POLİMER MALZEMELERİN ELEKTRİKSEL
DİRENÇLERİNİN VE
OPTİK GEÇİRGENLİKLERİNİN ÖLÇÜLMESİ

FAHRETTİN DOLAŞTIR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

Tez Yöneticisi: Doç. Dr. Selim KARA

EDİRNE - 2009

T.C.
TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİMER MALZEMELERİN ELEKTRİKSEL DİRENÇLERİNİN VE OPTİK GEÇİRGENLİKLERİNİN ÖLÇÜLMESİ

Fahrettin DOLAŞTIR

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

Tez Yöneticisi: Doç. Dr. Selim KARA

EDİRNE – 2009

T.C.
TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİMER MALZEMELERİN ELEKTRİKSEL DİRENÇLERİNİN VE OPTİK GEÇİRGENLİKLERİNİN ÖLÇÜLMESİ

Fahrettin DOLAŞTIR

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

Bu tez 29.07.2009 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından kabul edilmiştir.

. . . . .	. . . . .
Doç. Dr. Selim KARA	Doç. Dr. Ertan ARDA
Tez Yöneticisi	Üye

. . . . . .
Yrd. Doç. Dr. Hilmi KUŞÇU
Üye

ÖNSÖZ

Son birkaç on yıldır, polimer malzemelerin kullanımı; endüstri ham maddeleri, ilaç ve kozmetik sektörü, temizlik ürünleri, boya, gıda, genetik, suni organ, kaplama malzemeleri, akıllı nano-materyaller ve elektronik elemanlar gibi pek çok endüstri alanında yaygın ve vazgeçilmez bir hal almıştır. Geleceğin hafif, dayanıklı ve "akıllı" malzemeleri polimerlerden yapılacaktır. Dolayısı ile, bu konuda yapılan araştırmalar, kimya, fizik, biyoloji ve mühendislik alanlarında çalışan bilim insanları tarafından yaygın bir şekilde yürütülmektedir.

Polimer esaslı malzemelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin incelenmesi için pek çok deneysel teknik mevcuttur. Bu malzemelerin yapısal özelliklerinin; üretilmelerinde kullanılan tekniğe ve dışarıdan uygulanan etkilere göre nasıl bir değişim gösterdiğinin belirlenmesi yapılan çalışmaların en önemli amacını oluşturmaktadır. Elektriksel ölçümler ve Foton geçirme tekniği gibi deneysel yöntemler de bunlardan biridir. Ancak sanılanın aksine, genellikle oldukça yüksek direnç karakteristiğine sahip bu malzemelerin elektriksel direnç ölçümleri oldukça zordur. Bu zorlukların temelinde, ölçümde kullanılan malzeme üzerine ölçüm düzeneğinin uygun şekilde tatbiki; ölçüm yüzeyine düzgün ve sağlıklı temas sağlanamaması, elektriksel gürültü ve dielektrik etkilerin, ölçümleri perdeleyerek hatalara yol açması sayılabilir. Bu çalışmada, tüm bu ölçüm zorluklarının en aza indirilmesi için kullanılması gereken teknikler araştırılmış ve deneysel çalışmada uygulanmıştır. Karşılaşılan hatalı ölçümler ve bunların nasıl daha iyi hale getirilebileceği üzerinde durularak, sağlıklı ölçümler yapılabilmesi için özel deney düzenekleri (ölçüm hazneleri, tutturucular, elektronik arabirim devreleri v.b.) tasarlanmıştır. Üzerinde çalışılan polimer malzemeler, eldeki imkanlar doğrultusunda, Polystyrene (PS) ve Poly(vinyl acetate) (PVAc) lateksleri ve bunlarla karıştırılarak elektriksel olarak iletken kompozit film yapımında kullanılan karbon nanotüp (CNT) olmuştur. Günümüzde karbon nanotüplerin pek çok endüstriyel kullanım alanı vardır.

Bunlardan bazıları; düz panel ekranlar, elektron mikroskop tabancası, gaz deşarj tüpleri, mikrodalga yükselticileri, yakıt hücreleri, bataryalar, hidrojen depolama, nanoproplar ve sensörlerdir. Bunlara ilaveten polimer-karbon nanotüp kompozitler de tenis raketlerinden hava ve uzay araçlarının gövde parçalarına kadar geniş bir uygulama alanı bulmuştur. Bazı karbon nanotüpler, çelikten daha güçlü, alüminyumdan daha hafif ve bakırdan daha iletkendir. Bu nedenle polimer-CNT kompozitlerle ilgili çalışmalar 2000 yılından sonra oldukça hız kazanmıştır.

Çalışmalarda, farklı konsantrasyonlarda hazırlanan PS-MWCNT ve PVAc-MWCNT kompozit filmler, elektriksel ölçümlerin yanı sıra, UV-vis spektrometre ile optikçe geçirgenlik ölçümlerine de tabi tutulmuştur. CNT eklenen yalıtkan polimerler, kritik bir konsantrasyon eşiğinden geçildikten sonra, iletken özellik göstermeye başlayan kompozitlere dönüşmektedir. Elde edilen deneysel veriler Perkolasyon (Sızma) teorisine göre modellenerek kritik perkolasyon eşikleri belirlenmiştir Hesaplanan evrensel katsayılar ve diğer bulguların literatürdeki benzer çalışmalarla uyum içinde oluşu, tez çalışmasının başarı ve geçerliliğini perçinlemiştir.

Öncelikle bu çalışmada bana yol gösteren, her türlü bilgi ve desteği sağlayan Tez Yöneticisi Hocam Doç. Dr. Selim KARA ’ya ve Doç. Dr. Ertan ARDA ’ya teşekkür ederim.

Ayrıca deneysel çalışmalar için gerekli teknik aletlerin tasarlanmasında her türlü bilgi ve aletsel donanımı sağlayan teknik öğretmen arkadaşım Önder ÇEŞMELİ ’ye teşekkür ederim.

Temmuz 2009 Fahrettin DOLAŞTIR

İÇİNDEKİLER

Özet iii
Summary iv
Önsöz v
İçindekiler vii
Simgeler Dizini ix

BÖLÜM 1. GİRİŞ 1

1.1. Polimerlerin Genel Özellikleri 1
1.2. Lateks Parçacıklar ve Latekslerden Film Oluşumu . . 7
1.3. Polimer Kompozitler ve Karbon Nanotüpler (CNT) . . 11
1.4. Perkolasyon Teorisi 14
1.5. Beer-Lambert Yasası 18
1.6. Elektriksel İletkenlik Ölçüm Teknikleri . . . 20
1.6.1. Yüksek dirençli materyallerin ölçümünde karşılaşılan sorunlar. 21
1.6.1.1. Sızıntı direnci 22
1.6.1.2. Ekranlı kablo problemi . . . 24
1.6.1.3. Oturuşma zamanı 26
1.6.2. İletkenlik ölçüm yöntemleri 28
1.6.2.1. Sabit akım yöntemi 28
1.6.2.2. Sabit gerilim yöntemi . . . 32

BÖLÜM 2. DENEYSEL ÇALIŞMA 37

2.1. Deneysel Ölçüm Sistemi ve Teknik Aletler. . . . 37
2.1.1. Tavlama fırını 37
2.1.2. UV-Visible spektrometre 38
2.1.3. Hareketli film tutucu ve kontrol sistemi. . . 42
2.1.4. Elektrometre 47

2.2. PS, PVAc Lateks Parçacıklar ve Karbon Nano Tüpler. . 59
2.3. Kompozit Filmlerin Ölçüme Hazırlanması . . . 60
2.4. Kompozit Filmlerin Elektriksel İletkenliklerinin Ölçülmesi . 63
2.5. Kompozit Filmlerin Optik Geçirgenliklerinin Ölçülmesi . 65

BÖLÜM 3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA 66

3.1. Kompozitlerin Elektriksel Perkolasyonu . . . 66
3.2. Kompozitlerin Optiksel Perkolasyonu. . . . 72
3.3. Elektriksel ve Optik Perkolasyon Süreçlerinin Karşılaştırılması. 79
3.4. Genel Değerlendirme 81

KAYNAKLAR 82

EK A – SPEKTROMETRE KONUMLANDIRICISI DEVRE ŞEMASI 84
EK B – SPEKTROMETRE KONUMLANDIRICISI PIC-BASIC KODU 85

Özgeçmiş 90

SİMGELER DİZİNİ

β : Kritik üs

ρ : Özdirenç

σ : Öziletkenlik

β_σ : Öziletkenlik kritik üssü

σ_0 : Saf film öziletkenliği

ρ_S : Yüzey özdirenci

ρ_V : Hacim özdirenci

C : Konsantrasyon

D_ϕ : Elektrot etkin çapı

g : İki elektrot arası mesafe

I : Akım değeri

I_0 : Gelen ışık şiddeti

I_R : Örnek üzerinden akan akım

I_{sc} : Saçılan ışık şiddeti

I_{tr} : Geçen ışık şiddeti

K_V : Elektrotların etkin yüzey alanı

L : Ölçüm propları arası mesafe

M : Polimer film kütle kesri

M_σ : Öziletkenlik perkolasyon eşik değeri

M_ω : Polimer zincirlerin molekül ağırlığı

P : Perkolasyon olasılığı

P_c : Perkolasyon eşik değeri

R : Direnç değeri

R_M : Bilinmeyen direnç değeri

R_S : Yüzey direnci

R_V : Hacim direnci

t : Örnek kalınlığı

T_g : Camsı geçiş sıcaklığı

V : Gerilim değeri

V_M : Ölçülen gerilim değeri

V_s : Kaynak voltajı değeri

α : Soğurulma katsayısı

τ : Zaman sabiti

Ω : Direnç birimi (Ohm)

BÖLÜM 1. GİRİŞ

1.1. Polimerlerin Genel Özellikleri

Yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerin, yani makromoleküllerin varlığı ilk olarak 1920'li yıllarda Hermann Staudinger tarafından öne sürülmüş ve geçen 80 sene içinde polimerler günlük yaşamımızın hemen her safhasında kullanılır hale gelmiştir. Sahip oldukları üstün özellikleri nedeniyle polimerik malzemelerin kullanım alanları giderek yaygınlaşmaktadır. Polimerlerin başlıca avantajları, hafif oluşları, korozyona karşı dayanıklı oluşları ve kolay işlenebilirlikleridir. Polimer, eski yunanca (poli-meros) kelimelerinden türetilmiş olup, kelime anlamı "çok-parçalı" dır. Polimerler, en basit tanımıyla çok sayıda aynı veya farklı atomik grupların kimyasal bağlarla az veya çok düzenli bir biçimde bağlanarak oluşturduğu uzun zincirli yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Polimer, birden fazla molekülün ısı ve basınç altında birleşerek uzun zincirlerin meydana gelmesiyle oluşur. Plastik malzeme olarak da bilinen suni polimerler, günümüzde hacim olarak metallerle neredeyse eşit oranda kullanılmaktadır. Bunun başlıca nedenleri; bu malzemelerin nispeten ucuz, kolay işlenebilir, hafif, yüksek kimyasal ve korozyon direncine sahip olmalarıdır. Ayrıca yüksek ısıl ve elektriksel özelliklere ve yeterli mekanik özelliklere sahiptirler. Cam, karbon vb. gibi liflerle kuvvetlendirilen polimer malzemeler, daha yüksek mekanik ve fiziksel özelliklere sahip olurlar. Takviyeli polimer plastikler özellikle içten yanmalı motorların ve uçakların yapımında kullanılır. Plastik-beton karışımından elde edilen katı ve çok iyi sönümleme kabiliyetine sahip olan kompozit malzemeler, tezgah ve diğer ağır makine gövdelerinin yapımında kullanılır. Son yüzyıl özellikle sentetik polimerlerle ilgili bilim ve teknolojinin çok hızlı gelişimine tanık olmuştur. Polimerik malzemelerin birçok uygulamalarda diğer malzemelerin yerine alternatif malzemeler olarak kullanılması beklenmektedir. Halen büyük kapasitelerde üretilen ve günlük hayatta kullanımı yüzlerce tonu bulan Polyethylene (PE), Polypropylene (PP), Polystyrene (PS), Poly(vinyl chloride) (PVC) gibi klasik polimerlerin yanı sıra mühendislik polimerleri

üstün özellikleri nedeniyle uygulamalarda önemli yer tutmaktadırlar. Polimerlerle ilgili değişik sınıflandırmalar yapılır. Bu sınıflandırmalar:

i-) Elde edilişlerine göre polimerler:

Polimerler elde edilişlerine göre doğal, sentetik ve yarı sentetik olmak üzere üçe ayrılır.

Doğal polimerler: Örneğin ağaçtan elde edilen ve kâğıt hammaddesi olan selüloz doğal polimerdir. Doğal polimerlerin bazıları ise farklı yapıda değişik birimlerin bir araya gelmesiyle oluşmuştur. Biyopolimer olarak isimlendirilen ve yaşamla ilgili birçok önemli faaliyetin yürütülmesinde rol alan proteinler, nükleik asitler (DNA, RNA) ve enzimler doğal polimerlere örnek olarak verilebilir. Bu karmaşık yapıdaki yüksek molekül ağırlıklı bileşikler çoğu zaman daha uygun bir sözcük olan "Makro-moleküller" olarak da isimlendirilirler.

Sentetik polimerler: Genellikle çok sayıda tekrarlanan "mer" veya "monomer" olarak adlandırılan basit birimlerden oluşur. En basit sentetik polimer olan polyethylene bu guruba örnek olarak verilebilir. Bir polimer zincirindeki monomer sayısı "n" polimerizasyon derecesi ile ifade edilir. Polimerizasyon derecesi n=10.000, hatta daha büyük değerlerde olabilir. Molekül ağırlığı M_W=500–600 g/mol. civarında olan polimerlere oligomer adı verilir. Bir polimerin yeterli fiziksel özelliklere sahip olabilmesi için molekül ağırlığının 10^4 g/mol. den fazla olması gerekir. 10^6 g/mol. ve daha büyük molekül ağırlıklı polimerler için bazen yüksek-polimer sözcüğü de kullanılabilir.

Yarı sentetik polimerler: Doğal polimerlerin modifikasyonu ile elde edilirler. Doğal selülozdan elde edilen rejenere selüloz ve diğer selüloz türevleri (selüloz asetat gibi) bu guruba örnek olarak verilebilir.

ii-) Kimyasal bileşimlerine göre polimerler:

Polimerler kimyasal bileşimlerine göre organik ve inorganik polimerler olmak üzere ikiye ayrılır.

Organik polimerler: Yapılarında başta karbon atomu olmak üzere hidrojen, oksijen, azot ve halojen (F, Cl, Br, I gibi) atomları içerirler. Eğer polimer zinciri üzerinde dizili atomların hepsi aynı türden ise bu polimerlere "homo zincir", farklı atomlar ise "hetero zincir" polimer olarak adlandırılır. Bir atomun polimer ana zinciri üzerinde yer alabilmesi için en az iki değerlikli olması gerekir. Bu nedenle, örneğin hidrojen ve halojenler ana zincir üzerinde yer alamazlar. Organik polimerler, diğer organik maddelerin aldıkları isimlere göre sınıflandırılabilirler, alifatik, aromatik gibi.

İnorganik polimerler: Organik polimerler kadar yaygın kullanılmazlar. Polimer ana zincirinde karbon atomu yerine periyodik cetvelde yer alan 4. ve 6. grup elementleri bulunur, Si, B, Ge gibi.

iii-) Yapılarına göre polimerler:

Homopolimer: Tek bir monomer biriminin tekrarlanması ile oluşan polimerlerdir. Örnek olarak etilen grubunun tekrarlandığı polyethylene.

–A–A–A–A–A–A–A–A

Kopolimer: İki monomer karışımından oluşan polimerdir.
Kendi içinde sınıflanabilir;

a- Ardışık (alternatif) polimer: örn. Styrene-maleic anhydride.

–A–B–A–B–A–B–A–B––

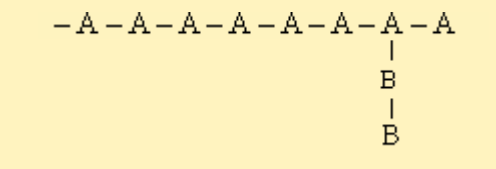
b- Blok (düzenli) polimer: örn. Styrene-isoprene.

–A–B–B–B–B–A–A–A–

c- Gelişigüzel polimer: örn. Styrene-methyl methacrylate.

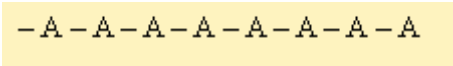
–A–A–B–B–B–A–B–A–

d- Graft (aşılı) polimer: Ana zincir üzerine başka bir monomerin yan gurup olarak takıldığı polimerdir.

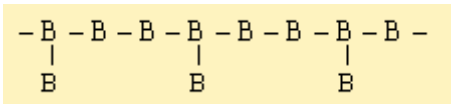


iv-) Bağ yapılarına göre polimerler:

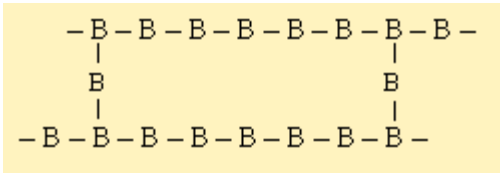
Doğrusal (lineer) polimer: örn. yüksek yoğunluklu polyethylene (YYPE veya HDPE)



Dallanmış polimer: örn. alçak yoğunluklu polyethylene (AYPE veya LDPE)



Çapraz bağlı polimer: örn. vulkanize kauçuk



v-) Sentez yöntemlerine göre polimerler:

Kondenzasyon polimerleri: İki tane monomerin reaksiyona girerek su açığa çıkması ile oluşan polimer.

Zincir (katılma) polimerleri: Sentez reaksiyonu bir çift bağın açılması ve monomerlerin birbirine zincirin halkaları gibi katılması ile oluşan polimerlerdir.

vi-) İşleme şekilleri veya çözücülere karşı davranışlarına göre polimerler:

Yapılarındaki kimyasal bağa bağlı olarak plastikler, termoplastik ve termoset olmak üzere ikiye ayrılır.

Termoplastikler (Isıl plastikler–TP): Bu plastikler özelliklerinde önemli değişiklikler olmadan defalarca ısıtılarak yeniden şekillendirilebilirler. Bunların çoğu birbirine

kovalent bağlı çok uzun karbon atomları zincirlerine sahiptir. Bazen azot, oksijen ya da kükürt atomları da ana molekül zincirlerine kovalent bağ ile bağlanırlar. Isı ve basınç altında yumuşayarak akarlar ve böylece çeşitli formlarda şekillenebilirler. Doğrusal yapıdadırlar. Ayrıca uygun çözücülerde çözünebilir ve "çözücü döküm" adı verilen yöntemlerle çeşitli şekillere dönüştürülebilirler. Örn. PE, Nylon, PVC

İçyapılarına göre termoplastikler ikiye ayrılır:

a- Elastomerler: Doğal ve sentetik lastiklerdir. Çok düşük yükler altında yüksek deformasyon veren düşük elastiklik modülüne sahiptirler. Yük kaldırıldıktan sonra orijinal boyutlarına dönerler. Lineer polimer yapışma ve çok az miktarda moleküller arası çapraz bağ yapısına sahiptirler. Birçok durumda esnek yaylar gibi davranırlar. Yükün kaldırılmasından sonra eski boyutlarına dönmelerinin nedeni çapraz bağlardır.

b- Fluidplastlar: Macunsu, uzayarak akan, yapışkanımsı olan ve çözücülerde kolay çözünen plastiklerdir.

Termoset plastikler (Isıl sertleşen plastikler-TS): Bu plastikler kalıcı bir biçimde şekillendirilip kimyasal bir tepkimeyle olgunlaştıktan veya sertleştikten sonra ısıtılarak yeniden yumuşatılamaz veya diğer (başka) bir şekle sokulamazlar. Ancak çok yüksek sıcaklıklara ısıtılınca bozunurlar. Dolayısıyla termoset plastikler yeniden üretim çevrimine girmezler yani diğer bir deyişle geri dönüşümleri yoktur. Isıl sert denmesinin nedeni, plastiğin kalıcı olarak şekillendirilebilmesi için ısıya ihtiyaç olması ve sertleştikten sonra ısı ile sertliğini kaybetmemesidir.

vii-) Fiziksel durumlarına göre polimerler:

Molekül zincirlerinin birbirlerine göre dizilme şekilleri plastiklerin fiziksel yapısını meydana getirir. Bu bakımdan amorf ve kristalin olmak üzere iki esas yapı vardır:

Amorf polimerler: Molekül zincirleri birbirlerine göre gelişigüzel şekilde birbiri içine girmiş yün yumakları şeklindedir. Moleküller kendi aralarında rasgele bağlanmış olup, kristalleşme ya da çapraz bağlar yoktur. Bu tip polimerler cama benzer ve saydamdırlar (örn. Methylmethacrylate). Amorf yapıya sahip plastiklerin çoğunda çekme-zorlamaları

etkisi altında, molekül zincirleri çekme yönünde bir yönlenme göstermektedir. Bu nedenle çekme mukavemetleri yüksektir.

Kristalin polimerler: Polimer zincirlerinin tamamı belli bir düzene girmiş veya kristalleşmiştir. Diğer bir deyişle, molekül zincirleri birbirlerine göre üç boyutlu bir düzeni andıran düzenli bir yapıdadır. Kristalin yapı, genellikle polimer eriyiğin veya çözeltisinin soğutulmasıyla elde edilir. Kristalin yapının oluşması, molekül zincirlerinin şekline (lineer, dallanmış ve çapraz bağlı) ve moleküller arasındaki kuvvetlere bağlıdır. Soğutma yoluyla eriyik durumundan katı duruma geçildiğinde lineer zincirler birbirlerine daha çok yaklaşabilirler ve dolayısıyla kristalin bir düzen oluşturabilirler. Bu nedenle lineer molekül zincirlerine sahip plastikler oldukça büyük kristalleşme kabiliyeti gösterirler. Dallanmış zincirler birbirine çok yaklaşamadığından kolay bir şekilde kristalleşme gösteremezler. Bunlar genelde amorf yapı oluştururlar. Aynı şekilde çapraz bağlı molekül zincirleri amorf yapı meydana getirirler. Bazı plastiklerde ise çekme etkisi altında kristalin yapı oluşabilir.

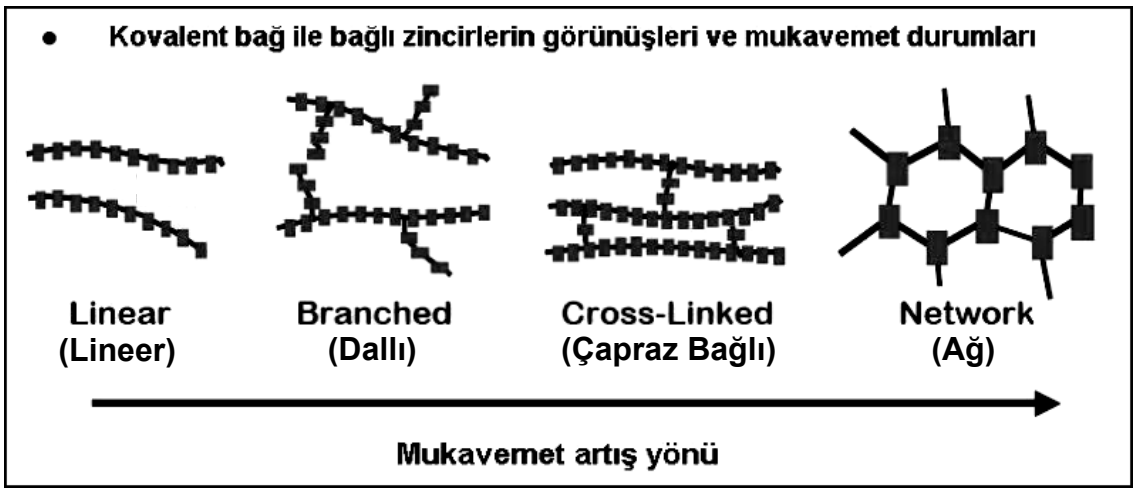
Molekül Ağırlığı ve Camsı Geçiş Sıcaklığı (T_g)

Polimer zincirler çok sayıda monomerden meydana gelmiş yapılardır. Zincirlerdeki monomer sayısı her zincir için farklı olabilir. Bu sebepten dolayı polimerlerde ortalama molekül ağırlığından söz edilir. Polimerlerin molekül ağırlığını ölçmek için çeşitli fiziksel yöntemler geliştirilmiştir. Her yöntem aynı molekül ağırlığı ortalama değerini vermez. Çeşitli ortalama molekül ağırlığı tanımları ve yöntemleri vardır. Molekül ağırlıkları, sayıca ortalama (M_n) molekül ağırlığı ve ağırlıkça ortalama (M_w) molekül ağırlığı diye ikiye ayrılır.

Camsı geçiş sıcaklığı (T_g), polimerin katı ve kauçuksu durumlarının sınırını belirleyen sıcaklıktır. Polimer zincirler camsı geçiş sıcaklığının (T_g) altında katı bir yapıda, camsı geçiş sıcaklığının (T_g) üstünde ise kauçuksu durumdadır. Bu sıcaklıkları yan guruplar ya da zincirin sertliği belirlemektedir. Genellikle tüm amorf polimerlerde camsı geçiş sıcaklığı (T_g), molekül ağırlığıyla artar. Camsı geçiş sıcaklığı polimerin yapısına bağlı olup polimer zincirinin esnekliği ve moleküller arasındaki etkileşim enerjisi veya çekim kuvveti (T_g)'yi önemli oranda değiştirir. Ayrıca (T_g)'yi etkileyen

başka bir faktör de plastikleştiricidir. Plastikleştiricilerin girmesiyle önemli ölçüde düşürülebilir. (T_g)'nin yeterince altındaki sıcaklıklarda malzeme katı ve gerilimi taşıyacak durumdayken üstündeyse lastiksi hal alır.

Çapraz bağlı polimerlerde zincirler arasında Van der Waals bağları yerine kovalent bağlar vardır. Malzemenin özelliklerini belirleyen çapraz bağ sayısı kontrol edilerek viskoz sıvıdan katılara kadar değişik malzemeler elde edilir (bkz. Şekil 1.1). Çapraz bağ artarsa polimerlere daha fazla sertlik ve daha büyük sıcaklık aralığında kullanılabilirlik özelliği verir.



Şekil 1.1 Çeşitli kovalent bağlı zincirler, çapraz bağ artarsa polimerin sertliği de artar

1.2. Lateks Parçacıklar ve Latekslerden Film Oluşumu

Lateksler, yapısında homopolimer veya kopolimer barındıran mikrometre veya daha düşük boyutlu kararlı küresel parçacıklardır. Lateksin küresel şeklinin kararlılığı elektrostatik itme, Van der Waals çekme ve sterik çekme/itme kuvvetlerinin dengelenmesiyle sağlanır. Lateks parçacıkların üretimi üç farklı polimerleştirme tekniği ile yapılabilmektedir. Bu teknikler, süspansiyon, emülsiyon ve dispersiyon polimerleştirmesidir.

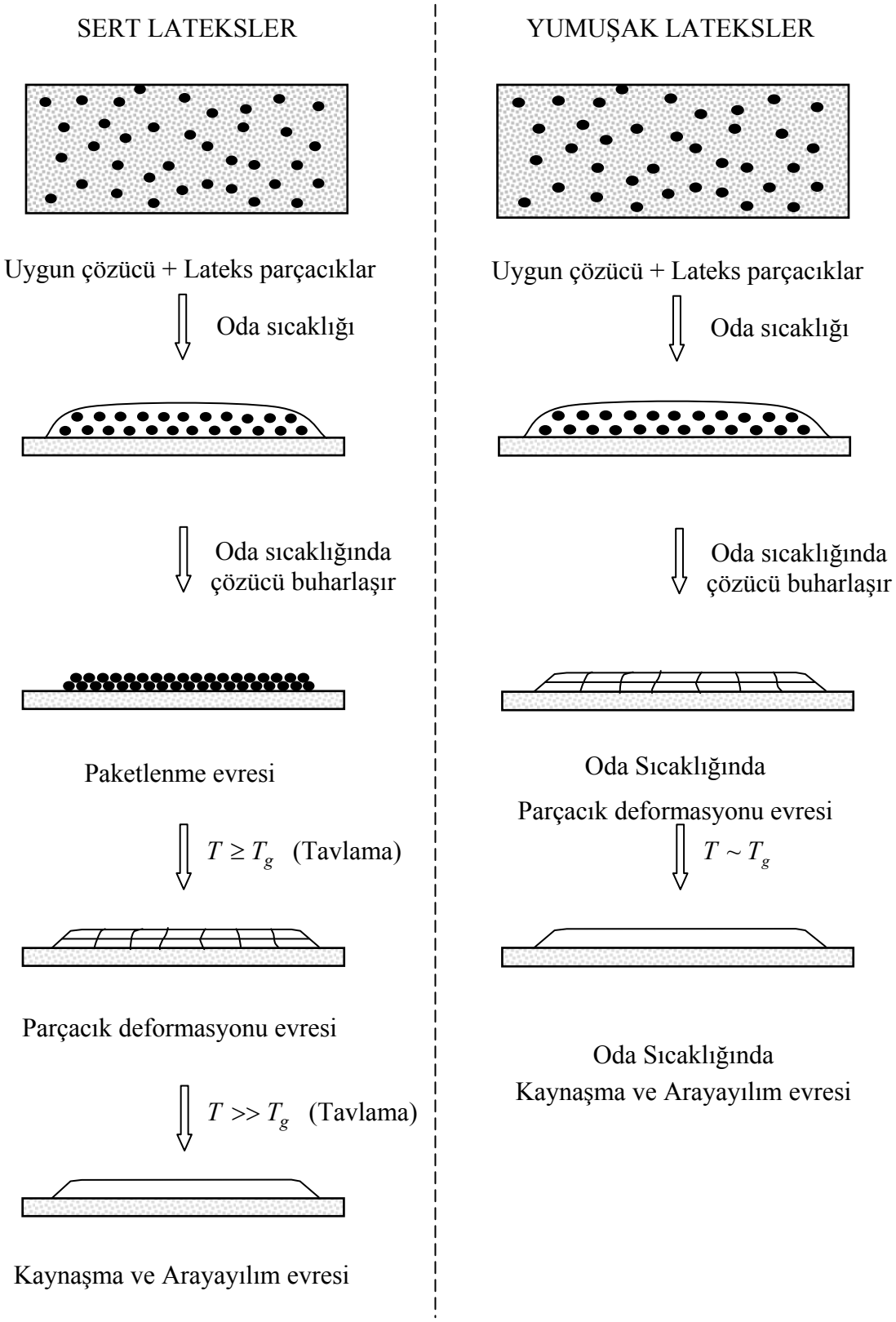
Mikrometre büyüklüğüne sahip olan lateksler süspansiyon polimerleştirmesi ile üretilebilir. Üretim aşamasında monomer damlacıkları bir dengeleyicinin bulunduğu dispersiyon ortamı içerisinde monomer fazında bir başlatıcı kullanılarak polimerleştirilir. Bu yöntemle genelde 50-1000 μm büyüklüğündeki latekslerin üretimi mümkün olur. Bu tekniğin dezavantajı ise polimerleşme esnasında parçacıklar arasında birleşme problemi olması nedeniyle polimerleştirme sonucu ortaya çıkan parçacık büyüklüğü dağılımının oldukça geniş bir aralığa sahip olmasıdır.

Mikrometre boyutlu lateksler süspansiyon polimerleştirmesi tekniği dışında bir de dispersiyon polimerleştirmesi tekniği ile üretilmektedir. Bu işlemde monomer bir sterik dengeleyicinin bulunduğu çözücü içerisinde polimerleştirilir. Polimerleşmenin başlangıcında monomer ve dengeleyici moleküllerinin çözülmüş olduğu tek faz vardır. Polimerleştirme esnasında parçacıklar emülsiyon polimerleştirmesine benzer bir şekilde büyür ve polimerleştirme süreci ilerlediğinde büyüyen parçacıklar ortamdan ayrışır. Polimerleştirmenin sonunda iki faz sistemi bulunur. Bu süreçte, ortamdaki dengeleyici moleküllerinin oranı arttıkça parçacık sayısı artar, fakat bununla birlikte parçacık büyüklüğü küçülür. Yüzeyaktif maddelerin plastikleştirici etkisi olduğundan genellikle bunlar polimerleştirme işleminin sonunda ortamdan yıkanarak ya da daha başka yöntemler kullanılarak uzaklaştırılır. Dispersiyon polimerleştirmesi sonucu çekirdek-kabuk yapısında iki farklı cins polimer zincir içeren kararlı küresel parçacıklar meydana gelir. Lateksin küresel kararlılığını kabuktaki polimer sağlar. Burada kabuk polimerin çekirdek polimere oranı oldukça düşüktür.

