

**T.C.  
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**



**DÖNDÜREREK KAPLAMA YÖNTEMİ İLE Sr, Gd, Co, Zr VE Mn  
ELEMENTLERİ KATKILANMIŞ BaTiO<sub>3</sub> FİMLERİN DİELEKTRİK  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Pınar ÇÖLKESEN**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ  
ANABİLİM DALI  
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**HAZİRAN 2019**

**ANTALYA**

T.C.  
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ



**DÖNDÜREREK KAPLAMA YÖNTEMİ İLE Sr, Gd, Co, Zr VE Mn  
ELEMENTLERİ KATKILANMIŞ BaTiO<sub>3</sub> FİLMERİN DİELEKTRİK  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Pınar ÇÖLKESEN**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ**

**ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**HAZİRAN 2019**

**ANTALYA**

**T.C.  
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DÖNDÜREREK KAPLAMA YÖNTEMİ İLE Sr, Gd, Co, Zr VE Mn  
ELEMENTLERİ KATKILANMIŞ BaTiO<sub>3</sub> FİMLERİN DİELEKTRİK  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Pınar ÇÖLKESEN  
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ  
ANABİLİM DALI  
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Bu tez Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi  
tarafından FYL-2018-3778 nolu proje ile desteklenmiştir.**

**HAZİRAN 2019**

**T.C.**  
**AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DÖNDÜREREK KAPLAMA YÖNTEMİ İLE Sr, Gd, Co, Zr VE Mn  
ELEMENTLERİ KATKILANMIŞ BaTiO<sub>3</sub> FİMLERİN DİELEKTRİK  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Pınar ÇÖLKESEN**  
**MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ**  
**ANABİLİM DALI**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

Bu tez 20/06/2019 tarihinde jüri tarafından Oybirliği / Oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. İbrahim Halil MUTLU  
Prof. Dr. Numan HODA  
Prof. Dr. Mehmet Cengiz KAYACAN



## ÖZET

### DÖNDÜREREK KAPLAMA YÖNTEMİ İLE Sr, Gd, Co, Zr VE Mn ELEMENTLERİ KATKILANMIŞ BaTiO<sub>3</sub> FİMLERİN DİELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Pınar ÇÖLKESEN

Yüksek Lisans Tezi

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. İbrahim Halil Mutlu

Haziran 2019; 82 sayfa

Bu çalışmada, katkısız BaTiO<sub>3</sub>, Sr:BaTiO<sub>3</sub>, Gd:BaTiO<sub>3</sub>, Co:BaTiO<sub>3</sub>, Zr:BaTiO<sub>3</sub> ve Mn:BaTiO<sub>3</sub> solüsyonları sol-jel yöntemi ile hazırlandı. Hazırlanan solüsyonlar döndürerek kaplama yöntemi ile sırasıyla etanol, saf su ve aseton ile ultrasonik banyo içerisinde 15'şer dakika temizlenen altlıklar üzerine 3, 5 ve 7'şer kat kaplandı. Cam altlıklar üzerine kaplanan ince filmler 5 °C/dk hızla 400 °C'ye ısıtılan tüp fırın içerisinde 1 saat boyunca ısı işleme tabi tutuldu. Isıl işlem sonrası ince filmler elektron mikroskobu, polarize mikroskop ve atomik kuvvet mikroskobu ile analiz edildi. Ardından X-ışını difraktometresiyle kristal yapı oluşumu incelendi. Hazırlanan katkısız ve katkılı BaTiO<sub>3</sub> ince filmlerin dielektrik sabitleri bir vektör network analyzer aracılığı ile 3-7 GHz frekans aralığında ölçüldü. Çalışma sonucunda, 400 °C'ta kurutulmuş filmlerde kristal yapı oluşumu gözlenmez iken 550 °C'de ısı işleme tabi tutulan filmlerin bazılarında kristal yapı oluşumu gözlemlendi. Kaplama sonrasında kurutulmadan ölçülen kaplanmış ince filmler arasında en yüksek dielektrik sabiti 6.8 GHz'de 9.4 olarak Zr katkılı BaTiO<sub>3</sub> ince filmde ölçüldü. 400 °C'de kurutma sonrası yapılan ölçümde elde edilen en yüksek dielektrik sabiti değeri 7.7 olarak Sr katkılı BaTiO<sub>3</sub> ince filmde saptandı.

**ANAHTAR KELİMELELER:** Dielektrik sabiti, döndürerek kaplama, ince film, sol-jel.

**JÜRİ:** Prof. Dr. İbrahim Halil MUTLU

Prof. Dr. Numan HODA

Prof. Dr. Mehmet Cengiz KAYACAN

## ABSTRACT

### INVESTIGATION OF DIELECTRIC PROPERTIES OF BaTiO<sub>3</sub> FILMS DOPED WITH SR, Gd, Co, Zr AND Mn ELEMENTS WITH SPIN COATING METHOD

Pınar ÇÖLKESEN

MSc Thesis in Materials Science and Engineering

Supervisor: Prof. Dr. İbrahim Halil MUTLU

June 2019; 82 pages

In this study, BaTiO<sub>3</sub>, Sr:BaTiO<sub>3</sub>, Gd:BaTiO<sub>3</sub>, Co:BaTiO<sub>3</sub>, Zr: BaTiO<sub>3</sub> and Mn:BaTiO<sub>3</sub> solutions were prepared by sol-gel method. The prepared solutions were coated with 3, 5 and 7 times on the substrates which were cleaned 15 minutes each in ultrasonic bath with ethanol, distilled water and acetone, respectively. Thin films which were coated on glass substrates were heat-treated for 1 hour in a tube furnace heated to 400 °C at the rate of 5°C/min. After heat treatment, thin films were analyzed by Scanning Electron Microscope, Polarized Light Microscope and Atomic Force Microscope. Subsequently, X-ray diffractometer was used to determine the formation of crystal structure. The dielectric constants of the prepared undoped and doped BaTiO<sub>3</sub> thin films were measured in a 3-7 GHz frequency range via a Vector Network Analyzer. As a result of the study, crystal structure formation was not observed in films which were dried at 400 °C. However, some of the films that were heat treated at 550 °C had a crystal structure. After coating, the highest dielectric constant among the coated thin films without drying was measured on Zr doped BaTiO<sub>3</sub> thin film with the value of 9.4 at 6.8 GHz. The highest dielectric constant value obtained in the measurement after drying at 400 °C was determined as 7.7 in Sr doped BaTiO<sub>3</sub> thin film.

**KEYWORDS:** Dielectric constant, sol-gel, spin coating, thin film.

**COMMITTEE:** Prof. Dr. İbrahim Halil MUTLU

Prof. Dr. Numan HODA

Prof. Dr. Mehmet Cengiz KAYACAN

## ÖNSÖZ

Çalışmamın her aşamasında bilgilerini benden sakınmayan, takıldığım tüm noktalarda yolumu bulmama yardım eden değerli danışmanım Prof. Dr. İbrahim Halil Mutlu'ya teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca yine her zorlukta desteklerini esirgemeyen başta Prof. Dr. Bülent Uluğ olmak üzere Prof. Dr. Erdem Çamurlu, Öğr. Gör. Dr. Ömer Kesmez ve Uzm. Ahmet Tumbul'a içtenlikle teşekkür ederim.

Bunların yanında maddi, manevi desteklerini asla esirgemeyen başta annem Hülya Çölkesen, babam Sebahattin Çölkesen, ağabeyim Metehan Çölkesen ile teyzelerim Kevser Turan ve Deniz Turan olmak üzere tüm aileme ve her an yanımda olup beni destekleyen sevgili arkadaşlarım Bilgehan Adaletli, Ebrar Ertunç, Safiye Çimen, Sudenur Ketir ve Zülfikar Zorlu'ya teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	i
ABSTRACT .....	ii
ÖNSÖZ .....	iii
AKADEMİK BEYAN .....	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR .....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xiv
1. GİRİŞ .....	1
2. KAYNAK TARAMASI .....	3
2.1. Dielektrik Özellikler .....	3
2.1.1. Dielektriklerin sınıflandırılması .....	3
2.1.2. Elektriksel kutuplaşma .....	4
2.1.3. İç alan .....	6
2.1.4. Kutuplanmayı yok eden alan .....	6
2.1.5. Kutuplaşma türleri .....	8
2.1.5.1. Elektronik kutuplaşma .....	8
2.1.5.2. İyonik kutuplaşma .....	9
2.1.5.3. Moleküler kutuplaşma .....	9
2.1.5.4. Yerel kutuplaşma .....	9
2.1.6. Dielektrik sabit .....	10
2.1.7. Dielektriksel dayanım .....	12
2.1.8. Frekansın dielektrik özelliklere etkisi ve dielektriksel kayıp .....	12
2.1.9. Sıcaklığın dielektrik özelliklere etkisi .....	13
2.1.10. Dielektrik malzemeler .....	14
2.2. Seramikler .....	16
2.2.1. Seramik malzemelerin sınıflandırılması .....	17
2.2.2. İleri seramik malzemeler .....	17
2.2.3. Seramik kristal yapılar .....	18
2.2.3.1. Kaya tuzu yapısı .....	18
2.2.3.2. Elmas ve çinko sülfür yapısı .....	19
2.2.3.3. Spinel yapısı .....	20



2.2.3.4.	Diğer önemli seramik yapıları .....	21
2.2.4.	BaTiO <sub>3</sub> 'ün kristal yapısı.....	21
2.3.	Sol-jel Metodu.....	21
2.3.1.	Alkoksit yöntemi .....	24
2.3.2.	Alkoksit tuz yöntemi.....	26
2.3.3.	Sol-jel kaplama metodu ve uygulamaları.....	26
2.3.3.1.	Döndürerek kaplama (spin coating).....	27
2.3.3.2.	Daldırarak kaplama (dip coating) .....	29
2.3.3.3.	Püskürterek kaplama (spray coating).....	29
3.	MATERYAL VE METOT.....	31
3.1.	Giriş .....	31
3.2.	Materyal .....	31
3.2.1.	Manyetik karıştırıcı .....	31
3.2.2.	Döndürerek kaplama cihazı .....	31
3.2.3.	Ultrasonik banyo .....	32
3.2.4.	Fırın .....	32
3.2.5.	Hassas Terazı .....	33
3.2.6.	pH metre .....	34
3.3.	Ölçümler .....	34
3.3.1.	X-Işınları kırınımı cihazı .....	34
3.3.2.	Taramalı elektron mikroskobu.....	35
3.3.3.	Vektör network analyzer .....	35
3.3.4.	Polarize mikroskop ile mikroyapı incelemesi.....	36
3.3.5.	Atomik kuvvet mikroskobu.....	36
3.3.6.	Film kalınlık ölçüm cihazı.....	37
3.4.	İnce Filmlerin Hazırlanışı .....	37
3.4.1.	Çözeltilerin hazırlanması.....	37
3.4.1.1.	BaTiO <sub>3</sub> çözeltisinin hazırlanması.....	38
3.4.1.2.	Sr:BaTiO <sub>3</sub> çözeltisinin hazırlanması .....	38
3.4.1.3.	Gd:BaTiO <sub>3</sub> çözeltisinin hazırlanması.....	39
3.4.1.4.	Zr:BaTiO <sub>3</sub> çözeltisinin hazırlanması.....	39
3.4.1.5.	Co:BaTiO <sub>3</sub> çözeltisinin hazırlanması .....	40


3.4.1.6. Mn:BaTiO <sub>3</sub> çözeltisinin hazırlanması .....	40
3.4.2. Kaplama işlemleri .....	41
3.4.3. Isıl işlem .....	41
4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....	42
4.1. X-ışını Spekturumu Sonuçları.....	42
4.1.3. Kurutma işlemi sonrası alınan X-ışını spektrumu sonuçları .....	42
4.1.4. Isıl işlem sonrası alınan X-ışını spektrumu sonuçları .....	46
4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu(SEM) Görüntüleri.....	48
4.3. Polarizasyon Mikroskobu Görüntüleri .....	55
4.3.1. BaTiO <sub>3</sub> kaplamalarının görüntüleri.....	55
4.3.2. Co:BaTiO <sub>3</sub> kaplamalarının görüntüleri .....	56
4.3.3. Mn:BaTiO <sub>3</sub> kaplamalarının görüntüleri .....	57
4.3.4. Sr:BaTiO <sub>3</sub> kaplamalarının görüntüleri .....	58
4.3.5. Zr:BaTiO <sub>3</sub> kaplamalarının görüntüleri .....	59
4.3.6. Gd:BaTiO <sub>3</sub> kaplamalarının görüntüleri .....	60
4.4. Film Kalınlık Sonuçları .....	61
4.5. Dielektrik Sabiti Sonuçları.....	62
4.5.1. Kurutma işlemi sonrası dielektrik sabitleri .....	62
4.6. Atomik Kuvvet Mikroskobu Görüntüleme Sonuçları .....	73
5. SONUÇLAR.....	79
6. KAYNAKLAR .....	80
ÖZGEÇMİŞ	

## AKADEMİK BEYAN

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Döndürerek Kaplama Yöntemi ile Sr, Gd, Co, Zr ve Mn Elementleri Katkılanmış BaTiO<sub>3</sub> Filmlerin Dielektrik Özelliklerinin İncelenmesi” adlı bu çalışmanın, akademik kurallar ve etik değerlere uygun olarak yazıldığını belirtir, bu tez çalışmasında bana ait olmayan tüm bilgilerin kaynağını gösterdiğimi beyan ederim.

20/06/2019

Pınar ÇOLKESEN



## SİMGELER VE KISALTMALAR

### Simgeler

- P : Polarizasyon
- $P_i$  : Maddenin parçacıklarının temel elektriksel momentleri
- $\epsilon$  : Dielektrik sabiti
- $\vec{P}$  : Dipol moment yoğunluğu
- $\vec{E}$  : Elektrik alan şiddeti
- $N$  : Alinganlık
- $\vec{D}$  : Dielektrik özellikler
- $P_e$  : Elektronik polarizasyon
- $P_i$  : İyonik polarizasyon
- $P_0$  : Oryantasyon polarizasyonu
- $P_{sc}$  : Boşluk yükü polarizasyonu
- $\sigma$  : Vektör yoğunluğu
- $E_d$  : Kutuplanma giderici alan
- $E_p$  : Boşluk yüzeyindeki yüklerin kutuplanma alanı
- $E_a$  : Boşluk içindeki dipollerin alanı
- $\gamma$  : Kutuplanmayı giderici faktör
- $q$  : Elektriksel yük
- $C$  : Kapasitans
- $V$  : Voltaj
- $A$  : Kapasitörün yüzey alanı
- $d$  : İki iletken plaka arasındaki mesafe
- $\epsilon_0$  : Vakumun geçirgenliği
- $K$  : Dielektrik sabiti
- $K_{malzeme}$ : Dielektrik malzemenin dielektrik sabiti

$K_{\text{vakum}}$  : Havanın dielektrik sabiti

$\epsilon_r$  : Göreceli dielektrik sabiti

$\delta$  : Faz farkı

$\tan\delta$  : Dielektrik kayıp

M : Metal

A : Anyon

OR : Alkil grup

k : Metalin iyonik yükü

R(OH) : alkol

dk : Dakika

sn : Saniye

$\mu\text{l}$  : Mikrolitre

$\mu\text{m}$  : Mikrometre

### **Kısaltmalar**

YMK : Yüzey merkezli kübik

AFM : Atomik Kuvvet Mikroskobu

XRD : X-Işını Difraktometresi

SEM : Taramalı Elektron Mikroskobu

Gd : Gadolinyum

Sr : Stronsiyum

Zr : Zirkonyum

Mn : Mangan

Co : Kobalt

BaTiO<sub>3</sub>: Baryum titanat

Tezde ondalık ayırıcı olarak nokta (.) kullanılıyor olup “21.01” şeklinde gösterilmektedir.

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Farklı polarizasyon mekanizmalarının şematik gösterimi.....	5
Şekil 2.2. Bir E alanında dielektriğin a) yüzey ve b) içindeki boşluğun kutuplanması.....	7
Şekil 2.3. Elektriksel kutuplaşma türleri a) elektronik, b) iyonik, c) moleküler ve d) yerel kutuplaşma .....	8
Şekil 2.4. Bağlı dielektrik sabiti K'nın tanımlanması.....	11
Şekil 2.5. Değişken elektriksel alanda yük değişimi .....	12
Şekil 2.6. Dielektrik sabitin ve dielektrik kaybın frekansla değişimi.....	13
Şekil 2.7. Camın dielektrik sabitinin sıcaklık ve frekansla değişimi .....	14
Şekil 2.8. Polimerlerde dielektrik sıcaklıkla değişimi .....	14
Şekil 2.9. Bir dielektrik malzemenin polarizasyonu sonucu depolanan yük artışının şematik gösterimi .....	15
Şekil 2.10. Yüksek sıcaklık ve korozyon dayanımlı silisyum karbür (SiC) ileri seramiği (sağda) ve silisyum karbürden üretilmiş katı malzeme (solda).....	18
Şekil 2.11. Kaya tuzu kristal yapısının birim hücresi .....	19
Şekil 2.12. Çinko Sülfür (ZnS) kristal yapısının birim hücresi (solda) ve elmas kristal yapısının birim hücresi (sağda) .....	20
Şekil 2.13. Spinel kristal yapısının birim hücresi.....	20
Şekil 2.14. BaTiO <sub>3</sub> 'ün kristal yapısı .....	21
Şekil 2.15. Çeşitli sol-jel türevli ürünlerin şematik gösterimi .....	22
Şekil 2.16. Katalizörlerin sınıflandırılması .....	23
Şekil 2.17. Jel oluşumu .....	24
Şekil 2.18. Döndürerek kaplama prosesi .....	27
Şekil 2.19. Solüsyonun altlığa damlatılması .....	27
Şekil 2.20. Solüsyonun altlığa homojen biçimde yayılması .....	28
Şekil 2.21. Solüsyonun yüksek hızla döndürülmesi .....	28
Şekil 2.22. Buharlaşma ve film oluşumu .....	28

Şekil 2.23. Daldırarak kaplama .....	29
Şekil 3.1. Manyetik karıştırıcı .....	31
Şekil 3.2. Döndürerek kaplama cihazı (solda) ve kaplama haznesi (sağda) .....	32
Şekil 3.3. Ultrasonik Banyo .....	32
Şekil 3.4. Isıl işlen fırını.....	33
Şekil 3.5. Hassas terazi .....	33
Şekil 3.6. pH metre .....	34
Şekil 3.7. Polarize ışık mikroskobu .....	34
Şekil 3.8. Taramalı elektron mikroskobu.....	35
Şekil 3.9. Vektör network analyzer .....	35
Şekil 3.10. Polarize ışık mikroskobu .....	36
Şekil 3.11. Atomik kuvvet mikroskobu .....	36
Şekil 3.12. Film kalınlık ölçüm cihazı.....	37
Şekil 3.13. BaTiO <sub>3</sub> çözeltisinin hazırlanışının şematik gösterimi.....	37
Şekil 3.14. Hazırlanmış BaTiO <sub>3</sub> çözeltisi .....	38
Şekil 3.15. Hazırlanmış Sr:BaTiO <sub>3</sub> çözeltisi.....	38
Şekil 3.16. Hazırlanmış Gd:BaTiO <sub>3</sub> çözeltisi .....	39
Şekil 3.17. Hazırlanmış Zr:BaTiO <sub>3</sub> çözeltisi.....	39
Şekil 3.18. Hazırlanmış Co:BaTiO <sub>3</sub> çözeltisi.....	40
Şekil 3.19. Hazırlanmış Mn:BaTiO <sub>3</sub> çözeltisi.....	40
Şekil 4.1. Kurutma işlemi sonrası alınan BaTiO <sub>3</sub> ince filminin X-ışını spektrumu .....	43
Şekil 4.2. Kurutma işlemi sonrası alınan Co:BaTiO <sub>3</sub> ince filminin X-ışını spektrumu .....	43
Şekil 4.3 Kurutma işlemi sonrası alınan Gd:BaTiO <sub>3</sub> ince filminin X-ışını spektrumu .....	44
Şekil 4.4. Kurutma işlemi sonrası alınan Mn:BaTiO <sub>3</sub> ince filminin X-ışını spektrumu .....	44

<b>Şekil 4.5.</b> Kurutma işlemi sonrası alınan Sr:BaTiO <sub>3</sub> ince filminin X-ışını spektrumu .....	45
<b>Şekil 4.6.</b> Kurutma işlemi sonrası alınan Zr:BaTiO <sub>3</sub> ince filminin X-ışını spektrumu .....	45
<b>Şekil 4.7.</b> Isıl işlem sonrası alınan BaTiO <sub>3</sub> ince filminin X-ışını spektrumu .....	46
<b>Şekil 4.8.</b> Isıl işlem sonrası alınan Co:BaTiO <sub>3</sub> ince filminin X-ışını spektrumu .....	46
<b>Şekil 4.9.</b> Isıl işlem sonrası alınan Gd:BaTiO <sub>3</sub> ince filminin X-ışını spektrumu .....	47
<b>Şekil 4.10.</b> Isıl işlem sonrası alınan Mn:BaTiO <sub>3</sub> ince filminin X-ışını spektrumu .....	47
<b>Şekil 4.11.</b> Isıl işlem sonrası alınan Sr:BaTiO <sub>3</sub> ince filminin X-ışını spektrumu .....	48
<b>Şekil 4.12.</b> Isıl işlem sonrası alınan Zr:BaTiO <sub>3</sub> ince filminin X-ışını spektrumu .....	48
<b>Şekil 4.13.</b> BaTiO <sub>3</sub> ince filminin a) 1x10 <sup>3</sup> X, b) 10x10 <sup>3</sup> X görüntüleri.....	49
<b>Şekil 4.14.</b> Co:BaTiO <sub>3</sub> ince filminin a) 1x10 <sup>3</sup> X, b) 10x10 <sup>3</sup> X görüntüleri .....	50
<b>Şekil 4.15.</b> Sr:BaTiO <sub>3</sub> ince filminin a) 1x10 <sup>3</sup> X, b) 10x10 <sup>3</sup> X görüntüleri.....	51
<b>Şekil 4.16.</b> Mn:BaTiO <sub>3</sub> ince filminin a) 1x10 <sup>3</sup> X, b) 10x10 <sup>3</sup> X görüntüleri .....	52
<b>Şekil 4.17.</b> Zr:BaTiO <sub>3</sub> ince filminin a) 1x10 <sup>3</sup> X, b) 10x10 <sup>3</sup> X görüntüleri.....	53
<b>Şekil 4.18.</b> Gd:BaTiO <sub>3</sub> ince filminin a) 1x10 <sup>3</sup> X, b) 10x10 <sup>3</sup> X görüntüleri.....	54
<b>Şekil 4.19.</b> a) 3 kat b) 5 kat c)7 kat BaTiO <sub>3</sub> filmlerinin yüzey görüntüleri .....	55
<b>Şekil 4.20.</b> a) 3 kat b) 5 kat c)7 kat BaTiO <sub>3</sub> filmlerinin yüzey görüntüleri.....	56
<b>Şekil 4.21.</b> a) 3 kat b) 5 kat c)7 kat BaTiO <sub>3</sub> filmlerinin yüzey görüntüleri .....	57
<b>Şekil 4.22.</b> a) 3 kat b) 5 kat c)7 kat BaTiO <sub>3</sub> filmlerinin yüzey görüntüleri .....	58
<b>Şekil 4.23.</b> a) 3 kat b) 5 kat c)7 kat BaTiO <sub>3</sub> filmlerinin yüzey görüntüleri .....	59
<b>Şekil 4.24.</b> a) 3 kat b) 5 kat c)7 kat BaTiO <sub>3</sub> filmlerinin yüzey görüntüleri .....	60
<b>Şekil 4.25.</b> Farklı sayıda kaplanmış BaTiO <sub>3</sub> ince filmlerin kurutma işlemi sonrası dielektrik sabitlerinin frekansla değişimi .....	62



<b>Şekil 4.26.</b> Farklı sayıda kaplanmış Co:BaTiO <sub>3</sub> ince filmlerin kurutma işlemi sonrası dielektrik sabitlerinin frekansla değişimi .....	63
<b>Şekil 4.27.</b> Farklı sayıda kaplanmış Gd:BaTiO <sub>3</sub> ince filmlerin kurutma işlemi sonrası dielektrik sabitlerinin frekansla değişimi .....	63
<b>Şekil 4.28.</b> Farklı sayıda kaplanmış Mn:BaTiO <sub>3</sub> ince filmlerin kurutma işlemi sonrası dielektrik sabitlerinin frekansla değişimi .....	64
<b>Şekil 4.29.</b> Farklı sayıda kaplanmış Sr:BaTiO <sub>3</sub> ince filmlerin kurutma işlemi sonrası dielektrik sabitlerinin frekansla değişimi .....	65
<b>Şekil 4.30.</b> Farklı sayıda kaplanmış Zr:BaTiO <sub>3</sub> ince filmlerin kurutma işlemi sonrası dielektrik sabitlerinin frekansla değişimi .....	65
<b>Şekil 4.31.</b> Farklı sayıda kaplanmış BaTiO <sub>3</sub> ince filmlerin ısıtma işlemi sonrası dielektrik sabitlerinin frekansla değişimi .....	66
<b>Şekil 4.32.</b> Farklı sayıda kaplanmış Co:BaTiO <sub>3</sub> ince filmlerin ısıtma işlemi sonrası dielektrik sabitlerinin frekansla değişimi .....	67
<b>Şekil 4.33.</b> Farklı sayıda kaplanmış Gd:BaTiO <sub>3</sub> ince filmlerin ısıtma işlemi sonrası dielektrik sabitlerinin frekansla değişimi. ....	68
<b>Şekil 4.34.</b> Farklı sayıda kaplanmış Mn:BaTiO <sub>3</sub> ince filmlerin ısıtma işlemi sonrası dielektrik sabitlerinin frekansla değişimi .....	69
<b>Şekil 4.35.</b> Farklı sayıda kaplanmış Sr:BaTiO <sub>3</sub> ince filmlerin ısıtma işlemi sonrası dielektrik sabitlerinin frekansla değişimi .....	70
<b>Şekil 4.36.</b> Farklı sayıda kaplanmış Zr:BaTiO <sub>3</sub> ince filmlerin ısıtma işlemi sonrası dielektrik sabitlerinin frekansla değişimi .....	70
<b>Şekil 4.37.</b> a) 3 katlı, b) 5 katlı ve c) 7 katlı BaTiO <sub>3</sub> ince filminin üç boyutlu yüzey analizi .....	73
<b>Şekil 4.38.</b> a) 3 katlı, b) 5 katlı ve c) 7 katlı BaTiO <sub>3</sub> ince filminin üç boyutlu yüzey analizi .....	74
<b>Şekil 4.39.</b> a) 3 katlı, b) 5 katlı ve c) 7 katlı BaTiO <sub>3</sub> ince filminin üç boyutlu yüzey analizi .....	75
<b>Şekil 4.40.</b> a) 3 katlı, b) 5 katlı ve c) 7 katlı BaTiO <sub>3</sub> ince filminin üç boyutlu yüzey analizi .....	76
<b>Şekil 4.41.</b> a) 3 katlı, b) 5 katlı ve c) 7 katlı BaTiO <sub>3</sub> ince filminin üç boyutlu yüzey analizi .....	77
<b>Şekil 4.42.</b> a) 3 katlı, b) 5 katlı ve c) 7 katlı BaTiO <sub>3</sub> ince filminin üç boyutlu yüzey analizi .....	78

