



Frequency, temperature-dependent behavior of dielectric properties and determination of glass transition temperature of polyethylene thin film

Şahin Yakut*

Physics Department, Istanbul University, Istanbul, 34134, Turkey

Highlights:

- Determination of glass transition temperature by VFT model
- Higher dielectric constant of PE thin film compared to dielectric constant of bulk PE
- Determining glass transition temperature of PE thin film at higher temperatures than glass transition temperature of bulk PE

Keywords:

- Dielectric constant
- Glass transition temperature
- AC conductivity
- Polyethylene thin film
- Electric modulus

Article Info:

Research Article
Received: 06.11.2020
Accepted: 23.12.2020

DOI:

10.17341/gazimmfd.822360

Correspondence:

Author: Şahin Yakut
e-mail: yakuts@istanbul.edu.tr
phone: +90 536 479 7923

Graphical/Tabular Abstract

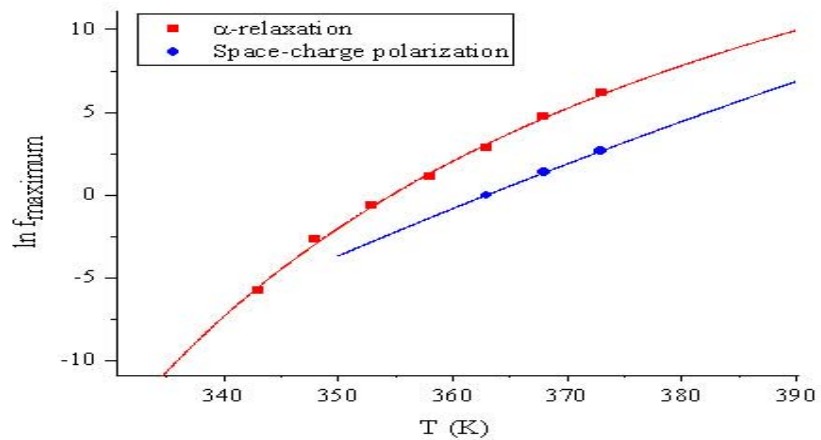


Figure A. The dependence of the frequency value at which the maximum dielectric loss is observed from the dielectric loss obtained from the dielectric loss graph for 35000 g/mol and 750 nm thick polyethylene (PE) thin film (red dots and VFT fit curve) and the temperature dependence of the frequency values at which the maximum electric modulus is observed from the electric modulus graph (blue dots and activation curve)

Purpose: The aim of this article is to analyze dielectric properties and glass transition temperature of PE thin film in comparison to bulk PE in order to evaluate the possible application opportunities of PE thin film in energy storage systems.

Theory and Methods:

PE thin film samples were deposited by thermal evaporation method between Al thin film electrodes under 10^{-5} Torr vacuum conditions. The dielectric spectroscopy measurements were operated by high frequency impedance analyzer.

Results:

The results show that thermal evaporation process causes breakage of PE main chain and occurrence of oligomers and radicals. These oligomers and radicals may be the reason of increasing dielectric constant as a result of space-charge polarization. Also, the oligomers and radicals may react with each other and the main chain and cause the construction of cross-linked network. The presence of this network is the reason of increasing glass transition temperature.

Conclusion:

The results obtained for the change of dielectric constant and glass transition temperature show that PE thin films can be thought as candidate for organic energy storage systems.



Poliyeten ince filmin dielektrik özelliklerinin frekans, sıcaklığa bağlı davranışı ve camı geçiş sıcaklığının tespiti

Şahin Yakut*^{ID}

İstanbul Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, 34134 Vezneçiler İstanbul, Türkiye

Ö N E Ç İ K A N L A R

- Camı geçiş sıcaklığının VFT modeli kullanılarak tespiti
- PE ince filmin dielektrik sabitinin külçe PE'nin dielektrik sabitine kıyasla daha yüksek olarak bulunması
- Camı geçiş sıcaklığının PE ince filmde külçe PE'ye göre daha yüksek sıcaklıklarda tespit edilmesi

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi

Geliş: 06.11.2020

Kabul: 23.12.2020

DOI:

10.17341/gazimmfd.822360

Anahtar Kelimeler:

Dielektrik sabit,
camı geçiş sıcaklığı,
AC iletkenlik,
poliyeten ince film,
elektrik modül

ÖZET

35000 g/mol moleküler ağırlığa sahip külçe halindeki polietilenden (PE), termal buharlaştırma yöntemiyle 10^{-3} Torr vakum altında 750 nm kalınlığında PE ince filmler elde edildi. PE ince filmler alüminyum (Al) elektrotlar arasında kapasitör formunda hazırlandı. Hazırlanan PE ince filmlerin $10-10^6$ rad/s açılal frekans ve 233-373 K sıcaklık aralığında dielektrik ölçümleri yapıldı. Elde edilen sonuçlar Cole-Cole modeli ile analiz edildiğinde PE ince filmlerin dielektrik sabitinin oda sıcaklığında yaklaşık 20 olduğu, yapıda üç farklı polarlanma mekanizmasının farklı frekans ve sıcaklık aralıklarında etkili olduğu görüldü. Bu mekanizmalardan α -röleksasyonunun polimerlerde gözlenen camı geçiş davranışını temsil ettiği belirlendi. Vogel-Fulcher-Tamman (VFT) modeli kullanılarak yapılan analizde PE ince filmin camı geçiş sıcaklığının 315 K (42°C) civarında olduğu tespit edildi. PE ince filmin, termal buharlaştırma yöntemiyle üretilmesinde ana zincirinde kırılmalar meydana gelebileceği ve lineer bir zincir formundan çapraz bağlı ağ formuna geçilebileceği görülmüştür. Elde edilen sonuçlar PE'nin ince film formunda külçe formuna kıyasla daha yüksek dielektrik sabit değerlerine ulaşabildiğini göstermiştir. Buna göre, PE ince filmin mikro ve nano boyutta enerji depolama sistemlerinde kullanımı da mümkün olabilir.

Frequency, temperature-dependent behavior of dielectric properties and determination of glass transition temperature of polyethylene thin film

H I G H L I G H T S

- Determination of glass transition temperature by VFT model
- The higher dielectric constant of PE thin film compared to the dielectric constant of bulk PE
- Determining the glass transition temperature of PE thin film at higher temperatures than the glass transition temperature of bulk PE

Article Info

Research Article

Received: 06.11.2020

Accepted: 23.12.2020

DOI:

10.17341/gazimmfd.822360

Keywords:

Dielektrik constant,
glass transition temperature,
AC conductivity,
polyethylene thin film,
electric modulus

ABSTRACT

PE thin films of 750 nm thickness were obtained from polyethylene in the form of bulk (PE) with a molecular weight of 35000 g/mol under 10^{-3} Torr vacuum by the thermal evaporation method. PE thin films were prepared in the form of capacitors between aluminum (Al) electrodes. Dielectric measurements of the prepared PE thin films were operated at an angular frequency of $10-10^6$ rad/s and a temperature range of 233-373 K. When the obtained results were analyzed with the Cole-Cole model, it was seen that the dielectric constant of PE thin films was about 20 at room temperature, and three different polarization mechanisms were effective in different frequency and temperature ranges. Among these mechanisms, it was determined that α -relaxation represented the glass transition behavior. In the analysis performed using the Vogel-Fulcher-Tamman (VFT) model, it was determined that the glass transition temperature of the PE thin films was around 315 K (42°C). It has been observed that in the production of PE thin film by a thermal evaporation method, breakages may occur in the main chain and a transition from linear chain form to a cross-linked network form. The results obtained showed that PE can reach higher dielectric constant values in thin-film form compared to bulk form. Accordingly, it may be possible to use PE thin film in micro and nano-size energy storage systems.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Polietilen (PE) mekanik, elektrik özellikleri ve kolay işlenebilirliğinden dolayı yüksek voltaj kablolarının kaplamalarında yıllardır kullanılmaktadır [1, 2]. Bununla birlikte polietilene yapılan katkılar sonucunda elde edilen kompozit polimer yapılar, daha gelişmiş yalıtım amaçlı mikro [3] ve makro alanlarda [4], kimyasallara direnç gerektiren kaplama uygulamalarında [5] havacılık teknolojileri, mikro elektronik, ilaç endüstrisinde [6], gıda ambalaj malzemesi olarak [7] otomotiv, yapı [8] gibi kullanım alanları bulmaktadırlar. En kolay temin edilebilen ve en ucuz polimerlerden biri olan PE'nin ince film formu, özellikle mikro elektronik ve optik kaplamalarda hatta organik yapısından dolayı biyobozunabilir medikal uygulamalarda daha farklı ve popüler kullanım alanlarına yol açabilir. Literatürde polietilen ince film adıyla geçen çalışmalarda kalınlığın 30-70 μm [7], diğerinde ise 150 μm [2] olduğu görülmektedir. Bunların dışında 30nm ve 1 μm boyutlarında ZnO partiküllerinin eklenmesi ile üretilmiş külçe boyutlarındaki polietilen nanokompozitlerin dielektrik özelliklerinin incelendiği [1], kütlece %1 ve 5 oranlarında Si/SiO₂ katkılanmış külçe boyutlarında polietilen kompozitlerin dielektriksel, yapısal ve termal özelliklerinin incelendiği [3], volkanik bazalt mineralleri ile güçlendirilmiş düşük yoğunluklu polietilen kompozit filmlerin mekanik ve dielektrik özelliklerine gama ışımalarının etkilerinin incelendiği [4], 50 nm boyutlarında Fe₃O₄ katkılanmış yüksek yoğunluklu polietilen nanokompozitlerin termal ve dielektrik özelliklerinin incelendiği [5], magnetit nano partiküllerin düşük yoğunluklu polietilene nanokompozitlerin dielektrik özelliklerine etkisinin incelendiği [6], kristal yapıdaki polietilennin dielektrik özelliklerine sıcaklığın etkisinin incelendiği [9], ışınlamaya maruz bırakılmış düşük ve yüksek yoğunluklu polietilenin dielektrik özelliklerinin incelendiği [10], lineer polietilennin dielektrik özelliklerinin incelendiği [11], titanyum di oksit katkılanmış düşük yoğunluklu polietilenin dielektrik özelliklerinin incelendiği [12], gama ışımaya maruz bırakılmış düşük yoğunluklu polietilenin dielektrik özelliklerinin incelendiği [13], polar alüminyum trihidrat moleküllerinin düşük yoğunluklu polietilenin dielektrik özelliklerine etkisinin incelendiği [14], ışınlamaya maruz kalmış yüksek yoğunluklu polietilendeki moleküler röleksasyonlara etkisinin incelendiği [15], kablolarda yalıtıcı olarak kullanılan çapraz bağlı polietilendeki dipolar röleksasyonların incelendiği [16], düşük yoğunluklu polietilende α -röleksasyonuna nemin etkilerinin incelendiği [17], yapay morötesi ışınlamaya maruz bırakılmış düşük yoğunluklu polietilenin dielektrik özelliklerinin incelendiği [18], karbon katkılı polietilen kompozitlerin dielektrik özelliklerinin incelendiği [19], yüksek elektrik alan etkisi altındaki düşük yoğunluklu polietilenin dielektrik kayıp faktörünün incelendiği [20], düşük yoğunluklu polietilennin dielektrik özelliklerine asit uygulamalarının etkilerinin incelendiği [21], boron nitrat katkılı polietilen nanokompozitlerin güçlendirilmiş dielektrik özelliklerinin incelendiği [22], nanosilika katkılı düşük yoğunluklu

