



2006-133

**TÜRKİYE BİLİMSEL VE
TEKNOLOJİK ARAŞTIRMA KURUMU**

**THE SCIENTIFIC AND TECHNOLOGICAL
RESEARCH COUNCIL OF TURKEY**

**Polimer ve Sıvı Kristallerin
Elektronik ve Optik Özelliklerinin
Geniş Sıcaklık Aralığında
Karakterizasyonu**

PROJE NO : TBAG-2400 (103T186)

Temel Bilimler Araştırma Grubu
Basic Sciences Research Grant Committee

91

2006-73333

**Polimer ve Sıvı Kristallerin
Elektronik ve Optik Özelliklerinin
Geniş Sıcaklık Aralığında
Karakterizasyonu**

PROJE NO : TBAG-2400 (103T186)

**Doç. Dr. S. EREN SAN
Doç. Dr. ENGİN BAŞARAN
Arş.Gör. OĞUZ KÖYSAL
Arş.Gör. MUSTAFA OKUTAN
Arş.Gör. ORHAN YALÇIN**

**TEMMUZ 2006
GEBZE**

ÖNSÖZ

Bugün bilimsel, endüstriyel ve tıbbi yönden önem taşıyan pek çok mikro yapının elektronik özellikleri üzerine kapsamlı çalışmalar yapılmaktadır. Polimerler ve Sıvı kristaller bu tür mikro-moleküler yapılardan bazılarıdır. Bu tip yapıların elektro-optik karakterizasyonu cihaz tabanlı çalışmalarda bu sistemlerin çalışma performanslarını önemli derecede etkilemektedir.

TÜBİTAK 'ın TBAG-2400 (103T186) no'lu projesinden sağlanan destek ile sıvı kristal ve bugün yeni gelişmekte olan iletken polimer teknolojisi ile ilgili bir takım ölçüm düzenekleri kurularak elde edilen numunelerin elektro-optik karakterizasyonu yapılmıştır. Polimer ve SK tabanlı numuneler için yapılan ölçümler ve analizler proje raporunda içerilmektedir. Yine aynı şekilde bugün yakıt pillerinde kullanılan bipolar plakaların elektriksel ölçümleri düşük ve yüksek sıcaklık aralığında yapılarak bu plakalar için optimum çalışma aralıkları belirlenmiştir.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	7
ABSTRACT	8
1. Giriş	9
2. Sıvı Kristaller	9
2.1. Sıvı Kristallerin Uygulama Alanları	10
2.2. Sıvı Kristallerin Fiziksel Özellikleri	12
2.3. Sıvı Kristallerin Optik Özellikleri	12
2.4. Sıvı Kristallerin Manyetik ve Elektriksel Özellikleri	14
2.5. Polimerik Sıvı Kristaller	14
2.6. Numunelerin Hazırlanması	15
2.7. Mevcut Deneysel Düzenekler	18
3. Deney düzeneğinin proje kapsamında revize edilerek geliştirilmesi	22
4. Sıvı Kristal – Polimer'lerin Yüksek Sıcaklık Aralıklarında	23
Elektrik ve Dielektrik Ölçümleri	
4.1. Elektriksel Ölçümler	23
4.2. Dielektrik Ölçümler	26
4.2.1. SLCP' ye Ait Sıcaklığa Bağlı Dielektrik Sabiti	26
4.2.2. Dielektrik kaybın "Dissipation factor" sıcaklığa bağımlılığı	28
4.2.3. İletkenliğin frekansa bağımlılığı	29
5. Tiyofen bazlı iletken Polimer'lerin Yüksek Sıcaklık Aralıklarında	32
Elektriksel Özellikleri	
6. Bipolar plakaların Yüksek Sıcaklık Aralıklarında	38
Elektriksel Özellikleri	
7. Sonuç	39
Referanslar	41

Tablo ve Şekiller

	Sayfa
Şekil 1. Nematik Sıvı Kristal Özellik Gösteren Malzemelerin Moleküllerinin Sıcaklığa Bağımlı Durumları	10
Şekil 2. Sıvı Kristallerde Dielektrik Anizotropi.	13
Şekil 3. Sıvı Kristal Ortamdaki Polarize Işığın Davranışı.	13
Şekil 4. Standart Sıvı Kristal hücre.	16
Şekil 5. Sıvı Kristal moleküllerin hücre içerisindeki muhtemel yönelimleri.	16
Şekil 6. (a) E7 sıvı kristal için moleküler şekiller ve yapıyı oluşturan sıvı kristaller.(b) SLCP için moleküler şekil.	17
Şekil 7. Deney DüzenegİN Şematik Gösterimi; M: Ayna; BS: Demet Bölücü, P:Polarizör, F: Nötral densite filtre, N: Numune, θ : Çakışma açısı, D:Detektör.	17
Şekil 8. Boya ve SK molekülleri karışımının uygulanan voltajında yardımıyla aydınlık ve karanlık noktalarda farklı yönelim sergilemesinin şematik gösterimi.	18
Şekil 9. Sıvı kristallerin elektro-optik ölçümleri için kurulan deneysel düzenek: M: Ayna, DL: Mercek, S: Sıvı kristal numune, IA: Empedans analizörü, SM: Multimetre, PC: Bilgisayar.	19
Şekil 10. Lazer etkisi var/yok iken kapasitansın voltaj bağımlılığı; (a) Saf E7, (b) E7/SLCP	20
Şekil 11. Saf E7 ve SLCP katkılı sıvı kristal için dielektrik anizotropinin değişimi.	21
Şekil 12. SLCP katkılı sıvı kristal için iletkenliğin lazer etkisi altında değişimi.	21
Şekil 13. Yüksek Sıcaklık Opsiyonlu Dielektrik Spektroskopi Deney Sistemi	23
Şekil 14. SLCP ince filmi için farklı sıcaklıklarda iletkenliğin logaritmik değişimi.	24
Şekil 15. Farklı sıcaklıklarda uygulanan AC frekansla aktivasyon enerjisinin değişimi.	25

Şekil 16. SLCP ince filmi için farklı frekanslarda dielektrik sabitin sıcaklıkla değişimi.	27
Şekil 17. SLCP ince filmi için farklı frekanslarda dielektrik sabitinin türevinin sıcaklıkla değişimi.	28
Şekil 18. SLCP ince film için farklı frekanslarda dielektrik kaybın sıcaklığa bağımlılığı.	29
Şekil 19. SLCP film için farklı sıcaklıklarda iletkenliğin frekans ile olan değişimi.	30
Şekil 20. S düzen parametresinin sıcaklıkla değişimi.	31
Şekil 21. İncelenen iletken polimerin formülü	32
Şekil 22. PolyThiophene iletken polimerin dielektrik spektrumu (DS), a) reel DS, b) imajiner DS.	34
Şekil 23. PolyThiophene iletken polimerin farklı frekanslarda sıcaklığa bağlı iletkenlik değerleri.	35
Şekil 24. PolyThiophene+SWCNT iletken polimerin dielektrik spektrumu(DS), a) reel DS, b) imajiner DS	36
Şekil 25. PolyThiophene+SWCNT iletken polimerin farklı frekanslarda sıcaklığa bağlı iletkenlik değerleri.	38
Şekil 26. Bipolar plakaların farklı frekanslarda sıcaklığa bağlı reel ve imajiner dielektrik değişimleri	39

ÖZET

Bilimsel, endüstriyel ve tıbbi yönden önem taşıyan pek çok mikro yapının elektronik özellikleri üzerine kapsamlı çalışmalar yapılmaktadır. Polimerler ve Sıvı kristaller bu tür mikro-moleküler yapılardan bazılarıdır. Polimerlerin radyasyon ve benzeri dış etkilerle yaşlandırılması yapısal değişikliklere neden olmakta ve bu durum sensör uygulamalarının hayata geçirilmesine mümkün kılmaktadır. Sıvı kristaller (SK) ise holografik bazlı bilgi depolama sistemleri için ideal davranış sergilemekte ve SK'lerin voltaja ve ışık şiddetine bağımlı elektronik özellik değişimleri farklı çalışmalara konu olmaktadır.

Bu projeye amaçlanan sıvı kristal ve iletken tipteki polimerlerin yüksek sıcaklık aralığındaki karakterizasyonu idi. Bu amaçla ilk kısımda önce Sıvı Kristal (SK) ve polimerlerin karıştırılması ile oluşturulan numunelere ait ölçümler gerçekleştirildi. Kurulan optik düzenekler ile lazer etkisi var/yok iken kapasitansın voltaj bağımlılığı, katkılı ve katkısız sıvı kristallerde dielektrik anizotropi, SLCP katkılı sıvı kristal için iletkenliğin lazer etkisi altında değişimi incelendi.

İkinci grup iletken polimerlerin numune olarak kullanıldığı çalışmalardır. Bu kısımda iletken polimerlerin özellikle SLCP ve Tiyofen Bazlı İletken Polimer'lerin yüksek sıcaklık aralığında frekansa ve sıcaklığa bağımlı elektriksel ölçümleri yapıldı. Yakıt pillerinde önem taşıyan; grafit ve polimer karışımlarıyla oluşan bazı "Bipolar" plakaların ölçümleri de bu proje kapsamında gerçekleştirilerek bu tip yapıların çalışma aralıkları hakkında bazı önemli bilgilerin elde edilmesi sağlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Sıvı kristaller, İletken polimerler, Dielektrik anizotropi, Kapasitans, Empedans, İletkenlik.

ABSTRACT

There are various extensive works on popular micro structures carrying critical importance for science, industry and medical applications. Polymers and Liquid crystals (LC) are some of such materials. Aging of polymers by radiation and such external effects enables the realization of some sensor applications. LC are appropriate materials for holography based information storage systems according to modifications in their optoelectronic properties. There are several works on the electrical behaviors of such systems.

In this project, electrical properties of LC, polymers, conducting polymers and polymer dispersed LC systems are performed and several electrical properties such as capacitance, dielectric anisotropy are investigated when laser illumination is on and off. SLCP doped LC system is one of them. Similar measurements were performed at high temperature intervals and temperature dependencies of the electrical properties are examined for SLCP composite and Thiophene based conducting polymers. Bipolar plates, made up of graphite and polymer mixtures, are another category of samples and important information were acquired throughout the investigations on the material characteristics of the summarized samples.

Keywords: Liquid Crystals, Conducting polymers, Dielectric Anisotropy, Capacitance, Impedance, Conductivity.

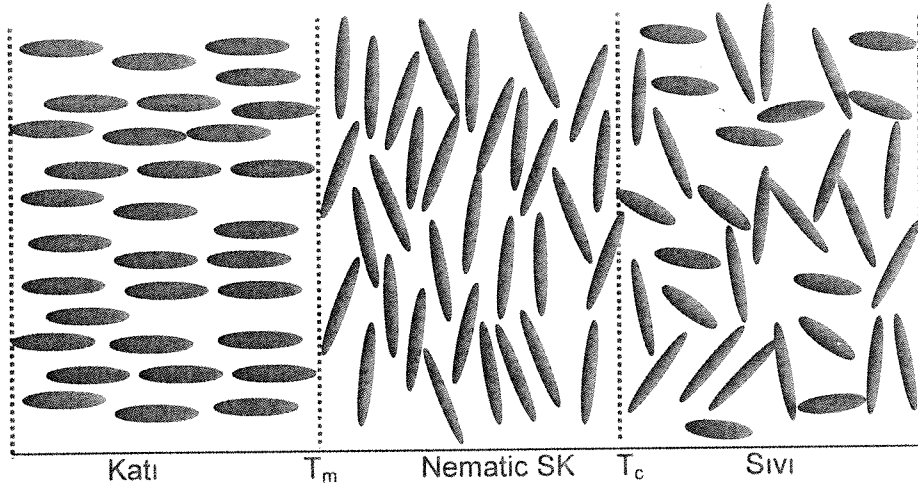
1. GİRİŞ

Yüksek sıcaklıklarda elektriksel karakterizasyon yaparak sıvı kristal ve/veya polimer tabanlı özgün malzemelerin incelenmesi ve muhtemel cihazlar için alt yapı oluşturulması amaçlı karakterizasyon çalışmalarımızı üç ana grupta açıklamak uygun gözükmetedir. 1^{nci} grup çalışma Sıvı Kristal (SK) ve polimerlerin karıştırılması ile oluşturulan numunelere aittir. 2^{nci} grup iletken polimerlerin numune olarak kullanıldığı çalışmalardır. 3^{ncü} grupsa yakıt pillerinde de geçen bipolar plakaların karakterizasyonuna dairdir.

Proje kapsamında gerçekleştirilen çalışmaların açıklamaları öncesinde Sıvı Kristaller (SK) ve bu malzemelerin özellikleri hakkında kısa bilgiler verilmesinin SK-polimer karışımlarının içeriğinin anlaşılması konusunda faydalı olacağı düşüncesindeyiz.

2. SIVI KRİSTALLER

Madde geleneksel olarak katı, sıvı ve gaz olarak sınıflandırılmaktadır. Katı fazda moleküller veya atomlar belirgin örgü pozisyonlarında küçük titreşimler gerçekleştirmekte ancak dönmemektedir. Sıvı fazda, nispeten moleküllerin dönüş serbestliği vardır ancak uzun erişimli düzen yoktur. Gazlarda ise parçacıklar sıkıştırıldıkları hacim içerisinde serbestçe hareket etmektedir. Normal katıların erimesi, örgünün tamamen dağılmasına ve parçacıkların dönüş serbestliğine kavuşmasına neden olmaktadır, erime sonrası oluşan sıvı fazda, moleküller konum ve yönelim yönünden kısa erişimli ilişkilere sahiptir.



Şekil 1. Nematik Sıvı Kristal Özellik Gösteren Malzemelerin Moleküllerinin Sıcaklığa Bağımlı Durumları

SK'ler ise ileri derecede anizotropik sıvılardır ve izotropik özellikli sıvılarla , katılar arasında bir faz olarak sınıflandırılmaktadır. Bu fazda uzun erişimli yönelimsel düzen söz konusudur ve bu düzen sebebiyle bazı katı benzeri özellikler ortaya çıkmakta ancak çekim kuvvetleri genellikle akışı önleyebilecek kuvvette olmamaktadır. Akış bakımından katıya benzeyen durumlar olabilse de bu durumlarda da başka sıvı özellikleri gözlenmektedir. Fiziksel özelliklerindeki ikilem sebebiyle SK olarak isimlendirilen bu tür malzemelerin geniş sıcaklık aralıklarında belirgin faz değişimleri gözlenmektedir.