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Geleneksel seramikler .....	16
Çizelge 4.1. Film kalınlık sonuçları.....	61

## 1. GİRİŞ

Yalıtkanlar olarak da sınıflandırabilen dielektrik malzemeler ile ilgili çalışmalar 17. yüzyıl sonlarında maddelerin elektriksel özelliklerinin sınıflandırılmasıyla başlamıştır. Genel olarak malzemelerin elektriksel iletkenlikleri, her bir malzeme için farklı değere sahip olan öz direnç ile ölçülüp diğerleri ile kıyaslanabilir. Dielektrik malzemeler ele alınacak olursa öz dirençlerinin metallerinkinin  $10^{20}$  kat daha büyük olduğu görülür 4 eV'un üzerindedir. Dielektrik malzemeler elektrik alan etkisi altında olmadıklarında elektriği iletmemelerine karşın elektrik alan uygulandığında elektronların iyonlarla yer değiştirmesi sonucu sürekli kutuplanmaya sahip moleküller yön değiştirirler. Böylece, elektriksel yük merkezlerinde kayma meydana gelir ve sonuç olarak elektriksel kutuplaşma oluşur. Meydana gelen bu kutuplar ile malzemenin yüzeyinde bir yük birikimi sağlanır. Bu yük birikimi sayesinde, elektronik devre elemanlarının temellerinden olan kondansatör oluşur. Sektörde kapasite ya da kapasitör şeklinde de anılan kondansatör ile ilgili çalışmalar 1700'lü yılların ortalarında Ewald Von Kleist isimli bilim adamı tarafından bir metal şişe içerisinde elektrik depolanmasıyla başlamıştır. Kapasitörlerin günümüz teknolojisinde en etkin dallardan biri olan elektronik teknolojinin en vazgeçilmez unsurlarından birisi haline geldiği söylenebilir. Tüm entegre elektronik devrelerde kullanılmalarının yanı sıra elektriksel yük depolama, güç kontrolü, alternatif ve doğru akım arasındaki dönüşümün sağlanması gibi birçok alanda aktif olarak kullanılmaktadır. Dielektrik malzemeler son zamanlarda mikrodalga telekomünikasyon sisteminde kullanılmakta olan rezonatörler, osilatörler, filtreler gibi mikrodalga cihazlarında da önemli rol oynamaya başlamışlardır (Chaouchi vd. 2007). Bununla birlikte, üretiminde ikinci tip süper iletkenler kullanılan W&R (wind and react) magnetlerin yalıtımı için de ısı dayanımı yüksek dielektrik malzemeler kullanılmaktadır. Bu uygulamalarda dielektrik malzemelerin kullanılmalarının nedeni, kısa devreyi önlemesinin yanı sıra süper iletken için gerekli oksijen difüzyonuna da olanak sağlar (Mutlu vd. 2001).

Dielektrik malzemeler genellikle katı formda bulunurlar. Bunlara, seramikler, camlar, çeşitli polimerler ve yine bazı metallerin oksitleri örnek verilebilir. Bununla birlikte, sıvı ve gazlardan da bazıları dielektrik malzeme olarak kullanılabilirler. Örneğin, kuru havanın çok iyi bir dielektrik yalıtkan olduğu bilinmekte ve iletişim hatlarının bazılarında ayrıca çeşitli kapasitörlerde de kullanılmaktadır. Metallerin oksitlerinin de son derece yüksek dielektrik sabitleri vardır. Alümina adı verilen alüminyum oksit, küçük hacimle yüksek değerli kapasitörlerin üretilmesini mümkün kılan yüksek dielektrik sabitli bir malzemedir. Ancak, bu malzeme yüksek şiddete sahip elektrostatik alanlara düşük dielektrikli bazı malzemeler kadar karşı koyamaz. Ancak bir dielektrik malzeme yüksek elektrostatik alana maruz kalırsa yani içerisindeki gerilim çok yüksek olursa malzeme aniden akımı iletmeye başlar. Bu olay dielektrik kırılma olarak adlandırılmaktadır.

Perovskite seramiklerden  $BaTiO_3$  ve  $SrTiO_3$  diğer dielektrik malzemelere kıyasla yüksek dielektrik sabiti, düşük dielektrik kaybı ile elektrik alan ile oluşan yüksek dielektrik katsayısına sahip oldukları için son yıllarda bu malzemeler üzerinde çok fazla çalışma yapılmaktadır.  $BaTiO_3$ ,  $SrTiO_3$ ,  $BaZrO_3$  gibi bazı seramikler birçok elektronik uygulamasında yaygın olarak kullanılırlar. Seramiklerin çoğu düşük ve yüksek gerilim hatlarında insülatör olarak kullanılmaktadırlar. Seramik malzemelerin yapılarında farklı bileşimlerde kristal ve amorf (camsı) fazlar ile gözenekler bulunmaktadır. Bu yapılar

seramik özelliklerinin fiziksel ve mekanik özelliklerini doğrudan etkilemektedir. Bugünlerde seramiklerin mikro yapıları ile ilgili çalışmalar aktif olarak devam etmektedir hatta bu çalışmalar ile yeni seramik malzemelerin ortaya çıkartılması da mümkün olmuştur. Geliştirilen yeni ileri seramikler özellikle havacılık ve bilgisayar sanayinde kullanılmaya başlanmıştır.

Seramik malzemeler üzerinde yoğunlaşan yoğun ilgi seramik malzemelerin yüksek sıcaklık ve kimyasal dayanımlarının yanı sıra yüksek sertlik değerleri, metallere göre düşük özgül ağırlıklara sahip olmaları, metallere kıyasla daha fazla hammaddelerinin bulunması ve ucuz olmaları, oksitlenme dayanımlarının yüksek olması gibi üstün özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Seramik malzemelerin bu üstün özelliklerinin yanında çok büyük bir stratejik öneme sahip dezavantajları vardır. Bunların en önemlisi yüksek elastisite modülünden kaynaklı yüksek sertlik ve rijitliğe sahip olmalarıdır. Malzemeleri sınıflandırırken kullanılan en önemli özelliklerinden birisi atomik bağ yapısı türleridir. Metal atomları birbirlerine metalik bağ ile bağlı iken seramik malzemelerde ise metal ve metal olmayan atomların birbirlerine iyonik ya da kovalent bağ ile bağlandıkları görülür. Bu nedenle seramikler, atomları birbirine iyonik ya da kovalent bağ ile bağlı inorganik, metal dışı malzemeler olarak da tanımlanabilirler. Seramikler, kimyasal bileşimleri çok basit bileşiklerden çok daha karmaşık bileşime sahip çok fazlı yapılara kadar geniş bir yelpazede değişiklik göstermektedir. Bileşiklerinde ise genellikle doğada sık karşılaşılan metal oksitleri, karbürleri, borürleri bulunmaktadır. Bu nedenle de kristal yapıları son derece karmaşıktır. Seramikler, karşımıza %100 kristal yapıda çıkabildikleri gibi camlar gibi tamamen amorf ya da amorf/kristal hibrit yapılar olarak da çıkabilirler.

Seramik filmler yukardaki açıklamaya çalıştığımız sebeplerden dolayı son yıllarda büyük önem kazanmış ve bu filmleri üretmek için birçok yöntemler geliştirilmiştir. Bunlardan başlıcaları; i. Kimyasal buhar biriktirme (CVD), ii. Metal organik kimyasal buhar biriktirme (MOCVD), iii. Fiziksel buhar biriktirme (PVD), iv. Moleküler demet epitaksi (MBE), v. Sol-jel yöntemi, vi. Elektrolitik kaplama, vii. Vakum tekniği ile kaplama yöntemleridir. Bu yöntemlerden özellikle sol-jel yöntemi seramik ince filmlerin hazırlanmasında uzun yıllardır sıklıkla kullanılan ve ilgi çeken bir yöntemdir. Bu yöntemin avantajları arasında proses sırasında kullanılan malzemelerin kolaylıkla ulaşılabilir olması, düşük işlem sıcaklıkları ve uygulama alanlarının genişliği sayılabilir. Bu yöntem kullanılarak birkaç on yıldır birçok çalışma yapılmıştır. Yöntem ile neredeyse tüm oksit filmlerin üretimi yapılabilmektedir. Sol-jel ile kaplama üç farklı şekilde yapılabilmektedir. Bunlar; i. Daldırarak kaplama, ii. Püskürterek kaplama ve iii. Döndürerek kaplama yöntemleridir.

Biz bu çalışmada, sol-jel döndürerek kaplama yöntemi ile üretilecek Baryum titanat ( $BaTiO_3$ ) ince filmlerine Kobalt (Co), Gd (Gadolinyum), Mangan (Mn), Stronsiyum (Sr) ve Zirkonyum (Zr) katkılayarak dielektrik sabitlerinde meydana gelecek değişimi inceledik. Bununla birlikte, ince filmlerin mikroyapılarını Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Polarize Işık Mikroskobu ile görüntüledik. X-Işını Difraktometresi (XRD) ile kristal yapılarını tayin ettik. Ayrıca Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ile üç boyutlu yüzey analizlerini inceledik.

## 2. KAYNAK TARAMASI

### 2.1. Dielektrik Özellikler

Bütün katılar, metaller ve metal olmayanlar olmak üzere ikiye ayrılırlar. Bunun nedeni; elektronların malzemelerin hem kimyasal hem de fiziksel özelliklerini belirlemede çok büyük rol oynamasıdır. Bu iki tür arasındaki en büyük fark elektron dağılımlarındaki farklılıklardır.

Metaller elektriği iyi iletirler ve öz dirençleri diğer malzemelere kıyasla çok küçüktür. Metallerin elektriksel iletkenliği sıcaklık arttıkça azalır. Metal olmayan malzemelerde ise, elektron iletim bandı tamamıyla boş iken değerlik bandı doludur. Bu nedenle, oda sıcaklığında yalıtkan özellik gösterirler. Bununla birlikte sıcaklıktaki artışla birlikte uyarılan bazı valans elektronları iletim bandına geçerek elektrik iletimini sağlayabilir. Elektrik iletkenliği ile sıcaklık arasında üstel bir ilişki vardır ve sıcaklık arttıkça elektrik iletkenliğinin arttığı bilinmektedir. Bu tür davranışları sergileyen malzemelere yarıiletkenler denir. Metal olmayan malzemelerin elektriksel özelliklerinin yapılarında bulunan safsızlıklarla doğrudan ilişkili olduğu söylenebilir. Eğer malzemede safsızlık yok ise katılar yalıtkan özellik gösterirler. Kristal yapı içerisine sonradan eklenen safsızlıklar ya da kristal yapı hataları ile yasak enerji bandının bir kısmının doldurulabilmesi mümkündür (Callister ve Retwisch 1996; Purcell 1974).

Metal olmayan malzemelerde, elektrik iletkenliği mevcut değil ise yüksek difüzyon hızlarında iyonik iletim meydana gelebilir. Bu durumda da elektrik iletkenliği yarıiletkenlerde olduğu gibi sıcaklık ile üstel ilişkiye sahiptir. Bu malzemeler, düşük sıcaklık ve zayıf elektrik alan altında dielektrik ya da yalıtkan özellik gösterirler.

En yüksek elektrik iletkenliğine sahip malzemeler ile en iyi yalıtkanlar arasındaki elektrik iletim oranı yaklaşık  $10^{20}$  kadar değişim gösterir. Bununla birlikte bazı malzemeler, çok düşük sıcaklıklarda süperiletkenlik gösterirler ve elektrik iletim kayıpları sıfır olur (Callister ve Retwisch 1996; Purcell 1974).

#### 2.1.1. Dielektriklerin sınıflandırılması

Metallik olmayan katı malzemeler düşük sıcaklıklarda zayıf alanlarda dielektrik özellik gösterirler. Zayıf olarak bahsedilen alan, malzemelerin endüyük elektriksel direnç gücüne karşı zayıf olarak kabul edilebilecek alan olarak tanımlanır. Dielektrik özellik gösteren katılar bir elektrik alana maruz bırakıldıklarında bir akım meydana gelmez ancak, uygulanan elektrik alanda, atomik ya da elektriksel yapılarında birtakım değişiklikler meydana gelir. Bahsi geçen bu değişiklikler, elektriksel polarizasyon olarak adlandırılır. Polarizasyon, P, hacim başına toplam moment anlamına gelir. (Kittel 1996);

$$\vec{P} = \sum \vec{P}_i \quad (2.1)$$

Burada  $P_i$ , katı içerisindeki parçacıkların temel elektriksel momentlerini ifade eder.

Dielektrik özellikleri,  $\epsilon$  dielektrik sabiti ile tanımlanır. Dipol moment yoğunluğu (kutuplanma)  $\vec{P}$  ile gösterilirse,  $\vec{E}$  elektrik alan şiddeti,  $\vec{D}$ 'ye;

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} + 4\pi \vec{P} \quad (2.2)$$

gibi bağlıdır. Bu eşitlikten;

$$\epsilon = 1 + 4\pi P/E = 1 + 4\aleph \quad (2.3)$$

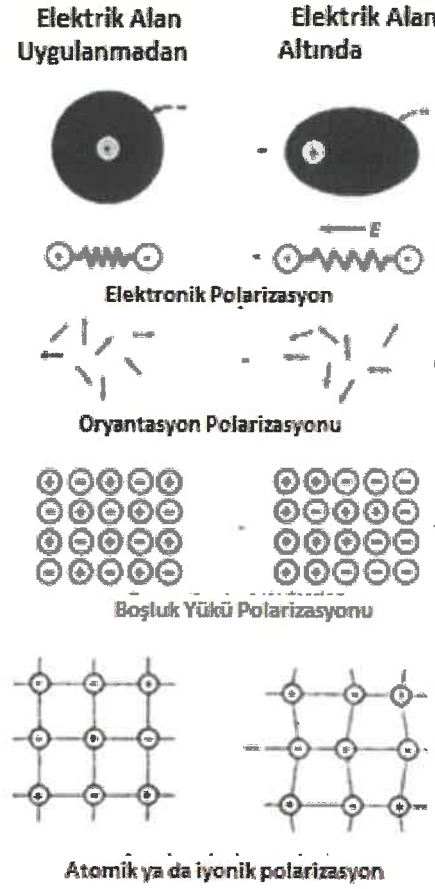
olarak bulunur. Burada,  $\aleph$ , alınganlık olarak tanımlanmaktadır.

Dielektrik sabitinin belirlenmesinde, dielektrik bir malzeme ile doldurulan bir kondansatörün sığasında meydana gelen değişimin ölçümü kullanılabilir. Dielektrik sabiti büyük olan maddeler pratikte sıklıkla kullanılırlar. Yukarıdaki eşitlikleri inceleyerek dielektrik sabitin polarizasyon, P, ile orantılı olduğu söylenebilir.

Çok kutuplu atomlar içeren molekül ve kristallerde, temel elektrik momentleri bulunur ve bu momentlerin büyüklükleri, atomlar arası mesafe ile elektronegatifliklere bağlıdır. Bu momentlerin bileşkesi, kristalin yapısı ve simetrisi ile belirlenir. Merkezi simetrik kristal malzemelerde, moment değerleri tek tek incelendiğinde büyük olsalar da, bileşke moment sifira eşittir. Sodyum klorür (NaCl) iyonik kristali bu duruma verilebilecek iyi bir örnektir. Merkezi simetri mevcut değil ise, bileşke moment sifirdan farklı bir değere sahip olabilir, bu kristaller elektrot olarak aldandırılırlar ve devamlı mıknatıslar gibi sabit polarizasyon gösterirler (Kittel 1996; Callister ve Rethwisch 2013).

### 2.1.2. Elektriksel kutuplaşma

Elektriksel dipol oluşumuna polarizasyon ya da elektriksel kutuplaşma denir. Polarizasyona neden olan birkaç parametre vardır. Bunlar; elektronik kutuplaşma, oryantasyon polarizasyonu, boşluk yükü polarizasyonu, ve atomik veya iyonik polarizasyondur (Richersen 2005).



Şekil 2.1. Farklı polarizasyon mekanizmalarının şematik gösterimi (Richersen 2005)

Elektronik kutuplaşma tüm dielektrik malzemelerde meydana gelir. Her çekirdeği çevreleyen elektronlar, pozitif elektrot yönünde çok hafifçe kaydırılır. Elektrik alan kaldırılır kaldırılmaz, elektronlar ve çekirdekler orijinal dağılımlarına geri döner ve polarizasyon kaybolur. Bu etki, elastik gerilme ve zorlanma ile aynıdır. Elektronik kutuplaşma için yük yer değiştirmeleri çok küçüktür, bu nedenle kutuplaşma toplam miktarı, diğer kutuplaşma mekanizmalarına kıyasla daha küçüktür (Richersen 2005).

Oryantasyon polarizasyonu, kalıcı elektrik dipolleri içeren simetrik olmayan molekülleri içerir.  $H_2O$  molekülü bunun bir örneğidir. Hidrojen ve oksijen atomları arasındaki kovalent bağlar, iki hidrojenin ve oksijen atomunun, iki hidrojenin oksijenin bir tarafında olacağı biçimde yönlendirilmiştir (Richersen 2005).

Oryantasyon polarizasyonu, elektronik polarizasyondan çok daha yüksek bir polarizasyon derecesine sahiptir. Bunun nedeni, tek atomlardaki elektronlar ve çekirdek arasındaki boşluğa kıyasla nispeten büyük moleküllerde daha büyük yük yer değiştirmesinin mümkün olmasıdır (Richersen 2005).

Başka bir polarizasyon kaynağı, boşluk yükü polarizasyonudur. Boşluk yükleri kozmik radyasyon, termal bozulma nedeniyle oluşan rasgele yüklerdir veya imalat işlemi sırasında malzemede oluşabilir (Richersen 2005).

Dördüncü polarizasyon türü, atomik veya iyonik polarizasyondur. Bir elektrik alanı uygulandığında, atomların veya iyonların kristal bir yapı içinde yer değiştirmesini içerir. Kristal yapıya, katı çözeltinin varlığına ve diğer faktörlere bağlı olarak bu mekanizma ile geniş bir polarizasyon etkisi meydana gelebilir (Richersen 2005).

Toplam kutuplaşma (P), farklı kutuplaşma türlerinden gelen tüm katkıların toplamıdır:

$$P = P_e + P_i + P_0 + P_{sc} \quad (2.4)$$

Burada;  $P_e$  elektronik polarizasyondur,  $P_i$  atomik veya iyonik polarizasyondur,  $P_0$  oryantasyon polarizasyonudur ve  $P_{sc}$  uzay yükü polarizasyonudur (Richersen 2005).

Katkıların bir veya daha fazlasının, toplam polarizasyona, diğerlerine göre büyük oranda olması veya ihmal edilmesi mümkündür. Örneğin, iyonik polarizasyon, içinde iyon bulunmayan kovalent olarak bağlı malzemelerde bulunmayacağından ihmal edilebilir (Zhang vd. 2003).

### 2.1.3. İç alan

Yoğunluğu  $\sigma$  ve P olarak ifade edilen kutuplanma vektörünün dik bileşenine sahip yüzey yükleri kutuplanmış bir dielektrik malzemenin yüzeyinde bulunmaktadır;

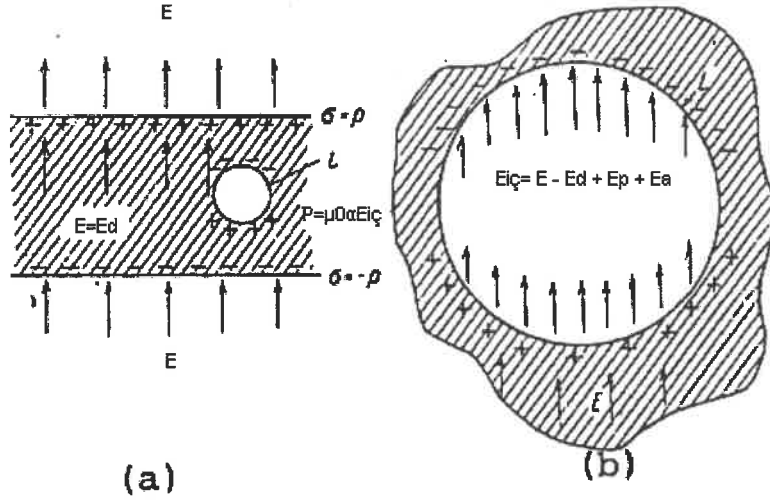
$$\sigma = P_n \quad (2.5)$$

vektörünün dielektrikten çıktığı noktanın işareti pozitif iken girdiği noktanın işareti negatiftir. Kutuplanma, bir dielektrik malzemenin içerisindeki alanı güçlendirirken basit dipollerin momentlerini de arttırmaktadır. Buna karşın, dielektriğin dış yüzeyindeki bulunan yükler, içinde var olan alanı zayıflatarak kutuplanmayı önleyici bir etkide bulunur. Dielektrik malzemenin yapısal özellikleri ile elektrik alandaki davranışını belirleyebilmek için dielektrik malzemenin içerisindeki parçacıkların üzerinde etkili olan iç alanın bulunması gerekmektedir (Akyüz 2008).

### 2.1.4. Kutuplanmayı yok eden alan

Şekil 2.2.(a) da gösterilen gibi paralel yüzeylere sahip bir dielektrik malzeme alınır ve üzerine dik yönde bir elektrik alan uygulanır ise; uygulanan elektrik alanın etkisi ile dielektrik malzemede kutuplanma meydana gelir. Basit dipol yükleri, dielektrik malzeme içerisinde birbirlerini dengelerken dış yüzeydeki yükler bunlara uyum göstermezler (Kittel 1996).





Şekil 2.2. Bir E alanında dielektriğin a) yüzey ve b) içindeki boşluğun kutuplanması (Kittel 1996)

Paralel plakalar üzerinde yayılmış yüzey yüklerinin oluşturduğu elektrik alanın şiddeti;

$$2\pi\sigma = 2\pi P \quad (2.6)$$

şeklinde belirlenebilir. Dielektrik malzemenin dışında karşıt yüklü alanlar birbirlerini yok ederken içinde birbirlerini güçlendirirler ve kutuplanmayı önleyici bir rol oynarlar. Bu şekilde ortaya çıkan;

$$E_d = -4\pi P \quad (2.7)$$

alanı kutuplanma alanına karşı çıkar.