polietilen kompozitlerin dielektrik özelliklerinin incelendiği [23], reaktif plazma polimerizasyon ile üretilmiş azot içeren plazma polietilenin dielektrik ve optik özelliklerinin incelendiği [24], grafit katkılı çok tabakalı polietilen kompozitlerin mekanik, dielektrik ve kristal özelliklerinin incelendiği [25], polipirol katkılı polietilenin DC iletkenlik özelliklerinin incelendiği [26] çalışmalar literatürden bilinmektedir. Bu çalışmalardan, ZnO partiküllerinin eklenmesi ile üretilmiş külçe boyutlarındaki polietilen nanokompozitlerin dielektrik özelliklerinin incelendiği [1], Si/SiO₂ katkılanmış külçe boyutlarında polietilen kompozitlerin dielektriksel, yapısal ve termal özelliklerinin incelendiği [3] ve Fe₃O₄ katkılanmış yüksek yoğunluklu polietilen nanokompozitlerin termal ve dielektrik özelliklerinin incelendiği [5] çalışmalarda külçe halindeki PE'nin yaklaşık 10⁵ Hz de sahip olduğu dielektrik sabitin yaklaşık 2 olarak elde edilmiştir. Ayrıca literatürde polimer ve polimer kompozit sınıfına giren yapıların termal analizinde termogravimetrik analiz (TGA), yüzey analizlerinde geçirimli elektron mikroskobu (TEM), yapısal analizlerinde Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) [27] ve mekanik analizlerinde Shore D sertlik ölçüm yönteminin [29], morfolojik analizlerde taramalı elektron mikroskobu (SEM) tekniğinin kullanıldığı PET katkılı polipirolün mekanik ve morfolojik özelliklerinin incelendiği [30] ve GFRP katkılı PVC kompozitlerin mekanik özelliklerinin incelendiği [31] çalışmalardan bilinmektedir. Bu çalışmada, literatürde incelenmiş kalınlık değerlerinden çok daha düşük bir kalınlıkta (750 nm) ve termal buharlaştırma tekniği ile hazırlanmış 35000 g/mol moleküler ağırlıktaki PE'den üretilmiş PE ince filmin dielektrik spektroskopisi ölçümlerinden 10-10⁶ rad/s açısal frekans ve 233-373 K sıcaklık aralığında başta dielektrik sabiti olmak üzere dielektrik kaybı, elektrik modülü ve bunlara bağlı olarak camı geçiş sıcaklığı, aktivasyon enerjisi gibi dielektrik ve yapısal parametrelerin elde edilmesi ve değerlendirilmesi yapılacaktır. Ayrıca, AC iletkenlik değerleri ve iletkenlik mekanizmaları tespit edilecektir. Bul formdaki PE örneklere ait literatürde yapılmış olan dielektrik incelemeler ile kıyaslama yapılabilmesi adına genel olarak kabul edilen ince film sınır kalınlığı olan 1 μm (1000 nm)'ye yakın bir kalınlık olan 750 nm kalınlığında PE ince filmler hazırlanmıştır. Burada amaç düşük dielektrik sabiti nedeniyle zaten yalıtıcı malzeme olarak kullanım alanı bulabilen ve düşük maliyetli bu polimeri işleyerek (ince film formuna getirmek, metal ya da dielektrik sabiti yüksek bileşiklerle ve alaşımlarla katkılamak, farklı polimerlerle ince film formunda kompozit ince film olarak hazırlamak gibi) elektriksel enerji veya yük depolama sistemlerinde aktif olarak kullanılacak düşük maliyetli bir kapasitör ara malzemesi olarak PE'nin kullanılabilirliği üzerine değerlendirme yapmaktır. İşleme yöntemleri olarak adlandırılan diğer yöntemlerin de ilerleyen süreçte ele alınması hedeflenmektedir. Bu doğrultuda katkılama ve kompozit ince film hazırlama durumunda yapılacak katkıların polimer ince film içerisine gömülebilme ihtimalini yüksek tutmak amacıyla film kalınlığının 100, 200, 500 nm gibi kalınlıklara kıyasla daha büyük bir değer olan 750 nm

değerinde olması uygun olacaktır. Aynı zamanda PE ince filmlerin benzer kalınlıklarda yapılmış farklı işleme süreçlerinin kıyaslanması da mümkün olacaktır. Bu doğrultuda, bu çalışmanın neticesinde literatürde kullanım ve uygulama alanları belirtilmiş olan ve elektriksel uygulamalarda yalıtıcı malzeme olarak kullanılan polietilenin ince film formunda yük depolayıcı sistemlerin yapısında kullanıma uygun olup olamayacağına dair değerlendirmelerin yapılması hedeflenmektedir.

2. DENEYSEL METOT (EXPERIMENTAL METHOD)

2.1. FTIR-ATR analizleri (FTIR-ATR analysis)

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometre (FTIR-ATR) ölçümleri oda sıcaklığında 35000 g/mol moleküler ağırlıktaki polietilen (PE) granüller için ve PE ince film örnekler için uygulandı. FTIR analizleri malzemelerin yapısal kompozisyonlarının tespitinde ve meydana gelmesi olası yapısal değişikliklerin analizinde kullanılmaktadır. FTIR-ATR analizleri kristal ATR birimine sahip Bruker Tensor FT-IR spektrometresi ile gerçekleştirildi.

2.2. PE ince filmlerin hazırlanması (The deposition of the PE thin films)

Çalışmada, Sigma Aldrich firmasına ait 35000 g/mol moleküler ağırlığa sahip polietilen (PE) kullanılmıştır. Dielektrik ölçümlere uygun kapasitör formundaki örnekler termal buharlaştırma yöntemiyle üç aşamada hazırlanmıştır. Termal buharlaştırma, yüksek vakum koşullarına ($\approx 10^{-5}$ Torr) vakum pompaları tarafından getirilmiş bir kaplama hücresi içerisinde elektriksel yolla ısıtılan bir potadan (tungsten, molibden veya tantalum) katı veya sıvı formda bulunan ana malzemenin (çalışmamızda toz PE kullanılmıştır) buharlaştırılarak kaplama hücresi içerisinde konumlandırılmış bir taşıyıcı (çalışmamızda cam taşıyıcı kullanılmıştır) üzerine moleküler olarak üst üste biriktirilerek kaplanması içeren bir yöntemdir. Taşıyıcı olarak, mekanik ve kimyasal olarak temizliği yapılmış cam taşıyıcılar kullanılmıştır. Tüm aşamalarda kaplamalar 10^{-5} Torr vakum altında gerçekleştirilmiştir. İlk aşama olarak cam taşıyıcı üzerine alüminyum (Al) alt elektrot hazırlanmıştır. İkinci aşamada Al alt elektrotun üzerine PE ince film örnekler kaplanmıştır. Kapasitör formundaki örneği elde etmek için son aşama olarak PE ince filmlerin üzerine Al üst elektrot buharlaştırılmıştır. Böylelikle, Al-PE ince film-Al kapasitör örnekler elde edilmiştir.

2.3. PE İnce film örneklerin kalınlıklarının tayini (Determination of the thicknesses of the PE thin films)

Hazırlanan PE ince filmlerin kalınlıkları kaplama sistemi çerçesine entegre edilmiş quartz kristal mikrobalsans (QCM) sistemi ile kaplama sırasında belirlenmiştir. Bu sistem, üzeri altın kaplı quartz kristalin temel titreşim frekanslarının üzerine film kaplanması ile azalması ve bu azalmanın kaplanan malzemenin yoğunluğu, kristalin kaplanacak olan taşıyıcıya göre konumu gibi birtakım parametrelere göre kalibre edilmesi ile film kalınlığının tespit edilmesi üzerine çalışmaktadır.