SK moleküllerin yönelimsel düzenlerindeki beraberlik kısmidir ve moleküller arasındaki kuvvetler de zayıf olduğundan; moleküller dış etkilere karşı yüksek hassasiyet gösterirler. Bu nedenle SKler sıcaklık, basınç, elektrik veya manyetik alan gibi dış etkileri izlemek için muhtelif sensör uygulamalarında kullanılabilmektedir.

Elektronik cihazlardaki SK göstergeler, bu malzemelerin en popüler uygulamalarıdır ve SKlerin göstergelerde sağladığı ince boyut avantajları bu maddeler üzerine yapılan çalışmaların önem kazanmasına neden olmaktadır. Ayrıca SK malzemelerin kullanımıyla yüksek gerilime ve sıcaklığa karşı mukavemetli fiber üretimi de bu malzemelerin kullanıldığı endüstriyel uygulamalardandır.

2.1. Sıvı Kristallerin Uygulama Alanları

SK'ler Fizik, Kimya, Uzay bilimleri, Mühendislik dalları, Biyoloji vs. branşlarda sürdürülen temel araştırmaların konularındandır, ayrıca dijital saat, hesap makinesi ve benzer gösterge ekipmanında, bilgisayar monitörlerinde, televizyon ekranlarında, sanal gerçeklik uygulamalarında, bizimde çalışmalarımızın bir kısmını oluşturan '*polymer dispersed liquid*

crystal ile açılıp kapanabilir camlarda ve daha pek çok endüstriyel ve askeri amaçlı uygulamada kullanılmaktadır. Bu sayılan uygulamalarda genelde nematik ve simektik alt fazlar kullanılmaktadır. Kolesterik SK'ler ise sıcaklık hassasiyetli cihazlarda, tıbbi uygulamalarda, sensör kullanımlarında, sıcaklık ölçüm çalışmalarında, kozmetikte, dekorasyonda, tahribatsız muayene yöntemlerinde yaygın kullanım uygulamalarına sahiptir.

Bilimsel araştırmalarda ve Endüstriyel uygulamalarda önem taşıyan SK malzemelerin karakterizasyonuna ve cihaz uygulamalarına yönelik çalışmalar literatürde bu moleküllerin keşfinden beri yer almaktadır. SK özellik gösteren malzemeler teknolojik uygulamalarının yanı sıra gösterdikleri ilginç etkiler ve sıra dışı moleküler yapıları nedeniyle bilimsel olarak da hem deneysel çalışmalara hem de kapsamlı teorik araştırmalara konu olmaktadır. Bu araştırma etkinliklerinin önemli bir kısmı optik çalışmaları içermektedir. SK moleküller ile Elektromanyetik dalganın etkileşimi farklı deney düzenekleriyle incelenmiş ve çeşitli sonuçlara ulaşılmıştır. Özellikle lazer teknolojisindeki gelişim SK moleküllerin nonlineer optik özelliklerinin farklı deney düzenekleriyle incelenbilmesine ve bu sayede söz konusu malzemelerin hem potansiyel uygulama alanlarının genişlemesine hem de teorik olarak içsel yapılarının daha fazla anlaşılabilmesine imkan sağlamıştır.

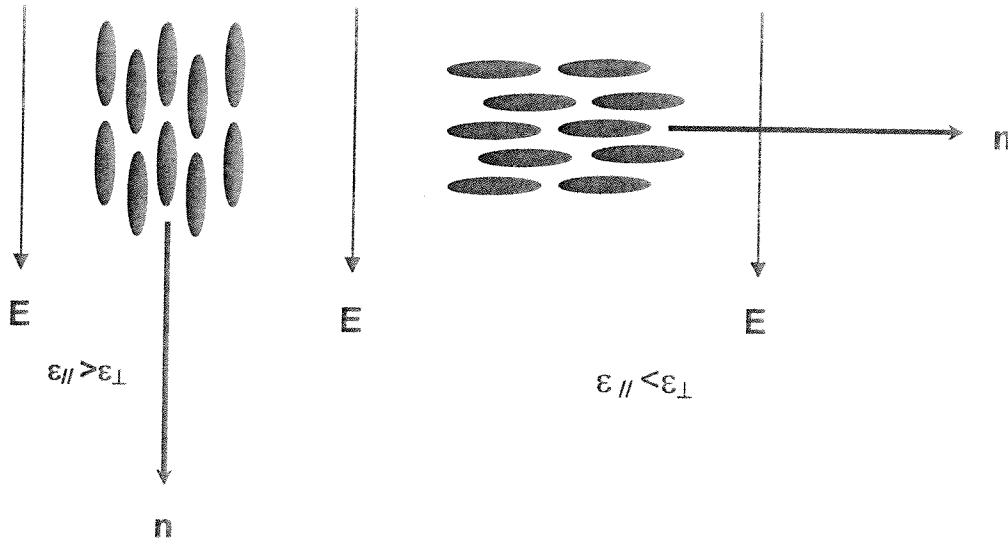
SK'lerin en kritik uygulama alanlarından bir tanesi de gerçel zamanlı holografi ve optik veri depolanması uygulamalarıdır. Bu uygulamalarda malzemenin sergilediği optik nonlineer karakter ve malzemenin maruz bırakıldığı etkiler kritik önem taşımaktadır. Moleküllerin lazerle etkileşimi kapsamında gerçekleştirilen çalışmalar sonrasında; farklı moleküler mekanizmalar çerçevesinde gerçekleşen optik etkili moleküler yönelim için gerekli eşik değerin, nematik SK'lere az miktarda boya katkılanmasıyla (~%1) kayda değer şekilde düştüğünü ortaya koymuştur. Bu konudaki mevcut literatür genelde yeşil ve mavi lazerlerle bu lazerlerin soğurma bandındaki katkı boyalarla yapılan çalışmaları içermektedir. Bu zamana kadar gerçekleştirdiğimiz çalışmalarda optik spektrumun farklı absorbsiyon bölgelerine düşen boyayla katkılanmış nematik SK malzeme üzerinde oluşturulan lazer indüklemeli kırınım ağı ile moleküllerin yönelimi ve bu yönelimden kaynaklanan kırınım incelenmiştir. Bunun yanında sıvı kristallere katkılanan boya ve nano parçacık ve polymer malzemelerin sıvı kristallerin elektro-optik özelliklerinde oluşturduğu değişimler karakterize edilmiştir.

2.2. Sıvı Kristallerin Fiziksel Özellikleri

Lazer teknolojisindeki ilerlemeler sonrasında, malzemelerin optik özelliklerinde ışıqla meydana gelen değişiklikler kolaylıkla incelenebilmektedir. SKler sıradan olmayan özellikleriyle optik yönden ilginç malzemelerdir. Bu malzemelerde, moleküler yönelim mertebesi ve ortalama moleküler yönelim dış etkilere değişebilir. Bu etkiler mekanik gerginlik, manyetik veya elektrik alan gibi parametrelerdir. SKler ileri seviyede çiftkırıcı maddelerdir, yüksek elektrooptik ve magnetooptik katsayılara sahiptirler. Son yıllarda üzerinde kapsamlı araştırmalar yapılan bu malzemeler sensör, gösterge ve hafıza depolama amaçlı pek çok uygulamada kullanılmaktadır .

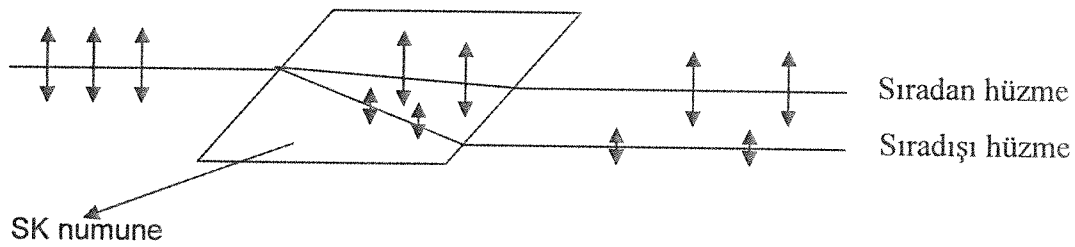
2.3. Sıvı Kristallerin Optik Özellikleri

Nematik SK'ler çift kırıcı özelliktedir, direktör ve buna dik yönde ölçülen kırılma indisleri arasında belirgin bir fark ortaya çıkmaktadır. Böyle bir madde sıvılara ait akışkanlık özelliklerine sahip olmakta ancak elektrik, manyetik ve optik özellikleriyle anizotropi göstermektedir. Nematik SK'lerin optik özellikleri elektrik ve manyetik alan gibi dış etkilere karşı son derece hassastır ve sahip olunan moleküler yönelim uygulanan bir elektrik alanla değişebilmekte bu da az önce bahsedilen anizotropiden ileri gelmektedir. Nematik SK üzerine bir dış Elektrik alan uygulandığı zaman, ortamdaki esneklik kuvvetleri molekülleri önceki konumlarını muhafaza etmeye zorlamaktadır. Bu zorlamayı yenmek için Elektrik alanın bir eşik değeri söz konusudur. Normal olarak kalıcı veya indüklenmeli elektriksel dipole sahip olan moleküller hangi fazda olursa olsunlar uygulanan bir alan boyunca yönelmek eğilimindedirler. Sıvılarda moleküllerin düzensiz hareketleri alan boyunca yönelme şansını ortadan kaldırırken katılarda moleküller arası bağ kuvvetli olduğundan yönelimin gerçekleşmesi zordur. SK ortamdaki moleküller ise uygulanan dış alana karşı tepki göstermektedirler. Dielektrik sabiti uygulanan alan ile SK madde arasındaki etkileşmenin ölçüsüdür. $\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$ ortamın dielektrik anizotropisidir $\epsilon_{\parallel}$ ve $\epsilon_{\perp}$ ise sırasıyla elektrik alana paralel ve dik yönde ölçülen dielektrik sabitlerdir. $\Delta\epsilon > 0$ ise direktör elektrik alana paralel $\Delta\epsilon < 0$ ise alana dik olarak yönelir. Bu durum Şekil 2.11.'de gösterilmektedir.



Şekil 2. Sıvı Kristallerde Dielektrik Anizotropi.

Yukarıdaki şekilde açıklanan durumun çiftkırıcılık (birefringe) olayının başka bir yansıması olduğunu anlamak için kırılma indisiyle dielektrik sabiti arasındaki ilişkiyi hatırlamak kafi'dir. Polarize bir ışık hüzmesi SK'e girdiği zaman iki hüzme'ye ayrılır, bu hüzmeler de düzlem polarizedir. Elektrik alan vektörleri dik yönelimlerde'dir ve SK ortamda farklı hızlarda yayılmaktadırlar, dolayısıyla da iki farklı kırılma indisi olmaktadır.



Şekil 3. Sıvı Kristal Ortamdaki Polarize Işığın Davranışı.

Optik Anizotropi, $\Delta n = n_{||} - n_{\perp}$, olarak da adlandırılan çifte kırınım SKlerin karakterizasyonunda önemli rol oynamaktadır. Şayet optik aksise paralel yayılan hüzmenin kırılma indisi diğer bileşenden daha büyükse Optik Anizotropi pozitif'tir, $\Delta n > 0$, tam tersi durumda ise negatiftir, $\Delta n < 0$.

2.4. Sıvı Kristallerin Manyetik ve Elektriksel Özellikleri

Madde, manyetik alan içindeki davranışına göre temel olarak paramanyetik veya diamanyetik olarak sınıflandırılmaktadır. Fiziksel olarak dış manyetik alanın madde üzerindeki etkisi manyetik duygunluk (χ) olarak isimlendirilen parametre ile tanımlanmaktadır. $\chi = \delta M / \delta H$ ifadesinde M: manyetizasyon ve H: manyetik alan' dır. Herhangi bir anizotropik malzeme için, mesela katı kristal veya SK, χ yönelime bağlıdır ve dolayısıyla iki farklı manyetik anizotropiden bahsedilebilmektedir. Bu noktada başka bir nicelik diamanyetik anizotropi olarak tarif edilebilir. $\Delta\chi = \chi_{//} - \chi_{\perp}$, diamanyetik anizotropinin işareti optik anizotropi ile aynıdır. Paralellik ve diklik dış manyetik alanın yönelim referansına göre dir. SK'ler NMR ölçümleriyle manyetik anizotropi işaretinin belirlenmesi ve polarizasyon mikroskobu ile de 'birefringence' incelenmesine göre sınıflandırılabilir.

2.5. Polimerik Sıvı Kristaller

Polimer sıvı kristaller polimerler ile SK'lerin özelliklerini bir arada bulunduran hibrit yapılar olarak bilinir. Bu yapıların elektro-optik alandaki uygulamaları özellikle de gösterge teknolojisindeki kullanım olanakları oldukça fazladır ve gün geçtikçe de önemini arttırmaktadır. Özellikle optik dalga kılavuzu, elektro-optik modulator gibi nonlineer optik cihazlarda kullanım alanına sahiptirler. Polimerik sıvı kristallerin özel bir tipi olan SLCP(Side Chain Liquid Crystal Polymer) malzemelerin elektrik alana cevap sürelerinin yavaş olması gösterge teknolojisine bir dezavantaj getirdiğinden araştırmacılar şu an bu malzemeler üzerinde düzenlemeler yaparak gerek optik, gerekse elektriksel özellikler bakımından optimum verimle çalışabilen sıvı kristal polimer yapılar geliştirme çabası içindedirler. Bizim çalışmalarımızın da bir kısmı bu yapılar üzerinde yapılmıştır ve yapılmaktadır. SLCP katkılı sıvı kristal yapılarda holografik kayıt amaçlı difraksiyon sinyali verimi incelenmiş, oluşturulan numunelerin lazer indüklemesi altında moleküler yönelim mekanizması irdelenmiştir. Aynı numuneler üzerinde frekans ve besleme gerilimine bağlı olarak kapasitans, empedans, iletkenlik ve dielektrik anizotropi ölçümleri de gerçekleştirilmiş, SLCP katkısının sıvı kristal yapıların elektro-optik özelliklerini üzerinde nasıl bir etki yaptığı yorumlanmış bunlarda uluslararası dergilerde rapor edilmiştir. Proje ile alınan sıcaklık kontrol cihazı bizim laboratuvar

bünyemizde daha önceden bulunan empedans analizörü ile tümleşik çalışmaktadır. Kurulan deneysel düzenek ile gerek sıvı kristal gerekse SLCP katkılı sıvı kristallerin yüksek sıcaklık aralığındaki elektriksel özellikleri ölçülmüştür ve farklı malzemeler geldikçe de ölçülecektir. Numunelerin nasıl hazırlandığı, ve hangi deneysel düzeneklerin kurulduğu aşağıdaki kısımda anlatılmaktadır.