Şekil 2.2 (b)'de bir dielektrik malzeme içerisinde var olan boşluk için alan gösterilmektedir. Şekil 2.2.'de gösterilen  $E_d$  büyüklüğü, dielektriğin dış yüzeylerinde yer alan yüzeyel yüklerin kutuplanma giderici alanını ve  $E_p$  büyüklüğü, dielektrikte mevcut olan boşluğun yüzeyindeki yüklerin kutuplanma alanını gösterirken  $E_a$  ise, boşluk içerisindeki dipollerin alanını göstermektedir (Kittel 1996)

Kutuplanmayı yok edici olarak davranan alan, dielektriğin geometrisi ve kutuplaşmanın doğrultusu ile doğrudan ilişkilidir. Kutuplanma elipsoidik geometriye sahip dielektrik malzemelerde daha düzgün bir biçimde gözlenebilir. E elektrik alanı, elipsoidin simetri eksenine paralel olarak uygulanır ise, kutuplanmayı yok edici alan, dielektriğin kutuplanması ile doğru orantılıdır.

$$E_d = -\gamma P \quad (2.8)$$

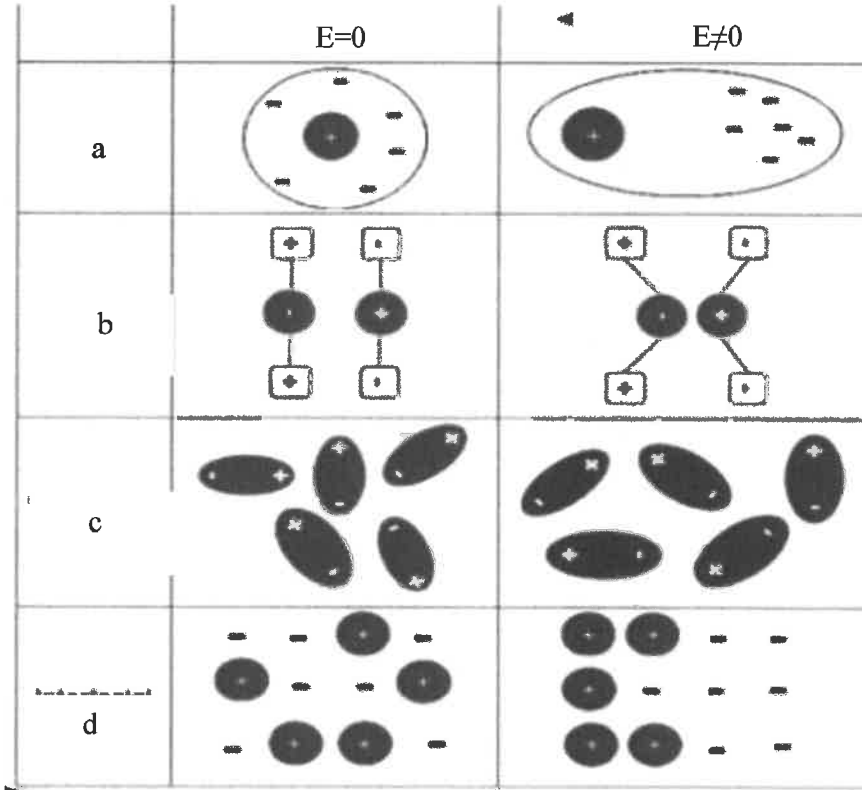
Burada,  $\gamma$  kutuplanmayı giderici faktör olarak tanımlanmaktadır. Paralel, düz plakalar için,  $\gamma=4\pi$  değerini alır iken elipsoid şekline sahip bir dielektrik malzeme için, eksenler a,b,c ile gösterilirse, kutuplanmayı giderici faktörlerin toplamı  $4\pi$ 'ye eşittir.

$$\gamma_A + \gamma_B + \gamma_C = 4\pi \quad (2.9)$$

Bununla birlikte eğer dielektrik malzememizin geometrisi küre şeklinde ise,  $\gamma=4\pi/3$  değerine sahip olacaktır. Kutuplanmayı giderici faktörün büyüklüğü, dikkate alınan dielektrik malzemenin eksenlerinin uzunlukları oranı ile ilişkilidir. Dielektrik malzeme eksenlerinden elektrik alana paralel olan eksenin uzunluğu ile dik olan eksenin uzunlukları arasındaki oran arttıkça, kutuplanmayı giderici faktör azalmaktadır (Kittel 1996).

### 2.1.5. Kutuplaşma türleri

Yer değiştiren büyüklüklere bağlı olarak dört farklı kutuplaşma türü mevcuttur. Bunlar; elektronik, iyonik, moleküler ve yerel kutuplaşmadır (Akyüz 2008; Hatırnaz 2010; Aydoğan 2011; Hook ve Hall 1999).



Şekil 2.3. Elektriksel kutuplaşma türleri a) elektronik, b) iyonik, c) moleküler ve d) yerel kutuplaşma (Gupta ve Leong 2007)

#### 2.1.5.1. Elektronik kutuplaşma

Yukarıda Şekil 2.3 (a)' da görülmekte olan elektrik alan etkisi mevcut değilken elektronlar çekirdek etrafında homojen olarak dağılmakta ve yük merkezleri çakışmaktadır. Aynı dielektriğe bir elektrik alan uygulandığında negatif yüklü elektronlar alanın pozitif elektroduna, pozitif yüklü çekirdek negatif yüklü elektroda doğru çok küçük

bir miktarda yer değiştirirler. Elektronların durgun dalga hareket frekanslarının  $10^{16}$  Hz düzeyinde olduğu bilinmektedir. Frekansı  $10^{14}$  Hz değeri yakınlığında olan dalgalar, elektronları rahatça etkileyerek elektronik kutuplaşmanın oluşmasına neden olurlar. Elektronik kutuplaşma, tüm malzemelerde meydana gelmesine karşın, dielektrik sabitine çok büyük oranda etki etmez (Gupta ve Leong 2007).

#### **2.1.5.2. İyonik kutuplaşma**

Toplam elektriksel yükün sıfır olduğu iyonik malzemelerde kutuplaşma meydana gelmez. Bununla birlikte, eğer iyonik bir malzemeye bir elektrik alan uygulanır ise Şekil 2.3 (b)'de görüldüğü gibi negatif yüklü iyonlar pozitif yüklü elektroda doğru yer değiştirirken, pozitif yüklü iyonlar ise negatif yüklü iyonlara doğru yönelirler. Bu kutuplaşma türü, elektronik kutuplaşma ile benzer şekilde dış etki yoluyla oluşan bir kutuplaşmadır. Yüklü iyonların kütlelerinin elektronlara göre çok daha büyük olması nedeniyle, sadece frekansı  $10^{13}$  Hz'in altındaki dalgalarda oluşurlar. Bu frekans değerinin üzerinde bir değere sahip olan ışık dalgaları iyonik kutuplaşma oluşmasında etkili olamazlar (Gupta ve Leong 2007).

#### **2.1.5.3. Moleküler kutuplaşma**

Simetrik olmayan moleküllerde elektronların ortak negatif yüklü merkezleri ile kütle ağırlık merkezinde bulunan pozitif yük merkezleri çakışmadığından sürekli bir kutuplaşma görülür. Bu durum moleküler ya da yönsel kutuplaşma olarak adlandırılır. Bu moleküllere bir elektrik alan uygulandığında Şekil 2.3.(c)'de görüldüğü üzere var olan kutuplar elektrik alan yönünde paralel olmaya zorlanırlar. Moleküllerin kütleleri elektron ya da iyonların kütlelerine göre çok büyük olduğu için kolaylıkla gerçekleşmeyecektir. Dolayısı ile sadece  $10^8$  Hz'in altındaki frekanslarla etkileşirler. Elektrik alanın etkisi ortadan kalkınca yönlenmiş kutuplar, orijinal hallerine geri dönmeye çalışırlar ancak sıcaklık ve malzemenin türü gibi parametrelere bağlı olarak geri dönüş hareketleri tamamlanamayabilir ve bazı kutuplar yönlenmiş durumda kalabilirler. Sürekli kutuplaşma, tekil moleküllerde ya da birim hücrelerde meydana gelebilir. Kutupsal yönelmeler genellikle rastgeledir. Bazı malzemelerde bölgesel kutupların gruplar halinde yönelmesi söz konusu olup ortak bir yerel kutup oluşturabilirler. Malzeme üretim prosesinde bahsi geçen yerel kutupların yönlendirilmesi ile malzemede net kutuplaşma oluşumu sağlanabilir (Gupta ve Leong 2007; Pullar 2009).

#### **2.1.5.4. Yerel kutuplaşma**

Çok fazlı yapıya sahip malzemelerin bazılarında fazlar arasında çökelti halinde bulunan iletken fazlar, yüksek kuvvete sahip kutuplaşma sağlayabilirler. Şekil 2.3.(d)'de görüldüğü gibi yalıtkan bir faz (seramik) içerisinde dağılmış çok küçük iletken parçacıklar (metal tozları) elektrik alanın etkisi ile çok kuvvetli kutuplaşma oluştururlar.  $Al_2O_3$  ana fazı arasında dağılmış halde bulunan küçük boyutlu alüminyum metal

parçacıkları bu tarz bir davranış gösterirler. Bu malzemelerde dielektrik kaybın, frekansın yüksek olduğu durumlarda çok büyük olduğu gözlemlenir. Bu tür malzemelerde, kutuplaşmalar ancak yerel bölgelerde meydana geleceğinden  $10^4$  Hz'in üzerindeki frekanslarda kutuplaşma oluşumu meydana gelmez (Gupta ve Leong 2007).

### 2.1.6. Dielektrik sabit

Bir dielektrik malzemenin sahip olduğu yük depolama kapasitesi ya da polarizasyon derecesi nispi geçirgenlik de denilen göreceli dielektrik sabiti terimi ile tanımlanmaktadır. Kapasitans, iki iletken paralel levha arasına yerleştirilmiş dielektrik tabakası ile modellenirken, üzerine gerilim uygulanmış bir malzemenin üzerinde yük tutma kabiliyetinin ölçüsü olarak tanımlanabilir. Eğer C kapasitansına sahip bir kapasitörün üzerine, V büyüklüğünde bir gerilim uygulanırsa tutabileceği q yükü, uygulanan gerilimle doğru orantılı olarak değişir (Moulson ve Herbert 2003).

Buna göre;

$$q = CV \quad (2.10)$$

dir. Kapasitansın birimi volt başına düşen coulomb anlamına gelen Farad'dır. Bir kapasitörün kapasitansı dielektrik tabakanın geçirgenliğine, ayrıca kapasitörün A alanına ve iki iletken plaka arasındaki d mesafesine bağlıdır. Bir kapasitörün kapasitansına etki eden faktörler; dielektrik tabakanın geçirgenliği ( $\epsilon$ ), kapasitörün alanı (A) ve iletken plakalar arasındaki mesafe (d) dir. Geçirgenlik ile kapasitans arasındaki ilişkinin matematiksel tanımı aşağıdaki gibi tanımlanmaktadır:

$$C = \epsilon \left( \frac{A}{d} \right) \quad (2.11)$$

Plakalar arasında yer alan dielektrik vakum olduğunda kapasitans;

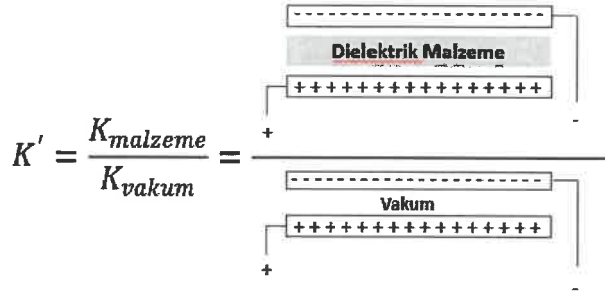
$$C_0 = \epsilon_0 \left( \frac{A}{d} \right) \quad (2.12)$$

$\epsilon_0$ , vakumun geçirgenliğidir ( $8.85 \times 10^{-12}$  F / m).

Bir malzemenin dielektrik sabiti (K), geçirgenliğinin  $\epsilon$  vakum geçirgenliğine orandır. Bu nedenle;

$$K' = \frac{K_{Malzeme}}{K_{Vakum}} = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (2.13)$$

Burada,  $\epsilon$  malzemenin geçirgenliğini,  $\epsilon_0$  vakumun geçirgenliğini ve K göreceli dielektrik sabitini temsil eder (Sebastian 2008). Dielektrik sabiti aynı birime sahip olan iki büyüklüğün oranı olduğundan boyutsuz olarak tanımlanır.



Şekil 2.4. Bağlı dielektrik sabiti  $K'$  nın tanımlanması

Bağlı dielektrik sabiti kavramının tanımlanışı Şekil 2.4'te gösterilmektedir. İki paralel iletken plakaya, birinin pozitif diğerinin negatif olmasını sağlayan bir elektrik alan uygulanır. Uygulanan elektrik alan, iletken plakalar arasında yer alan malzemede kutuplaşma oluşmasını sağlar. Bağlı (göreceli) dielektrik sabiti, plakalar arasında var olan dielektrik malzemenin polarizasyon veya yük depolayabilme yeteneğini vakumun polarizasyon veya yük depolama yeteneği ile karşılaştırır (Richersen 2005)

Düşük geçirgenliğe sahip dielektrik malzemeler ( $\epsilon_r < 15$ ) yalıtım için yaygın olarak kullanılırlar. Bu durumda, dielektrik malzemeler yalıtım için kullanılacaksa mekanik özelliklerin ve üretim maliyetlerinin de dikkate alınması gerekmektedir. Bazı uygulamalar için altlık olarak kullanılacaklar ise, dielektrik özellikleri daha büyük önem kazanır. Örneğin, Alümina ( $Al_2O_3$ ), Berilyum oksit (BeO), Alüminyum nitrür (AlN) ve bazı polimerler entegre devrelerde yalıtım için kullanılır. Elektrik iletkenliğe sahip tellerin yalıtımında kauçuk ve diğer esnek polimerler kullanılır (Sebastian 2008).

Çok yüksek dielektrik sabite sahip olmayan seramikler Sınıf I dielektrik malzemeler olarak yaygın bir şekilde kullanılırlar. Temel özellikleri, düşük dağılma faktörlerine sahiptirler.

Bu dielektriklerin kullanıldığı üç ana alan vardır (Pullar 2009). Bunlar; ana gereksinimin düşük kayıp olduğu 0,5-50 (Mega Hertz) MHz frekans aralığı için yüksek güç verici kondansatörleri, genel elektronik kullanım için kararlı kapasitörler, mikrodalga rezonans cihazlarıdır.

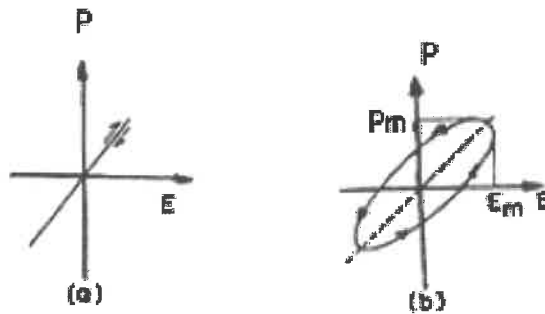
1000'i aşan bağlı dielektrik sabitine sahip malzemeler, ferroelektrik malzemelere dayanır ve düşük dielektrik sabitli dielektrik malzemelere göre sıcaklık, alan kuvveti ve frekansa daha çok duyarlıdır. Son 50 yıldaki gelişme, arzu edilen yüksek geçirgenlik özelliğini korurken, stabilitede gelişmeler meydana gelmiştir (Pullar 2009). Dielektrik sabiti yüksek malzemeler kapasitörlerde şarj depolama ve diğer fonksiyonlar için kullanılır (Sebastian 2008).

### 2.1.7. Dielektriksel dayanım

Özgül direnç, dielektrik bir yalıtkan en temel özelliği olarak bilinir. Her yalıtkan malzemenin dayanabileceği bir kritik elektrik alan şiddeti olarak da adlandırılan kritik gerilim gradyanı mevcuttur ve bu büyüklüğün birimi V/mm'dir. Eğer bu değer aşılsa, malzemede erime, yanma gibi tahribatlar meydana gelerek malzemenin dielektriklik özelliğini kaybetmesine sebep olur. Alanın bu kritik değerine dielektrik dayanıklılık denir ve birimi Kilo Volt / milimetre (kV/mm)dir. Uygulamada, bu tahribatın engellenmesinde yapıda bulunan çatlaklar, çökelti benzeri kusurlar büyük rol oynarlar. Elektriksel göçme adı verilen elektron seli oluşumu, elektrik alanın aşırı yükselmesi sonucu enerji aralığında bulunan yük taşıyıcıların iletim bandına çarpması sonucu oluşur. Meydana gelen bu olay sonucunda dielektrik malzeme tahribata uğrar buna ek olarak elektronların enerjisi sıcaklıkla arttığından bu olayın gerçekleşmesi sıcaklığın artışı ile kolaylaşır (Tanaka ve Vaughan 2017, Hatırnaz 2010).

### 2.1.8. Frekansın dielektrik özelliklere etkisi ve dielektriksel kayıp

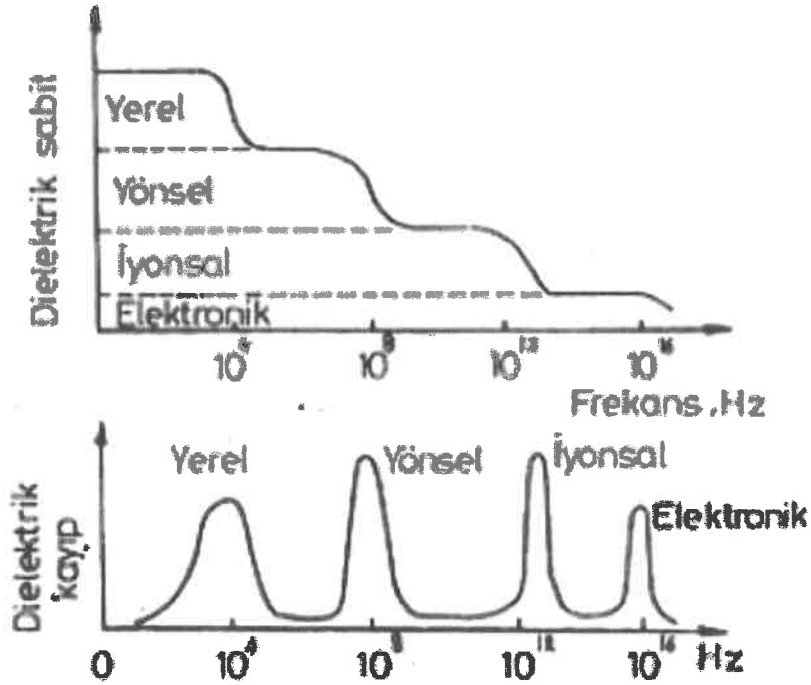
Kutuplaşma, genellikle tersinir olan ve elektrik alan yönünde yön değiştiren bir olaydır. Ancak, elektron ve kutup çiftleri yer değiştirirken belirli bir zamana ihtiyaç duyarlar. Bu süreye gevşeme ya da rölaksasyon adı verilir ve kutuplaşmanın tamamen oluşumu ve yön değiştirmesi için ihtiyaç duyulan süredir. Eğer bu süre yeterli değil ise kutuplaşma gerçekleşemeyebilir. Elektrik alan etkisinde meydana gelen kutuplaşma nedeniyle oluşan yük yoğunluğu değişimi eş zamanlı gerçekleşir ise bir çevrim boyu eğik bir doğru boyunca değiştikleri ve enerji kaybetmedikleri Şekil 2.5 (a)'da görülmektedir. Eğer kutuplaşma, elektrik alanın gerisinde kalırsa  $\delta$  (teta) kadar bir faz farkının oluşumu gözlenir. Elektrik alan ile yük yoğunluğu farklı sürelerde maksimum noktaya erişirler ve bir döngü boyunca kapalı bir eğri (histeriz eğrisi) üzerinde kalırlar. Bu eğrinin alanından kayıp enerji tespit edilir. Böyle bir durumda, dielektrik kayıp, " $\epsilon \tan \delta$ " olarak tanımlanabilir. Burada,  $\epsilon$  dielektrik sabit,  $\delta$  faz farkıdır.  $\delta$  faz farkının frekansa, sıcaklığa ve kutuplaşmanın türüne bağlı olduğu bilinmektedir. (Kittel 1996).



Şekil 2. 5. Değişken elektriksel alanda yük değişimi (Kittel 1996)

Şekil 2.6'da kayıpların maksimum olduğu ve kutuplaşma türlerinin mevcut olduğu durum görülmektedir. Yerel kutuplaşma,  $10^4$  (Hertz) Hz'in altındaki çok düşük frekanslarda meydana geldiğinden önemsiz olarak kabul edilir. (Kittel 1996).

Yönel kutuplaşma ise genellikle polimer malzemeler ile polar moleküllerde görülür. Bu tür kutuplaşmada genellikle  $10^8$  Hz civarında dielektrik kaybın en yüksek seviyeye ulaştığı görülür. (Kittel 1996)



Şekil. 2.6. Dielektrik sabitin ve dielektrik kaybın frekansla değişimi (Kittel 1996)

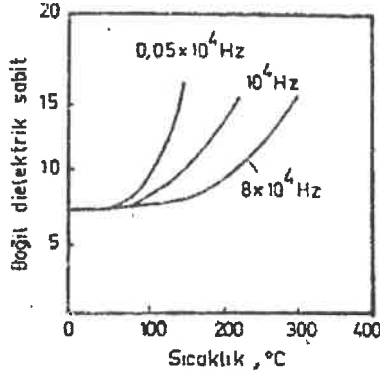
İyonik kutuplaşmalarda dielektrik kaybın çok düşük olduğu görülür ve  $10^{13}$  Hz üzerindeki frekanslarda bu tür kutuplaşma oluştuğu görülmez.

Elektronik kutuplaşma için çok düşük enerjiye ihtiyaç duyulur. Frekansları  $10^{14}$  ile  $10^{15}$  Hz arasında olan dalgaların enerjileri bu kutuplaşma türü için yeterlidir. Buradan dielektrik özellikler ile optik özellikler arasında yakın bir ilişkinin mevcut olduğu anlaşılabilir.  $10^{16}$  Hz'in üstündeki frekanslar, elektronik kutuplaşma oluşumuna izin vermez (Kittel 1996)

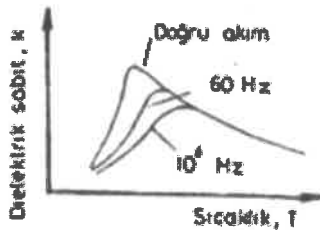
### 2.1.9. Sıcaklığın dielektik özelliklere etkisi

Sıcaklık arttıkça elektronların ve atomların enerjilerinin artmasından ötürü kutuplaşmanın kolaylaştığı bilinmektedir. Şekil 2.7 ve Şekil 2.8'de camın dielektrik sabiti

sıcaklıkla artarken polimerlerde belirli bir sıcaklığın üzerinde düşmeye başladığı görülmektedir (Kittel 1996)



Şekil 2.7. Camın dielektrik sabitinin sıcaklık ve frekansla değişimi (Kittel 1996)



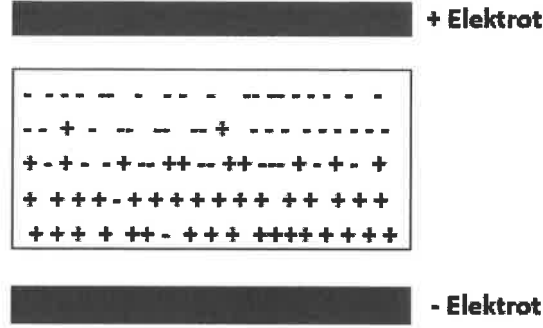
Şekil 2.8. Polimerlerde dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişimi (Kittel 1996)

Polimerik malzemelerde camsı geçiş sıcaklığının altında dielektrik sabitine yalnızca elektronik kutuplaşma etki eder. Bunun nedeni, bu sıcaklığın altında bağlarda bir dönme meydana gelmemesidir. Camsı geçiş sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda bağlarda dönme meydana gelir ve bu da dielektrik sabitinde artışa sebep olur. Bununla birlikte, sıcaklığın yükselmeye devam etmesi ile ısı titreşimlerinin arttığı ve kutupsal hareketlerin düzensizleşmeye başladığı görülür. Bu da dielektrik sabitinin azalmasına neden olur. Yine Şekil 2.7 ve 2.8’de görüldüğü gibi aynı sıcaklıkta frekansın artışıyla dielektrik sabitinin azaldığı söylenebilir (Kittel 1996).

#### 2.1.10. Dielektrik malzemeler

İyi elektriksel yalıtkanlığa sahip seramik malzemeler dielektrik malzemeler olarak adlandırılırlar. Bu malzemeler elektrik akımı ile elektriği iletmeseler de elektrik alanına maruz kalmaları halinde tepkisiz kalmamaktadırlar. Alan, bir elektrik dipol oluşturmak için malzeme içindeki yük dengesinde hafif bir kaymaya neden olarak dielektrik teriminin ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Bu mekanizma Şekil 2.9’da gösterilmektedir (Richersen 2005).





**Şekil 2.9.** Bir dielektrik malzemenin polarizasyonu sonucu depolanan yük artışının şematik gösterimi

Dielektrik malzemeler, geçirgenlikleri ( $\epsilon$ ) ve dielektrik kayıplarının ( $\tan \delta$ ) da birincil öneme sahip olduğu devre fonksiyonlarını yerine getirirler. Yalıtkanlar, esas olarak iletken elemanları yerinde tutmak ve birbirleriyle temas etmelerini önlemek için kullanılır. İyi bir dielektrik malzeme çok iyi bir yalıtkan olsa da tersi söz konusu değildir (Moulson ve Herbert 2003).

Seramik dielektrikler ve yalıtkanlar, göreceli geçirgenliği 6 olan sabuntaşından 20000'i aşan kompleks ferroelektrik bileşiklere kadar geniş bir yelpazeye sahiptir. Bu bağlamda; yalıtkanlar, dielektrik kayıpları kapasitörlerde kullanım için çok yüksek olsa da düşük geçirgenliğe sahip dielektrikler olarak sınıflandırılırlar (Moulson ve Herbert 2003).

Sınıf I dielektrikler, genellikle, dağılma faktörleri 0.003'ten düşük olan düşük ve orta geçirgenliğe sahip seramikleri içerir.  $\epsilon_r$  aralığı sabit sıcaklıkta 15– 500 aralığındadır (Moulson ve Herbert 2003).

II. Sınıf ve III. Sınıf dielektrikler, ferroelektrik malzemelere dayanan yüksek geçirgenliğe sahip seramiklerden oluşur. Bunların  $\epsilon_r$  değerleri 2000 ile 20000 arasındadır ve özellikler I. Sınıf dielektriklere göre sıcaklıkla, alan gücüyle ve frekansla değişiklik gösterir. Dağılma faktörleri genellikle 0.03'ün altındadır ancak bazı sıcaklık aralıklarında bu seviyeyi geçebilir ve çoğu durumda yüksek alternatif akım alanları uygulandığında çok yükselebilir (Moulson ve Herbert 2003).

Sınıf IV dielektrikler, kapasitörlerde dielektrik kalınlığını etkili bir şekilde azaltan iletken bir faz içerirler (Moulson ve Herbert 2003)

## 2.2. Seramikler

Seramik kelimesi Yunancada “yanmış şeyler” anlamına gelen keramos kelimesinden türetilmiştir. Webster seramikleri “çömlekçilikde kullanılan şeyler” olarak tanımlar. Bu tanımların her ikisi de ilk insanların kili biraz su ile karıştırıp, şekil verip güneşte kurutması ve ateşte pişirmeleri esasına dayanmaktadır. Sonuçta ortaya çıkan sert, kırılğan malzeme şimdilerde çömlek olarak tanımladığımız ilk seramiklerdir. Bununla birlikte, son bin yılda, seramik olarak adlandırdığımız birçok malzeme keşfedildi. Seramiğin tanımı, “toprak hammaddelerinden ısının etkisi ile oluşan katı eşyaları üretme ve kullanma sanatı” halini almıştır (Richersen 2005).