Mikrometreden küçük lateks parçacıklar emülsiyon polimerleştirmesi yöntemiyle üretilir. Bu süreçte monomer, başlatıcı ve yüzeyaktif (surfactant) maddelerini içeren bir dispersiyon ortamında polimerleştirilir. Yüzeyaktif molekülleri genellikle suda çözünür ve “micelle” adı verilen küresel bir kabuk oluşturur. Daha sonra monomer damlacıkları bu micelle içerisine girer ve polimerleşme işlemi burada başlar. Bu işlemin sonucunda mikrometreden daha küçük boyutlu parçacıklar oluşur. Yüzeyaktif maddenin konsantrasyonu polimerleşme esnasında parçacık büyüklüğünü kontrol etmektedir. Emülsiyon polimerleştirmesi sonucu ortaya çıkan lateks parçacıklar tek tip polimer zincirinden oluşur. Emülsiyon yöntemi ile üretilen lateksler suda dağılır,

suda dağılmayan latekslere “nonaqueous latexes” denir. Burada dağılma ile anlatılmak istenen parçacığın küresel kararlılığını kırmadan parçacıkların birbirinden ayrılmasıdır. Dispersiyon polimerleştirmesi sonucu elde edilen çekirdek-kabuk lateksleri ise, kabuk polimere bağlı olarak suda ya da uygun organik çözücüde dağılırlar. Bu dağılmanın olabilmesi için çözücünün kabuğa göre iyi, çekirdek polimere göre kötü bir çözücü olması gerekir.

Lateksler, camsı geçiş sıcaklıklarına bağlı olarak sert lateksler ve yumuşak lateksler diye iki guruba ayrılırlar. Yumuşak latekslerin camsı geçiş sıcaklıkları (T_g), oda sıcaklığında veya daha düşüktür. Bu latekslerden film yapmak için, tavlamaya ihtiyaç duyulmaz. Düzgün bir yüzey üzerine dökülen uygun çözücüde dağıtılmış lateks parçacıkların, oda sıcaklığında önce içerisinde dağıtıldığı çözücü buharlaşır ardından da parçacıklar kaynaşarak homojen bir film meydana getirirler. Sert latekslerin camsı geçiş sıcaklıkları oda sıcaklığının oldukça üstündedir. Bu nedenle film yapmak için oda sıcaklığında ki kurumadan sonra T_g’nin üstünde bir ısıda tavlamak gerekir. Sert ve yumuşak latekslerden film oluşumu, filmin optiksel özelliklerinde meydana gelen değişim ve film oluşum süreci evreleri Şekil 1.2’de verilmektedir. Uygun bir çözücüde dağıtılan sert lateks parçacıkların bulunduğu karışımdan bir miktar düz bir plaka üzerine dökülürse oda sıcaklığında çözücü buharlaşır ve plaka üzerinde toz lateksler ile kaplanmış film oluşur. Bu paketlenme evresi olarak adlandırılır. Paketlenme sürecinde çözücü, parçacıklar arasından çıkarak buharlaşırken film kurumaya başlar. Paketlenme evresini açıklamak için çeşitli modeller geliştirilmiştir. Bu modellerin bazılarında çözücünün film yüzeyine dik olarak taşınması problemi ele alınmıştır (Vanderhoff vd., 1973; Routh ve Russel, 1999). Bazen kuruyan yüzeyin yatay olarak film içerisine doğru ilerlediği ve bu yatay akışın parçacık deformasyonunu da etkilediği tespit edilmiştir (Winnik ve Feng, 1996; Eckersley ve Rudin, 1990). Toz film kullanılan lateksin, camsı geçiş sıcaklığı (T_g) civarında tavlanırsa, küresel lateksler aralarındaki boşluklara viskoz olarak akarlar ve bu akış sırasında deforme olurlar. Bu adıma parçacık deformasyonu evresi denir. Yumuşak latekslerde bu evre oda sıcaklığı veya altında gerçekleşir. Bir sonraki aşama olan kaynaşma ve arayayılım evresinin oluşum şekli yıllarca tartışılmıştır. Geliştirilen modellerin ortak noktası, iki izole edilmiş parçacığın deformasyonu üzerine kurulmalarıdır. Bunların içinde en tutarlı ve anlaşılabilir olanı,



Şekil 1.2 Latekslerden film oluşumu süreci

yüzey gerilmesi altında viskoz akışa zorlanan parçacıkların deformasyonunun ele alındığı Frenkel (Frenkel, 1945) tarafından geliştirilen modeldir. Genelde bir film içerisindeki parçacıkların deformasyonu, dört etkileşme cinsinden incelenir. Bunlar; (I) Çözücü ve parçacıklar arasındaki yüzey gerilmesinin meydana getirdiği ıslak yapışma (wet sintering) (Vanderhoff vd., 1966), (II) Polimer parçacıklar ile onun temas ettiği hava yüzeyi arasındaki gerilmenin meydana getirdiği kuru yapışma (dry sintering) (Sperry vd., 1994), (III) Film yüzeyindeki parçacıklar arasındaki hava-su arayüzeyinin eğiminden kaynaklanan kılcal deformasyon (capillary deformation), bu aynı zamanda büyük bir negatif basınç oluşturur (Brown, 1956), (IV) Sheetz bu deformasyon tiplerinden farklı olarak bulanık ve çatlaklı bir biçimde kurumuş filmlerinde homojen filmler oluşturabileceğini öne sürmüştür (Sheetz, 1965).

Boşluk doldurma evresini tamamlayan film, T_g'nin üzerindeki sıcaklıklarda tavlanırsa ilk olarak zincir parçaları (minör zincirler) arayüzeyi kesmeye başlar ve devamında zincirler arayüzeyden karşıya geçerek filmi homojen hale getirir. Bu süreç, kaynaşma ve arayayılım evresi olarak isimlendirilir. Kaynaşma ve arayayılım süreçleri ardışık oluştuğundan ikisi birlikte isimlendirilir. Bu süreçle ilgili ilk çalışma Voyutskii tarafından yapılmıştır. Voyutskii hiçbir dış etki yoksa sadece lateks parçacıklar arasındaki fiziksel temasın mekanik olarak güçlü ve sürekli bir film oluşturamayacağını öne sürdü (Voyutskii, 1963). Başka bir deyişle kararlı ve sürekli bir film ancak polimer zincir parçalarının bir parçacıktan diğerine yayılmaları sonucu meydana gelebilir. Daha sonraki yıllarda de Gennes (de Gennes, 1971) polimer-polimer ara yüzeylerindeki kaynaşmayı sürüngen modeli ile açıkladı. Bu modelde polimer zincir diğer zincirlerin oluşturduğu etkin bir tüp içerisinde ileri-geri hareket etmektedir.

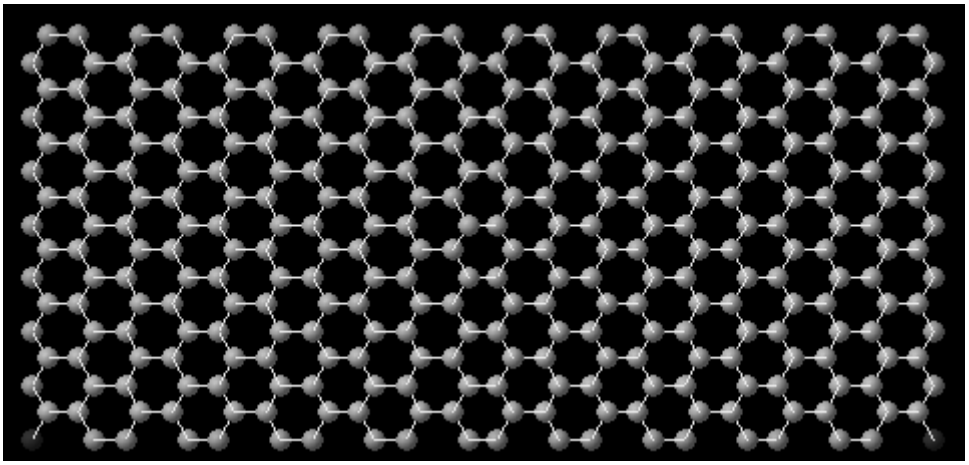
1.3. Polimerler Kompozitler ve Karbon Nanotüpler (CNT)

Genel olarak iki veya daha fazla malzemenin makro seviyede birleştirilmesiyle oluşturulan malzemelere "kompozit malzeme" denir. Parçalı veya elyaf şeklinde olan süreksiz fazlar ise matris içinde adacıklar halinde bulunurlar. Bu matrislere polimer kompozitler denir. Polimer kompozitler, parçacık dolgulu ve sürekli

elyaf kompozitler diye iki ana gurupta incelenebilir. Yüksek performans istenen alanlarda, elyaf içeren kompozitler çok kullanılır. Polimer kompozitlere ihtiyaç duyulma sebebi; sağlamlık, esneklik, hafiflik, çevre şartlarına (güneş, nem, ısı) dayanıklılık, darbe dayanımı ve sağlamlık gibi istenen bütün özellikleri karşılayabilmelerindendir. İstenen bütün bu özellikleri tek bir metal, seramik veya polimer malzemede bulmak çok zordur. Bu konuda polimer kompozitler özellikle 1950'lerden başlayarak çok önemli bir boşluğu doldurmuşlardır. Günümüzde uzay teknolojisinde, otomotiv sanayinde, spor sanayinde, tıp alanında vb. çok yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Polimer kompozitleri bu kadar vazgeçilemez kılan, üstün esneklik, dayanım ve tasarımdaki kolaylıklarıdır. Kompozitler, 1909 yılında fenolformaldehit (bakalit) reçinesinin bulunmasını takip eden yıllarda vinil polimerler, epoksiler, polikarbonat, poliasetal, polisülfon, poliamid (nylon), poliimidler gibi birçok matris şeklinde bağ yapan sentezi ve ticari olarak kullanıma başlanması ile ortaya çıkmıştır. Sürekli elyaf olarak en yaygın kullanılan malzeme, cam elyafıdır. Sanayi donanımları, tüketim malları, askeri ve sivil havacılık alanlarında geniş kullanım alanlarına sahiptir. Daha önemli bir gelişme olarak, 1960'lardan itibaren karbon elyaflı kompozitler üretilmeye başlanmıştır. Karbon elyaf poliakrilonitril (PAN), elyafın piroliz ve çekme sonucu saf ve yönlenmiş karbon haline gelmiş şeklidir. Bu yeni malzeme, %1-2 uzama katsayılı, 3000 ºC'ye kadar dayanımlı, çekiş mukavemeti çelikten fazla ve hafif olması sayesinde vazgeçilmez olmuştur. En önemli eksikliği, elyaf eksenine dik yönlerde dayanıksızdır. Kullanılan diğer elyaflar ise, basınca dayanıklı aramid elyafı, metal matrislerde kullanılan silikon karbür elyafı ve boron elyafı vb. dir. Günümüzde polimer kompozitlere olan ihtiyaç ileriki yıllarda daha da artarak devam edecektir. Çünkü kompozitler, uzay, havacılık, robotik, tıp ve sanayi alanlarında daha da fazla kullanılacaktır. Bununla beraber daha güçlü, daha yüksek ısılara dayanabilen, darbe dayanımı daha yüksek polimer kompozitler üretilecektir.

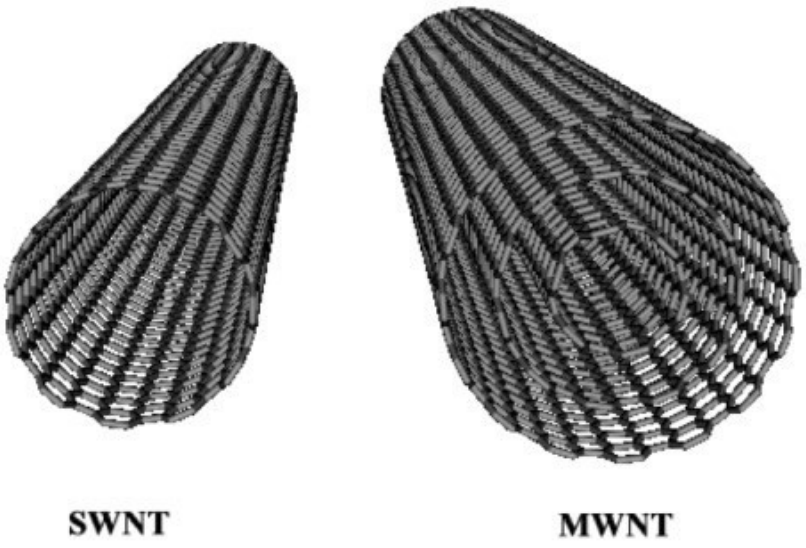
Çağımızın en öncelikli konularında biri nano teknoloji ve bunu doğuran da teknolojide yaşanan hızlı gelişmelerdir. Nano parçacıklar, ince filmler ve nanotüpler olarak üretilen malzemeler, ilginç fiziksel özellikleri ve çok küçük boyutları sebebiyle teknolojide önemli kullanım alanlarına sahiptirler. Nano teknolojinin en önemli ve güncel konularından biri karbon nanotüplerdir. Çok önemli mekanik ve elektronik

özelliklere sahiptirler. Nanotüpler ilk olarak tek boyutlu kuantum teller için prototip olarak tasarlanmış ve büyük dikkat çekmiştir. Diğer özelliklerinin de keşfedilmesiyle (özellikle dayanıklılığı) kullanım alanları artmıştır. Karbon nanotüplerin nanometrik düzeydeki boyutları, elektronikte ya da kuvvetlendirilmiş polimer malzemelerde kullanılmasını kaçınılmaz kılmıştır. İdeal bir nanotüpü, düzgün bir silindir oluşturmak için yuvarlatılmış karbon atomlarından oluşmuş hekzagonal ağ gibi düşünebiliriz (bkz. Şekil 1.3). Nanometrik boyutlu silindir, mikronun onda biri uzunluğunda olabilir. Karbon nanotüpler iki gurupta toplanırlar. Birincisi tek duvarlı karbon nanotüpler (SWCNT), diğeri çok duvarlı karbon nanotüplerdir (MWCNT) bkz Şekil 1.4. Tek duvarlı karbon nanotüpler temel yapı gibi düşünülebilir ve bu da çok duvarlı nanotüplerin yapı taşını oluşturur. Karbon nanotüpler bilinen en güçlü fiberlerdir. Yapılarına göre iletken veya yarı iletken olarak görev yapabilirler. Isıl iletkenlikleri çok yüksek malzemelerdir.



Şekil 1.3 Karbon atomlarında oluşmuş, hekzagonal düzlemsel yapı

Karbon nanotüplerin temeli ilk olarak 1985 yılında 60 karbon atomunun birleşimiyle oluşan top şeklindeki molekülün keşfiyle atılmıştır. Bu top şeklindeki moleküllerin diğer moleküllerle yaptığı bileşikler fullerene olarak adlandırılır. İlk tüp şeklindeki molekül 1991 yılında ark-buharlaşması sentezi sırasında katotta biriken malzemenin araştırılmasıyla ortaya çıkmıştır. Fakat bu yöntemle sadece çok duvarlı nanotüpler üretilebilmektedir. Daha sonraları grafit elektrota kobalt gibi kazı metaller eklenerek tek katmanlı mükemmel nanotüpler elde edilmiştir.



Şekil 1.4 Tek duvarlı ve çok duvarlı karbon nanotüpler

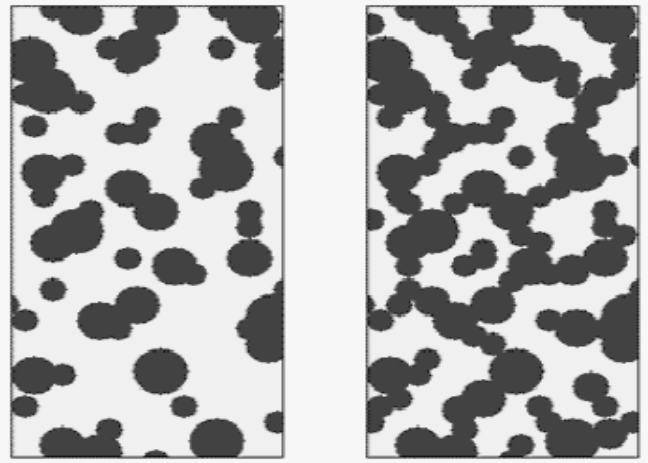
Karbon nanotüpler tesadüfen keşfedilmiş olmasına rağmen, farklı fiziksel, kimyasal ve elektriksel özellikleri sayesinde teknolojinin vazgeçilemez malzemeleri olmuşlardır.

1.4. Perkolasyon Teorisi

Perkolasyon (percolation veya sızma) teorisi, ilk defa Flory ve Stockmayer tarafından, küçük moleküllerin nasıl, çok daha büyük molekülleri oluşturabildiklerini açıklayabilmek içim öne sürülmüştür (Sahimi, 1993). Broadbent ve Hammersley tarafından 1957'de rasgele gözenekli bir ortama sıvı akışının matematiksel modellenmesi için ele alınmıştır (Grimmett, 1999). Günümüzde düzensiz ve rasgele sistemlerin faz geçişlerinin modellenmesinde de yaygın olarak kullanılmaktadır. Fizikte faz geçişi, dengedeki bir sisteme dışarıdan uygulanan bir etki sonucunda bir veya daha fazla fiziksel özelliğinde değişimlerin ortaya çıkması olayıdır. Örneğin, monomerlerin oluşturduğu bir karmaşık sistemin sıcaklık etkisiyle geçirdiği faz geçişi sonrasında,

sarmal ya da çapraz bağlı polimer jel yapısının oluşması veya farklı malzemelerin birbirine karıştırılmasıyla elde edilen kompozit yapının, iletkenlik ve fiziksel elastisitesi gibi özelliklerinde, belirli bir kritik noktadan sonra ani değişimlerin ortaya çıkması gibi süreçlerin temsili, istatistiksel olarak perkolasyon teorisi ile başarılı (deneyle uyumlu) bir şekilde yapılabilmektedir. Perkolasyon teorisi oldukça karmaşıktır ve tüm sistemler için tam olarak çözülebilmiş olmamasına rağmen genel yapı itibariyle şöyle özetlenebilir:

Kuru bir yüzey üzerine düşmeye başlayan su damlacıkları göz önüne alındığında bkz Şekil 1.5; başlangıçta ıslak bölgeler izoledir ve bir uçtan diğerine ancak kuru olan bir yol takip edilebilir. Belirli bir noktadan sonra, ıslak bölgeler birbirlerine bağlanır ve

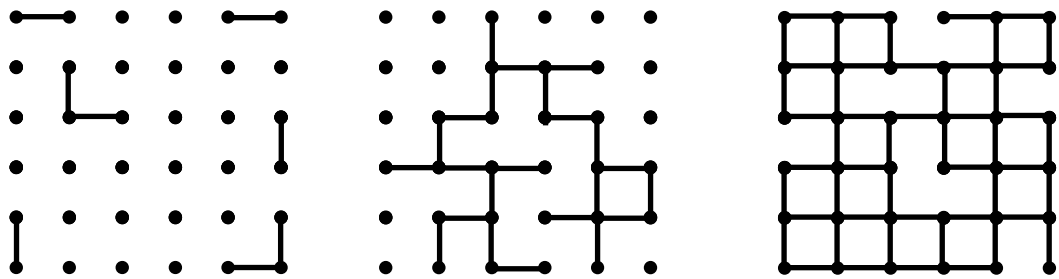


Şekil 1.5 Su damlalarıyla ıslanmaya başlayan kuru bir yüzeyin, perkolasyon eşiğinden önce ve sonraki görünümü.

artık ıslak bir yol da takip edilebilir. Böyle bir ani değişimin yaşandığı kritik bir oran ya da eşik değeri vardır. Bu, kabaca bir uçtan diğerine "sızmanın" başladığı kritik değer olarak adlandırılabilir.

Perkolasyon teorisi, en basit olarak, her noktası dolu veya boş iki durumdan birinde olan çok geniş bir örgü (lattice) üzerinde formüle edilebilir. Perkolasyon teorisi site (bölge) perkolasyon ve bond (bağ) perkolasyon olmak üzere iki farklı ana model içerir. Site perkolasyon modelinde, örgü üzerindeki her nokta, komşusundan bağımsız

olarak p olasılığı ile dolu ya da (1-p) olasılığı ile boş olarak ele alınır. Bir başka deyişle, sonsuz bir örgü üzerindeki noktaların p olasılığı ile gelişigüzel işgal edilmiş olduğu düşünülür. Bond perkolasyon modelinde ise örgüdeki noktalar arası bağlar p olasılığı ile doludur veya (1-p) olasılığı ile boştur. Her ikisinde de en yakın komşu noktaların ya da bağların bir küme (cluster) oluşturduğu düşünülür. Örgü işgali arttıkça büyüyen kümeler birbirine bağlanarak daha büyük kümeleri oluşturur. Yani, eğer p çok küçükse bağlanmamış kümelerin sayısı fazladır. p biraz artarsa kümelerin sayısı ve ortalama büyüklüğü artar. Belli bir kritik değerde sistemin bir ucundan diğer ucuna uzanan sonsuz bir küme oluşmaya başlar. Bu haldeki p değeri eşik veya kritik değer olarak adlandırılır ve p_c ile gösterilir. Şekil 1.6'da iki boyutlu bir kare örgü parçasında bond perkolasyon aşamaları temsil edilmiştir. P'nin eşik değeri p_c den küçük olduğu durumlarda sistemde sadece belirli sayıda bağlar görülmektedir. Eşik değer p_c'de sistemin bir ucundan diğer ucuna uzanan bir küme oluşur. p_c'nin üzerinde ise bağ sayısı oldukça yüksek değerlere çıkar.



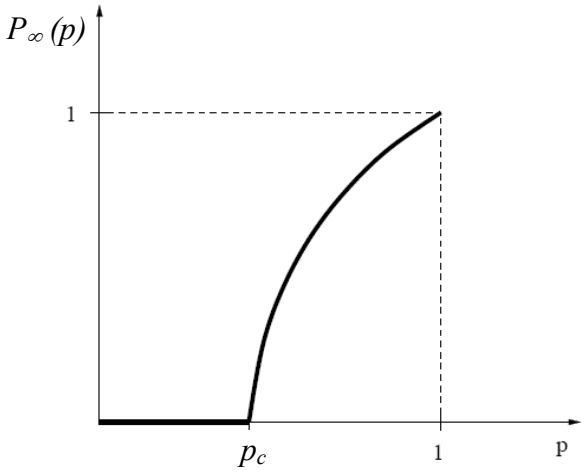
Şekil 1.6 Kare bir örgüde bond perkolasyonu gelişiminin temsili.

Eşik değer, p_c'nin değişik sistemler için aldığı değerler matematikçiler ve deneysel çalışan gruplar tarafından araştırılmıştır (Stauffer ve Aharony, 1994). p_c değerleri örgünün geometrisine (kare, petek, elmas, kübik gibi), örgü boyutuna (2D veya 3D) göre değişim gösterir. Site perkolasyon eşik değerleri, bond perkolasyon eşik değerlerinden büyüktür. Örneğin kare örgüde site perkolasyon için 0.5927, bond perkolasyon için ise 0.5000 dir.

Perkolasyon teorisi tam olarak çözülebilmiş değildir, fakat evrensel özellikler gibi pek çok ilginç noktaya sahiptir. Bu özellikler eşik değer, p_c'deki sonsuz kümenin özel geometrik yapısına son derece bağlıdır. Faz geçişi, p'nin belli bir değerinde, sonsuz kümenin olmadığı durumdan sonsuz kümenin olduğu bir duruma geçiştir. Kritik olguda en önemli etken düzen parametresidir (order parameter). Bu parametre $p < p_c$ için sıfır ve $p > p_c$ için sıfırdan farklı bir değerdedir. Perkolasyonda düzen parametresi, işgal edilmiş bir noktanın veya bağın sonsuz kümeye dahil olma olasılığı olan P_∞ değeridir. Bir başka deyişle P_∞, perkolasyon olasılığı olarak ifade edilir. $p < p_c$ için sonsuz küme oluşmadığından (perkolasyon gerçekleşmediğinden) $P_\infty = 0$'dır. $p = 1$ de P_∞ maksimum olur, çünkü bu anda sadece sonsuz küme mevcuttur. Bu özelliklerden dolayı perkolasyon için düzen parametresi P_∞ olarak tanımlanır. Şekil 1.7'de perkolasyon olasılığının, örgü işgal olasılığı p'ye göre tipik bir değişimi gösterilmiştir. p sürekli bir biçimde değiştiği için p_c'deki faz geçişinin sürekli olduğu düşünülür. Kritik bölgede $p \geq p_c$ için P_∞,

$$P_\infty(p) \sim (p - p_c)^\beta \qquad (1.1)$$

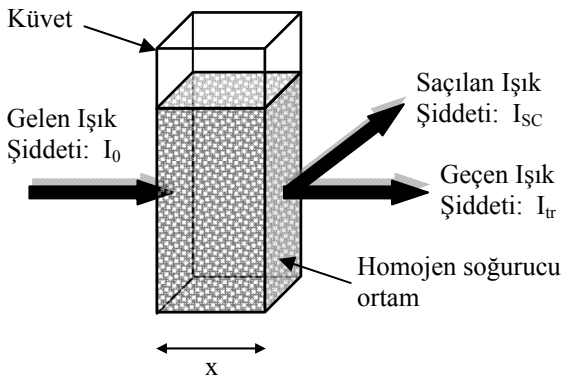
şeklinde bir kuvvet yasası cinsinden ifade edilir. Burada β, kritik üs olarak tanımlanır. Kritik üsler farklı örgü ve boyut sistemleri için farklı değerler alır ve evrenseldir (Stauffer ve Aharony, 1998).



Şekil 1.7 Perkolasyon olasılığı, P_∞'un, örgü işgal olasılığı p'ye göre değişimi.

1.5. Beer-Lambert Yasası

Homojen bir çözelti içindeki madde miktarını, o çözelti tarafından soğurulan veya çözelti içinden geçen ışık şiddetiyle ölçme yöntemine fotometri denir. Bu ölçümü yapan cihazlara da fotometre adı verilir. Fotometre, farklı dalga boylarında (görünür, UV) ışık demetleri gönderip ölçüm alabiliyorsa spektrofotometre olarak adlandırılır. Çözeltilerin optik özelliklerini belirlemek için, ışığın çözelti içindeki madde etkileşmesine bakılır. İncelenmek istenen çözeltinin üzerine ışık gönderildiğinde bu ışığın bir bölümü saçılır, bir bölümü çözelti içindeki maddeler tarafından soğurulur ve bir kısmı da yansır (bkz Şekil 1.8). Bu yansıma, soğurulma ve saçılma oranlarına bakılarak maddelerin optik özellikleri belirlenir. Üzerine gönderilen ışığın tümünü geçiriyorsa saydam, bir kısmını geçiriyorsa yarısaydam ve hiç geçirmiyorsa opak olarak adlandırılır.



Şekil 1.8 Küvet içindeki maddeye gelen ve geçen ışık

Işığın madde tarafından soğurulması olayı Beer-Lambert yasası ile açıklanır. Bu yasanın temelinde iki ayrı yasa yatmaktadır. Bunlar Beer yasası ve Lambert yasasıdır. Bu iki yasa temelde çok benzerdir. Fakat biri ortamın fiziksel boyutları ile diğeri ise madde konsantrasyonu ile ilişkilidir.

Beer Yasası:

Beer yasası, saçılan ışık şiddetinin, ışığın içinden geçtiği maddenin konsantrasyonu ile alakalı olduğunu söyler. I_0 şiddetinde paralel monokromatik bir ışık demeti, küvet üzerine dik olarak düşürülürse, küvette bulunan madde içindeki soğurucu atomlar (atom, iyon veya molekül) ışığın bir kısmını soğurur. Paralel ışık demeti, içinden geçtiği maddenin konsantrasyonu ne kadar yoğunsa o kadar çok soğurulur ve böylece geçen ışığın şiddeti de o derece azalır. Denklem 1.2'de gelen ışık ve geçen ışık arasındaki bağıntı (Beer Yasası) verilmiştir.

$$I_{tr} = I_0 e^{-\alpha c} \tag{1.2}$$

Burada;

I_0 = gelen ışığın şiddeti

I_{tr} = geçen ışığın siddeti

α = soğurulma (absorpsiyon) katsayısı

c = konsantrasyon

olarak verilir.

Lambert Yasası:

Lambert yasasının ifadesi, homojen bir soğurucu ortamdan geçen ışık demetinin şiddetinin tabaka kalınlığının artması ile üstel olarak azalmasıdır. Madde üzerine I_0 şiddetinde paralel monokromatik bir ışık demeti gönderilir. Küvette bulunan madde içindeki, soğurucu atomlar (atom, iyon veya molekül) birim kalınlıkta, ışığın bir kısmını soğurur. Paralel ışık demeti, içinden geçtiği maddede ne kadar çok yol alırsa o kadar çok soğurulur. Saçılan ışığın şiddeti de üstel olarak azalır. Denklem 1.3'te gelen ışık ve saçılan ışık arasındaki bağıntı (Lambert Yasası) verilmiştir.

$$I_{tr} = I_0 e^{-\alpha x} \tag{1.3}$$

Burada;

I_0 = gelen ışığın şiddeti

I_{tr} = *geçen ışığın siddeti*

α = *soğurulma (absorpsiyon) katsayısı*

x = *tabakanın kalınlığı*

olarak verilir.

Beer-Lambert Yasası:

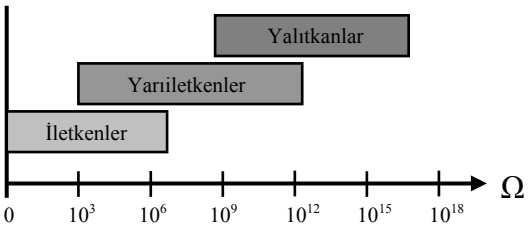
Beer ve Lambert yasalarının birleştirilmesiyle ortaya Beer-Lambert yasası çıkmıştır. İki yasanın birleştirilmiş hali denklem 1.4'te verilmiştir. c, konsantrasyonuna sahip x, kalınlığındaki bir madde üzerine I_0, şiddetli bir ışık gönderildiğinde maddenin ışık geçirgenliği denklem 1.5'teki gibi olur. Burada T, normalize edilmiş geçen ışık şiddeti ve α, maddenin soğurma katsayısı olarak isimlendirilir.

$$I_{tr} = I_0 e^{-c\alpha x} \tag{1.4}$$

$$T = \frac{I_{tr}}{I_0} = e^{-c\alpha x} \tag{1.5}$$

1.6. Elektriksel İletkenlik Ölçüm Teknikleri

Doğadaki materyaller elektriksel direnç değerlerine göre kabaca üç guruba ayrılır. Bunlar; düşük dirençli (İletken), orta dirençli (yarıiletken) ve yüksek dirençli (yalıtkan) materyaller olarak sıralanır. Birkaç Ω (Ohm) dan birkaç MΩ (mega Ohm) a kadar olanlar iletken, birkaç KΩ (kilo Ohm) dan birkaç TΩ (tera Ohm) a kadar olanlar yarıiletken ve birkaç GΩ (giga Ohm) dan birkaç PΩ (peta Ohm) a kadar olan materyaller de yalıtkan gurubuna girer. Şekil 1.9'da bu materyal guruplarının direnç aralıkları verilmiştir. İletkenler gurubuna giren materyallerin dirençlerini ölçmek oldukça basittir. Düşük dirençlerin ölçümü için basit bir ommetre yeterlidir. Birkaç



Şekil 1.9 Farklı materyallerin direnç aralıkları

mega Ohm'a kadar olan ölçümlerde temas sorunu, ortam şartları (ısı, nem vb.) gibi dış etkenlerden kaynaklı bir sorun yaşanmaz. Fakat ölçülmek istenen materyal yarıiletken veya yalıtkan gurubuna giriyorsa ölçme sorunları ve dış ortamdan kaynaklanan sorunlar baş göstermeye başlar. Yüksek dirençli malzemelerin, özellikle yalıtkan malzemelerin dirençlerini ölçmek oldukça zordur. Bunları ölçebilmek için özel aletler ve yöntemler gereklidir. Tüm direnç ölçümlerinin dayandığı temel kanun Ohm kanunudur. Buna göre bir malzemenin uçlarına uygulanan potansiyel farkı (V) ve malzeme üzerinden geçen akımı (A) biliyorsak, direnci (R);

$$R = \frac{V}{I} \tag{1.6}$$

ile bulabiliriz.

1.6.1. Yüksek dirençli materyallerin ölçümünde karşılaşılan sorunlar

Çok yüksek dirençli malzemeleri ölçmekte karşılaşılan zorlukları iki temel gurupta toplayabiliriz. Bunlardan ilki ölçüm yapan aletlerin elektronik ve onların çevresel donanımlarından kaynaklanan zorluklardır. İkinci zorluk ise çevresel (dış ortamdan) kaynaklı zorluklardır. Bunlar; ortam ısısı, nem oranı, malzemenin kendi karakteristiği vb. sebeplerdir. Orta direnç bölgesine (yarıiletkenler) ve yüksek direnç

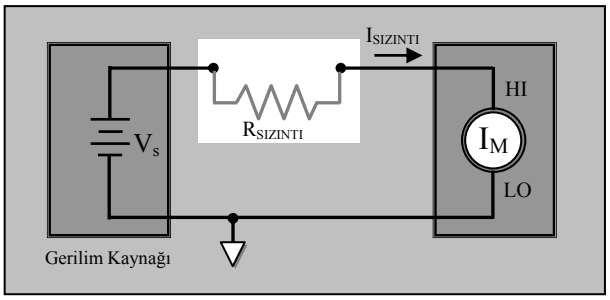
bölgesine (yalıtkanlar) giren materyallerin ölçümü için elektrometre denen aletler kullanılır. Elektrometreler, ohmmetrelere göre çok daha hassas olarak ölçüm yapacak şekilde üretilir. Bunların da çalışma prensibi temelde Ohm kanununa dayanmaktadır. Fakat içlerinde çok hassas, programlanabilen sabit gerilim ve sabit akım kaynakları bulunur. Bu sabit akım veya gerilim kaynakları bilgisayar veya elle kontrol edilerek direnci ölçülecek olan malzeme üzerine istenen akım ya da gerilimi uygularlar. Aynı zamanda malzeme üzerinden akan akımı ya da gerilimi çok hassas olarak okuyarak, bazı matematiksel işlemlerden sonra direnci hassas olarak verirler. Elektrometreler hakkında Bölüm 2.1.4'te detaylı olarak bahsedilmiştir.