2.6. Numunelerin Hazırlanması

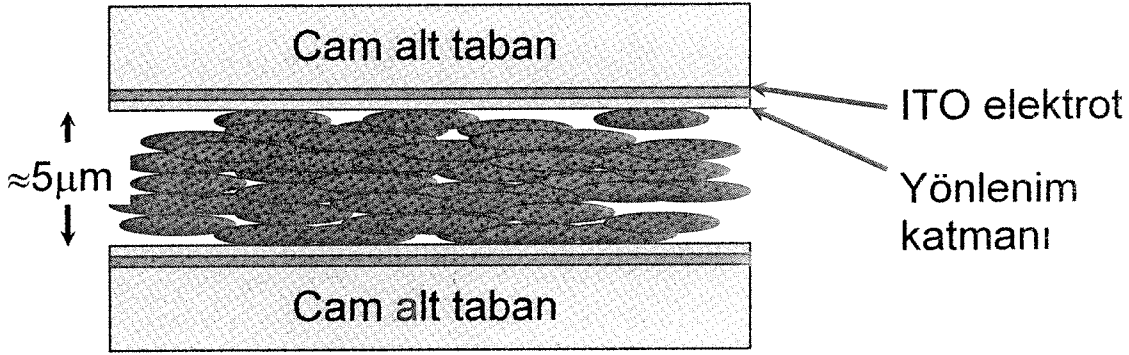
Sıvı kristal konusunda yaptığımız çalışmalar öncelikle sıvı kristal veya hibrit yapının içine konulup ölçümü alınacak hücrenin hazırlanması ile başlar. Moleküler yönelim için elektrik alan uygulanacağından hücrenin yapılacağı camlar ITO kaplıdır. ITO kaplı camlar kullanılacak boyutlara göre 1x2 cm boyutlarında kesildikten sonra yüzey kirliliğinin alınması için temizleme işlemine tabi tutulur. Temizleme safhaları aşağıda verilmiştir.

1. Sıcak sabunlu su ile yıkanması.
2. Saf su ile yıkanması.
3. Sıcak ve kuru hava ile neminin alınması.

Hücre içindeki moleküllerin yöneliminin sağlanabilmesi için cam plakaların ITO kaplı yüzeylerinin PA(Polivinil Alkol) ile kaplanması gerekir. Bu işlem için ilk önce 0.4 gr PA 25 gr saf su içinde çözülür. Çözülme işlemi 3 saat kadar sürmektedir. Çözelti hazırlandıktan sonra saflaştırmak için 1 μ gözenekli filitre ile süzülür.

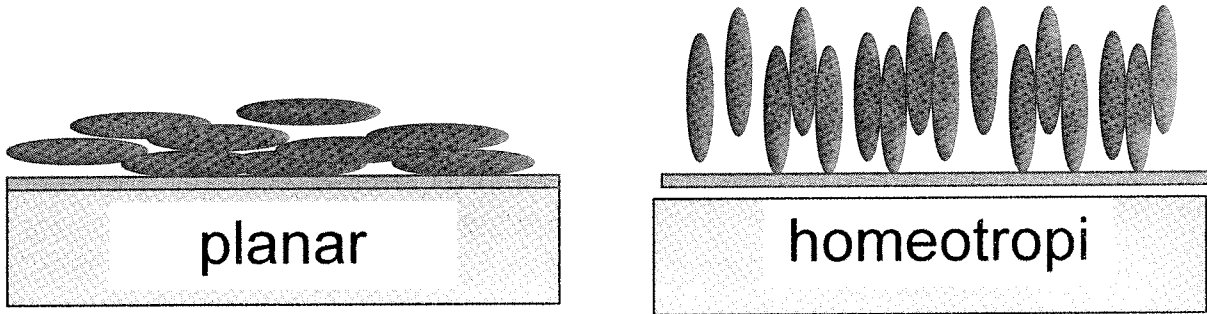
Cam plakaların kaplama işleminde döndürme tekniği kullanılır. Kaplama işleminde Speciality Coating Systems Inc. firmasına ait Model P6700 kaplama cihazı kullanılıyor. Kaplama işleminde cihazın devir sayıları sırası ile 800 devir/dak 10 sn, 2000 devir/dak 10 sn, 3000 devir/dak 10 sn olarak ayarlanmıştır. Kaplama işleminden sonra camlar kuru ve temiz bir ortamda 1 saat boyunca kurumaya bırakılır. ITO'lu yüzeyleri PA kaplı cam plakaların yüzeyinde sıvı kristal moleküllerin girip belirli bir moleküler yönelim sağlanabilmesi için yüzey üzerinde birtakım mekanik işleme ihtiyaç vardır. Bu yüzey etkinlik işlemi sürtme işlemi olarak da adlandırılabilir. Bu işlem sırasında cam plakaların kaplı yüzeyleri lifli bir kadife kumaşa aynı doğrultuda 2-3 kez ve sabit bir kuvvet ile sürtülür. Böylelikle PA kaplı camlar üzerinde mikro kanallar açılmış olur. Hücre yapımı araya bariyer olarak konulan belli bir kalınlıktaki dielektrik filmin epoxy ile yapıştırılmasıyla son bulur. Bu kalınlık ölçümler sırasında tercihe bağlı olarak değiştirilebilir. Biz çalışmalarımızda daha çok 5, 10, 15 mikrometrelik

“mylar” adı verilen bariyerler kullanıyoruz. Yukarda anlatılanlar “planar” hücreler için geçerli olup “homeotropik” hücrelerde (bkz. Şekil 5) yukarıda bahsedilen yüzey etkinlik işlemleri uygulanmayıp, ITO kaplı cam üzerine PVA yerine “lecitin” kaplama yapılması yeterli olmaktadır.



Şekil 4. Standart Sıvı Kristal hücre.

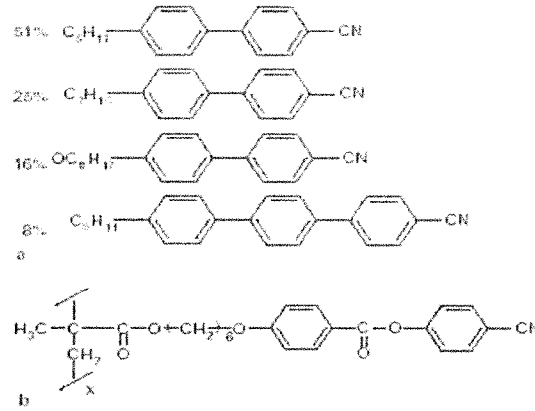
SK moleküllerin hücre içerisindeki yönelimi “planar” ve “homeotropik” olmak üzere iki farklı geometride olabilir.



Şekil 5. Sıvı Kristal moleküllerin hücre içerisindeki muhtemel yönelimleri.

Biz çalışmalarımızda “planar” yönelimli hücreleri hazırlayıp kullanmaktayız.

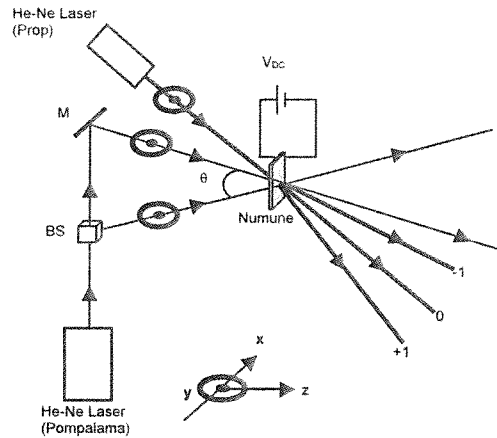
Çalışmada kullanılacak sıvı kristal ve SLCP den oluşan hibrit yapı yüzde oranıyla karıştırılır. Bu çalışmada kullanılan sıvı kristal E7 Merck firmasından temin edilmiştir ve beş sıvı kristalin (51% K15, 25% K21, 16% M24, 8% T15) değişik oranlarda karıştırılmasıyla elde edilir. Çalışmada kullanılan sıvı kristal ve polimer sıvı kristal yapının moleküler yapıları aşağıdaki şekilde verilmiştir. Elektro-optik özellikleri araştırılan polimer sıvı kristal SLCP %10 ile E7 %90 oranında sıcak tabla üzerinde 10 dakika boyunca 50 °C 'de birbirine karışmak üzere muameleye tutulur. Elde edilen hibrit yapı incelenmek üzere daha önceden hazırlanan ve kalınlığı belli olan sıvı kristal hücre içine konulur.



Şekil 6. (a) E7 sıvı kristal için moleküler şekiller ve yapıyı oluşturan sıvı kristaller.(b) SLCP için moleküler şekil.

2.7. Mevcut Deneysel Düzenekler

Sıvı kristaller ile yaptığımız çalışmalarda kurulan temel deneysel düzeneklerden bir kaçını konuya teşkil ettikleri alt yapı sebebiyle kısaca açıklamayı da faydalı buluyoruz. Öncelikle gerçel zamanlı holografi ve optik veri depolanması uygulamalarında malzeme karakterizasyonunda çok önemli bir parametre olan difraksiyon sinyali veriminin ölçümünün gerçekleştirildiği "two-wave mixing" deney düzeneği hakkında kısa bilgi verelim. Deneysel düzenek ve kullanılan optik elemanlar aşağıdaki şekilde verilmiştir.

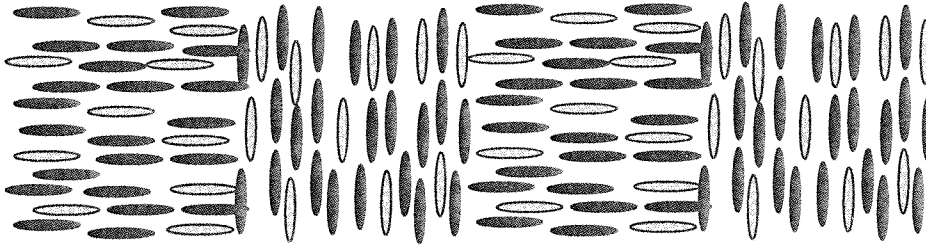


Şekil 7. Deney Düzeneğinin Şematik Gösterimi; M: Ayna; BS: Demet Bölücü, P:Polarizör, F: Nötral densite filtre, N: Numune, θ : Çakışma açısı, D:Detektör.

Şekil 7. de görüldüğü gibi gelen lazer, demet bölücü vasıtasıyla ikiye ayrılmakta ve polarizörler sayesinde çakışan demetlerin polarizasyon kontrolü sağlanmaktadır. Kullanılan demet bölücü lazeri farklı şiddetlerde böldüğünden demetlerin optik güçleri lazer güç metre ile kontrol edilir ve "nötral densite" filtrelerin kullanılmasıyla demetlerin aynı güçte olması sağlanır. Kurulan sistemde kullanılan pompalama lazerinin gücü ayarlanabilir, böylelikle farklı lazer şiddetlerinde ölçüm alma imkanı sağlamaktadır. Elde edilen difraksiyon sinyalinin analizi için görünür bölgede hassasiyet gösteren silikon "foto detektör" kullanılmıştır.

Deney düzeneğimizde sıvı kristal numuneye katılan boya, nanotüp veya polimer sıvı kristalin tipine göre farklı lazerler kullanılabilir. Lazer laboratuvarımız bünyesinde 50 mW gücünde 632 nm dalga boylu He-Ne lazer, 60 mW gücünde 441 nm dalga boylu He-Cd lazer mevcuttur.

Yukarıdaki deney düzeneğindende anlaşılabileceği gibi pompalama lazeri demet bölücü vasıtasıyla iki ayrı demete ayrılmakta ve demetler numune üzerinde çakıştırılarak girişim deseni oluşturulmaktadır. Girişim desenindeki karanlık ve aydınlık bölgelerin periyodikliği, dc voltaj destekli molekül ışık etkileşimi göz önüne alındığında kırınım ağı oluşumu hakkında başlangıç bilgisi sağlamaktadır. SK sistemin üzerinde meydana gelen aydınlık, karanlık bölgeler dc voltajın da yardımıyla, mekanizması daha ileride tartışılan aşamalarla Şekil 8.'de benzetimi sunulan periyodik yapıyı oluşturmaktadır.



Şekil 8. Boya ve SK molekülleri karışımının uygulanan voltajında yardımıyla aydınlık ve karanlık noktalarda farklı yönelim sergilemesinin şematik gösterimi.

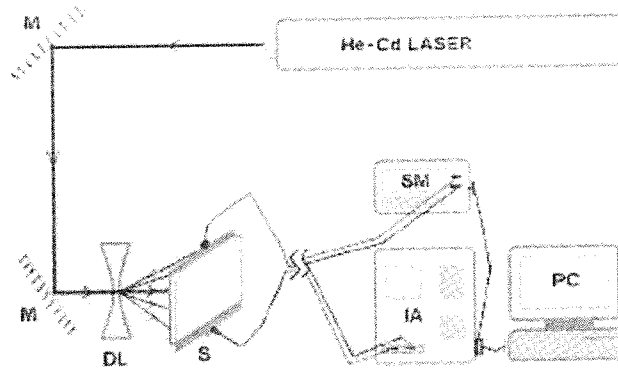
Bu periyodik yapı moleküler düzeyde bir kırınım ağıdır ve kırınım ağı aralığı lazerlerin çakışma açısına bağlı olarak.

$$\Lambda = \lambda / \sin \theta$$

formülüyle belirlenebilmektedir.

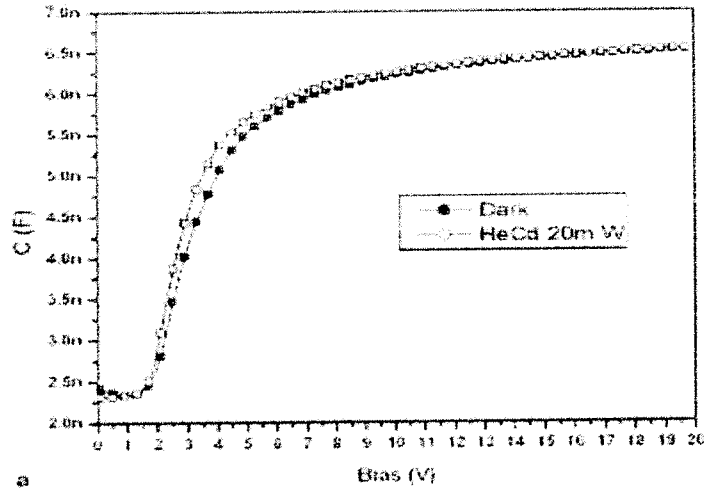
Oluşan kırınım ağı çakışan lazerlerin yansıma gürültüsünü büyütürken kırınım ağı üzerinde difraksiyon oluşturmakta ve bu olay kendinden difraksiyon olarak bilinmektedir. Aynı şekilde şayet başka bir lazer demeti çakışan pompalama lazerlerinin kırınım ağı oluşturduğu bölgeden geçirilirse bu demet de difraksiyona uğramaktadır.