20. yüzyılın son yarısında, bilim adamları ve mühendisler, eski tanımlara tam olarak uyum sağlamayan kimyasal yöntemlerle seramik sentezlemeye başladılar. W. David Kingery seramikleri “temel bileşenleri metalik olmayan inorganik malzemeler olan katı eşyaların üretimi ve kullanımı sanatı” olarak tanımlamıştır (Kingery, 2013). Bu tanım temelde, seramiklerin organik malzeme ya da metal olmayan herhangi bir şey olabileceğini söylemekte ve malzemeleri temel olarak; seramikler, organikler ve metaller olarak üç ana grupta toplamaktadır. Diğer bir tanımlama ise “seramikler, doğada kristal halde bulunan ve  $Al_2O_3$ , SiC ve  $Si_3V_4$  gibi metalik ve metalik olmayan elementler içeren inorganik ve metalik olmayan malzemelerdir” (Chen 2010).

Endüstriyel seramikleri sınıflandırmak için birkaç geniş kategori tanımlanmıştır. Bunlar; kil bazlı ürünler, porselenler, refrakterler, camlar, çimento, aşındırıcılar ve ileri seramikler (Chen 2010). Eski uygarlıkların kullandığı hammaddelerin birçoğu bugün hala kullanılmakta olup seramik endüstrisinin büyük bir bölümünü oluşturmaktadır. Bu seramik ürünler, genellikle geleneksel seramikler olarak adlandırılırlar. Geleneksel seramiklerin önemli uygulamaları Çizelge 2.1’de gösterilmektedir.

**Çizelge 2.1.** Geleneksel seramikler (Richersen 2005)

<b>Porselenler</b>	Yemek takımları, sıhhi tesisat, emayeler, çiniler
<b>Kil bazlı ürünler</b>	Kanalizasyon borusu, tuğla, çömlek, kanalizasyon ve su arıtma sistemi bileşenleri
<b>Refrakterler</b>	Tuğla, döküm, çimento, pota, kalıp
<b>Yapı Malzemeleri</b>	Tuğla, blok, alçı, beton, çini, cam, cam fiber
<b>Aşındırıcı ürünler</b>	Taşlama, aşındırıcı, freze, kumlama nozulu, zımpara
<b>Cam</b>	Pencere, şişe, gözlük camı

### 2.2.1. Seramik malzemelerin sınıflandırılması

Seramik malzemeler en basit olarak geleneksel seramikler ve ileri seramikler olarak sınıflandırılmaktadırlar (Rahaman 2005). Geleneksel seramikler, en eski uygarlıklardan bu yana geliştirilen malzemelerle yakın ilişki içindedir. Bunlar genellikle; çiniler, kil yapıları malzemeler, kil bazlı refrakterler ve ayrıca çimento, beton ve camlar olarak gruplandırılabilirler. Geleneksel seramikler hala seramik endüstrisinin büyük bir bölümünü oluştururken, son yıllarda ilgi ileri seramiklere odaklanmıştır. İleri seramikler; elektriksel, manyetik, elektronik ve optik uygulamalar (fonksiyonel seramikler) için kullanılan seramikler ve yüksek sıcaklıklarda kullanılacak inşaat uygulamaları (yapı seramikleri) için kullanılan seramikleri içerir.

Seramik malzemeler farklı yollarla da sınıflandırılabilirler. Örneğin; fonksiyonel seramikler ve yapı seramikleri (Rajput 2007):

- Fonksiyonel sınıflandırma

- ✓ Aşındırıcılar : Alümina, zımpara
- ✓ Saf oksit seramikler : MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>
- ✓ Ateş kili ürünleri : Tuğla, karo, porselen vb.
- ✓ İnorganik camlar : Pencere camları, kurşunlu camlar vb.
- ✓ Çimento malzemeleri : Portland çimentosu, kireç vb.
- ✓ Kayalar : Granit, kumtaşı vb.
- ✓ Mineraller : Kuartz, kalsit vb.
- ✓ Refrakterler : Silika tuğlalar, magnezit vb.

- Yapısal sınıflandırma

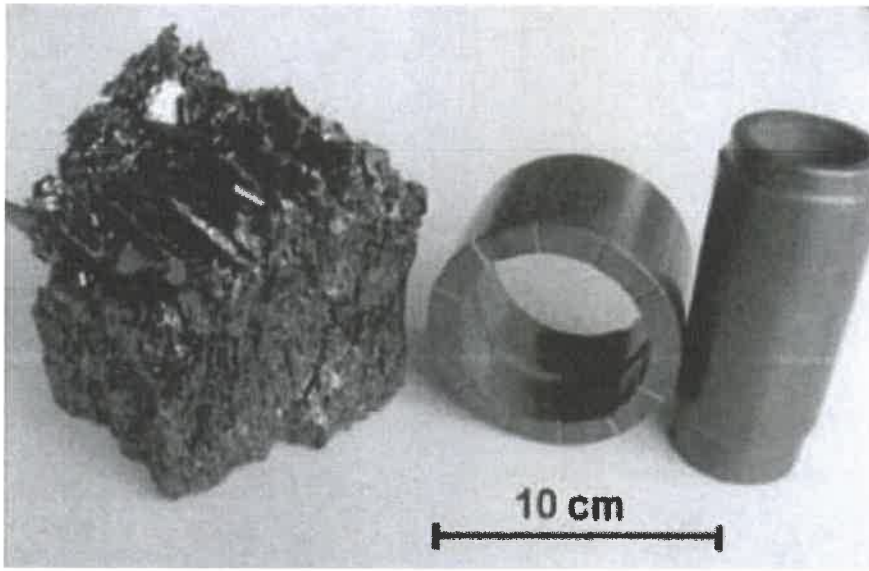
- ✓ Kristal seramikler
  - Tek fazlı : MgO vb.
  - Çok fazlı : MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vb.
- ✓ Amorf seramikler : Doğal ve sentetik inorganik camlar
- ✓ Camsı seramikler : Camsı matris içinde tutulan kristal fazlar ve kil ürünleri
- ✓ Çimento : Kristal fazlar ve kristal ve kristal olmayan fazlar

### 2.2.2. İleri seramik malzemeler

İleri seramikler, kompozisyonlarını ve iç yapılarını kontrol ederek olağanüstü özelliklere (üstün mekanik özellikler, korozyon direnci, termal, elektriksel, optik ve manyetik özellikler) sahip olacak şekilde tasarlanmış malzemelerdir. Bunlar; yapısal seramikler (aşındırıcı parçalar, kesme gereçleri, motor bileşenleri ve biyoseramikler),

elektriksel seramikler (kapasitörler, yalıtıcılar, altlıklar, entegre devre paketleri, piezoelektrikler, dielektrikler, mıknatıslar ve süperiletkenler), seramik kaplamalar (motor bileşenleri, kesme gereçleri ve endüstriyel aşındırıcı parçalar), kimyasal proses ve doğal seramikler (filtreler, membranlar, katalizörler ve kataliz destekleyici ürünler) olarak sınıflandırılırlar (Chen 2010).

İleri seramiklere örnek olarak, kimyasal tesisler için silisyum karbür (SiC) rulmanlar Şekil 2.1’de gösterilmektedir. Bu tarz cihazlar mutlaka ağır kimyasal ortamlara dayanabilmeli, yüksek basınç dayanımı göstermeli, yüksek sertliğe, düşük yoğunluğa, yüksek kırılma dayanımına sahip olmalı ve termal gerilme altında kararlı olmalıdır (Chen 2010).



**Şekil 2.10.** Yüksek sıcaklık ve korozyon dayanımlı silisyum karbür (SiC) ileri seramiği (sağda) ve silisyum karbürden üretilmiş katı malzeme (solda) (Chen 2010)

### 2.2.3. Seramik kristal yapılar

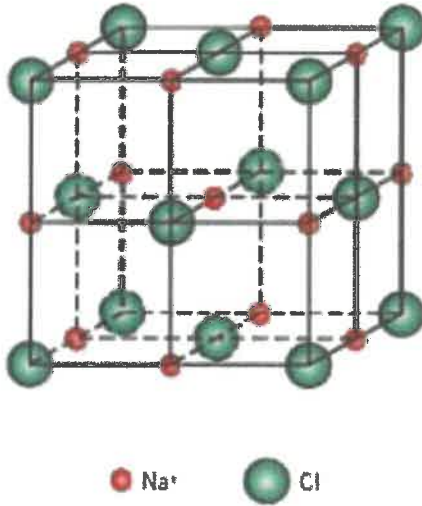
Kristal inorganik malzemelerin çoğu, anyonların (oksijen en yaygın anyonlardan biridir) ve metal atom katyonlarının (genellikle M ya da A olarak adlandırılırlar) anyon latisi içinde ara yerlere yerleşmesiyle oluşmuştur. En yaygın seramik kristal yapıların bazıları aşağıda tanımlanmıştır (Callister ve Rethwisch, 2013).

#### 2.2.3.1. Kaya tuzu yapısı

En yaygın seramik kristal yapısı belki de sodyum klorür (NaCl) ya da kaya tuzu türüdür. Bu yapıda  $\text{Na}^+$  ve  $\text{Cl}^-$  iyonları örgüye ardışık olarak dizilmişlerdir. Hem katyon, hem de anyonların koordinasyon sayıları 6’dır ve katyon yarıçapı oranı yaklaşık olarak 0,414 ile 0,732 arasında değişmektedir. Tek birim hücre için kristal yapıda (Şekil 2.11) küp merkezinde bulunan pozitif yüklü atom ve 12 adet küp kenarının her birinin ortasında

bir negatif yüklü atom bulunduran bir Yüzey Merkezli Kübik (YMK) düzeni oluşturulur. Eşdeğer kristal yapı, pozitif yüklü atomların yüzey merkezli kübik sisteme yerleşmesi ile oluşmaktadır. Sonuçta, kaya tuzu kristal yapısının birbiri içine geçmiş iki YMK kafesten oluştuğu düşünülebilir. Alternatif bir dizilim olarak atomlar yer değiştirmiş bir tarzda da örgü oluşturabilirler. Her birim küpte 4 adet sodyum klorür molekülü bulunmaktadır. Atom koordinatları aşağıdaki gibidir (Aydoğan, 2011).

Na :	$\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	$0 \ 0 \ \frac{1}{2}$	$0 \ \frac{1}{2} \ 0$	$\frac{1}{2} \ 0 \ 0$
Cl :	$0 \ 0 \ 0$	$\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0$	$\frac{1}{2} \ 0 \ \frac{1}{2}$	$0 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}$



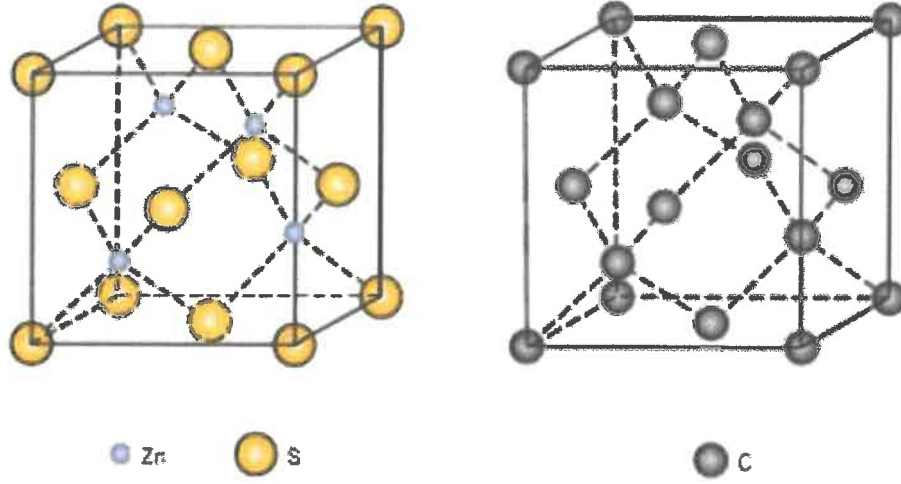
Şekil 2.11. Kaya tuzu kristal yapısının birim hücresi (Callister ve Rethwisch, 2013)

### 2.2.3.2. Elmas ve çinko sülfür yapısı

Bu yapıda, her bir karbon (C) atomu Şekil 2.3'teki gibi bir dörtyüzlünün köşelerinde olan, dört en yakın komşuyla kovalent olarak bağlıdır. Koordinasyon sayısı 4'tür. Bu yapı; Bravais örgüsü (0,0,0) ve  $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$  örgü noktalarında birer atom bulunan YMK yapıya sahiptir. Çinko sülfür (ZnS) ya da elmas yapı diğer bir deyişle birbirinden şeyrek cisim köşegeni tarafından ötelenmiş iki YMK yapısı olarak da tanımlanabilir. Yapıdaki atomlar birbirine kovalent bağlar ile bağlanmış C ya da çinko ve sülfür atomlarıdır (Aydoğan,2011).

Elmas yapıda 8 farklı konuma yerleşmiş karbon atomları mevcut olup, atomların koordinatları aşağıdaki gibidir:

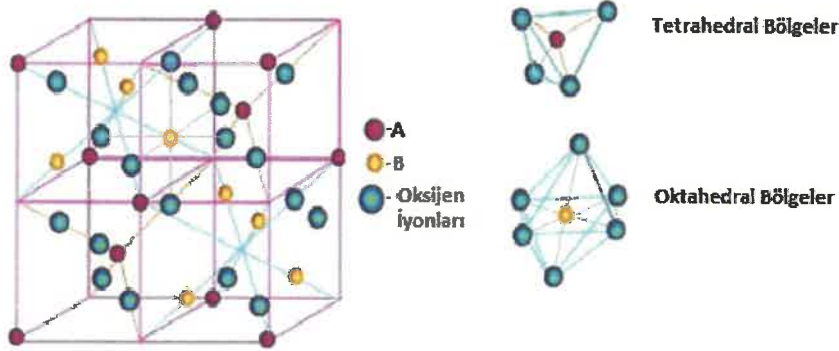
$$(0 \ 0 \ 0) \quad (0 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}) \quad (\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0) \quad (\frac{1}{4} \ \frac{1}{4} \ \frac{1}{4}) \quad (\frac{1}{4} \ \frac{3}{4} \ \frac{3}{4}) \quad (\frac{3}{4} \ \frac{1}{4} \ \frac{3}{4}) \quad (\frac{3}{4} \ \frac{3}{4} \ \frac{1}{4})$$



**Şekil 2.12. a)** Çinko sülfür (ZnS) kristal yapısının birim hücresi (sağda) ve elmas kristal yapısının birim hücresi (sağda) (Callister ve Rethwisch, 2013)

Bu kristal yapıya sahip diğer bileşikler ise GaAs, InSb, SiC, CdS vb. olarak sıralanabilir (Callister ve Rethwisch, 2013; Hook ve Hall,1999).

### 2.2.3.3. Spinel yapısı



**Şekil 2.13.** Spinel kristal yapısının birim hücresi (Callister ve Rethwisch, 2013)

$AB_2O_4$  genel formülüne sahip olan spinel yapısında kafeste birden fazla metal katyonu vardır (Şekil 2.13). Burada, A ve B farklı metal katyonlarıdır. Bu yapıya örnek olarak,  $MgAl_2O_4$  verilebilir. Bu yapı; kaya tuzu ve çinko sülfür yapılarının bir kombinasyonu olarak görülebilir. Anyonlar, genellikle oksijen, yine bir YMK kristal yapıya göre yerleştirilir. Normal bir spinel yapıda, iki değerlikli A iyonları tetrahedral bölgelerde ve üç değerlikli B iyonları oktahedral bölgelerde bulunurlar. Bir ters spinelde ise, 2 değerlikli A iyonları ve 3 değerlikli B atomlarının yarısı oktahedral bölgelerde,

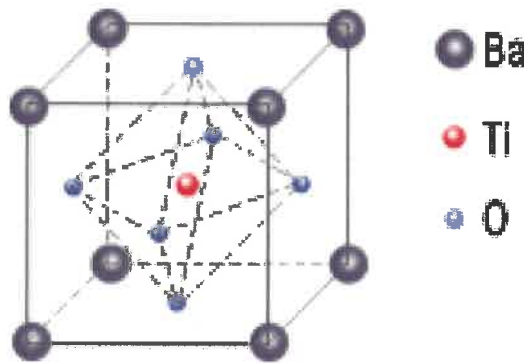
kalan B iyonları ise tetrahedral bölgelerde bulunurlar.  $Fe_3O_4$  gibi ferrit yapılarının birçoğu ters spinel yapıdadır (Callister ve Rethwisch, 2013; Aydoğan, 2011; Hook ve Hall 1999).

#### 2.2.3.4. Diğer önemli seramik yapıları

Basit ve karmaşık stokiometriye sahip bileşiklere bağlı olarak ortaya çıkan çok daha farklı kristal yapılar da mevcuttur. Bu yapılar genellikle yıllardır geliştirilen kristalografilerine bağlı olarak spesifik olarak adlandırılırlar. Örneğin; korindon yapısı:  $Al_2O_3$ , rutil yapısı: Titanya ( $TiO_2$ ), florit yapısı: Kalsiyum florit ( $CaF_2$ ). Mevcut teknolojik öneme sahip diğer bir yapı ise perovskite kristal yapısıdır. Perovskite kristal yapısına sahip bileşiklerin genel formülü  $ABO_3$ 'tür.  $BaTiO_3$  ve yüksek sıcaklık süperiletkenleri bu kristal yapıya sahip bileşiklere örnek verilebilir (Callister ve Rethwisch, 2013).

#### 2.2.4. $BaTiO_3$ 'ün kristal yapısı

$BaTiO_3$ , dielektrik kapasitörlerden doğrusal olmayan optik cihazlara kadar geniş bir uygulama alanına sahip, iyi bilinen bir klasik ferroelektriktir. Yüksek sıcaklıklarda  $BaTiO_3$  kübik yapıya sahip paraelektriktir. Sıcaklık  $125\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin altına düştüğünde, paraelektrik kübik  $BaTiO_3$  ferroelektrik tetragonal faza dönüşür.  $125$  ve  $8\text{ }^\circ\text{C}$  arasında, tetragonal yapıdaki ferroelektrik  $BaTiO_3$  kararlıdır.  $8$ – ( $-71$ )  $^\circ\text{C}$  aralığında, kararlı yapısı ortorombiktir. Son olarak,  $-71\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin altında  $BaTiO_3$  rombohedral yapıya sahip bir ferroelektriktir.  $BaTiO_3$ 'ün kristal yapıları ve özellikleri, bu sistemde piezoelektriklik ve ferroelektrikliğin keşfedilmesini takip eden yarım yüzyıldan fazla bir süredir yoğun bir şekilde çalışılmaktadır (Pradhan ve Roy 2013; Wang vd. 2010).



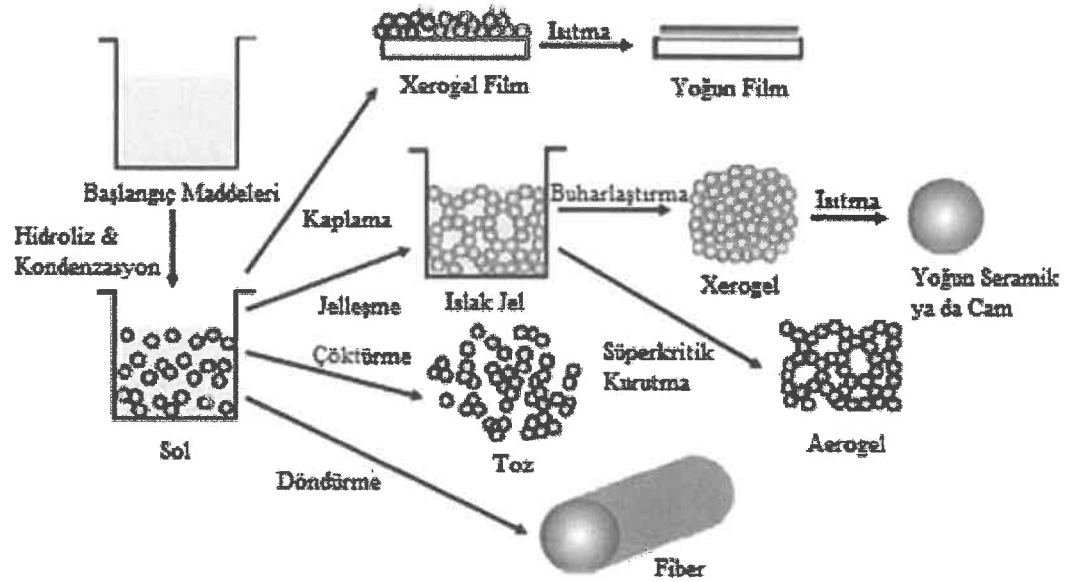
Şekil 2.14.  $BaTiO_3$ 'ün kristal yapısı (Wang vd. 2010)

### 2.3. Sol-jel Metodu

Sol-jel yöntemi ile üretim, sıvı bir faz içinde bulunan katı partiküllerden oluşan koloidal süspansiyonların (sol) ve devamlı bir sıvı faz içerisinde üç boyutlu inorganik ağ yapıların (jel) oluşması süreçlerini içerir. Sol, katı taneciklerin sıvı içinde kararlı bir

süspansiyondur. Sol-jel tekniğinde, öncül olarak metal alkoksit ya da tuzları ile çözücü olarak kullanılan su ya da alkol içeren bir çözelti hazırlanır, bu çözelti (sol) jelleştirildikten sonra çözücüler yapıdan uzaklaştırılır. Sol, sıvı içinde asılı kalan katı kolloidler olarak adlandırılan katı tanecikler tarafından oluşur. Bu moleküller, aralarında var olan Van der Waals kuvvetleri ve elektriksel kuvvetler nedeniyle dibe çökmezler. Jel ise, moleküllerin süspansiyon içerisinde genişleyerek makro boyutlara ulaşmış şeklidir. Katı ve sıvı faz arasında bulunan kararlı bir haldir. Sol-jel yöntemi; solüsyon-jelleşme kelimelerinin kısaltması olarak kullanılmaktadır. 1840'larda ortaya çıkmasına rağmen, 1930'ların sonlarında yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır (Gupta ve Chaudhury 2007; Maduraiveeran ve Ramaraj 2007; Pakizeh vd. 2007).

Sol-jel yöntemi, ince film kaplamaların, toz ve fiberlerin sentezlenmesi ve üretiminde kullanılabilir (Toygun vd 2013).



Şekil 2.15. Çeşitli sol-jel türevli ürünlerin şematik gösterimi (Toygun vd 2013)

Sol-jel yönteminde çözeltiler üç çeşit temel bileşenden oluşmaktadır. Bunlar: Öncül (başlangıç malzemesi), çözücü ve katalizördür.

Öncül olarak kullanılacak tüm malzemeler sol-jel işleminde kullanılabilirler. Bunlar genel olarak iki temel grup altında toplanabilirler: metal tuzları ve metal alkoksitler (Pierre 1998; Kloskowi vd. 2010; Toygun vd 2013) Metal alkoksitler yüksek elektronegatifliğe sahip OR grupları içerirler ve bu nedenle reaksiyonlarda sıklıkla kullanılırlar. Bunun yanında; ısı, ışık ve neme karşı çok duyarlıdırlar. Metal tuzlarının yarattığı safsızlıklar organik gruplardan kaynaklanmazken, metal alkoksitlerin meydana getirdikleri safsızlıklar bileşimlerdeki organik gruplardan kaynaklanmaktadır (Toygun vd 2013).

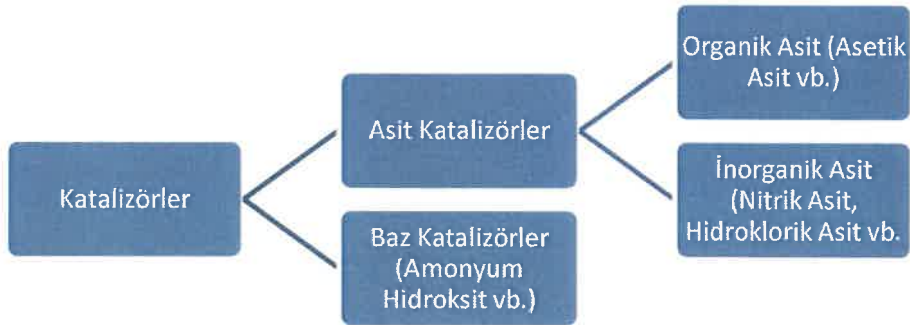


Metal tuzları ve alkoksitlerin kimyalarındaki farklılıklardan ötürü kullanılması gereken çözücü de değişmektedir. Dolayısı ile çözücü seçiminde bu farklılıklar göz önüne alınmalıdır. Çözelti hazırlanırken kullanılabilecek çözücüler, su ya da alkol gibi herhangi bir organik çözücü olabilir.

Genel olarak alkoksitler su ile kimyasal bir tepkimeye girmediğinden; sol-jel solüsyonu hazırlanırken metal alkoksitler için çözücü olarak alkoller seçilirken, metal tuzları için su kullanılmaktadır.

Su, sol-jel kimyasında önemli bir parametredir. Bu nedenle, alkollerden daha detaylı incelenir. Su; sıcaklık, katalizör vb. parametrelere kıyasla kimyasal reaksiyonlara doğrudan dahil olur ve moleküler yapıyı oluşturmada da aktif bir bileşendir (Brinker ve Scherer 1989; Wright ve Sommerdijk 2001, Toygun vd 2013). Reaksiyonları hızlandırmak ve yavaşlatmak için stokiometrik orana göre su miktarını arttırıp azaltabilmemiz suyun bu proses için ne kadar büyük öneme sahip olduğunu göstermektedir (Pierre 1998).