Çalışılan materyalin (örneklerin) direnci yüksek ise (yarıiletken veya yalıtkan gurubu), direnç ölçmek için kullanılan yöntem ister sabit akım ister sabit gerilim yöntemi olsun, her zaman karşılaşılan temel zorluklar vardır. Bu zorluklar ölçüm aletlerinin (elektrometre) teknik ve donanımsal sınırları, ölçüm hassasiyetleri, aletlerin çevresel donanımları, ortamdan kaynaklanan olumsuz faktörler vb. gibidir. İçlerinde donanımsal olarak en önemlileri, sızıntı direncinin sebep olduğu sızıntı akımı, ekranlı kablo (guarding cable) direncinden kaynaklanan sızıntı akımı ve paralel (shunt) kondansatör etkisinin sebep olduğu ölçüm gecikmeleridir. İlerleyen kısımlarda yüksek direnç ölçmede donanımsal hatayı en aza indirmek için bu üç sorunun nasıl çözülebildiği anlatılacaktır.

1.6.1.1. Sızıntı direnci

Sabit-gerilim (voltaj) ya da sabit-akım ölçüm metodunda karşılaşılan en önemli problemlerden biri sızıntı akımlarıdır. Sızıntı akımları aslında çok küçüktür (pA mertebesinde), ama ölçülen örnek dirençleri çok büyük olduğu için bunların üzerinde geçen akım da çok küçüktür. Sızıntı akımının değeri örnek akımına yaklaştığında ölçümde büyük miktarda hatalar meydana gelir. İletken gurubuna giren dirençlerin ölçümünde böyle bir problem yaşanmaz, çünkü sızıntı akımı çok küçük, örnek direnci onun yanında çok fazla büyüktür. Sızıntı direnci rahatlıkla ihmal edilebilir.

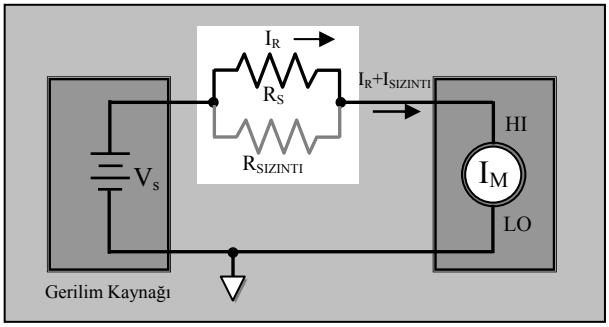
Sızıntı direnci, fiziksel olarak ölçüm uçlarına bağlı olmayan ama uçlar arasında direnç varmış gibi bir akım akmasına sebep olan olaydır. Sızıntı akımının akmasının sebepleri, ölçüm uçlarının birbirlerinden ve şaseden (topraktan) yalıtımlarının iyi yapılamamasıdır. Yalıtımın iyi yapılamama sebebi ise kullanılan yalıtkan malzemenin (genellikle direnci en yüksek olan teflon kullanılır) direnci 10^{14}-10^{16} Ohm'lar civarında olmasıdır. Zaten ölçülmek istenen yalıtkan örneklerin dirençleri de bu mertebelerdedir. Bu ciddi sorunu çözmek için direnç sızıntı akımları da hesaplamalara katılır. Şekil 1.10'da sızıntı direncinin sebep olduğu sızıntı akımının akışı görülmektedir. Bu şekilde, ölçülecek olan test direnci devrede yok iken bile sanal bir direnç devrede bağlıdır. Bu sanal direnç yok sayılırsa ölçülen test direncinin değeri denklem 1.7'de verildiği gibi hesaplanmış olur. Bu hesaplama yöntemi de oldukça büyük hatalara sebep olmaktadır.



Şekil 1.10 Sızıntı direncinin sebep olduğu sızıntı akımının akış şeması

$$R_M = \frac{V_S}{I_R} = \frac{V_S}{I_R}\left(\frac{I_R}{I_R + I_{SIZINTI}}\right) \qquad (1.7)$$

Direnci ölçülecek örnek, elektrotlara bağlandığında Şekil 1.11'de gösterildiği gibi iki farklı akım oluşur. Bir tanesi sızıntı direncinden ($R_{SIZINTI}$) kaynaklanan sızıntı akımı ($I_{SIZINTI}$), diğeri de örnek dirençten (R_S) kaynaklanan örnek akımı (I_R) dir. Denklem 1.8 ile düzeltilmiş gerçek direnç değeri verilmiştir.



Şekil 1.11 Sızıntı direncinin de göz önüne alındığı akım şeması

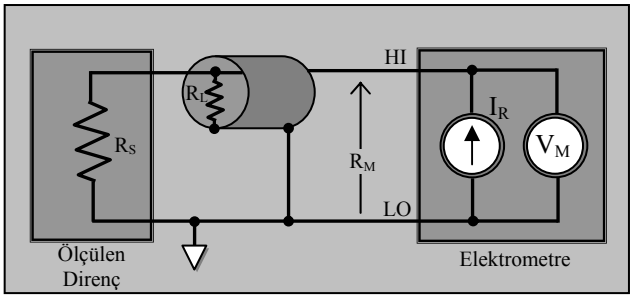
$$R_M = \frac{V_S}{I_M - I_{SIZINTI}} = \frac{V_S}{I_R} \tag{1.8}$$

Ölçüm esnasında sızıntı akımı denklem 1.8'de verildiği gibi işin içine katıldığında, sızıntı direncinden kaynaklanan hata ayıklanmış olur.

1.6.1.2. Ekranlı kablo problemleri

Yüksek empedans altında yapılan akım veya gerilim ölçmelerinde, çevreden kaynaklanan elektriksel parazitleri engellemek için ekranlı (Guarding) kablolar kullanılır. Bu kablolar parazitleri yok etmede oldukça başarılıdırlar, fakat istenmeyen bir etkiyi de kendileri yaratır. Kablolar yapıları gereği şase ve canlı ucu arasında çok yüksek olsa da bir dirence sahiptirler. Yüksek direnç ölçümlerinde kabloların bu kendi dirençleri göz ardı edilemeyecek kadar büyük hatalara sebep olur.

Bu görünmeyen etkiyi göz önüne alarak çalışmak gerekir. Şekil 1.12'de ekranlı kablonun ölçüme etkisi gösterilmiştir. Burada elektrometreden uygulanan sabit akım (I_R), ölçülen gerilim (V_M), ölçülecek olan bilinmeyen direnç (R_M) ile gösterilmiştir. R_M'nin bileşenleri; biri gerçek örnek direnci, diğeri kablo direncidir. İki direnç birbirine paralel bağlı direnç etkisi yaratırlar. Ohm kanunuyla standart hesaplama yöntemi denklem 1.9'da verilmiştir.



Şekil 1.12 Sızıntı direncinin de göz önüne alındığı akım şeması

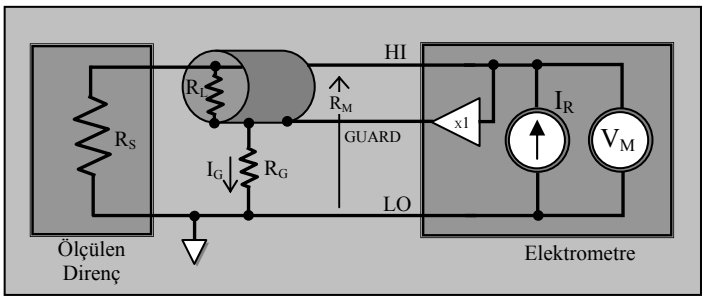
$$R_M = \frac{V_M}{I_R} \tag{1.9}$$

Fakat gerçekte (R_M) ile gösterilen değer ölçülecek direnç değerine (R_S) eşit değildir. Sebebi ekranlı kablodan kaynaklanan direncin (R_L) de işin içine girmesidir. Aslında bu şekilde yapılan ölçümde, ölçülecek direncin değeri denklem 1.10'da gösterildiği gibi gerçek değerden sapar. Bu şekilde kablodan kaynaklanan direnç etkisinden kurtulmak gereklidir.

$$R_M = R_S\left(\frac{R_L}{R_S + R_L}\right) \tag{1.10}$$

Sisteme ekranlı kablo tarafından yüklenen bu ekstra direnç etkisini yok etmek için, ekranlı kablonun şasesi, kazancı 1 olan bir op-amp (işlemsel yükselteç) ile sürülür. Yöntemin uygulama şekli Şekil 1.13'te verilmiştir. Bu yöntemin yaptığı, uygulanan gerilimi bölerek (R_L) üzerinden akım geçmesini engellemek ve böylece sabit akım kaynağından uygulanan tüm (I_R) akımının ölçülecek direnç (R_S) üzerinden geçirilmesini sağlamaktır. Böylece okunması istenen (R_S) değerinin kesin ve kararlı olması sağlanmış olur. Sistemde oluşması kaçınılmaz olan sızıntı akımı (I_G) kablodan şaseye, R_G şase direnci üzerinden akar. Buradaki sızıntı direncinin çok büyük önemi vardır. Akım kaynağına ekstra yük bindirmemek için konan ve kazancı 1 olan op-amp devresi

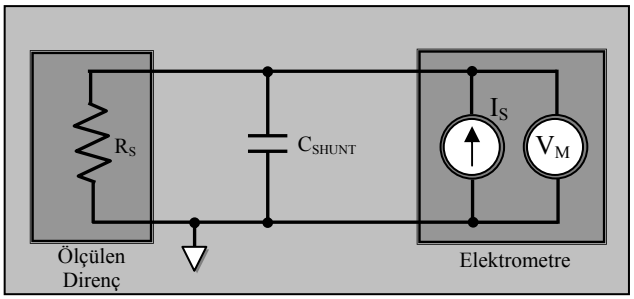
sistemdeki tüm sızıntı akımlarını direnç vasıtasıyla şaseye aktarır. Böylece ölçüm etkilenmez ve okunan değer, R_S gerçek örnek direnç değeri olur.



Şekil 1.13 Sızıntı direncinin de göz önüne alındığı akım şeması

1.6.1.3. Oturuşma zamanı

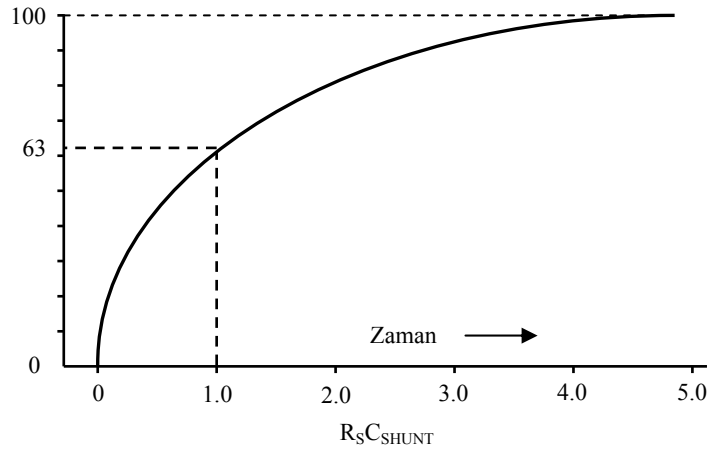
Oturuşma zamanı (settling time) özellikle yüksek direnç ölçümlerinde ortaya çıkan bir etkidir. Ölçümlerde kullanılan ekranlı kablo aynı zamanda kapasitif bir etki yaratır. Kablonun bu kapasitesi (C_{SHUNT}) kondansatörü olarak tanımlanır. Şekil 1.14'te gerçekleşen olayın şematik gösterimi verilmiştir. C_{SHUNT} kondansatöründen kaynaklanan kapasitif etki sebebiyle ölçüm esnasında gerilim uygulandığında, sistemden ekstra bir



Şekil 1.14 Sızıntı direncinin de göz önüne alındığı akım şeması

akım akar. Bu akımın akma süresi ve akım şiddeti ölçülen örneğin direnci ile doğrudan orantılıdır. Devredeki kondansatörün periyodik olarak bir şarj zamanına ihtiyacı olur. Şarj olan kondansatör ve ölçülen örneğin direnci sistemde bir *RC* zaman sabiti (tek

seferlik zaman sabiti, $\tau=R_S C_{SHUNT}$) meydana getirir. Bu *RC* zaman sabiti davranış olarak Şekil 1.15'te gösterildiği gibi üstel bir davranış sergiler. Grafikten de görüldüğü gibi ölçümün sağlıklı bir sonuç verebilmesi için ölçüm başladıktan sonra belirli bir süre beklemek gerekmektedir. Ölçülmek istenen örneğin direnci oldukça yüksektir (örn. R_S=1 TΩ), sistemdeki kapasitör etkisiyle birlikte (örn. C_{SHUNT}=10 pF) meydana gelen RC zaman sabiti yaklaşık 10 sn'ye ye ulaşır. Sağlıklı bir ölçüm sonucu alabilmek için daha uzun süreler beklemek gerekir. Örnek direnci daha da yükseldikçe bekleme zamanı da artar.



Şekil 1.15 Shunt kondansatörünün ve örnek direncinin oluşturduğu zaman sabitinin (τ=RC) üstel davranış grafiği

Çok yüksek direnç ölçmelerinde daha çok ortaya çıkan bu zaman sabiti problemini ortadan kaldırmak mümkün değildir, ancak etkilerini en aza indirmenin yolları vardır. Bu bekleme süresini kısaltmanın en kolay yolu, kullanılan ekranlı kablonun boyunu mümkün olduğunca kısa tutmaktır. Çünkü ekranlı kablo boyu ne kadar kısa olursa, kabloda meydana gelen kondansatör etkisi de o kadar azalacaktır. Kablo boyu kısaldıkça kondansatör kapasitesi düşer. Kapasite düştükçe bekleme zamanı da kısalır. Sonuç olarak, sabit gerilim uygulayarak akım okuma yöntemiyle yapılan yüksek direnç ölçümleri, bekleme zamanı yüzünden çok hızlı yapılamaz. Ölçüm esnasında muhakkak, kondansatörün şarj olması için zaman tanınması gerekir.

1.6.2. İletkenlik ölçüm yöntemleri

İletkenlik ölçümleri, yani yüksek dirençli materyallerin direnç veya özdirençlerinin ölçümü oldukça zor bir uygulamadır. Ölçüm yöntemi olarak 2-Probe ve 4-Probe yöntemlerinden bahsedilir. Bu iki yöntem temel yöntemlermiş gibi görülür, fakat asıl ölçüm yöntemini belirleyen daha temel iki unsur vardır. Bunlar ise:

1-) Sabit-Akım (Constant Current) Yöntemi
2-) Sabit-Gerilim (Constant Voltage) Yöntemi'dir.

Bu iki yöntemin birbirlerine göre avantaj ve dezavantajları vardır. Yüksek direnç ölçmede karşılaşılan en temel problem elektrotların temas sorunudur. Direnç değeri yüksek olduğunda elektrotların iyi temas etmesi gerekir. Çünkü geçen akımlar çok küçük akımlar olduğundan ölçülmesi zaten zordur. İyi temas etmeyen elektrot örnekten geçen bu akımı daha da düşürür ve ölçümde hataya sebep olur.

Her iki yöntemde de ölçüm için elektrometre kullanılır. Elektrometreler çok hassas olarak tasarlanmışlardır. Kendi içlerinde sabit-gerilim kaynağı ve çok hassas ampermetre veya sabit-akım kaynağı ve çok hassas voltmetre bulunan aletlerdir. Elektrometre hakkında daha detaylı bilgi Bölüm 2.1.4'te verilmiştir.

1.6.2.1. Sabit akım yöntemi

Sabit-akım yöntemiyle yapılan ölçümler için, içerisinde sabit-akım kaynağı ve hassas voltmetresi bulunan elektrometreler kullanılır. Çalışma şekli basitçe şöyledir; örneğin yapısına uygun olarak önceden belirlenmiş bir akım değeri örnek üzerinden geçirilir ve aynı anda gerilim okuması yapılır. Yöntem temelde çok basit görünmektedir. Fakat yüksek direnç ölçmede karşılaşılan problemler uygulamayı zorlaştırır. Sabit akım yöntemi orta bölge dirençlerini kapsayan yarıiletkenlerin dirençlerini ölçmek için daha uygundur. Yalıtkanlarda uygulanmama sebebi, yalıtkan

dirençlerinin çok yüksek olmasından dolayı sabit-akım geçirebilmek için çok yüksek gerilimlere gereksinim duyulmasıdır ($V = I \; x \; R$). Bu yüksek gerilimler sağlansa bile uygulanan bu gerilimin, ölçüm esnasında örneğin yapısal özelliklerinden dolayı daha da artırılması gerekmektedir. O yüzden sabit-akım yöntemi, çok yüksek olan yalıtkan dirençlerini ölçmek için uygun değildir. Bu yöntemle orta direnç bölgesinde bulunan yarıiletken dirençlerinin ölçülebilmesi için, 4-Prob, yöntemine gereksinim duyulur.

Dört prob (4-Probe) yöntemi:

Yüksek dirençli iletken materyallerin elektrometre yardımıyla dirençlerinin ölçülmesinde göz önünde bulundurulması gerekli önemli unsurlar vardır. Bunların içinde en önemlisi, yüksek direnç ölçümünde ölçüm sonucunu direkt direnç değeri olarak okunmasının mümkün olmamasıdır. Direnç yerine materyalin özdirenci (resistivity) ölçülür. Doğru bir direnç ölçüm değerinden söz edebilmek için, öncelikle kararlı bir özdirenç ölçümü yapabilmek gerekir. Kararlı bir özdirenç ölçümü için ise öncelikle ölçülecek materyalin geometrisinin bilinmesi çok önemlidir. Ölçüm için iki çift elektrot ve materyale özgü uygulanması gereken akım şiddetinin bilinmesi gerekir. Bir diğer önemli unsur, düşük dirençli iletkenlerin ölçümünde karşılaşmadığımız ama yüksek direnç ölçümünde çok önemli olan, akımın uygulama süresidir. Bu ölçüm süresi, yüksek dirençli iletkenler veya yalıtkanların özdirençlerinin ölçümünde çok önemlidir. Bu özel ölçme yöntemi, özdirenci ölçülecek örneğin boyutuna ve biçimine doğrudan bağlıdır. Ölçüm için tüm metotlarda olduğu gibi hassas bir voltmetre, ayarlanabilir sabit akım kaynağı gereklidir. Dört-prob yönteminde, ölçülen malzemelerin dirençleri yalıtkanlara oranla daha düşüktür.

Metal bar (dikdörtgen prizma) veya çubuk şeklindeki, hacimli materyallerin özdirencini ölçmek için gerekli sistem ve yöntem Şekil 1.16'da gösterildiği gibidir. Akım kaynağı, örneğin her iki yan yüzeyine bağlanır. Birbirinden uzaklıkları bilinen iki adet voltmetre probu da örneğin bir yüzeyine temas ettirilir. Uygulanan akımın değeri, voltmetrenin ölçtüğü gerilim değeri, akım uygulanan yüzeylerin alanı ve voltmetre proplarının birbirinden olan uzaklığı kullanılarak materyalin özdirenci hesaplanır. Kullanılan denklem şu şekildedir:

$$\rho = \left(\frac{V}{I}\right)\left(\frac{A}{L}\right) \tag{1.11}$$

Burada;

ρ = özdirenç (ohm-cm)

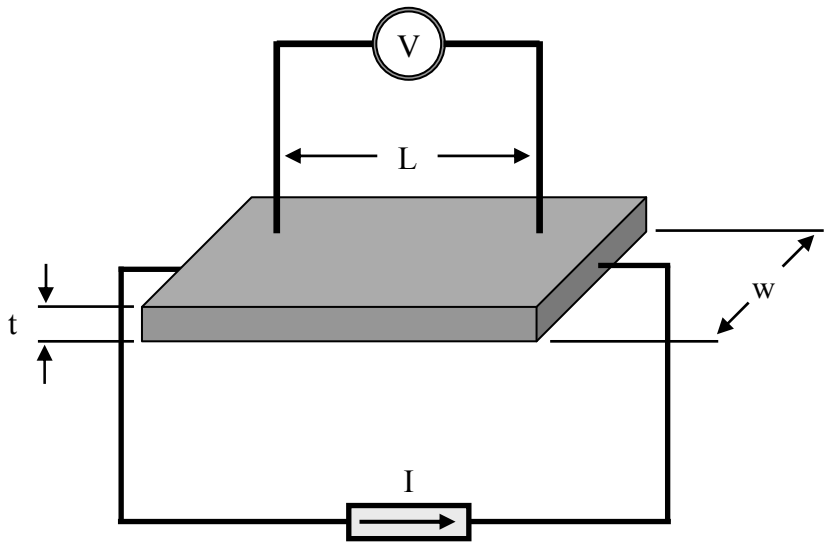
V = ölçülen gerilim değeri

I = akım kaynağından uygulanan akım

A = örneğin akım uygulanan kenarının alanı (w x t) (cm^2)

L = voltmetre problarının arasındaki mesafe (cm)

ile gösterilmektedir.



Şekil 1.16 Metal plakanın özdirencinin 4-Prob yöntemiyle ölçülmesi

Voltmetre uçlarındaki gerilim, önce pozitif akım verilerek sonra da negatif akım verilerek iki defa okunur. Tam gerilim değeri bu iki okumanın ortalaması alınarak elde edilir ve denklemde kullanılır. Ölçülen örnek için sıcaklık önemli bir parametre ise, ölçüm esnasında örneğin sıcaklığının da bilinmesi gereklidir.

Dört-prob yöntemi, oldukça ince disk şeklinde olan iletken veya yarıiletken tabakaların özdirencinin ölçülmesi için uygundur. Şekil 1.17'de dört-prob yöntemiyle iletken plakanın özdirencinin nasıl ölçüldüğü gösterilmiştir. Bu yöntemde dikkat edilmesi gereken şey dört adet probun bir birlerinden olan uzaklığının eşit olmasıdır. Proplar arası mesafenin ne olduğu önemli değildir, birbirlerine eşit olması yeterlidir. Test akımı dışlarda olan iki proptan uygulanır, içte bulunan iki proptan ise voltmetre ile gerilim değeri okunur. Bu yöntemle yüzey veya levha özdirenci şu şekilde hesaplanır:

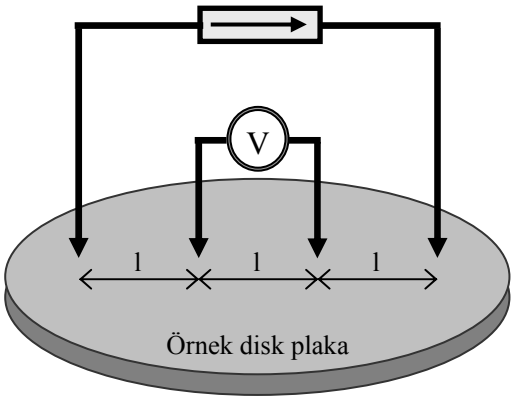
$$\rho = \left(\frac{\pi}{\ln 2}\right)\left(\frac{V}{I}\right) \tag{1.12}$$

Burada;

V = voltmetre ile ölçülen gerilim değeri

I = akım kaynağından uygulanan akım

ile gösterilmektedir.



Şekil 1.17 Disk şeklindeki örneklerin dört eşit aralıklı prob ile ölçülmesi

Burada dikkat edilmesi gereken önemli bir nokta, ölçülen örnek çok ince levha şeklinde ise, denklem sonucundan elde edilen değer Ohm.cm biriminde olmasına rağmen doğrudan Ohm olarak alınabilir. Örnek kalınlığı çok az olduğu için ihmal edilebilir.

Eğer örneğin ölçülebilen veya bilinen bir kalınlığı var ise, o zaman yüzey özdirenç hesaplamasında kullanılan formüle ek olarak kalınlık parametresi de çarpan olarak eklenir

$$\rho = \left(\frac{\pi}{\ln 2}\right)\left(\frac{V}{I}\right)t \qquad (1.13)$$

Burada;

ρ = yüzey özdirenci (Ohm.cm)

t = örnek kalınlığı (cm)

V = voltmetre ile ölçülen gerilim değeri

I = akım kaynağından uygulanan akım

ile gösterilmektedir.

Özetle bu yöntem, belli bir şekle ve kalınlığa sahip olan disk şeklindeki iletken materyallerin ölçümü için oldukça uygundur. Bu yöntemin sağladığı avantajlar; elektrotların kendi iç dirençlerinin ve örneğe teması esnasında oluşabilecek temas dirençlerinin bir önemi yoktur. Dezavantajlar; örnek disk şeklinde olmalı ve direnci yalıtkanların direnci kadar yüksek olmamalıdır.

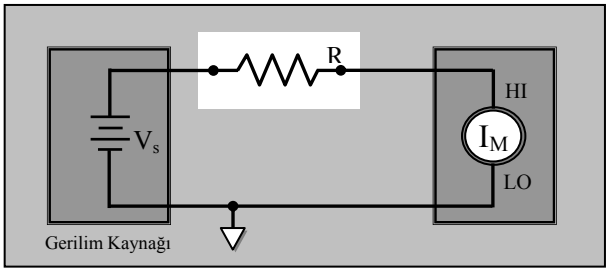
1.6.2.2. Sabit gerilim yöntemi

Bu yöntemle yapılan ölçümler için, içinde sabit-gerilim kaynağı ve hassas piko ampermetresi bulunan elektrometreler kullanılır. Bu tip elektrometreler direnci veya özdirenci kendi içlerinde otomatik olarak hesaplarlar. Sabit-gerilim yöntemi kullanılarak yapılan ölçümlerde alınan ölçüm sonuçları direkt olarak direnç değeri değildir. Alınan değerler direncin bir alt parametresi olan özdirençtir. Yapılan ölçüm sonucu özdirenç olunca, materyalin yüzey ve hacim özdirenci denen iki farklı özdirenci ortaya çıkar. Yüzey özdirenci (Surface Resistivity) birimi Ohm.cm, hacim özdirenci (Volume Resistivity) birimi Ohm.kare'dir. Bu yöntem çok yüksek dirence sahip olan

yalıtkan dirençlerini veya özdirençlerini ölçmeye uygun bir yöntemdir. Sabit gerilim metodunda, yalıtkanların direncini ölçmek için geliştirilmiş yönteme 2-prob yöntemi denir. 2-prob yöntemini sağlıklı bir şekilde uygulayabilmek için özel tasarlanmış ölçüm hücrelerine (fixture) ihtiyaç duyulur.

İki prob (2-Probe) yöntemi:

Bu yöntem adından da anlaşılacağı gibi iki nokta kullanılarak direnç ölçme yöntemidir. Ohmmetre ile yapılan klasik direnç ölçme yöntemi de aslında iki prob yöntemidir, fakat orada iletken direnci ölçüldüğü için ölçmede sorunlar çıkmaz. 2-Prob yöntemi, asıl olarak yalıtkan materyallerin dirençlerini ölçmeye uygun bir yöntemdir. Yalıtkan materyallerin dirençleri çok yüksek olduğu için ölçüm esnasında birçok istenmeyen sorun ortaya çıkar. Bu sorunların başlıcaları; elektriksel parazitler, geçen akımların çok küçük olmasından kaynaklanan akım okuma zorlukları, kullanılan kablo ve propların kendi dirençleri, ekranlı kabloların kapasitif etkileri, ortam nemi gibi birçok faktörlerdir. Bu etkileri en aza indirmek için fixture (ölçüm hücresi) denen aletler kullanmak gereklidir. Fixture kalkan olarak kullanılarak, parazitler ve olumsuz etkilerden kaçınılır. Burada önemli olan konulardan biri elektrometrenin gerilim kaynağının çok hassas ve incelikle ayarlanabilir olması ve ayarlanan gerilim değerinde kararlı bir şekilde sabit tutulmasıdır. Sabit-gerilim kaynağının görevi, baştan belirlenen gerilim değerini örnek üzerine uygulamaktır. Örnek üzerinden akan akım ölçüm esnasında değişse bile kaynaktan uygulanan gerilim sabit kalır. Bu metodun uygulama yöntemi Şekil 1.18'de gösterilmiştir. Sabit-gerilim kaynağı (V), bilinmeyen seri bağlı direnç (R) ve elektrometrenin ölçtüğü akım I_M ile gösterilmiştir. Ohm kanunu ve ölçülen akım değeri kullanılarak bilinmeyen direnç (Ω) hesaplanır ($R=V/I_M$). Bu yöntem ve fixture kullanılarak iyi yalıtılmış iki noktalı terminalle yüzey veya hacim direnci ölçülebilir. Fixture yapısı ve fixture ile hacim veya yüzey direnci ölçme ve bunların hesap yöntemleri Bölüm 2.1.4'te detaylı olarak verilmiştir.

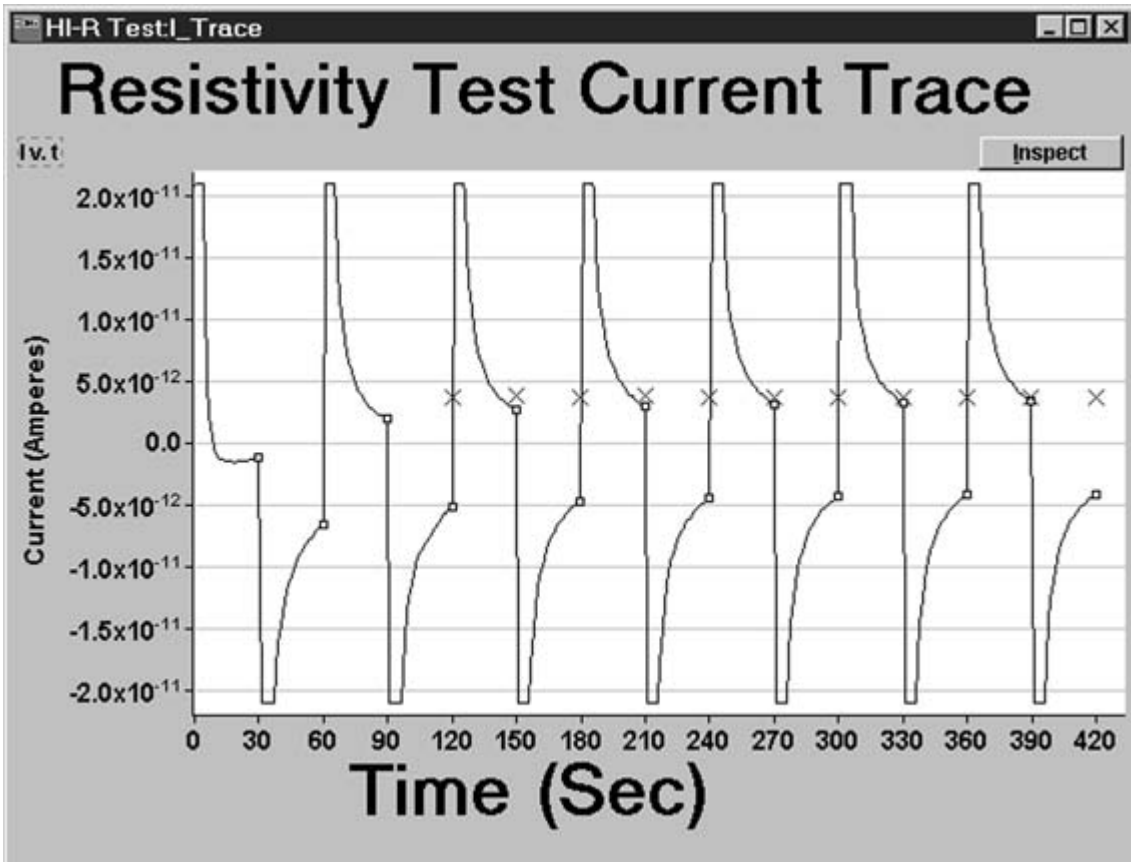


Şekil 1.18 Yüksek direnç ölçümleri için Sabit-Gerilim metodu

Değişken kutuplama yöntemi:

Yüksek özdirence sahip malzemelerin iletkenlikleri ölçülürken, istenmeyen arka plan akımları yanlış ölçümlere neden olabilmektedir. Arka plan akımı materyallerdeki statik elektrik şarjı veya piezoelektrik etkilerden kaynaklanmaktadır. Arka plan akımları, uygulanan test geriliminin meydana getirdiği akımlara eşit veya daha büyük olabilir. Eğer arka plan akımları uygulanan test geriliminin meydana getirdiği akımlarla aynı yöndeyse, sonuçta ölçülen akım değeri gerçek akım değerinden daha büyük olacaktır. Eğer arka plan akımları zıt doğrultuda ise, bu istenmeyen akımlar, gerçek akımın zıt doğrultulu olmasına sebep olur. Akan akımın doğrultusu uygulanan test geriliminin doğrultusuna terstir, bu da hesaplanan direnç değerinin negatif çıkmasına sebep olur. Tüm bu problemleri ortadan kaldırmak için, yüksek dirençli materyallerin ölçümünde değişken kutuplama yöntemi kullanılır.