Sıvı kristallerle yapılan çalışmalarda lazer indüklemesinin ve sıvı kristal malzemelere katkılanırılan malzemelerin(polimer, boya, nanotüp) elektro-optik etkisini incelemek için Kurulan diğler bir düzenekte şekil 9' da verilmiştir.

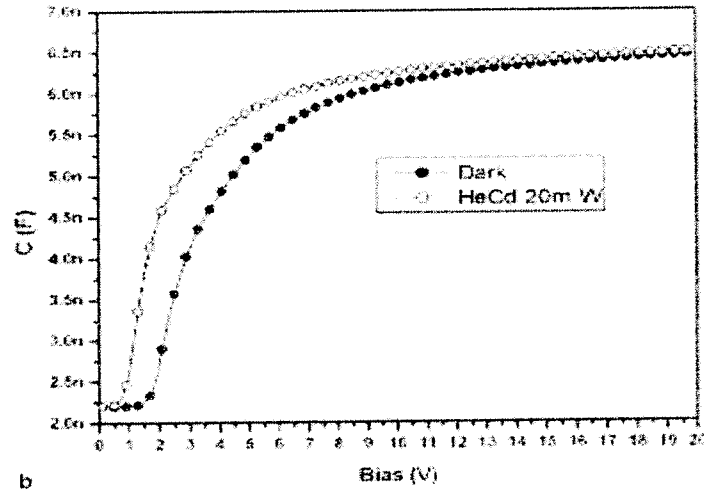


Şekil 9. Sıvı kristallerin elektro-optik ölçümleri için kurulan deneysel düzenek: M: Ayna, DL: Mercek, S: Sıvı kristal numune, IA: Empedans analizörü, SM: Multimetre, PC: Bilgisayar.

Bu düzenekte He-Cd lazerden çıkan demet aynalar vasıtası ile döndürülerek kalın kenarlı mercek üzerine düşürülür. Mercek lazer demetini açarak numune üzerine homojen bir ışık desenini düşmesini sağlar. Numunenin iletken kenarlarından alınan kontaklar empedans analizörüne(HP4194A) ve multimetreye (Keithley Model 2400) bağlanmıştır. Böylece hücrenin empedans, kapasitans, iletkenlik ölçümleri lazer ışığının farklı şiddetleri etkisi altında ölçülür. Sıvı kristallere katkılanırılan ve bizimde proje kapsamında çalışmakta olduğumuz SLCP için aynı deneysel düzenekte iki farklı hücre için ölçümler gerçekleştirilmiştir. Yukarıda da bahsettiğimiz gibi hücrelerden biri E7/SLCP 10% w/w diğeri de saf E7 olarak hazırlanmıştır. Ölçümlerin tümü 441.2 nm dalga boylu He-Cd lazer ışığı altında gerçekleştirilmiştir. Lazerin gücü filitreler yardımı ile 20 mW 'a ayarlanmıştır. Lazer moleköl etkileşiminin baz alındığı sistemimizde ölçümler sonucu dielektrik anizotropi, I/V, kapasitif etkilerde değişimler gözlenmiştir.



a



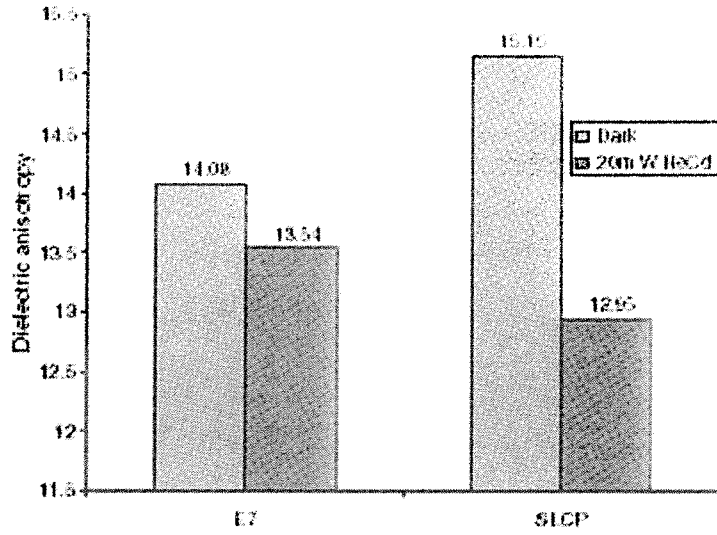
b

Şekil 10. Lazer etkisi var/yok iken kapasitansın voltaj bağımlılığı; (a) Saf E7, (b) E7/SLCP

Şekil 10.'de görüldüğü gibi voltaj etkisi yokken moleküller orjinal konumlarındadır ve minimum kapasitans değeri ölçülmektedir. Voltaj uygulanmaya başladığında moleküller yönelime başlar ve kapasitans değeri değişir. Doyum voltajı 5V civarında maksimum kapasitans elde edilir. Grafiklerden de görüldüğü gibi SLCP katkılı numunede lazer pompalaması doyum voltajını daha fazla geri çekmektedir. Yani ışık etkisi altında anahtarlama hızı artmıştır. Bu etki ortamın polarizasyon değerinin katkılanmayla artmasından kaynaklanabilir. Sıvı kristallerin kendiliğinden polarizasyonuna ek olarak SLCP molekülleri ek bir katkı sağlamaktadır.

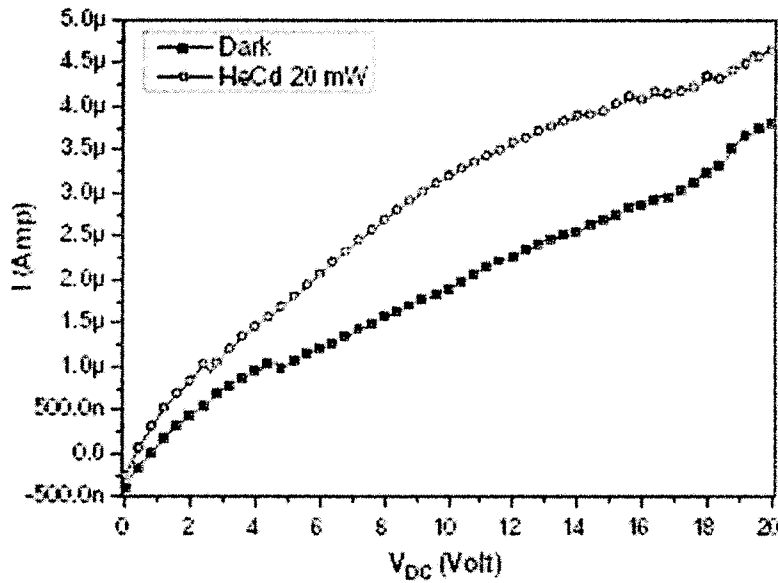
Bu grafikteki kapasitans değerleri kullanılarak aşağıdaki formülden dielektrik anizotropi değerleri hesap edilebilir. Elde edilen değerlerin değişimi aşağıdaki grafikte (şekil 11) görülüyor.

$$C = \epsilon_0 \cdot \epsilon \cdot \frac{A}{d}$$



Şekil 11. Saf E7 ve SLCP katkılı sıvı kristal için dielektrik anizotropinin değişimi.

Grafikten de görüldüğü gibi lazer etkisi altında saf E7'e göre SLCP katkılı E7'deki dielektrik anizotropi değişimi daha fazladır. Buradan foto-indüklemenin moleküler oryantasyonda son derece etkili olduğu çıkarılmaktadır. SLCP katkısı ortamdaki charge-carrier yoğunluğunu da etkilemektedir.



Şekil 12. SLCP katkılı sıvı kristal için iletkenliğin lazer etkisi altında değişimi.

SLCP katkılı numunede iletkenlik, uygulanan voltaj ile artış eğilimindedir. SLCP moleküllerinin lazer etkileşimi sonucu oluşan "space-charge field" etkisi baskın karakter olarak gözükmemekte ve bu da foto-iletkenliğin artışıyla kendini göstermektedir (şekil 12).

Oda sıcaklığında yapılan bu araştırmanın yüksek sıcaklık ölçümleri ile geniş sıcaklık aralığındaki karakterizasyonuna geçerse, bu amaca yönelik olarak proje kapsamında gerçekleştirilen çalışmalardan bahsedelim;

3. Deney düzeneğinin proje kapsamında revize edilerek geliştirilmesi

Elektriksel karakterizasyon için hazırlanan deney düzeneğimiz aşağıdaki şekilde verilmiştir. Projemiz kapsamında sıvı kristallerin ve polimerlerin dielektrik özelliklerinin incelenmesi için dielektrik spektroskopi yöntemi kullanılmıştır. Dielektrik ölçümleri için malzemeye uygulanan bir elektromanyetik dalga ve bu sinyale karşı verdiği cevap kapasitans köprüsü metodu ile değerlendirilmek suretiyle elektriksel yük sığası ve iletkenliği aynı anda ölçülmüştür. Ölçülen parametrenin çok küçük olmasından dolayı Novocontrol sistemi bütün dış etkenlerden korumak için en ideal kreostat sistemidir. Novotherm ve Empedans analizörü arasındaki kablolama sisteminde, kayıp faktörü düşük, kendi özel kalibre edilmiş bu ölçüm düzeneğine ait standart koaksiyel kablolar kullanılmıştır. Böylelikle kayıplar ve hata payları önlenmeye çalışılmıştır. Tüm sistemimiz ayrı bir topraklama ünitesine bağlanıp, deney sisteminde kullanılan tüm cihazlardan alınan toprak uçları tek bir noktada birleştirilip toprağa verilmiştir. Elektriksel ve dielektrik karakterizasyonu için gerekli spektroskopik düzene bu ölçümler için önemli bir faktör olup gerekli ölçüm cihazı HP 4194A Impedance/Gain-Phase Analyzer' dır. Eğer ölçülecek empedans çok küçük ise ($>1\Omega$) kablolar arası etkileşim hatalı sonuçlar verir. Bunun için bir otomatik balans köprüsü genel olarak empedans analizörünün ön panelindeki dört çıkış kullanılarak yapılır. Bu çıkışlar yüksek akım (Hc), yüksek potansiyel (Hp), düşük potansiyel (Lp) ve düşük akım (Lc) çıkışlarıdır. Bu etkileri elimine etmek için dört terminal konfigürasyonu kullanılır ve Novocontrol kreostat bu düzeneğe uymaktadır. Her iki cihazın (HP4194A ile Novotherm) 4 noktası arasında özel koaksiyel kablolar ile alınan Hc ve Hp ekran çıkışları ve Lp ve Lc ekran çıkışları birleştirilir. Kreostat içinde elektrotlar arasına (SK-Polimer) hücresi yerleştirilir. Böylece bu dört-nokta bağlantı şekli ile 100 Hz-15 MHz arasında, 25-400 °C arasında uyumlu olarak ve bilgisayar kontrollü ölçüm yapabilme imkanı sağlar. Bu deney düzeneği şekil A da görülmektedir.

HP4194A ve NOVOTHERM Sıcaklık Kontrol Sistemi Özellikleri

HP4194A ölçüm hassasiyeti %0.17.

Yüksek kalitede anahtar değişimli sıcaklık control sistemi.

Sıcaklık aralığı 20 - 400 °C

Sıcaklık artışı 0.1 °C/dak. mümkün (daha hızlı da ayarlanabilir)

12 bit ADC mikroişlemci ile ve GPIB haberleşmeli giriş



4. Sıvı Kristal – Polimer’lerin Yüksek Sıcaklık Aralıklarında Elektrik ve Dielektrik Ölçümleri

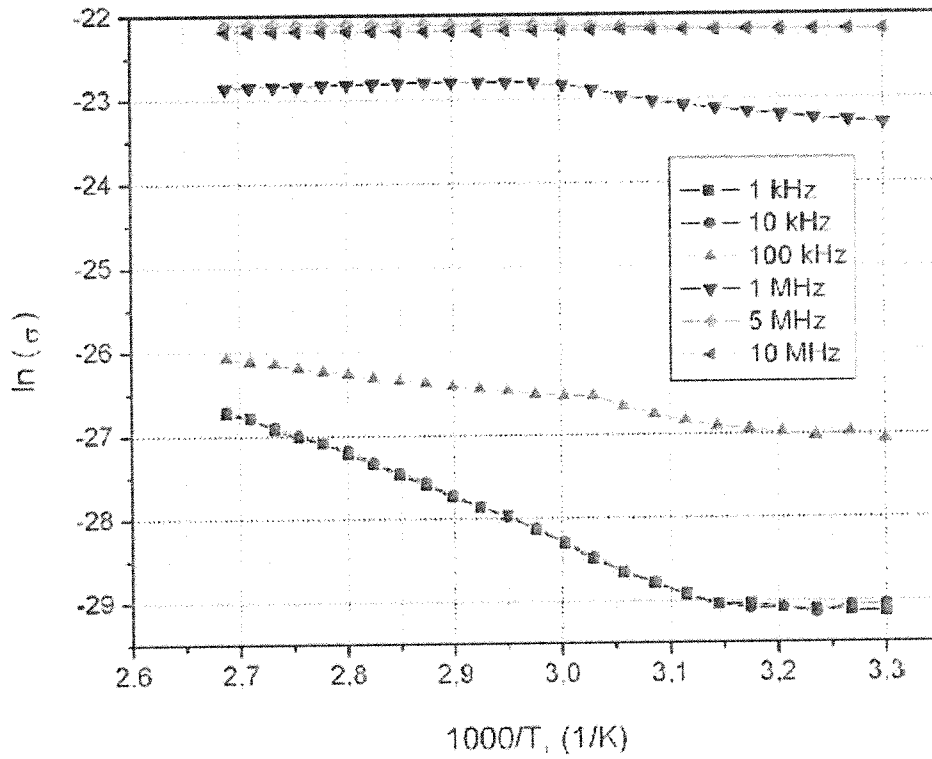
Kapalı devre Novocontrol - Novotherm BDS 1200 (25 – 400 °C) ısıtmalı kreostat ile 300- 370 K arasında farklı frekanslarda yapılan elektriksel iletkenlik (σ_a) ölçümlerinde Sıvı Kristal - polimerlerde dikkate değer sonuçlar vermiştir. Şekil 1 de sıcaklığa bağlı farklı frekanslarda AC iletkenlik 300-370 K sıcaklık arasındaki ölçüm sonuçları verilmiştir. Arrhenius yasasını uyan iletkenlik ifadesi