Sol-jel prosesinde katalizör olarak kullanılan malzemeler asitler ve bazlar olmak üzere iki ana grupta incelenir. Genel olarak kullanılan katalizörler Şekil 2.16'de verilmektedir (Toygun vd. 2013).



**Şekil 2.16.** Katalizörlerin sınıflandırılması (Toygun vd. 2013)

Sol-jel prosesinde var olan çözelti içinde asılı duran kolloidlerin tüm çözeltinin hacmine eşit olduğu durumda çapraz bağlı ya da büyük moleküller çözeltiyi stabil halde tutarak, viskoz, elastik yapıya sahip “jel” olarak adlandırılan jölemsi bir katı faz oluşturur (Şekil 2.17).



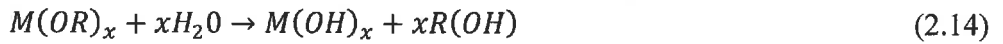
Şekil 2.17. Jel oluşumu (Jones 1989)

Oluşan bu faz, parçacıklar arasında bulunan çapraz bağların miktarı ile doğrudan ilişkilidir. Çapraz bağ miktarının çok sayıda olması yapının sertliğini arttırırken, çapraz bağların azalması sonucunda yapının sertliğinin daha düşük olduğu söylenebilir (Jones 1989). Sol-Jel sürecin kontrolü çok önemlidir. Partikül yoğunluğunun jelleşme sürecinin artmasıyla arttığı bilindiğinden, düşük yoğunluklu ve poroz ürünler elde etmek için jelleşme süresi en önemli parametredir (Dilsiz ve Akovalı 2002). Jelin kurutulması sırasında, gözenekler meydana gelir. Bu gözeneklerin yüzey gerilimlerinden ötürü de çatlakların oluşma ihtimali artar. Bu nedenle; kurutma işlemi sol-jel prosesinde kritik bir öneme sahiptir. Kurutma işlemi, jel içinde bulunan alkoksit kaynaklı su ve alkol gibi organik bileşikleri yapıdan uzaklaştırmaktır. Kurutma sırasında jel, mikro gözenekli katı bir faz olan Kerojel (Xerogel)'e dönüşene kadar büzüşmeye başlar. Bu proses, çok yavaş ve kontrollü (çok düşük hızlı) sıcaklık değişimi sonucunda oluşur. Jelin kurutulması sonucunda Şekil 2.15'te görüldüğü gibi fiberler, kaplamalar ve tozlar da elde edilebilir. Sol-jel yöntemi ile üretilen kaplamaların kalınlıkları kurutma hızı ile de doğrudan ilişkilidir (Jones 1989).

### 2.3.1. Alkoksit yöntemi

Kimyasal formülleri  $M(OR)_k$  olan metal alkoksitler, sol-jel çözeltilerini hazırlamak için en iyi öncüller olarak bilinirler. Kimyasal formülde, M; metali, OR; alkil grubu ve k; metalin iyonik yükünü temsil eder.

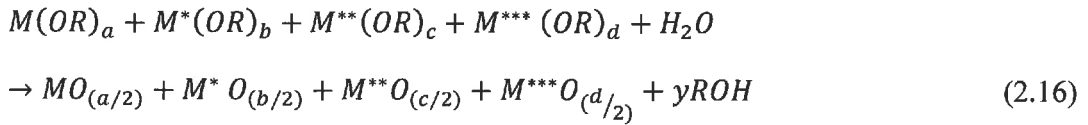
Sol-jel prosesinde hidroliz reaksiyonu genel olarak;



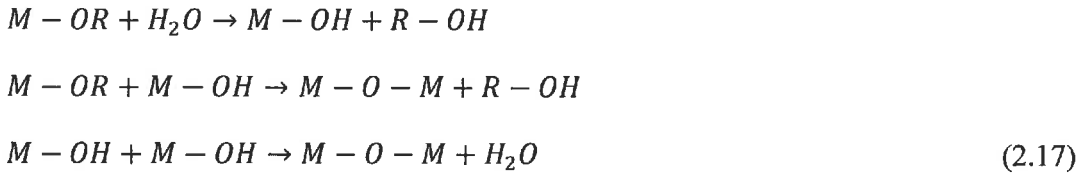
reaksiyonları ile ifade edilir.

2.14 numaralı denklemde görüldüğü üzere kimyasal olarak  $R(OH)$  ile tanımlanan alkol açığa çıkmaktadır. Reaksiyon sonucu oluşan bu alkol ortamdan kolayca uzaklaştırılabilmektedir. Çözünen metali ya da alkil grubunu değiştirerek öncül olarak

kullanılan metal alkoksitlerinin fiziksel özellikleri değiştirilebilir. Metal alkoksitler genel olarak pahalı olmamakla birlikte saflıkları distilasyon yoluyla kolayca arttırılabilir. Çift alkoksitler uçucu olmalarına karşın saflıklarını arttırmak için uygulanan distilasyon işlemi sonucunda stokiyometrik oranlarını muhafaza edebilme yeteneğine sahiptirler. Metal alkoksitler hakkında sahip olduğumuz bilgilerin temelleri Bradley ve arkadaşları tarafından atılmıştır (Bradley vd. 1978). Çok bileşenli kimyasal sistemler oluşturabilmek için öncelikle sistem içinde bulunacak bileşenlerin alkoksitleri uygun çözücü içinde çözülerek çözeltiler hazırlanmalı, ardından sisteme su ekleyerek elde edilmek istenen oksit solüsyonları elde edilmelidir. Dört bileşenli bir sistem için hidroliz reaksiyonlarını yazmak istersek;



çoklu sistemlerin reaksiyonları klasik hidroliz reaksiyonlarından daha karmaşıktır. İlk olarak metal alkoksit öncüllerinden metallerin hidroksitleri oluşmakta ve ardından bu gruplar kendi aralarında ya da hidroliz reaksiyonuna girmemiş diğer alkoksit grupları ile kondenzasyonu sonucu M-O-M bağları açığa çıkmaktadır.



Öncül olarak kullanılan metal alkoksitlerin miktarlarına bağlı olarak oluşan polimerlerin kompleksliği de değişmektedir. Hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları sonucu oluşan polimerlerin katılaşması, reaksiyonların son aşamasında meydana gelen çapraz bağlar, jelleşme ve çökme ile meydana gelir (Guangha 1991).

Reaksiyonun önemli parametrelerinden biri olan reaksiyon hızının kontrolü ile homojen ürünler elde edilmesine olanak sağlanmaktadır. Bilhassa hidroliz reaksiyonları sırasında meydana gelecek bir hız değişimi ürünün homojenitesini olumsuz yönde etkileyecektir. Silisyum içeren sistemleri ele alacak olursak; silisyum alkoksitlerinin hidroliz hızının düşük olması nedeniyle reaksiyon hızını arttırmak için sisteme ilave edilecek su, silisyumun reaksiyona girmesine engel olarak oluşan ürünün homojenitesini kaybetmesine sebep olur. Bunun önüne geçebilmek için alınabilecek önlemler aşağıdaki gibidir:

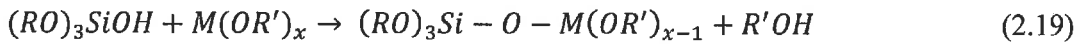
- a- Alkoksit ve uygun organik çözücü ile hazırlanan çözeltinin ortamdaki nem ile jelleşmesi beklenerek, hidroliz reaksiyon hızının ani biçimde değişmemesi sağlanabilir.
- b- Su ve alkol içerisinde çözünmüş katalizör (asidik veya bazik) içeren çözelti kontrollü biçimde alkoksit çözeltisine eklenerek hidroliz olmuş ürünler

oluşması sağlanabilir. Böylece, viskozite artışı ile birlikte jelleşme meydana gelir.

Bunların yanı sıra, hidroliz hızı değişiminden kaynaklanan sorunların önüne geçmek için kullanılabilecek diğer bir metot ise, öncelikle silisyum alkoksitin eşdeğer miktarda su ve asit katalizörlüğünde reaksiyona sokulması,



ardından kalan alkoksitlerin sisteme eklenmesi ile silanol gruplarının reaksiyona girmesi sonucu çözünebilen metalosiloksan gruplarının oluşmasıdır.



Bahsi geçen reaksiyonlar sol-jel prosesi dışında çok miktarda siloksi-metal monomerleri ile polimerlerinin üretilmesinde de kullanılırlar (Guangha 1991).

### 2.3.2. Alkoksit tuz yöntemi

Alkoksit yönteminin başlangıç aşamasında alkoksit grupların hidrolizi ile metal-oksijen-metal bağlarını oluşturabilmek hedeflenir. Ancak, bazı metallerin alkoksitlerinin üretilmesi zor olduğu için bunların tuzlarını kullanmak daha avantajlı olabilmektedir. Örnek vermek gerekirse, I. ve II. grup elementlerinin alkoksitlerinin uçuculukları düşüktür ve bununla birlikte çözünürlükleri de çok yüksek değildir. Bu nedenle, bu elementlerin tuzlarını kullanmanın avantajlı olduğu düşünülerek genellikle tuzları kullanılır. Ayrıca, bu elementlerin tuzları termal ve oksitlenme yolları ile kolayca oksit formlarına dönüşebildiklerinden bu reaksiyonlar için uygundur. Buna ek olarak, bu tuzlar son derece yüksek saflıkta üretilebilirler. Asetatlar, formatlar, sitratlar organik asit tuzları olarak kullanılırken nitratlar ise anorganik asit tuzları olarak kullanılırlar (Guangha 1991). Tuz kullanarak solüsyon elde etmek için öncelikle metal alkoksitlerin çözeltileri hazırlanır ve diğer tuzların su ya da tercihen alkol içeren çözeltileri ilk çözeltiye eklenir. Devamlı olarak karıştırılır ve jelleşme meydana gelir (Guangha 1991).

### 2.3.3. Sol-jel kaplama metodu ve uygulamaları

Sol-jel kaplamalar, güneş pilleri, ultraviyole ışın filtreleri, süperiletken filmler, nem koruması amaçlı optik camların üretilmesi vb. uygulama alanlarına sahiptirler (Palalı 2005; Esen 2017).

Sol-jel yöntemi ile kaplanacak metal, cam vb. altlık malzemeleri öncelikle kimyasal temizleme işlemine tabi tutulur ve ardından hazırlanmış çözelti ile kaplanırlar. Altlık numuneleri atmosfer ortamında hidroliz olduktan sonra yoğunlaşır ve ısıl işlem uygulamasının ardından yoğunlaşma sağlanır.

Sol-jel kaplamalar üç temel yöntem ile üretilirler. Bunlar:

1. Döndürerek kaplama
2. Daldırarak kaplama
3. Püskürterek kaplama'dır.

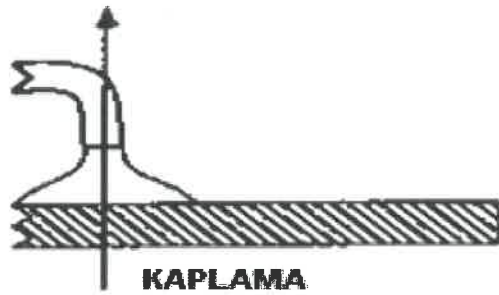
### 2.3.3.1. Döndürerek kaplama (spin coating)

Döndürme ile kaplama kaplama üretiminde uzun yıllardır kullanılmaktadır. Bu yöntem, mükemmel yakın homojeniteye sahip yarıiletken oksitlerin hazırlanması, istenilen stokiometrik oranda malzeme üretimine imkân tanınması ve üretilen malzemenin saflığının çok yüksek olmasının yanında film üretim sürecindeki parametrelerin kontrol edilebilir olması gibi üstünlüklere sahiptir. Sol-jel döndürerek kaplama prosesi Şekil 2.18'de gösterilmektedir.



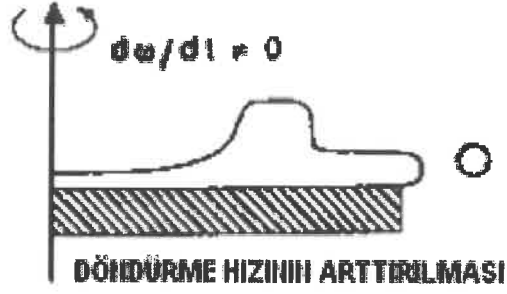
Şekil 2.18. Döndürerek kaplama prosesi (Kayaer 2014)

İlk aşama, sol-jel solüsyonunun altlık üzerine damlatılması idir. Bu aşamada, solüsyonun belli boyutun üstündeki partikülleri içermemesi ve altlık üzerine yapışması gerekmektedir.



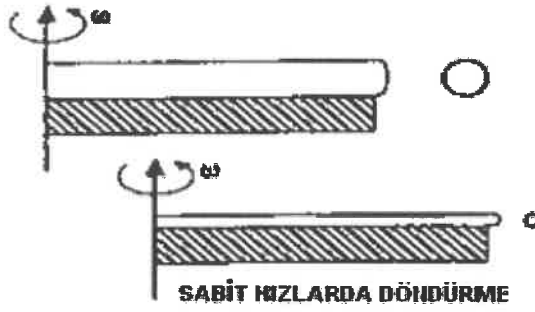
Şekil 2.19. Solüsyonun altlığa damlatılması (Kayaer 2014)

İkinci aşama, solüsyonun altlık yüzeyine yayılması ve merkezkaç kuvveti etkisi ile fazla solüsyonun yüzeyden atılması için altlığın ivmelendirilmesidir.



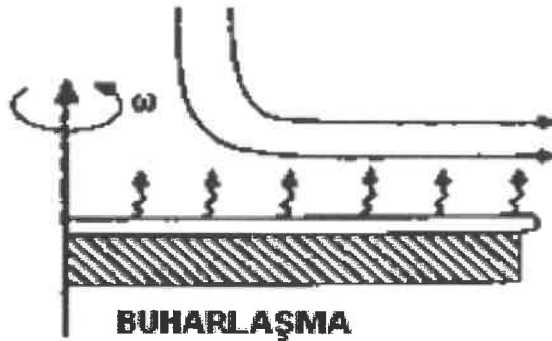
Şekil 2.20. Solüsyonun altlığa homojen biçimde yayılması (Kayaer 2014)

Üçüncü aşama, altlığın sabit hızla döndüğü ve solüsyon akışkanlığının artmasına engel olunan aşamadır. Döndürme hızı artırıldığında, filmin kalınlığında azalma ve homojenitesinde artış gözlenirken döndürme hızı azaltıldığında ise filmin kalınlığında artış olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 2.21. Solüsyonun yüksek hızla döndürülmesi (Kayaer 2014)

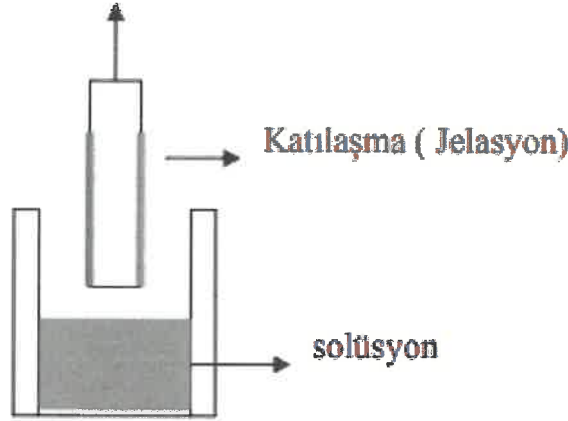
Dördüncü aşama, filmin incelmesinin bittiği ve buharlaşma ile birlikte jel oluşumunun başladığı adımdır.



Şekil 2.22. Buharlaşma ve film oluşumu (Kayaer 2014)

Kaplama işlemi bittikten sonra filmlerin yapılarında mevcut olan organik kalıntılardan kurtulmaları için kurutma ve ısıtma işlemi devreye girmektedir. Organiklerin yapıdan uzaklaştırılması için kurutma işlemini takiben 400-600 °C sıcaklıkları arasında ısıtma işlemi tabi tutulması ile aynı zamanda filmin kristal yapısının oluşması da sağlanabilecektir (Kayaer 2014)

### 2.3.3.2. Daldırarak kaplama (dip coating)



Şekil 2.23. Daldırarak kaplama (Palalı 2005)

Sol-jel daldırma yöntemi ile pürüzsüz yüzeyler oksit tabakalarla kaplanabilirler. Yüzeyde yaklaşık 1000 nm kalınlığa ulaşılmaktadır.

Yöntemin esası, kimyasal temizleme çözeltileri ile temizlenip kurutulmuş altlıkların hazırlanmış solüsyona sabit hızda daldırılıp çıkartılmasına dayanır. Fazla çözeltili çıkartılırken altlık üzerinden akar ve altlık üzerinde kalan çözeltili kaplamayı oluşturur. Ardından çözeltili içerisinde bulunan organik kalıntıları yapıdan uzaklaştırmak için kaplanmış numune, 400-600 °C'ye ısıtılarak kurutma ve ısıtma işlemine tabi tutulur ve yüzeyde oksit tabakası oluşur (Palalı 2005).

### 2.3.3.3. Püskürterek kaplama (spray coating)

Püskürtme ile kaplama tekniği olarak adlandırılan bu proste hazırlanan çözeltili, yüksek bir basınç ile nozülde püskürtülerek atomizasyon yöntemine benzer bir şekilde ince damlacıklar üretilmesi esasına dayanır. Kaplanacak altlık üzerine üretilmiş bu damlacıkların püskürtülmesi ile kaplama üretilir (Evcin 2006). Kullanılan altlığın sıcaklığı prosesi etkilemez. Sıvı damlacıkların reaktiviteleri nedeniyle altlık yüzeyinde devamlı bir film oluşumu meydana gelir. Üretilen filmler çözücünün buharlaştırılması için kurutulurlar ve ısıtma işlemi tabi tutulurlar. Bu kaplama yönteminde, kaplama sıvı damlacıklarının altlık üzerine kuru tanecikler olarak yapışması ile kaplama üretilir. Kaplama işleminin hızı yaklaşık olarak 1 m/dak'dır (Babür 2013).

Püskürtme ile kaplama tekniğinin yüksek üretim hızına sahip olması, homojen olmayan karmaşık şekilli altlıkları kolayca kaplayabilmesi, maliyetinin yüksek olmaması ve sürekli proses edilebilme gibi özellikleri bu yöntemin üstünlükleri arasında sayılabilir. Bu avantajların yanı sıra aynı kalınlığı tekrarlanan işlemlerde elde edebilmenin zorluğu ve kalınlığın yüzeyin tüm kısımlarında eşit olmaması dezavantajları olarak göze çarpmaktadır (Evcin 2006).

Bu yöntemle genellikle sanayide birçok sektörde kullanılan organik kökenli kaplamalar yapılır. Ayrıca optik özelliklerinin iyileştirilmesi amaçlanan kaplamalar için daldırarak kaplama yöntemine göre daha uygulanabilir (Gören 2013). Genellikle preslenmiş camdan, rastgele şekil verilmiş cam ürünlere kadar geniş bir yelpazede altlığın kaplanmasını sağlar. (Evcin 2006).



### 3. MATERYAL VE METOT

#### 3.1. Giriş

Bu bölümde, çalışma gerçekleştirilirken yapılan deneysel çalışmalar ve kullanılan cihaz ve yöntemler tanıtılacaktır.

#### 3.2. Materyal

Bu kısımda, deneysel çalışmalar sırasında kullanılan malzeme ve cihazlar kısaca tanıtılacak ve proses içinde kullanım amacı belirtilecektir.

##### 3.2.1. Manyetik karıştırıcı

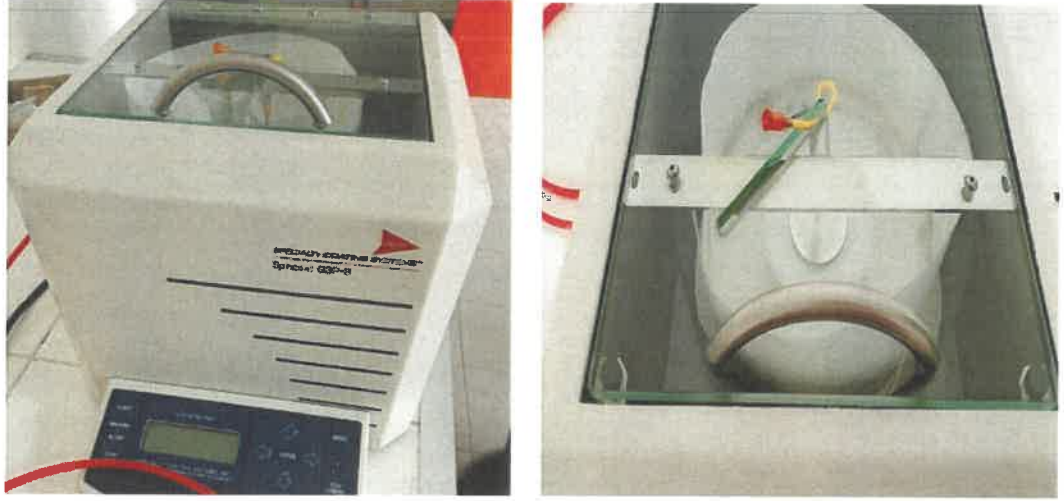
Deneysel proseslerde kullanılan metalik öncüller ve çözücüler, Şekil 3.1.'de görülen IKA-WERKE marka RT 15 modeli manyetik karıştırma cihazı ile uygun bileşimler haline getirilmiştir.



Şekil 3.1. Manyetik karıştırıcı

##### 3.2.2. Döndürerek kaplama cihazı

Şekil 3.2.'de görülen SCS marka G3P-8 model döndürme ile kaplama cihazı (spin coater) ile akışkan çözelti, kaplama haznesine yerleştirilmiş halde bulunan altlığın üzerine damlatılarak yüksek hızda döndürülmesi ve böylece fazla çözeltinin yüzeyden atılarak altlık üzerinde ince film oluşumu sağlanmıştır.



a

b

Şekil 3.2. Döndürerek kaplama a) cihazı ve b) kaplama haznesi

### 3.2.3. Ultrasonik banyo

Şekil 3.3.'te görülen ISOLAB marka ultrasonik banyo ile kaplanacak altlıkların sırasıyla etanol, saf su ve aseton ile temizlenmesi sağlanmıştır.



Şekil 3.3. Ultrasonik banyo

### 3.2.4. Fırın

Şekil 3.4.'te görülen Protherm marka tüp fırın ile kaplanmış altlıkları dakikada 5°C hızıyla 400 °C'ye ısıtılmış. Bu sıcaklıkta 1 saat bekletilmiş ve ardından yine aynı hızla oda sıcaklığına kadar kurularak ısıl işlem uygulanmıştır.



Şekil 3.4. Isıl işlem fırını

### 3.2.5. Hassas Terazi

Deneyel çalışmalar sırasında sol-jel çözeltilerini hazırlamak için kullanılması gereken yoz ürünlerin ağırlıklarını ölçmek için Şekil 3.5.'te görülen OHAUS marka virgülden sonra 4 birim hassasiyetine ve maksimum 210 gr tartım kapasitesine sahip PA214C model hassas terazi kullanılmıştır.



Şekil 3.5. Hassas Terazi

### 3.2.6. pH metre

Hazırlanan sol-jel çözeltilerinin pH ölçümlerini yapmak için Şekil 3.6.'daki METTLER TOLEDO marka pH metre kullanılmıştır.



Şekil.3.6. pH metre

### 3.3. Ölçümler

Üretilen ince filmlerin karakterizasyonunu yapabilmek için aşağıda belirtilen yollar izlenmiştir.

#### 3.3.1. X-Işınları kırınımı cihazı

Bu çalışmada üretilen ince filmlerin X-ışını kırınım analizleri, Rigaku Ultima III (CuK<sub>α</sub>, 40 kV, 40mA, 1.54A<sup>0</sup>) difraktometresi (Şekil 3.7.) kullanılarak elde edildi. Ölçümler oda sıcaklığında ve  $20^0 \leq 2\theta \leq 80^0$  aralığında 0,02<sup>0</sup>'lik adımlarla yapıldı.



Şekil.3.7. X-ışını difraktometresi cihazı

### 3.3.2. Taramalı elektron mikroskobu

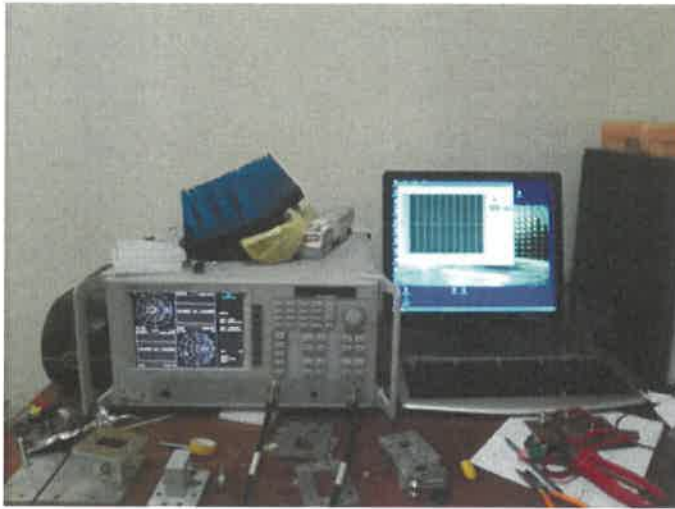
Filmlerin yüzey morfolojilerini incelemek üzere görüntülerini almak için kullanılan ZEISS marka EVO 50 model Taramalı Elektron Mikroskobu cihazı Şekil 3.8.'de gösterilmektedir.