Bu metotta önce gerilim uygulanır ve sonra akım, belli bir gecikmeden sonra ölçülür. Sonra, uygulanan gerilimin polaritesi ters çevrilerek tekrar uygulanır, yine aynı gecikmeden sonra akım ölçülür. Bu şekilde polariteyi tersine çevirme yöntemi tekrar edilir. Direnç değeri, en son ölçülen akımların ağırlıklı ortalaması kullanılarak hesaplanır. Model 6517A elektrometresi, bu şekilde ardışık ölçümler yapabilme özelliğine sahiptir. Ölçüm öncesi kullanıcı, uygulanacak test gerilimi değerini, test geriliminin uygulama süresini, alınacak ölçüm sayısını belirleyerek programa girer. Ölçülen her noktanın direnç değerleri hafızaya alınır, ölçüm sonunda hafızadaki bu



Şekil 1.19 Uygulanan değişken gerilim altında geçen akımın davranışı

değerler kullanılarak gerçek direnç değeri hesaplanır. Bu yöntemde karşılaşılan tipik davranış şekilleri Şekil 1.19'da verilmiştir. Şekilde görülen üstel azalma hem pozitif hem de negatif gerilim uygulamasında görülmektedir. Test gerilimi uygulama süresi üstel şeklin durağanlaştığı duruma gelene kadardır. Bu süre her malzeme için farklılıklar gösterir. Süreyi belirlemek için gerçek ölçümden önce defalarca farklı şekillerde test ölçümleri alınmalı ve uygun süre bu ölçümlere bakılarak bulunmalıdır. Ölçüm sayısı ise, hata oranını azaltmak için mümkün olduğunca fazla olmalıdır. Yapılan ölçümlerde, ölçüm sayısı kadar kayıtlı olan değerlerden başlangıçtaki ilk birkaç tanesi hesaba katılmamalıdır.

Değişken kutuplama tekniği, 6517A elektrometresinin kontrol yazılımının içerisinde HI-R test yöntemi olarak tanımlıdır. HI-R test programı, örneğe, tanımlanan

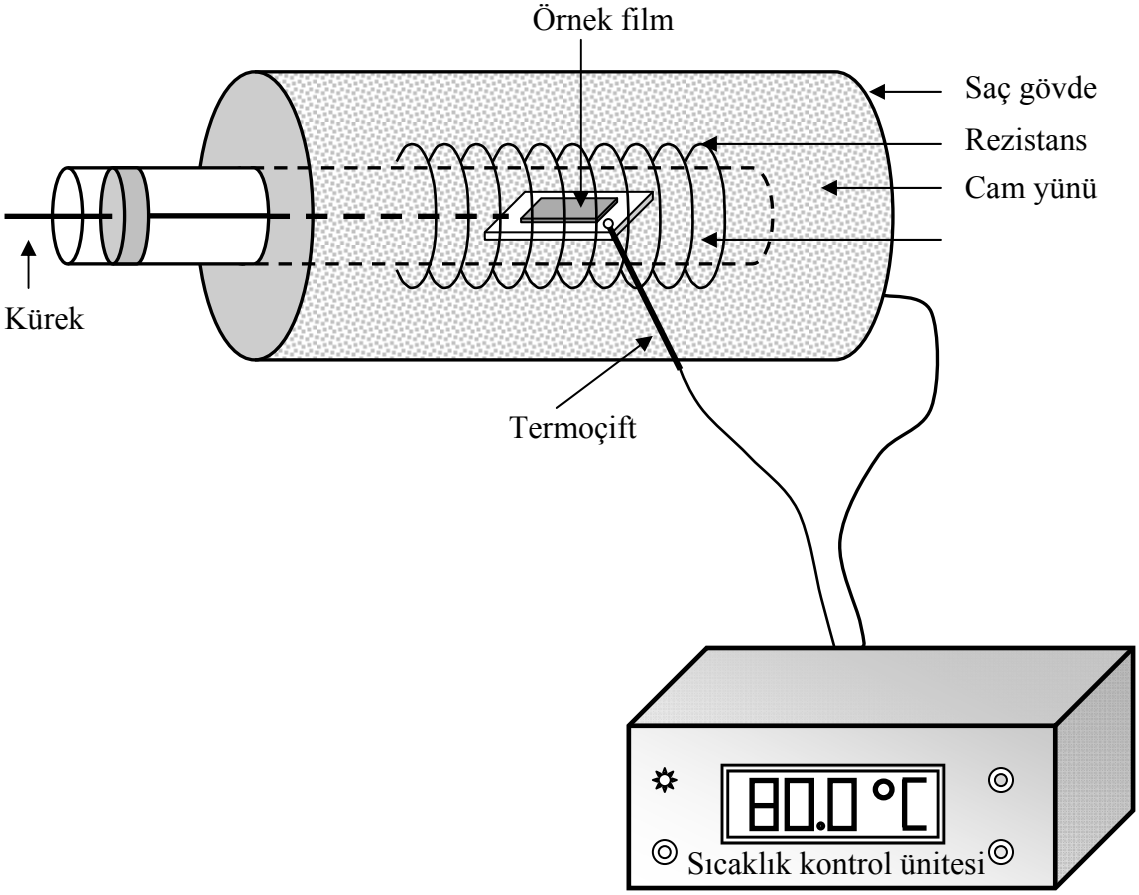
gerilimi, tanımlanan süre boyunca ve belirlenmiş test sayısı kadar değişken polaritelerde uygular. Ölçüm işleminin bitiminde bu değerleri kullanarak direnci hesaplar. Elektrometre, gerekli olduğunda, özel sıcaklık probuyla örneğin sıcaklığını ve nem probuyla da ortamın bağıl nem oranını ölçerek zamanın fonksiyonu olarak kaydedebilir.

BÖLÜM 2. DENEYSEL ÇALIŞMA

2.1. Deneysel Ölçüm Sistemi ve Teknik Aletler

2.1.1. Tavlama fırını

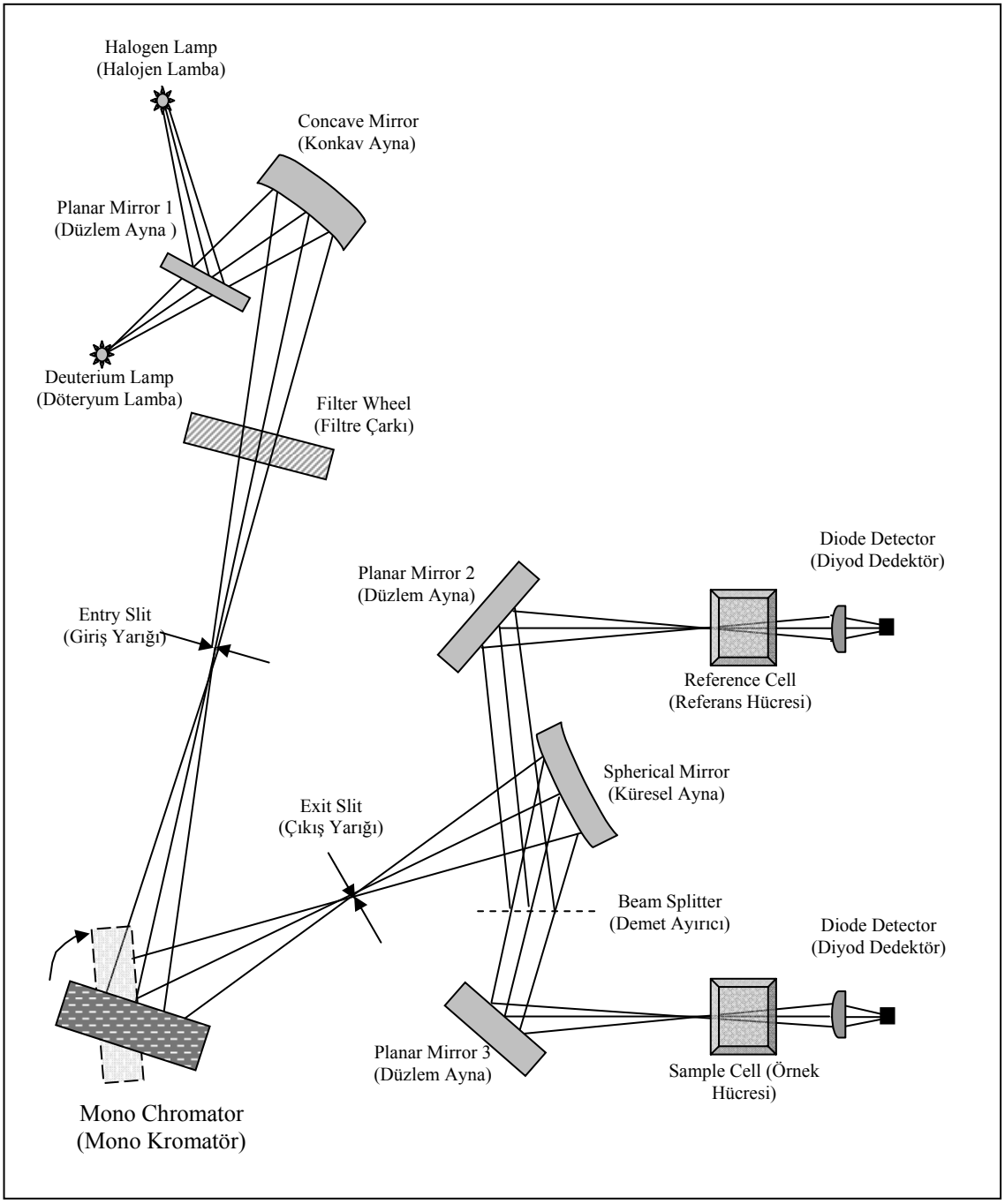
Hazırlanan filmlerin, istenen sabit sıcaklıklarda tavlanabilmesi için tavlama fırını kullanıldı. Bu fırın, filmler için örnek haznesine sahip ısı yalıtımlıdır ve sıcaklık kontrolü mikroişlemci ile yapılmaktadır. Şekil 2.1'de kesiti görülen fırın sıcaklığa bağlı hatayı en aza indirecek şekilde tasarlanmıştır. Örnek haznesi ısıya dayanıklı silindirik cam tüpten oluşur. Dış ortamla ısı alışverişi olmaması için ve ısısal kararlılık sağlamak için camyünü ile yalıtılmıştır. Fırının sıcaklık kontrolünün yapılabilmesi için, örnek haznesinin sıcaklığının bilinmesi gerekmektedir. Bunun için hazneye bir adet K tipi termoçift (thermocouple) yerleştirilmiştir. Termoçiftten gelen sıcaklık bilgisini değerlendiren ve bu bilgi aracılığı ile fırını istenilen sıcaklıkta sabit tutan mikro işlemcili kontrol devresi tasarlanmıştır. Kontrol devresi sayesinde, istenen sıcaklık değeri önceden programlanır ve çalıştırılır. İstenen sıcaklıkta ve istenen sürede fırın sıcaklığı sabit tutulur. Bu bilgiler gerekli görüldüğünde bilgisayara aktarılır. Örnek haznesinin her noktasındaki sıcaklık aynı değildir. Sıcaklık örneğin konumuna göre değişmektedir. Bu sebepten dolayı örnek haznesinde konuma bağlı sıcaklık değişim eğrisi çıkartılarak sıcaklığın en az dalgalandığı bölge tespit edilmiş ve tavlanan tüm film örnekler bu konumda yerleştirilmiştir. Yapılan ölçümler sonucu fırının sıcaklık hassasiyeti ± 1 ºC olarak tespit edilmiştir.



Şekil 2.1 Film örneklerinin tavlamasında kullanılan fırın kesiti ve film örneklerin fırındaki pozisyonu

2.1.2. UV-Visible spektrometre

Hazırlanan film örneklerinin, foton geçirme tekniği ile incelenmesi için Perkin-Elmer Lambda 2S UV-Visible spektrometresi kullanılmıştır. Şekil 2.2'de spektrometrenin temel çalışma blok şeması görülmektedir. Şekil 2.3'te ise aygıtın ölçüm bölmesi görülmektedir. Ölçüm bölmesi içinde birbirine paralel iki adet kuvars ölçüm hücresi yuvası bulunmaktadır. Bunlardan biri örnek diğeri ise referans yuvasıdır. Işık kaynağından kuvars ölçüm hücrelerinin üzerine 1 cm yüksekliğinde ve 1 mm genişliğinde I_0 şiddetli ışık demetleri sıkılır. Bu ışık demetleri örnek ve referans



Şekil 2.2 Perkin-Elmer Lambda 2S UV-Visible Spekrometresinin Optik Düzeneği

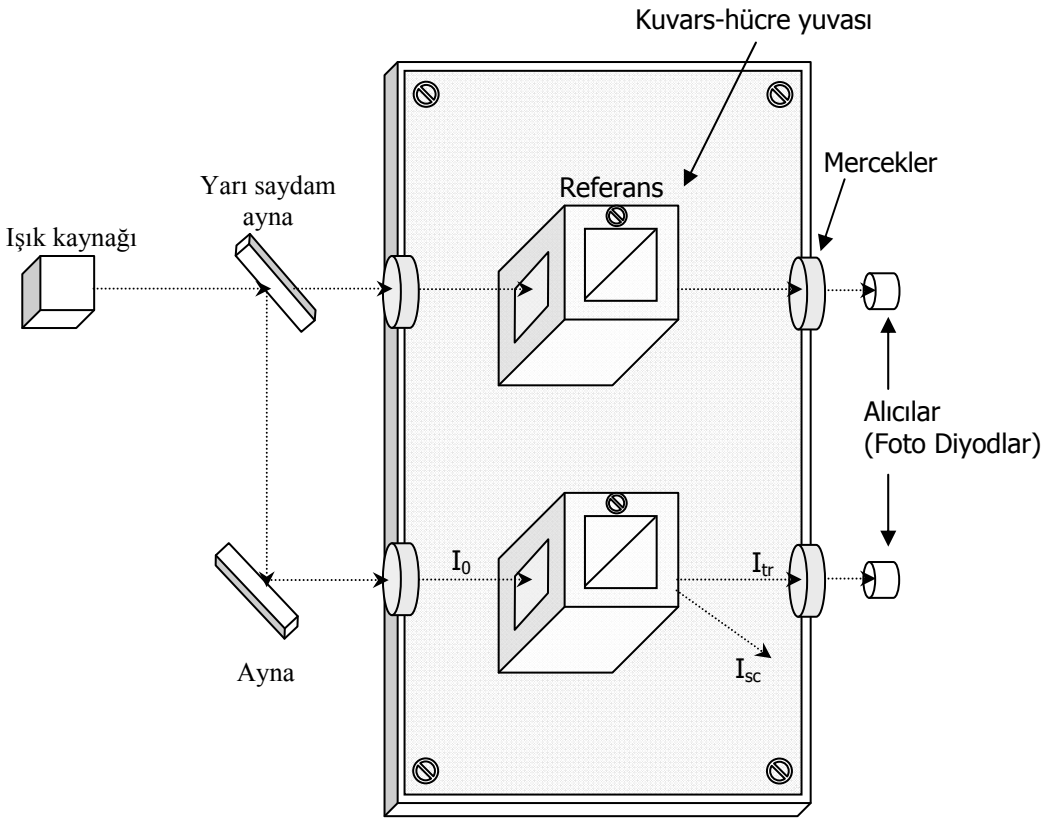
hücreleri üzerinden geçer ve diğer taraftaki algılayıcı fotodiyodlara ulaşır. Fotodiyodlar düşen ışık şiddetini ölçerek kıyaslar. Böylece örnek üzerinden geçen ışık şiddeti (I_{tr}) zamanın veya dalga boyunun fonksiyonu olarak izlenebilir. Spektrometrenin kontrolü

ve sonuçların alınması ona bağlı olan bir bilgisayar tarafından yapılır. Ölçülen sonuçlar eşzamanlı olarak bilgisayara aktarılır ve kaydedilir. Aygıtın dalga boyu çalışma aralığı 190–1100 nm'dir.

Spektrometrenin içinde ışık kaynağı olarak halojen ve döteryum lamba kullanılmaktadır. Halojen lamba görünür bölge ve üstü ölçümleri (326 nm – 1100 nm) için, döteryum lamba ise görünür bölge altı ölçümleri (190 nm -326 nm) için, kullanılmaktadır. Dalga boyu ayırıcı olan monokramatör 1053 çizgi/mm'lik bir konkav holografik ızgaraya sahiptir. Düzlem ayna (Planar Mirror 1), bir mekanik kol yardımıyla hareket edebilmektedir. Düzlem ayna–1 iç pozisyonda olduğunda döteryum lambadan gelen ışık bloke olur ve halojen lambadan gelen ışık konkav ayna üzerine yansıtılır. Buradan odaklanarak yansıtılan ışık demeti filtre çarkından (Filter Whell) geçer. Filtre çarkının görevi, kullanılacak olan dalga boyunun dışındaki uzak bileşenleri filtrelemektir. Filtrelenen ışık demeti odaklandığı noktada giriş yarığından geçer. Giriş yarığının görevi ışık demetinin kullanılacak olan merkez noktasını geçirip diğer kısımlarını geçirmemektir. Bu sayede ışık demetinin hem en düzgün olan orta bölgesi seçilir, hem de dış bölgede oluşan girişimler atılmış olur. Giriş yarığından çıkan ışık demeti dar ve yüksek bir dikdörtgen şeklini alır. Daha sonra ışık demeti istenilen dalga boyunu seçmeye yarayan monokromatöre gönderilir. Çalışılacak dalga boyuna bağlı olarak lamba seçimi, düzlem ayna pozisyonu ve monokromatör açısı eş zamanlı olarak çalışır. Kaynak lamba değişir, kaynağa uygun olarak düzlem ayna pozisyonunu alır ve monokromatör istenen dalga boyunu sağlayacak açıya gelir.

Monokromatörde ayrıştırılan ışık demeti, buradan tek bir dalga boyunda (renkte) çıkar. Bu ışık demeti çıkış yarığından geçer. Çıkış yarığının görevi giriş yarığı ile aynıdır. Sonra ışık demeti küresel aynadan yansıtılır. Yansıtılan ışık, demet ayırıcı üzerine gönderilir. Demet ayırıcı, üzerine düşen ışığın %50 sini düzlem ayna–2 üzerine, diğer %50 sinide düzlem ayna–3 üzerine gönderir. Bu düzlem aynalar, ışık demetlerini ölçüm hücrelerinin üzerlerinde odaklayacak şekilde yansıtırlar. Ölçüm hücrelerinden geçen ve birbirlerine paralel olan ışık demetleri dışbükey merceklerle odaklanarak fotodiyod detektörler üzerine düşürülür. Ölçüm hücrelerinin bir tanesi örnek için diğeri ise referans ölçümü içindir. Cihazın orijinal yapısı kare tabanlı dikdörtgen prizma

şeklinde kuvars hücreleri alabilecek şekildedir. Örnek küvetlerinin kuvars olmasının sebebi farklı dalga boylarına sahip ışık demetlerini yutmadan geçirebilmesidir. Deneylerde kullandığımız kompozit film malzeme küvete uygun sıvı malzeme değil, cam üzerine kaplanmış ince film şeklindedir. Bu camlar mikroskop camlarından (Lam) kesilmiştir ve üzerlerine kompozit filmler kaplanmıştır. Camlar spektrometrenin ölçüm hücrelerine takmaya uygun değildir. Bu sebepten dolayı spektrometrenin ölçüm haznesindeki tutucular çıkartılıp yerine camları tutmaya uygun sabit tutucular (örnek ve referans için) yerleştirilmiştir.



Şekil 2.3 Spektrometrenin ölçüm hücresinin üstten görünüşü ve çalışma ilkesi

Ölçülmesi gereken materyaller veya karışımlar bir veya daha fazla bileşen içerebilir. Ölçüm esnasında belirli bileşenlere ait bilgiler alınmak istendiğinden referans bölmesine ölçümde etkisinin gözlenmesi istenmeyen materyal ya da karışım konarak taban düzeltmesi (back correction) yapılmalıdır. Deneylerde lateks filmler ince

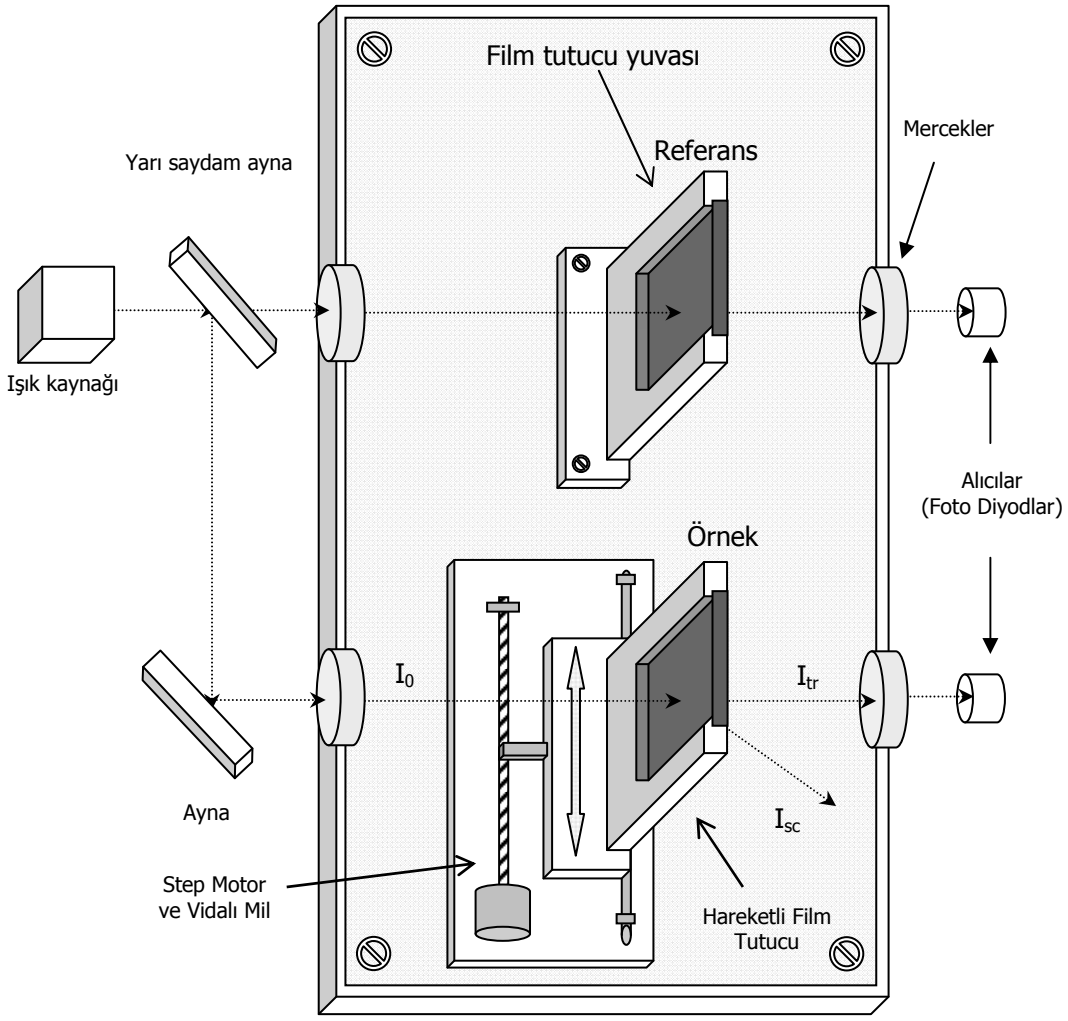
mikroskop camlarının yüzeyine kaplandığından ışık yalnız filmden değil camdan da etkilenir, bu da film içerisinde meydana gelen değişim ile birlikte camın etkisinin de gözlenmesi anlamına gelir. Bu hatayı yok etmek için ölçümlerden önce çalışılan dalga boyu aralığı için aygıta taban düzeltmesi yapıldı (yani boş cam üzerinden geçerek fotodiyoda ulaşan ışık şiddeti $I_o = 1$ olarak alındı) ve referans olarak boş cam kullanılarak camın ölçümler üzerindeki etkisi kaldırıldı.

Spektrometrenin ölçüm haznesine takılan sabit film tutucu düzenek ile deneme ölçümleri alındı. Referans bölmesinde sabit olarak boş bir cam, örnek hücresine ise kompozit film örnekleri yerleştirildi. Filmlerin homojen olarak hazırlanamamasından ötürü tekrarlanan ölçümlerde, birbirlerinden azda olsa farklı sonuçlar alındığı görüldü. Örnek bir film ölçülüp, 180 derece ters çevrilip tekrar ölçüldüğünde sonuç farklı çıkabiliyordu. Bu problemi çözmek için sabit değil de, hareketli bir film tutucu olmalı ve film yüzeyinin farklı noktalarından birçok ölçüm alınmalı ve bu ölçümlerin ortalaması kullanılmalıydı. Bu sebepten yeni bir tasarım yapıldı.

2.1.3. Hareketli film tutucu ve kontrol sistemi

Cam üzerine kaplanan kompozit filmlerin ışık geçirgenliğini daha sağlıklı ölçmek için tüm yüzeyi tarayacak şekilde hareket edebilen film tutucu geliştirildi. Sabit film tutucuda ışık demeti (1mm x 10mm) kompozit filmin tam ortasından geçmektedir. Farklı konsantrasyonlardaki ve farklı dağılım göstermiş filmlerin spektrometrede ölçülmesi her zaman iyi sonuçlar vermedi. Buradaki temel problem filmlerin homojen kaplanamamış olmasıdır. Problemin çözümü için yapılacak şey, 2,5 cm X 3cm boyutundaki film kaplı camın yüzeyinin bir uçtan diğerine belli adımlarla ölçümlerinin alınması ve bu ölçümlerin kendi içinde aritmetik ortalamasının alınıp kullanılmasıydı. Bunun için spektrometre için yapılmış sabit film tutucu yerine, referans kısmı sabit, örnek kısmı hareketli film tutucu yapılmalıydı. Hareketli film tutucu, örneği bir uçtan diğer uca taramalıydı. Fakat bu tarama önceden belirlenebilen adımlarla (mm) olmalı ve her defasında tekrarlanabilir olmalıydı. Bu kararlılığı sağlamak için hassas bir mekanik

düzenek ve bu düzeneği kontrol edecek bir elektronik kontrol ünitesi gerekmekteydi. Şekil 2.4'te tasarlanan hareketli film tutuculu ölçüm hücresi ve çalışma ilkesi görülmektedir.

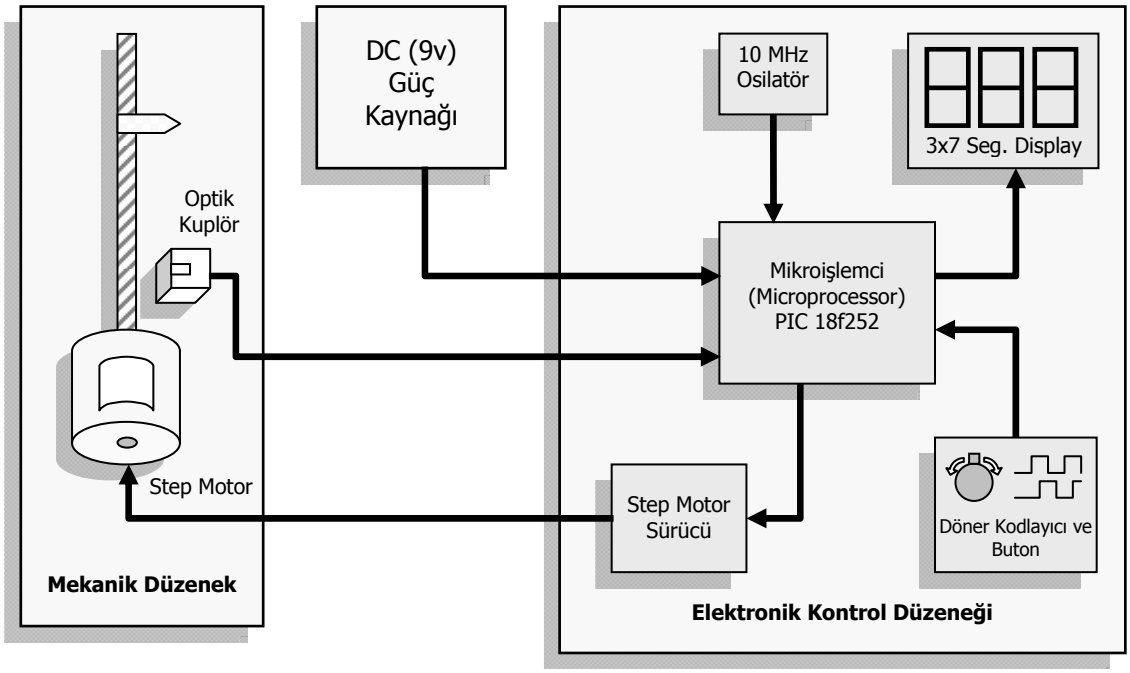


Şekil 2.4 Hareketli film tutuculu ölçüm hücresinin üstten görünüşü ve çalışma ilkesi

Mekanik kısım için CD-Romların içinde bulunan lazer gözü hareket ettiren kızak mekanizması kullanıldı. Bu mekanizmanın tercih edilme sebebi filmleri taramak için gerekli mesafe kadar (3 cm) hareket etme kabiliyetine sahip olması ve daha da önemlisi bu kızak sistemini hareket ettirebilen bir step motorunun bulunmasıdır. Bu kızak sisteminde step motorun ucunda uzun bir vidalı mil bulunmaktadır. Step motorun

hassas olan dönüş yeteneği, vidalı mil sayesinde üç katına çıkmaktadır. Kullanılan step motor, mikro-step kategorisinde, 5 volt ile çalışan dört uçlu bir step motordur. Dört uçlu olması diğer beş uçlu (ortak uçlu) step motorlara göre kullanımını zorlaştırsa da minyatürlüğünden dolayı tercih edilmiştir. Step motorun sağladığı avantaj çok küçük açılarla ve kesin olarak kontrol edilebilmesidir. Step motor küçük açılarda döndürüldüğünde ucundaki vidalı mil de döner. Mile bağlı kızak mekanizması bu dönmeden dolayı çok küçük bir mesafe hareket eder. Bu mesafe uygun bir katsayı ile orantılanarak 1 mm'lik adımlar haline getirilmiştir. Yani motora her komut gönderildiğinde kızak 1 mm hareket etmektedir. Kızak üzerinde dikey durumda duran film tutucu vardır. Film tutucu, kullandığımız cam kalınlığında soketi olan ve filmin dikey olarak oturtulduğu bir parçadır. Film bu parça üzerinde kızakla birlikte ileri geri hareket eder. Sistem ilk çalıştırıldığında mekanik kızak filmi, ışık demeti tam ortasından geçecek konuma getirir. Bu şekilde merkez ölçümü alınır. Sonra film elektronik kontrol ünitesinden ileri yönde 1.5 mm'lik adımlarla 6 adım hareket ettirilir ve her adımda ölçüm alınır. Aynı işlem merkez noktadan geri yönde tekrarlanır. Böylece tüm film yüzeyi taranmış olur. Şekil 2.5'te hareketli film tutucu blok şeması görülmektedir.

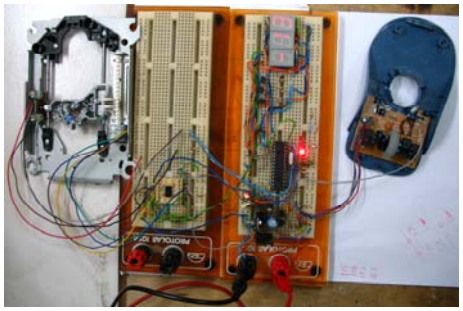
Bu şekilde kararlı ve kesin kontrolü sağlamak için mikroişlemci kontrollü bir elektronik devre tasarlandı. Mikro işlemcili devre, ilk çalışmada mekanik hataları önlemek için film kızağını öne doğru çekerek sabit olan bir optik kapıyı kapatır. Bu optik kapı sistemin referans noktasıdır. Daha sonra, referans noktasından itibaren, önceden belirlenmiş sayıdaki adımı atarak orta noktaya gelir. Spektrometre içindeki ölçüm haznesinde hareketli kızak ve optik kapı bulunur, diğer kontrol üniteleri ve elektronik sistem spektrometre dışındadır. Elektronik kontrol düzeneğinde tüm sisteme hükmeden PIC18f252 mikroişlemcisi kullanıldı. Bu entegre, Microchip firması tarafından üretilen 28 pinli bir işlemcidir. Mikroişlemci, kullanıcıdan konum bilgisini alır. Bu bilgi kullanıcı tarafından sistemde bulunun döner kodlayıcı tekerlek ile verilir. Mikroişlemci bu bilgiyi aldıktan sonra üç haneli 7-segment gösterge (display) den oluşan ekranda gösterir. Ekran -6,-5,…..,0,…..,5,6 değerlerini gösterir. Aynı anda mikroişlemci bu konum bilgisini step motoru süren, step motor kontrol entegresine gönderir. Entegre de motoru hareket ettirir ve istenen işlem gerçekleştirilmiş olur. Döner kodlayıcı tekerlek aynı zamanda buton görevi de görür. Üzerine basılarak buton



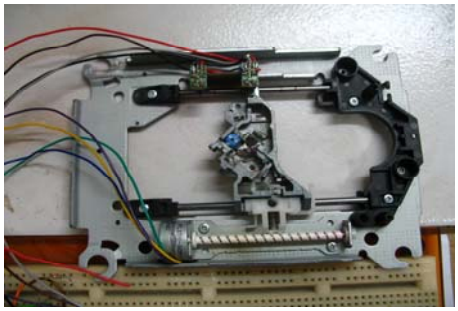
Şekil 2.5 Hareketli film tutucu blok şeması

kısmı kontrol edilir. Her farklı örnek ölçümünden önce, butona (tekerleğin üzerine) çift tıklanarak film tutucu orta noktaya getirilir. Sonrasında tekerlek ileri ve geri çevrilerek filmin konumu değiştirilebilir. Bu çift tıklayarak yapılan sıfırlama işleminin amacı, konumda meydana gelebilecek 0,1 mm lik kaymaları önlemektir. Şekil 2.6'da hareketli film tutucunun ve kontrol devresinin tasarım ve imalat aşamaları görülmektedir. Tüm mekanik parçalar, spektrometre içinde oluşabilecek yansımayı engellemek amacıyla mat siyah renkte fırın boya ile boyanmıştır.

