bir ε_r' değerine sahip olduğu gözlemlenmiştir (≈ 3.38). Fakat görüldüğü

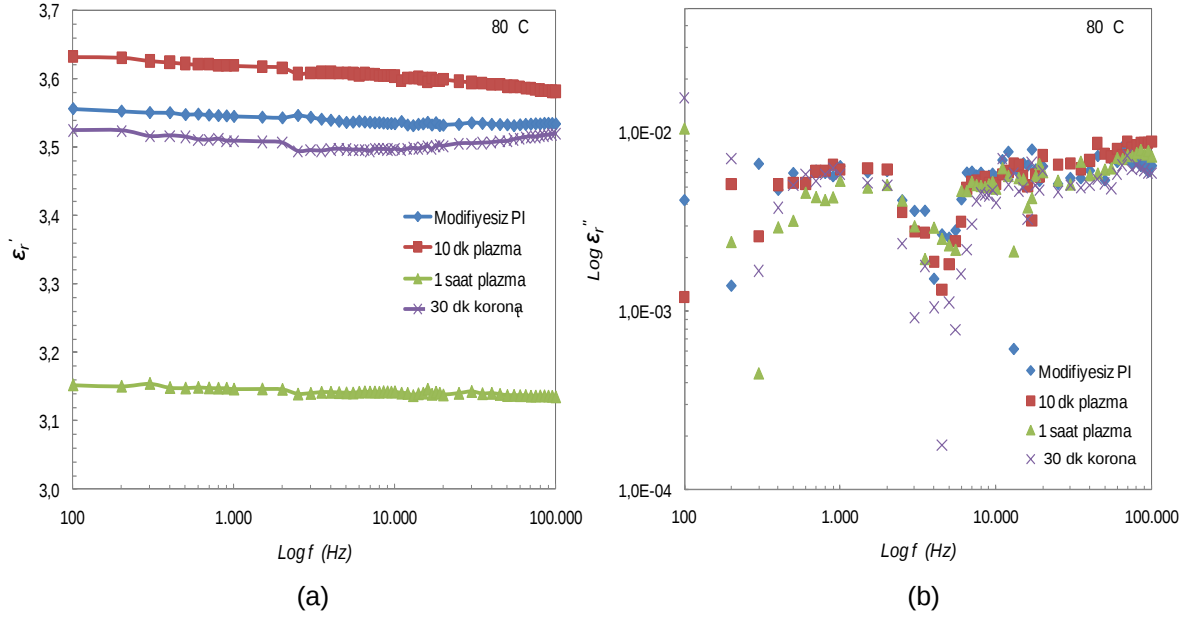
üzere PI'in ϵ_r' parametresinin nispeten en düşük değere (≈ 3.26) ulaşmasını sağlayan ve dolayısıyla da bu parametre üzerindeki en etkin modifikasyon prosesi 1 saatlik plazma modifikasyonudur. Ayrıca 20°C'de belirtilen frekans aralığında her dört örneğin ϵ_r' değerleri yaklaşık olarak sabit kalmıştır. Ancak ϵ_r'' parametresinin frekansa göre değişim grafiği incelendiğinde, uygulanan modifikasyon proseslerinin bu parametre üzerinde büyük bir değişime neden olmadığı ve modifiyesiz PI'in ϵ_r'' parametresine ait eğriyle hemen hemen aynı şekilde değiştiği ve aynı değerlere sahip olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 4.19b). Bunun yanında şekil dikkatlice incelendiğinde en az iki relaksasyon prosesinin eğrinin oluşumunda önemli rol oynadığı görülmektedir. 80°C'lik sıcaklık değerinde elde edilen 4.20a ve b grafiklerinde ϵ_r' ve ϵ_r'' parametrelerine ait eğrilerin 20°C'deki eğrilerle karakteristik olarak benzeştiği, sadece sıcaklığa bağlı olarak nicelik bazında küçük değişimler olduğu görülmektedir.



Şekil 4.19. Modifikasyona tabi tutulmuş PI'in a) dielektrik sabitinin b) kayıp faktörünün 20°C'de frekansa göre karşılaştırmalı değişim grafiği

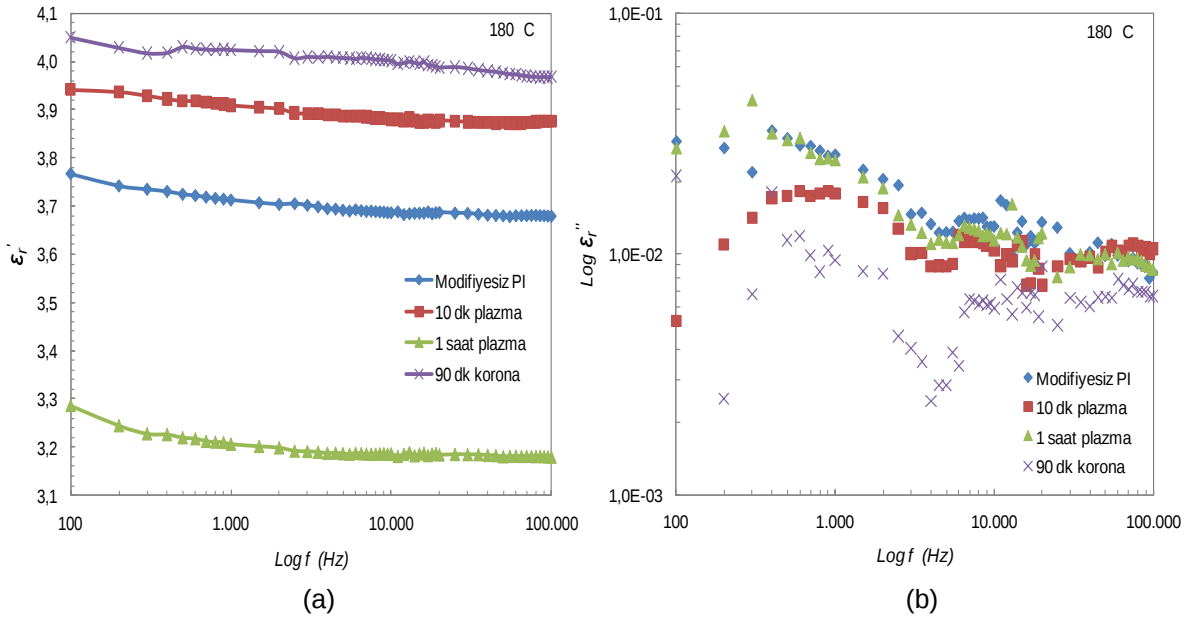
Sırasıyla 180, 240 ve 300°C'de ϵ_r' ve ϵ_r'' parametrelerinin frekansa göre değişimini gösteren Şekil 4.21, 4.22 ve 4.23 grafiklerinden de görüldüğü üzere, yüksek sıcaklık değerlerinde farklı örneklere ait ϵ_r' ve ϵ_r'' eğrileri daha ayırık ve net bir şekilde görülebilmektedir. Buna göre örneğin ϵ_r' değerinin düşürülmesinde en etkin modifikasyon yönteminin bir saatlik plazma modifikasyonu olduğu; diğer iki modifikasyon prosesinin, ϵ_r' değerini modifiye olmamış örneğe göre daha da arttırdığı

ve bu değerin arttırılmasında korona modifikasyonunun çalışmada kullanılan diğer yöntemlere nazaran daha etkili olduğu görülmektedir.



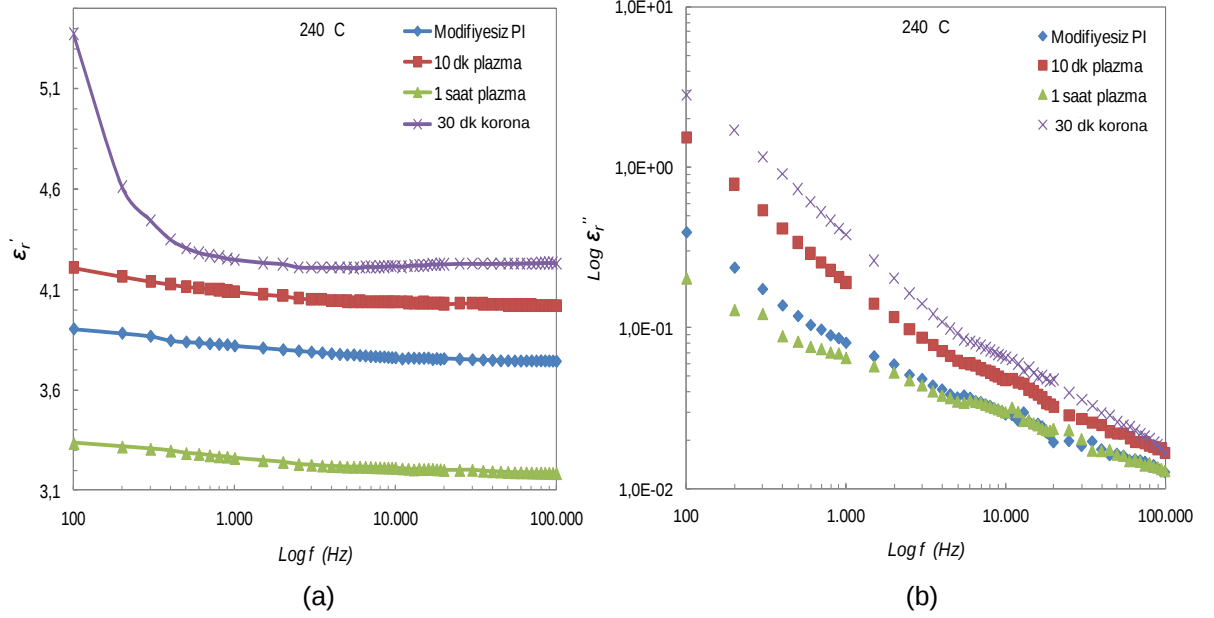
Şekil 4.20. Modifikasyona tabi tutulmuş PI'in a) dielektrik sabitinin b) kayıp faktörünün 80°C'de frekansa göre karşılaştırmalı değişim grafiği

Ayrıca yine artan sıcaklık değerlerine bağlı olarak ϵ_r' değerinin önce sert, daha sonra ise hafif eğimle azaldığı görülmektedir. Şekil 4.21, 4.22 ve 4.23'de de açıkça görülmektedir ki bir saatlik plazma modifikasyonuna tabi tutulmuş örnek, sıcaklık değişiminden en az etkilenen örnektir ve en hafif değişen eğri bu örneğe ait eğri olmuştur.

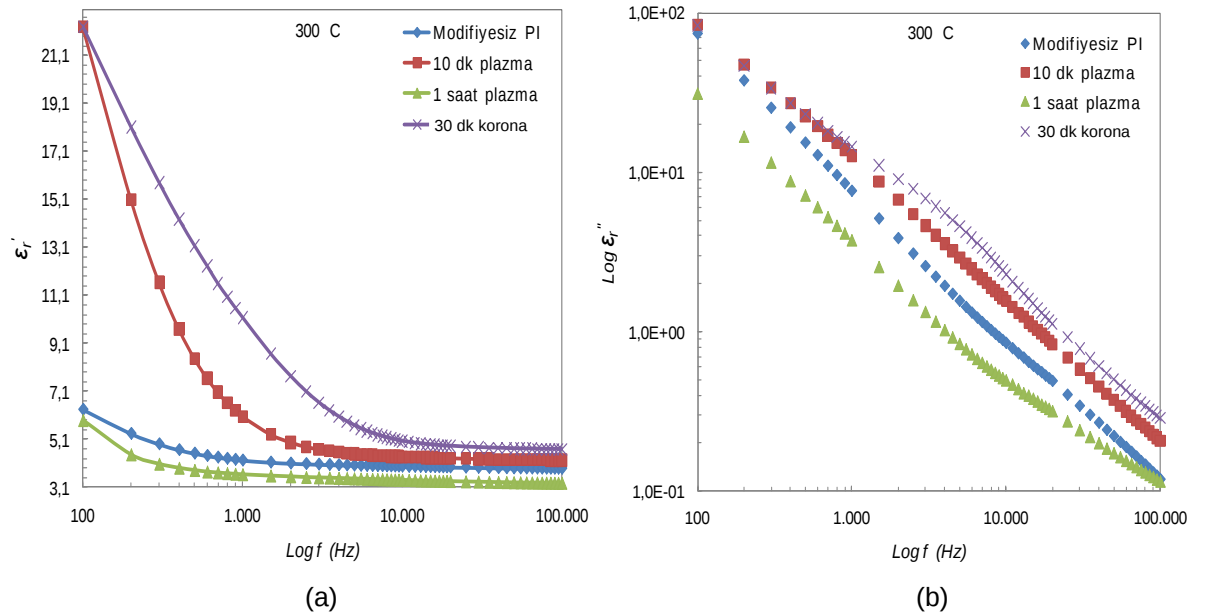


Şekil 4.21. Modifikasyona tabi tutulmuş PI'in a) dielektrik sabitinin b) kayıp faktörünün 180°C'de frekansa göre karşılaştırmalı değişim grafiği

Sıcaklık arttıkça ve özellikle de camısı geçiş sıcaklık değerine (T_g) yaklaşıldıkça düşük frekans bölgesinde gözlemlenen keskin düşüşün nedeni, uzay yükü polarizasyonu ve arayüzeyssel (elektrot ve MWS) polarizasyondur [67, 73-75, 130, 131].



Şekil 4.22. Modifikasyona tabi tutulmuş PI'in a) dielektrik sabitinin b) kayıp faktörünün 240°C'de frekansa göre karşılaştırmalı değişim grafiği



Şekil 4.23. Modifikasyona tabi tutulmuş PI'in a) dielektrik sabitinin b) kayıp faktörünün 300°C'de frekansa göre karşılaştırmalı değişim grafiği

Frekans arttıkça bu tip polarizasyonlar etkilerini yitirirler, ancak yüksek sıcaklık, yüksek frekans bölgesinde ϵ' değeri yine de düşük sıcaklıklardakine göre daha fazladır.

Bunun da sebebi sıcaklığa bağlı olarak amorf yapı içerisindeki moleküllerin hareketliliğinin ve ana zincire bağlı yan grupların enerjilerinin artmasıyla oryantasyonel polarizasyonda meydana gelen artıştır.

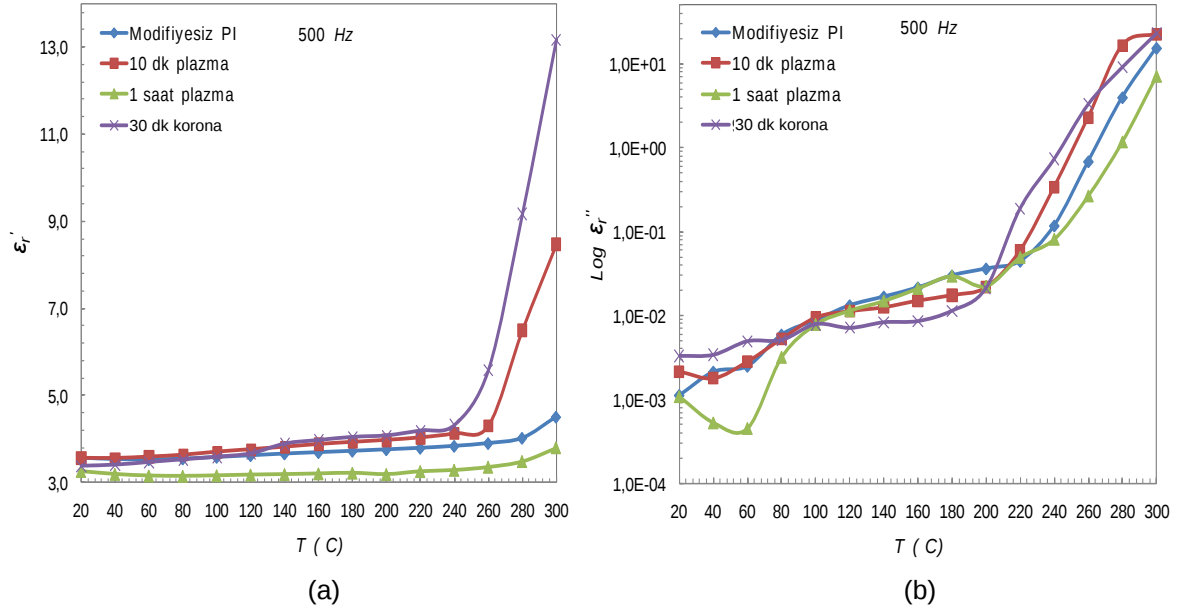
Bu grafiklere göre, düşük sıcaklıklarda ε_r'' değeri frekans arttıkça artan ve gerçekleşen relaksasyon proseslerinin açıkça görülebildiği bir karakteristiğe sahiptir, ancak yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça ε_r'' değeri frekans arttıkça azalan ve herhangi bir relaksasyon prosesinin gözlemlenemediği bir karakteristiğe sahip olmuştur. Relaksasyon gözlemlenememesinin ve özellikle düşük frekanslardaki büyük değişimin nedeni artan sıcaklığa bağlı olarak DC iletkenlik etkisinin ve MWS polarizasyonunun baskın bir hale gelmesidir. Bu grafiklerden görüldüğü üzere sıcaklık arttıkça, düşük sıcaklıklarda birbirlerine karakteristik olarak çok benzeyen eğriler ayrılmış ve en düşük kayıp faktörüne sahip örneğin yine bir saatlik plazma modifikasyonuna tabi tutulmuş örnek olduğu görülmüştür.