Şekil 3.8. Taramalı elektron mikroskobu

### 3.3.3. Vektör network analyzer

Şekil 3.9.'de görülen ANRITSU marka MS4624B model vektör network analyzer cihazı, dielektrik sabiti ölçülürken kullanıldı. Dalga kılavuzu adaptörleri yardımıyla yansıma iletim hat teorisi kullanılarak manyetik dalgalardaki süreksizliği tanımlayan saçılma parametreleri ölçülerek dielektrik sabiti hesaplandı. Saçılma parametreleri ölçümünde, geriye yansıyan ve iletilen dalgaların analizi kullanıldı. Ölçüm, 3.2 GHz ile 7 GHz aralığındaki frekanslarda yapıldı.

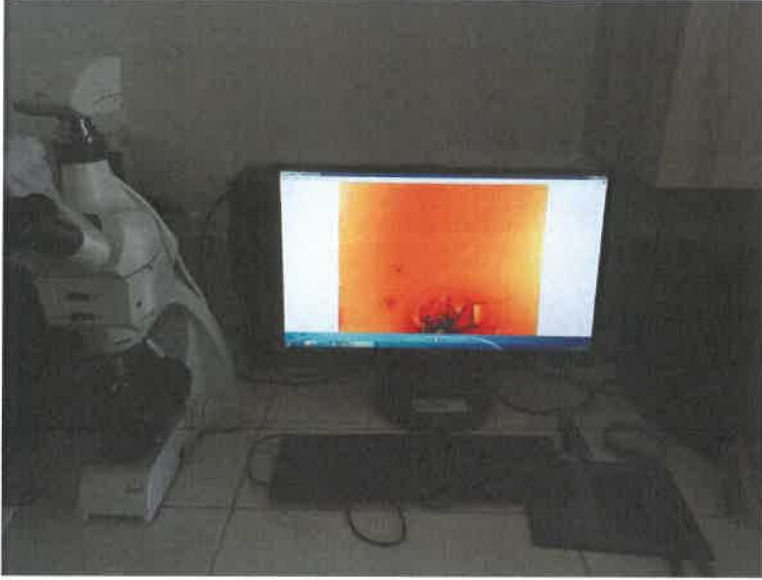


Şekil 3.9. Vektör network analyzer



### 3.3.4. Polarize mikroskop ile mikroyapı incelemesi

Şekil 3.10.'de yer alan Lecia marka polarize ışık mikroskobu kullanılarak kaplamaları 10 büyütmede görüntülenerek mikroyapı resimleri kaydedildi.



Şekil 3.10. Polarize ışık mikroskobu

### 3.3.5. Atomik kuvvet mikroskobu

Şekil 3.11.'de  $45\mu\text{m} \times 45\mu\text{m}$ 'lik alanda 3 boyutlu yüzey analizi elde etmek için kullanılan Park Systems marka XE-70 model Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) cihazı gösterilmektedir.



Şekil 3.11. Atomik kuvvet mikroskobu

### 3.3.6. Film kalınlık ölçüm cihazı

Şekil 3.12.'da hazırlanan ince filmlerin kalınlıklarını ölçmek için kullanılan Mahr marka MarSurf PS10 model kalınlık ölçüm cihazı gösterilmiştir.



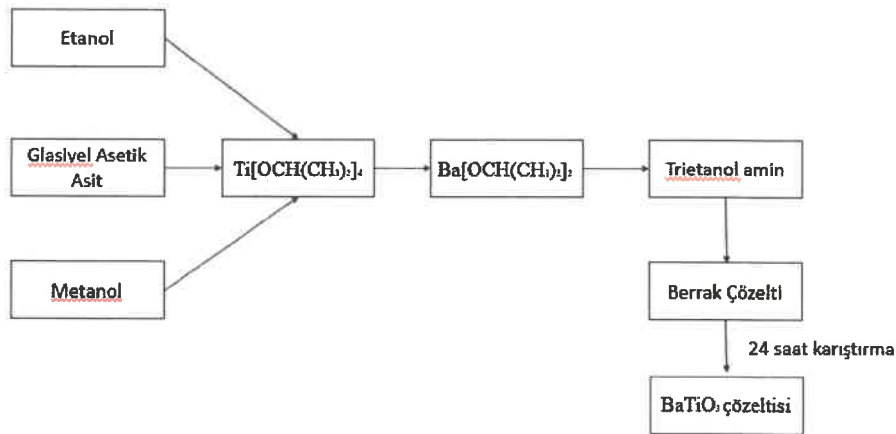
Şekil 3.12. Film kalınlık ölçüm cihazı

### 3.4. İnce Filmlerin Hazırlanışı

Sol-jel spin coating yöntemi ile üretilen filmler, belli oranlardaki kimyasalların çözücüler ile homojen bir şekilde belli sıcaklık ve sürelerde karıştırılması ile elde edilen çözeltilerin önceden belirlenmiş bir hızda belirli süre boyunca döndürülerek kaplanması ile oluşturuldu.

#### 3.4.1. Çözeltilerin hazırlanması

Bu çalışmada, hazırlanan sol-jel çözeltilerinin en temel şematik gösterimi Şekil 3.13.'deki gibidir.



Şekil 3.13. BaTiO<sub>3</sub> çözeltisinin hazırlanışının şematik gösterimi

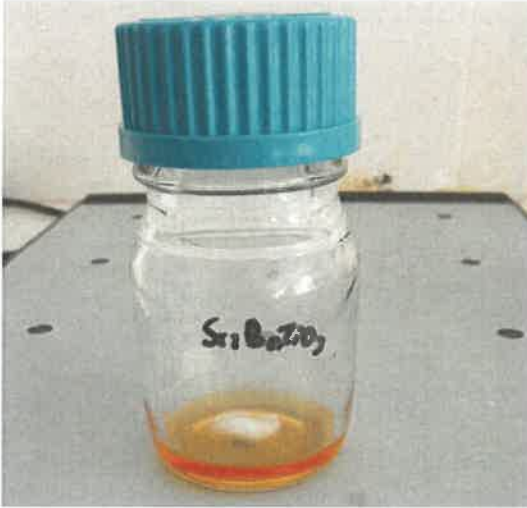
### 3.4.1.1. $BaTiO_3$ çözeltisinin hazırlanması



Şekil 3.14. Hazırlanmış  $BaTiO_3$  çözeltisi

0.353 gr baryum (2,4) pentadiyonat ( $C_{10}H_{14}BaO_4 \cdot XH_2O$ ) (% 95, Alfa Aesar) ile 0.298 ml titanyum izopropoksit ( $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$ ) bileşikleri 4 ml glasiyel asetik asit, 1 ml etanol ve 1 ml metanol içerisinde çözüldü. Çözeltinin tamamen homojen olması için uygun miktarda trietanol amin eklendi ve 24 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Çözeltinin pH değeri 5.3 olarak ölçüldü.

### 3.4.1.2. $Sr:BaTiO_3$ çözeltisinin hazırlanması



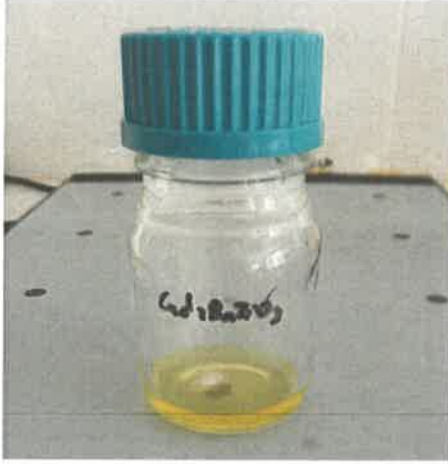
Şekil 3.15. Hazırlanmış  $Sr:BaTiO_3$  çözeltisi

0.168 gr baryum (2,4) pentadiyonat ( $C_{10}H_{14}BaO_4 \cdot XH_2O$ ) (% 95, Alfa Aesar) ile 0.298 ml titanyum izopropoksit ( $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$ ) ve 1.103 gr Strontium isopropoxide ( $C_6H_{11}O_2Sr$ )(%99.9 Sigma-Aldrich) bileşikleri 4 ml glasiyel asetik asit, 1 ml etanol ve 1 ml metanol içerisinde çözüldü. Çözeltinin tamamen homojen olması için uygun miktarda



trietanol amin eklendi ve 24 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Çözeltinin pH değeri 5.2 olarak ölçüldü.

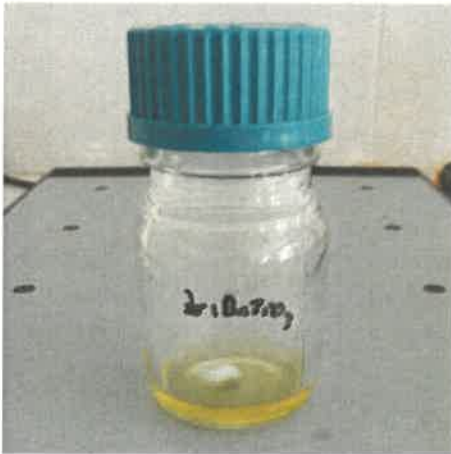
#### 3.4.1.3. *Gd:BaTiO<sub>3</sub> çözeltisinin hazırlanması*



Şekil 3.16. Hazırlanmış Gd:BaTiO<sub>3</sub> çözeltisi

0.353 gr baryum (2,4) pentanediyonat (C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>BaO<sub>4</sub>.XH<sub>2</sub>O) (% 95, Alfa Aesar) ile 0.298 ml titanyum izopropoksit (Ti[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>) ve 0.227 gr gadolinyum(III)(2,4) pentadionate hydrate (Gd(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O)(%99 Alfa Aesar) bileşikleri 4 ml glasiyel asetik asit, 1 ml etanol ve 1 ml metanol içerisinde çözüldü. Çözeltinin tamamen homojen olması için uygun miktarda trietanol amin eklendi ve 24 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Çözeltinin pH değeri 4.9 olarak ölçüldü.

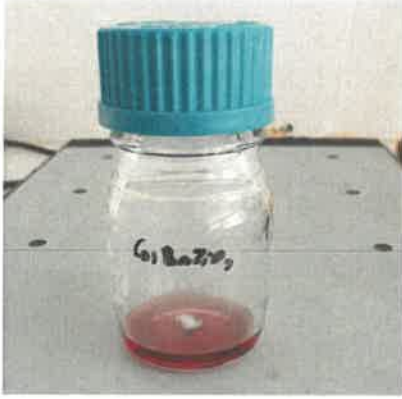
#### 3.4.1.4. *Zr:BaTiO<sub>3</sub> çözeltisinin hazırlanması*



Şekil 3.17. Hazırlanmış Zr:BaTiO<sub>3</sub> çözeltisi

0.353 gr baryum (2,4) pentenediyonat ( $C_{10}H_{14}BaO_4 \cdot XH_2O$ ) (% 95, Alfa Aesar) ile 0.298 ml titanyum izopropoksit ( $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$ ) ve 0,244 gr zirkonyum (2,4) pentenediyonat ( $Zr[CH_3COCH=C(O-)CH_3]_4$ ) (% 98, Alfa Aesar) bileşikleri 4 ml glasiyel asetik asit, 1 ml etanol ve 1 ml metanol içerisinde çözüldü. Çözeltinin tamamen homojen olması için uygun miktarda trietanol amin eklendi ve 24 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Çözeltinin pH değeri 5.1 olarak ölçüldü.

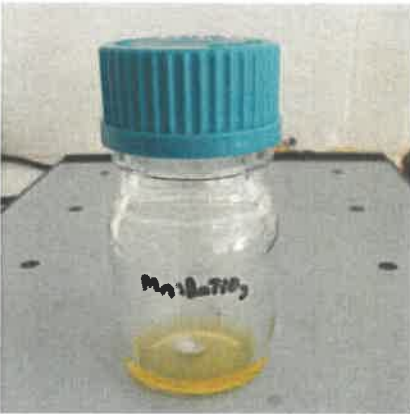
#### 3.4.1.5. Co:BaTiO<sub>3</sub> çözeltisinin hazırlanması



Şekil 3.18. Hazırlanmış Co:BaTiO<sub>3</sub> çözeltisi

0.353 gr baryum (2,4) pentenediyonat ( $C_{10}H_{14}BaO_4 \cdot XH_2O$ ) (% 95, Alfa Aesar) ile 0.298 ml titanyum izopropoksit ( $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$ ) ve 0.145 gr kobalt nitrat heksahidrat ( $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) (% 98, Merck) bileşikleri 4 ml glasiyel asetik asit, 1 ml etanol ve 1 ml metanol içerisinde çözüldü. Çözeltinin tamamen homojen olması için uygun miktarda trietanol amin eklendi ve 24 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Çözeltinin pH değeri 5.4 olarak ölçüldü.

#### 3.4.1.6. Mn:BaTiO<sub>3</sub> çözeltisinin hazırlanması



Şekil 3.19. Hazırlanmış Mn: BaTiO<sub>3</sub> çözeltisi

0.353 gr baryum (2,4) pentanediyonat ( $C_{10}H_{14}BaO_4 \cdot XH_2O$ ) (% 95, Alfa Aesar) ile 0.298 ml titanyum izopropoksit ( $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$ ) ve 0.099 gr mangan(II) klorür tetrahidrat ( $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ ) (% 98, Sigma Aldrich) bileşikleri 4 ml glasiyel asetik asit, 1 ml etanol ve 1 ml metanol içerisinde çözüldü. Çözeltinin tamamen homojen olması için uygun miktarda trietanol amin eklendi ve 24 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Çözeltinin pH değeri 5.1 olarak ölçüldü.

### 3.4.2. Kaplama işlemleri

Hazırlanmış solüsyonlar, ultrasonik banyo içinde 30'ar dakika sırasıyla etanol, saf su ve aseton ile temizlenmiş cam altlıklar üzerine kaplandı. Kaplama prosesinde cam altlık spin coater kaplama haznesine yerleştirildi ve 750 rpm hız ile 60 sn döndürülen altlığın üzerine 250  $\mu$ L solüsyon enjektör yardımıyla damlatıldı. Bu işlemler;  $BaTiO_3$ ,  $Co:BaTiO_3$ ,  $Mn:BaTiO_3$ ,  $Zr:BaTiO_3$ ,  $Gd:BaTiO_3$ ,  $Sr:BaTiO_3$  solüsyonları için 3, 5 ve 7'şer defa tekrarlandı. Her bir kaplama işlemi sonrasında sıcak hava tabancası ile 1'er dakika kurutularak bir sonraki kaplama işlemine geçildi.

### 3.4.3. Isıl işlem

Cam üzerine kaplanmış numuneler, camın yumuşama sıcaklığının 500-600 °C aralığında değişmesinden ötürü ısıl işlem için bu sıcaklığa çıkılamayacak olması sebebiyle 5 °C/dk hızla 400 °C'ye ısıtılan ve aynı hızla soğutulan tüp fırında 1 saat boyunca bekletilerek yapıdaki organiklerin uzaklaştırılması sağlandı. 450 °C sıcaklıkta kristal yapı oluşumu gözlemlenmediğinden filmler tek kristal altlıklar üzerine aynı proses izlenerek kaplandı ve 550 °C'ye aynı hız ile ısıtılıp soğutulan fırında ısıtılarak kristal yapı oluşumu incelendi.

#### 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Çalışmamız içerisinde önceki bölümlerde tartışılan ve anlatılan kuramsal temeller ile gerekli yöntem ve cihazlar kullanılmıştır.

Bu çalışmada izlenen yollar;

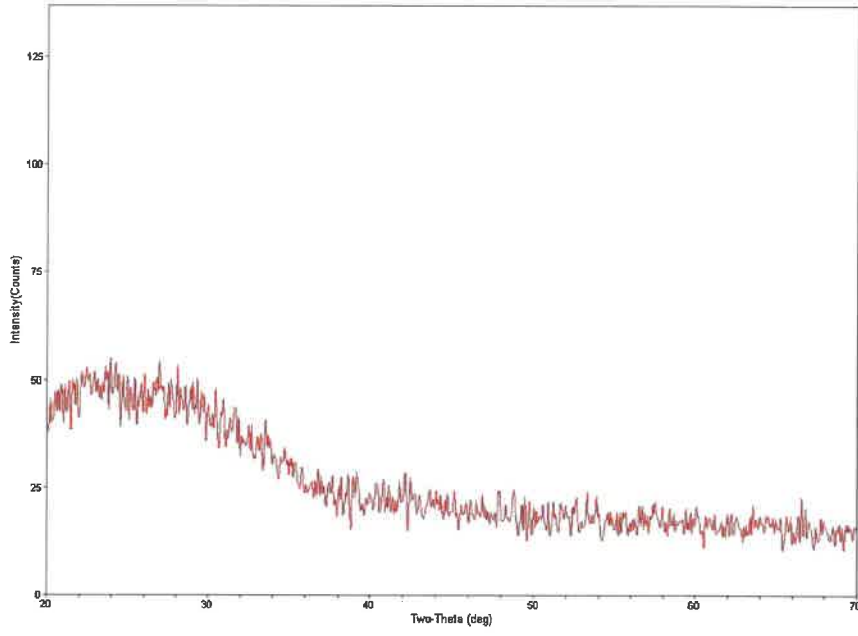
- Metalik öncüllerin uygun çözücü içerisinde belirli oranlarda kullanılarak çözelti haline getirilmesi,
- Çözeltilerin manyetik karıştırıcı yardımı ile oda sıcaklığında 24 saat karıştırılması,
- Kaplama için uygun hale getirilen çözeltilerin döndürerek kaplama cihazı ile temizlenmiş cam altlıklara kaplanması,
- Uygun sıcaklıkta ısıtılma işlemine tabi tutulması,
- Gerekli ölçümlerin yapılması aşamalarını içermektedir.

##### 4.1. X-ışını Spekturumu Sonuçları

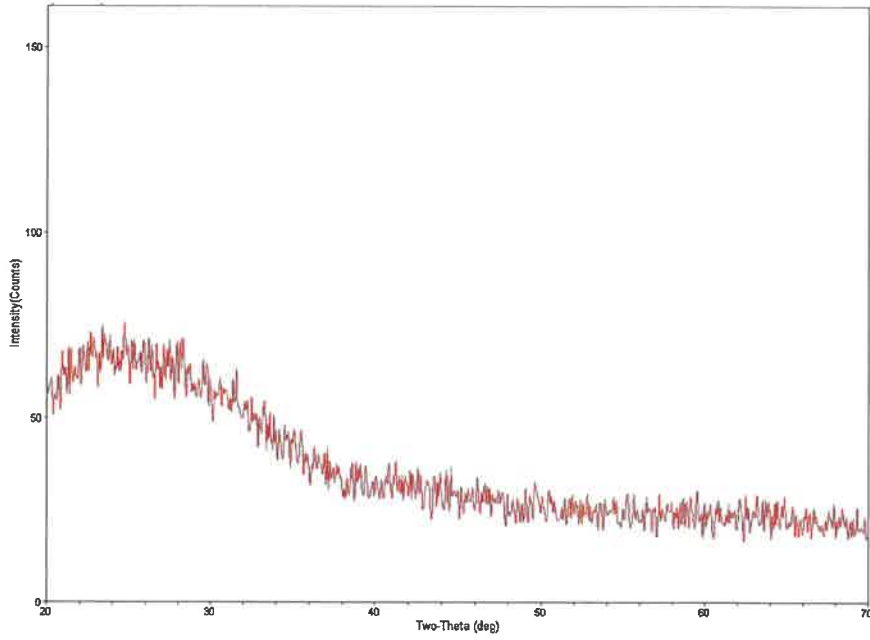
Materyal ve metot kısmında da anlatıldığı üzere, filmler cam altlıklar üzerine kaplanmış ve 400 °C'de kurutma işlemine maruz bırakılmıştır. Bu filmlerin X-ışını spektrumları aşağıdaki gibidir.

##### 4.1.3. Kurutma işlemi sonrası alınan X-ışını spektrumu sonuçları

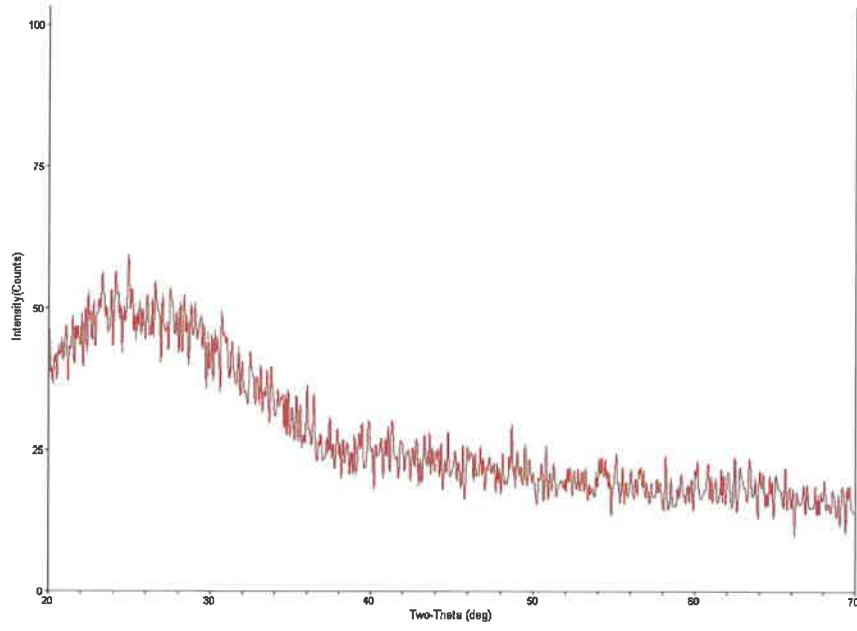
Kurutma işleminin yapıda var olan organiklerin tümünün yapıdan uzaklaşması ve kristal yapının oluşması için gerekli sıcaklıkta yapılmamasından kaynaklı olarak, yukarıdaki spektrum analizlerinden de anlaşılacağı gibi filmlerin 400 °C'lik kurutma işlemi sonrasında kristal bir yapıya sahip olmadıkları söylenebilir. Şekil 4.1, Şekil 4.2, Şekil 4.3, Şekil 4.4, Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da tamamen amorf kristal yapısından kaynaklı dalgalanmalar olduğu görülmektedir.