2.4. PE ince filmlerin dielektrik spektroskopisi ölçümleri (The dielectric spectroscopy measurements of the PE thin films)

PE ince film içeren kapasitör formunda örneklerin dielektrik spektroskopisi ölçümü Alpha-A yüksek frekans empedans analiz cihazı (Novocontrol Co.) yardımıyla 233-373 K sıcaklık ve $10-10^6$ rad/s açısal frekans aralığında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kapasite (C) ve dielektrik kayıp faktörü ($\tan\delta$) ölçümlerinden uygun eşitliklerle dielektrik sabiti (κ'), dielektrik kayıp (κ''), elektrik modül (M'') ve AC iletkenlik (σ_{AC}) gibi dielektrik büyüklükler türetilmiş ve Cole-Cole, Vogel-Fulcher-Tamman (VFT), Jonscher, Arrhenius analiz modelleri kullanılarak değerlendirmeler gerçekleştirilmiştir. Ölçüm sonuçları tekrarlanabiliridir.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

3.1. FTIR-ATR analizleri (FTIR-ATR analysis)

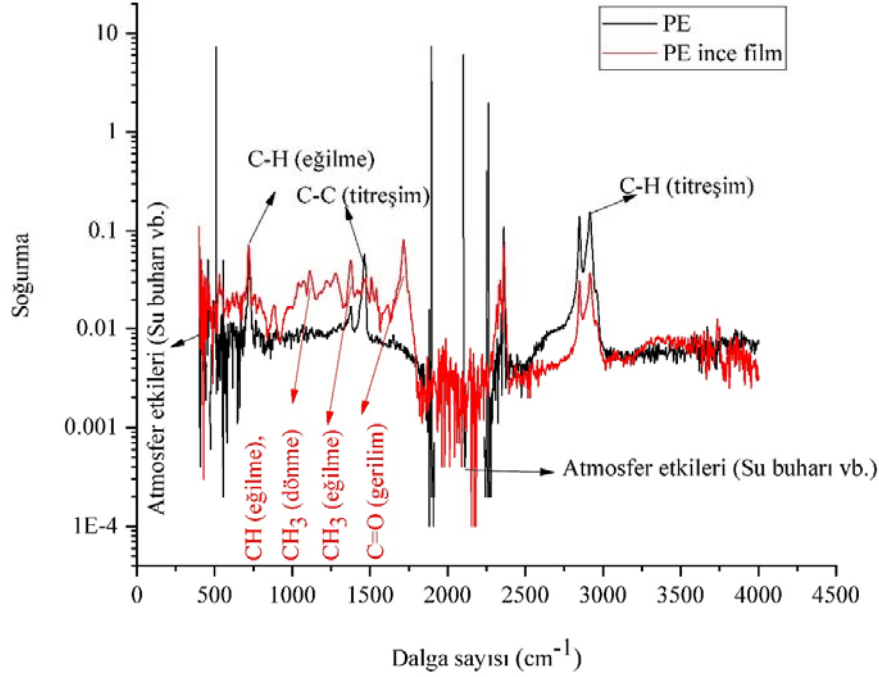
Şekil 1'de PE ve PE ince filmler için FTIR-ATR analizlerinin sonuçları görülmektedir. 35000 g/mol PE için karakteristik olarak 726 cm^{-1} bandında C-H (eğilme), 1454 cm^{-1} bandında C-C (titreşim) ve $2843-2923$ bandında C-H (titreşim) davranışları polivinil asetat karışımlarının ve kopolimerlerinin FTIR analizlerinin yapıldığı [32] ve polietilenin FTIR karakterizasyonunun yapıldığı [32] çalışmalarda gözlenmektedir. Ayrıca 500 cm^{-1} ve $2000-2500\text{ cm}^{-1}$ bantlarında atmosfer etkisi olarak tanımlanan dış etkiler görülmektedir. Bu etkiler analiz sonuçlarında görülmesi beklenen herhangi bir davranışın görülmesini etkilememiştir [33]. PE ince filme ait FTIR-ATR sonuçları incelendiğinde PE için gözlenen karakteristik bantların yanı sıra $800-1280\text{ cm}^{-1}$ bant aralığında C-H (eğilme) ve CH_3 (dönme), 1367 cm^{-1} bandında CH_3 (eğilme), 1725 cm^{-1} bandında C=O (gerilim) davranışları gözlenmektedir [34]. PE karakteristiğinin dışında olan bu davranışların nedeni olarak termal buharlaştırma sırasında kısmi olarak PE zincirinde meydana gelmesi olası kırılmalar gösterilebilir. Kırılmalar sonucunda kaplama ortamında oligomer olarak adlandırılan ana zincire yapısal olarak benzeyen fakat daha kısa boyda olan zincir parçaları ve moleküler boyutlarda olan radikaller ortaya çıkabilir. Bu kırılmalar sonrası taşıyıcı üzerine gelişigüzel bir biçimde konumlanan oligomerlerin ya da radikallerin çapraz bağlı bir yapının taşıyıcı üzerinde meydana gelmesine neden olabileceği düşünülebilir. Yapıdaki olası değişiklikler camsı geçiş sıcaklığındaki değişimler ile gözlenebilir [35].

3.2. Dielektrik sabitin frekansa ve sıcaklığa bağlılığı (Frequency and temperature dependence of dielectric constant)

Ölçülen kapasite değerleri Eş. 1,

$$\kappa' = \frac{C d}{\epsilon_0 A} \quad (1)$$

eşitliği kullanılarak 750 nm kalınlıktaki PE ince filmine ait dielektrik sabiti belirlendi. Burada C ölçülen kapasiteyi [35], d ince filmin kalınlığını [36], ϵ_0 boşluğun elektriksel



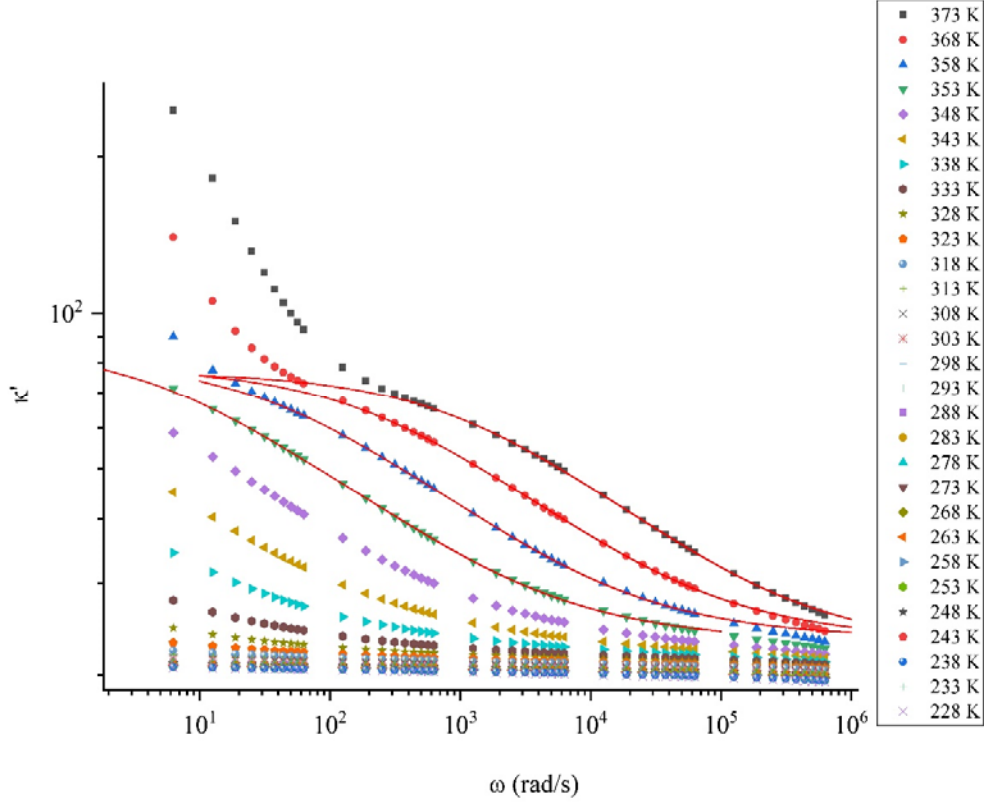
Şekil 1. 35000 g/mol PE granül ve PE ince filme ait FTIR-ATR analiz sonuçları
(FTIR-ATR analysis results for PE granules with 35000 g/mol and PE thin film)

etkileşmelere mücade değerini ve A, PE ince filmin yüzey alanını temsil etmektedir [37]. Şekil 2’de PE ince filmde, incelenen sıcaklık bölgesinde kırmızı renkli fit eğrileri ile temsil edilen tüm frekans aralığına yayılmış bir polarizasyon mekanizmasının varlığı gözlenmektedir. Ayrıca oda sıcaklığında 10^5 Hz frekans değerinde PE ince filminin dielektrik sabitinin değeri 20 olarak belirlenmiştir. Literatürde külçe halindeki yani kalınlık boyutları $1 \mu\text{m}$ ’nin üzerinde olan kalınlığa sahip PE örnekler için ZnO partiküllerinin eklenmesi ile üretilmiş külçe boyutlarındaki polietilen nanokompozitlerin dielektrik özelliklerinin incelendiği [1], Si/SiO₂ katkılanmış külçe boyutlarında polietilen kompozitlerin dielektriksel, yapısal ve termal özelliklerinin incelendiği [3] ve Fe₃O₄ katkılanmış yüksek yoğunluklu polietilen nanokompozitlerin termal ve dielektrik özelliklerinin incelendiği [5] çalışmalarda yaklaşık 2 olarak tespit edilmiştir. Bunun nedeni, örnek hazırlama işlemi olarak seçilen termal buharlaştırma tekniğinde PE ana zincirinde kırılmaların meydana gelmesi ve bunun sonucunda ortaya çıkan oligomer yani ana zincir ile yapısal olarak aynı özelliklere sahip fakat daha kısa zincir parçaları ve radikal olarak adlandırılan küçük molekül gruplarının ortaya çıkması olabilir [35]. Bu durumun söz konusu olabileceği FTIR-ATR analiz sonuçlarında da gözlenmektedir. 363 K ve üzeri sıcaklıklarda düşük frekans bölgesinde gözlenen dielektrik sabitindeki artış başka bir polarizasyon mekanizmasının var olabileceğini işaret etmektedir. Bu polarizasyon mekanizması ZnO partiküllerinin eklenmesi ile üretilmiş külçe boyutlarındaki polietilen nanokompozitlerin dielektrik özelliklerinin incelendiği [1], plazma polietilen oksitin dielektrik özelliklerinin incelendiği

[35], polietilen/kitosan kompozit filmlerin dielektrik özelliklerinin incelendiği [38] ve polimer nanokompozitlerin dielektrik özelliklerinin incelendiği [39] çalışmalarda tanımlandığı üzere uzay-yük polarizasyonu ya da plazma poliakrilik asit filmlerin yapısal özelliklerinin incelendiği [40], plazma polietilen oksit ince filmlerin AC iletkenliğinin incelendiği [41] ve yaygın frekans dielektrik spektroskopinin tanıtıldığı [42] çalışmalarda belirtildiği üzere elektrot polarizasyonu olabilir. Şekil 1’de net olarak gözlenebilen mekanizmasının dielektrik sabitinin artan frekans ile azalması ve artan sıcaklık ile artması ZnO partiküllerinin eklenmesi ile üretilmiş külçe boyutlarındaki polietilen nanokompozitlerin dielektrik özelliklerinin incelendiği [1], volkanik bazalt mineralleri ile güçlendirilmiş düşük yoğunluklu polietilen kompozit filmlerin mekanik ve dielektrik özelliklerine gama ışınlarının etkilerinin incelendiği [4], plazma polietilen oksitin dielektrik özelliklerinin incelendiği [35], polietilen/kitosan kompozit filmlerin dielektrik özelliklerinin incelendiği [38], yüksek yoğunluklu polietilen nanokompozitlerin dielektrik özelliklerinin incelendiği [43] çalışmalardan bilindiği üzere literatürle uyumludur. Gözlenebilen cevabın elektrik alanın değişen yönüne uyum sağlamaya çalışan polimer ana zincirinden ve zincirin yan kollarından kaynaklanmaktadır.