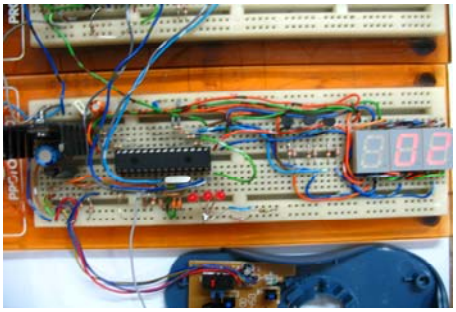
Hareketli film tutucunun ve onu kontrol eden elektronik devrenin tasarımı ve imalatı, bölümümüz elektromekanik atölyesinde gerçekleştirilmiştir. Kontrol devresinin açık devre şeması Ek A da, kullanılan mikroişlemciye ait Pic Basic kaynak kodu Ek B de yer almaktadır. Çalışır durumdaki hareketli film tutucu Şekil 2.7'de gösterilmiştir.



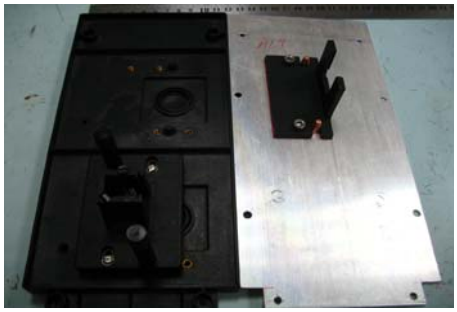
Mekanik ve elektronik tasarımı



CD-Rom mekaniğinin uyarlanması



Elektronik kontrol devresi tasarımı



Aslına uygun ana kaide yapımı



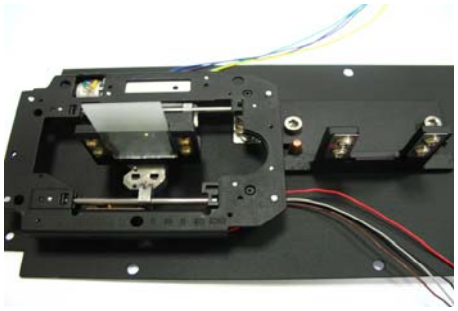
Tamamlanmış mekanik aksam parçaları



Tamamlanmış elektronik kontrol devresi

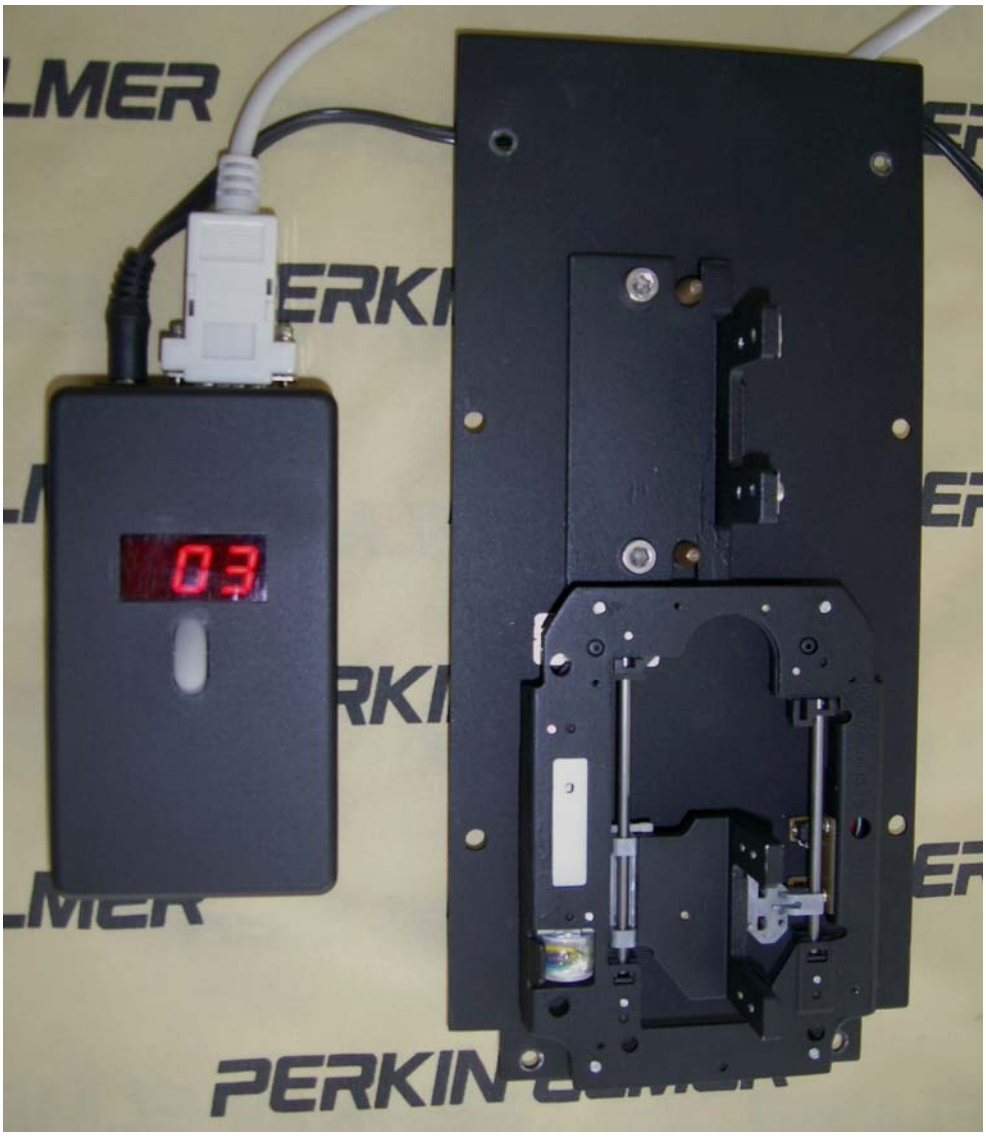


Montajı yapılmış mekanik tutucu



Hareketli ve sabit tutucu

Şekil 2.6 Hareketli film tutucunun tasarım ve imalat aşamaları



Şekil 2.7 Hareketli film tutucunun tamamlanmış hali

2.1.4. Elektrometre

Deneylerde, farklı oranlarda CNT (Carbon Nanotube) katkılanarak hazırlanan kompozit filmlerin elektriksel iletkenliklerinin ölçümü yapılmıştır. İletkenlik ölçümleri için, Keithley Model 6517A elektrometresi ve elektrometre ile birlikte çalışan Model 8009 Test Fixture kullanılmıştır. Model 6517A Elektrometresi (yüksek direnç metresi),

ASTM ölçüm standartlarına uygun olarak tasarlanmıştır. ASTM 'nin açılımı, (American Society for Testing Materials) Amerikan Ölçüm Malzemeleri Cemiyeti'dir. Ölçme ve ölçüm araçları ile ilgili standartları belirleyen kurumdur.

Yüksek direnç ölçümü için tasarlanan elektrometreler iki guruba ayrılırlar. Birincisi sabit akım kaynağı olan elektrometreler, ikincisi sabit gerilim kaynağı olan elektrometrelerdir (bkz. Bölüm 1.6.2.). Model 6517A elektrometresi, içerisinde sabit gerilim kaynağı olan elektrometreler gurubundandır. 6517A elektrometresi yalıtkan dirençlerini ölçmek için tasarlanmış bir elektrometredir. Yalıtkan dirençleri de çok yüksek değerlere sahip olduklarından, uygun olan metot da sabit gerilim metodudur. Alet 125 okuma/sn hızına sahiptir. Fakat yüksek direnç ve özdirenç ölçmelerinde yüksek hızlı okuma hatalara sebep olmaktadır (bkz. Bölüm 1.6.1.3.). Elektrometre içerisinde gerilim kaynağı ve ampermetre modülü bulunur. Bunları kullanarak direkt direnç ölçümü de yapabilmektedir. Elektrometrenin ölçüm sınırları şöyledir,

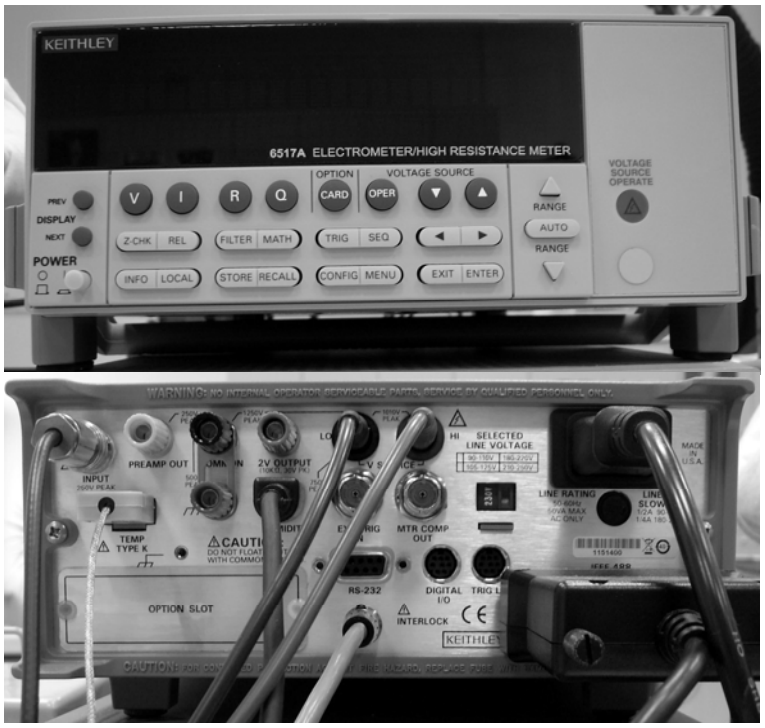
Akım ölçümü, 1fA (femto amper) - 20 mA (mili amper)

Gerilim ölçümü, 10 μV (mikro volt) - 200 V (volt)

Direnç ölçümü, 50 Ω (ohm) - 10^{16} Ω aralıklarında ölçüm yapabilmektedir.

Elektrometre içerisindeki gerilim kaynağı ise 0 dan ±1kV (kilovolt) a kadar gerilim verebilmektedir. Cihazın tüm fonksiyonları ön panel üzerinden elle kontrol edilebildiği gibi, IEEE-488 iletişim portu yardımıyla bilgisayar kontrollü olarak da kullanılabilir. Bilgisayar ile kontrol için Keithley firması tarafından geliştirilmiş yazılım bulunur. Yazılım, elektrometre üzerinde yapılması gereken tüm ayarları, ön paneli kullanmadan bilgisayar ile yapmaya olanak verir. Ölçüm sonuçları bilgisayara aktarılır ve istenirse grafikler otomatik olarak çizilir. Program sayesinde, çoklu ölçüm serileri de mümkündür. Ölçümlerden çıkan sonuçlar data dosyalarına kaydedilir ve gerektiğinde buradan işlenir. Elektrometre üzerinde ayrıca nem sensörü ve sıcaklık sensörü takmaya yarayan portlar bulunur. Dışarıdan takılan sensörler sayesinde deney anında ortamın nem oranı ve örneğin sıcaklığı da aktif olarak ölçülerek kaydedilebilir. Şekil 2.8'de elektrometrenin önden ve arkadan görünüşü verilmiştir. Elektrometre kullanılacağı

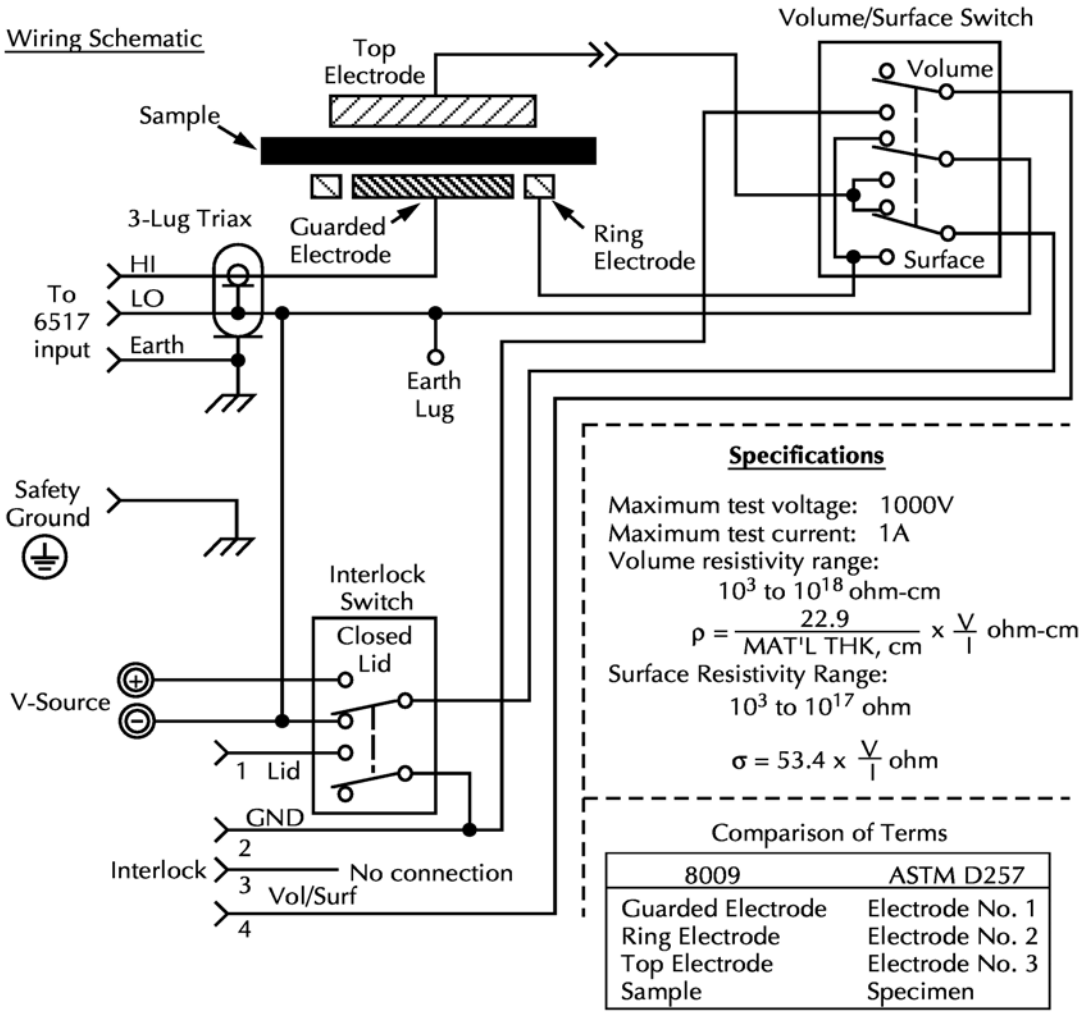
zaman, çalıştırılıp hemen ölçüme geçmek hatalara sebep olabilir. Kendi içerisinde bazı devrelerin ısınması ve kararlı hale gelebilmesi için açıp, bir saat kadar çalıştırmak gereklidir. Elektrometreyle birlikte ölçüm hücresi de kullanılmıştır.



Şekil 2.8 6517A Elektrometresinin önden ve arkadan görünüşü

Ölçüm Hücresi (Test Fixture)

Model 8009 Resistivity Test Fixture, Keithley firması tarafından üretilmiş bir yüksek direnç ölçme hücresidir. Yüksek dirençli örneklerin dirençlerinin ölçülmesinde yöntem iki temel adımdan oluşur. İlki, örneğe test geriliminin uygulanması ve sonrada geçen akımın ölçülmesidir. Daha sonra test gerilimi ve akım değerleri örneğin özdirencini belirlemek için denkleme (denklem 2.1) uygulanır. Ölçüm hücresinin şematik gösterimi Şekil 2.9'da verilmiştir. Model 8009 ölçüm hücresi, yine Keithley firması tarafından üretilen Model 6517A elektrometresi ile birlikte çalışacak şekilde tasarlanmıştır.



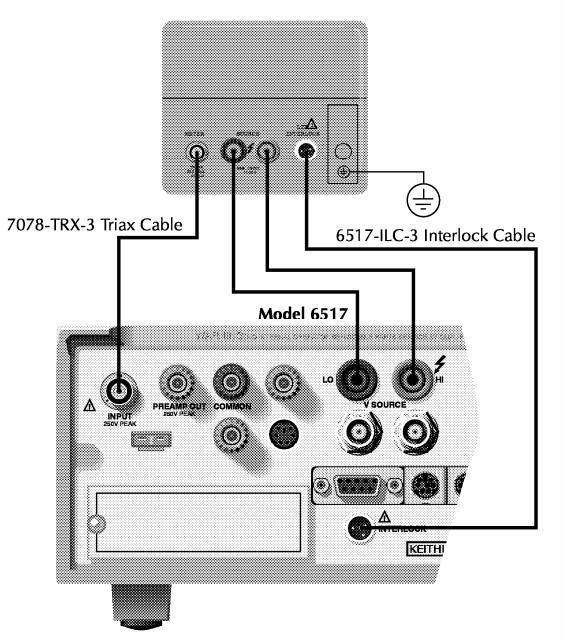
Şekil 2.9 Model-8009 Ölçüm hücresi blok şeması (Keithley Model 8009 elkitabından)

Elektrometre, içerisinde sabit-gerilim kaynağına sahiptir. Bu gerilim kaynağı 1000 volta kadar çıkabilmektedir. Ölçüm hücresinin elektrot çapları ve elektrotlar arasındaki mesafe elektrometre içinde önceden programlanmıştır. Model 6517A elektrometresi özdirenç ölçmek için tasarlanmış komplike bir cihazdır. Örnek üzerine istenilen gerilimi istenen süre kadar uygulama özelliğine sahiptir.

Ölçüm hücresi altta iç içe geçmiş iki adet paslanmaz çelik disk ve üstte ise bir adet paslanmaz çelik diskten oluşur. Tasarımından dolayı ölçebileceği örnek boyutları belirli ölçüler içinde olmak zorundadır. Ölçümü yapılacak örnek, alttaki en dış

elektrottan daha büyük olmalıdır. Aksi halde, daha küçük örneklerin ölçülmesi hatalı sonuç verecektir. Ölçüm esnasında örnek elektrotları açık bırakmayacak şekilde yerleştirilmeli, kapak kapatılmalı ve kapak güvenlik kilidi kilitlenmelidir.

Ölçüm hücresi ile 6517A elektrometrenin bağlantısı Şekil 2.10'da gösterildiği şekilde yapılır. Bağlantı için, her iki ucunda üçlü konektör olan triax kablo, interlock kablo ve iki adet uçları banana fişli gerilim besleme kablosu kullanılır. Bu bağlantılarda dikkat edilmesi gereken önemli bir husus, ölçüm hücresi gövdesinin topraklanmasıdır.



Şekil 2.10 Model 6517A Elektrometresi ile Model 8009 Ölçüm hücresinin elektriksel bağlantısı

Direnç ölçmede kullanılan test gerilimleri genel olarak 100V, 250V, 500V ve 1000V tur. 1000V gibi yüksek test gerilimleri nadiren kullanılır. Ölçüm hücresi 1000V'luk test gerilimlerini desteklemektedir. En sık kullanılan test gerilimleri 100V ve 500V tur.

Yüksek dirençli örneklerin ölçümünde dikkat edilmesi gereken en önemli konu, akım ölçme limiti ve uygun değerlerin belirlenmesidir. Elektrometre akım ölçmek için

oldukça hassas tasarlanmıştır. Ölçüm esnasında elektrometrede akım kademesi ayarı "auto" yapılarak uygun değer seçimi alete bırakılabilir. Bu özellik kullanıcı açışından çok kullanışlıdır. Yanlış akım seçimlerinde sistemi koruması için içerisinde akım koruma devresi vardır. Direnç ölçümlerinde, akım kademesinin ve uygulanacak test geriliminin en iyi kombinasyonunun belirlenebilmesi için defalarca deneme ölçümleri yapılmalıdır. Yapılan denemelerden sonra örnek için en uygun test gerilimi ve akım kademesinin ne olması gerektiği tahmin edilir. Yüksek direnç ölçmede uygulanacak test gerilimi kadar önemli başka bir parametre de gerilimin uygulanma süresi yani akımı okumadan önce bekleme süresidir. Bu süre, örneğin direncine göre değişmektedir. Bu olay, Bölüm 1.6.1.3'te oturuşma zamanı olarak anlatılmıştır.

Özdirencin Hesaplanması:

Özdirenç, herhangi bir aygıt kullanılarak doğrudan ölçülemez. Akım ve gerilim gibi ölçümler alınır ve bu sonuçlar bazı hesaplamalardan sonra bize özdirenci verebilir. Bu kısımda, yüzey ve hacim özdirencinin hesaplanmasında ihtiyaç duyulan, akım ölçümlerinde ve test gerilimi uygulanmasında kullanılan denklemler verilmiştir.

Özdirenç hesaplamalarında kullanılan denklemler, Model 8009 ölçüm hücresindeki elektrotların fiziksel boyutlarına bağlı olarak kullanılır. Ölçüm hücresiyle iki farklı türden özdirenç okuması yapılabilir. Bunlardan biri hacim özdirenci, diğeri yüzey özdirencidir.

Hacim Özdirenci:

Hacim özdirenci, bir santimetre küplük (1 cm^3) bir hacimdeki materyalin özdirenci olarak tanımlanır ve birimi Ohm.cm 'dir. Hacim özdirenci (ρ_v) ile gösterilir, ölçüm esnasında elektriksel olarak dış ortamdan yalıtılmış örneğin üstündeki elektrota bir potansiyel fark (gerilim) uygulanır. Örneğin diğer tarafında bulunan iç elektrottan kaynağa doğru akan akım ölçülür (bkz. Şekil 2.11.A), sonra ölçülen akım değeri ve uygulanan test geriliminin değeri denklem 2.1'de yerine konarak hacim özdirenci hesaplanır.

$$\rho_v = \frac{22.9V}{t_c\ I} ohm.cm \qquad (2.1)$$

Burada;

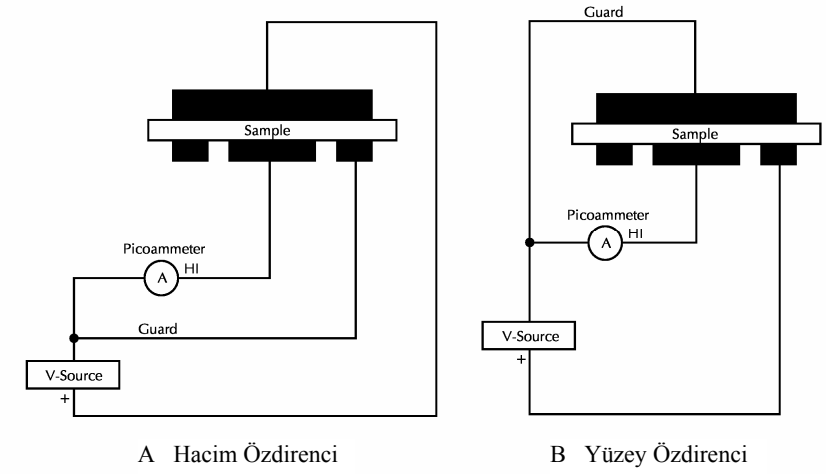
ρ_v *= örneğin hacim özdirenci*

V *= uygulanan test gerilimi*

t_c *= örnek kalınlığı (cm)*

I *= okunan akım değeri*

ile gösterilmektedir.



Şekil 2.11 Temel hacim ve yüzey direnci ölçme tekniği

Yüzey Özdirenci:

Yüzey özdirenci, yalıtkan materyalin yüzeyinin elektriksel direnci olarak tanımlanır. Yüzey özdirenci yalıtkan örneğin yüzeyi boyunca iki elektrot tarafından ölçülür. Yüzey genişliği örneğin boyuyla ilintilidir. Yüzey özdirenci (ρ_s) ile gösterilir. Ölçüm için örnek yüzeyinde (yüzeye temas etmiş) iki adet iç içe geçmiş elektrot bulunur (bkz. Şekil 2.11.B). Bu elektrotlardan dışta kalana test gerilimi uygulanır ve aynı anda iç elektrottan gerilim kaynağına doğru akan akım ölçülür. Uygulanan test

gerilimi değeri ve ölçülen akım değeri denklem 2.2'de yerine konarak yüzey özdirenci hesaplanır.

$$\rho_s = \frac{53.4V}{I} ohm \qquad (2.2)$$

Burada;

ρ_s *= örneğin yüzey özdirenci*

V = uygulanan test gerilimi

I = okunan akım değeri

ile gösterilmektedir.

Özdirenç Denkleminin Çıkartılması

ASTM standartlarına göre hacim özdirenci (ρ_v) şöyle hesaplanır:

$$\rho_v = \frac{K_v}{t} R \qquad (2.3)$$

Burada;

R = hacim direnci (ohm)

t = örnek kalınlığı (cm)

K_v *= kullanılan elektrotun etkin yüzey alanıdır*

Model 8009 test hücresinde, dairesel elektrotlar kullanılmıştır (bkz. Şekil 2.12). Kullanılan bu dairesel elektrotlar için K_v, denklem 2.4'deki gibi hesaplanır.

$$K_v = \pi\left(\frac{D\phi}{2} + \beta\frac{g}{2}\right)^2 \qquad (2.4)$$

Burada;

$D\phi$ = kullanılan elektrotun etkin çapı (Model 8009 için 5.40 cm dir)

β = etkin alan katsayısı (genellikle sıfırdır)

g = iç içe geçmiş iki elektrot arasındaki mesafedir

Eğer $\beta=\phi$ alınırsa, K_v hesabı oldukça basitleşir. Bu durumda K_v:

$$K_v = \pi \frac{(D\phi)^2}{4} \tag{2.5}$$

Dolayısıyla,

$$K_v = \pi \frac{(5.40)^2}{4} = 22.9\,cm^2 \tag{2.6}$$

Olarak hesaplanır. K_v, için bulunan değer, denklem 2.3'de yerine konulursa:

$$\rho_v = \frac{22.9}{t_c} R \tag{2.7}$$

Burada;

t_c = örnek kalınlığıdır (cm)

Temelde, direnç değeri (R), uygulanan test geriliminin (V), ölçülen akıma (I) bölünmesiyle elde edilir ($V = I\,R$). Sonuç olarak özdirenç hesabı denklem 2.8'deki gibi olur.

$$\rho_v = \frac{(22.9)V}{t_c\, I} ohm.cm \tag{2.8}$$

ASTM standartlarına göre yüzey özdirenci (ρ_s) şöyle hesaplanır:

$$\rho_s = \frac{P}{g} R \tag{2.9}$$

Burada;

R = yüzey direnci (ohm)

g = iç içe geçmiş iki elektrot arasındaki mesafedir (0.3175 cm)

P = iç elektrot ile dış elektrot arasında kalan boşluğun orta noktasının çevresidir

Model 8009 test hücresinde, dairesel elektrotlar kullanılmıştır. Kullanılan bu dairesel elektrotlar için P, denklem 2.10'daki gibi hesaplanır.

$$P = D_0 \pi \tag{2.10}$$

Buradaki D_0, elektrotlar arası boşluğun orta noktasının çapıdır ve 5.40 cm olarak kullanılır (bkz. Şekil 2.12). Dolayısıyla, P değeri denklem 2.11'deki gibi olur.

$$P = (5.40)\pi \tag{2.11}$$

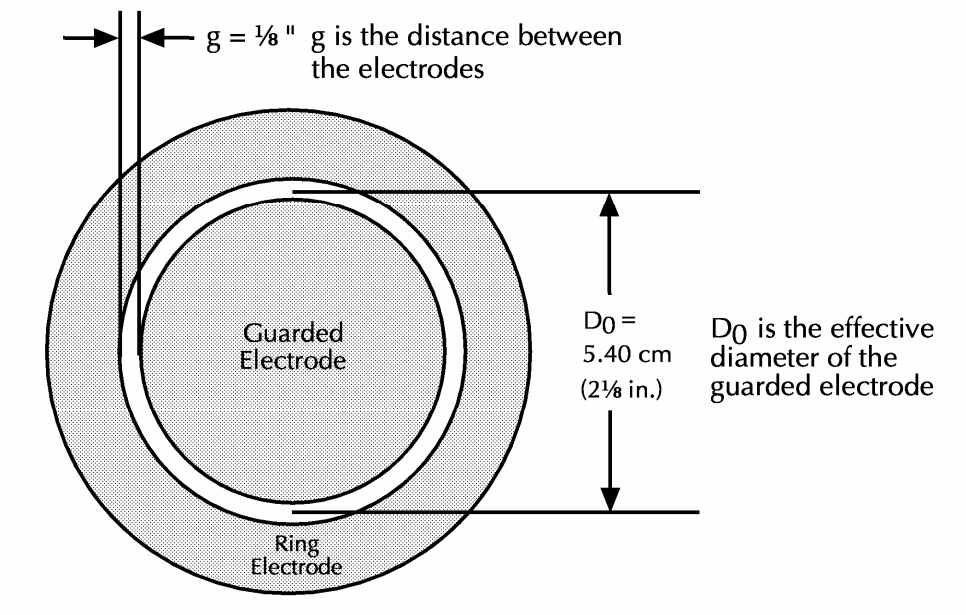
Hesaplanan *P* değerini, denklem 2.12'de yerine yazarsak,

$$\rho_s = \frac{5.40\pi}{0.3175} R = 53.4 R \tag{2.12}$$

olur. Yüzey direnci (*R*) hesaplanır iken, uygulanan test gerilimi (*V*) ölçülen akıma (*I*) bölünerek bulunur. Böylece yüzey özdirenci denklemi elde edilir (bkz. denklem 2.13).

$$\rho_s = \frac{(53.4)V}{I} ohm.kare \tag{2.13}$$

Keithley firması tarafından üretilen ölçüm hücresi, çalıştığımız örneklerle beraber kullanılmaya uygun değildir. Ölçüm hücresinde kullanılacak örneklerin (65mm x 65mm) boyutlarında olması gereklidir. Deneyde kullandığımız örneklerin boyutu ise (25mm x 30 mm) dir. Bu sebepten dolayı yeni bir ölçüm hücresi tasarlamak gerekmiştir.



Şekil 2.12 Ölçüm Hücresinin Elektrot boyutları (Keithley Model 8009 elkitabından)

Yeni Yapılan Ölçüm Hücresi

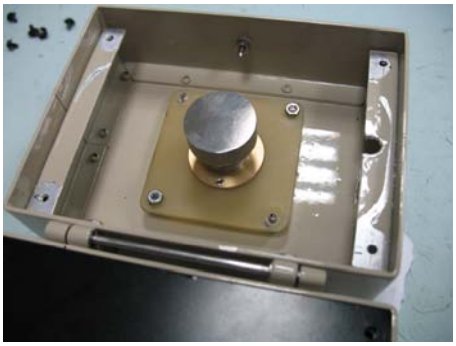
Hazırlanan örnekler, 25x30 mm ince cam üzerine dökülmüş örneklerdir. Bu ölçüde camlar kullanılmasının sebepleri, eldeki malzemenin kısıtlı ve olması ve kullanılan spektrometre içindeki ölçüm haznesinin bu boyutlarda küçük örneklere uygun olmasıdır. Film kaplanan camlar büyük olduğunda ortaya çıkan başka bir problemde filmi homojen olarak kaplayamamaktır. Bu olumsuz etkileri yok etmek için bu boyutta camlar seçildi. Örneklerin boylarının küçük olmasından dolayı direnç ölçümlerinde orijinal test hücresi kullanılamamıştır. Bu sorunu çözmek için ise bölümümüz atölyesinde örnek filmlere uygun yeni bir test hücresi yapıldı. Bu ölçüm hücresi yapılırken orijinal olan model alındı. İzolasyon için orijinalde olduğu gibi teflon kullanıldı, ölçüm propları (diskler) paslanmaz çelikten yapıldı. Şekil 2.13'te üretim aşamaları görülmektedir. Diskler üretilirken, orijinal disk boyutları 1/3 oranında küçültülerek yeniden yapıldı. Paslanmaz çelik disklerin yapımında hassas küçük torna kullanıldı. Daha sonra, örneğe temas eden disk yüzeyleri çok hassas taşlama tezgahı kullanılarak taşlandı ve pürüzsüz bir yüzey elde edildi. Ölçüm hücresinin montajı bittikten sonra, yeni disklerin boyutları elektrometrenin programına girilmiştir.