4.6.2. Elektrofiziksel özelliklerin sabit frekanslarda sıcaklığa göre değişimi

Bu bölümde, 4.6.1 Bölümünde gerçekleştirilen sabit sıcaklık altında ε_r' ve ε_r'' parametrelerinin belirli bir frekans aralığında analizi yerine, frekans üç farklı değerde sabit tutularak ε_r' ve ε_r'' parametrelerinin artan sıcaklığa göre değişimi analiz edilmiştir.

Şekil 4.24a ve b'de frekansın 500 Hz değerinde dört ayrı örnek için ε_r' ve ε_r'' değerlerinin sıcaklığa göre değişimi gösterilmiştir. Şekil 4.24a'da görüldüğü üzere ε_r' değeri, dört farklı örnekte de sıcaklığın 240°C ila 280°C'lik değerine kadar çok hafif bir eğimle artmış ve bu artış her bir örnek için %10 ila %15 civarında olmuştur. Ancak her bir örnek için farklı sıcaklık değerlerinden itibaren (240-280°C) ε_r' değeri farklı eğim açılarıyla ve keskin bir şekilde artmaya başlamıştır. Bu artışın nedeni, özellikle düşük frekans ve yüksek sıcaklıklarda daha baskın bir hale gelen elektrot polarizasyonu ve MWS polarizasyonu etkisidir.

ε_r' değerinin orta sıcaklık bölgelerindeki (80-240°C) artışının nedeni ise amorf yapı içerisinde yükselen ısı ile birlikte moleküler mobilitedeki artış ve buna bağlı olarak da oryantasyonel polizasyonun daha etkin bir hale gelmesidir.

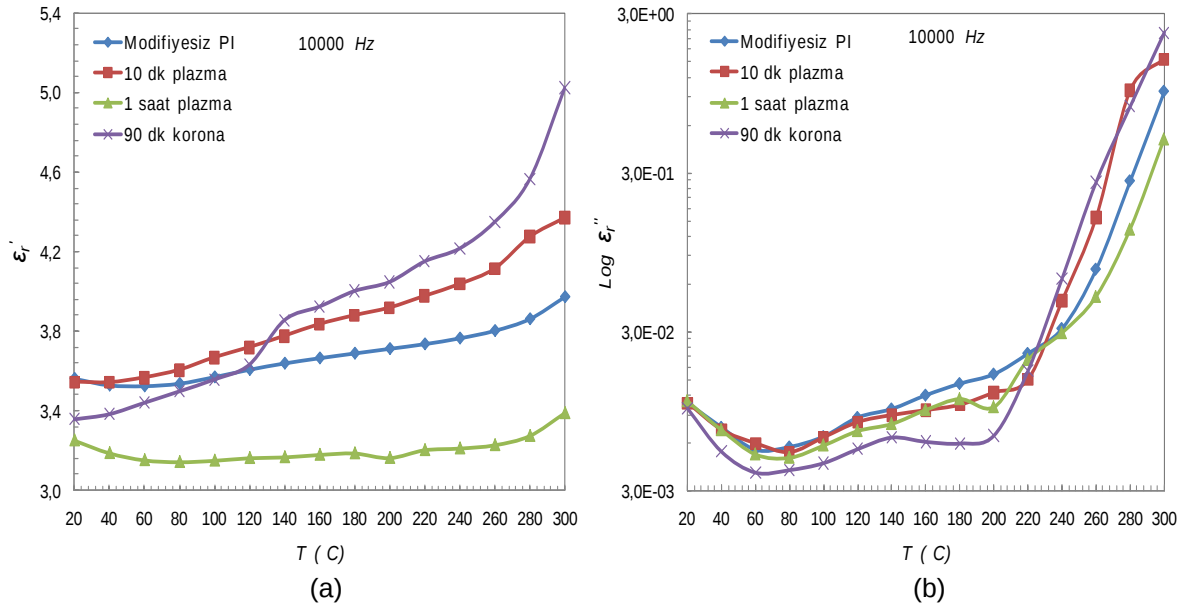


Şekil 4.24. Farklı yöntemlerle modifikasyona tabi tutulmuş PI'in a) dielektrik sabitinin b) kayıp faktörünün 500 Hz frekansında sıcaklığa göre karşılaştırmalı değişim grafiği

Görüldüğü üzere farklı modifiye proseslerine tabi tutulmuş örnekler ile modifiyesiz örnek karşılaştırıldığında, ϵ'_r parametresinin nispeten en düşük değeri almasına neden olan en etkili modifikasyon yönteminin bir saatlik plazma modifikasyonu olduğu ve sıcaklık artışına rağmen nispeten daha kararlı olduğu aşıkardır. Frekansın 500 Hz değerinde ϵ''_r nin sıcaklığa göre değişim grafiği incelendiğinde (Şekil 4.24b) elde edilen eğrilerin her dört örnekte de birbirleriyle aynı karaktere ve niceliğe sahip olduğu görülmektedir. ϵ''_r değeri belirli bir sıcaklığa kadar hafif bombeli bir şekilde, o sıcaklık değerinden sonra ise keskin bir şekilde artmaktadır. 500 Hz değeri için elde edilen ϵ''_r eğrisinde, 50-210°C aralığında β relaksasyonu ve 210°C'nin üzerinde ise α relaksasyonu gözlemlenmiştir. Bu frekans değerinde γ relaksasyonu incelenen sıcaklık aralığında gözlemlenememiştir. Bunun nedeni frekansın düşük değerine bağlı olarak ekseninde 20°C'den çok daha düşük bir sıcaklık değerine karşılık gelmesidir.

Şekil 4.25a ve b'de frekansın 10 kHz değerinde dört ayrı örnek için ϵ'_r ve ϵ''_r değerlerinin sıcaklığa göre değişimi gösterilmiştir. Görüldüğü üzere farklı örnekler için elde edilen ϵ'_r değerinde nicelik bakımından pek bir değişiklik olmamıştır. Ancak farklı y eksenini skalasına bağlı olarak her örnek için ϵ'_r değerindeki değişimler daha net görülmektedir (Şekil 4.25a). Karakteristik olarak eğrilere 500 Hz'de elde edilen eğrilere göre pek bir değişim olmamasına rağmen yüksek sıcaklıklarda ϵ'_r değerinde keskin bir

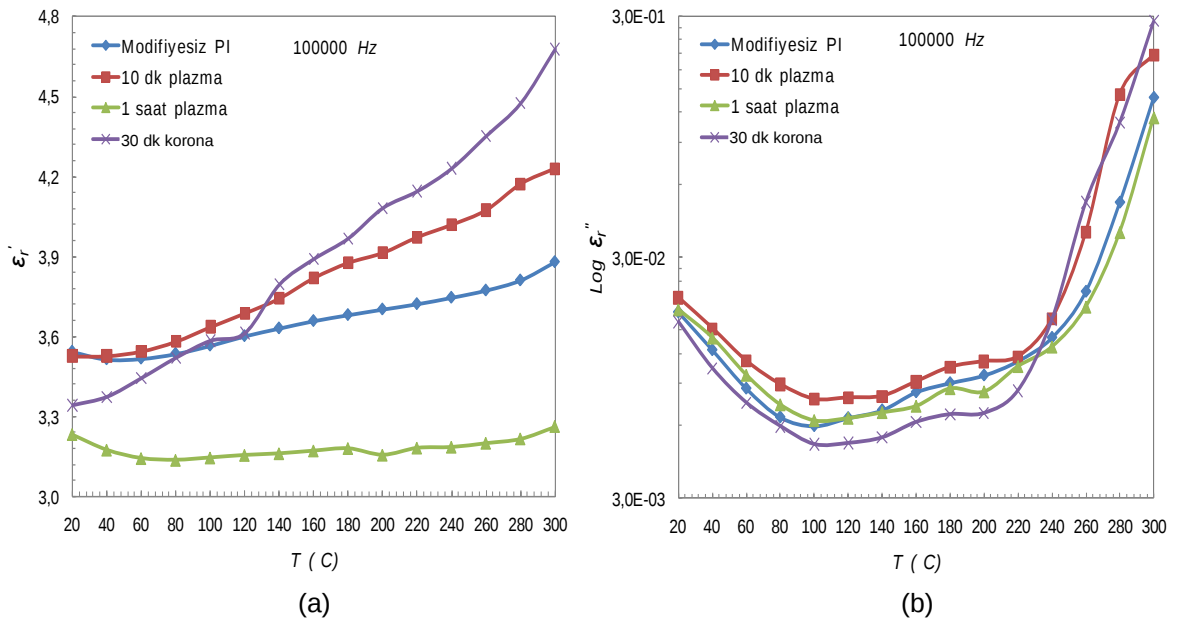
artış olmadığı gözlemlenmiştir. Bunun da nedeni frekans arttıkça arayüzeyssel polarizasyon etkilerinin azalması olarak açıklanabilir. Verilen sıcaklık bölgesinde ϵ_r' değerindeki artış oryantasyonel polarizasyondaki artışa bağlıdır. Şekil 4.25b'de görülen 10 kHz'de farklı örnekler için elde edilen ϵ_r'' eğrilerinde 20°C'den başlayarak küçük bir sıcaklık aralığında hafif bir düşüş ($\approx 80^\circ\text{C}$ 'ye kadar), daha sonra hafif bombeli lineer olmayan bir artış ($\approx 220^\circ\text{C}$ 'ye kadar) ve 220°C'den sonra ise keskin bir artış gözlemlenmektedir.



Şekil 4.25. Farklı yöntemlerle modifikasyona tabi tutulmuş PI'in a) dielektrik sabitinin b) kayıp faktörünün 10000 Hz frekansında sıcaklığa göre karşılaştırmalı değişim grafiği

Buna göre başlangıçtaki dar düşüş bölgesi γ relaksasyonu tepesinden sonraki azalmanın başladığı bölge, daha sonraki lineer olmayan nispeten geniş artış bölgesi β relaksasyon bölgesi ve en sondaki tepe değerine ulaşmayan keskin artış bölgesi α relaksasyon tepesinin başlangıç bölgesi olarak açıklanabilir. Dikkat edilecek olursa 500 Hz'de elde edilen grafiğe göre her bir relaksasyon tepesine karşılık gelen sıcaklık değeri frekansın artışına bağlı olarak artış göstererek x eksenine göre sağa kaymıştır. Bu yüzden de 500 Hz'de çizdirilen Şekil 4.24b'de görülmeyen γ relaksasyonu, Şekil 4.25b'de görülebilir hale gelmiştir. Ayrıca her iki şekil kıyaslandığında relaksasyonlara karşılık gelen sıcaklık aralığının daraldığı ve relaksasyonların genlik değerlerinde çok küçük bir değişiklik olduğu görülmektedir. Genlik değerlerindeki değişimin nedeni ise sıcaklığa bağlı olarak daha da etkinleşen DC iletkenlik etkisi ve MWS polarizasyonu gibi etmenlerin, frekans arttıkça etkilerini yitirmeleridir.

Şekil 4.26a ve b’de frekans iyice arttırılarak 100 kHz değerinde dört ayrı örnek için ε_r' ve ε_r'' değerlerinin sıcaklığa göre değişimi gösterilmiştir. Şekil 4.25a’ya benzer olarak farklı örnekler için elde edilen ε_r' değerinde karakteristik ve sıralama olarak pek bir değişiklik olmamış, ancak artan frekans değerine bağlı olarak arayüzeysel polarizasyon etkileri iyice azaldığından elde edilen ε_r' değerleri nispeten daha düşük çıkmıştır. Dört ayrı örnek için elde edilen ε_r'' eğrileri Şekil 4.25b’deki eğrilere benzer olarak önce sıcaklığın belirli bir değerine kadar azalmış, daha sonra belirli bir aralıkta hafif bombeli bir şekilde artmış, belirli bir sıcaklıktan sonra da keskin bir artış göstermiştir. Karakteristik olarak eğride bir farklılık gözlemlenmemiştir. Burada da γ , β ve α relaksasyonu etkileri açıkça görülmektedir. Artan frekans değerine bağlı olarak, bu relaksasyonların tepe noktalarına karşılık gelen sıcaklık değerlerinin daha da artarak y ekseninde sağa doğru kayması, relaksasyon tepe genişliğine karşılık gelen daralma ve tepe genişliğindeki değişim Şekil 4.25a ve b için yapılan yorumları destekler niteliktedir. Frekansın yüksek değerine bağlı olarak DC iletkenlik iyice etkisini yitirmiş ve tepe genlik değerlerinde bir değişim gözlemlenmiştir.



Şekil 4.26. Farklı yöntemlerle modifikasyona tabi tutulmuş PI’in a) dielektrik sabitinin b) kayıp faktörünün 100 kHz frekansında sıcaklığa göre karşılaştırmalı değişim grafiği

Görüldüğü üzere Şekil 4.24, 4.25 ve 4.26 farklı frekanslarda elde edilen ve literatür verilerini destekler nitelikte grafiklerdir. Oluşan relaksasyon prosesleri ve bu proseslerin sıcaklığa ve frekansa göre değişimi net bir şekilde görülmektedir. Örneğin camsı geçiş

sıcaklık değerine ($\approx 350^\circ\text{C}$) yaklaşıldıkça örneklerin kompleks permitivitesinde meydana gelen değişimler, daha önce benzer polimerik malzemelerle yapılan çalışmalarla karşılaştırıldığında oldukça uyumludur.

4.7. Deney Sonuçlarının Matlab Programı ile Analizi

Bu bölümde bazı deney sonuçları mercek altına alınarak, ilgili deney sonucunda elde edilen grafiklerin hangi bileşenlerden oluştuğu ve teorik yaklaşımlarla ne kadar uyumlu olduğu tartışılacaktır. Deneysel verileri ve grafikleri teorik verilerle karşılaştırmak ve analiz etmek amacıyla MATLAB 2007 programı kullanılmıştır. Bu yöntem kullanılarak her bir deney sonucu ayrı ayrı analiz edilebilir, ancak yöntemin kullanımına örnek olması amacıyla, hiçbir prosese tabi tutulmamış PI beş farklı sıcaklık değerinde ele alınarak analiz edilmiştir.