3.3. Dielektrik kaybın frekansa ve sıcaklığa bağlılığı (Frequency and temperature dependence of dielectric loss)

Dielektrik kayıp değişken elektrik alan etkisi altında polarlanmaya çalışan yüklerin polarlanma sırasında birbirleri ve ortamla etkileşmeleri sonucu ortaya çıkan enerji



Şekil 2. 35000 g/mol ve 750 nm kalınlığındaki polietilen (PE) ince filmin dielektrik sabitinin (κ') açısal frekansa ve sıcaklığa bağlılığı

(Angular frequency and temperature dependence of dielectric constant (κ') of 35000 g/mol and 750 nm thick polyethylene (PE) thin film)

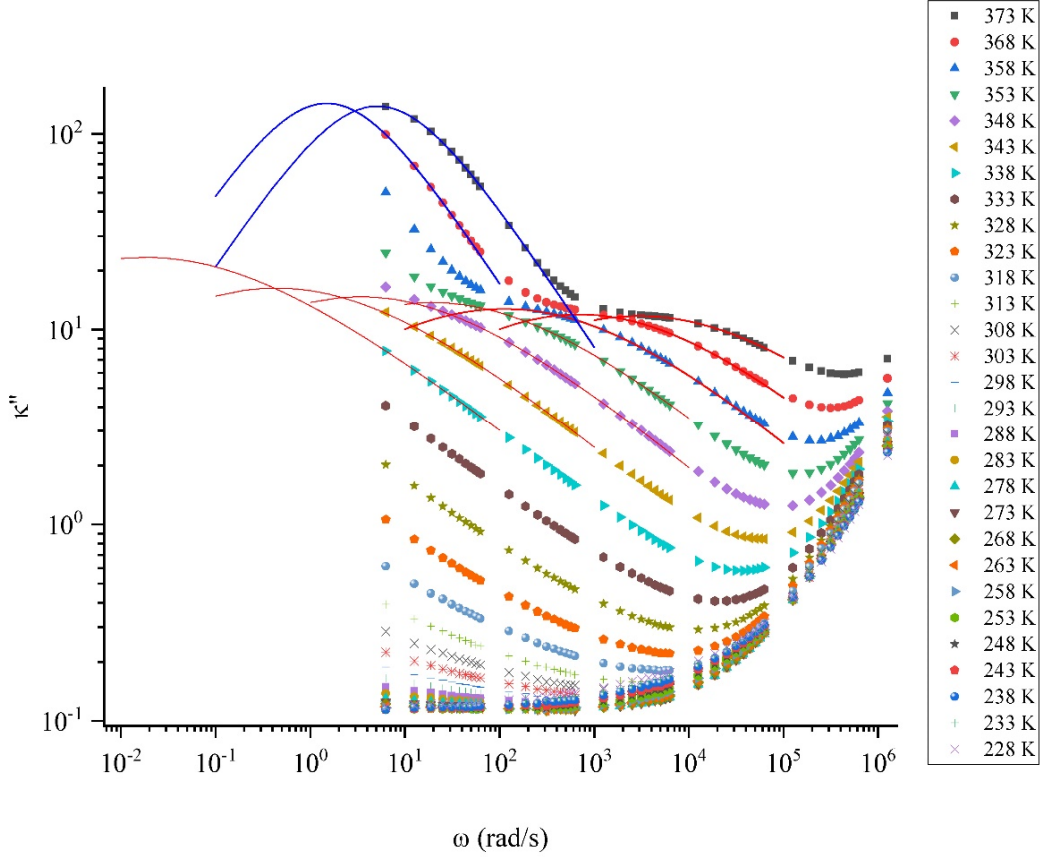
kaybının bir ölçüsüdür. Dielektrik kaybın açısal frekans ve sıcaklığa bağlılığı incelendiğinde kırmızı renkli Cole-Cole modeline ait fit çizgilerine ilave olarak mavi renkli fit çizgileri ile tespit edilmiş olan ikinci mekanizma Şekil 3'de gözlemlenmektedir. Cole-Cole modeli deneyseldir ve Eş. 2'de verilmiştir.

$$\frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\Delta\varepsilon} = \frac{1}{1 + (i\omega\tau_{CC})^\beta} \quad (2)$$

Burada $\varepsilon^*(\omega)$ kompleks dielektrik fonksiyonu [11], ε_∞ çok yüksek frekanslardaki dielektrik sabiti, $\Delta\varepsilon$ çok düşük frekanslardaki dielektrik sabit ile çok yüksek frekanslardaki dielektrik sabit arasındaki fark olan dielektrik kuvveti [35], ω açısal frekansı, τ_{CC} rölaksasyon zamanını temsil etmektedir. β ilgili rölaksasyonun frekans aralığına dağılmasına ait bir katsayıdır ve 0 ile 1 arasında değişir [36] Cole-Cole eğrileriyle tespit edilen düşük frekans bölgesindeki polarizasyon mekanizmasının uzay-boşluk polarizasyonu ya da elektrot polarizasyonu olabileceği düşünülmektedir. Burada uzay-yük polarizasyonuna katkı sağlayan yükler oligomerler [35] ya da radikaller olabilir [42]. Kırmızı Cole-Cole eğrileri ile tanımlanan mekanizmanın ise plazma polietilen oksitin dielektrik özelliklerinin incelendiği [35], kalınlığın plazma polietilen oksitin dielektrik özelliklerine etkisinin incelendiği [36], polimer nanokompozitlerin dielektrik özelliklerinin incelendiği [39], plazma kopolimer poliakrilik asitin yapısal

özelliklerinin incelendiği [40], plazma poliakrilik asitin yapısal özelliklerinin incelendiği [44] çalışmalarda bahsedildiği üzere polietilen zincirinin segmental hareketlilik sergilediği faz geçişi bölgesi yani camsı geçiş davranışına (α -rölaksasyonu) ya da eğer faz geçişi durumu söz konusu değilse, lineer polietilenin dielektrik özelliklerinin incelendiği [11], yapay morötesi ışımaya maruz bırakılmış polietilenin dielektrik özelliklerinin incelendiği [18], plazma polietilen oksitin dielektrik özelliklerinin incelendiği [35], kalınlığın plazma polietilen oksitin dielektrik özelliklerine etkisinin incelendiği [36] çalışmalarda ele alındığı gibi yapının amorf fazda sergileyebileceği dipolar polarizasyon (β -rölaksasyonu) atfedilebilir. Burada dipolar polarizasyon tanımı, oligomer ya da radikallerin dipolar davranışını yani uygulanan elektrik alanın gerektirdiği yönde yönelmeleri olarak açıklanmaktadır.

Şekil 3'de düşük açısal frekans bölgesinde gözlenen ve mavi Cole-Cole eğrileri ile temsil edilen bir polarlanma mekanizması ve daha yüksek açısal frekanslarda, düşük sıcaklıklarda kırmızı Cole-Cole eğrileri ile temsil edilen bir diğer polarlanma mekanizması olmak üzere iki adet polarlanma mekanizması 35000 g/mol molekül ağırlığı ve 750 nm kalınlığındaki polietilen ince filmi için incelenen açısal frekans ve sıcaklık aralığında gözlenmektedir. Bu polarizasyon mekanizmaları Şekil 4'teki κ'' 'nin κ' 'bağlılığını



Şekil 3. 35000 g/mol ve 750 nm kalınlığındaki polietilen (PE) ince filmin dielektrik kaybının (κ'') açılal frekansa ve sıcaklığa bağılılığı

(Angular frequency and temperature dependence of dielectric loss (κ'') of 35000 g/mol and 750 nm thick polyethylene (PE) thin film)