1

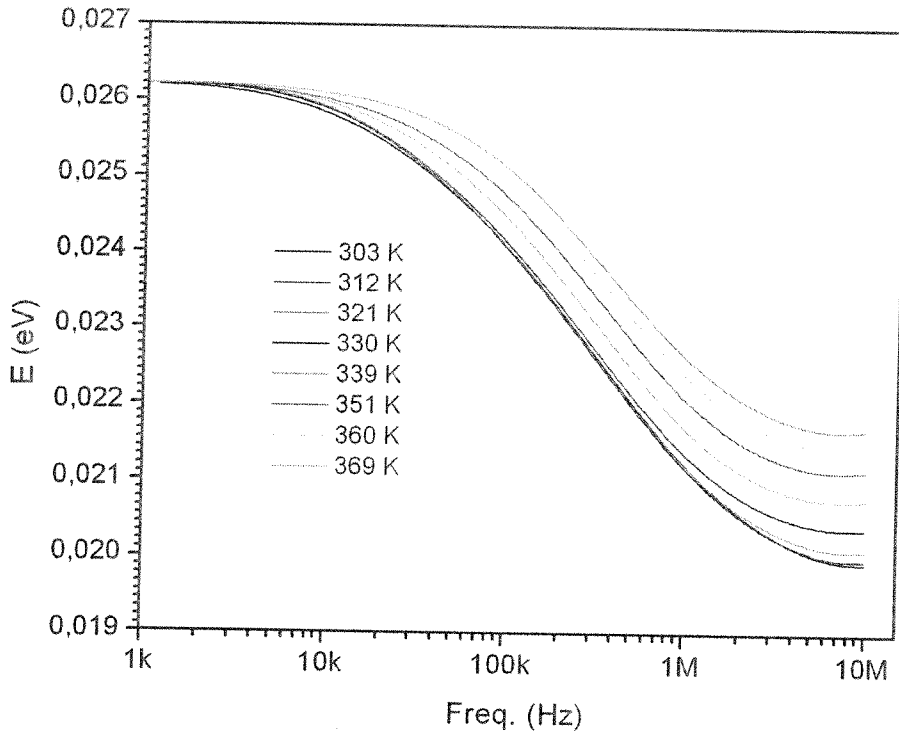
23

ait durum belirginliğini düşük frekanslarda sergilemektedir. Bu durum yüksek frekanslarda değişen frekans ile iletkenliğin değişimi lineer ve eğimi sıfıra çok yakın olmasından ve dolayısı ile tek bir aktivasyon bölgesinden bahsedebiliriz. Aktivasyon enerjisi genel olarak artan frekans ile azalmaktadır. Bu durum, farklı sıcaklıklar için frekansa bağlı aktivasyon enerji değişimlerine ait grafik şekil 2 de görülmektedir. Bu grafikten de görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça, aktivasyon enerjisinin artacağı da doğrulanmıştır.

Bu da göstermektedir ki uygulanan alanın frekansı lokalize durumlar arasındaki elektronik atlamaları iletmekte dolayısıyla aktivasyon enerjisi frekansla düşmektedir. Frekans artışıyla AC iletkenliğin artması ve aktivasyon enerjisinin düşmesi sekmenin iletkenlik mekanizmasından olduğunu doğrulamaktadır. Şekil 2.'de aktivasyon enerjisinin frekans bağımlılığı gösterilmektedir. Düşük frekanslar için sabit alınmış ve sonra frekanstaki artışla düşmüştür. Uygulanan alanın frekansındaki artış atomik merkezlerdeki elektronik atlamaları artırmıştır. Sonuçta aktivasyon enerjisi frekansla düşmektedir(Okutan, 2005).



Şekil 14. SLCP ince filmi için farklı sıcaklıklarda iletkenliğin logaritmik değişimi.



Şekil 15. Farklı sıcaklıklarda uygulanan AC frekansla aktivasyon enerjisinin değişimi.

4.2. Dielektrik Ölçümler

4.2.1. SLCP' ye Ait Sıcaklığa Bağlı Dielektrik Sabiti

Dielektrik sabiti ϵ' numunelerin kapasitans ölçümlerinden aşağıdaki formüle bağlı olarak değerlendirilirse,

$$\epsilon' = \frac{Cd}{\epsilon_0 A}$$

buradaki değerler numunenin d = kalınlığı, A = etkin alanı, C = kapasitans ve ϵ_0 = serbest uzayın dielektrik sabitidir.

Şekil 3' te SLCP polimer numunesine ait sıcaklığa (300-370 K) ve frekansa (1k, 10k, 100k, 1M, 5M, 10M Hz) bağlı olarak reel dielektrik sabitleri verilmektedir. Reel dielektrik sabiti büyüklüğü yüksek frekanslarda doyuma ulaştıktan sonra kuvvetlice düşerler. Bu değerler sıcaklığa bağlı olarak 1M Hz de zayıf bir şekilde ve düzleştirmektedir. Reel dielektrik sabiti yaklaşık olarak 10M Hz den daha yüksek frekanslarda sıcaklıktan bağımsızdır. Dielektrik sabitinin reel kısmı değerlerinin piklerinde yüksek frekanslara doğru genişleme olmakta ve frekans arttıkça piklerin yüksek sıcaklığa doğru kayması gerçekleşmektedir. Bu eğilim sürmekte ve frekans daha da artırıldıkça pik genişlemesi piklerin kaybolması ile sonuçlanmaktadır. Polimer katkılı sıvı kristal hücresi oda sıcaklığından yüksek sıcaklıklara doğru ilerledikçe faz geçişine uğrar. Bu faz geçişleri şekil 4'de gösterilmiştir. Faz geçişi düşük frekanslarda net bir şekilde sergilenmekte olup faz geçişi sıcaklığı $T_c=333$ K' de meydana gelir. Bu faza geçişte oransızlığın değişimi henüz tespit edilememiştir. Bu faz geçişi ile oranlı fazdan oransız faza geçme veya düzenli yapıdan düzensiz yapıya geçişleri durumunu belirlemektedir. Bu faz geçişi, nematik fazdan izotropik faza geçiş " $T(N-I)=T_c$ " sıcaklığını belirler. Böylelikle sıcaklığa bağımlı ölçümler ile numunelerin yapılarını tayin etmiş olmaktadır. Yapısal analiz için sıcaklık parametrelerine bağımlı ölçümler, kristalik özellikleri hakkında ve kullanılma alanları belirlenmesinde bilgiler vermektedir.

Numuneler için 1 kHz' den 10 MHz aralığında sıcaklığa karşı $\frac{d\epsilon}{dT}$ dielektrik sabitinin türevinin

grafığı Şekil 4'te gösterildi. Eğriden 1 kHz için yaklaşık 333 K civarında "anomali" sayılabilecek bir faz geçişi gözlemlenmektedir. Faz geçişi ϵ değerlerinde hızlı bir sıçramaya uğrar. Böylece dielektrik sabiti değerlerinin aniden değiştiği vurgulanmalıdır. Bu, dipol gruplarının yeniden yönelimlerinin sürekli serbestliğiyle ilgili olmalıdır. Faz geçiş sıcaklığını

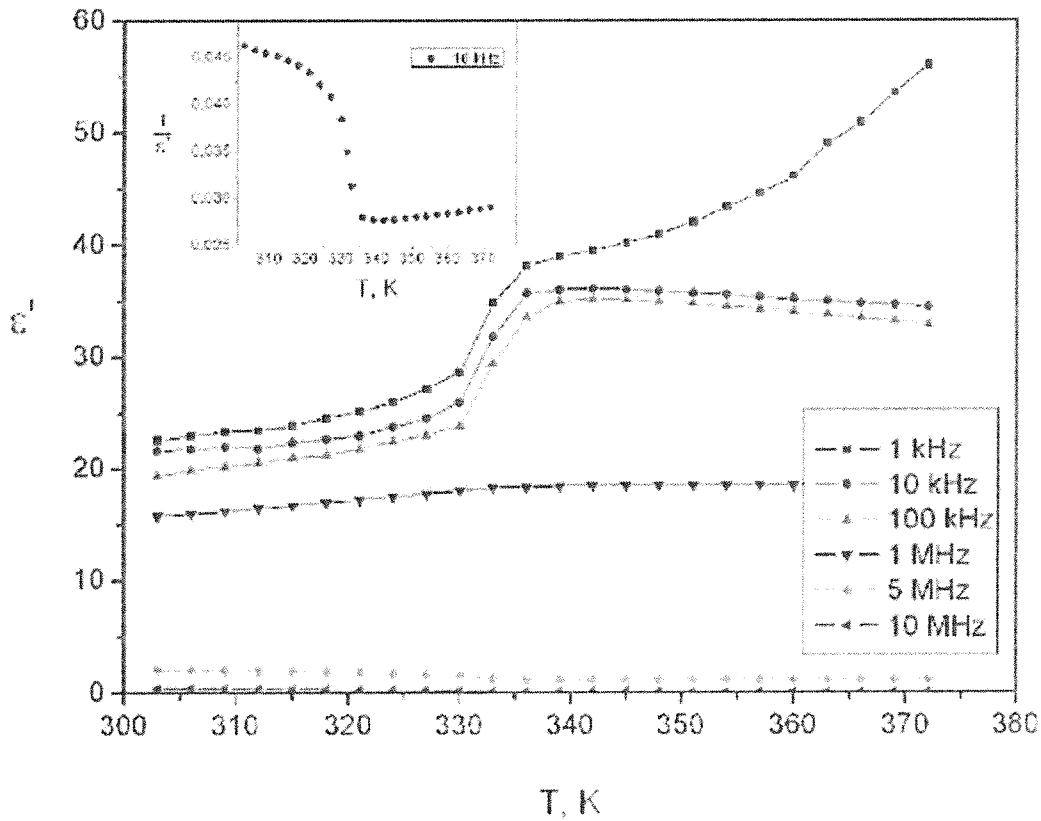
tain etmek için T'ye karşı $\frac{d\epsilon}{dT}$ grafiği çizildi. Şekil 4 sıcaklığa karşı $\frac{d\epsilon}{dT}$ 'nin grafiğini gösterir.

$\frac{d\epsilon}{dT}$ değerleri sıcaklık ile artar, bir maksimuma ulaşır ve sonra sıcaklık ile azalır.

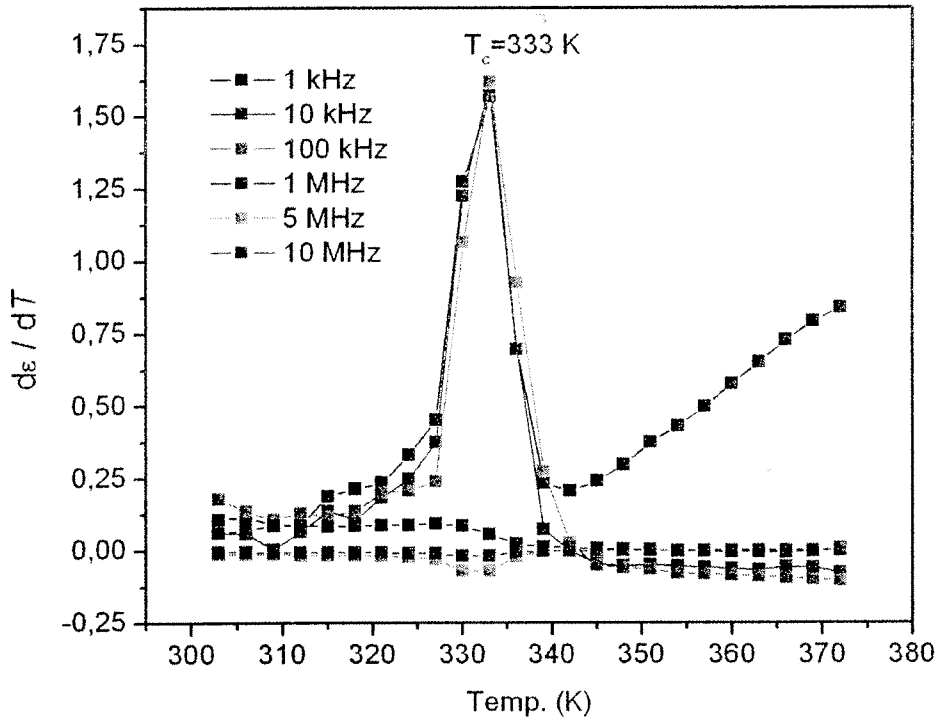
Sıcaklık ile dielektrik sabitinin değişimi Curie-Weiss denklemi ile tanımlanır,

$$\epsilon = \frac{C}{T - T_0}$$

Burada C=Curie-Weiss sabiti ve T_0 = Curie-Weiss sıcaklığıdır. Faz geçişinin mertebesi bu denklem ile belirlenebilir. Eğer T_0 faz geçiş sıcaklığı T_c 'ye eşitse, faz geçişi birinci mertebededir, $T_0 \neq T_c$ olduğunda ise ikinci mertebeden olur. Curie-Weiss sabitleri ve sıcaklıkları, sıcaklığa karşı $1/\epsilon$ grafiklerinin eğim ve kesimlerinden elde edilir. Elde edilen değerler fazın 1. mertebe olduğunu akla getirir.



Şekil 16. SLCP ince filmi için farklı frekanslarda dielektrik sabitin sıcaklıkla değişimi.

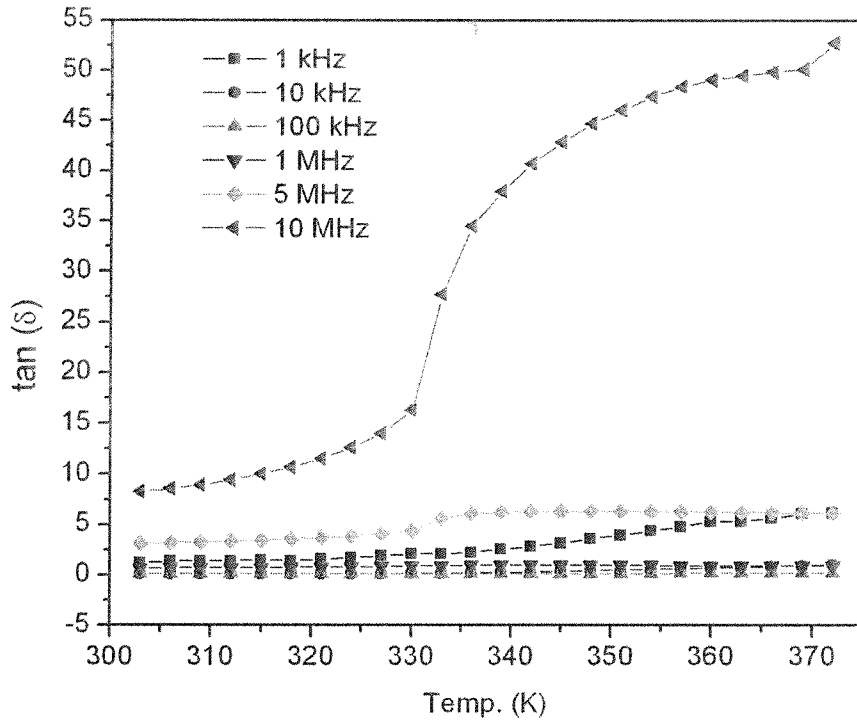


Şekil 17. SLCP ince filmi için farklı frekanslarda dielektrik sabitinin türevinin sıcaklıkla değişimi.