Analiz amacıyla kullanılan yaklaşım, Kuramsal Temeller bölümünde de bahsedilen dört temel yaklaşımdan biridir. Bu yaklaşımlar Debye, Cole-Cole, Cole-Davidson ve Havriliak-Negami (H-N) yaklaşımlarıdır. Teorik analiz yapabilmek amacıyla, öncelikle bu tip amorf, polar ve katı dielektriklerin özelliklerini ve dielektrikte gerçekleşen çoklu relaksasyon proseslerini en iyi açıklayan yaklaşım olan Havriliak-Negami yaklaşımı esas alınmış ve tüm grafikler bu yaklaşıma göre çizdirilmiştir. Bu yaklaşımın kullanılmasının sebebi bu tip prosesleri incelemek için geliştirilen proseler arasında, Jonscher ve Dissado-Hill yaklaşımlarıyla birlikte en iyi yaklaşımlardan biri olarak kabul görmesidir. Yapılan birçok çalışmada polimerik malzemelerin davranışları H-N yaklaşımı kullanılarak açıklanmaktadır [12, 63, 64, 132-137]. Temel olarak H-N denklemi aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir [138, 139]:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_r' - j\varepsilon_r'' = \varepsilon_\infty' + \sum_{i=1}^N \frac{(\Delta\varepsilon_r')_i}{\left[1 + (j\omega\tau_i)^{1-\alpha_i}\right]^{\beta_i}} - j\left(\frac{\sigma_{dc}}{\varepsilon_0\omega}\right)^s \quad (4.1)$$

Bu denklemde dielektrik değişim $\Delta\varepsilon_r' = \varepsilon_{r,s}'(\omega=0) - \varepsilon_\infty'(\omega=\infty)$ şeklinde ifade edilir ve her bir relaksasyon için dielektrik sabitin yaklaşık sıfır frekansındaki değeriyle yaklaşık sonsuz frekansındaki değeri arasındaki farktır. τ , her bir relaksasyon prosesi için ortalama relaksasyon zamanıdır, α ve β gözlemsel eğri parametreleri, 0-1 aralığında olmak üzere, relaksasyon zamanı dağılım fonksiyonunun sırasıyla simetrik ve

asimetrik genişleme oranını belirler. i , farklı relaksasyon proseslerini temsil eden bir indekstir ve genelde 1 ila 3 arasındadır; s , DC iletkenlik değeri olan σ_{dc} 'yi üssel olarak karakterize eden ve değeri bire çok yakın olan gözlemsel bir parametredir. Bu denklem DeMoivre teoremine göre çözülürse ve payda rasyonalize edilirse ε_r' ve ε_r'' ifadeleri aşağıdaki şekilde ifade edilir [12, 63, 64].

$$\varepsilon_r'(\omega) = \varepsilon_{r\infty}' + (\varepsilon_{rs}' - \varepsilon_{r\infty}') \frac{\cos \beta \phi}{\left\{ 1 + 2(\omega\tau_i)^{1-\alpha} \sin \frac{1}{2} \alpha \pi + (\omega\tau_i)^{2(1-\alpha)} \right\}^{\beta/2}} \quad (4.2)$$

$$\varepsilon_r''(\omega) = (\varepsilon_{rs}' - \varepsilon_{r\infty}') \frac{\sin \beta \phi}{\left\{ 1 + 2(\omega\tau_i)^{1-\alpha} \sin \frac{1}{2} \alpha \pi + (\omega\tau_i)^{2(1-\alpha)} \right\}^{\beta/2}} \quad (4.3)$$

Burada

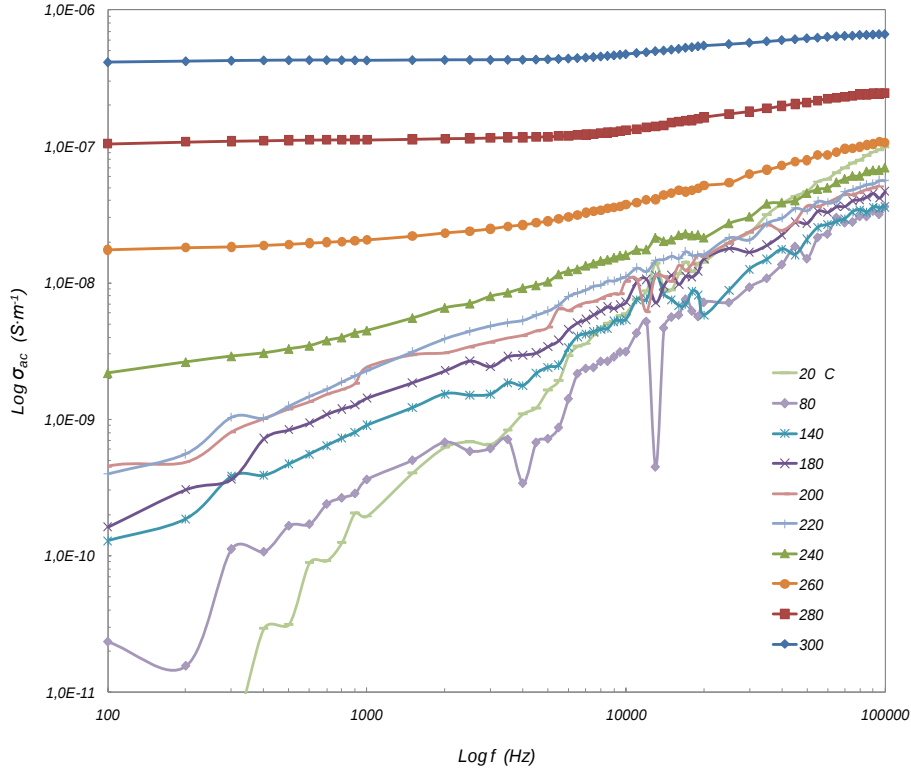
$$\phi = \arctg \left[\frac{(\omega\tau_i)^{1-\alpha} \cos \frac{1}{2} \pi \alpha}{1 + (\omega\tau_i)^{1-\alpha} \sin \frac{1}{2} \pi \alpha} \right]$$

Bu ifadeler kullanılarak her bir relaksasyon prosesi için i indeksine göre farklı ε_r' ve ε_r'' değerleri bulunur. Bu değerlerin toplamı, diğer etken faktörlerle toplanarak ana ε_r' ve ε_r'' eğrileri elde edilir. Buradaki diğer etken faktörler yüksek sıcaklık ve düşük frekans gibi çeşitli özel durumlarda ortaya çıkan ve hem ε_r' hem de ε_r'' değerine katkı yapan arayüzeysel polarizasyon prosesleridir. Bu arayüzeysel polarizasyon prosesleri MWS ve elektrot polarizasyonu olmak üzere iki tiptir.

Matlab'da relaksasyonların analizi şu algoritma izlenerek yapılmıştır:

1) Öncelikle örneğin $\text{Log } \sigma_{ac} - \text{Log } f$ grafiği çizdirilmiştir. Her bir sıcaklık için eğriler dikkatlice incelenecek olursa özellikle yüksek sıcaklık değerlerinde frekansın belli bir değerine kadar σ_{ac} 'nin hemen hemen hiç değişmediği, belli bir frekanstan sonra ise hızlı bir şekilde arttığı görülmektedir. Eğri değişmeden düz bir plato gibi sabit kaldığı bölge kullanılan örneğin o sıcaklıktaki σ_{dc} değerine karşılık gelmektedir. Şekil 4.27'den görüldüğü üzere sıcaklık düştükçe σ_{dc} değeri düşmektedir. 240, 260, 280 ve 300°C'lerdeki σ_{dc} değeri şekilden kolaylıkla belirlenebilmekle birlikte daha düşük sıcaklık değerlerine denk gelen ve skalanın sol tarafında kaldığı için açıkça

görülemeyen σ_{dc} değerleri de yaklaşık olarak belirlenebilir. Bu algoritma, dielektrik karakteristikleri etkileyecek morfolojik değişimler yüksek sıcaklıkta (300°C) daha belirgin görüldüğünden, Şekil 32 ve 33 üzerinden takip edilerek daha net anlaşılabilir.



Şekil 4.27. Prosese tabi tutulmamış PI'nin iletkenliğinin farklı sıcaklık değerlerinde frekansa göre değişimi

2) Pek çok kaynak incelendiğinde deneysel toplam ε_r'' değerinin, polarizasyona bağlı ε_r'' ve buna ek olarak iki bileşenden daha oluştuğu görülmektedir. Bu çalışmada kullanılan sıcaklık ve frekans aralıklarında bu iki bileşenden birincisi Denklem 4.1'den de görüldüğü üzere σ_{dc} etkisidir ve frekansa bağlı olarak ε_r'' değerine katkısı bu denklemde gösterilmiştir. İkinci bileşen ise deneyde kullanılan elektrotların tipinden ve malzemenin yapısından kaynaklanan arayüzeyssel polarizasyonlara bağlıdır ve Denklem 4.1'de yer almamaktadır. Dolayısıyla, önce ölçülen ε_r'' eğrisinden σ_{dc} etkisini frekansa bağlı olarak çıkarmak (Şekil 32a ve b) ve sonra da geriye kalan net ε_r'' eğrisi üzerinde her bir relaksasyon için, relaksasyon tepe değerlerini, relaksasyon zamanını (τ_i), $\Delta\varepsilon_r' = \varepsilon_{rS}' - \varepsilon_{r\infty}'$ değerini, α ve β eğri parametrelerini belirlemek gerekir. Bu değerler belirlendikten sonra Denklem 4.1, 4.2 ve 4.3'ten yararlanılarak ε_r'' eğrisi çizdirilir. Daha sonra Bölüm 2.3.10'da verilen MWS denklemi yardımıyla arayüzeyssel polarizasyon

(MWS etkisi) eğrisi çizdirilir. Yaklaşık olarak bu iki eğrinin toplamı, deneysel verilerden σ_{dc} etkisi çıkarıldıktan sonra elde edilen eğriyi verecektir (Şekil 4.33b). σ_{dc} bileşeni Denklem 4.1'den de görüleceği üzere imajiner kısımda bulunduğundan sadece ε_r'' değerini etkileyecek ve ε_r' değerine önemli herhangi bir etkisi olmayacaktır.

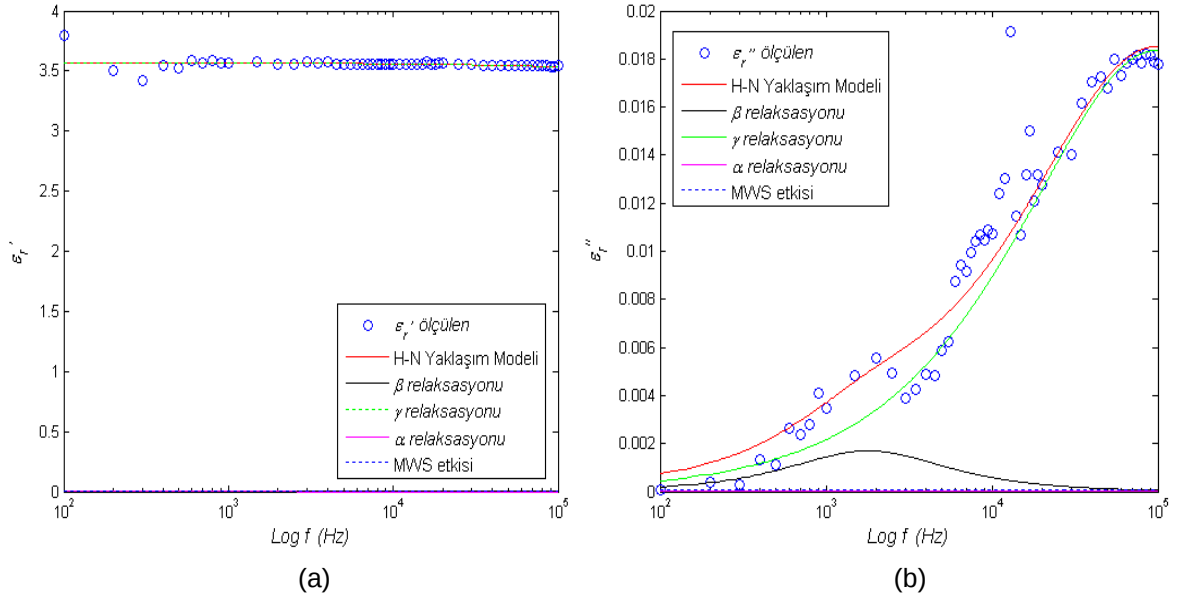
3) Algoritmanın ikinci maddesinde ε_r'' değerini belirlemek için kullanılan katsayılar burada da kullanılarak Denklem 4.2 yardımıyla her bir relaksasyon prosesi için üç ayrı ε_r' değeri belirlenir. Bu üç ayrı değerın toplanması sonucu elde edilen ε_r' ifadesine arayüzeysel polarizasyondan (MWS etkisi) kaynaklanan bileşen de eklenerek deneysel olarak bulunan ε_r' değerine yakın bir değer bulunur (Şekil 4.33a). H-N yaklaşımı kullanılarak elde edilen en son total ε_r' ve ε_r'' değerleri ve deneysel verilerle uyumluluğu sıcaklığın 20°C, 180°C, 220°C, 260°C ve 300 °C değerleri için sırasıyla şekiller üzerinde gösterilmiştir (Şekil 4.28, 4.29, 4.30, 4.31 ve 4.33).

Bu algoritmayı gerçekleştirmek amacıyla 4.1, 4.2, 4.3 ve MWS denklemleri Matlab'da yazılmış elde edilen deneysel veriler tümüyle Matlab'a aktarılmış ve gerekli katsayılar belirlendikten sonra Matlab'da program çalıştırılarak, farklı bileşenlerden oluşan ε_r' ve ε_r'' eğrileri her bir sıcaklık değeri için ayrı ayrı çizdirilmiştir.

Bu amaçla yazılmış olan ve 300°C'de elde edilen verilere göre modifikasyona tabi tutulmamış PI örnek için hazırlanan Matlab programı Ek 1'de sunulmuştur. Ancak her farklı durum için programdaki bazı parametrelerde ve katsayılarda değişiklik yapılması gerektiği unutulmamalıdır.

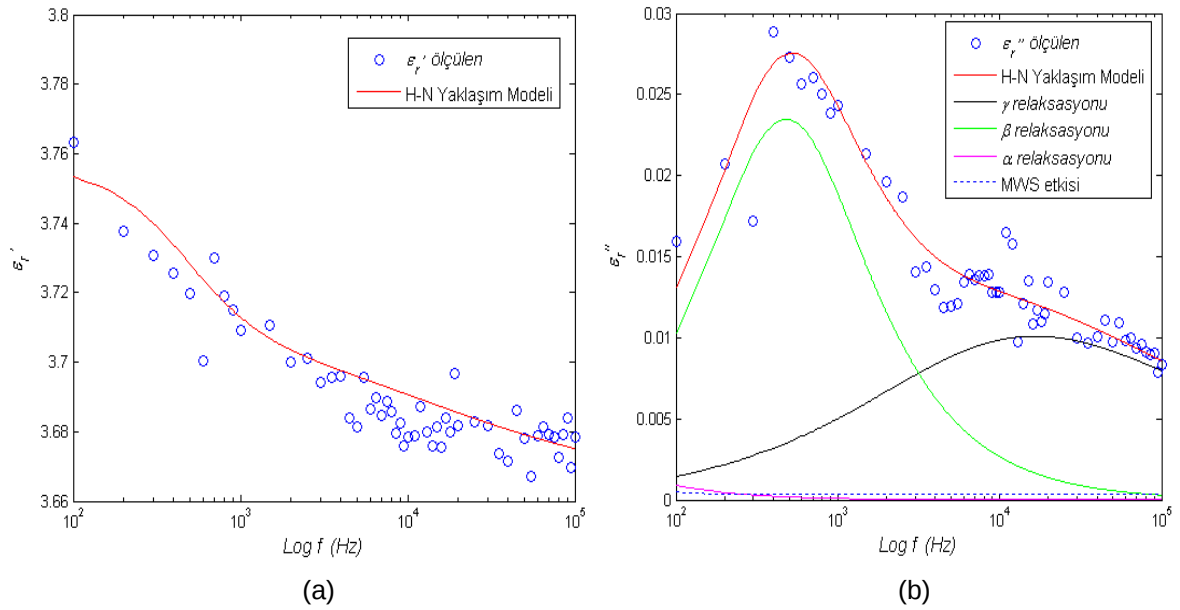
20°C'de deneysel olarak ölçülen ε_r' ve ε_r'' değerlerinin $\log f$ 'e göre değişim eğrileri ile yukarıda açıklanan algoritma kullanılarak H-N yaklaşımıyla elde edilen teorik sonuçlar Şekil 4.28 a ve b'de gösterilmektedir. Düşük sıcaklık değerleri için MWS etkisi ve diğer relaksasyon proseslerinin etkisi çok düşük olduğundan ε_r' ve ε_r'' değerlerini belirlemede en etkin relaksasyonun γ relaksasyonu olduğu açıkça görülmektedir.