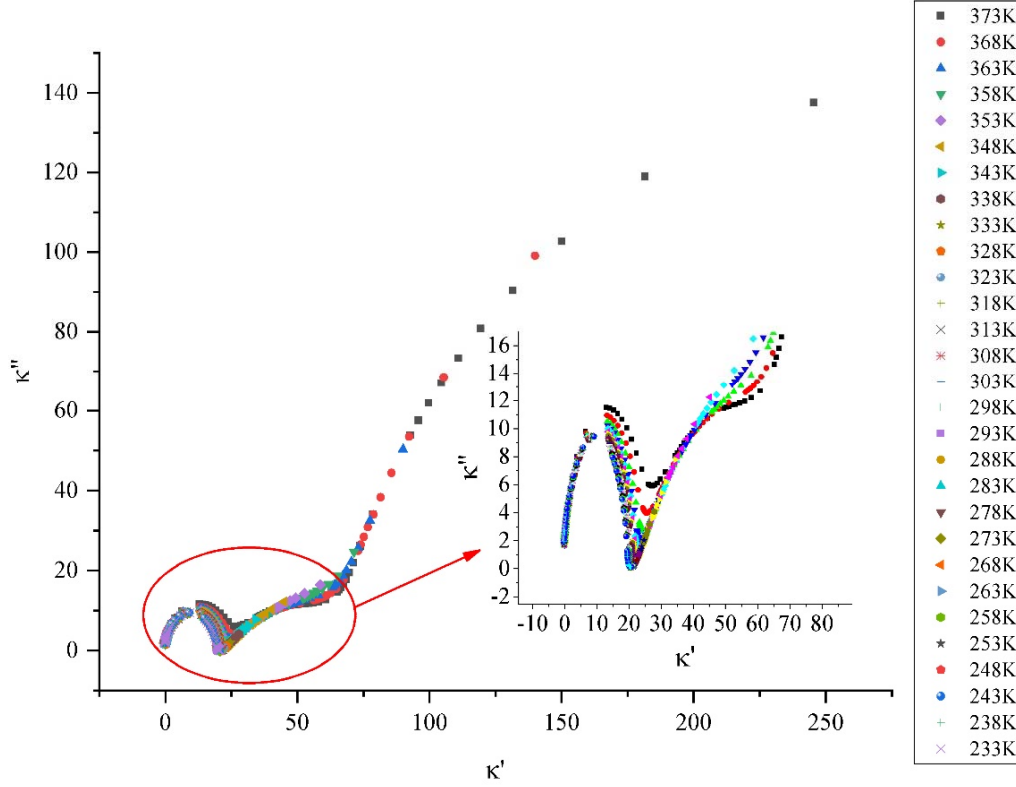
açıklayan Cole-Cole yarım çemberleri incelendiğinde κ' ekseninin 75-250 değerleri arasındaki bölgede uzay-yük polarizasyonu ve 20-75 değerleri arasındaki bölgede α -röleksasyonu olarak gözlenirken, 10-20 değerleri arasındaki bölgede daha düşük frekanslarda gözlenen bir röleksasyon mekanizmasının varlığı tespit edilebilmektedir. Bu bölgenin ise plazma polietilen oksitin dielektrik özelliklerinin incelendiği [35], kalınlığın plazma polietilen oksitin dielektrik özelliklerine etkisinin incelendiği [36], plazma poliakrilik asit filmlerin yapısal özelliklerinin incelendiği [40], plazma polietilen oksit ince filmlerin AC iletkenliğinin incelendiği [41] ve yaygın frekans dielektrik spektroskopinin tanıtıldığı [42], plazma poliakrilik asitin yapısal özelliklerinin incelendiği [44] çalışmalarda değerlendirildiği gibi β -röleksasyonu olduğu düşünülmektedir. Polimer ve polimerik yapılarda gözlenmesi beklenen bir röleksasyon mekanizması olan β -röleksasyonu plazma polietilen oksitin dielektrik özelliklerinin incelendiği [35], polimer nanokompozitlerin dielektrik özelliklerinin incelendiği [39] ve silika aerogel katkılı poliüretan kompozit filmlerin yapısal ve dielektrik özelliklerinin incelendiği [45] çalışmalarda da benzer olarak tanımlandığı üzere camı fazda yapıda meydana gelen dipolar polarizasyonun sonucu olarak ortaya çıkan mekanizmadır.

3.4. Elektrik modülün frekansa ve sıcaklığa bağılılığı (Frequency and temperature dependence of electric modulus)

Elektrik modül mekanik röleksasyona benzer şekilde elektriksel röleksasyon olarak tanımlanabilir. Dielektrik kayıp sonuçları ile kıyaslama yapabilmek ve röleksasyonları daha net bir şekilde gözlemek için elektrik modülün sanal bileşeni (M'') kullanılabilir. Dielektrik sabit ve dielektrik kayıp değerlerinden Şek. 3 kullanılarak türetilebilir.

$$M'' = \frac{\kappa'}{\kappa'^2 + \kappa''^2} \quad (3)$$

Burada M'' elektrik modülü [35], κ' dielektrik sabitini [36] ve κ'' dielektrik kaybı temsil etmektedir [42]. Dielektrik kayıp grafiğinde gözlenen polarizasyon mekanizmaları Şekil 5'teki elektrik modül grafiklerinde de gözlenmektedir. Elektrik modül verileri dielektrik sabit ve dielektrik kayıp davranışlarının bir kombinasyonu formunda olduğundan, dielektrik analiz sonuçları arasında istenmeyen bir davranış olan elektrot polarizasyonunun da toplam polarizasyon davranışından elenerek ayırt edilmesinde kullanılan bir parametredir. M'' davranışının κ'' davranışı ile benzerliği ve düşük frekans bölgesinde herhangi bir başka röleksasyon davranışına ait bir farklılığın gözlenmemesi incelenen polietilen ince film örneğe ait dielektrik cevaplar içerisinde



Şekil 4. 35000 g/mol ve 750 nm kalınlığındaki polietilen (PE) ince filmin dielektrik kaybının (κ'') tüm sıcaklıklar için dielektrik sabitine (κ') sabitine bağlılığı ve elde edilen rölaksasyon yarım çemberleri

(The dependence of the dielectric loss (κ'') of the polyethylene (PE) thin film of 35000 g/mol and 750 nm thickness of the dielectric constant (κ') for all temperatures and resulting relaxation semicircles)

kalınlığın plazma polietilen oksitin dielektrik özelliklerine etkisinin incelendiği [36] ve yaygın frekans dielektrik spektroskopinin tanıtıldığı [42] çalışmalarda elde edilen sonuçlara benzer olarak elektrot polarizasyonu etkisinin bulunmadığını göstermektedir. Elektrik modül grafiğinde, dielektrik kayıp grafiğinde mavi eğrilerle temsil edilen polarlanma mekanizmasının, elektrik modül verilerinden alınan bilgiler de göz önüne alındığında uzay-yük polarizasyonu olduğu ortaya çıkmaktadır.

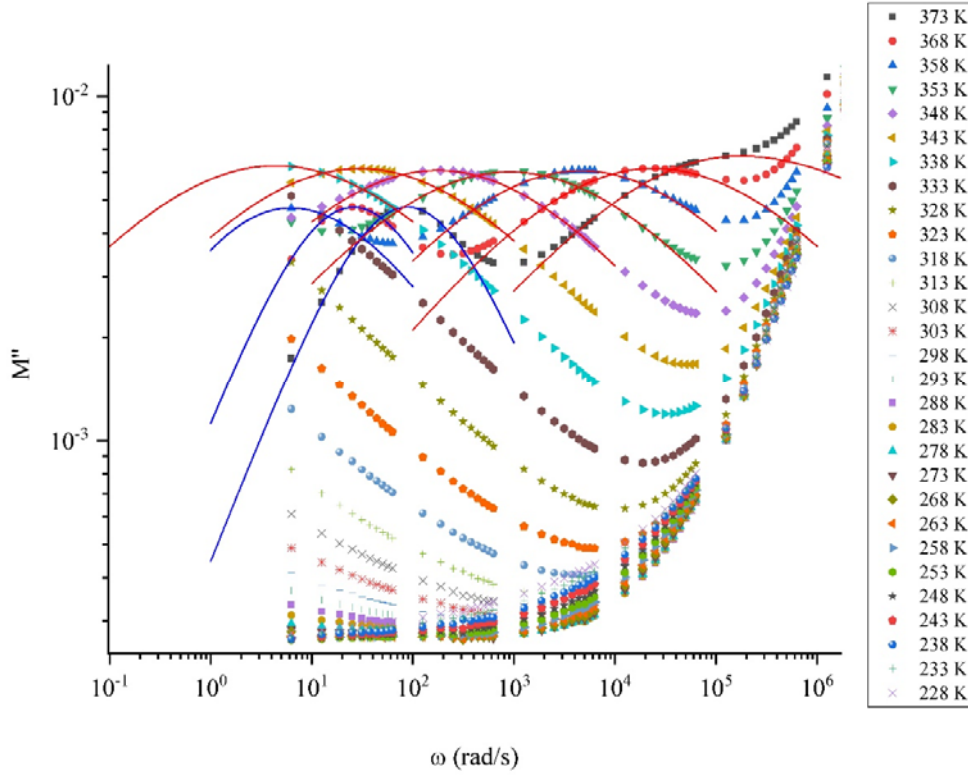
3.5. Camısı geçiş sıcaklığı ve aktivasyon enerjisinin tespit edilmesi

(Determination of glass transition temperature and activation energy)

Dielektrik kayıp davranışında Şekil 3'de gözlenen kırmızı eğrilerle temsil edilen mekanizmaya ait maksimum dielektrik kaybın gözlendiği açılal frekansların sıcaklığa bağlılığı Şekil 6'da incelendiğinde davranışın α -rölaksasyonu olduğu görülmektedir. Davranışın, doğrusal Arrhenius davranışından saptığı ve bir eğri oluşturarak sıcaklık eksenini kesecek bir eğilim sergilediği görülmektedir. Bu eğrinin sıcaklık ekseninde hangi değeri keseceği ve bu eğri davranışın sonucu olan kırılmalık değeri Vogel-Fulcher-Tamman (VFT) olarak bilinen deneysel bir eşitlik olan Eş. 4 ile tespit edilebilmektedir.

$$\ln f_{\text{maksimum}} = \ln f_{\infty} - \frac{DT_0}{T-T_0} \quad (4)$$

Burada f_{maksimum} maksimum dielektrik kaybın gözlendiği frekansı [12, 17], f_{∞} yüksek sıcaklıklardaki maksimum dielektrik kaybın gözlendiği frekansı [35, 36], D kırılmalığı [39, 40], T Kelvin cinsinden sıcaklığı [41] ve T_0 Vogel sıcaklığı [44] temsil etmektedir. Vogel sıcaklığı plazma poliakrilik asit filmlerin yapısal özelliklerinin incelendiği [40] ve yaygın frekans dielektrik spektroskopinin tanıtıldığı [42] çalışmaların değerlendirmelerinden bilindiği üzere camısı geçiş sıcaklığı olarak bilinen ve termal ölçüm yollarından biri olarak bilinen kalorimetre ile belirlenen camısı geçiş sıcaklığının yaklaşık 40 K altında bir değer sahiptir. Bu yöntemin en önemli özelliği, klasik yöntem olan termal analiz tekniği olan kalorimetreye kıyasla örneği orijinal formunda yani ince film olarak taşıyıcının üzerinde analiz edilebilmesidir. Kalorimetrede termal yol ile camısı geçiş sıcaklığını analiz etmek istersek örneği taşıyıcının üzerinden kazıyarak orijinal formundan farklı olarak bir tortu olarak incelemek gerekmektedir [35]. VFT eşitliğinin uygulanması ile birlikte α -rölaksasyonuna ait Vogel sıcaklığının 275 K olduğu tespit edilmiştir. Camısı geçiş sıcaklığı 315 K (42°C) olarak bulunmuştur. Bu değer PE için literatürde bilinen camısı geçiş sıcaklığından daha yüksek bir değerdir. Camısı geçiş sıcaklığı külçe halindeki PE için literatürde -31°C olarak tespit edilmiştir [12]. Camısı geçiş sıcaklığındaki bu değişimin nedeni olarak PE ince film üretimi sırasında termal buharlaştırma yönteminin etkisi ile ana zincirde kırılmaların meydana gelmesi ve bunun