Bazı frekanslarda dielektrik sabitinin reel kısmının sıcaklık bağımlılığı ile ilgili, faz geçişleri civarında dielektrik sabitin türevi çeşitli frekanslar için sıcaklık bağımlılığı 10^3 - 10^7 Hz frekans aralığında şekil 4'te verilmiştir. Buna göre şekilden de görüldüğü gibi dielektrik sabiti güçlü bir dispersiyon, 333 K de pikin değişimini ortaya koymaktadır. Çok yüksek frekanslar (10^7 Hz) uygulandığında "anomaliler" doğal olarak zayıflamaktadır. 333 K'deki piklerin farklı ac alan bağımlılıklarından açıkça bu fazın farklı yapılardan kaynaklandıkları sonucuna varılabilir.

4.2.2.Dielektrik kaybın "Dissipation factor" sıcaklığa bağımlılığı

Dielektrik kayıp ($\tan \delta$) 300 K'den 370 K'e, 1KHz - 10 MHz frekans aralığında ölçüldü. Şekil 5 altı farklı frekansta sıcaklığa karşı dielektrik kaybın ($\tan \delta$) grafiğini gösterir. Dielektrik kayıp 10 Mhz için geçiş sıcaklığı civarında genel bir pik sergiler. Bununla birlikte pik şiddetleri farklı frekanslarda çok küçüktür.



Şekil 18. SLCP ince film için farklı frekanslarda dielektrik kaybın sıcaklığa bağımlılığı.

Uygulanan alanın frekansı 1KHz-1MHz aralığında olduğunda dielektrik kayıp 330 K' den düşük sıcaklıklarda hemen, hemen etkisiz kalır. Bir başka deyişle dielektrik kayıp değerlerinin çok küçük olduğu düşük sıcaklıklarda, alan frekansının (1KHz-1MHz) ne olduğuna bakılmaksızın ölçüldü. 330 K' den yukarı sıcaklıklara gidildiğinde dielektrik kaybın statik değerinin durumu aniden değişir. Eğrinin yassılaştırmadan sonra 330 K' de elde edilen bir maksimum değer sıcaklık ile büyük ölçüde artar.

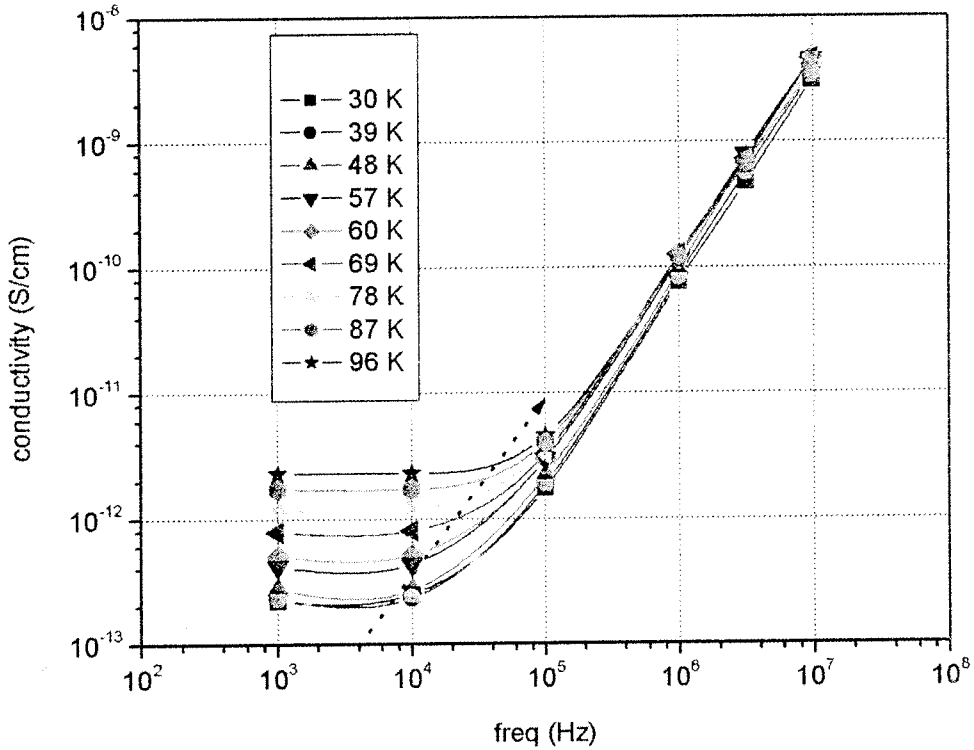
4.2.3. İletkenliğin frekansa bağımlılığı

SLCP ince filmi için sıcaklığın farklı değerleri için $\sigma_{TOTAL}(w,T)$ iletkenliğin frekansa bağımlılığı Şekil 6 'da gösterildi. Ölçülen toplam iletkenlik $\sigma_{TOTAL}(w,T)$ aşağıdaki denklem ile AC iletkenliği $\sigma_{AC}(w,T)$ ve DC iletkenliği σ_{DC} 'ye bağlıdır(Conte, 2004).

$$\sigma_{TOTAL}(w,T) = \sigma_{DC}(w) + \sigma_{AC}(w,T)$$

İletkenliğin frekansa bağımsızlıkları düşük frekans değerlerinde gözlemlendi. Bu bağımsızlıklar artan sıcaklık ile yüksek frekanslara gider. İletkenliğin frekansa bağımsızlığı uygulanan elektrik alana karşılık hareketli iyonlarının uzun menzile taşınmasına

yorulabilir(Vijayakumara, 2006). Düşük frekanslarda uygulanan alanın sıçrama iletimini başlatmak için yetersiz olmasından kaynaklanabilir. Ona göre, sadece iletim mekanizması taşıyıcılarının sürüklenmesine bağlıdır ve ekstra sürüklenme yaratılmaz. Sonuç olarak bu aralıktaki iletkenlik uygulanan alanın frekansından bağımsız hareket eder.



Şekil 19. SLCP film için farklı sıcaklıklarda iletkenliğin frekans ile olan değişimi.

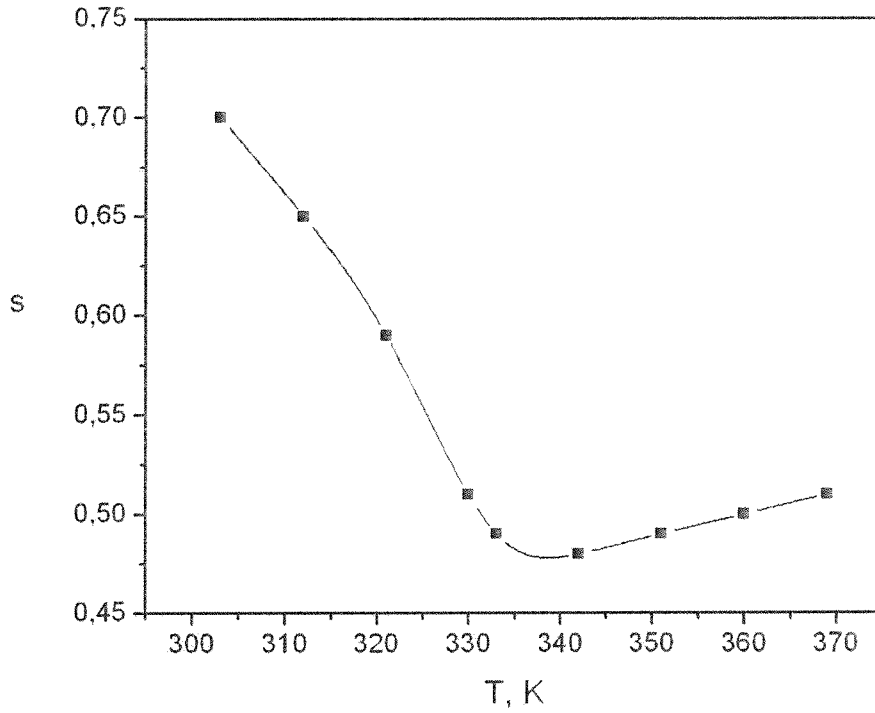
Relaksasyon etkilerinin oluşumunun başlamasında sıçrama frekansı w_{hopping} 'nin sıcaklıktaki artış ile daha yüksek frekanslara doğru hareket ettiği gözlemlendi. Bu Şekil 6'daki ok yardımıyla açıkça görülür. Aynı zamanda w_{hopping} 'in termal olarak harekete geçtiği bulunmuştur.

Yüksek frekanslarda $\sigma_{AC}(w, T)$ 'nin frekans ile lineer olarak arttığı Şekil 6'da görülür. $\sigma_{AC}(w, T)$ 'nin frekansa bağlılığını benzer davranışı incelenen tüm filmler için elde edildi(Farid, 2005). Yüksek frekanslarda iletkenlik aşağıdaki gibi, frekansın bir üssü olarak varsayılarak değişken frekansa kuvvetli olarak bağlıdır(EI-Barry, 2005).

$$\sigma_{AC}(w, T) = A(T)w^{s(T)}$$

Burada A ve S sabitlerdir. Frekansa bağlı üs S, elektronun çok parçacık etkileşimlerini gösteren karakteristik parametredir. Bu malzemenin sıcaklığına bağlıdır ve genel olarak 1'e eşit veya küçüktür. Bu numunedeki hataların varlığından çıkan "extrinsic" dipoller ile yüklerden kaynaklanır(Okutan, 2005). Frekanstaki AC iletkenliğinin üs yasasına bağlılığı

evrenseldir ve çeşitli yükseklikteki enerji bariyerleri ile ayrılan tuzak alanları boyunca yük taşıyıcılarının kısa menzil sıçramalarına bağlıdır. S parametresi sıcaklığa bağlıdır ve artan sıcaklık ile azaldığı görülür. S üstel frekans değerinin sıcaklık yavaşça artırıldığında hızlı olarak azaldığı da gözlemlendi. Parametrenin sıcaklığa bağlılığı faz geçiş sıcaklığında ani olarak değişir. Yüksek sıcaklıklarda, komşu dipoller arasındaki etkileşim düşük sıcaklıklardaki gibi çok küçüktür.

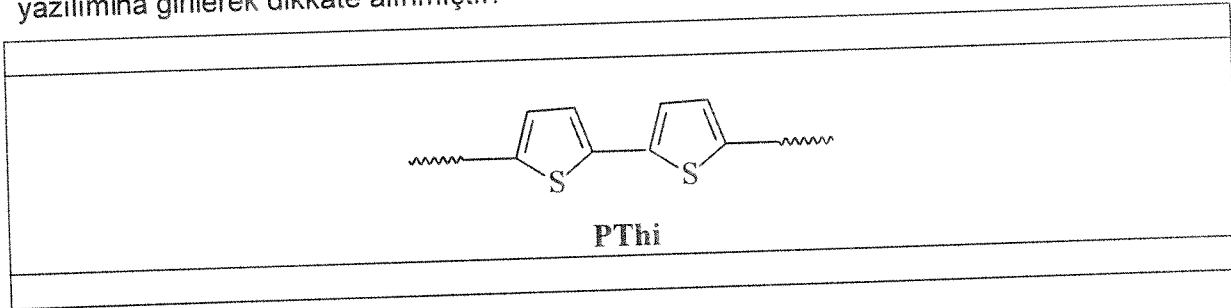


Şekil 20. S düzen parametresinin sıcaklıkla değişimi.

5. Tiyofen Bazlı İletken Polimer'lerin Yüksek Sıcaklık Aralıklarında Elektriksel Özellikleri

Polimerler, yani plastikler, metallerin aksine yalıtkan ve elektriği iletmeyen maddeler olarak bilinmekteydi ve bu özelliği ile de elektrik tellerinin kaplanması kullanılmaktadır. Çünkü böylece elektrik tellerinin canlılarla ve birbirleriyle kısa devre teması önlenir. Ancak, bütün bunlarla birlikte Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid ve Hideki Shirakawa isimli bilim adamları yaptıkları buluşlarıyla bir polimer olan poliasetilenin (polyacetylene) hemen hemen bir metal gibi iletken olabileceğini gösterdiler. Bu buluşla polimerlerin hep yalıtkan olma imajı da değiştirilmiş olmaktadır. Bu bilim adamları bu buluşları ve polimerlerle ilgili sonraki çalışmalarından dolayı Nobel 2000 kimya ödülüne layık görülmüşlerdir. Polimerlerin iletkenlik vb. elektriksel özelliklerinin sıcaklık bağımlılığıyla "stimuli responsive" polimerler ve sensörler tasarlanması da yaygın araştırma konularındandır.

Araştırmalarımızda incelediğimiz ve GYTE Kimya bölümü Öğretim üyesi Yrd. Doç. Dr. Faruk YILMAZ tarafından sentezlenen iletken polimerin formülü aşağıdadır. Bu polimer paletler (ca 10 000 psi) basınç altında ve birkaç dakikalık hidrolik presleme işlemi ile disk şekilli paletler getirilerek ölçümler alınmıştır. Palet ebatları ölçüm haznemizin boyutlarına göre ayarlanmış olup gerek çap gerek kalınlık bilgileri hassas mikrometre ile ölçülerek cihazın ölçüm yazılımına girilerek dikkate alınmıştır.



PThi : Politiyofen

Şekil 21. İncelenen iletken polimerin formülü

Bu polimerlerin ölçümlerinin yanı sıra "Single Walled Carbon Nanotube" (SWCNT) katkılanmış sürümleri de hazırlanarak nanotüp katkısının etkisi de incelenmiştir. Polimer sentezi esnasında eser miktarda katılan SWCNT'ler Carbolex firmasından alınmış olup ~20 nm çapında, 400-800 nm uzunluğundadır. İletken polimerlerin katkılanma durumlarına göre elektriksel değerlendirmeleri bize katkının malzemeye kazandırdığı etkin rolleri hakkında bilgi vermektedirler. Burada katkılanmanın iletkenliği artırıcı veya azaltıcı durumlarını belirleyip,

kritik sıcaklık veya kritik frekans kaymaları incelenmektedir. Dielektrik spektrum analizleri kapsamında aşağıda bazı sonuçlar sunulmaktadır.