Şekil 4.29a ve b'de ise 180°C'de ise ölçülen ε_r' ve ε_r'' değerlerinin $\log f$ 'e göre değişim eğrilerinin teorik sonuçlarla uyumluluğu gösterilmiştir. Görüldüğü üzere sıcaklık büyük oranda yükseldiği için Şekil 4.28'e göre γ relaksasyonu tepe değeri çok hafif miktarda düşerken, β relaksasyonu tepe değerinde büyük oranda artış gözlenmiştir.



Şekil 4.28. Prosese tabi tutulmamış PI'in a) dielektrik sabitinin b) kayıp faktörünün 20°C sıcaklığında frekansa göre değişimi ve deneysel verilerin Havriliak-Negami yaklaşımı ile Matlab'da analizi

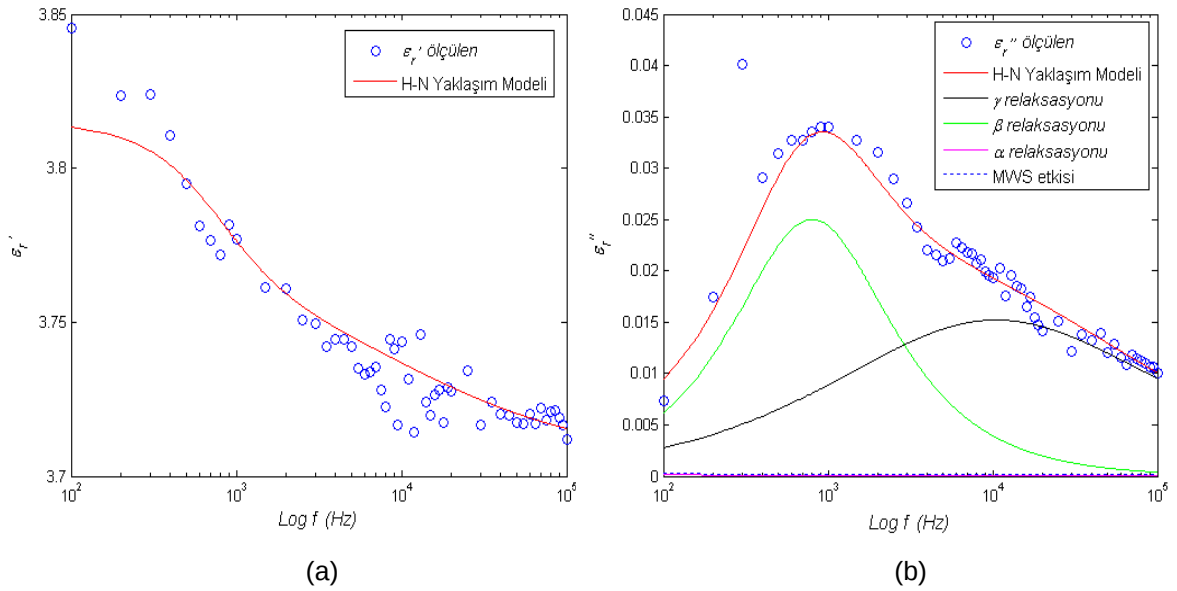
Dolayısıyla bu durumda β relaksasyonu baskın hale gelerek karakteristik eğrinin asıl şeklini belirlemiştir. Sıcaklık pek artmadığı için MWS etkisi ve α relaksasyonu etkisi henüz daha belirgin bir hale gelmemiştir. Şekil 4.30a ve b'de ise 220°C'de ölçülen ε_r' ve ε_r'' değerlerinin $\text{Log } f$ 'e göre değişim eğrilerinin teorik sonuçlarla uyumluluğu gösterilmiştir.



Şekil 4.29. Prosese tabi tutulmamış PI'in a) dielektrik sabitinin b) kayıp faktörünün 180°C sıcaklığında frekansa göre değişimi ve deneysel verilerin Havriliak-Negami yaklaşımı ile Matlab'da analizi

Bir önceki şekle göre ε_r' ve ε_r'' değerlerinde sıcaklığa bağlı olarak nispeten küçük bir artış gözlemlenmektedir. γ ve β relaksasyon tepelerine denk gelen frekans değerlerinde çok düşük oranlarda bir azalma mevcuttur.

Şekil 4.31a ve b'den görüldüğü üzere sıcaklık 260°C'ye ulaştığında ölçülen ε_r' ve ε_r'' değerleri daha düşük sıcaklıkta çizdirilen eğrilere nispeten önemli derecede artmıştır. Bunun da sebebi, grafiklerden de görüleceği üzere artan sıcaklığa bağlı olarak MWS etkisinin ve α polarizasyonunun iyice belirginleşerek ε_r' ve ε_r'' değerlerine nicelik bazında önemli katkı sağlamalarıdır. Relaksasyon tepe değerlerindeki artış ve frekans değerlerindeki düşük oranlı kayma burada da görülmektedir.

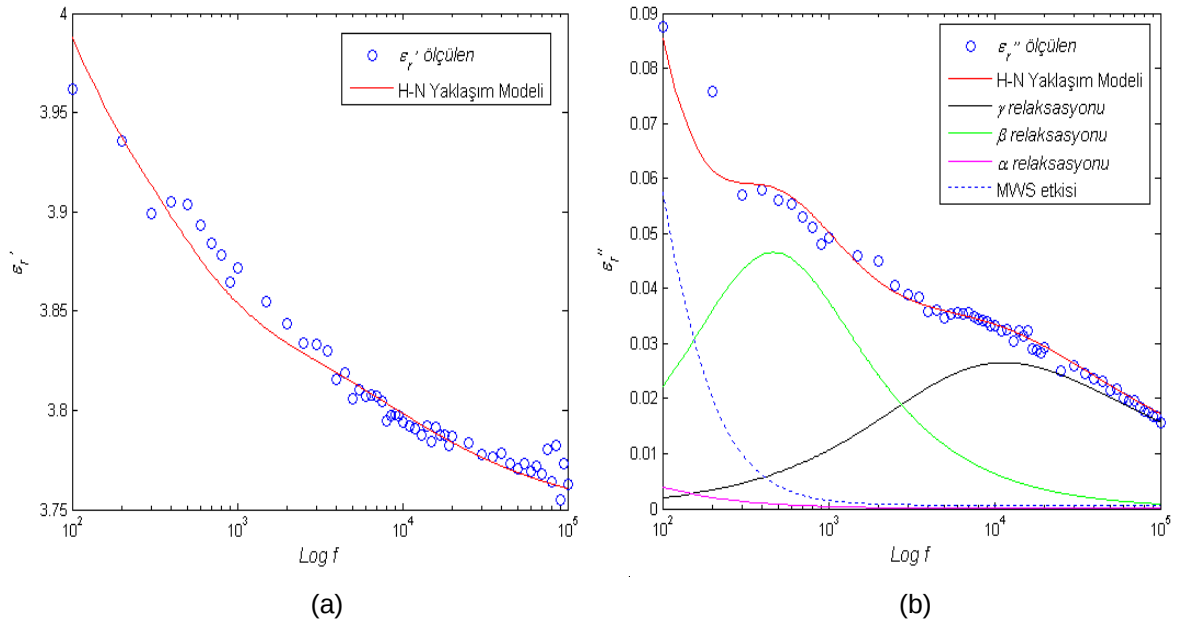


Şekil 4.30. Prosese tabi tutulmamış PI'in a) dielektrik sabitinin b) kayıp faktörünün 220°C sıcaklığında frekansa göre değişimi ve deneysel verilerin Havriliak-Negami yaklaşımı ile Matlab'da analizi

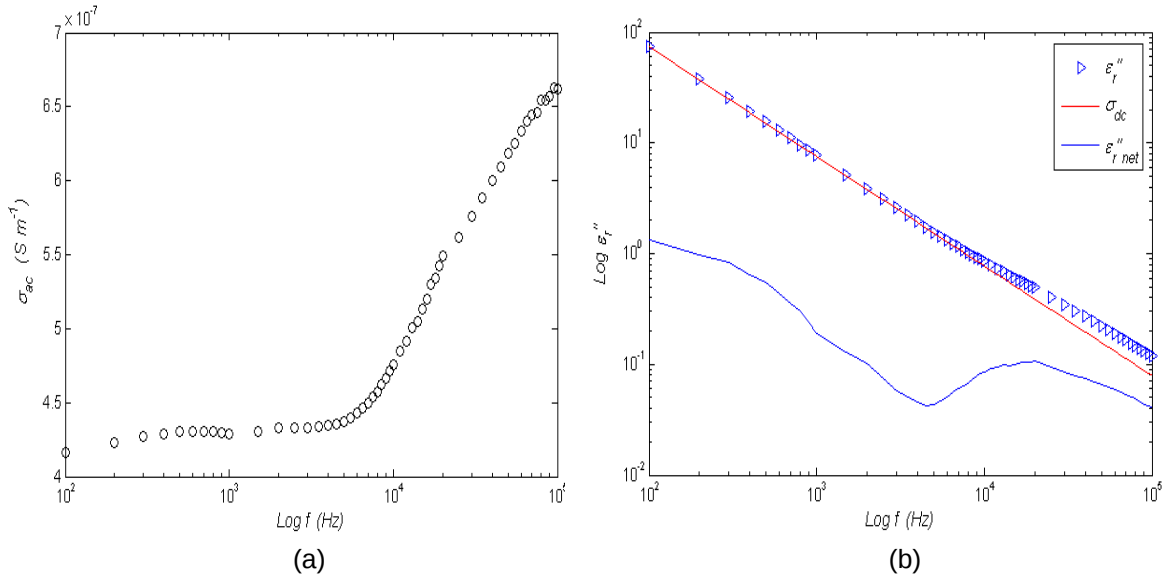
300°C için öncekilerden farklı olarak, algoritmanın daha net anlaşılabilmesi amacıyla dört farklı grafik sunulmuştur. Sıcaklığın 300°C olarak seçilmesinin sebebi ise ε_r' ve ε_r'' değerlerine etki eden tüm relaksasyon etkilerinin daha net bir şekilde görülebilmesidir. Deneysel verilere bağlı olarak belirlenen parametrelerden yola çıkılarak elde edilen teorik sonuçlar Şekil 4.33a ve b'de gösterilmiştir. ε_r' ve ε_r'' değişim grafikleri çizdirilirken önce Şekil 4.32a'dan yararlanılarak σ_{ac} değerinin hemen hemen sabit kaldığı değer, σ_{dc} değeri olarak belirlenmiş, daha sonra ise belirlenen σ_{dc} değerinin

ε_r'' değerine ve frekansa bağlı olarak etkisi hesaplanarak Şekil 4.32b’de çizdirilmiş ve çizdirilen σ_{dc} etkisi ölçülen ε_r'' değerlerden düşürülerek net ε_r'' değeri ve grafiği elde edilmiştir. Elde edilen net ε_r'' eğrisine göre de teorik analiz yapılarak Şekil 4.33a ve b çizdirilmiştir.

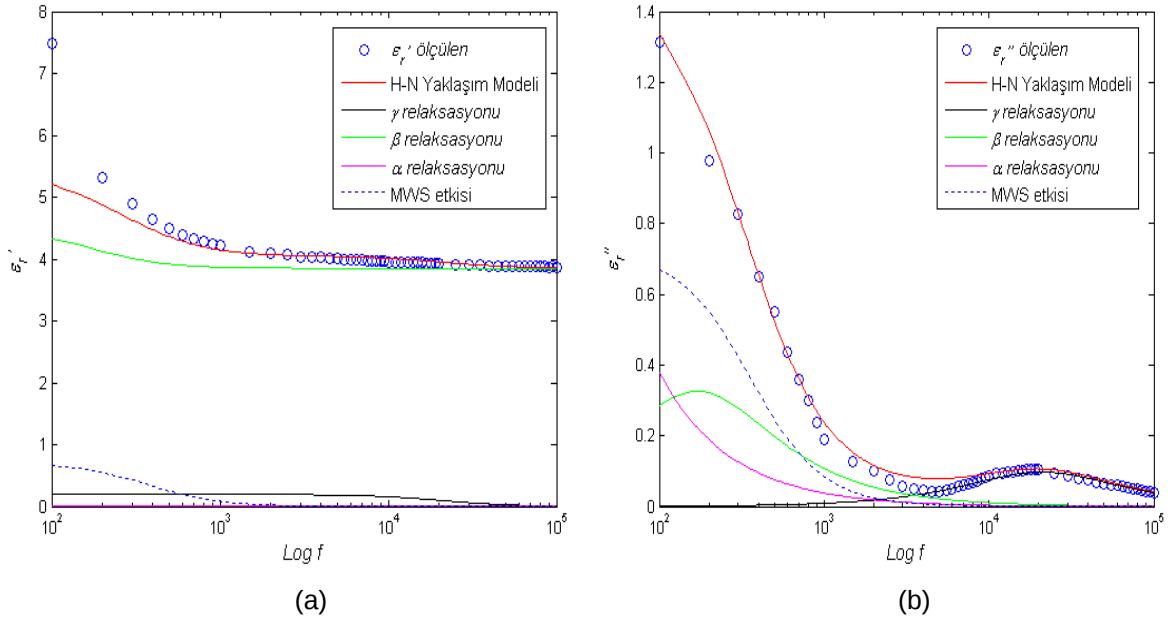
Şekil 4.32a-b ve Şekil 4.33a-b, bu şekillerden hemen sonra sunulan Matlab programı kullanılarak elde edilmiştir. Şekillerden görüldüğü üzere T_g sıcaklığına yakın olan ve moleküler hareketliliğin iyice arttığı 300 °C’de yine β relaksasyonu γ relaksasyonuna göre baskın bir hal almış ve tepe genlik değerleri önemli derecede artmıştır. Tepe frekans değerlerinde yine çok az miktarda azalma mevcuttur. Ancak sıcaklık iyice arttığı için MWS ve α polarizasyonu etkilerinin çok daha baskın bir hal aldığı gözlemlenmiştir. Şekil 4.33a’da özellikle düşük frekanslarda görülen H-N eğrisi ile deneysel veriler arasındaki farklılık elektrot polarizasyonu etkisinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.31. Prosese tabi tutulmamış PI’in a) dielektrik sabitinin b) kayıp faktörünün 260°C sıcaklığında frekansa göre değişimi ve deneysel verilerin Havriliak-Negami yaklaşımı ile Matlab’da analizi



Şekil 4.32. Prosese tabi tutulmamış PI'n a) iletkenliğinin b) kayıp faktörünün 300°C sıcaklığında frekansa göre değişimi ve Matlab analizi



Şekil 4.33. Prosese tabi tutulmamış PI'n a) dielektrik sabitinin b) kayıp faktörünün 300°C sıcaklığında frekansa göre değişimi ve deneysel verilerin Havriliak-Negami yaklaşımı ile Matlab'da analizi

4.8. Deneysel Verilerden Yararlanılarak Aktivasyon Enerjilerinin Belirlenmesi

Bu kısımda Arrhenius biçimine sahip relaksasyon proseslerinin, sıcaklığa bağlı olarak değişimleri analiz edilmektedir. Prosesin aktivasyon enerjisinin doğru olarak belirlenebilmesi için sıcaklığa bağlı olarak aktivasyon enerjisinde oluşan değişim dikkate alınmalıdır. Polimerlerde gerçekleşen dielektrik relaksasyon proseslerinin sıcaklığa ve frekansa göre belirlenmiş deneysel değişim karakterlerinden hareketle, aktivasyon enerjilerini belirlemeye olanak sağlayan analiz sonuçları yer almaktadır.

Genlik değerleri (şiddetleri) sıcaklığa bağlı olarak hızlı değişim (örneğin eksponansiyel) gösteren çoğu prosesler genel olarak “relaksasyon” prosesleri olarak tanımlanırlar. Bu proseslerin en önemli karakteristiği aktivasyon enerjisidir. Bu nedenle aktivasyon enerjisi, prosesin kinetiğinin sıcaklığa göre değişiminin değerlendirilmesinde kullanılır.