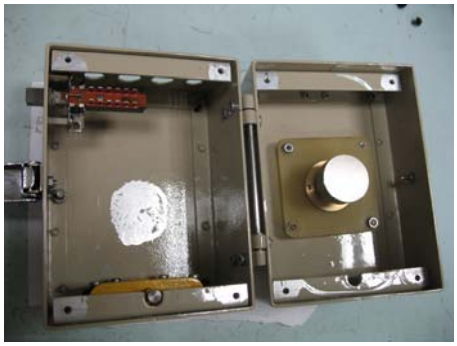
Alüminyum dış kasanın yapımı



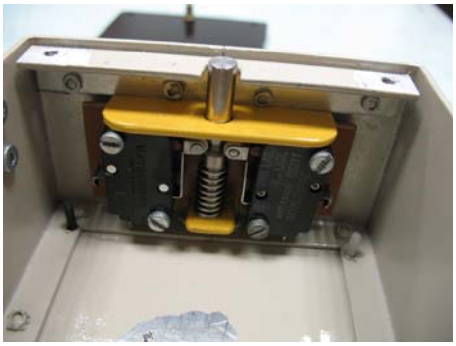
Alt ve üst çelik disk elektrotlar



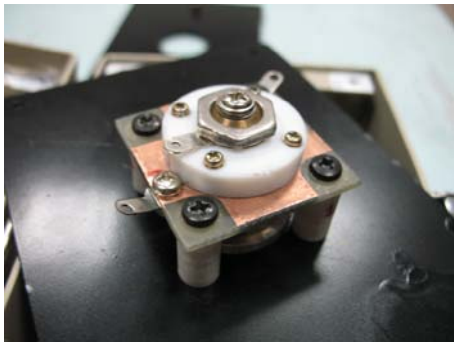
Üst elektrot ve yalıtkan tutucusu



Alt ve üst gövde ve anahtarlar



Güvenlik siviçleri



Alt elektrot tutucusu ve izalatörü



Tamamlanmış ölçüm hücresi



Orijinal ölçüm hücresi

Şekil 2.13 Ölçüm hücresinin yapım aşamaları ve tamamlanmış hali

Elektrometreye girilen yeni değerler sayesinde, ölçülen direnç ve özdirenç değerleri otomatik olarak hesaplanacak hale getirilmiştir. Daha sonra ölçüm hücresi, Keithley firması tarafından verilen kalibrasyon örneği ile kalibre edildi. Kalibrasyon işleminden sonra, farklı örnek malzemeler, önce orijinal ölçüm hücresiyle sonra da yeni yapılan ölçüm hücresiyle ölçüldü. Her iki ölçüm hücresiyle ölçülen sonuçlar karşılaştırıldığında, uyumlu oldukları gözlendi.

2.2. PS, PVAc Lateks Parçacıklar ve Karbon Nanotüpler

Poly (vinyl acetate) (PVAc) kristalize olmayan, amorf yapıda ve termoplastik türde bir polimerdir. PVAc bazlı kompozitler yüksek bağlanma yeteneği, yanmayan ve kokusuz olma özellikleri sebebiyle önemli ölçüde kaplama, yapıştırıcı, boya ve tekstil endüstrilerinde kullanılmaktadır. (Verma ve Bisarya, 1986). Ayrıca yüksek dielektrik sabiti değerlerine sahip olması nedeniyle organik ince film transistor yapımında kullanılmaktadır (Sung vd., 2006).

Bu çalışmada kullanılan (PVAc-co-BuA) kopolimerik lateks parçacıklar, YTÜ'den Doç. Dr. Ayfer Saraç ve öğrencileri tarafından emülsiyon polimerizasyonu tekniği ile üretilmiştir. Zincir üzerinde VAc/BuA oranı 85/15 wt% şeklindedir. Parçacıkların ortalama çapı 245.5 nm ve camsı geçiş sıcaklıkları *Tg*=31.4 ºC dir. PVAc'nin yoğunluğu 1.19 g/cm^3 tür.

Poly Styrene (PS), monomer haldeki styrene'den polimerizasyon yöntemiyle üretilen termoplastik grubundan bir polimerdir. PS yüksek dayanım ve yalıtım özelliklerinden dolayı, yalıtım malzemelerinde, soğutma kulelerinde, kauçukta, otomobil sanayinde paneller ve elektronik aletlerin plastik aksamlarında yaygın olarak kullanılırlar.

Deneylerde kullanılan su bazlı PS sert lateks parçacıklar Prof. Dr. Erhan Pişkin ve öğrencileri tarafından hazırlanmıştır. (Tuncel vd., 1993) ve (Tuncel vd., 1994). PS lateksler, sterik dengeleyici kabuk olarak poly(vinyl pyrrolidone) kullanılarak dispersiyon polimerizasyon tekniği ile üretilmiştir. Ortalama PS parçacık büyüklüğü

2μm ve PS zincirlerinin molekül ağırlığı M_ω=3.6x10^4 g/mol dür. PS latekslerin camsı geçiş sıcaklığı T_g ~105 ºC ve yoğunluğu 1.057 g/cm^3 tür.

Karbon nanotüpler (CNT), Iijima tarafından 1991 yılında bulunmuş ve ilk polimer-karbon nanotüp kompozitler 1994 yılında Ajayan v.d. tarafından rapor edilmiştir (Moniruzzaman ve Winey, 2006). Karbon nanotüplerin bazı türleri çelikten daha güçlü, alüminyumdan daha hafif ve bakırdan daha iletkendir (Ajayan ve Zhou, 2001). Bu yönlerinden dolayı, karbon nanotüplerin pek çok endüstriyel kullanım alanı vardır. Bunlardan bazıları; düz panel ekranlar, elektron mikroskop tabancası, gaz deşarj tüpleri, mikrodalga yükselticileri, yakıt hücreleri, bataryalar, hidrojen depolama, nanoproplar ve sensörlerdir (Ajayan ve Zhou, 2001). Karbon nanotüpler tek duvarlı (single walled) ve çok duvarlı (multi walled) olmak üzere iki temel sınıfa ayrılır.

Bu çalışmada, Multi Walled Carbon Nanotube (MWCNT) olarak, 110-170 nm çaplı, 5-9 μm uzunluğunda ve 25 ºC deki yoğunluğu 1.7 g/mL olan Aldrich 659258 kodlu ürün kullanılmıştır.

2.3. Kompozit Filmlerin Ölçüme Hazırlanması

PS-MWCNT kompozitlerin hazırlanışı:

PS lateks parçacıkları dağıtmak için en uygun çözücü olan distile edilmiş su kullanıldı. Ağırlıkça %3.5'lik toz halindeki PS, yeterli miktarda su içinde manyetik karıştırıcı yardımıyla 2 gün süresince karıştırıldı. Hazırlanan malzeme, ana PS çözeltisini oluşturdu. Daha sonra hazırlanan ana çözelti 17 ayrı kaba eşit miktarlarda bölündü. Biri hariç diğer tüm kaplardaki PS çözeltilerine farklı oranlarda MWCNT katılarak, 17 farklı konsantrasyonlu PS-MWCNT çözeltisi hazırlandı. Çözeltilere eklenmiş olan MWCNT'lerin homojen bir şekilde suda dağılabilmeleri için her bir çözelti içerisine gerekli miktarda Poly(vinyl pyrrolidone) (PVP) ilave edildi. Hazırlanan PS-MWCNT çözeltilerinin kütle oranları (mass fraction):

$$M = \frac{m_{MWCNT}}{m_{MWCNT} + m_{LATEKS}} \tag{2.14}$$

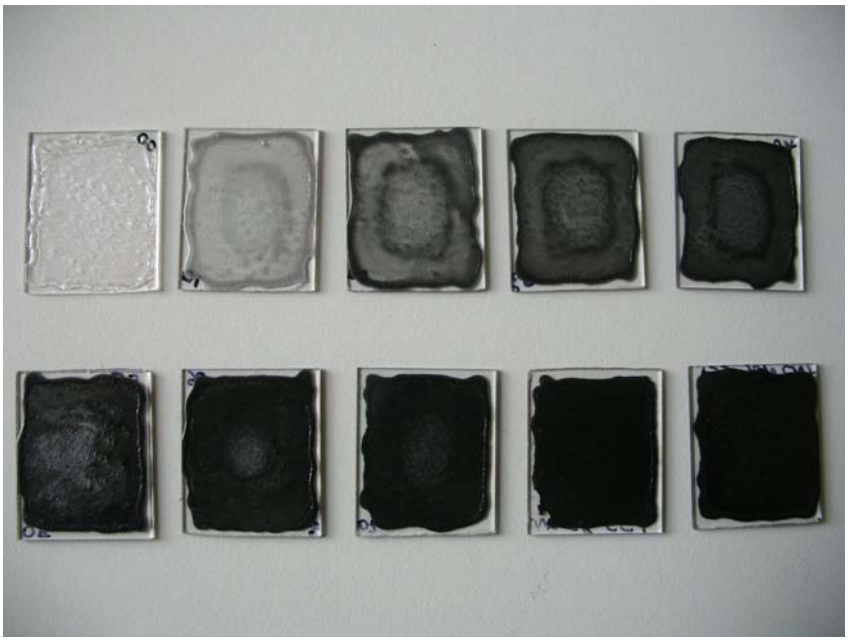
denklemi yardımıyla hesaplandı. Yapılan hesaplamalara göre, elde edilen kütle oranları sırasıyla; 0 (saf PS), 0.0013, 0.004, 0.006, 0.009, 0.012, 0.015, 0.018, 0.022, 0.0275, 0.034, 0.039, 0.045, 0.060, 0.085, 0.14 ve 0.18 (wt/wt) şeklindedir.

Hazırlanmış olan çözeltilerden film hazırlamak için, 1 mm kalınlığa sahip olan mikroskop camlarından, 2.5x3 cm'lik boyutlarda camlar kesilerek hazırlandı. Temizliği yapılmış bu camlar üzerine çözeltiden, mikropipet ile 500 µl hacminde dökülerek, 60 °C'lik düz satıhlı ısıtıcı yüzeyinde 10 dakika içinde kurutuldu. Kullanılan numaralandırılmış camlar film dökülmeden önce ve filmler kurutulduktan sonra ayrı ayrı tartılarak ortalama film kalınlıkları 34 µm olarak belirlendi. Daha sonra her bir film, Bölüm 2.1.1'de bahsedilen tavlama fırını içinde 175 ºC de 20 dakika süreyle tavlanarak ölçüme hazır hale getirildi. Tavlamanın etkisini göstermek için, Şekil 2.14'te %3.4 MWCNT içeren kompozit filmin 175 °C' de tavlanmadan önce ve sonraki resimleri verilmektedir.



Şekil 2.14 %3.4 MWCNT içeren 10 numaralı filmin tavlanmadan önce ve sonraki görünümleri.

Şekil 2.15'te de 10 farklı kütle oranlı kompozit filmlerin tavlandıktan sonraki resimleri verilmiştir.



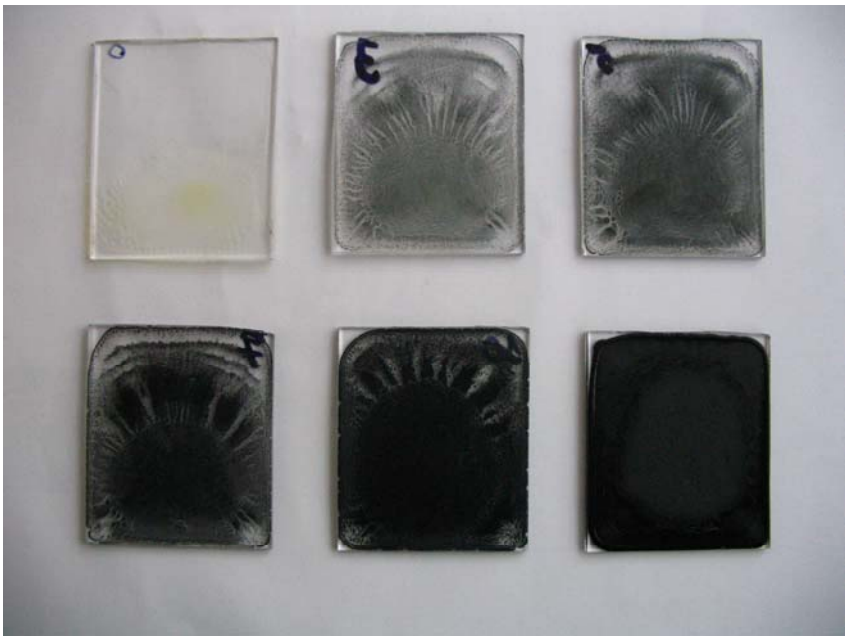
Şekil 2.15 İlk 10 kompozit filmin tavlandıktan sonraki resimleri.

PVAc-MWCNT kompozitlerin hazırlanışı:

PVAc lateks parçacıklar da su bazlıdır. İlk olarak ağırlıkça %4'lük PVAc ve distile edilmiş su karışımı hazırlanarak manyetik karıştırıcı yardımıyla 2 gün boyunca karıştırıldı. Hazırlanan bu karışım ana PVAc çözeltisini oluşturdu. Daha sonra, hazırlanan bu ana çözeltiden 15 ayrı kaba eşit miktarlarda bölündü. Biri hariç diğer tüm kaplara farklı oranlarda MWCNT katılarak, 15 farklı konsantrasyonlu PVAc-MWCNT çözeltisi hazırlandı. MWCNT'lerin homojen bir şekilde suda dağılabilmeleri için her bir çözelti içerisine gerekli miktarda PVP ilave edildi. Hazırlanan PVAc-MWCNT çözeltilerinin kütle oranları, denklem 2.14 kullanılarak hesaplandı. Hesaplamalara göre, elde edilen kütle oranları sırasıyla; 0 (saf PVAc), 0.005, 0.01, 0.013, 0.016, 0.019, 0.022, 0.027, 0.032, 0.04, 0.05, 0.07, 0.10, 0.13 ve 0.18 (wt/wt) şeklindedir.

Hazırlanan çözeltilerden film hazırlamak için, diğer PS kompozit filmler için kullanılan döküldüğü aynı tip mikroskop camları kullanıldı. Camlar üzerine mikropipet ile 500 μl hacminde PVAc-MVCNT çözeltisi dökülerek oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı. Kullanılan camlar film dökülmeden önce ve filmler kurutulduktan sonra ayrı

ayrı tartılarak ortalama film kalınlıkları 21.5 μm olarak belirlendi. Kuruyan filmler, T_g değerlerinin oda sıcaklığı civarında olması nedeniyle film oluşum süreçlerini tamamlayarak ve optikçe oldukça geçirgen görünüm aldılar. Şekil 2.16'da %0, %1.3, %1.9, %2.7, %4 ve %18 MWCNT içeren kompozit filmlerin kuruma (ve film oluşumu) sonrasındaki resimleri verilmektedir.



Şekil 2.16 % 0, % 1.3, % 1.9, %2.7, % 4 ve % 18 kütle kesirli MWCNT içeren kompozit filmler.

2.4. Kompozit Filmlerin Elektriksel İletkenliklerinin Ölçülmesi

Kompozit filmlerin elektriksel iletkenliklerinin ölçümünde, ölçüm sonuçlarını etkileyebilecek önemli faktörlerden bir tanesi ortam şartlarıdır. Ölçüm esnasında ortamdan kaynaklanabilecek etkileri minimuma indirmek için klima kullanarak ortam sıcaklığı 25-26 ºC aralığında ve bağıl nem oranı % 55-60 aralığında tutuldu. Kompozit filmler ölçülürken filmlerin döküldüğü camların alt yüzeylerine, film yüzeyine ve ölçüm hücresinin elektrot disklerine, "kirletmemek" için parmak ile dokunulmamasına dikkat edildi.

PS-MWCNT kompozit filmlerinin elektriksel iletkenliğinin ölçümünde Bölüm 2.1.4'te bahsedilen Keithley 6517A elektrometresi ve özel imal edilen ölçüm hücresi (test fixture) kullanıldı. Elektriksel ölçümlere başlanmadan önce, elektrometrenin elektrik beslemesi açılarak üretici firmanın tavsiye ettiği gibi bir saat boşta çalıştırıldı. Bunun sebebi elektrometrenin ısınarak elektronik içyapısından kaynaklanabilecek hataları ortadan kaldırmaktır. Daha sonra ölçüm hücresi içerisine üretici firmanın temin ettiği test örneği konularak birçok kez ölçüm alındı ve ölçüm sonuçları fabrika sonuçlarıyla karşılaştırılarak kalibrasyonu kontrol edildi. Örneklerin ölçümüne geçilmeden önce, ölçüm hücresinin paslanmaz çelikten yapılmış disk şeklindeki propları alkol ve yumuşak peçeteyle silindi. Temizlik işleminden sonra ölçüm hücresinin kapağı bir süre açık tutularak içeride kalan ve ölçüm sonucunu etkileyebilecek alkol buharının çıkması sağlandı. Bu alkol ile temizlik işlemi ölçülen her üç filmden sonra tekrarlandı. Ölçüm sırasında meydana gelebilecek kirlenmelerin ölçümü etkilememesi için bu yöntem benimsenmiştir. Elektriksel iletkenlik ölçüm yöntemi için Bölüm 1.6'da bahsedilen HI-R programı ve değişken kutuplama yöntemi kullanıldı. Bu yöntem kullanılarak kompozit filmlerin yüzey özdirençleri (surface resistivity), R_s (Ohm/kare veya kısaca ohm) ölçüldü. Ölçüm esnasında kompozit filmlere 100V-10V test gerilimi uygulandı ve her defasında 15 s beklenerek arka plan akımlarının etkisinin ortadan kalkması sağlandı. Ölçüm hücresine film konularak ölçüm başlatıldığında program, sekiz defa ölçüm almakta ve her ölçümde 15 s beklemektedir. Daha sonra film 90 derece çevrilip aynı ölçüm işlemi tekrar edildi. Çevirme işlemi dört defa uygulanarak film dört farklı yönden ölçüldü. Bu dört yönden alınan değerlerin aritmetik ortalaması alındı. Bu işlemler aynı film için defalarca tekrarlandı, bulunan sonuçlar birbirlerine çok yakındı ve bu sonuçlarında kendi aralarında aritmetik ortalamaları alınarak ölçümler tamamlandı. Bu işlemler, farklı konsantrasyonlara sahip olan 17 film için tekrarlandı.

PVAc-MWCNT kompozit filmlerin elektriksel iletkenlikleri benzer şekilde ölçüldü. Bu kompozit filmlerden 15 adet hazırlanmış ve her film için PS-MWCNT ölçümünde benimsenmiş olan ölçüm prosedürü uygulanmıştır. Bulunan sonuçların benzer şekilde aritmetik ortalamaları alınarak kullanılmıştır.

2.5. Kompozit Filmlerin Optik Geçirgenliklerinin Ölçülmesi

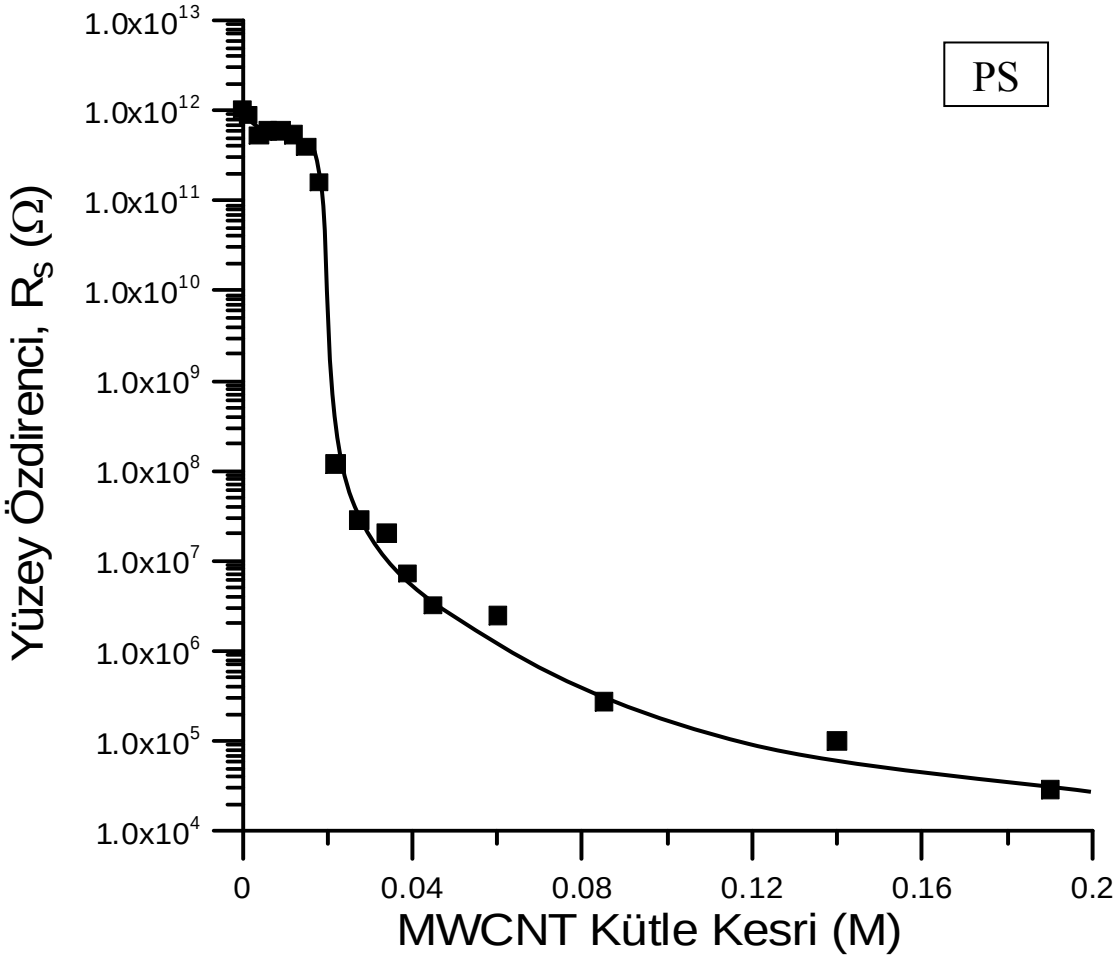
Farklı kütle oranlarına sahip PS-MWCNT filmlerin optik geçirgenlikleri, Bölüm 2.1.2'de bahsedilen UV-Visible spektrometre ile ölçüldü. Spektrometre ile ölçümde 400 nm dalga boyunda görünür ışık kullanıldı. Kompozit filmlerin optik geçirgenlik ölçümünde yüzeyin farklı noktalarından ölçüm alabilmek için Bölüm 2.1.3'te bahsedilen hareketli film tutucu kullanıldı. Bu hareketli film tutucu ile önce filmin merkezinden ölçüm alındı, daha sonra adımları eşit olarak değiştiren elektronik kontrol sistemiyle filmin bir kenarına doğru 6 adım ilerlendi. Her ilerlemeden sonra tekrar ölçüm alındı, sonra film orta noktaya alınarak diğer kenara doğru 6 eşit adım attırıldı ve 6 ölçüm de bu yönde alındı. Film yüzeyinden 13 farklı noktadan alınan ölçüm sonuçlarının aritmetik ortalaması alındı. Daha sonra, film hareketli tutucudan çıkartılarak dikey olarak 180 derece ters çevrildi ve aynı işlemler uygulanarak, bu şekilde de 13 farklı noktadan ölçüm alındı. Bu değerlerin de ortalaması alınarak sonuçta eldeki iki ortalama değerin tekrar ortalaması alındı. Bu şekilde, aynı film için toplamda 26 ölçüm alınmış oldu ve sonuç olarak da bu değerlerin ortalaması alındığı için hata payı oldukça düşürüldü. Farklı konsantrasyonlu diğer 16 kompozit film için de aynı yöntem uygulandı.

PVAc-MWCNT polimer kompozit filmlerinde optik geçirgenlik ölçümünde PS-MWCNT ile aynı yöntem kullanılmıştır. Bu kompozit filmlerin ölçümünde farklı olarak 470 nm dalga boylu ışık kullanıldı. Dalga boyu seçimi, polimer parçacıkların boyutları ile alakalıdır ve kabaca en uygun tepki aralığını elde edecek şekilde seçilmişlerdir.

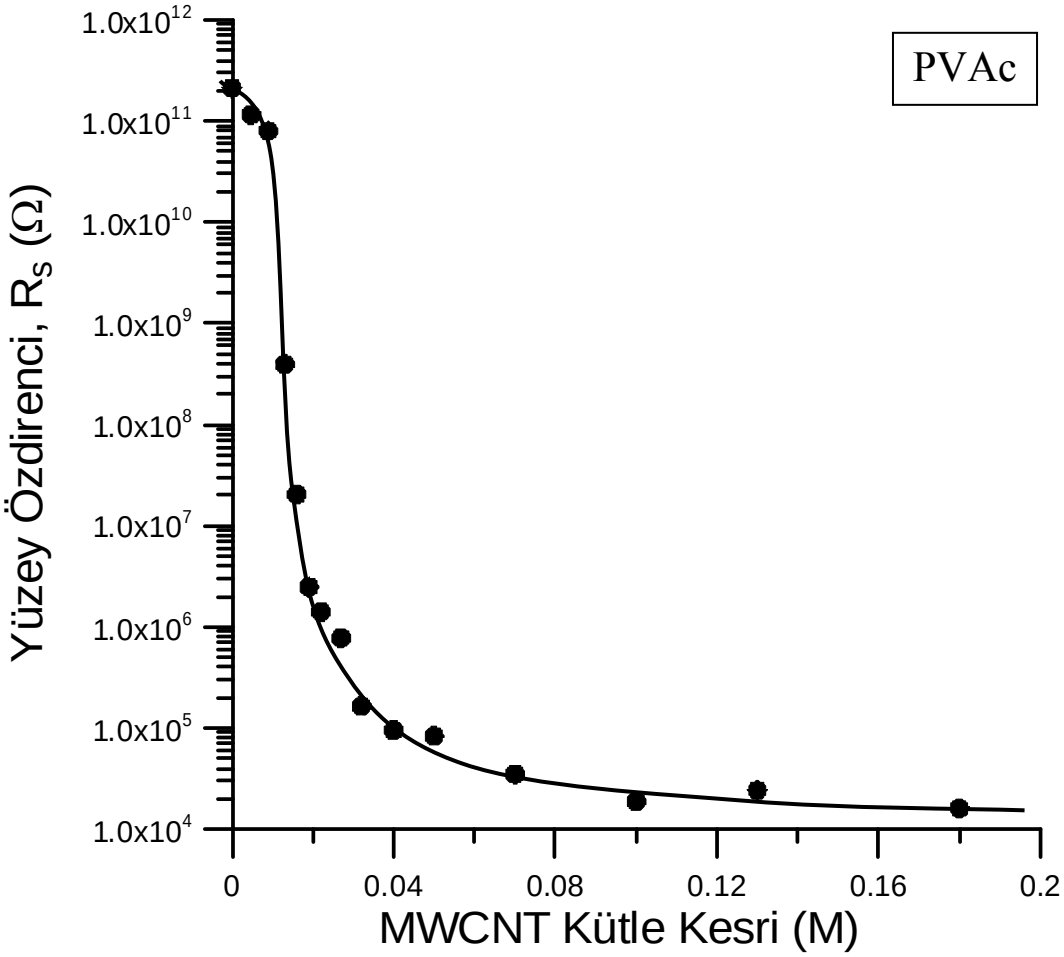
BÖLÜM 3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

3.1. Kompozitlerin Elektriksel Perkolasyonu

Bölüm 2.3'te verilen kütle oranına sahip PS-MWCNT ve PVAc-MWCNT filmlerinin Bölüm 2.4'deki ölçüm prosedürlerine göre elektriksel özdirençleri ölçüldü. Şekil 3.1'de PS kompozitleri ve Şekil 3.2'de ise PVAc kompozitleri için elde edilen yüzey özdirençlerinin ölçüm değerlerinin ortalamaları verilmektedir.



Şekil 3.1 PS-MWCNT kompozit filmlerin yüzey özdirencinin kütle kesrine (M) bağlı değişimi.



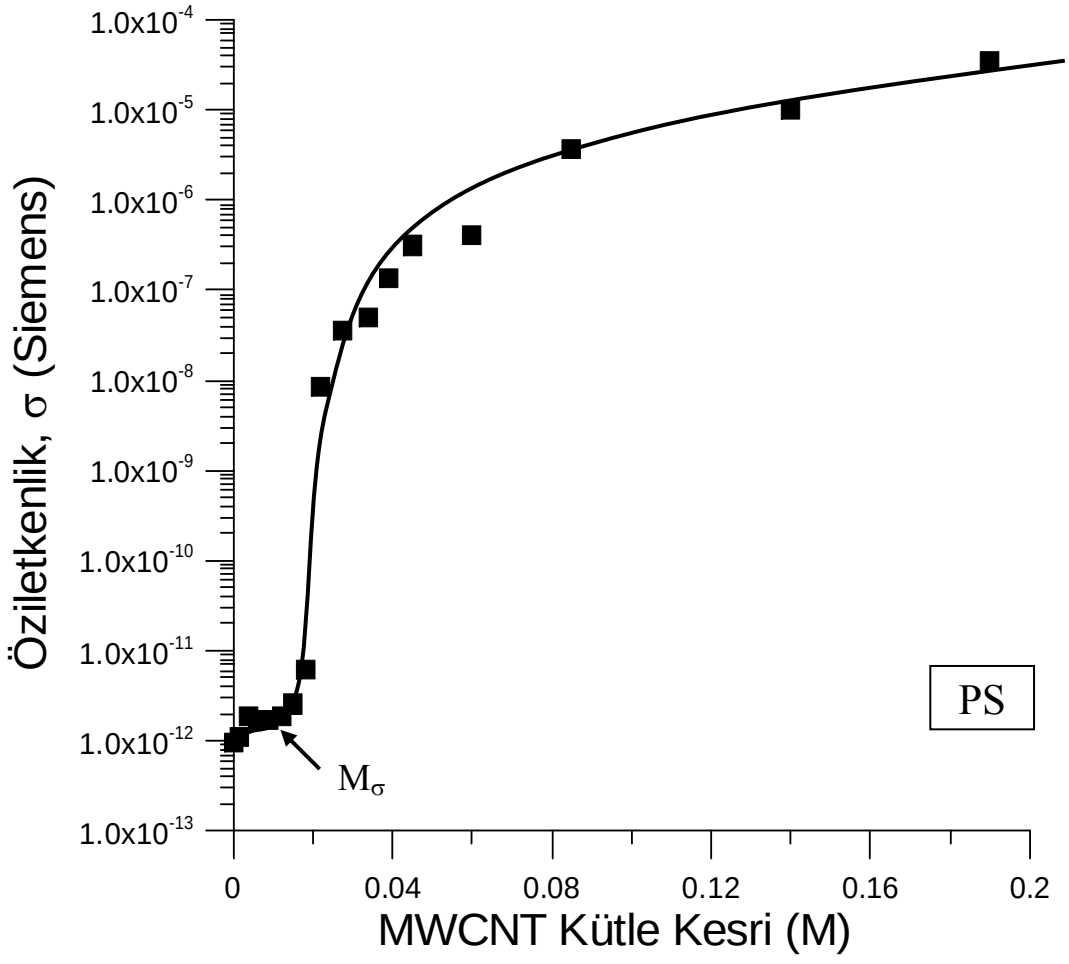
Şekil 3.2 PVAc-MWCNT kompozit filmlerin yüzey özdirencinin kütle kesrine (M) bağlı değişimi.