Kompleks dielektrik sabitini $\epsilon^*(\omega=2\pi f; \omega \text{ açısal frekans})$ şu şekilde ifade edebiliriz,

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega)$$

burada $\epsilon'(\omega)$ ve $\epsilon''(\omega)$ sırası ile dielektrik sabitinin reel ve imajiner kısımlarını göstermektedir. Reel kısmını, $\epsilon'(\omega)=C(d/\epsilon_0 A)$ dan, imajiner kısmını da $\epsilon''(\omega) = \epsilon'(\omega)D$ ile elde edip bulunmuştur. Burada ϵ_0 serbest uzay dielektrik sabiti, d numunelerin kalınlığı, A yüzey alanı ve D de kayıp faktörüdür.

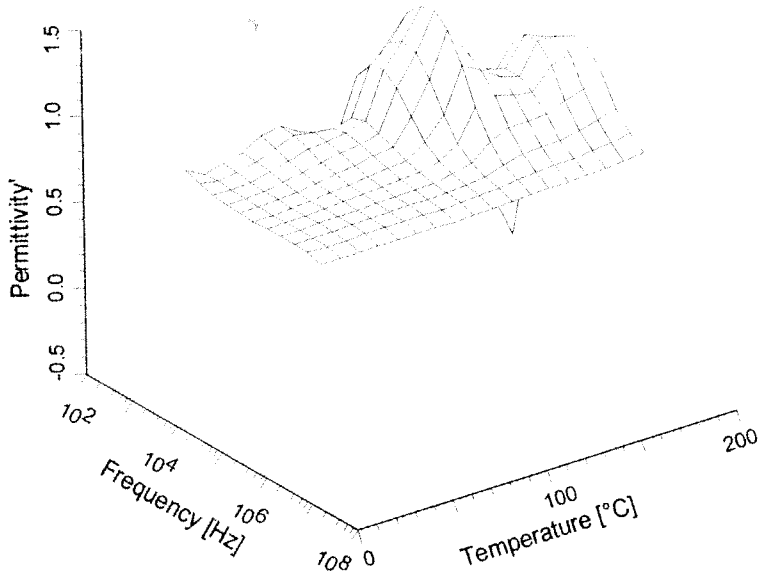
Kompleks dielektrik fonksiyonu ve bunun sonucundan da kompleks iletkenlik,

$$\sigma^*(\omega) = i\epsilon_0\omega\epsilon^*(\omega)$$

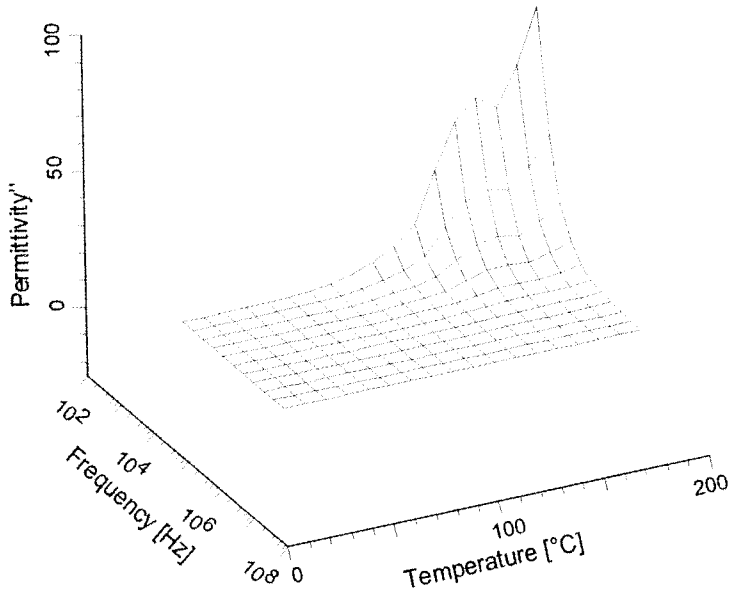
iletken polimerlerin iyon sal katkısını belirlemek için bu ifadeler bir çözümdür. Buradan da reel iletkenlik ifadesine ulaşırız. Yük transferinin temel mekanizmasının analizlerini belirlemek gerektiğinde, yapılacak ölçümlerin uygun frekans ve numune için geçerli sıcaklıklarda yapılması gerekir. Bu aralık numunelerin cinsine göre farklılık göstermektedir. İletken polimerlerimiz için belirlediğimiz frekans aralığı 1kHz ile 1MHz arasında ve sıcaklık aralığı da 25 °C ile 200 °C arasındadır.

PolyThiophen iletken polimer olup, bu polimerin katılanması ile değişen etkilerin belirlenmesi elektriksel incelemelerine bakılarak farklılıklarını analiz edebiliriz. İşte bu durumları farklı numunelerimiz için elde ettiğimiz dielektrik ve iletkenlik spektrumlar aşağıda sunulmuştur. Bunlar bize numunelerimiz için temel karakteristik özellikleri hakkında bilgilere ulaşmış olduk.

PolyThiophen iletken polimer için sıcaklık ve frekansa bağlı reel dielektrik sabiti spektrumu şekil 22 a da verilemektedir. Bu grafikten de görüldüğü gibi hem sıcaklığa bağlı hem de frekansa bağlı olarak reel dielektrik de bir değişim göstermektedir. Sıcaklık artıkça dielektrik değeri de artmakta olup belli bir değerden sonra da düşmektedir. Buna bağlı olarak ta kritik sıcaklık tespitinde bulunduk. PolyThiophen için kritik sıcaklık yaklaşık $T_c=140$ °C olarak belirlendi.



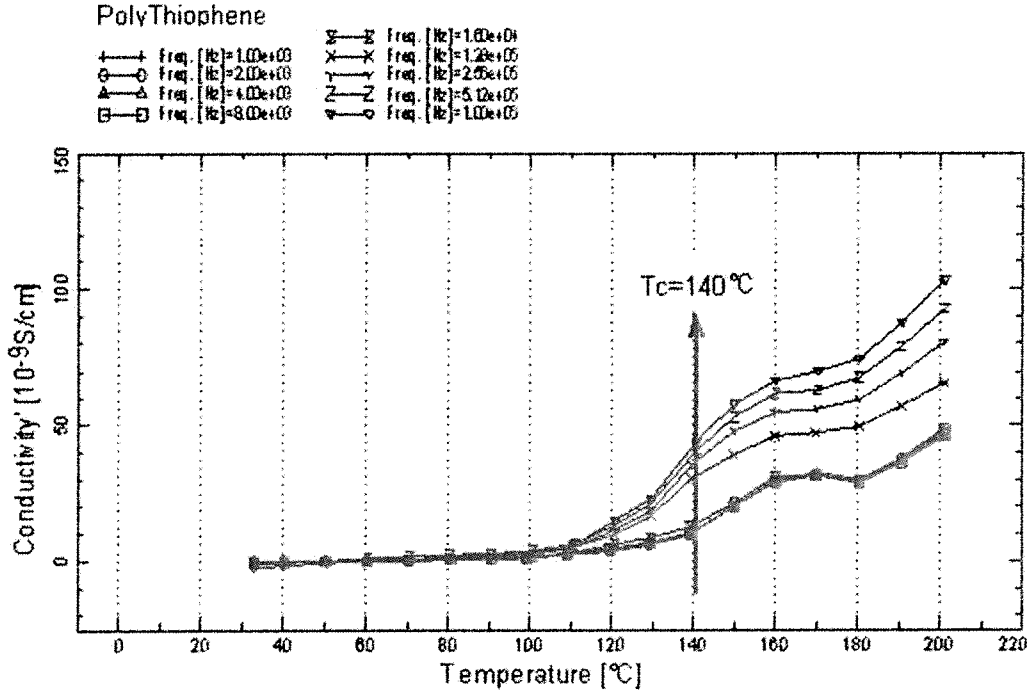
(a)



(b)

Şekil 22. PolyThiophene iletken polimerin dielektrik spektrumu(DS), a) reel DS, b) imajiner DS.

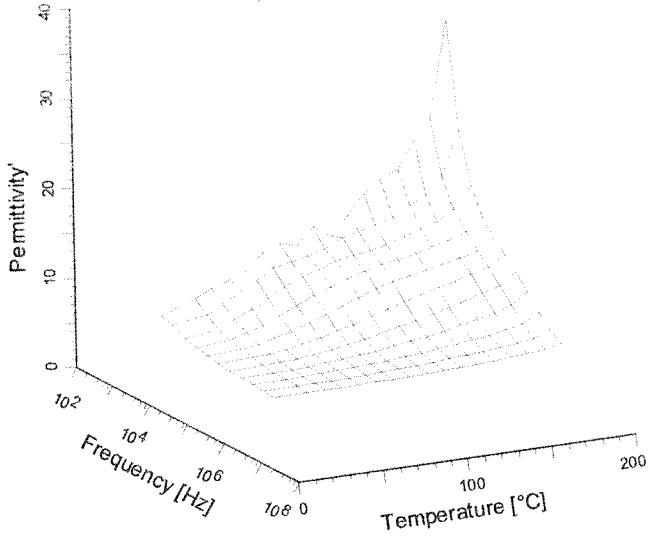
Frekans artışına göre daha düşük dielektrik sabitlerine doğru kayılmakta ve yüksek frekanslara doğru da bu eğilim ortadan kalmakta olduğu görülmektedir. Dielektrik imajiner kısmı da şekil 22b de gösterilmekte olup bu grafiğimizden de kayıp faktörünün, dolayısı ile enerji kaybının nerede maksimum ve minimum noktalar sergilediğini, PolyThiophen içinde yüksek sıcaklıklara doğru kayıp faktörü artmakta ve artan frekans ile de bu kaybın düştüğü görülmektedir.



Şekil 23. PolyThiophene iletken polimerin farklı frekanslarda sıcaklığa bağlı iletkenlik değerleri.

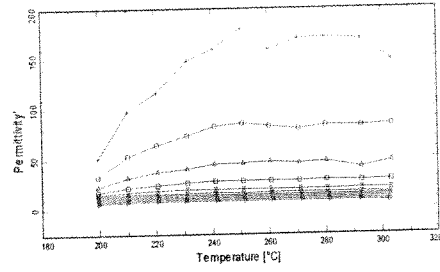
Farklı frekanslarda sıcaklığa bağlı iletkenlik grafiği şekil 23'te görülmektedir. Buradan da gördüğümüz gibi sıcaklık arttıkça iletkenlik artmakta ve frekanslardaki ayrışma belli bir sıcaklık değerinden sonra olması numunenin kendine ait karakteristik durumu sergilemektedir. Frekansların ayrıştığı sıcaklık değeri yaklaşık 110 °C den sonra belirginleşmekte ve frekans arttıkça belli bir kritik frekanstan sonra iletkenliği daha fazla artırıcı bir etkisinin olduğunun tespit edilmiştir. Bu durumun katkılandırımlar ile nasıl bir farklılık gösterdiğini aşağıdaki grafiklerde inceleyeceğiz.

PolyThiophene(nano tube)

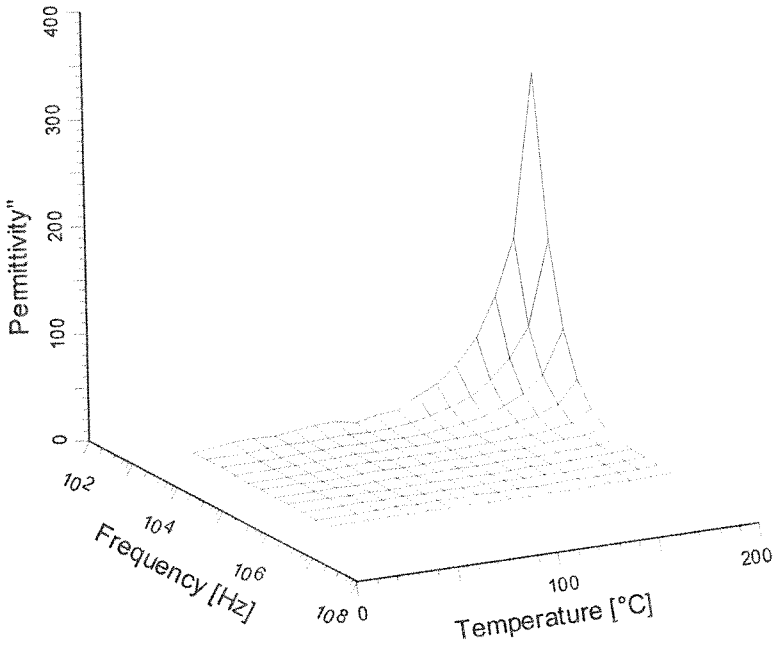


(a)

PolyThiophene(nano tube)
 Freq [Hz] 1.0e+02
 Freq [Hz] 1.0e+03
 Freq [Hz] 1.0e+04
 Freq [Hz] 1.0e+05
 Freq [Hz] 1.0e+06
 Freq [Hz] 1.0e+07
 Freq [Hz] 1.0e+08



PolyThiophene(nano tube)

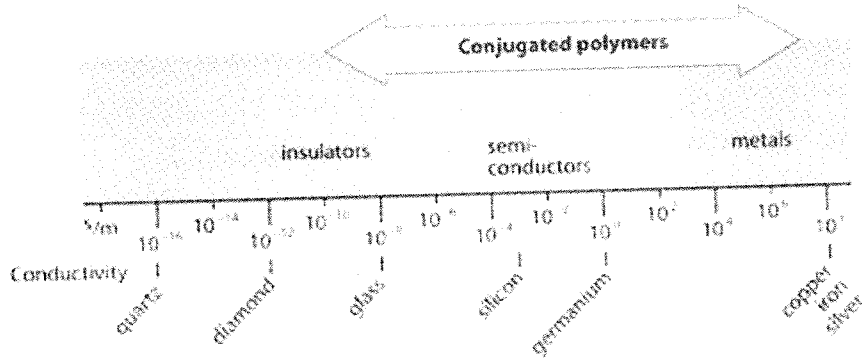


(b)

Şekil 24. PolyThiophene+SWCNT iletken polimerin dielektrik spektrumu(DS), a) reel DS ve sağında farklı frekanslarda sıcaklığa bağlı dielektrik grafiği, b) imajiner DS.