Öte yandan relaksasyon proseslerinin, ısı enerjisinin polimerik malzemenin ana zincirine bağlı yan gruplara etkisi sonucu oluşan yerel dalgalanmalarından kaynaklanan temel etkileşimlerin bir kombinasyonu olması dolayısıyla, aktivasyon enerjisi bir bariyer anlamı kazanmaktadır. Bu bariyer değeri temel etkileşimlerin gerçekleşme olasılığı hakkında bilgi vermektedir. Böylece değişik relaksasyon proseslerinde gerçekleşen olası temel etkileşimlerin detaylı analizinde aktivasyon enerjisinin belirlenmesi son derece önemlidir.

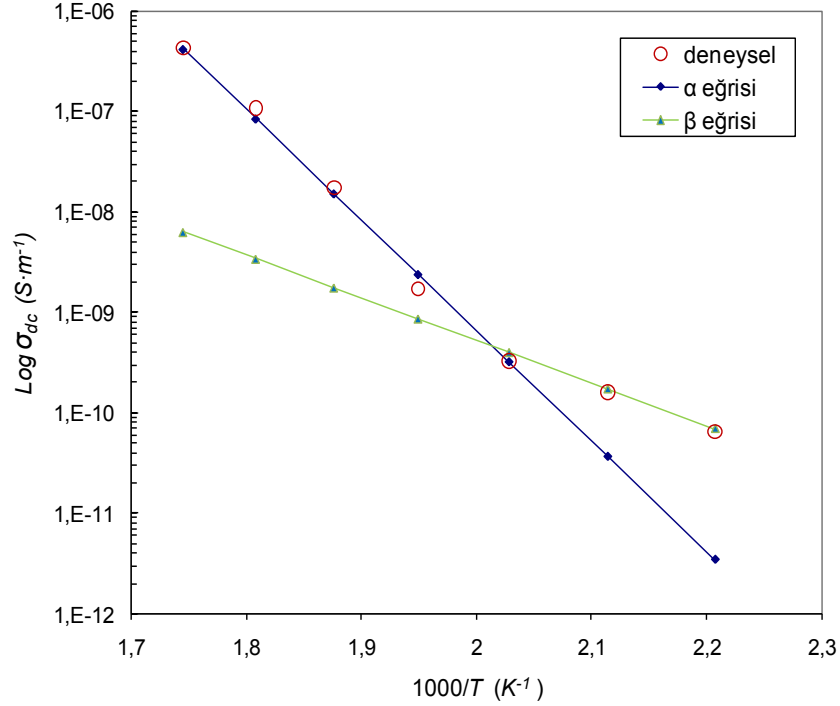
Aktivasyon enerjisi, H , deney sırasında her bir sıcaklık için ayrı ayrı elde edilen DC iletkenlik σ_{dc} ve/veya ortalama relaksasyon zamanı τ değerlerinden yola çıkılarak belirlenebilir. Burada, her iki değerden ayrı ayrı yola çıkılarak aktivasyon enerjileri belirlenmiş ve karşılaştırılmıştır. Bunun için 180°C - 300°C arasında elde edilen σ_{dc} ve τ değerleri y ekseninde, 180°C - 300°C arasındaki sıcaklık değerleri önce Kelvin’e çevrilip tersi alınıp 1000 ile çarpıldıktan sonra x ekseninde gösterilir. Buradaki τ değerleri σ_{dc} etkisini de içeren ε_r'' - $\text{Log } f$ eğrisinden H-N yaklaşımı yardımıyla elde edilen ortalama zaman sabitleridir. Daha sonra ise ortaya çıkan noktasal dağılıma göre, Arrhenius yaklaşımı kullanılarak yaklaşık bir eğri çizdirilir. Çizdirilen bu eğri için kullanılan Arrhenius formülünden (Denklem 4.4) yararlanılarak, matematiksel iterasyon yöntemiyle H değeri de yaklaşık olarak belirlenir [133, 138, 139].

$$\sigma_{dc}(T) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{H}{k_B T}\right) \quad (4.4)$$

Bu denklemde T Kelvin cinsinden sıcaklık, σ_0 sonsuz sıcaklığa tekabül eden iletkenlik değeri ve $k_B = 8.617 \times 10^{-5} \text{ eV K}^{-1}$ Boltzman sabitidir. Şekil 4.34’deki teorik α ve β eğrileri Denklem 4.4 kullanılarak elde edilmiştir.

Burada, prosese tabi tutulmamış PI örneği için aktivasyon enerjisinin belirlenmesi gösterilmiştir. Öncelikle örnek için σ_{dc} - $1000/T$ grafiği deneysel veriler esas alınarak çizdirilmiştir (Şekil 4.34). Deneysel egride farklı sıcaklık bölgelerindeki farklı

relaksasyon proseslerine bağı olarak iki ayrı bölge gözlemlenmiştir. Her iki relaksasyon prosesi için Arrhenius yaklaşımından yararlanarak eğriler uydurulmuş ve H değerleri belirlenmiştir. Buna göre yüksek sıcaklık bölgesine karşılık gelen α eğrisi ve daha düşük sıcaklık bölgesine karşılık gelen β eğrisi için H değerleri sırasıyla 2.182 eV ve 0.84 eV olarak elde edilmiştir.

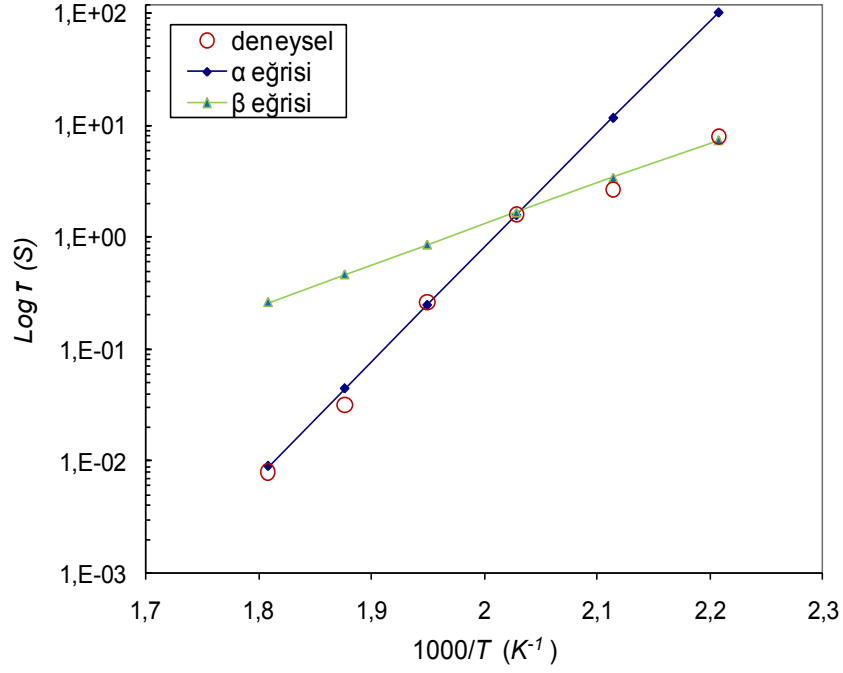


Şekil 4.34. Modifiye olmamış PI örneği için σ_{dc} 'nin sıcaklığa göre deneysel değişimi ve H 'nin belirlenmesi için elde edilen teorik eğriler

DC iletkenlik değerine benzer şekilde ortalama zaman sabiti değerleri (τ) için Arrhenius yaklaşımından yararlanılarak H değerleri elde edilebilir. Bunun için aşağıda verilen ifade kullanılır

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{H}{k_B T}\right) \quad (4.5)$$

Bu denklemde τ_0 sonsuz sıcaklıktaki relaksasyon zamanıdır. Bu denkleme göre elde edilen α ve β eğrileri Şekil 4.35'de gösterilmiştir. Buna göre yüksek sıcaklık bölgesinde ve daha düşük sıcaklık bölgesinde H değerleri sırasıyla 2.18 eV ve 0.78 eV olarak belirlenmiştir. Görüldüğü üzere bu değerler σ_{dc} değerlerinden yola çıkılarak elde edilen değerlere çok yakındır.



Şekil 4.35. Modifiye olmamış PI örneği için τ 'nın sıcaklığa göre deneysel değişimi ve H 'nin belirlenmesi için elde edilen teorik eğriler

Modifikasyona tabi tutulmuş diğer örnekler için de aktivasyon enerjisi değerleri yukarıda açıklanan yöntem kullanılarak benzer şekilde elde edilebilir.

Arrhenius yaklaşımı çerçevesinde camsı geçiş sıcaklığına yakın ve üzerindeki sıcaklık değerleri için daha önce yapılan çalışmalarda H aktivasyon enerjisinin yaklaşık 2-10 eV gibi yüksek değerlere sahip olduğu gözlemlenmiştir [139, 140]. Bu çalışmada σ_{dc} ve τ değerlerinden yola çıkılarak elde edilen sonuçlara göre, camsı geçiş sıcaklığına yakın α bölgesinde ($\sim 300^\circ\text{C}$) H değeri sırasıyla 2.182 eV ve 2.18 eV olarak belirlenmiştir. Bu değerler, katı hal sistemlerde atomlar (moleküller) arası etkileşim enerjisinin (~ 1 eV) üstünde olmakla birlikte, özellikle polimerler için camsı geçiş sıcaklığı civarında daha da belirginleşir. Aktivasyon enerjisinin büyük değerler alması iki şekilde açıklanabilir [140]:

- i) H , temel etkileşim potansiyel bariyeri olarak değil sadece proses şiddetinin sıcaklık katsayısı olarak düşünülmelidir. Bu durumdaki H zahiri (görünür) aktivasyon enerjisi olarak adlandırılır.
- ii) Aktivasyon enerjisinin yüksek değeri bariyer anlamını korumakla birlikte, temel etkileşimin kombinasyonel karaktere sahip olduğunu yansıtır. Bu durumda H ya kombinasyonel etkileşim bileşenlerinin toplamı olarak ya da potansiyel enerji bariyeri ve entropi bileşenleri toplamı olarak algılanmalıdır.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada, elektriksel yalıtım endüstrisinde [10, 44], mikroeletromekanik sistemlerde (MEMS) [11, 45-49], optoelektronik ve mikroelettronik teknolojilerinde [142, 143] geniş amaçlı olarak kullanılan PMDA-ODA tipi PI dielektriği; i) hava ortamında “küre-düzlem” elektrot sisteminde gerçekleştirilen korona boşalması ve ii) C_2H_2 -Ar ortamında gerçekleştirilen plazma etkisi (glow boşalması) olmak üzere iki farklı modifikasyon prosesine tabi tutulmuştur. Modifikasyon proseslerinin en uygun rejimleri belirlenmiştir. Modifiye olmamış PI ve modifiye olmuş PI örneklerinin AC iletkenlik ve kompleks permitivite gibi temel elektriksel özellikleri, sabit sıcaklık değerlerinde 0.1-100 kHz frekans aralığında ve sabit frekans değerlerinde 20-300°C sıcaklık aralığında ölçülerek grafiksel olarak sunulmuş ve karşılaştırmalı olarak analiz edilmiştir. Deneyde elde edilen sonuçların, öngörülen teorik sonuçlarla uyumluluğu, nümerik olarak Matlab programı yardımıyla gösterilmiştir. Ayrıca örneklerin SEM görüntüleri alınarak, uygulanan modifikasyonun PI yüzeyinde meydana getirdiği değişiklikler karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir. Deneysel verilerden hareketle, seçilen bir örneğin aktivasyon enerjisi, delinme dayanımı, hacimsel ve yüzeysel direnç değerleri belirlenmiştir.

PMDA-ODA tipi PI için elde edilen sonuçlar, daha önce yapılan çalışmalarda farklı deney koşullarında ve farklı kimyasal yapıya sahip polimerik malzemeler (PET, PP, BPDA-PDA tipi PI) için elde edilen sonuçlarla davranış karakteristiği olarak bazı noktalarda benzerlikler göstermektedir. Ancak, sonuçlar özellikle DC iletkenliğin ve arayüzeysel polarizasyonun etkinlik derecesi, relaksasyon şiddetlerinin büyüklükleri, genişlikleri ve zaman sabitleri gibi noktalarda diğer çalışmalara göre bazı farklılıklar göstermektedir [12, 120, 133, 136-139, 144-147].

Düşük sıcaklık değerlerinde (20-80°C) kayıp faktörünün belirlenmesinde, arayüzeysel polarizasyon ve DC iletkenlik bileşeninin etkisinin çok az olduğu ve eğrinin davranış karakteristiğini belirleyen bileşenlerin β ve γ relaksasyonları olduğu görülmüştür. Ancak sıcaklık arttıkça DC iletkenlik ve arayüzeysel polarizasyon bileşenlerinin etkilerinin gittikçe arttığı ve yüksek sıcaklıklarda ($T > 180^\circ C$) DC iletkenliğin, eğrinin davranış karakteristiğinin belirlenmesinde en etkili bileşen olduğu gözlemlenmiştir. Bunun nedeninin, sıcaklığa ve dolayısıyla yüksek enerjili uyarılmalara bağlı olarak malzemenin DC iletkenliğinde ve arayüzeysel polarizasyonda meydana gelen artışların olduğu düşünülmektedir. Özellikle DC iletkenlik etkisi, arayüzeysel polarizasyondan ve dipolar oryantasyondan kaynaklanan etkilere göre çok daha

büyüktür. Ancak gerek arayüzeyssel polarizasyonların gerekse yük taşıyıcılarının kayıp faktörüne sağladığı katkı, frekans arttıkça azalır. Bunun sebebi artan sıcaklığa bağlı olarak aktif hale gelen örnek içerisindeki yük taşıyıcıların alanın hızlı bir şekilde sürekli yön değiştirmesi sonucu rahat bir şekilde ilerleyememeleridir. Ayrıca arayüzeyssel dipollerin elektriksel alanı takip edememeleri de kayıp faktöründeki düşüşün nedenlerinden biridir.

DC iletkenliğin kompleks permitivitenin reel kısmı olan dielektrik sabit üzerinde önemli bir etkiye sahip olmadığı gözlemlenmiştir. Bu konuda yapılan pek çok araştırmada [67, 120, 130, 131], bu çalışmada olduğu gibi özellikle düşük frekans yüksek sıcaklık bölgesinde DC iletkenliğin ve ara yüzeyssel etkilerin (EP ve MWS), dielektriğin kendi içyapısından kaynaklanan dipolar oryantasyona bağlı relaksasyon etkilerini adeta bloklayarak gölgelediği gözlemlenmiştir. Bu yüzden yüksek sıcaklıklarda, deneysel verilerin Matlab programı yardımıyla analizinde, önce frekansa göre ters orantılı olarak değişen DC iletkenliğe bağlı bileşen için elde edilen eğri, kayıp faktörü için elde edilen genel eğriden çıkarıldıktan sonra geriye kalan eğri diğer bileşenler açısından değerlendirilmiştir. Deneysel verilerin Matlab programı ile analizi için Havriliak-Negami yaklaşımı kullanılmış ve bu yaklaşımın incelenen dielektrik sistemde gerçekleşen fiziksel olayların mekanizmalarını uyumlu bir biçimde açıkladığı gözlemlenmiştir. Bu analiz sonucunda, dielektrik sabitinin frekansa göre değişim eğrisinin dipolar oryantasyon ve arayüzeyssel polarizasyon (elektrot polarizasyonu ve MWS polarizasyonu) olmak üzere iki bileşenden oluştuğu; dipolar oryantasyonun ise farklı zaman sabitlerine tekabül eden, düşük frekanstan yüksek frekansa doğru α , β ve γ relaksasyonlarından meydana geldiği görülmüştür.