Şekil 3.1'de kütle kesri 0.02'ye kadar olan film örneklerinin yüzey özdirençlerinin anlamlı bir şekilde değişmediği, ancak 0.02 ile 0.04 aralığında hızla azaldığı ve yaklaşık 10^{12} Ω/kare mertebesinden 10^{6} Ω/kare'ler mertebesine düştüğü görülmektedir. Bu, PS parçacıkları için perkolasyonun, 0.02-0.04 gibi kütle kesrinin çok düşük olduğu bir aralıkta olduğunu göstermektedir. Benzer davranış Şekil 3.2'de de görülmektedir. PVAc kompozitleri için de yüzey özdirençlerinin 0.01-0.04 aralığında hızla azaldığı ve yaklaşık 10^{11} Ω mertebesinden 10^{4} Ω 'lar mertebesine düştüğü görülmektedir. Bu, PVAc parçacıkları için perkolasyonun, 0.01-0.04 kütle kesri

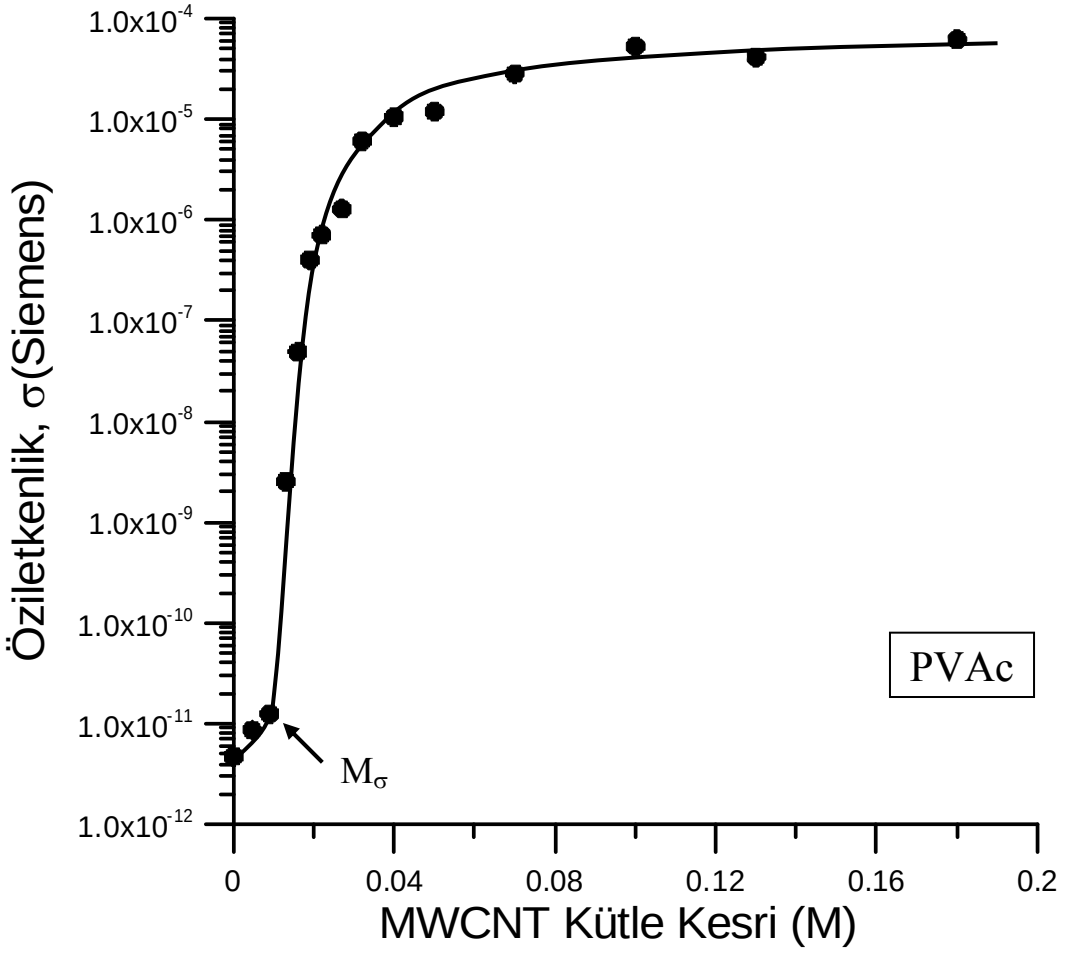
aralığında hemen hemen tamamlandığını göstermektedir. İki kompozit sistem karşılaştırıldığında PVAc kompozitlerin daha düşük bir MWCNT katkılamasıyla iletkenliklerinin artmaya başladığı ve aynı miktarda MWCNT ilavesinin PVAc kompozitlerini, PS kompozitlerine nazaran daha iletken hale getirdiği gözlenmektedir. Elde edilen yüzey özdirençlerine karşılık gelen öziletkenlik (conductivity) değerleri;

$$\sigma = 1/R_s \qquad (3.1.)$$

denklemi yardımıyla hesaplandı. Sonuçlar, PS kompozitler için Şekil 3.3'te ve PVAc kompozitler için Şekil 3.4'te gösterilmiştir.



Şekil 3.3 PS-MWCNT kompozit filmlerin yüzey öziletkenliğinin kütle kesrine (M) bağlı değişimi.



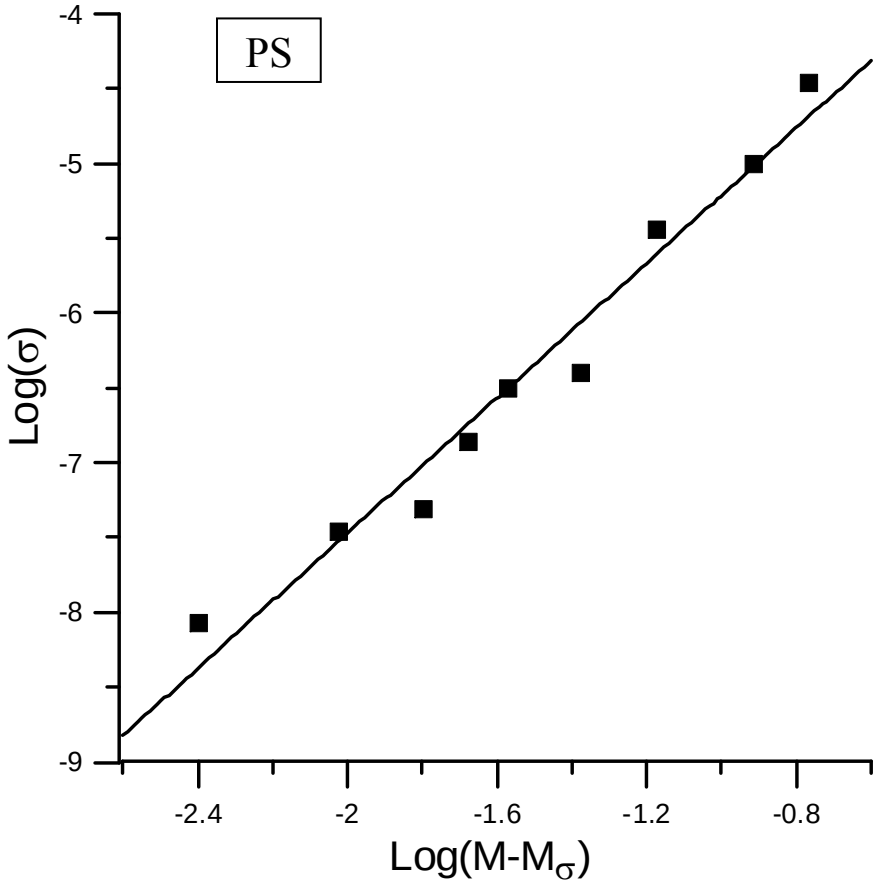
Şekil 3.4 PVAc-MWCNT kompozit filmlerin yüzey öziletkenliğinin kütle kesrine (M) bağlı değişimi.

Şekil 3.3 ve Şekil 3.4'ten de görüldüğü gibi yalıtkan PS veya PVAc örgüsü içerisine MWCNT ilavesi, iletkenliği, PS kompozitler için 0.02 ve PVAc kompozitler için 0.01 kütle kesri civarında hızla artırmaktadır. Yani, yalıtkan lateks örgüsü MWCNT katkılanmasıyla daha iletken bir yapıya geçmektedir. İletkenlikteki bu artış MWCNT'lerin polimer film içerisinde yukarıdan aşağıya doğru iletken yollar oluşturmaya başlaması nedeniyledir. Şekil 3.3 ve Şekil 3.4'ten iletkenlik perkolasyon eşiklerinin PS için M_σ=0.018 ve PVAc için M_σ=0.01 olduğu görülmektedir.

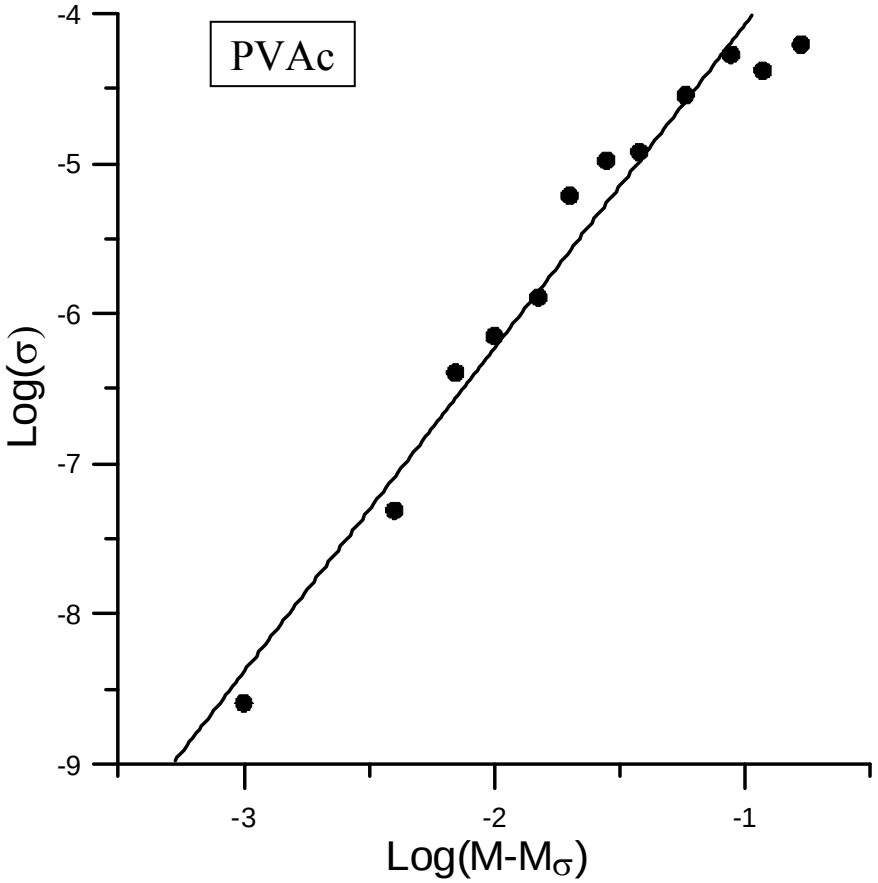
Klasik perkolasyon teorisine göre, bir seyreltik kompozit yapının elektriksel iletkenliği ($M>M_\sigma$ için), denklem 3.2'deki gibi üstel bir ifade ile temsil edilir (Stauffer ve Aharony, 1994).

$$\sigma = \sigma_o (M - M_\sigma)^{\beta_\sigma} \qquad (3.2.)$$

burada, M, MWCNT'nin hacim veya kütle kesrini, σ ise elektriksel öziletkenliği (Siemens.kare veya Siemens), M_σ öziletkenlik perkolasyon eşik değerini, β_σ öziletkenlik kritik üssünü ve σ_o ise kütle kesri 1 iken yani saf MWCNT filminin öziletkenliğini gösterir. Şekil 3.3 ve Şekil 3.4'teki öziletkenlik verileri için yukarıda belirtilen M_σ değerleri kullanılarak denklem 3.2'ye göre çizilen log-log grafiklerinin bkz. Şekil 3.5 ve Şekil 3.6 eğimleri yardımıyla PS ve PVAc kompozitleri için β_σ değerleri hesaplandı. PS için β_σ=2.25 ve PVAc için β_σ=2.15 olarak belirlendi.



Şekil 3.5 Şekil 3.3'teki verilerin, denklem 3.2 kullanılarak hesaplanmış değerleri. Doğrunun eğimi PS için β_σ, kritik üssünü vermektedir.



Şekil 3.6 Şekil 3.4'teki verilerin, denklem 3.2 kullanılarak hesaplanmış değerleri. Doğrunun eğimi PVAc için β_σ, kritik üssünü vermektedir.

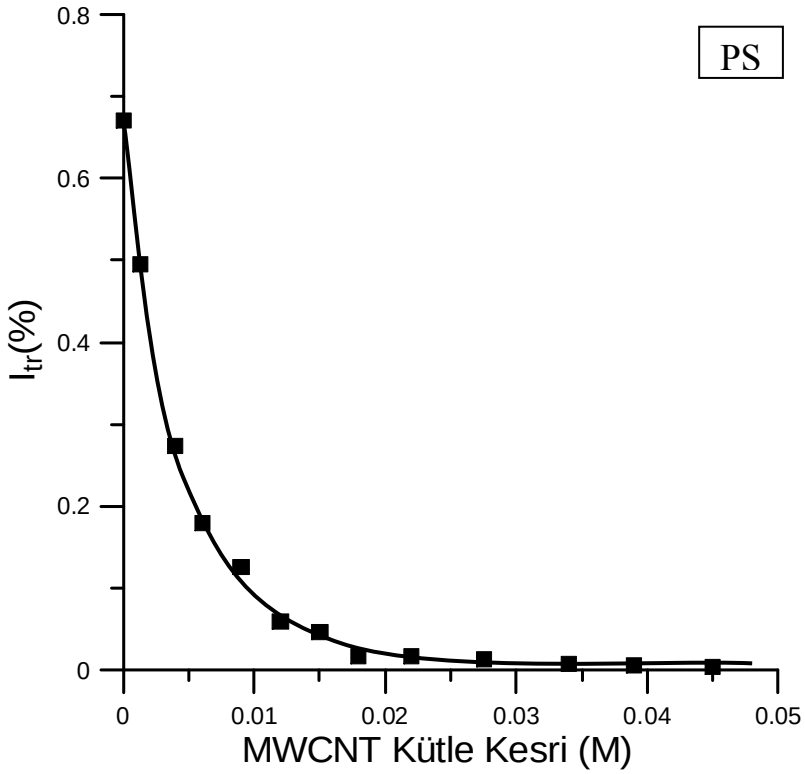
3-boyutlu örgü sistemleri için hesaplanmış teorik kritik üsler 1.6-2.0 aralığında ve deneysel olarak elde edilen β_σ değerleri de, 1.3-3.1 aralığında değişmektedir (Weber ve Kamal, 1997). Kota ve çalışma grubunun PS-MWCNT kompozitleri ile yaptığı deneysel çalışmada, kritik üssü, DMF (dimethylformamide) çözücüsü için 1.5 ve THF (tetrahydrofuran) çözücüsü 1.9 olarak ve hacim kesri perkolasyon eşik değerlerini de, THF için 0.019 DMF için 0.017 olarak bulmuşlardır (Kota vd., 2007). Fiona v.d., SWCNT (Single Walled CNT) - PS sistemi için yaptıkları deneysel çalışma sonucunda β_σ 'yı 2.2 ±0.2 olarak bulmuşlardır (Fiona vd., 2007). Benzer bir sistem için, Andrews v.d. kritik perkolasyon eşik noktasını hacimce %0.25 olarak belirlemişlerdir (Andrews vd., 2002). Choi ve çalışma grubunun PVAc-MWCNT kompozitleri ile yaptığı deneysel

çalışmada, kompozitlerin hacimsel özdirençlerini 0, 0.1 ve 0.5 wt % MWCNT oranları için $3.7x10^{13}$, $2.0x10^{13}$ ve $3.44x10^{7}$ Ω cm olarak ölçmüşlerdir (Choi vd., 2007). Francis ve çalışma grubu PVAc-SWCNT kompozit sistemleri için elektriksel perkolasyonun 0-2 volume% bölgesinde gerçekleştiğini göstermişlerdir (Francis vd., 2007). Grunlan v.d. benzer kompozit sistemiyle yaptıkları elektriksel iletkenlik deneyleri sonucunda kritik üssü β=1.9 olarak ölçmüşler ve öziletkenliğin 0.04 wt % SWNT ilave edilmesi sonucu 10^{-1} Siemens/cm ye çıktığını tespit etmişlerdir (Grunlan vd., 2004). Grunlan ve çalışma grubu monodisperse ve polydisperse Poly(vinyl acetate) lateks parçacıkları ile Karbon black parçaçıklarının kompozitleri ile ilgili yaptıkları iletkenlik deneyleri sonucunda; her iki lateks kompozit sistemi için de perkolasyon aralığını değerini 2 vol % karbon black civarında bulmuşlar. Farklı sıcaklıklarda kurutulan Polydisperse ve monodisperse lateks kompozitler için kritik üs değerlerini sırasıyla 1.4±0.4 - 2.2±0.8 ve 1.7±0.4 - 2.6±0.4 aralıklarında hesaplamışlardır (Grunlan vd., 2001). Elde ettiğimiz PS için β_σ =2.25 ve PVAc için β_σ =2.15 değerleri, teorik ve deneysel değerlerle uyum içerisindedir.

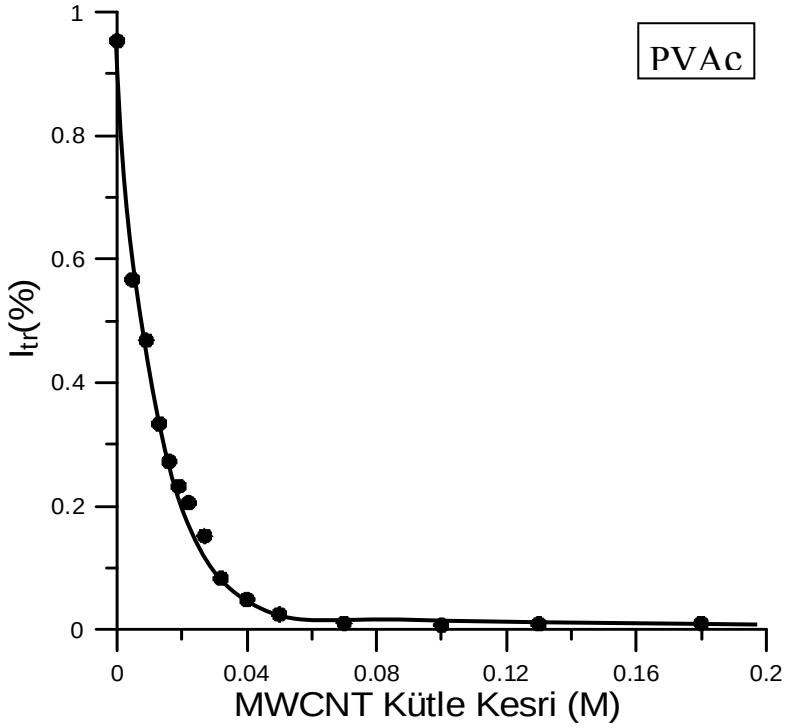
3.2. Kompozitlerin Optiksel Perkolasyonu

Bölüm 2.3'te verilen kütle oranına sahip PS-MWCNT ve PVAc-MWCNT filmlerinin Bölüm 2.5'te ki ölçüm prosedürlerine göre optiksel geçirgenlikleri ölçüldü. Şekil 3.7'de PS kompozitleri ve Şekil 3.8'de ise PVAc kompozitleri için elde edilen optik geçirgenlik ölçüm değerlerinin ortalamaları verilmektedir.

Şekil 3.7 ve Şekil 3.8'den görüldüğü gibi saf PS ve saf PVAc filmlerinin optik geçirgenlikleri sırasıyla %70 ve %95 ler civarındadır. Yani filmler fotonlar için oldukça homojen ve geçirgendir. Bu değerlere bakarak PVAc nin PS ye nazaran daha homojen ve mekanik olarak daha dayanıklı film yaptığını da söyleyebiliriz. Lateks kompozit sistemlerine MWCNT ilavesi arttıkça filmler üzerinden geçen ışık şiddetinin hızla azaldığı ve PS kompozit filmleri için 0.02 ve PVAc kompozit filmleri için 0.06 kütle kesri değeri civarında, filmler üzerinden hemen hemen hiç ışık geçmediği görülmektedir.



Şekil 3.7 PS-MWCNT kompozit filmleri üzerinden geçen ışık şiddetinin kütle kesrine (M) bağlı değişimi.



Şekil 3.8 PVAc-MWCNT kompozit filmleri üzerinden geçen ışık şiddetinin kütle kesrine bağlı değişimi.

Işık şiddetindeki bu azalma homojen olarak dağılan polimer zincirlerinin arasına MWCNT lerin girmesiyle birlikte, kompozit yapı içerisinde 2 farklı kırılma indisine sahip ortamın oluşmasıyla açıklanabilir. Işık kompozit film içerisinde ilerlerken farklı kırılma indisli MWCNT ile karşılaştığında saçılmaya uğramakta ve optiksel geçirgenlik azalmaktadır. MWCNT konsantrasyonu arttıkça film içerisindeki saçıcı merkez sayısı da artmakta, bu sebeple filmlerin optik geçirgenlikleri de buna bağlı olarak hızla azalmaktadır. PVAc kompozitlerin PS kompozitlere nazaran daha düşük MWCNT konsantrasyonu için ışık geçirimsiz hale gelmesini MWCNT lerin PVAc örgüsü içinde daha homojen dağılmasıyla açıklayabiliriz.

Şekil 3.7 ve Şekil 3.8'deki optik geçirgenlik verilerine bakıldığında polimer sistemine en düşük konsantrasyonlu MWCNT katkılamasıyla bile kompozit sistemlerin perkolasyona uygun bir yapı gösterdiği görülmektedir. Daha önce yapılan bazı iletken polimerik kompozit yapılar için de reolojik perkolasyon aralıklarının, elektriksel iletkenlik perkolasyon aralıklarından düşük olduğu deneysel olarak gözlemlenmiştir. Du ve çalışma grubu SWNT-PMMA sistemi için elektriksel ve reolojik perkolasyon eşik değerlerini sırasıyla $m_{c\sigma} = 0.39\%$ ve $m_{cG'} = 0.12\%$ olarak tespit etmişlerdir. Yine aynı sistem için kritik üs değerini elektriksel ölçümler için $\beta_\sigma = 2.3$ ve reolojik ölçümler için $\beta_{G'} = 0.7$ olarak bulmuşlardır (Du vd., 2004). Aradaki farkın iletkenlikteki yüksek oranlı değişimden kaynaklandığı açıklamasını yapmışlardır. Yine Hu ve arkadaşlarının PET-MWCNT kompozitleriyle yapığı bir başka çalışmada, elektriksel ve reolojik vizkozite ve reolojik modül ölçümleri için perkolasyon eşik değerlerini sırasıyla $m_{c,\sigma} = 0.009$, $m_{c,\eta} = 0.006$ ve $m_{c,G'} = 0.005$ olarak tespit etmişlerdir. Yine aynı sistem için kritik üs değerini elektriksel, vizkozite ve modül ölçümleri için sırasıyla $\beta_{c,\sigma} = 2.2$, $\beta_{c,\eta} = 1.3$ ve $\beta_{c,G'} = 1.5$ olarak bulmuşlardır (Hu vd., 2006). Tüm bu çalışmalara bakıldığında elde ettiğimiz optiksel verilerin de perkolasyon teorisi ile modellenebileceği sonucuna varılabilir.

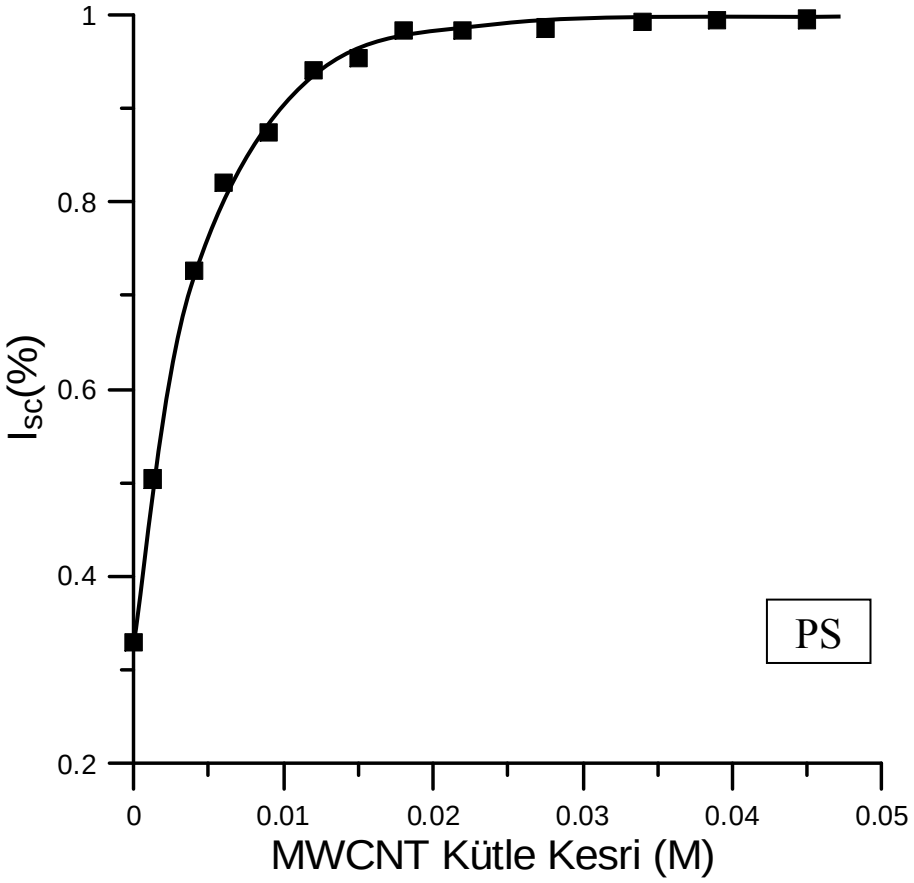
Genişletilmiş simülasyon ve teorik çalışmalar perkolasyon olasılığının

$$P_\infty(p) \propto (p - p_c)^\beta \qquad (3.3.)$$

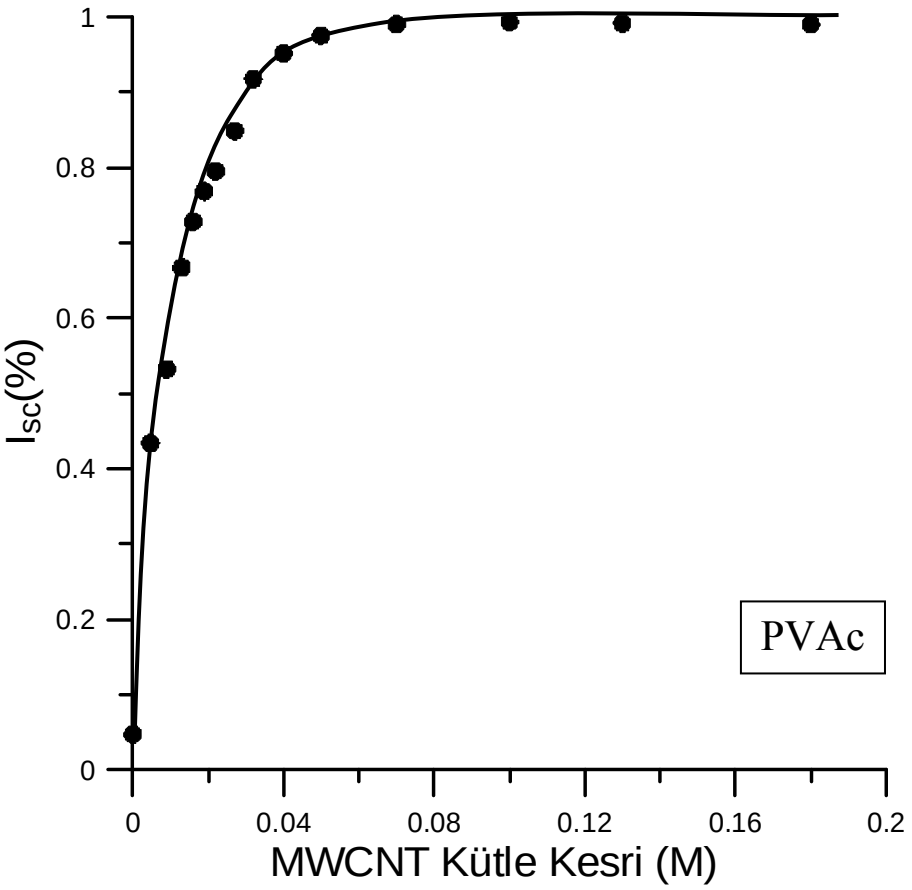
şeklinde verildiğini göstermektedir. Eğer Şekil 3.7 ve Şekil 3.8'deki M 'nin site perkolasyon teorisindeki örgü işgal etme olasılığı (p) olduğunu varsayarsak, bu durumda perkolasyon eşik değeri p_c de M_{op} 'a karşılık gelir. Perkolasyon olasılığının ($P_\infty(p)$) saçılma ışık şiddeti $I_{sc} = 1 - I_{tr}$ ile orantılı olduğu varsayılarak perkolasyon denklemini optik geçirgenlik verilerimiz için,

$$I_{sc}(M) = I_o(M - M_{op})^{\beta_{op}} \qquad (3.4.)$$

şeklinde düzenleyebiliriz. Denklem 3.4 polimer matrisi içindeki MWCNT dağılımı için perkolasyon modelini temsil eder. Burada M, PS ve PVAc matrisi içindeki MWCNT lerin örgüyü işgal etme olasılığı ve M_{op} de bunun kritik eşik değeridir. M arttıkça, yoğunluk ve konsantrasyon dalgalanmaları nedeniyle, saçılan ışık şiddeti I_{sc} de artar. Şekil 3.9 PS kompozitler için ve Şekil 3.10'da PVAc kompozitler için, saçılan ışık şiddetinin M ye bağlı değişimini göstermektedir.



Şekil 3.9 PS kompozitler için saçılan ışık şiddetinin (I_{sc}) kütle kesrine (M) bağlı değişimi.

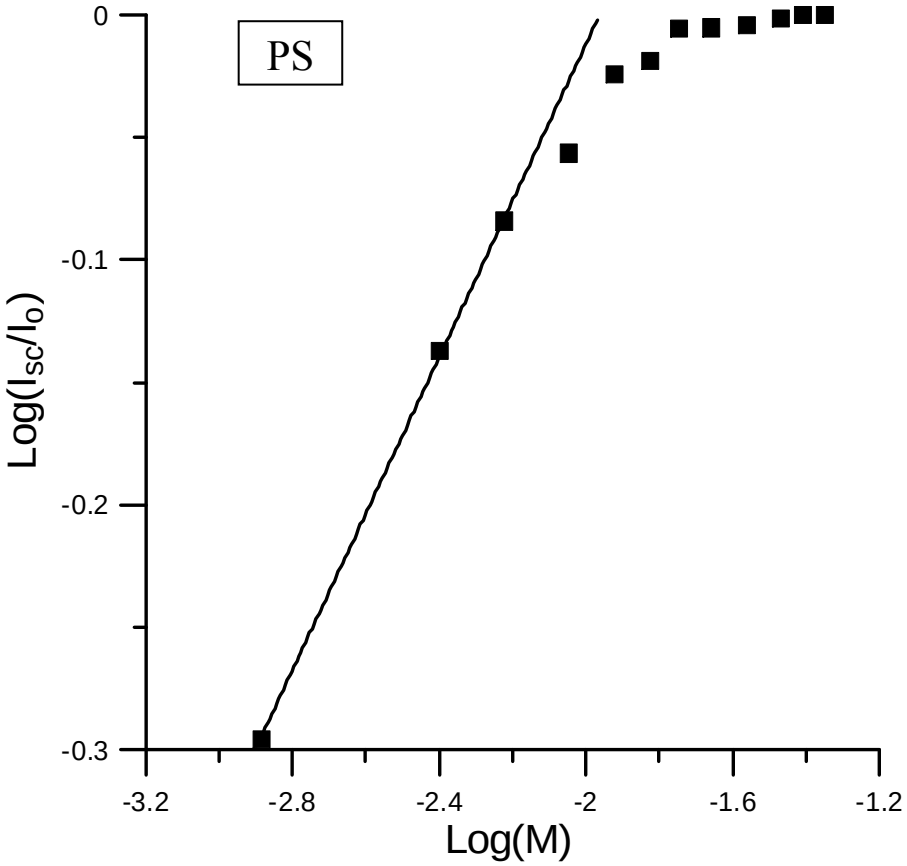


Şekil 3.10 PVAc kompozitler için saçılan ışık şiddetinin (I_{sc}) kütle kesrine (M) bağlı değişimi.