Şekil 5. 35000 g/mol ve 750 nm kalınlığındaki polietilen (PE) ince filmin elektrik modülünün (M'') açısıl frekansa ve sıcaklığa bağlılığı

(Angular frequency and temperature dependence of electric modulus (M'') of 35000 g/mol and 750 nm thick polyethylene (PE) thin film)

sonucunda yapıda kısa zincirli çapraz bağlı bölgelerin meydana gelmiş olabileceği gösterilebilir [35]. PE ince filme ait kırılma değeri VFT modelinden 9,18 olarak edilmiştir. Şekil 6'da mavi eğrilerle temsil edilen uzay-yük rölaksasyonu için elektrik modül grafiğinde gözlenen maksimum elektrik modül değerlerinin gözlemlendiği frekansların bu frekansların gözlemlendiği sıcaklıklara bağlı davranışı Eş. 5'te incelenmektedir.

$$\ln f_{maksimum} = \ln f_{\infty} - \frac{\Delta E}{k_B T} \quad (5)$$

Arrhenius tipi davranışın hakim olduğu görülmektedir. Burada f_{∞} çok yüksek sıcaklıklarda gözlenmesi öngörülen maksimum elektrik modülün gözleneceği frekans ifadesi [12, 13], ΔE polarize olan yükün polarizasyonuna neden olabilecek minimum termal enerji olarak bilinen aktivasyon enerjisi [17, 18], k_B Boltzman sabiti ($8,617 \times 10^{-5}$ eV K^{-1}) ve T Kelvin cinsinden sıcaklık ifadesidir [35, 39]. Arrhenius davranışından elde edilen uzay-yük polarizasyonu için aktivasyon enerjisi 3,09 eV'tur. Bu değer literatürle uyumludur [13].

3.6. AC iletkenliğin frekansa ve sıcaklığa bağlılığı

(Frequency and temperature dependence of AC conductivity)

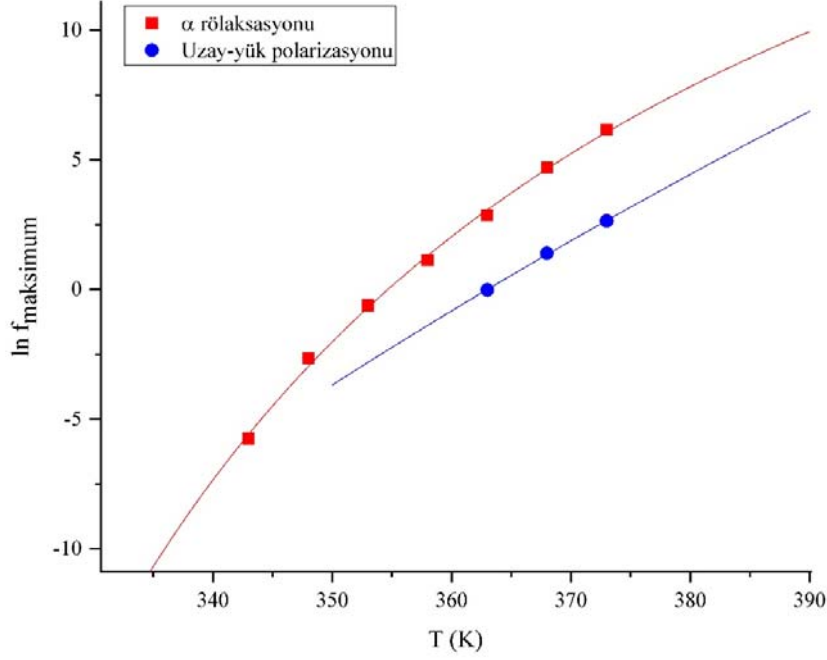
AC iletkenlik (σ_{AC}), polarlanan yüklerin uğradıkları enerji kaybına karşılık gelen bir iletkenlik ölçüsüdür ve Eş. 6'da görülmektedir.

$$\sigma_{AC}^* = \sigma'(\omega) + \sigma''(\omega) \quad (6)$$

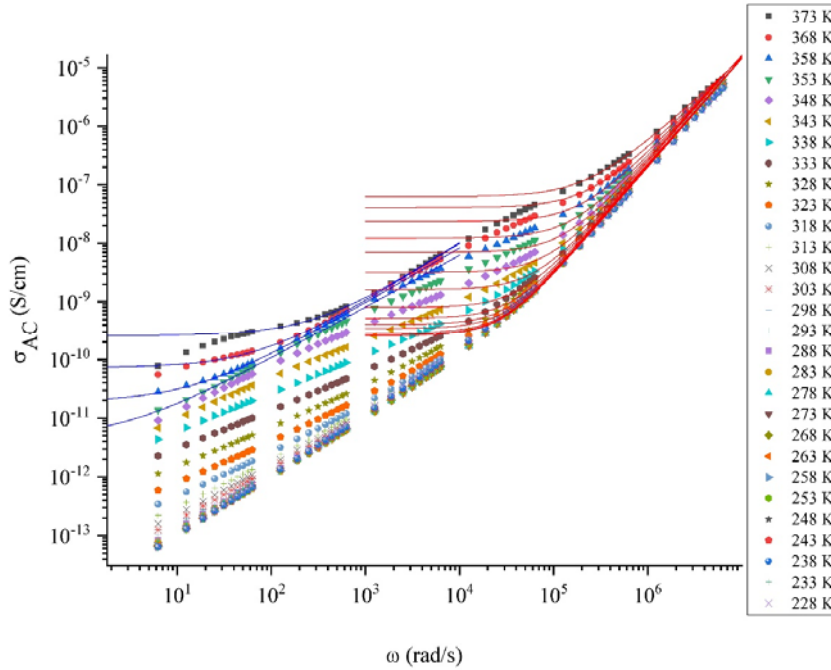
Kompleks iletkenlik ifadesinin gerçek bileşeni olan σ' ifadesi grafikte σ_{AC} olarak tanımladığımız dielektrik kayıpların bir iletkenlik karşılığı olarak verilen AC iletkenlik ifadesidir. Eş. 7'de tanımlanmaktadır.

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{AC}(\omega) = \sigma_{DC} + K\omega^s \quad (7)$$

Eş. 7 ile ifade edilir ve bu ifade Jonscher Yasası olarak da adlandırılmaktadır [41]. Bu ifadede σ_{DC} frekanstan bağımsız iletkenlik ifadesidir [46]. K sıcaklığa bağlı bir sabit, s ise yapıda gözlenen mümkün AC iletkenlik mekanizmasının türünün tespitinde kullanılan bir parametredir. Şekil 7'de, AC iletkenliğin açısıl frekansa ve sıcaklığa bağlılığı incelendiğinde, daha önce verilen dielektrik kayıp ve elektrik modül verileri ile uyumlu iki adet polarlanma mekanizmasına ait sonuçlar gözlenmektedir. Mavi renkli iletkenlik eğrileri ile gösterilen uzay-yük polarizasyonu yaklaşık olarak 10^{-11} S/cm DC iletkenlik değerleri göstermektedir. Daha yüksek açısıl frekanslarda ve daha düşük sıcaklıklarda gözlenen kırmızı eğriler ile tanımlanmış olan α -rölaksasyonuna ait DC iletkenlik değeri de ortalama olarak 10^{-8} S/cm'dir. AC iletkenlik (σ_{AC}) grafiklerinin Jonscher modeline göre fit edilmesinden elde edilen s parametresinin sıcaklığa bağlılığı Şekil 8'de incelendiğinde, mavi renkle temsil edilen iletkenlik mekanizmasına ait s değerlerinin 1 civarında olduğu görülmektedir. Literatürde bu mekanizmanın uzun polimer zincirinin polarlanmasına



Şekil 6. 35000 g/mol ve 750 nm kalınlığındaki polietilen (PE) ince film için dielektrik kayıp grafiğinden elde edilen maksimum dielektrik kaybın gözlemlendiği frekans değerinin sıcaklığa bağlılığı (kırmızı noktalar ve VFT fit eğrisi) ve elektrik modül grafiğinden elde edilen maksimum elektrik modülün gözlemlendiği frekans değerlerinin sıcaklığa bağlılığı (mavi noktalar ve aktivasyon eğrisi) (The dependence of the frequency value at which the maximum dielectric loss is observed from the dielectric loss obtained from the dielectric loss graph for 35000 g/mol and 750 nm thick polyethylene (PE) thin film (red dots and VFT fit curve) and the temperature dependence of the frequency values at which the maximum electric modulus is observed from the electric modulus graph (blue dots and activation curve))