Arayüzeyssel olaylar, özellikle homojen olmayan bölgeler içeren veya kompozit yapıdaki pek çok polimerik ve biyolojik materyalde kayıp faktörü üzerinde önemli bir etkiye sahip olmakla birlikte, bu çalışmada kullanılan dielektrik spektroskopi yöntemleriyle bu tip etkiler kısmen ayrıştırılmıştır. DC iletkenlik etkisi, malzemenin kendi içyapısında bulunan yük taşıyıcıların, elektrotlar arasındaki nispeten büyük mesafelerde bağlı olarak serbest hareketlerinden kaynaklanmaktadır. Bu tip dielektrik malzemelerde DC iletim, daha önce yapılan çalışmalarda Schottky, Poole-Frenkel, Fowler-Nordheim ve İyon Atlaması (hopping) gibi çeşitli yaklaşımlar esas alınarak incelenmiş olmakla birlikte, bu çalışmaların bazılarında doğrudan PI dielektrik ele alınmıştır [105, 129, 148-152]. İletim mekanizmasının belirlenebilmesi için sıcaklığa bağlı olarak DC iletkenlik grafiği çizdirilmiş ve bu grafikten hareketle Arrhenius

denklemleri yardımıyla örneğin β ($240^{\circ}\text{C} > T > 80^{\circ}\text{C}$) ve α ($T > 240^{\circ}\text{C}$) relaksasyon bölgeleri için aktivasyon enerjileri sırasıyla 0.84 eV ve 2.1 eV olarak belirlenmiştir. İncelenen sıcaklık aralığında elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri göz önüne alındığında, bu çalışmada kullanılan örneğin elektriksel iletim mekanizmasının İyon Atlaması yaklaşımı ile uyumlu olduğu görülmüştür [105].

Uygulanan modifikasyonlar sonrasında örneklerin SEM görüntüleri incelenerek elektriksel ölçümlerle birlikte ele alındığında en etkili modifikasyon prosesinin, örneğin yüzeyinin yaklaşık olarak homojen bir şekilde nanoboyutlu a-C ve a-C:H ile kaplandığı ve 0.4 mbar basınç altında gerçekleşen bir saatlik %5C₂H₂-%95Ar plazma modifikasyonu olduğu sonucuna varılmıştır. Bunun sebebi, bu örneğe ait dielektrik sabit ve kayıp faktörü değerlerinin diğer örneklerle göre daha düşük çıkması ve bu örneğin termal olarak diğer örneklerle göre daha kararlı davranış sergilemesidir. Çünkü arayüzeyde oluşan nanoboyutlu karbon örtü, yüksek ısıl iletkenliği ve direnci nedeniyle elektrot ile polimer arasında bir bariyer gibi davranarak arayüzeyssel polarizasyon etkilerini önemli derecede azaltmıştır. Ayrıca SEM görüntülerinde de görüleceği üzere, bu modifikasyonda yüzeyde parçalanmış karbonil grupları, yüzey enerjisini artırarak reolojik olarak hidrofil ve daha pürüzlü bir yüzey oluşmasında etkili olmuşlardır. On dakikalık plazma etkisi, yüzey pürüzlülüğünü arttırmasına rağmen kısa süreli oluşu nedeniyle ortamdaki iyonlara yeterli enerjiyi kazandıramamış ve yeterince yoğun bir malzeme-iyon teması sağlayamamıştır. Bu da elektriksel özelliklerin modifiyesiz PI'e göre çok az değişmesine neden olmuştur. Malzemeye uygulanan 30 dk'lık korona modifikasyonu sırasında, C-OH, C-O-O, C=O C-O-C=O ve HOC=O gibi oksijen ihtiva eden pek çok fonksiyonel grup polimer yüzeyiyle birleşerek yüzey enerjisini arttırmasına rağmen [98-102, 105, 124]; bu proseste malzemenin elektriksel özellikleri olumsuz şekilde etkilenecek düşük termal kararlılık ve nispeten yüksek dielektrik sabiti ve kayıp faktörü değerleri ortaya çıkmıştır. Bu sonuçlar, dielektrik malzemelerin korona boşalmalarından ne şekilde etkileneceğini göstermektedir.

Görüldüğü üzere, bir saatlik %5C₂H₂-%95Ar plazma modifikasyonuna tabi tutulan örnek, elektriksel ve termal özelliklerinde gerçekleşen olumlu modifikasyonların yanı sıra, kimyasal etkilere karşı da daha yüksek bir mukavemete sahip olacaktır. Bu yöntem ilk kez kullanılmakta olup, modifiye olmuş PI'in düşük dielektrik sabit, kayıp faktörü ve yüksek termal kararlılık gerektiren mikroeletromekanik ve mikroelettronik teknolojisinde, elektriksel sargıların yalıtımında ve optoelettronik alanlarda daha verimli bir şekilde kullanımına imkan verecektir.

KAYNAKLAR

- [1] A. Tager, *Physical Chemistry of Polymers*, Mir, Moscow, 1978, 15-46.
- [2] M. Rubinstein and R.H. Colby, *Polymer Physics*, Oxford, New York, 2003, 1-45.
- [3] M.P. Groover, *Fundamentals of Modern Manufacturing: Materials, Processes, and Systems*, John Wiley&Sons, USA, 2007, 144-174.
- [4] M. Saçak, *Polimer Kimyası*, Gazi Kitabevi, Ankara, 2008.
- [5] M. Chanda and S.K. Roy, *Plastics Technology Handbook*, in D.E. Hudgin (Ed.), Series of Plastics Engineering, Vol. 72. Ch. 3. CRC Press, USA, 2007, 1-102.
- [6] B.S. Bernstein and J.W. Tarpey, “*Electrical Insulation Materials*”, in W.A. Thue (Ed.), *Electrical Power Cable Engineering*, Power Engineering Series, Marcel-Dekker, New York, 2003, 58-100.
- [7] C.C. Ku and CC, D. Liepins, *Electrical Properties of Polymers*, Hanser Publishers, Munich, 1987.
- [8] J.K. Fink, *High Performance Polymers*, William Andrew, USA, 2008.
- [9] M. Chanda and S.K. Roy, *Plastics Technology Handbook*, in D.E. Hudgin (Ed.), Series of Plastics Engineering, Vol. 72. Ch. 7. CRC Press, USA, 2007, 1-47.
- [10] G.C. Stone, E.A. Boulter, I. Culbert and H. Dhirani, *Electrical Insulation for Rotating Machines*, in M.E. El-Hawary (Ed.), IEEE Press Series on Power Engineering, Wiley-Interscience, USA, 2004, 95-117.
- [11] J.W. Gardner, V.J. Varadan and O.O. Awadelkarim, *Microsensors, MEMS, and Smart Devices*, Wiley, UK, 2001, 61-225.
- [12] A.R. Blythe and D. Bloor, *Electrical Properties of Polymers*, Cambridge, New York, 2005.
- [13] E. Riande and R.D. Calleja, *Electrical Properties of Polymers*, Marcel Dekker, New York, 2004, Ch.11-14.
- [14] B.D. Malhotra, *Handbook of Polymers in Electronics*, Rapra Tech., UK, 2002.
- [15] G. Rabilloud, *High-Performance Polymers: Polyimides in Electronics*, Editions Technip, Paris, 2000, 1-85.
- [16] C. Feger and H. Franke, “*Polyimides in high performance electronics packaging and optoelectronic applications*”, in M.K. Ghosh and K.L. Mittal (Ed.), *Polyimides- Fundamentals and Applications*, Marcel Dekker, New York, 1996, 759-815.
- [17] J.K. Fink, *High Performance Polymers*, William Andrew, USA, 2008, 475-512.
- [18] A.M. Wilson, *Polyimide insulators for multilevel interconnections*, **Thin Solid Films** 83:2 (1981) 145-163.
- [19] A. Kutman, T. Yılmaz, A. Güngör, B.M. Baysal, *A new polyimide film for VLSI and its electrical characterization*, **IEEE T. Dielect. El. In.** 5:2 (1998) 296-300.
- [20] A. Kuntman and H. Kuntman, *A study on dielectric properties of a new polyimide film suitable for interlayer dielectric material in microelectronics applications*, **Microelectron. J.**, 31:8 (2000) 629-634.
- [21] S.F. Sen’ko and Y.P. Snitovskii, *Adhesion of polyimide films to microelectronic article components*, **Russ. J. Appl. Chem+**. 79:10 (2006) 1681-1685.
- [22] K.M. Chang, J.Y. Yang and L.W. Chen, *A novel technology to form air gap for ULSI application*, **IEEE Electr. Device L.** 20:4 (1999) 185-187.
- [23] A.B. Fraizer, *Recent Applications of Polyimide to Micromachining Technology*, **IEEE T. Ind. Electron.** 42:5 (1995) 442-448.

- [24] D. Makino, *Recent Progress of the Application of Polyimides to Microelectronics*, in L.F. Thompson, C.G. Willson and S. Tagawa (Ed.), *Polymers for Microelectronics: Resists and Dielectrics*, ACS Symposium Series Vol. 537. American Chemical Society, Washington DC, 1994, 380-402.
- [25] A. Grill, “*Low and Ultralow Dielectric Constant Films Prepared by Plasma-enhanced Chemical Vapor Deposition*”, in M. Baklanov, M. Green and K. Maex (Ed.), *Dielectric Films for Advanced Microelectronics*, Wiley Series in Materials for Electronic and Optoelectronic Applications, Wiley, New York, 2007, 1-30.
- [26] J. Kobayashi, T. Matsuura, Y. Hida, S. Sasaki and T. Maruno, *Fluorinated Polyimide Waveguides with Low Polarization-Dependent Loss and Their Applications to Thermooptic Switches*, **J. Lightwave Technol.** 16:6 (1998) 1024.
- [27] K. Han, W.H. Jang and T.H. Rhee, *Synthesis of fluorinated polyimides and their application to passive optical waveguides*, *J. Appl. Polym. Sci.* 77:10 (2000) 2172 – 2177.
- [28] S.P. Natarajan, A.M. Hoff and T.M. Weller, *Polyimide core 3D rectangular micro coaxial transmission lines*, **Microw. Opt. Techn. Lett.** 52:6 (2010) 1291-1293.
- [29] Y. Dubitsky, A. Zaopo, V. Berendyaev, M. Colombo and M. Cortese, *Aromatic polyimides: possible candidates for optical wave guide fabrication*, **Synthetic Met.** 135-136 (2003) 119-120.
- [30] D.P. Prakash, D.C. Scott, H.R. Fetterman, M. Matloubian, Q. Du and W. Wang, *Integration of polyimide waveguides with traveling-wave phototransistors*, **IEEE Photonic Tech. L.** 9:6 (1997) 800-802.
- [31] Y. Kuwana, A. Hirose, H. Kurino and M. Koyanagi, *Signal propagation characteristics in polyimide optical wave-guide with micro-mirrors for optical multichip module*, **Jpn. J. Appl. Phys.** 38 (1999) 2660-2663.
- [32] M. Iwanoto and M. Kakimoto, “*Polyimides as Langmuir-Blodgett Films*”, in M.K. Ghosh and K.L. Mittal (Ed.), *Polyimides- Fundamentals and Applications*, Marcel Dekker, New York, 1996, 815-885.
- [33] J.Y. Hwang, K.H. Nam, J.-H. Kim, D.S. Seo and D.H. Suh, *Characterization and alignment properties on polyimide surface using polymer films for flexible liquid crystal displays*, **Jpn. J. Appl. Phys.** 43 (2004) 8179-8184.
- [34] J.S. Park, T.W. Kim, D. Stryakhilev, J.S. Lee, S.G. An, Y.S. Pyo, D.B. Lee, Y.G. Mo, D.U. Jin and H.K. Chung, *Flexible full color organic light-emitting diode display on polyimide plastic substrate driven by amorphous indium gallium zinc oxide thin-film transistors* **Appl. Phys. Lett.** 95 013503 (2009) 1-3.
- [35] J.D. Kim, Y.M. Koo, S.M. Kim and M.H. Kim, *Surface properties of polyimide alignment layers for liquid crystal display*, in K.L. Mittal (Ed.), *Polyimides and other high temperature polymers: synthesis, characterization* Vol.1. VSP, The Netherlands, 2001, 225-243.
- [36] G. Rabilloud, *High-Performance Polymers: Polyimides in Electronics*, Editions Technip, Paris, 2000, 325-393.
- [37] H. Ohya, V.V. Kudryavtsev, S.I. Semenova and S.I. Semenova, *Polyimide membranes: applications, fabrications, and properties*, Kodansha, Japan, 1996, 241-295.
- [38] M. Langsam, “*Polyimides for gas separation*”, in M.K. Ghosh and K.L. Mittal (Ed.), *Polyimides- Fundamentals and Applications*, Marcel Dekker, New York, 1996, 697-743.
- [39] A.R.K. Ralston, C.F. Klein, P.E. Thoma and D.D. Denton, *The 8th International Conf. on Solid-state Sensors and Actuators, and Eurosensors IX*. Stockholm, Sweden, June 25-29, (1995), 447-D9 pp.821-824.

- [40] J. Kim, M. Lee, M. Kang, K. Yoo, K. Kwon, V. Singh and N. Min, *Fabrication of high-speed polyimide-based humidity sensor using anisotropic and isotropic etching with ICP*, **Thin Solid Films**, 517:14 (2009) 3879-3882.
- [41] T. Kuroiwa, T. Hayashi, A. Ito, M. Matsuguchi, Y. Sadaoka and Y. Sakai, *A thin film polyimide based capacitive type relative humidity sensor*, **Sensor Actuat. B-Chemical**, 13:1, 1993, 89-91.
- [42] J.H. Kim, S.M. Hong, J.S. Lee, B.M. Moon and K. Kim, 4th IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems, Shenzhen, China, (2009), pp. 703-706.
- [43] J.L. Suthar, J.R. Laghari, A.N. Hammoud, E.D. Baumann, I.T. Myers and S. Domitz, Conf.Record of the IEEE International Symposium on Electrical Insulation, Baltimore, MD USA, June 7-10, (1992), pp. 17-20.
- [44] A.V. Papkov, A.P. Mel'nichenko, V.M. Pak and I.E. Kuimov, *Modern electric insulating materials for the insulation systems of rotating electric machines*, **Russian Elect. Eng.** 80:3 (2009) 123-127.
- [45] A. Frazier, C. Ahn, M. Allen, *Development of micromachined devices using polyimide-based processes*, **Sensor. Actuat. A Phys.** 45:1 (1994) 47-55.
- [46] M. Bao and W. Wangb, *Future of microelectromechanical systems (MEMS)*, **Sensor. Actuat. A Phys.** 56:2 (1996) 135-141.
- [47] G.M. Atkinson, R.E. Pearson, Z. Ounaies, C. Park, J.S. Harrison, S. Dogan and J.A Midkiff, IEEE 12th International Conference on Solid State Sensors, Actuators and Microsystems, Boston, June 8-12, (2003), 782-785.
- [48] S.Y. Xiao, L.F. Che, X.X. Li and Y.L. Wang, *A novel fabrication process of MEMS devices on polyimide flexible substrates*, **Microelectron. Eng.** 85:2 (2008) 452-457.
- [49] M. Goel, *Electret sensors, filters and MEMS devices: New challenges in materials research*, **Curr. Sci. India**, Vol. 85:4 (2003) 443-453.
- [50] H. Gleskova and S. Wagner, *Fabrication of thin-film transistors on polyimide films*, in K.L. Mittal (Ed.), *Polyimides and Other High Temperature Polymers*, Vol. 2. VSP, Netherlands, 2003, 459-465.
- [51] E. Sugimoto, *Applications of Polyimide Films to the Electrical and Electronic Industries in Japan*, **IEEE Electr.Insul. M.**, 5:1 (1989) 15-23.
- [52] P.K. Chu, X Tian and L. Li, *Surface Engineering Methods*, in G.E. Totten, K. Funatami and L. Xie (Ed.), *Handbook of Metallurgical Process Design*, Marcel Dekker, USA, 2004, 791-831.
- [53] M.P. Groover, *Fundamentals of Modern Manufacturing: Materials, Processes, and Systems*, John Wiley&Sons, USA, 2007, 669-686.
- [54] P.K. Chu and X Tian, *Plasma-Based Surface Modifications*, in G.E. Totten and H. Liang (Ed.), *Surface Modification and Mechanisms*, Marcel Dekker, USA, 2004, 543-601.
- [55] M.R. Wertheimer, H.R. Thomas, M.J. Perri, J.E.K. Sapiuha and L. Martinu, *Plasmas and polymers: From laboratory to large scale commercialization*, **Pure Appl. Chem.** 68:5 (1996) 1047-1053.
- [56] N. Takahashi, A. Goldman, M. Goldman and J. Rault, *Surface modification of LDPE by a DC corona discharge generated in a point-to-grid system: the influence of geometric parameters of the system on modification power*, **J. Electrostat.** 50 (2000) 49-63.