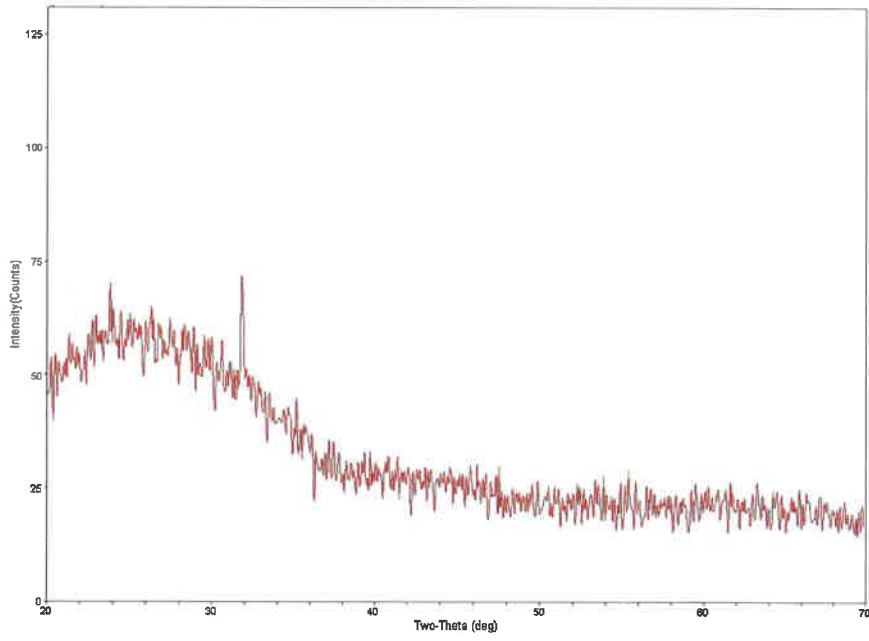
Şekil 4.1. Kurutma işlemi sonrası alınan BaTiO<sub>3</sub> ince filminin X-ışını spektrumu



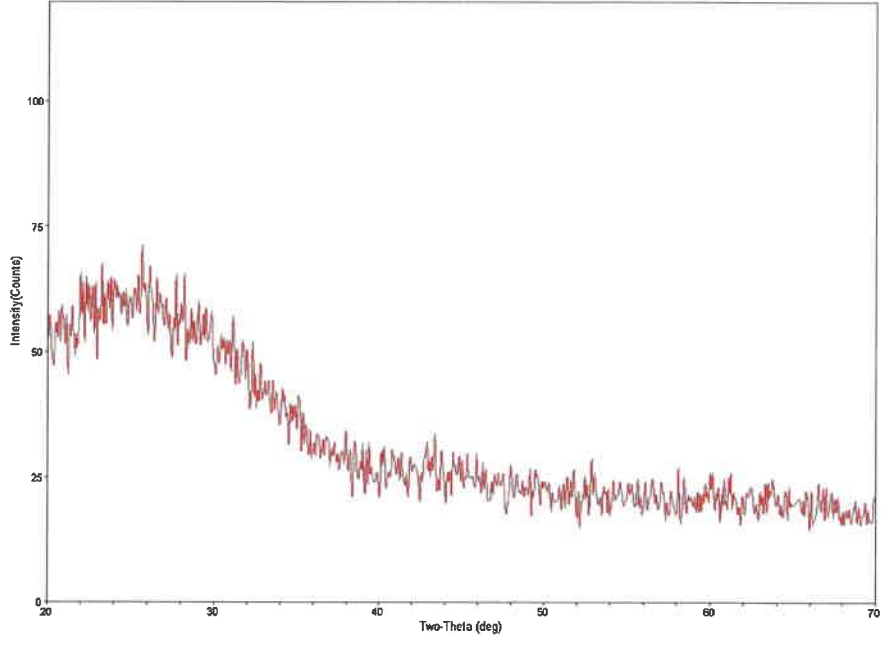
Şekil 4.2. Kurutma işlemi sonrası alınan Co:BaTiO<sub>3</sub> ince filminin X-ışını spektrumu



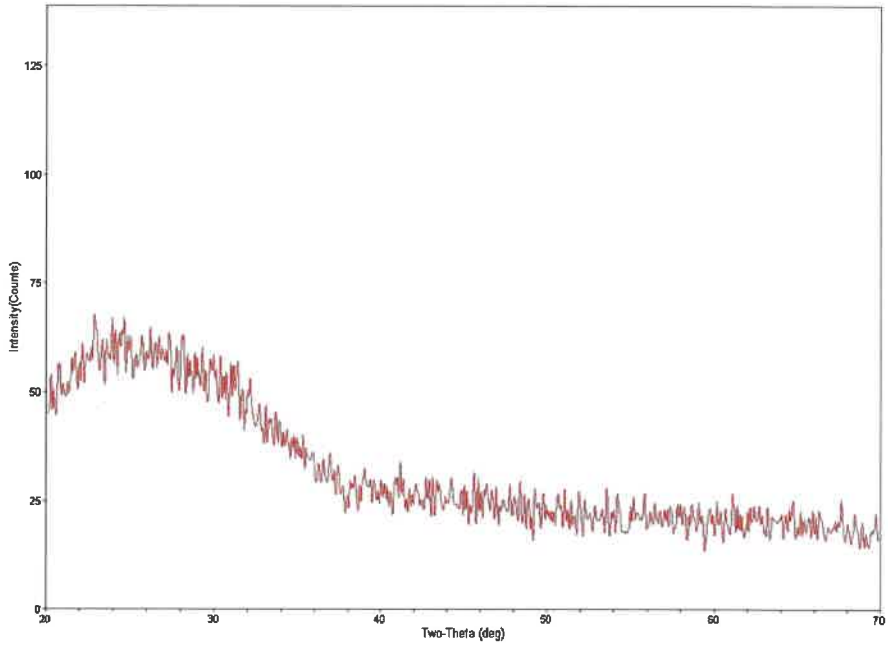
Şekil 4.3. Kurutma işlemi sonrası alınan Gd:BaTiO<sub>3</sub> ince filminin X-ışını spektrumu



Şekil 4.4. Kurutma işlemi sonrası alınan Mn:BaTiO<sub>3</sub> ince filminin X-ışını spektrumu



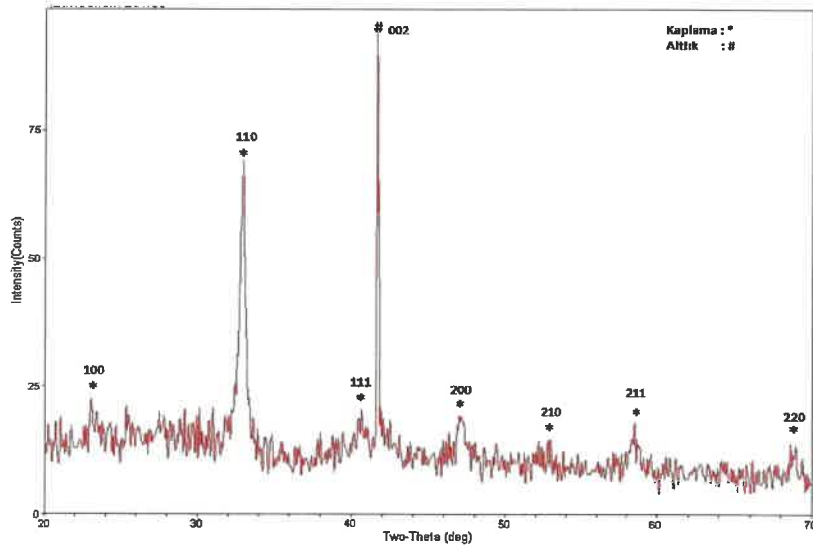
Şekil 4.5. Kurutma işlemi sonrası alınan Sr:BaTiO<sub>3</sub> ince filminin X-ışını spektrumu



Şekil 4.6. Kurutma işlemi sonrası alınan Zr:BaTiO<sub>3</sub> ince filminin X-ışını spektrumu

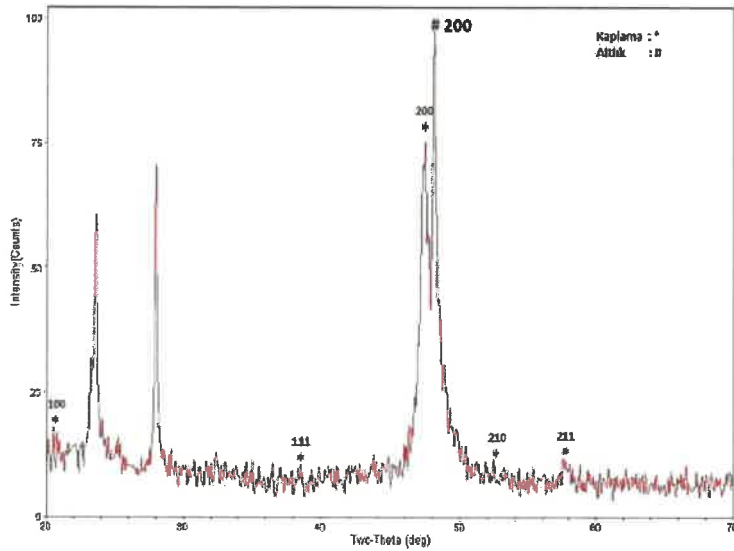
#### 4.1.4. Isıl işlem sonrası alınan X-ışını spektrumu sonuçları

Şekil 4.7, Şekil 4.8, Şekil 4.9, Şekil 4.10, Şekil 4.11 ve Şekil 4.12’de ısıtılma işlem sonrasında elde edilen X-ışını spektrum sonuçları gösterilmiştir. Şekil 4.7’de katkısız  $BaTiO_3$  literatürde yer alan Trivedi vd. tarafından 2015 yılında yapılmış çalışmaya benzer pikler gösterdiği gözlenmiştir.



Şekil 4.7. Isıl işlem sonrası alınan  $BaTiO_3$  ince filminin X-ışını spektrumu

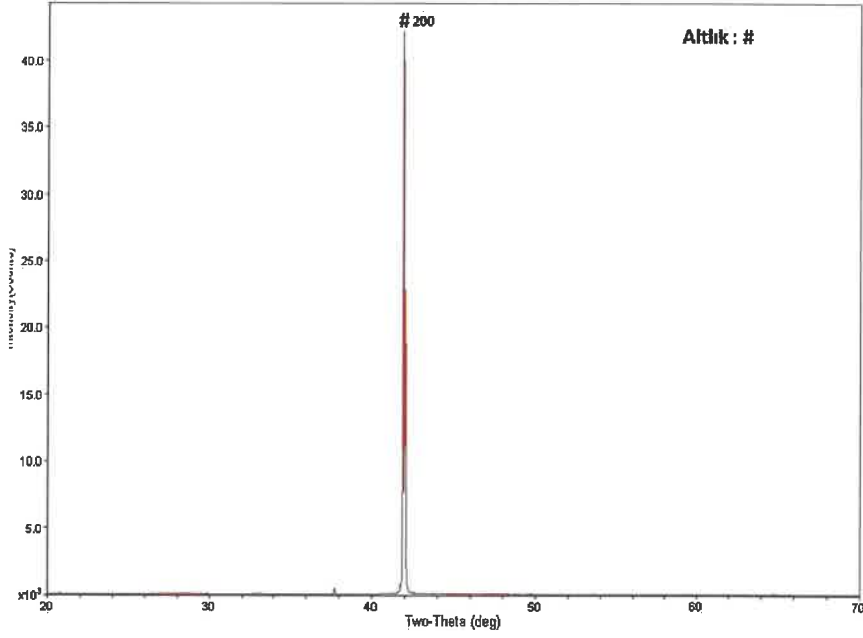
Şekil 4.8’de Co katkıli  $BaTiO_3$  literatürde yer alan Padilla-Campos vd. tarafından 2015 yılında yapılmış çalışmaya benzer pikler gösterdiği gözlenmiştir.



Şekil 4.8. Isıl işlem sonrası alınan  $Co:BaTiO_3$  ince filminin X-ışını spektrumu

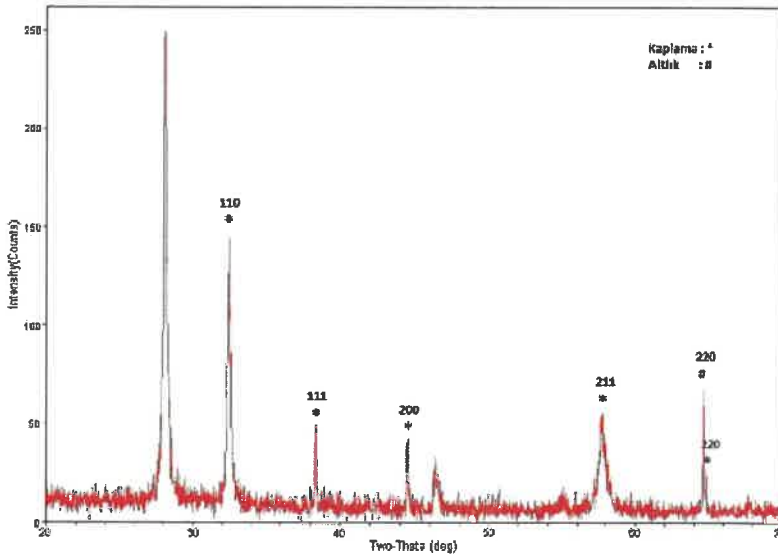


Şekil 4.9'da altlık dışında bir pik oluşumu gözlemlenmemiştir.



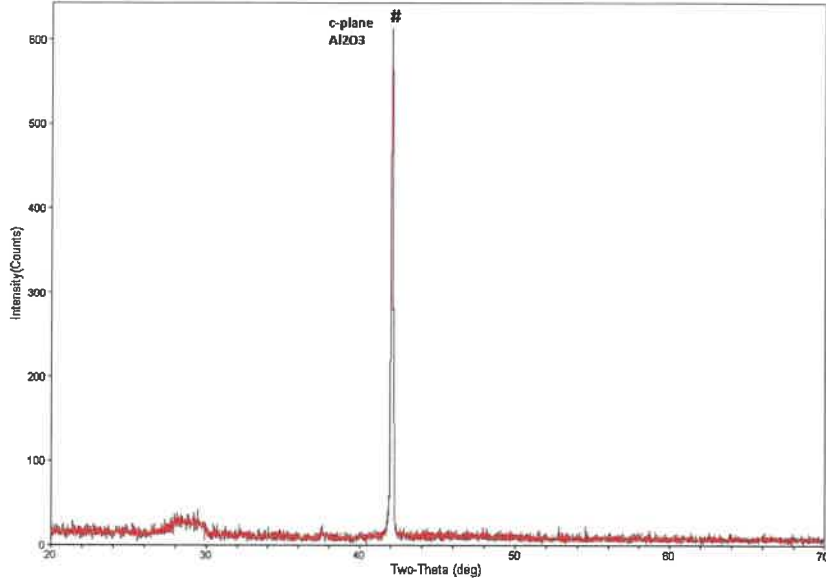
Şekil 4.9. Isıl işlem sonrası alınan Gd:BaTiO<sub>3</sub> ince filminin X-ışını spektrumu

Şekil 4.10'da gösterildiği gibi Mn katkılı BaTiO<sub>3</sub> ince filminin spektrumunun Tong vd. tarafından 2008 yılında yapılan çalışmada bulunan spektrumuna benzer bir spektruma sahip olduğu görülmüştür.



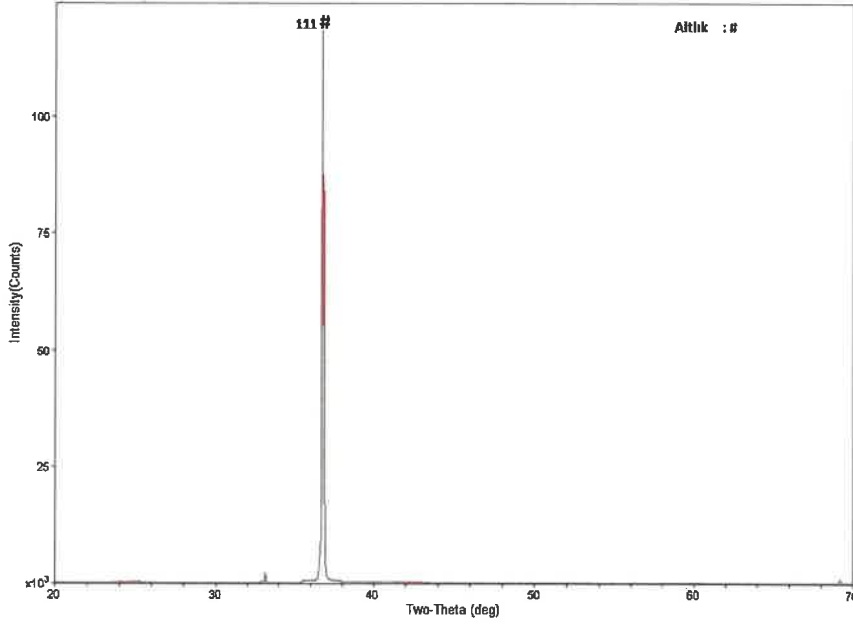
Şekil 4.10. Isıl işlem sonrası alınan Mn:BaTiO<sub>3</sub> ince filminin X-ışını spektrumu

Şekil 4.11’da altlık dışında bir pik oluşumu gözlemlenmemiştir.



Şekil 4.11. Isıl işlem sonrası alınan Sr:BaTiO<sub>3</sub> ince filminin X-ışını spektrumu

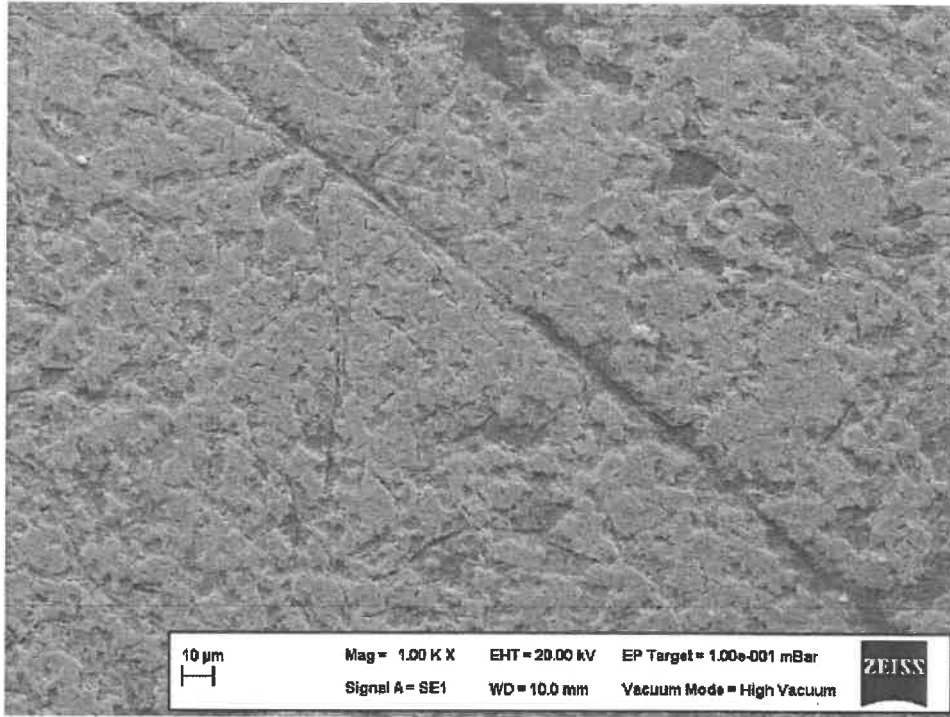
Şekil 4.12’de altlık dışında bir pik oluşumu gözlemlenmemiştir.



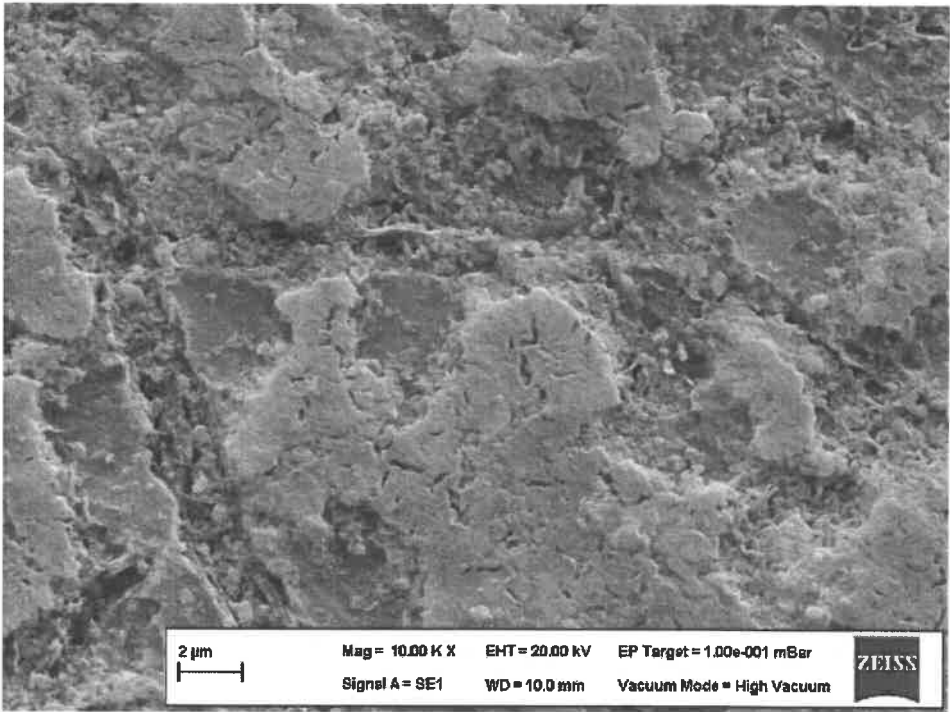
Şekil 4.12. Isıl işlem sonrası alınan Zr:BaTiO<sub>3</sub> ince filminin X-ışını spektrumu

#### 4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu(SEM) Görüntüleri

Bu bölümde, katkısız ve Co, Gd, Mn, Sr ve Zr katkılı BaTiO<sub>3</sub> ince filmlerinin  $1 \times 10^3 \times$  ve  $10 \times 10^3 \times$  büyütme ile alınmış görüntüleri gösterilecektir. Katkısız BaTiO<sub>3</sub> kaplamalarının görüntüleri Şekil 4.13’te gösterildiği gibidir.



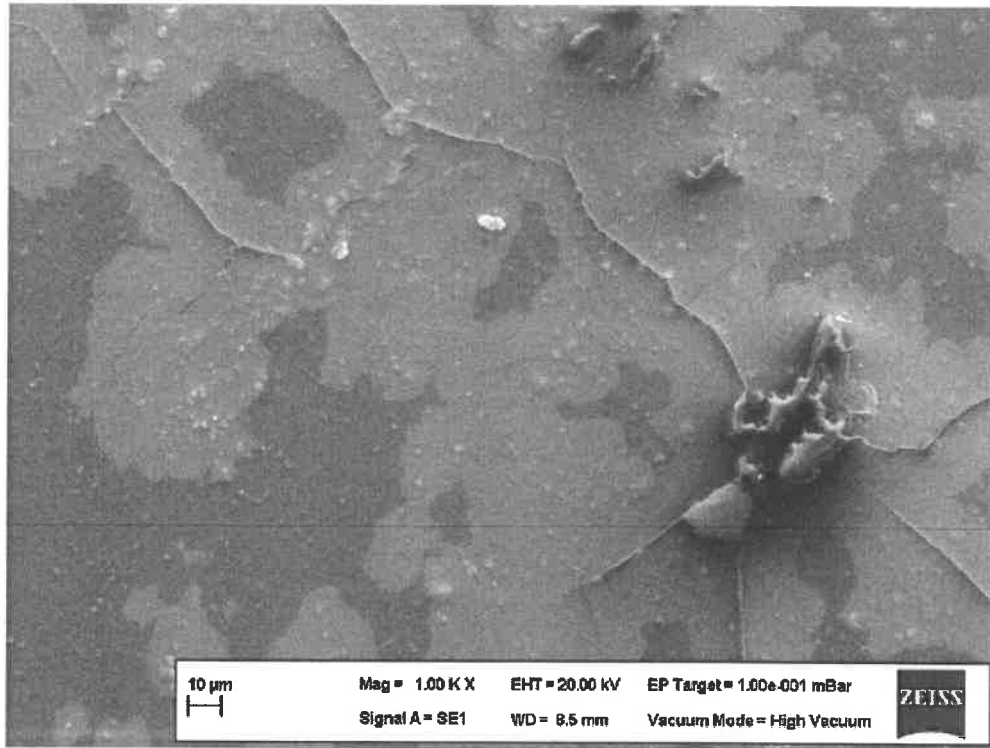
a



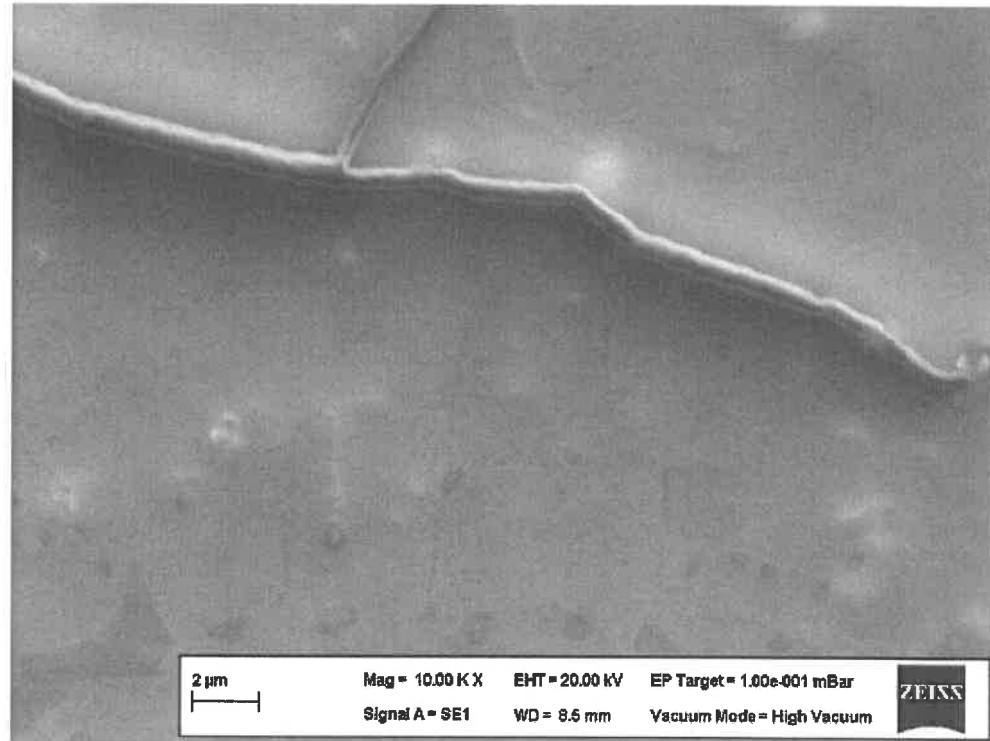
b

Şekil 4.13. BaTiO<sub>3</sub> ince filminin a) 1x10<sup>3</sup>X, b) 10x10<sup>3</sup>X görüntüleri

Co katkılı BaTiO<sub>3</sub> kaplamalarının görüntüleri Şekil 4.14'te gösterildiği gibidir.