PolyThiophen iletken polimerine katkılardığımız SWCNT ile reel ve imajiner dielektrik sabitlerinin değişimini gösteren grafikler şekil 24a,b'de verilmektedir. Bu grafiklerden de

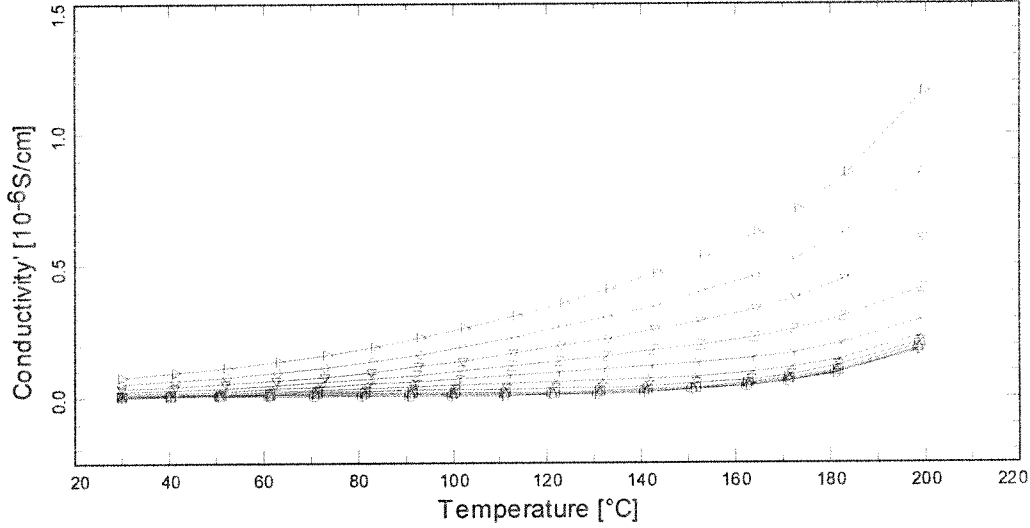
görüldüğü gibi reel dielektrik sabiti SWCNT katkılama ile net bir şekilde artmaktadır. Katkının en belirgin bir etkisi de kritik sıcaklık noktasını daha yüksek sıcaklıklara kaydırmasıdır. Şekil 24a' nın sağ tarafındaki grafikten de görülmektedir ki bu kritik sıcaklık noktası frekans arttıkça genişlemekte ve yüksek frekanslarda kritik nokta da ortadan kaybolmaktadır. Sıcaklık arttıkça iletkenliğinin düzenli bir şekilde arttığını ve frekansla iletkenliğinin de arttığını şekil 25 ten görmekteyiz. Eser miktarda %1 'den az SWCNT katkısı ile PolyThiophene iletkenliği 10^3 kat kadar artmaktadır. Boyuna iletken, enine yalıtkan özellik gösteren SWCNT'lerin katkılanması PolyThiophene iletkenliğini önemli ölçüde artırmıştır. Normalde saf PolyThiopenenin iletkenliği yalıtkan bölgeye yakındır. SWCNT katkılanması sonrası PolyThiopenenin iletkenliği aşağıdaki şekilde de görüldüğü gibi yarı iletken bölgesine kaymıştır. Teknolojik uygulamalar itibari ile yarıiletken polimer malzemelerin LED, transistör, güneş pili gibi uygulamaları göz önüne alınırsa iletkenlik değişiminin ve kontrolünün önemi ortaya çıkmaktadır.



Kuartzdan (yalıtkan) bakıra (iletken), diğer malzemelerinkiyle polimer iletkenliğinin kıyaslanması. Yarıiletkenlerinkine karşılık gelen iletkenliğe polimerler de sahip olabilir.

PolyThiophene(nano tube)

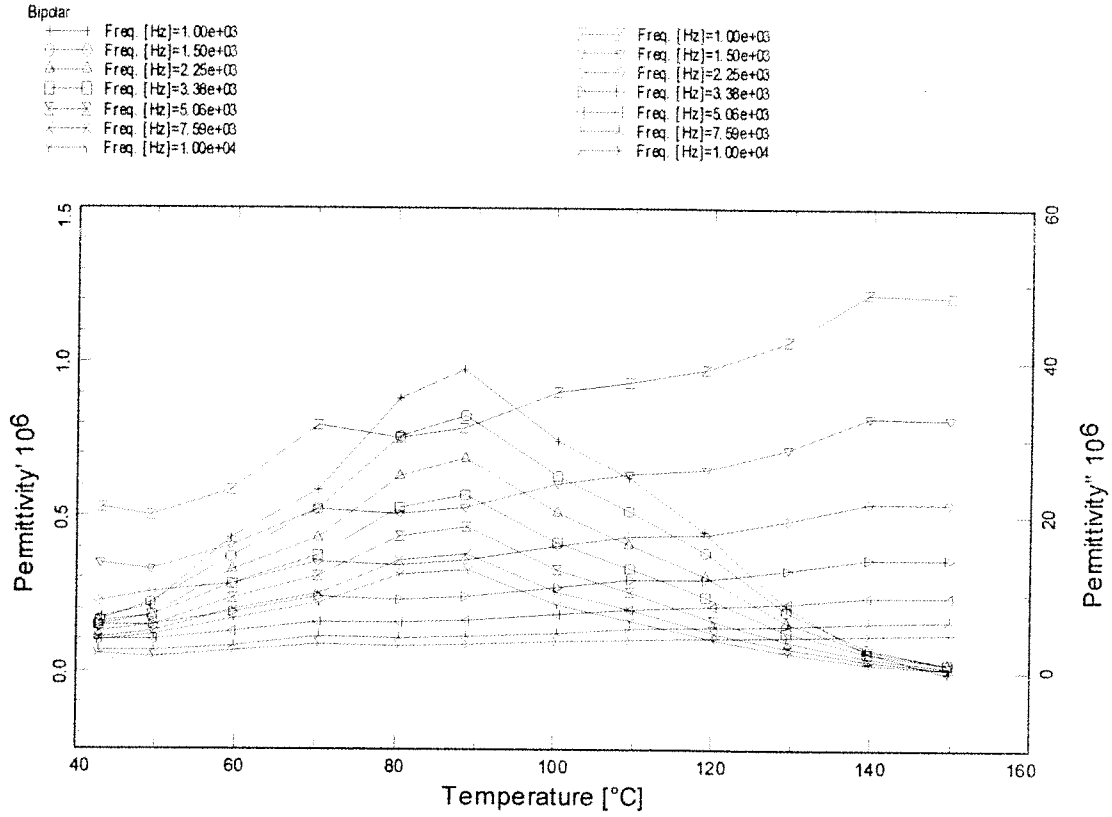
- Freq. [Hz]=1.00e+03
- Freq. [Hz]=2.00e+03
- Freq. [Hz]=4.00e+03
- Freq. [Hz]=8.00e+03
- Freq. [Hz]=1.60e+04
- Freq. [Hz]=3.20e+04
- Freq. [Hz]=6.40e+04
- Freq. [Hz]=1.28e+05
- Freq. [Hz]=2.56e+05
- Freq. [Hz]=5.12e+05
- Freq. [Hz]=1.00e+06



Şekil 25. PolyThiophene+SWCNT iletken polimerin farklı frekanslarda sıcaklığa bağlı iletkenlik değerleri.

6. “Bipolar” plakaların Yüksek Sıcaklık Aralıklarında Elektriksel Özellikleri

Yakıt pillerinde önem taşıyan; grafit ve polimer karışımlarıyla oluşan bazı “Bipolar” plakaların ölçümleri de yapılmış ve aşağıda sunulmuştur. Farklı frekanslarda sıcaklığa bağlı bipolar plakanın dielektirik grafiği şekil 26’ da görülmektedir. Bu şekle dikkat edildiğinde bipolar tabakanın kritik sıcaklığı $T_c=90$ °C civarında olduğu görülmektedir. Bu kritik sıcaklık değerindeki reel dielektirik sabiti yüksek frekanslara gidildikçe, görüldüğü gibi, azalmakta ve maksimum noktası genişlemektedir.



Şekil 26. Bipolar plakaların farklı frekanslarda sıcaklığa bağlı reel (sol eksen) ve imajiner (sağ eksen) dielektrik değişimleri.

Düşük ve yüksek sıcaklıklarda reel dielektrik sabiti yaklaşık olarak aynı değerlere sahip olmakta ve sanki bu sıcaklıklarda bir düğüm noktası oluşturmaktadır. Dolayısı ile bu noktalarda frekansa bağlılık net değildir. Bipolar tabakalar için bu noktalar arasında çalışılması avantajlı gözükmemektedir. İmajiner dielektrik sabiti kayıp faktörünün bir ölçüsüdür. İmajiner dielektrik değeri sıcaklık arttıkça düzenli bir şekilde artmaktadır.

7. Sonuç

Proje kapsamında alınan donanıyla geliştirilen cihazımız, yüksek sıcaklıklarda elektriksel ölçümler yapılmasına yönelik farklı amaçlara imkân sağlayacak yaygın kullanıma kavuşturulmuştur. Polimer ve SK tabanlı numuneler için yapılan ölçümler ve analizler proje raporunda içermektedir. Bu tür ölçümlerin bir optimizasyon alt yapısı oluşturduğu ve

mekanizmalar hakkında da fikir verdiği söylenmelidir. Böylesi bir araştırma konusu için son noktayı koymak mümkün olmayıp benzer amaçlı ölçümlerin daha uzun yıllar sürdürölmesi planlanmaktadır. Bu raporda söz edilen türdeki ölçüm ve analizlerin sürdürölmesi için gerekli teknik alt yapının gerek donanı gerekse yazılım yönleriyle oluşturulması ve kullanıma hazır hale getirilmesi ileride sürdürölmesi planlanan ölçümler için önemli bir avantaj sağlamaktadır. Esasen bu cihazın esnek kullanım alanları sebebiyle sadece bizim projemizde özelleştirilmiş bazı malzemelere değil pek çok farklı malzemenin, mesela seramikler, karakterizasyonuna da imkân sağlayacağı açıktır.

Son söz olarak sağladığı destek ve koordinasyon için TÜBİTAK'a teşekkür ederiz.

REFERANSLAR

- [1] Okutan M, San S. E., Basaran E, Yakuphanoglu F, "Determination of phase transition from nematic to isotropic state in carbon nano-balls' doped nematic liquid crystals by electrical conductivity-dielectric measurements" *Physics Letters A*, 339, 6, 461–465 2005
- [2] Conte G., Rossi M.C., Salvatori S., Spaziani F, Vitale G., Ascarelli P., "AC conductance and impedance spectroscopy of polycrystalline diamond films", *Diamond and Related Materials*, 13,4-6, 277–281, 2004
- [3] Vijayakumara M., Muralidharana P., Venkateswarlub M., Satyanarayana N., *Materials Chemistry and Physics*, 95,116-23, 2006
- [4] Farid A.M., Atyia H.E., Hegab N.A., "AC conductivity and dielectric properties of Sb_2Te_3 thin films" *Vacuum*, 80, 4, 284–294, 2005
- [5] El-Barry A.M.A., Atyia H.E., "Dielectric relaxation and AC conductivity of XS (X=Cd, Zn) compounds" *Physica B*, 368, 1-4, 1–7, 2005
- [6] Okutan M, San S. E., Basaran E, Bakan H. I., Yakuphanoglu F, "AC conductivity and dielectric properties of Co-doped TiO_2 " *Physica B*, 364,1-4, 300–305, 2005

PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

6
1-60

Proje Kodu: TBAG - 2400 (103T186)
Proje Başlığı: POLİMER VE SIVI KRİSTALLERİN ELEKTRONİK VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN GENİŞ SICAKLIK ARALIĞINDA KARAKTERİZASYONU
Proje Yürütücüsü ve Yardımcı Araştırmacılar: Doç. Dr. S. EREN SAN, Doç. Dr. ENGİN BAŞARAN, Arş. Gör. OĞUZ KÖYSAL, Arş. Gör. MUSTAFA OKUTAN, Arş. Gör. ORHAN YALÇIN
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Fak. Fizik Bölümü.
Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi: TÜBİTAK Temel Bilimler Araştırma Grubu, Tunus Cd. No:80 06100, Kavaklıdere /Ankara
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 01.07.2004 -01.07.2006
Öz (en çok 70 kelime) Bu projeye amaçlanan sıvı kristal ve iletken tipteki polimerlerin yüksek sıcaklık aralığındaki karakterizasyonu idi. Bu amaçla ilk kısımda önce Sıvı Kristal (SK) ve polimerlerin karıştırılması ile oluşturulan numunelere ait ölçümler gerçekleştirildi. Kurulan optik düzenekler ile lazer etkisi var/yok iken kapasitansın voltaj bağımlılığı, katkılı ve katkısız sıvı kristallerde dielektrik anizotropi, SLCP katkılı sıvı kristal için iletkenliğin lazer etkisi altında değişimi incelendi. İkinci grup iletken polimerlerin numune olarak kullanıldığı çalışmalardır. Bu kısımda iletken polimerlerin özellikle SLCP ve Tiyofen Bazlı İletken Polimer'lerin yüksek sıcaklık aralığında frekansa ve sıcaklığa bağımlı elektriksel ölçümleri yapıldı. Yakıt pillerinde önem taşıyan; grafit ve polimer karışımlarıyla oluşan bazı "Bipolar" plakaların ölçümleri de bu proje kapsamında gerçekleştirilerek bu tip yapıların çalışma aralıkları hakkında bazı önemli bilgilerin elde edilmesi sağlanmıştır.
Anahtar Kelimeler: Sıvı kristaller, İletken polimerler, Dielektrik anizotropi, Kapasitans, Empedans, İletkenlik.
Projeden Kaynaklanan Yayınlar: "Determination of phase transition from nematic to isotropic state in carbon nano-balls' doped nematic liquid crystals by electrical conductivity-dielectric measurements" <i>Physics Letters A, Volume 339, Issue 6, 30 May 2005, Pages 461-465</i> Mustafa Okutan, S. Eren San, Engin Basaran and Fahrettin Yakuphanoglu "Temperature dependent AC Impedance analysis for a side-chain liquid crystalline polymer film" <i>Physics Letters A, Submitted.</i> E. Sentürk, M.Okutan, S. E. San, O. Köysal, "The dielectrical and alternating current conductivity properties of 40Cu+20Co+40Y₂O₃ ceramic " <i>Physica B: Condensed Matter, Volume 382, Issues 1-2, 15 June 2006, Pages 285-289</i> Fahrettin Yakuphanoglu, Ertan Evin and Mustafa Okutan
Bilim Dalı: FİZİK
Doçentlik B. Dalı Kodu: 202