- [57] E.M. Liston, L. Martinu and M.R. Wertheimer, *Plasma Surface Modification of Polymers for Improved Adhesion: A Critical Review*, in M. Strobel, C.S. Lyons and K.L. Mittal (Ed.), *Plasma Surface Modification of Polymers: Relevance to Adhesion*, VSP, Utrecht, 1994, 3-39.
- [58] M.J. Shenton, M.C. Lovell-Hoare and G.C. Stevens, *Adhesion enhancement of polymer surfaces by atmospheric plasma treatment*, **J. Phys. D: Appl. Phys.** 34 (2001) 2754.
- [59] R. Seeböck, H. Esrom, M. Charbonnier and M. Romand, *Modification of Polyimide in Barrier Discharge Air-Plasmas: Chemical and Morphological Effect*, **Plasmas and Polymers** 5:2 (2000) 103-118.
- [60] D.L. Wise, G.E. Wnek, D.J. Trantolo, T.M. Cooper and J.D. Gresser, *Electrical and Optical Polymer Systems*, Marcel Dekker, USA, 1998.
- [61] S.L. Rosen, *Fundamental Principles of Polymeric Materials*, John Wiley & Sons, USA, 1993, 20-25.
- [62] B.S. Bernstein, “*Electrical Properties of Insulating Materials*”, in W.A. Thue (Ed.), *Electrical Power Cable Engineering*, Power Engineering Series, Marcel-Dekker, New York, 2003, 101-116.
- [63] K.C. Kao, *Dielectric Phenomena in Solids with Emphasis on Physical Concepts of Electronic Processes*, Elsevier, Amsterdam, 2004, 41-112.
- [64] G.G. Raju, *Dielectrics in Electric Fields*, in H.L. Willis (Ed.), *Power Engineering Series*, Vol. 19. Marcel Dekker, New York, 2003, 97-184.
- [65] B. Tareev, *Physics of Dielectric Materials*, Mir, Moscow, 1979, 67-174.
- [66] S.O. Kasap, *Principles of Electronic Materials and Devices*, McGraw-Hill, Singapore, 2006, 583-673.
- [67] M. Dionisio and J.F. Mano, “*Electric Techniques*”, in M.E. Brown and P.K. Gallagher (Ed.), *Recent Advances, Techniques and Applications*, Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 5. Elsevier, UK, 2008, 209-260
- [68] A. Vassilikou-Dova and I.M. Kalogeras, “*Dielectric Analysis (DEA): fundamentals and applications*”, in J.D. Menczel, R.B. Prime (Ed.), *Thermal Analysis of Polymers*, Wiley, USA, 2009, 497-603.
- [69] H. Lu, X. Zhang, B. He and H. Zhang, *Electrode Polarization for Nylon 1010 with dielectric relaxation spectroscopy*, **J. Appl. Polym. Sci.**, 102 (2006) 3590–3596.
- [70] J. Einfeldt, D. Meißner and A. Kwasniewski, *Polymerdynamics of cellulose and other polysaccharides in solid state-secondary dielectric relaxation processes*, **Prog. Polym. Sci.**, 26 (2001) 1419-1472.
- [71] B.G. Soares, M.E. Leyva, G.M.O. Barra and D. Khastgir, *Dielectric behavior of polyaniline synthesized by different techniques*, **Eur. Polym. J.** 42 (2006) 676–686.
- [72] C.P. Smyth, *Dielectric Behavior and Structure*. McGraw-Hill, New York, 1955, 190.
- [73] D.K. Pradhan, R.N.P. Choudhary and B.K. Samantaray, *Studies of dielectric relaxation and ac conductivity behavior of plasticized polymer nanocomposite electrolytes*, **Int. J. Electrochem. Sci.** 3 (2008) 597 – 608.
- [74] B. Lestreiz, A. Maazouz, J.F. Gerard, H. Sautereau, G. Boiteux, G. Seytre and D.E. Kranbuehl, *Is the Maxwell-Sillars-Wagner model reliable for describing the dielectric properties of a core-shell particle-epoxy system?*, **Polymer** 39:26 (1998) 6733-6742.
- [75] D.K. Pradhan, R.N.P. Choudhary and B.K. Samantaray, *Studies of dielectric and electrical properties of plasticized polymer nanocomposite electrolytes*, **Mater.Chem. Phys.** 115 (2009) 557–561.

- [76] G. Perrier and A. Bergeret, *Maxwell-Wagner-Sillars relaxations in polystyrene-glass-bead composites*, **J. Appl. Phys.** 77:6 (1995) 2651-2658.
- [77] G.M. Tsangaris, G.C. Psarras and N. Kouloumbi, *Electric modulus and interfacial polarization in composite polymeric systems*, **J. Mater. Sci.** 33 (1998) 2027-2037
- [78] C. Prodan and C. Bot, *Correcting the polarization effect in very low frequency dielectric spectroscopy*, **J. Phys. D: Appl. Phys.** 42 (2009) 175505 1-10.
- [79] S. Gabriel , R W Lau and C Gabriel, *The dielectric properties of biological tissues: II. Measurements in the frequency range 10 Hz to 20 GHz*, **Phys. Med. Biol.** 41:11 (1996) 2251-2269.
- [80] Y. Feldman, E. Polygalov, I. Ermolina, Y. Polevaya and B. Tsentsiper, *Electrode polarization correction in time domain dielectric spectroscopy*, **Meas.Sci. Technol.** 12 (2001) 1355–1364.
- [81] R.J. Klein, S. Zhang, S. Dou, B.H. Jones, R.H. Colby, and J. Runt, *Modeling electrode polarization in dielectric spectroscopy: Ion mobility and mobile ion concentration of single-ion polymer electrolytes*, **J. Chem. Phys.** 124 (2006) 144903 1-8.
- [82] C. Chassagne, D. Bedeaux, J.P.M. van der Ploeg and G.J.M. Koper, *Theory of electrode polarization: application to parallel plate cell dielectric spectroscopy experiments*, **Colloid Surface A** 210 (2002) 137-145.
- [83] M.R. Stoneman, M. Kosempa, W.D. Gregory, C.W. Gregory, J.J. Marx, W. Mikkelsen, J. Tjoe and V. Raicu, *Correction of electrode polarization contributions to the dielectric properties of normal and cancerous breast tissues at audio/radiofrequencies*, **Phys. Med. Biol.** 52 (2007) 6589-6604.
- [84] P. Mirtaheri, S. Grimnes and O.G. Martinsen, *Electrode polarization impedance in weak NaCl aqueous solutions*, **IEEE T. Bio-Med. Eng.** 52:12 (2005) 2093-2099
- [85] J. Robertson, *Diamond-like amorphous carbon*, **Mat. Sci. Eng. R.** 37 (2002) 129-281.
- [86] S. Logothetidis, *Optical and electronic properties of amorphous carbon materials*, **Diam. Relat. Mater.** 12 (2003) 141–150.
- [87] A. Grill, *Diamond-like carbon: state of the art*, **Diam. Relat. Mater.** 8 (1999) 428–434.
- [88] J. Robertson, *Electronic structure of diamond-like carbon*, **Diam. Relat. Mater.** 6 (1997) 212-218.
- [89] A. Grill, *Electrical and optical properties of diamond-like carbon*, **Thin Solid Films** 355-356 (1999) 189-193
- [90] F. Thierry,, C. Vallee, Y. Arnal and J. Pelletier, *PECVD and PIID processing of diamondlike carbon*, **Surf. Coat. Tech.** 186 (2004) 146– 152.
- [91] R. Goswami, T. Jana and S. Ray, *Transparent polymer and diamond-like hydrogenated amorphous carbon thin films by PECVD technique*, **J. Phys. D: Appl. Phys.** 41 (2008) 155413 (7pp).
- [92] N. Fourches and G. Turban, *Influence of Hydrocarbon Gasses on PECVD a-C:H Film Deposition*, **Plasmas and Polymers** 1:1 (1996) 47-64.
- [93] G.A. Abbas, S.S. Roy, P. Papakonstantinou and J.A. McLaughlin, *Structural investigation and gas barrier performance of diamond-like carbon based films on polymer substrates*, **Carbon** 43 (2005) 303–309.
- [94] A. Grill, *Amorphous carbon based materials as the interconnect dielectric in ULSI chips*, **Diam. Relat. Mater.** 10:2 (2001) 234-239.
- [95] A.C. Evans, J. Franks, P.J. Revell, *Diamond-like carbon applied to bioengineering materials*, **Surf. Coat. Technol.** 47 (1991) 662-667.

- [96] T. Nakatami, K. Okamoto, Y. Nitta, A. Mochizuki, H. Hoshi and A. Homma, *Surface Engineering by Plasma Techniques of DLC for Medical Materials and Blood-compatibility Evaluation*, **J. Photopolym. Sci. Tec.** 21:2 (2008) 225-230.
- [97] G. Dearnaley and J.H. Arps, *Biomedical applications of diamond-like carbon (DLC) coatings: A review*, **Surf. Coat. Technol.** 200 (2005) 2518 – 2524.
- [98] J.M. Goddard and J.H. Hotchkiss, *Polymer surface modification for the attachment of bioactive compounds*, **Prog. Polym. Sci.** 32 (2007) 698–725.
- [99] L.A. O'Hare, S. Leadley and B. Parbhoo, *Surface physicochemistry of corona-discharge-treated polypropylene film*, **Surf. Interface Anal.** 33 (2002) 335–342.
- [100] Y. Zhu, M. Otsubo and C. Honda, *Degradation of polymeric materials exposed to corona discharges*, **Polym. Test.** 25 (2006) 313–317.
- [101] M. Goldman, A. Goldman and R.S. Sigmond, *The corona discharge, its properties and specific uses*, **Pure & Appl. Chem.** 57:9 (1985) 1353-1362.
- [102] D. Briggs, D.G. Rance, C.R. Kendall and A.R. Blythe, *Surface modification of poly(ethylene terephthalate) by electrical discharge treatment*, **Polymer**, 21:8 (1980) 895-900.
- [103] H. Z. Aliyev, M. S. Mamiş ve M. Köksal, *Elektrik-Elektronik-Bilgisayar Mühendisliği 8. Ulusal Kongresi Bildirileri*, Cilt 2, , Gaziantep, 6-12 Eylül, (1999), s. 707-710.
- [104] Y.P. Raizer, *Gas Discharge Physics*, Springer-Verlag, Berlin, 1991, 288-413.
- [105] H.Z. Alisoy (Aliyev), “*Change of electrophysical properties of polymer dielectrics of which surface are bombarded with negative charged ions*”, PhD Thesis, Academy of Science USSR Institute of Physics, Moscow, 1988.
- [106] M. Köksal, M.S. Mamiş and H.Z. Aliyev, *A new simulation model for the corona discharge*, **Int. J. App. Math.**, 1:5 (1999) 499-509.
- [107] I.M. Bortnik, I.P. Vereshchagin and Y.N. Vershinin, *Electrophysical Foundations of High-Voltage Techniques*, Energoatomizdat, Moscow, 1993.
- [108] J. Chen and J.H. Davidson, *Electron Density and Energy Distributions in the Positive DC Corona: Interpretation for Corona-Enhanced Chemical Reactions*, **Plasma Chem. Plasma Processing.** 22:2 (2002) 199-224.
- [109] J.P. Borra, *Nucleation and aerosol processing in atmospheric pressure electrical discharges: powders production, coatings and filtration*, **J. Phys. D: Appl. Phys.** 39 (2006) R19–R54.
- [110] J.E. Jones, J. Dupuy, G.O.S. Schreiber and R.T. Waters, *Boundary conditions for the positive direct-current corona in a coaxial system*, **J. Phys. D: Appl. Phys.** 21 (1988) 322-333
- [111] A.P. Napartovich, Y.S. Akishev, A.A. Deryugin, I.V. Kochetov, M.V. Pan'kin and N.I. Trushkin, *A numerical simulation of Trichel-pulse formation in a negative corona*, **J. Phys. D: Appl. Phys.** 30 (1997) 2726–2736.
- [112] J. Chen and J.H. Davidson, *Model of the Negative DC Corona Plasma: Comparison to the Positive DC Corona Plasma*, **Plasma Chem. Plasma P.** 23:1 (2003) 1-29.
- [113] V. Ratta, “*Crystallization, Morphology, Thermal Stability and Adhesive Properties of Novel High Performance Semicrystalline Polyimides*”, PhD Thesis, Faculty of Virginia Polytechnic Institute and State University, USA, 1999.
- [114] L.S. Tan, *Poly(pyromellitimide-1,4-diphenylether)*, in J.E. Mark (Ed.), *Polymer Data Handbook*, Oxford, USA, 1999, 802-809.
- [115] A. Rudin, *The Elements of Polymer Science and Engineering*, Academic Press, USA, 1999, 155-188

- [116] T. Takekoshi, *Synthesis of Polyimides*, in M.K. Ghosh and K.L. Mittal (Ed.), *Polyimides- Fundamentals and Applications*, Marcel Dekker, New York, 1996, 7-48.
- [117] E. Tuncer, Y.V. Serdyuk and S.M. Gubanski, *Dielectric mixtures: Electrical properties and modeling*, **IEEE T. Dielect. El. In.** 9:5 (2002) 809-828.
- [118] D.S. Kalika, “*Dielectric Spectroscopy of Crystalline Polymers and Blends*”, in H.S. Nalwa (Ed.), *Materials and Processing, Handbook of Low and High Dielectric Constant Materials and Their Applications*, Vol. 1. Academic Press, New York, 1999, 275-327.
- [119] U. Kaatzel and Y. Feldman, *Broadband dielectric spectrometry of liquids and biosystems*, **Meas. Sci. Technol.** 17 (2006) R17–R35.
- [120] E. Neagu, P. Pissis, L. Apekis and J.L.G. Ribelles, *Dielectric relaxation spectroscopy of polyethylene terephthalate (PET) films*, **J. Phys. D: Appl. Phys.** 30 (1997) 1551–1560.
- [121] J.L. Shohet, *The engineering research center for plasma-aided manufacturing*, **P. IEEE**, 81:1 (1993) 60-78.
- [122] M. Camero, F.J.G. Vazquez and C.G. Aleixandre, *Low-pressure PECVD of nanoparticles in carbon thin films from Ar/H₂/C₂H₂ plasmas: Synthesis of films and analysis of the electron energy distribution function*, **Chem. Vapor. Depos.** 13 (2007) 326-334.
- [123] J. Subocz, A. Valozhyn and M. Zenker, *Effect of the carbon C₆₀, C₇₀ contents on the dielectric properties of polyimide films*, **Rev. Adv. Mater. Sci.** 14 (2007) 193-196.
- [124] H.Z. Alisoy, A. Baysar and G.T. Alisoy, *Physicomathematical analysis of surface modification of polymers by glow discharge in SF₆+N₂ medium*, **Physica A** 351:2-4 (2005) 347-357.
- [125] P. Pissis, D. Fragiadakis, A. Kanapitsas and K. Delides, *Broadband dielectric relaxation spectroscopy in polymer nanocomposites*, in P. Wilhelm (Ed.) *Modern Polymer Spectroscopy*, Macromolecular Symposia, Vol. 265. Wiley-VCH, Germany, 2008.
- [126] Y. Feldman, A. Puzenko and Y. Ryabov, “*Dielectric Relaxation Phenomena in Complex Materials*”, in Y.P. Kalmykov and W.T. Coffey (Ed.) *Fractals, diffusion and relaxation in disordered complex systems*, *Advances in Chemical Physics*, Vol. 133. A Wiley, New York, 2006, 2-30.
- [127] S. Zemat, M.L. Locatelli, T. Lebey and S. Diaham, *Investigations on high temperature polyimide potentialities for silicon carbide power device passivation*, **Microelectron. Eng.** 83 (2006) 51-54.
- [128] A. Tataroğlu and Ş. Altındal, *Study on the frequency dependence of electrical and dielectric characteristics of Au/SnO₂/n-Si (MIS) structures*, **Microelectron Eng.** 85 (2008) 1866–1871.
- [129] G.G. Raju, R. Shaikh and S.Ul Haq, *Electrical conduction processes in polyimide films-I*, **IEEE T. Dielect. El. In.** 15:3 (2008) 663-670.
- [130] A.K. Jonscher, *Dielectric relaxation in solids*, **J. Phys. D: Appl. Phys.** 32 (1999) R57–R70.
- [131] H.P. Maruska and J.G. Stevens, *Technique for extracting dielectric permittivity from data obscured by electrode polarization*, **IEEE T. Dielect. El. In.** 23:2 (1988) 197-200.
- [132] S. Havriliak and S. J. Havriliak, *Comparison of the Havriliak-Negami and stretched exponential functions*, **Polymer** 37:18 (1996) 4107- 4110.