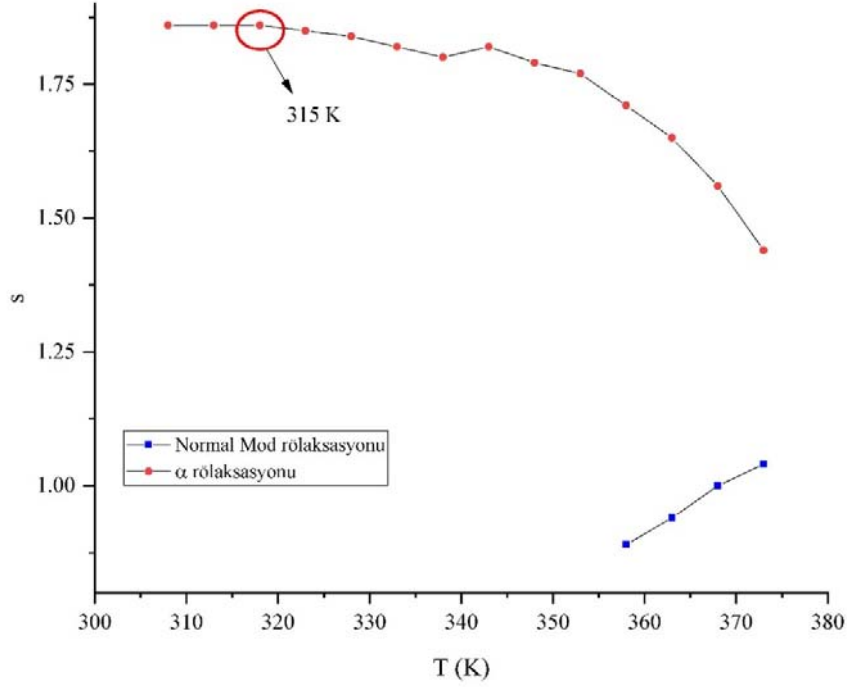


Şekil 7. 35000 g/mol ve 750 nm kalınlığındaki polietilen (PE) ince filmin AC iletkenliğinin (σ_{AC}) açısal frekansa ve sıcaklığa bağlılığı

(Angular frequency and temperature dependence of AC conductivity (σ_{AC}) of 35000 g/mol and 750 nm thick polyethylene (PE) thin film)

atfedilebilir [41]. Kırmızı noktalar ile temsil edilen, daha yüksek sıcaklıklarda ve daha düşük frekanslarda gözlenen

polarizasyon mekanizmasına ait s değerleri yaklaşık olarak 1,8 ile 1,25 arasında artan sıcaklık ile azalma göstermektedir.



Şekil 8. 35000 g/mol ve 750 nm kalınlığındaki polietilen (PE) ince film için Ac iletkenlik grafiğinden elde edilen s parametresinin sıcaklığa bağlılığı

(Temperature dependence of the s parameter obtained from the AC conductivity graph for 35000 g/mol 750 nm thick polyethylene (PE) thin film)

Bu davranış ise yerel bölgeler arasında klasik hoplama davranışdır [41]. Ayrıca bu davranışın 310-320 K arasındaki bölgeye denk gelen yerinde bir röleksasyon davranışı oluşturmuş olup bu bölge yaklaşık olarak 315 K değerine karşılık gelmektedir. Bu davranış literatürde de bahsedilen camı geçiş davranışı ile örtüşmektedir [32].

4. SİMGELER (SYMBOLS)

κ' : Dielektrik sabit ($\kappa' \geq 1$)
 κ'' : Dielektrik kayıp
C : Kapasitör formunda bir örneğin depolayabileceği elektriksel yük kapasitesi
d : Kapasitör plakaları arasındaki ince film örneğin kalınlığı
 ϵ_0 : Boşluğun elektriksel etkileşmelere müadesinin ölçüsü ($8,85 \times 10^{-12}$ F/m)
A : Kapasitör formundaki örneğin yüzey alanı
 ϵ^* : Aralarında faz farkı bulunan dielektrik sabit ve dielektrik kayıp bileşenlerinin ortak ifadesi olan kompleks dielektrik fonksiyon
 ϵ_∞ : Çok yüksek frekanslara gidildiğinde gözlenebilecek dielektrik sabiti
 $\Delta\epsilon$: Çok düşük frekanslardaki dielektrik sabiti ile çok yüksek frekanslardaki dielektrik sabiti arasındaki fark (dielektrik kuvvet)
 ω : Açısal frekans
 τ_{CC} : Cole-Cole modelinden elde edilen röleksasyon zamanı

β : Cole-Cole modeli için röleksasyonun ideal durum olan Debye modelinden sapma miktarına ait bir katsayı ($0 \leq \beta \leq 1$)
 M'' : Elektrik modülün mekanik röleksasyona karşılık gelen sanal bileşeni (Makalede modülün gerçek bileşeni kullanılmadığı için sanal bileşen M'' elektrik modül olarak adlandırılmıştır)
 f_{maksimum} : Maksimum dielektrik kayıp ve maksimum elektrik modül değerlerinin gözlemlendiği frekans değerleri
 f_∞ : Çok yüksek sıcaklıklarda maksimum dielektrik kayıp ve maksimum elektrik modül değerlerinin gözlemlendiği frekans değerleri
 ΔE : Yapıda bulunan bir yükün veya yük grubunun polarize olabilmesi için gereken minimum termal enerji (Aktivasyon enerjisi)
D : Vogel Fulcher Tamman (VFT) modelinden elde edilen kırılma değeri
T : Kelvin cinsinden sıcaklık ifadesi
 T_0 : VFT eşitliğinden elde edilen Kelvin cinsinden camı geçiş sıcaklığı ifadesi (Yaklaşık olarak gerçek camı geçiş sıcaklığından 40 K daha düşük bir sıcaklıktır).
 k_B : Boltzman sabiti ($8,617 \times 10^{-5}$ eV/K)
 $\sigma_{AC}^*(\omega)$: Gerçek ve sanal AC iletkenlik ifadelerinin birleşimi olan kompleks AC iletkenlik ifadesi
 $\sigma'(\omega)$: Gerçek AC iletkenlik ifadesi (Makalede sadece gerçek AC iletkenlik ifadesi kullanıldığından dolayı σ_{AC} sembolü ve AC iletkenlik adı ile kullanılmıştır)
 $\sigma''(\omega)$: Kompleks AC iletkenlik ifadesinin sanal bileşeni (İhtiyaç duyulması halinde yapıda düşük frekans

bölgesinde etkin olası elektrot polarizasyonunun tespitinde kullanılır)

- $\sigma_{AC}(\omega)$: AC iletkenlik ifadesi
 σ_{DC} : Frekanstan bağımsız iletkenlik ifadesi (AC iletkenlik eğrilerinde düşük frekans bölgesinde gözlenir ve verdiği değerler DC iletkenlik ölçümleri ile elde edilen iletkenlik değerlerine benzer sonuçlara sahiptir)
 K : AC iletkenlik eşitliğinde kullanılan sıcaklığa bağlı bir sabit
 s : Yapıdaki mümkün AC iletkenlik mekanizmalarının tespitinde kullanılan bir katsayı

5. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

35000 g/mol moleküler ağırlığa sahip külçe halindeki polietilenden (PE), termal buharlaştırma yöntemiyle 10^{-3} Torr vakum altında 750 nm kalınlığında PE ince filmler elde edildi. PE ince filmler alüminyum (Al) elektrotlar arasında kapasitör formunda hazırlandı. Kimyasal kompozisyon olarak PE granüller ile kaplanan PE ince film örnekleri kıyaslamak amacıyla FTIR-ATR analizleri gerçekleştirildi. Hazırlanan PE ince filmlerin $10 \cdot 10^6$ rad/s açılmal frekans ve 233-373 K sıcaklık aralığında dielektrik ölçümleri yapıldı. Elde edilen sonuçlar Cole-Cole modeli ile analiz edildiğinde, külçe PE için literatürde geçen dielektrik sabitinin 2 olmasına karşın PE ince filmlerin dielektrik sabitinin oda sıcaklığında yaklaşık 20 olduğu gözlemlendi. Bunun nedeni olarak, termal buharlaştırma yönteminden kaynaklı PE ana zincirinde kırılmaların meydana gelebileceği ve buna bağlı olarak oluşan oligomer ve radikallerin ortaya çıkmasının etkili olabileceği belirlenmiştir. Yapıda üç farklı polarlanma mekanizmasının farklı frekans ve sıcaklık aralıklarında etkili olduğu görüldü. Bu mekanizmaların artan frekans ile sırasıyla uzay-yük polarizasyonu, α -röleksasyonu ve β -röleksasyonu olduğu belirlenmiştir. Uzay-yük polarizasyonunun varlığı Arrhenius modelinin uygulanması ile elde edilen aktivasyon enerjisinin literatürdeki değerlerle uyumundan desteklenmiştir. α -röleksasyonunun polimerlerde gözlenen camı geçiş davranışını temsil ettiği belirlendi. Vogel Fulcher Tamman (VFT) modeli kullanılarak yapılan analizde külçe PE için -31°C olan camı geçiş sıcaklığının PE ince filmi için 315 K (42°C) civarında olduğu tespit edildi. β -röleksasyonu, literatürden bilindiği üzere frekans aralığında daha yüksek frekanslarda varlığı κ'' - κ' ilişkisinde gözlenen yarım çemberler kullanılarak tanımlanmıştır. PE ince filmin, termal buharlaştırma yöntemiyle üretilmesinde ana zincirinde kırılmalar meydana gelebileceği ve lineer bir zincir formundan çapraz bağlı ağ formuna geçilebileceği görülmüştür. Bu düşüncüyü FTIR-ATR analizlerinin sonuçları da desteklemektedir. Elde edilen sonuçlar PE'nin ince film formunda külçe formuna kıyasla daha yüksek dielektrik sabit değerlerine ulaşabildiğini göstermiştir. Buna göre, PE ince filmin mikro ve nano boyutta enerji depolama sistemlerinde kullanımı da mümkün olabilir.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Bu çalışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından 3569, 52926,