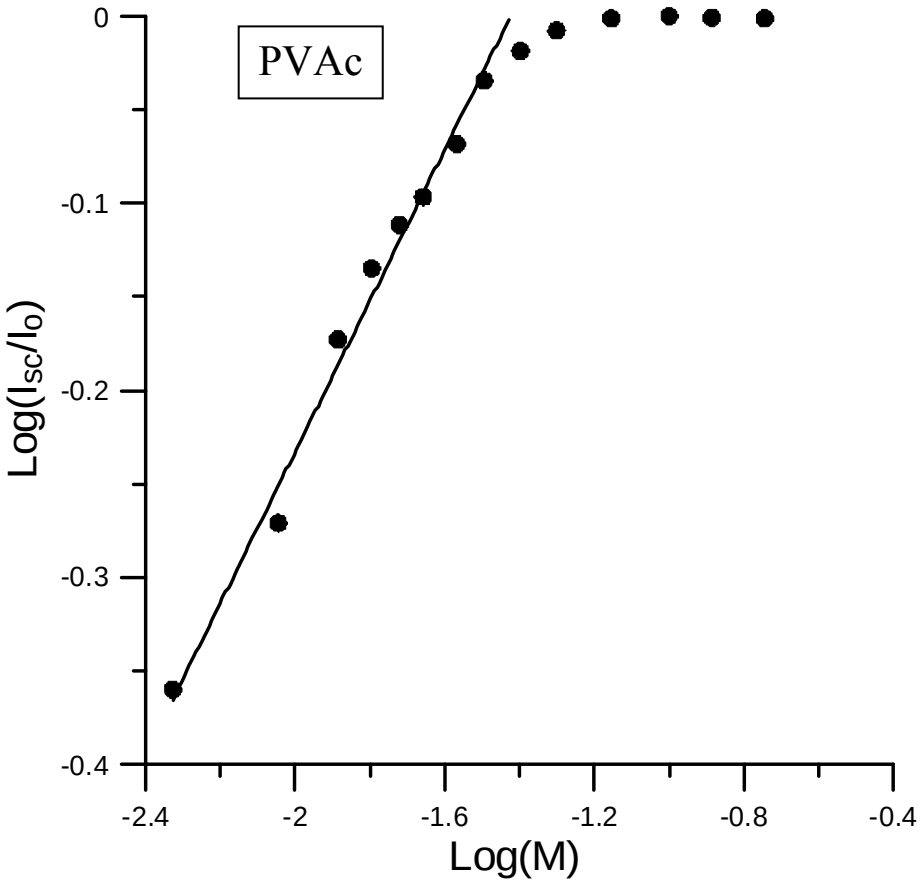
Şekil 3.9 ve Şekil 3.10'a bakıldığında saçılan ışık şiddetinin, kompozit sisteme en düşük konsantrasyonlu MWCNT yüklemesi yapıldığında bile hızla arttığı görülmektedir. Bu bize perkolasyon eşik değerinin çok çok küçük M değerlerinde gerçekleştiğini göstermektedir. Çok çok küçük M_{op} değerleri için, $M - M_{op} \to M$ olduğundan denklem 3.4,

$$I_{sc}(M) = I_o M^{\beta_{op}} \qquad (3.5.)$$

yazılabilir. PS ve PVAc kompozit sistemleri için $\log \frac{I_{sc}}{I_o}$ - $\log M$ değişimleri sırasıyla Şekil 3.11 ve Şekil 3.12'de verilmektedir. Denklem 3.5'e göre, Şekil 3.11 ve Şekil 3.12'deki doğruların eğiminden kompozit sistemler için β_{op} kritik üsleri hesaplandı ve PS kompozit sistemi için 0.32, PVAc kompozit sistemi için 0.404 olarak bulundu.



Şekil 3.11 PS kompozitleri için $\log I_{sc} / I_o$ - $\log M$ değişimi.

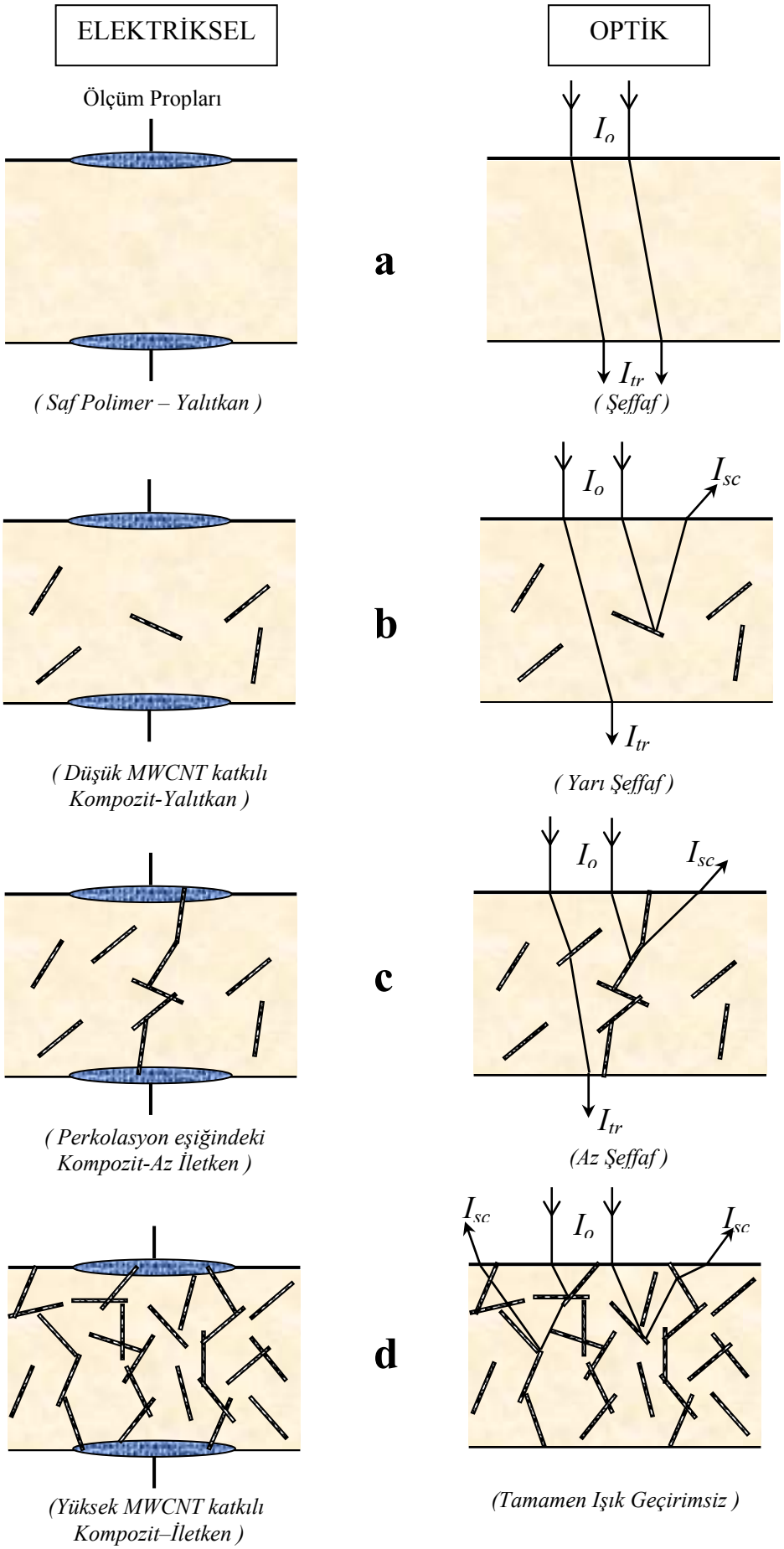


Şekil 3.12 PVAc kompozitleri için $\log I_{sc} / I_o$ - $\log M$ değişimi.

PS için bulduğumuz 0.32 ve PVAc için bulduğumuz 0.404 kritik üs değeri site perkolasyon teorisindeki 0.41 (Stauffer ve Aharony, 1994) değeriyle uyum içerisindedir. Aradaki fark örneklerin hazırlanması ve ölçümlerden kaynaklanabilir. Bu çalışmada, elektriksel perkolasyon için eşik ve kritik üs değerleri, optiksel perkolasyon için olan eşik ve kritik üs değerlerinden yüksek çıkmıştır. Bu durum, diğer deneysel çalışmalara paralel benzerlikler taşımaktadır.

3.3. Elektriksel ve Optiksel Perkolasyon Süreçlerinin Karşılaştırılması

Elektriksel ve Optiksel perkolasyon süreçleri arasındaki farkı bir resim ile açıklamaya çalışalım. Şekil 3.13'te iki ölçüm sistemi için kompozit sistemlerin elektriksel ve optiksel davranışları temsil edilmiştir. Şekil 3.13.a kısmında hiç MWCNT katkısı yapılmamış saf PS veya PVAc filminin elektriksel ve optiksel davranışı resmedilmiştir. Bu film için iletkenlik çok çok düşük ve optiksel geçirgenlik, oldukça yüksektir. Şekil 3.13.b 'de az bir MWCNT katkısı sonucu filmin optik geçirgenliği ortam içinde farklı kırılma indisleri olduğu için düşerken (yani saçılan ışık miktarı artarken), elektriksel iletkenliği hala aynı düşük seviyelerdedir. Çünkü elektriksel iletkenliğin artması için ya karbon nanotüplerin yukarıdan aşağıya doğru bir yol oluşturacak şekilde birbirleriyle temas halinde bulunması veya en azından elektronun tünelleme yapabilmesi için aralarındaki mesafenin 5 nm veya altında olması gerekmektedir (Du vd., 2004). Şekil 3.13.c 'de kısmında elektriksel perkolasyona yetecek miktarda katkılanmış kompozitler resmedilmiştir. Burada filmin alt ve üst yüzeyleri arasında seyrek de olsa MWCNT'ler tarafından iletken yollar oluşmuş ve bu sayede iletkenlik artmaya başlamıştır. MWCNT'lerin sayısı arttığı için film içerisindeki saçıcı merkez sayısı da artmıştır ve bunun sonucunda optik geçirgenlik düşmeye devam etmektedir. Şekil 3.13.d'de ise, kompozit içindeki MWCNT oranının elektriksel iletkenliğin yüksek miktarda artabildiği bir seviyeye çıkarıldığındaki durum resmedilmiştir. Artık burada, artık karbon nanotüpler iletkenliği arttıracak şekilde yukarıdan aşağıya doğru çok sayıda iletken yollar oluşturmak üzere konumlanmışlardır ve bu nedenle de elektriksel iletkenlik artmıştır. Ancak, kompozit film içindeki karbon nanotüp miktarı, artık, film içerisinden yüksek miktarda foton saçmakta ve çok çok az miktarda foton film üzerinden geçebilmektedir.



Şekil 3.13 Elektriksel ve Optiksel perkolasyon süreçlerinin resmedilmesi.

3.4. Genel Değerlendirme

Genel olarak malzemelerin; iletken, yarıiletken ve yalıtkan olmak üzere üç grupta toplanabilecek elektriksel dirençleri içinde, ölçülmesi en zor olanı, yalıtkan gruba girenlerdir. Çalışmalarda kullandığımız polimer malzemeler de esas itibariyle bu yalıtkanlar grubundandır. Yapılan araştırma ve deneyler sonucunda, 2-prob tekniğinin, kullanılan PS ve PVAc polimerlerinin 10^{14}'lere varan dirençlerinin, "gerçekten" ölçülebilmesi için oldukça yeterli bir yöntem olduğu ortaya çıkarılmıştır. Bunun yanı sıra, yapılan çalışma göstermiştir ki, yalıtkan PS ve PVAc film kaplama içerisine düşük miktarlı bir MWCNT ilavesi yalıtkan-iletken geçişine neden olabilmektedir. Elektriksel perkolasyonun, yaklaşık %1.8 kütle kesri civarında başlayıp, %8'lerde ise neredeyse doyuma ulaştığı görülmüştür. Aynı zamanda, optik perkolasyon sürecinin de, Foton Geçirme Tekniği ile gözlenebileceği açığa çıkarılmıştır. Ancak gözlenen odur ki, optikçe ve elektriksel olarak farklı davranışlar gösteren polimerik kompozit yapının, bu iki farklı perkolasyon için tespit edilen kritik eşik noktaları birbirlerinden farklı değerlerdedir. Çalışma boyunca elde edilen perkolasyon eşik değerleri ve kritik üslerin, farklı gruplar tarafından benzer bilimsel çalışmalarda bulunanlarla ve literatürdeki teorik modellerin öngördükleri ile uyum içinde oldukları da görülmüştür.

Bu tez çalışması, yalıtkan plastik malzemelerin elektriksel dirençlerinin ve optik geçirgenliklerinin ölçülmesi konusunda sağlam bir başlangıç yapma niteliğindedir. Teknik çalışma ve detayların ağırlığı, polimer fiziği ile ilgili olanlar kadar yüksek tutulmuştur. Elektriksel ölçümlerin gerçekte ne kadar karmaşık ve hassas bir işlem olduğu vurgulanmış ve ileriki çalışmalarda, daha farklı polimer malzemeler veya 4-prob gibi başka ölçüm teknikleri için sağlıklı ölçümlerin yapılabilirliğinin önü açılmıştır.

KAYNAKLAR

AJAYAN P.M., ZHOU O.Z., 2001, "Applications of carbon nanotubes", Topics Appl. Phys., 80, 391-425

ANDREWS R., JACQUES D., MINOT M., RANTELL T., 2002,. "Fabrication of carbon multiwall nanotube/polymer composites by shear mixing", Macromol. Mater. Eng., 287, 395-403

BROWN G.L., 1956, "Formation of films from polymer dispersions", Journal of Polymer Science, 22, 423-434.

CHOI C.S., PARK B.J., CHOI H.J., 2007, "Electrical and rheological characteristics of poly(vinyl acetate)/multi-walled carbon nanotube nanocomposites", Diamond & Related Materials, 16, 1170-1173

de GENNES P.G., 1971, "Reptation of a polymer chain in the presence of fixed obstacles", Journal of Chemical Physics, 55, 572-579.

DU F., SCOGNA R.C., ZHOU W., BRAND S., FISCHER J.E., WINEY K.I., 2004, "Nanotube Networks in polymer nanocomposites: rheology and electrical conductivity", Macromolecules, 37, 9048-9055

ECKERSLEY S.T., RUDIN A., 1990, "Mechanism of film formation from polymer latexes", Journal of Coating Technology, 62(780), 89-100.

FIONA M.B., HERNANDEZ Y.R., BLAU W.J., COLEMAN J.N., 2007, "Observation of percolation-like scaling- far from the percolation threshold – in high volume fraction, high conductivity polymer – nanotube composite films", Advanced Materials, 19, 4443-4447

FRANCIS L.F., GRUNLAN J.C., SUN J., GERBERICH W.W., 2007, "Conductive coatings and composites from latex-based dispersions", Colloids and Surfaces A, 311, 48-54

FRENKEL J., 1945, "Viscous flow of crystalline bodies under the action of surface tension", Journal of Physics, 9(5), 385-391.

GRIMMETT G., 1999, "Percolation", Springer-Verlag, Berlin

GRUNLAN J.C., GERBERICH W.W., FRANCIS L.F., 2001, "Electrical and mechanical behavior of carbon black-filled poly(vinyl acetate) latex-based composites", Polymer Engineering and Science, 41(11), 1947-1962

GRUNLAN J.C., MEHRABI A.R., BANNON M.V., BAHR J.L., 2004, "Water-based single-walled-nanotube-filled polymer composite with an exceptionally low percolation threshold", Advanced Materials, 16(2), 150-152

HU G., ZHAO C., ZHANG S., YANG M., WANG Z., 2006, "Low percolation thresholds of electrical conductivity and rheology in poly(ethylene terephthalate) through the Networks of multi-walled carbon nanotubes", Polymer, 47, 480-488

KOTA A.K., CIPRIANO B.H., DUESTERBERG M.K., GERSHON A.L., POWELL D., RAGHAVAN S.R., BRUCK H.A., 2007, "Electrical and rheological percolation in polystyrene/MWCNT nanocomposites", Macromolecules, 40, 7400-7406

MONIRUZZAMAN M., WINEY K.I., 2006. "Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes", Macromolecules, 39, 5194-5205

ROUTH A.F., RUSSEL W.B., 1999, "A process model for latex film formation: Limiting regimes for individual driving force", Langmuir, 15(22), 7762-7773.

SAHIMI M., 1993, "Applications of Percolation Theory", Taylor&Francis, London.

SHEETZ D.P., 1965, "Formation of films by drying of latex", Journal of Applied Polymer Science, 9, 3759-3773.

SPERRY P.R., SNYDER B.S., O'DOWD M.L., LESKO P.M., 1994, "Role of water in particle deformation and compaction in latex film formation", Langmuir, 10, 2619-2628.

STAUFFER D., AHARONY A., 1994, "Introduction to Percolation Theory", Taylor&Francis, London.

SUNG J.H., PARK S.J., PARK J.H., CHOI H.J., CHOI J.S., 2006, "Characteristics of poly (vinyl acetate) as a gate insulating material in organic thin film transistors", Synthetic Metals, 156,861-864

TUNCEL A., KAHRAMAN R., PİŞKİN E., 1993, "Monosize polystyrene microbeads by dispersion polymerization", Journal of Applied Polymer Science, 50, 303-319.

TUNCEL A., KAHRAMAN R., PİŞKİN E., 1994, "Monosize polystyrene latices carrying functional-groups on their surfaces", Journal of Applied Polymer Science, 51,1485-1498

VANDERHOFF J.W., BRADFORD E.B., CARRINGTON W.K., 1973, "The transport of water through latex films", Journal of Polymer Science, Symp., 41, 155-174.

VANDERHOFF J.W., TARKOWSKI H.L., JENKINS M.C., BRADFORD E.B., 1966, "Theoretical consideration of the interfacial forces involved in the coalescence of latex particles", J. Macromol. Chem., 1(2), 361-397.

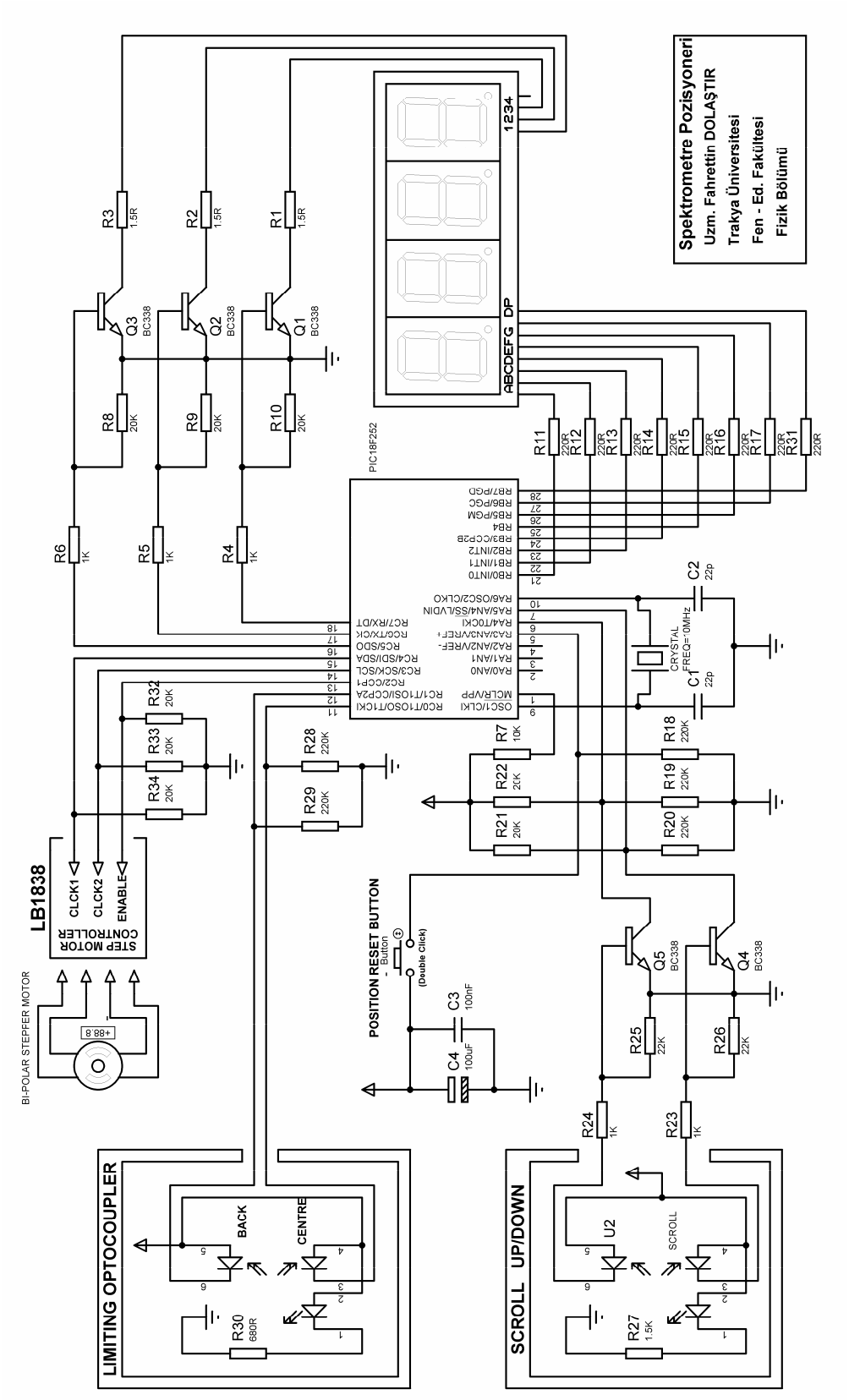
VERMA S.K., BISARYA S.C., 1986, "Improvement in properties of poly(vinyl acetate)-emulsion with dibasic acids",Journal of Applied Polymer Science, 31(8), 2675-2684

VOYUTSKII S.S., 1963, "Autohesion and adhesion of high polymers", Interscience Publisher, New York.

WEBER M., KAMAL M.R., 1997, "Estimation of the volume resistivity of electrically conductive composites", Polymer Composites, 18(6), 711-725

WINNIK M.A., FENG J., 1996, "Latex blends; an approach to zero voc coatings", Journal of Coatings Technology, 68(852), 3950.

EK A: SPEKTROMETRE KONUMLANDIRICISI DEVRE ŞEMASI



EK B: SPEKTROMETRE KONUMLANDIRICISI PIC-BASIC KODU

```
DEFINE OSC 40                  '10 Mhz Kristal x PLL açık = 40MHz
  TRISA=%111000     'A0,1,2 boş, A3 pozisyon satart butonu, A4,5 Scroll yukarı aşağı
  TRISB=%00000000   'B portu komple çıkış (display)
  TRISC=%00000011   'C0,1giriş sınırlama optosu, C2,3Motor Clock, C4Motor Enable,
C5,6,7Diplay tarama.
  ADCON1 = 14       'Analog portlar digitale çevriliyor
CH          VAR BYTE[10] 'Display karakterleri
DS          VAR BYTE[3]  'Taranan display değerleri
TS          VAR WORD     'Genel döngü değişkeni
DLY         VAR WORD     'Display yanık kalma süre katsayısı
DLY2        VAR BYTE     'Display sönük kalma süre katsayısı
YENI        VAR BYTE     'Scroll değerinin güncellendiği değişken
POZISYON    VAR BYTE     'Ekrana yazılan pozisyon değeri
LIMIT       VAR BYTE     'Ekran +/- limit değişkeni
NEG         VAR BIT      'Negatif pozisyon bayrağı
AB          VAR BIT      'Scroll Artış bayrağı 1
DB          VAR BIT      'Scroll Düşüş bayrağı 1
AB2         VAR BIT      'Scroll Artış bayrağı 2
DB2         VAR BIT      'Scroll Düşüş bayrağı 2
ADIM        VAR BYTE     'Motor clock adım oluşturma
CLCK1       VAR BIT      'Clock 1
CLCK2       VAR BIT      'Clock 2
YON         VAR BIT      'Motor yön değişkeni
FARK        VAR BYTE     'Ekran ile motor pozisyonu arasındaki fark
GEC         VAR BIT      '-------------
MOTOR       VAR BYTE     'Motor pozisyon belirleme değişkeni
DARBE       VAR BYTE     'Motora uygulanan toplam clock sayısı
MDARBE      VAR WORD     'Motorun toplam adım sayısı
MESAFE      VAR BYTE     'Motorun adım çarpan değişkeni
START       VAR BIT      'Pozisyon aldırma değişkeni
PC1         VAR BIT      'PORTC.1 Opto cuplor değişkeni
PC0         VAR BIT      'PORTC.0 Opto cuplor değişkeni
CLICK       VAR BYTE     'Çift basma arasındaki zamanı sayan değişken
DCLK        VAR BIT      'Çift tıklama değişkeni
DCLK2       VAR BIT      'Çift tıklama değişkeni
ENSAY       VAR WORD     'Motor kontrol entegresinin ENABLE süresi
ENSAY2      VAR BIT      'Motor kontrol entegresinin ENABLE süresi
S_ADIM      VAR BYTE     'Bu değişkenin değeri ilk orta pozisyonu
S_SAYAC     VAR BYTE     'Motor orta pozisyon sayacı
DLY=200:DLY2=20:TS=0:YENI=0:NEG=0
POZISYON=0:AB=0:DB=0:AB2=0:DB2=0
ADIM=4:CLCK1=0:CLCK2=0:YON=0
FARK=0:GEC=0:MOTOR=0:DARBE=0:MDARBE=0
START=0:PC0=1:PC1=1:CLICK=0:DCLK=0:DCLK2=0
ENSAY=0:ENSAY2=0:S_SAYAC=0

LIMIT=16  'Limit değeri (+/- 20) olarak yükleniyor
```

```
MESAFE=5  'Bir çevirmeyle (değişimle) motorun atacağı adım sayısı (20 adım = 1 tur = 3
mm)
S_ADIM=100  'Orta nokta belirleme değişkeni

'Karakter Kod Tablosu
CH[0]=63:CH[1]=6:CH[2]=91:CH[3]=79:CH[4]=102:CH[5]=109:CH[6]=125
CH[7]=7:CH[8]=127:CH[9]=111

INTCON = %11100000  'Internal Interrupt açılıyor. (Timer0 burda tanımlı)
INTCON2= %00000000  'PortB Pullup lar çekildi.
T0CON  = %10000100  'Timer0 açık 16-bit modunda prescalar 1:32
PORTC=0
ON INTERRUPT GOTO KESME

TEKRAR:             ' Programın ana döngüsü
IF START=0 THEN
  GOTO PASIF
ENDIF
IF PORTA.3=1 AND DCLK=0 THEN
 DCLK=1
 CLICK=0
ENDIF
IF PORTA.3=0 AND DCLK=1 THEN DCLK2=1
IF PORTA.3=1 AND DCLK=1 AND DCLK2=1 AND CLICK<150 THEN
'Her şey başlangıç konumuna döndürülüyor
  DLY=200:DLY2=20:TS=0:YENI=0:NEG=0
  POZISYON=0:AB=0:DB=0:AB2=0:DB2=0
  YON=0':CLCK1=0:CLCK2=0:ADIM=4
  FARK=0:GEC=0:MOTOR=0:DARBE=0:MDARBE=0
  START=0:PC0=1:PC1=1:CLICK=0:DCLK=0:DCLK2=0
ENDIF
IF CLICK>150 THEN DCLK=0:DCLK2=0
GOSUB SCROLL
DS[0]=CH[POZISYON DIG 0]
DS[1]=CH[POZISYON DIG 1]
DS[2]=0
IF NEG=1 THEN DS[2]=64  ' Negatif sayılarda ekrana ( - ) çıkartır.
IF POZISYON<>MOTOR THEN
    IF MOTOR<POZISYON THEN FARK=POZISYON-MOTOR:YON=1
    IF MOTOR>POZISYON THEN FARK=MOTOR-POZISYON:YON=0
    IF NEG=1 OR GEC=1 THEN
        GEC=0
        IF YON=0 THEN YON=1 :GOTO ARA
        IF YON=1 THEN YON=0
    ENDIF
ARA:
    MDARBE=(MESAFE*FARK) ' MDARBE=Motorun adım sayısıdır. Hareket genişliğini belirliyor
    MOTOR=POZISYON
ENDIF
```

```
GOSUB EKRAN              ' 3 adet Display'e değerlerin yazdırılması için
PASIF:
GOTO TEKRAR              ' Ana döngüye devam
'-------------------- Ekran tarama bölümü  --------------------------
EKRAN:
'Display-1        (Soldan sağa 1-2-3)
PORTB=DS[2]                      ' 1.Display'in karakter değeri gönderiliyor
PORTC.5=0:PORTC.6=0:PORTC.7=1    ' 1.Display'in ortak anodu sürülüyor
    FOR TS=1 TO DLY              ' Display bir süre çalışıyor
    NEXT TS
PORTC.5=0:PORTC.6=0:PORTC.7=0    ' Tüm display'ler söndürülüyor
    FOR TS=1 TO DLY2             ' Bir süre sönük kalması sağlanıyor
    NEXT TS
GOSUB SCROLL
'Display-2
PORTB=DS[1]
PORTC.5=0:PORTC.6=1:PORTC.7=0
    FOR TS=1 TO DLY
    NEXT TS
PORTC.5=0:PORTC.6=0:PORTC.7=0
    FOR TS=1 TO DLY2
    NEXT TS
GOSUB SCROLL
'Display-3
PORTB=DS[0]
PORTC.5=1:PORTC.6=0:PORTC.7=0
    FOR TS=1 TO DLY
    NEXT TS
PORTC.5=0:PORTC.6=0:PORTC.7=0
    FOR TS=1 TO DLY2
    NEXT TS
GOSUB SCROLL
RETURN
'_____________________SCROLL Yakalama Bölümü_____________________
SCROLL:
 YENI.0=PORTA.4 : YENI.1=PORTA.5   'Scroll değeri okunuyor
IF YENI=1 THEN AB=1   'Scroll sıralı değerler alıyormu?
 IF YENI=2 THEN DB=1
IF (AB=1 OR DB=1) AND YENI=0 THEN AB=0:DB=0
IF AB=1 AND YENI=2 THEN AB2=1
 IF DB=1 AND YENI=1 THEN DB2=1
  IF AB2=1 AND YENI=0 THEN    ' Scroll İleri
    AB=0:AB2=0
         PORTC.4=1:ENSAY=0
         IF NEG=0 THEN POZISYON=POZISYON+1
         IF POZISYON>LIMIT THEN POZISYON=LIMIT:ENSAY2=1
         IF NEG=1 THEN POZISYON=POZISYON-1
         IF NEG=1 AND POZISYON=0 THEN NEG=0:GEC=1
  ENDIF
```

```
  IF DB2=1 AND YENI=0 THEN    ' Scroll Geri
    DB=0:DB2=0
         PORTC.4=1:ENSAY=0
         IF NEG=0 AND POZISYON>0 THEN
            POZISYON=POZISYON-1
         ELSE
            NEG=1
            POZISYON=POZISYON+1
            IF POZISYON>LIMIT THEN POZISYON=LIMIT:ENSAY2=1
         ENDIF
  ENDIF
 IF POZISYON>LIMIT THEN POZISYON=LIMIT
RETURN
'-------------------INTERRUPT ALT PROGRAMI -------------------------
DISABLE
KESME:
'Timer0 Interrupt'ı olduğunda program buraya geliyor (1/100sn.)
CLICK=CLICK+1
IF ENSAY2=1 THEN ENSAY=ENSAY+1
    IF START=0 THEN  'Sadece start anında burası calışıyor
       IF PORTC.1=0 THEN PC1=0
        IF PC1=1 THEN
             ADIM=ADIM-1
             IF ADIM=0 THEN ADIM=4
        ENDIF
        IF PC1=0 THEN
              S_SAYAC=S_SAYAC+1
              IF S_SAYAC < S_ADIM THEN
                  ADIM=ADIM+1
                  IF ADIM=5 THEN ADIM=1
                ELSE
                  S_SAYAC=0
                  START=1
                  PORTC.4=0
                  PORTC.2=CLCK1
                  PORTC.3=CLCK2
                 GOTO BITIR
              ENDIF
        ENDIF
        'Motor Clock Palsleri üretiliyor
          IF ADIM=1 THEN CLCK1=1:CLCK2=0
          IF ADIM=2 THEN CLCK1=1:CLCK2=1
          IF ADIM=3 THEN CLCK1=0:CLCK2=1
          IF ADIM=4 THEN CLCK1=0:CLCK2=0
            PORTC.4=1
            PORTC.2=CLCK1
            PORTC.3=CLCK2
      GOTO BITIR
    ENDIF
```

```
'------Normal Çalışma------
IF FARK=0 THEN
 IF ENSAY>150 THEN PORTC.4=0:ENSAY2=0 'Motor entegresinin ENABLE süresi
 GOTO BITIR
ENDIF
IF YON=1 THEN
    ADIM=ADIM+1 'ADIM değişkeninin her değerinde motor 1 atım atar. 1/20 adım oda
360:20=18 derecedir.
      IF ADIM=5 THEN ADIM=1
  ELSE
    ADIM=ADIM-1
      IF ADIM=0 THEN ADIM=4
ENDIF
'Motor Clock Palsleri üretiliyor
  IF ADIM=1 THEN CLCK1=1:CLCK2=0
  IF ADIM=2 THEN CLCK1=1:CLCK2=1
  IF ADIM=3 THEN CLCK1=0:CLCK2=1
  IF ADIM=4 THEN CLCK1=0:CLCK2=0
  DARBE=DARBE+1
'MDARBE değeri motorun 1 değişimde atacağı toplam adım sayısıdır
 IF DARBE=MDARBE THEN
    FARK=0
    DARBE=0:MDARBE=0
    ENSAY2=1
 ENDIF
PORTC.2=CLCK1 'Üretilen clock değerleri porta gönderiliyor
PORTC.3=CLCK2
BITIR:
TMR0H = 253: TMR0L = 203   'H=243 ve L=203 değerleri 0.01 sn içindir.
INTCON.2=0        'Dahili Interrupt tekrar kuruluyor
RESUME            'Program kaldığı yere geri dönüyor
ENABLE
```

ÖZGEÇMİŞ

Fahrettin DOLAŞTIR, 1977 Keşan / EDİRNE doğumludur. İlk ve Orta öğrenimimi Yenimuhacir Beldesinde tamamlamıştır. 1995 yılında Keşan Teknik Lisesi Elektrik Bölümü'nü bitirmiştir. Trakya Üniversitesi, FEF Fizik Bölümündeki lisans öğrenimini 2005 yılında tamamlamıştır. 2006 yılında Trakya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde Uzman kadrosunda göreve başlamıştır. Evli ve bir çocuk babası olan Fahrettin DOLAŞTIR, 2006 yılında başladığı yüksek lisans öğrenimini sürdürmekte ve aynı kurumda Elektronik Uzmanı olarak çalışmaktadır.