- [133] S. Kalakkunnath and D.S. Kalika, *Dynamic mechanical and dielectric relaxation characteristics of poly(trimethylene terephthalate)*, **Polymer** 47 (2006)7085-7094
- [134] M. Antonietti and M. Neese, *Dielectric and mechanic relaxation in polyelectrolyte-supported bilayer stacks: a model for the dynamics of membranes?*, **Langmuir** 12 (1996) 4436-4411.
- [135] D.K. Das-Gupta, P.C.N. Scarpa, *Modeling of dielectric relaxation spectra of polymers in the condensed phase*, **IEEE Electr. Insul. M.** 15:2 (1999) 23-32.
- [136] O. Bidault, A. Assifaoui, D. Champion and M.L. Meste, *Dielectric spectroscopy measurements of the sub-Tg relaxations in amorphous ethyl cellulose: A relaxation magnitude study*, **J. Non-Cryst. Solids** 351 (2005) 1167-1178.
- [137] T. Rahsi, L. Ibos, N. Ramdani and Y. Candau, *Proceedings of the IEEE International Conference on Solid Dielectrics Vol.1. Toulouse, France, July 5-9, (2004)*, pp. 111-114.
- [138] S. Diahm, M.L. Locatelli, T. Lebey and S. Dinculescu, *Dielectric measurements in large frequency and temperature ranges of an aromatic polymer*, **Eur. Phys. J.-Appl. Phys.** 49 10401 (2010) 1-7.
- [139] S. Diahm, *"Study of the High Temperature Behavior of Polyimide Materials in View of the Passivation of Wide Band Gap Semiconductor Power Devices"* PhD Thesis, Toulouse University France, 2007.
- [140] A.I. Slutsker, Y.I. Polikarpov and K.V. Vasil'eva, *Determination of the activation energy for complicated relaxation processes*, **Phys. Solid State**, 44:8 (2002) 1529-1535.
- [141] G.M. Bartenev, N.I. Shut, V.P. Dushchenko and T.G. Sichkar, *Relaxation transitions in epoxide polymers*, **Polymer Science U.S.S.R.** 28: 3 (1986)699-707.
- [142] H. Treichel, B. Withers, *"Low Dielectric Constant Materials for Interlayer Dielectrics"*, in H.S. Nalwa (Ed.), *Materials and Processing*, Handbook of Low and High Dielectric Constant Materials and Their Applications, Vol. 1. Academic Press, New York, 1999, 1-71.
- [143] J.L. Plawsky, R. Achanta, W. Cho, O. Rodriguez, R. Saxena, and W.N. Gill, *"Mechanical and Transport Properties of Low-k Dielectrics"*, in M. Baklanov, M. Green and K. Maex (Ed.), *Dielectric Films for Advanced Microelectronics*, Wiley Series in Materials for Electronic and Optoelectronic Applications, Wiley, New York, 2007, 137-190.
- [144] P.S. Alegaonkar, A.B. Mandale, S.R. Sainkar and V.N. Bhoraskar, *Refractive index and dielectric constant of the boron and fluorine diffused polyimide*, **Nucl. Instrum. Meth. B** 194 (2002) 281-288.
- [145] S.J. Park, H.S. Kim and F.L. Jin, *Influence of fluorination on surface and dielectric characteristics of polyimide thin film*, **J. Colloid Interf. Sci.** 282 (2005) 238-240.
- [146] Y. Zhang, S. Ke, H. Huang, L. Zhao, L. Yu and H.L.W. Chan, *Dielectric relaxation in polyimide nanofoamed films with low dielectric constant*, **Appl. Phys. Lett.** 92 052910 (2008) 1-3.
- [147] Y.H. Zhang, Z.M. Dang, S.Y. Fu, J.H. Xind, J.G. Deng, J. Wu, S. Yang, L.F. Li and Q. Yan, *Dielectric and dynamic mechanical properties of polyimide-clay nanocomposite films*, **Chem. Phys. Lett.** 401 (2005) 553-557.
- [148] E. Motyl and R. Kacprzyk, *IEEE 9th International Symposium on Electrets, Shangai, Sept 25-30, (1996)*, pp. 608-613.
- [149] P. Pipinys, A. Rimeika and V. Lapeika, *DC conduction in polymers under high electric fields*, **J. Phys. D: Appl. Phys.** 37 (2004) 828-831.

- [150] V. Adamec and J.H. Calderwood, *Electrical conduction in dielectrics at high fields*, **J. Phys. D: Appl. Phys.** 8 (1975) 551-560.
- [151] G.M. Sessler, B. Hahn and D.Y. Yoon, *Electrical conduction in polyimide films* **J. Appl. Phys.** 60:1 (1986) 318-326.
- [152] H. Deligöz, T. Yalçinyuva, S. Özgümüş and S. Yıldırım, *Electrical properties of conventional polyimide films: Effects of chemical structure and water uptake*, **J. Appl. Polym. Sci.** 100 (2006) 810–818.

EKLER

Ek 1. Çalışmada Kullanılan Matlab Programı

```
dccon=4.27e-7;% Log  $\sigma_{ac}$  - Log f grafiğinden alınan dc iletkenlik- $\sigma_{dc}$ 
S=0.21*0.21*pi*1e-4; d=12.7e-6;% temas yüzey alanı ve örnek kalınlığı
%G ölçülen konduktans      %Ölçülen kayıp      %ölçüm yapılan frekans
(S) matrisi                açısı matrisi                için log f matrisi
G=[4.54E-07                tanD=[9.99999                A=[2
4.61E-07                    7.14652                    2.301029996
4.66E-07                    5.23741                    2.477121255
4.68E-07                    4.15213                    2.602059991
4.70E-07                    3.43853                    2.698970004
4.70E-07                    2.93387                    2.77815125
4.70E-07                    2.55274                    2.84509804
4.70E-07                    2.25845                    2.903089987
4.69E-07                    2.02267                    2.954242509
4.68E-07                    1.82987                    3
4.70E-07                    1.25218                    3.176091259
4.72E-07                    0.95154                    3.301029996
4.72E-07                    0.7654                     3.397940009
4.72E-07                    0.64154                    3.477121255
4.73E-07                    0.55259                    3.544068044
4.74E-07                    0.48546                    3.602059991
4.75E-07                    0.43352                    3.653212514
4.77E-07                    0.39277                    3.698970004
4.80E-07                    0.35977                    3.740362689
4.83E-07                    0.3322                     3.77815125
4.87E-07                    0.30959                    3.812913357
4.91E-07                    0.29018                    3.84509804
4.95E-07                    0.27359                    3.875061263
4.99E-07                    0.25892                    3.903089987
5.04E-07                    0.24634                    3.929418926
5.09E-07                    0.23501                    3.954242509
5.14E-07                    0.2251                     3.977723605
5.19E-07                    0.21608                    4
5.29E-07                    0.20043                    4.041392685
5.36E-07                    0.18625                    4.079181246
5.46E-07                    0.17521                    4.113943352
5.51E-07                    0.1646                     4.146128036
5.60E-07                    0.156                      4.176091259
5.67E-07                    0.14825                    4.204119983
5.78E-07                    0.14235                    4.230448921
5.83E-07                    0.13573                    4.255272505
5.92E-07                    0.13056                    4.278753601
5.99E-07                    0.12563                    4.301029996
6.13E-07                    0.10319                    4.397940009
6.28E-07                    0.08815                    4.477121255
6.42E-07                    0.07749                    4.544068044
6.55E-07                    0.0693                     4.602059991
6.65E-07                    0.06255                    4.653212514
6.75E-07                    0.05723                    4.698970004
6.82E-07                    0.05258                    4.740362689
6.91E-07                    0.04888                    4.77815125
6.98E-07                    0.04559                    4.812913357
7.03E-07                    0.04266                    4.84509804
7.05E-07                    0.03992                    4.875061263
7.14E-07                    0.03794                    4.903089987
7.14E-07                    0.03573                    4.929418926
7.17E-07                    0.0339                     4.954242509
7.23E-07                    0.03236                    4.977723605
7.22E-07];                0.03074];                5];
```

```

F=10.^A;%frekans matrisi
%σac (conductivity) değerinin Log f'e göre değişimi
Sigma=G.*d./S;%σac (S/m) matrisi σac=G*d/S
semilogx(10.^A,Sigma,'obla');%σac-Log f eğrisi
XLABEL('{\itLog f (Hz)}','FontName','Arial','FontSize',12);
YLABEL('{\it{\sigma_a_c (S m^{-1})}','FontName','Arial','FontSize',13)
dclieps2=Sigma./(2*pi.*F.*8.854e-12);%Ölçülen kayıp faktörü
%DC iletkenlik etkisi içermeyen net kayıp faktörü
eps2dcsiz=(Sigma./(2*pi.*F*8.854e-12))-(dccon./(2*pi.*F*8.854e-
12)).^0.99;
eps1=dclieps2./tanD;%ölçülen dielektrik sabit
figure
loglog(10.^A,dclieps2,'>')%dc katkılı kayıp faktörü değeri eğrisi
hold on
dckatki=(dccon./(2*pi.*F*8.854E-12)).^0.99;%kayıp faktörü dc bileşeni
loglog(10.^A,dckatki,'r')%dc katkı değeri eğrisi
hold on
loglog(10.^A,(dclieps2-dckatki));%dc katkisi olmayan net kayıp faktörü
XLABEL('{\itLog f (Hz)}','FontName','Arial','FontSize',12);
YLABEL('{\it{Log \epsilon_r^ "}','FontName','Arial','FontSize',13)
LEGEND('{\it{\epsilon_r^ "}','{\it{\sigma_d_c}','{\it{\epsilon_r^
"}_ {\itnet}}')
%Maxwell-Wagner-Sillars etkisi (MWS) hesabı
fmws=360;
tomws=1/(2*pi*fmws);
f=100:20:1000000;
ww=2*pi*f;epsinf=0.0018;K=400;
e2mws=epsinf.*(1+(K./(1+ww.^2.*tomws.^2)));
%ikinci relaksasyon ve ona bağlı epsilon1 ve epsilon2 değerleri
frel1=170;
alfa=0;
beta=1;
f=100:20:1000000;
ww=2*pi*f;
denom=(1+2.*(ww.*(1./(2*pi*frel1))).^(1-alfa)).*sin(0.5*alfa*pi)+
... (ww.*(1./(2*pi*frel1))).^(2-2*alfa)).^(beta./2);
fi=atan(((ww.*(1./(2*pi*frel1))).^(1-alfa)).*cos(0.5*pi*alfa))./
... (1+(ww.*(1./(2*pi*frel1))).^(1-alfa)).*sin(0.5*pi*alfa)));
eps21=((4.5-3.85).*sin(beta*fi))./(denom);
eps11=3.85+((4.5-3.85).*cos(beta*fi))./(denom);
%üçüncü relaksasyon ve ona bağlı epsilon1 ve epsilon2 değerleri
frel2=21000;
f=100:20:1000000;
ww=2*pi*f;
beta2=1;
alfa2=0;
deleps=0.195;
fi2=atan(((ww.*(1/(2*pi*frel2))).^(1-alfa2)).*cos(0.5*pi*alfa2))./...
(1+(ww.*(1/(2*pi*frel2))).^(1-alfa2)).*sin(0.5*pi*alfa2)));
denom2=(1+2.*(ww.*(1/(2*pi*frel2))).^(1-alfa2)).*sin(0.5*alfa2*pi)+
... (ww.*(1/(2*pi*frel2))).^(2-2*alfa2)).^(beta2/2);
eps12=((deleps).*cos(beta2*fi2))./(denom2);
eps22=((deleps).*sin(beta2*fi2))./(denom2);
%birinci relaksasyon ve ona bağlı epsilon1 ve epsilon2 değerleri
frel3=2.5;
alfa3=0;
beta3=1;
f=100:20:1000000;
ww=2*pi*f;
denom3=(1+2.*(ww.*(1/(2*pi*frel3))).^(1-alfa3)).*...
sin(0.5*alfa3*pi)+(ww.*(1/(2*pi*frel3))).^(2-...

```

```

2.*alfa3)).^(beta3./2);
fi3=atan(((ww.*(1./(2.*pi.*frel3))).^(1-alfa3)).*cos(0.5.*pi.*alfa3))
..../(1+(ww.*(1./(2.*pi.*frel3))).^(1-alfa3).*sin(0.5.*pi.*alfa3)));
eps23=((19-3.85).*sin(beta3.*fi3))./denom3;
eps13=((19-3.85).*cos(beta3.*fi3))./denom3;
figure
semilogx(10.^A,(eps2dcsiz),'o');%σdc'siz ölçülen net kayıp faktörü
hold on
%kayıp faktörünü bulmak için üç relaksasyon
bileşeni ile MWS etkisi toplamı
semilogx((f),(eps21+eps22+eps23+e2mws),'r');
hold on
semilogx((f),(eps22),'bla');%kayıp faktörü ikinci relaksasyon
hold on
semilogx((f),(eps21),'g');%kayıp faktörü birinci relaksasyon
hold on
semilogx((f),(eps23),'m');%kayıp faktörü üçüncü relaksasyon
hold on
semilogx((f),e2mws,':');%kayıp faktörü MWS etkisi
XLABEL('{\itLog f}','FontName','Arial','FontSize',12)
YLABEL('\it{\epsilon_r ^{}}','FontName','Arial','FontSize',13)
LEGEND('\it{\epsilon_r ^{}} ölçülen','H-N Yaklaşım Modeli','\it\gamma
relaksasyonu','\it\beta relaksasyonu','\it\alpha relaksasyonu','MWS
etkisi')
figure
semilogx(10.^A,eps1,'o');
hold on
%dielektrik sabiti bulmak için üç relaksasyon
bileşeni ile MWS etkisi toplamı
semilogx((f),(eps11+eps12+eps13+e2mws),'r');
hold on
semilogx((f),(eps12),'bla');%dielektrik sabit ikinci relaksasyon
hold on
semilogx((f),(eps11),'g');%dielektrik sabit birinci relaksasyon
hold on
semilogx((f),(eps13),'m');%dielektrik sabit üçüncü relaksasyon
hold on
semilogx((f),(e2mws),':');%dielektrik sabit MWS etkisi
XLABEL('{\itLog f}','FontName','Arial','FontSize',12)
YLABEL('\it{\epsilon_r ^{}}','FontName','Arial','FontSize',13)
LEGEND('\it{\epsilon_r ^{}} ölçülen','H-N Yaklaşım Modeli','\it\gamma
relaksasyonu','\it\beta relaksasyonu','\it\alpha relaksasyonu','MWS
etkisi')

```

ÖZGEÇMİŞ

Murat KÖSEOĞLU, 1978 yılında Giresun’da doğmuştur. İlkokulu Yeşilgiresun İlköğretim Okulu’nda, ortaokul ve liseyi ise Giresun Hamdi Bozbağ Anadolu Lisesi’nde tamamlamıştır.

1996-2000 yılları arasında İnönü Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü’nde lisans eğitimini tamamlayarak Elektrik-Elektronik Mühendisi olarak mezun olmuştur.

2000-2003 yılları arasında İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elektrik-Elektronik Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisansını tamamlayarak “Yüksek Mühendis” unvanını almıştır.

2000-2002 yılları arasında çeşitli termik ve hidroelektrik santrallerde şantiye mühendisi olarak çalışan Murat KÖSEOĞLU, 2002 yılından itibaren İnönü Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Elektrik-Elektronik Mühendisliği Bölümü’nde araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır.

Murat Köseoğlu evlidir ve iyi derecede İngilizce bilmektedir.