21764, 24226, 23681 no'lu projeler kapsamında desteklenmiştir.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Cheng Y., Yu G., Duan Z., Effect of Different Size ZnO Particle Doping on Dielectric Properties of Polyethylene Composites, *Journal of Nanomaterials*, 2019, 11, 2019.
2. Cai X., Wang X., Pang D., Zou X., Yu J., Lu Z., Investigation of current density, recombination rate and space charge density in polyethylene thin films based on bipolar charge transport model, *Materials Research Express*, 6 (9), 2019.
3. Ghafarizadeh S. B., Fréchet M. F., David E., Fabrication and Dielectric, Mechanical, and Thermal Properties of Low-Density Polyethylene (LDPE) Composites Containing Surface-Passivated Silicon (Si/SiO₂ Core/Shell Nanoparticles), *Polymer - Plastics Technology and Engineering*, 57 (4), 327–334, 2018.
4. Kilic M., Karabul Y., Alkan U., Yagci O., Okutan M., Okutan M., Icelli O., Gamma-ray irradiation effect on mechanical and dielectric properties of volcanic basalt mineral reinforced low density polyethylene films, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 53 (1), 578–590, 2017.
5. Ahangaran F., Hassanzadeh A., Nouri S., Esmaeely Neisiyany R., Investigation of thermal and dielectric properties of Fe₃O₄/high-density polyethylene nanocomposites, *Journal of Composite Materials*, 51 (28), 3923–3929, 2017.
6. Novikov G. F., Rabenok E. V., Kydraliev K. A., Dzhardimalieva G. I., Effect of Magnetite Nanoparticles on the Dielectric Properties of Nanocomposites Based on Linear Low-Density Polyethylene, *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 93 (12), 2424–2428, 2019.
7. Al-Salem S. M., Al-Hazza'a A., Karam H. J., Al-Wadi M. H., Al-Dhafeeri A. T., Al-Rowaih A. A., Insights into the evaluation of the abiotic and biotic degradation rate of commercial pro-oxidant filled polyethylene (PE) thin films, *Journal of Environmental Management*, 250, 2019.
8. Kaştan A., Investigation on thermal properties of nanoclay added polyamide 6 / high density polyethylene (HDPE) composites, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 32 (1), 97–107, 2017.
9. Wahlstrand K. J., Temperature effects in crystalline polyethylene dielectric relaxation, *Polymer*, 29 (2), 263–267, 1988.
10. Ribes-Greus A., Calleja R. D., Dielectric relaxations of high and low density irradiated polyethylenes, *Journal of Applied Polymer Science*, 38 (6), 1127–1143, 1989.
11. Graff M. S., Boyd R. H., A dielectric study of molecular relaxation in linear polyethylene, *Polymer*, 35 (9), 1797–1801, 1994.
12. Frübing P., Blischke D., Gerhard-Mulhaupt R., Salah Khalil M., Complete relaxation map of polyethylene: filler-induced chemical modifications as dielectric probes, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 34 (20), 3051–3057, 2001.

13. Suljovrujić E., Stamboliev G., Kostoski D., Dielectric relaxation study of gamma irradiated oriented low-density polyethylene, *Radiation Physics and Chemistry*, 66 (2), 149–154, 2003.
14. Miličević D., Suljovrujić E., Kostoski D., Spasović S., Novaković L., The effect of polar aluminium trihydrate molecules on the dielectric relaxations of low-density polyethylene, in *Materials Science Forum*, 2004, 453–454, 505–508.
15. Stamboliev G., Suljovrujić E., A dielectric study of molecular relaxations in irradiated high density polyethylene, *Polymer Degradation and Stability*, 95 (4), 593–599, 2010.
16. Orrit J., Cañadas J. C., Sellarès J., Belana J., Identification of dipolar relaxations in dielectric spectra of mid-voltage cross-linked polyethylene cables, *Journal of Electrostatics*, 69 (2), 119–125, 2011.
17. Amin A., Dantuluri A. K. R., Bansal A. K., Investigating the effect of humidity on the α -relaxations of low-density polyethylene using dielectric spectroscopy, *International Journal of Pharmaceutics*, 422 (1–2), 302–309, 2012.
18. Ramanujam M., Wachtendorf V., Purohit P. J., Mix R., Schönhals A., Friedrich J. F., A detailed dielectric relaxation spectroscopy study of artificial UV weathered low density polyethylene, *Thermochimica Acta*, 530, 73–78, 2012.
19. Shin S. G., Dielectric properties of carbon black-filled polyethylene matrix composites, *Korean Journal of Materials Research*, 21 (4), 196–201, 2011.
20. Tokoro T., Nagao M., Kosaki M., High-field dielectric dissipation property in low-density polyethylene film, *Japanese Journal of Applied Physics*, 28 (3 R), 423–428, 1989.
21. Simonović K., Petronijević I., Kostoski D., Dojčilović J., Luyt A. S., Dudić D., Effects of acid treatment at different temperatures on the surface dielectric properties of low-density polyethylene, *Polymer International*, 63 (11), 1924–1929, 2014.
22. Ayoob R., Alhabill F., Andritsch T., Vaughan A., Enhanced dielectric properties of polyethylene/hexagonal boron nitride nanocomposites, *Journal of Materials Science*, 53 (5), 3427–3442, 2018.
23. Ju S., Chen M., Zhang H., Zhang Z., Dielectric properties of nanosilica/low-density polyethylene composites: The surface chemistry of nanoparticles and deep traps induced by nanoparticles, *Express Polymer Letters*, 8 (9), 682–691, 2014.
24. Kim S. H., Xie H. K., Kao K. C., Dielectric and optical properties of nitrogen-incorporated polyethylene films fabricated by plasma polymerization, *Journal of Applied Polymer Science*, 32 (6), 5543–5556, 1986.
25. Shi M., Yang W., Zhang Y., Tan J., Cheng L., Jiao Z., Zhen X., Mechanical and dielectric properties and crystalline behavior of multilayer graphite-filled polyethylene composites, *Journal of Applied Polymer Science*, 136 (42), 48131, 2019.
26. Zhang C., Li Y., Li C., Duan S., Yang J., Han B., Preparation of polypyrrole nanobowls and their effect for improving direct current dielectric properties of polyethylene, *Polymer Testing*, 54, 296–300, 2016.
27. Altınten A., Orman F., Temperature controlled synthesis of polystyrene/clay nanocomposites and their characterizations, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 32 (2), 303–312, 2017.
28. Kaşgöz A., Compatibilization of polyoxymethylene (POM) / polypropylene (PP) blends and investigation of mechanical, rheological and solid-state creep properties, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 35 (4), 2225–2238, 2020.
29. Poyraz B., Investigation of the initiator effect on mechanical, thermal and chemical properties of polyesters used composite material production, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 33 (4), 1383–1396, 2018.
30. Kosovalı Çavuş F., Özcanlı Y., Beken M., The effect of PET additive on mechanical and morphological properties of PP, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 34 (1), 319–326, 2019.
31. Özüyağlı A., Mehmetlioğlu C., Özsoy M., Akıncı A., Investigation Of Mechanical Properties Of Gfrp Pipe Production Waste Filled Pvc Matrix Composites, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 31 (2), 465–472, 2016.
32. D'amelia R. P., Gentile S., Niode W. F., Huang L., Quantitative Analysis of Copolymers and Blends of Polyvinyl Acetate (PVAc) Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Elemental Analysis (EA), *World Journal of Chemical Education*, 4 (2), 25–31, 2016.
33. Gulmine J. V., Janissek P. R., Heise H. M., Akcelrud L., Polyethylene characterization by FTIR, *Polymer Testing*, 21 (5), 557–563, 2002.
34. Jung M. R., Horgen F. D., Orski S. V., Rodriguez C. V., Beers K. L., Balazs G. H., Jones T. T. et al., Validation of ATR FT-IR to identify polymers of plastic marine debris, including those ingested by marine organisms, *Marine Pollution Bulletin*, 127, 704–716, 2018.
35. Yakut S., Ulutas H. K., Melnichuk I., Choukourov A., Biederman H., Deger D., Dielectric properties of plasma polymerized poly(ethylene oxide) thin films, *Thin Solid Films*, 616, 279–286, 2016.
36. Yakut S., Ulutas K., Deger D., Effect of thickness on the dielectric properties and glass transition of plasma poly(ethylene oxide) thin films, *Materials Science and Engineering C*, 104, 2019.
37. Afroz T., Bhuiyan A. H., Alternating Current Electrical Properties of Thin Films of Plasma Polymerized 1, 1, 3, 3-Tetramethoxypropane, *Advances in Polymer Technology*, 33 (2), n/a-n/a, 2014.
38. Sunilkumar M., Gafoor A. A., Anas A., Haseena A. P., Sujith A., Dielectric properties: A gateway to antibacterial assay-a case study of low-density polyethylene/chitosan composite films, *Polymer Journal*, 46 (7), 422–429, 2014.

39. Pissis P., Fragiadakis D., Kanapitsas A., Delides K., Broadband dielectric relaxation spectroscopy in polymer nanocomposites, *Macromolecular Symposia*, 265 (1), 12–20, 2008.
40. Fahmy A., Mix R., Schönhals A., Friedrich J., Structure of Plasma-Deposited Copolymer Films Prepared from Acrylic Acid and Styrene: Part II Variation of the Comonomer Ratio, *Plasma Processes and Polymers*, 10 (9), 750–760, 2013.
41. Yakut S., Ulutas K., Deger D., Plasma discharge power dependent AC conductivity of plasma poly(ethylene oxide) thin films, *Thin Solid Films*, 645, 269–277, 2018.
42. Kremer F., Schönhals A., *Broadband Dielectric Spectroscopy*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2003.
43. Gouda O. E., Haiba A. S., Measurements of dielectric properties of High Density Polyethylene-Nano-Composites, *Measurement: Journal of the International Measurement Confederation*, 134, 624–633, 2019.
44. Fahmy A., Mix R., *Structure of Plasma-Deposited Poly (acrylic acid) Films*, Wiley Online Library, 2011.
45. Bozoglu D., Deligoz H., Ulutas K., Yakut S., Deger D., Structural and dielectrical characterization of low-k polyurethane composite films with silica aerogel, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 130, 46–57, 2019.
46. Diahm S., Locatelli M., Lebey T., Dinculescu S., Dielectric measurements in large frequency and temperature ranges of an aromatic polymer, *The European Physical Journal Applied Physics*, 49 (1), 10401, 2010.
47. Menzies D. J., Nelson A., Shen H. H., McLean K. M., Forsythe J. S., Gengenbach T., Fong C., Muir B. W., An X-ray and neutron reflectometry study of “PEG-like” plasma polymer films, *Journal of the Royal Society Interface*, 9 (70), 1008–1019, 2012.