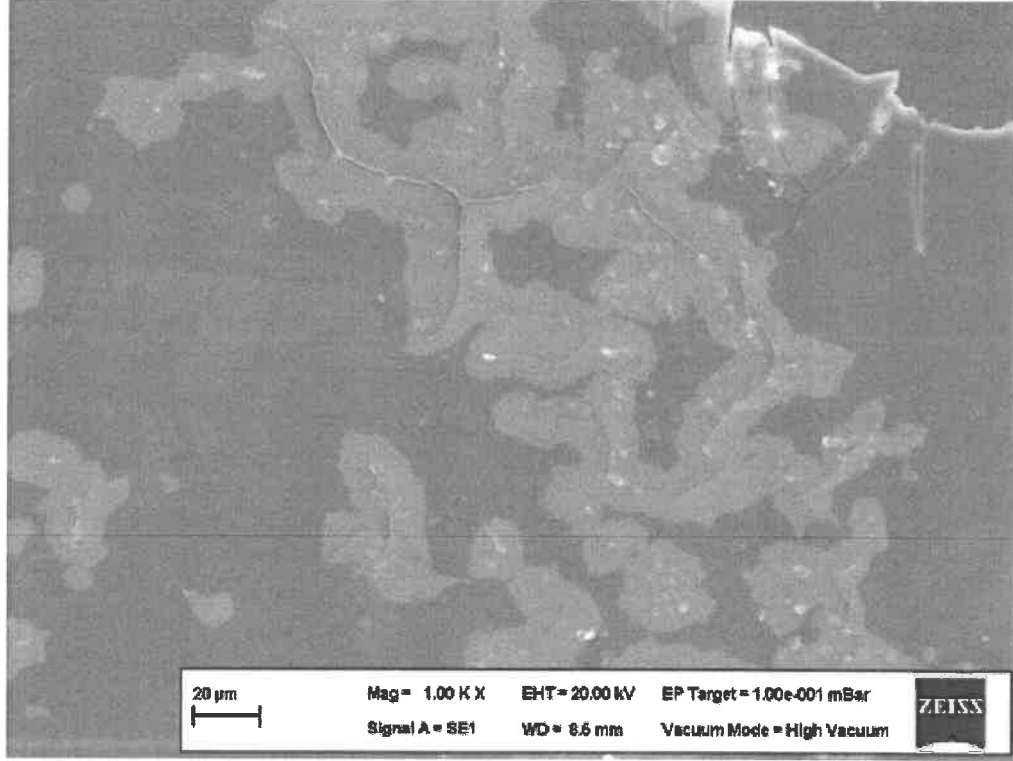
a



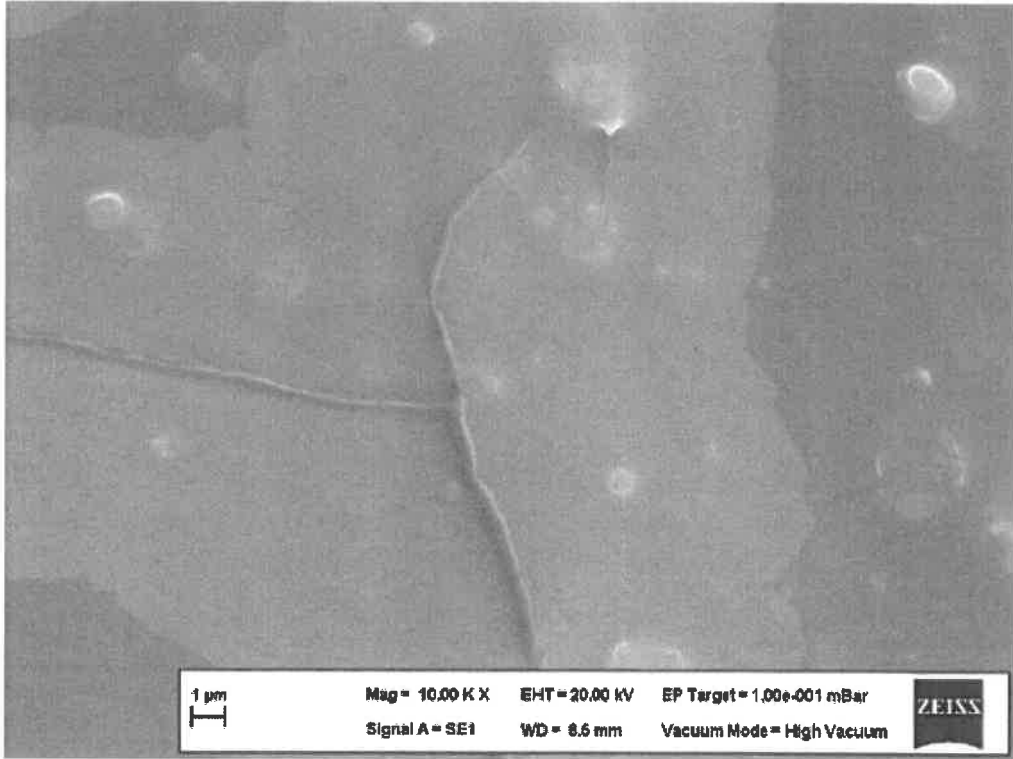
b

Şekil 4.14. Co:BaTiO<sub>3</sub> ince filminin a)  $1 \times 10^3 \times$ , b)  $10 \times 10^3 \times$  görüntüleri

Sr katkılı BaTiO<sub>3</sub> kaplamalarının görüntüleri Şekil 4.15'te gösterildiği gibidir.



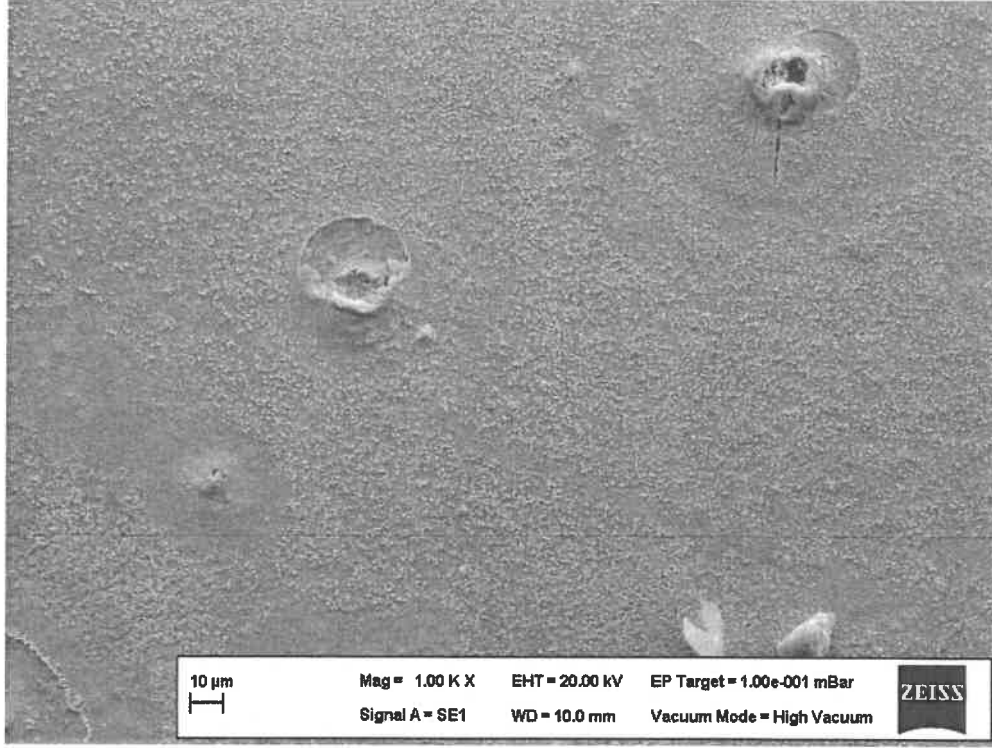
a



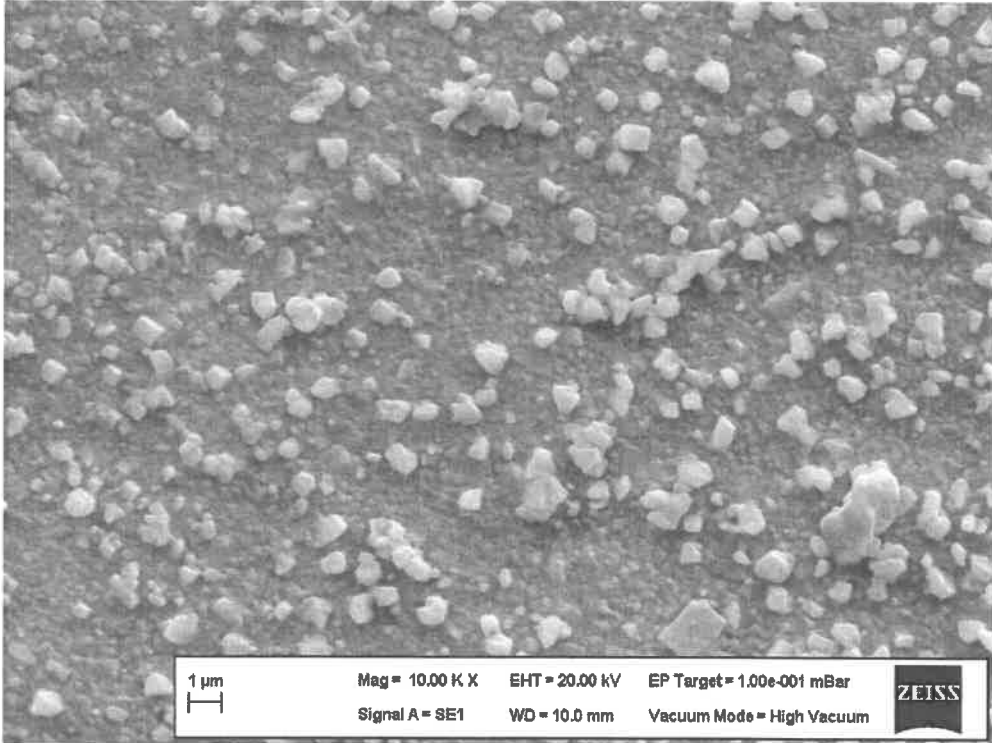
b

Şekil 4.15. Sr:BaTiO<sub>3</sub> ince filminin a) 1x10<sup>3</sup>X, b) 10x10<sup>3</sup>X görüntüleri

Mn katkılı BaTiO<sub>3</sub> kaplamalarının görüntüleri Şekil 4.16’te gösterildiği gibidir.



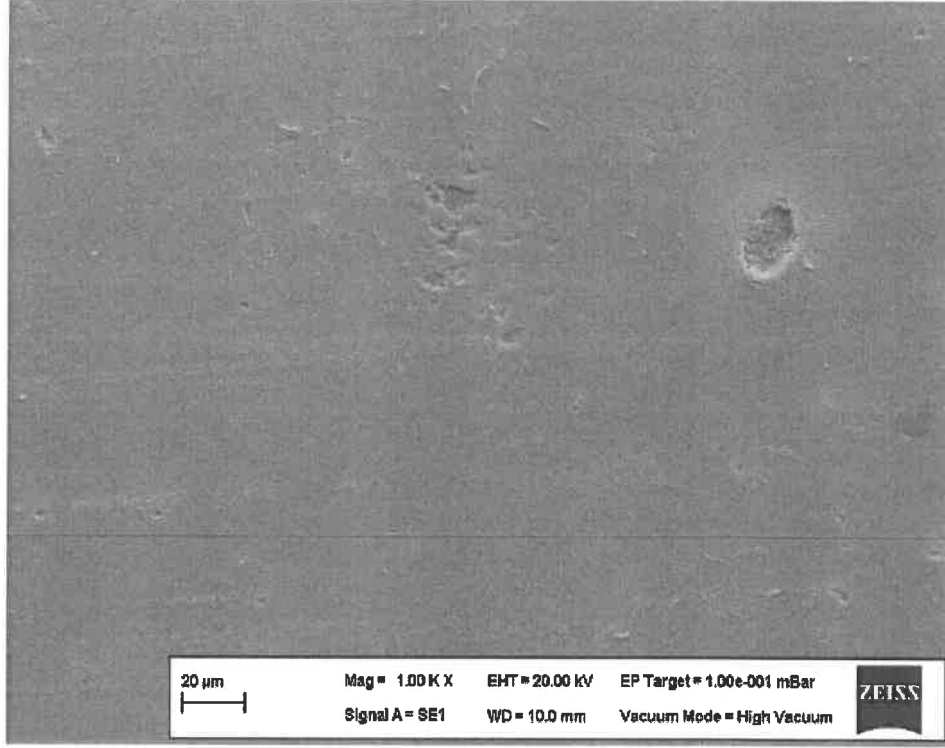
a



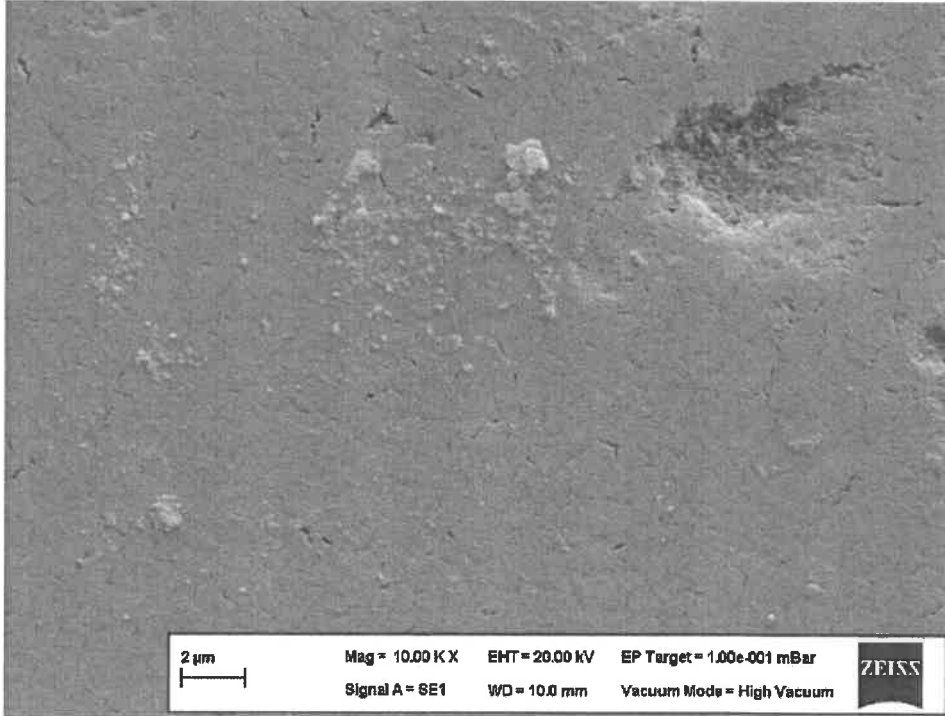
b

Şekil 4.16. Mn:BaTiO<sub>3</sub> ince filminin a) 1x10<sup>3</sup>X, b) 10x10<sup>3</sup>X görüntüleri

Zr katkılı BaTiO<sub>3</sub> kaplamalarının görüntüleri Şekil 4.17’te gösterildiği gibidir.



a

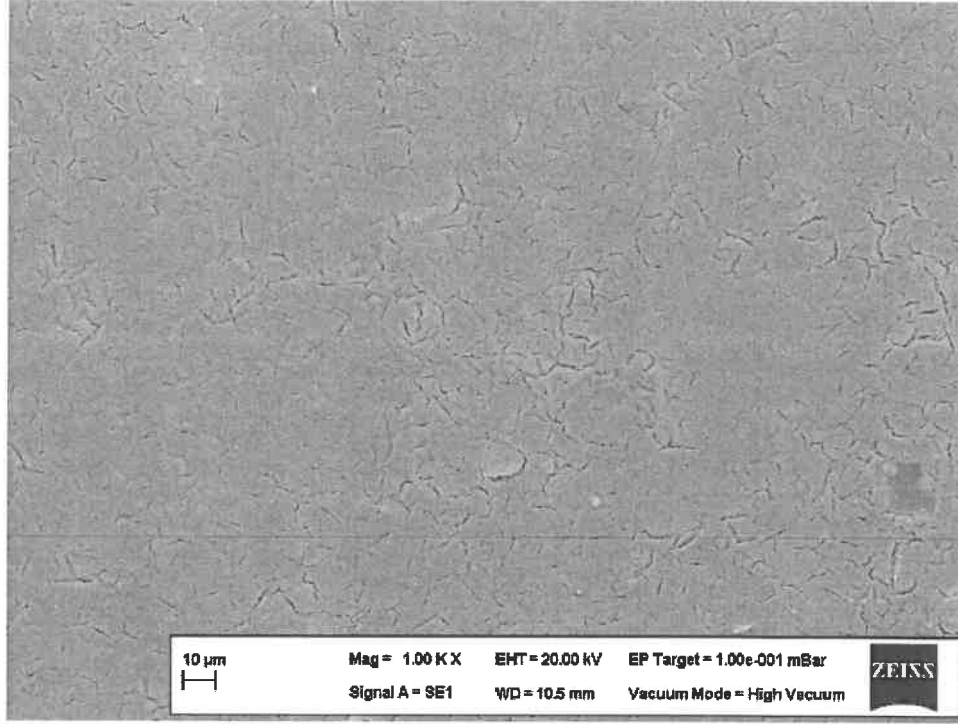


b

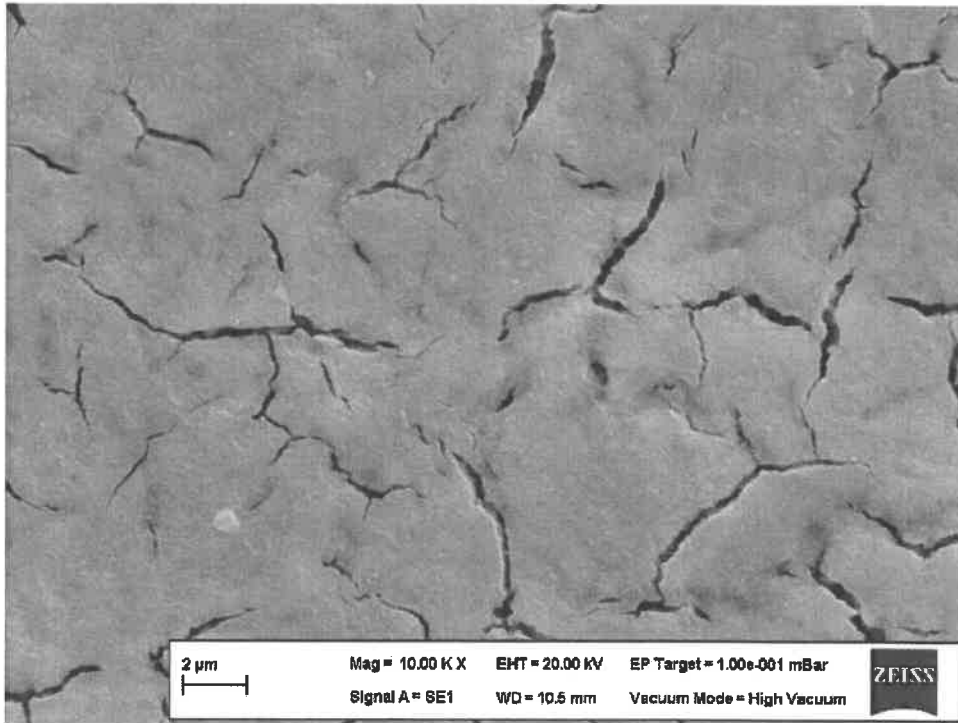
Şekil 4.17. Zr:BaTiO<sub>3</sub> ince filminin a) 1x10<sup>3</sup>X, b) 10x10<sup>3</sup>X görüntüleri



Gd katkılı BaTiO<sub>3</sub> kaplamalarının görüntüleri Şekil 4.19'te gösterildiği gibidir.



a



b

Şekil 4.18. Gd:BaTiO<sub>3</sub> ince filminin a)  $1 \times 10^3 \text{X}$ , b)  $10 \times 10^3 \text{X}$  görüntüleri

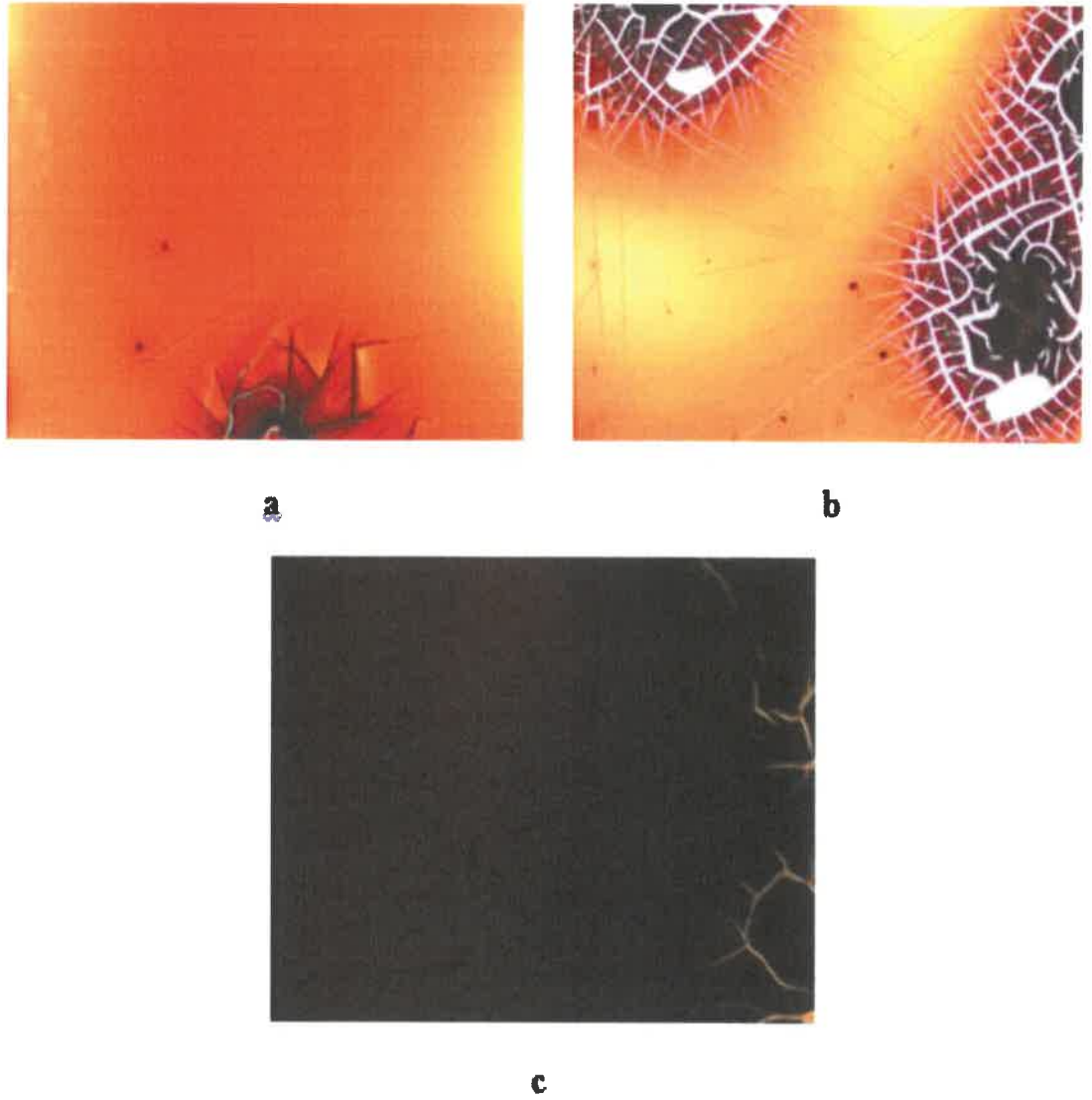


### 4.3. Polarizasyon Mikroskobu Görüntüleri

Polarize mikroskopla 10x büyütme ile alınan yüzey görüntüleri aşağıda verilmiştir.

#### 4.3.1. BaTiO<sub>3</sub> kaplamalarının görüntüleri

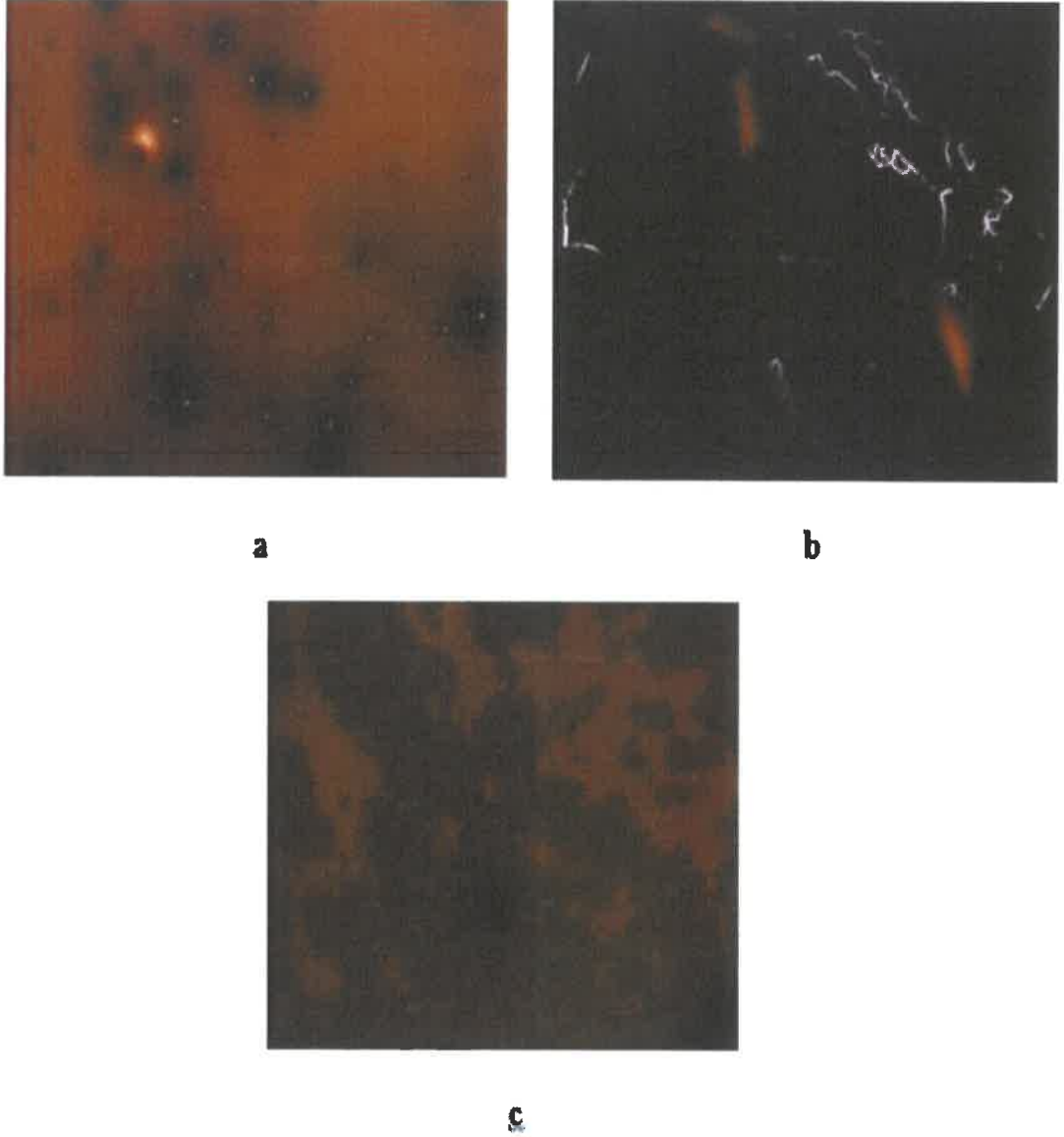
Katkısız BaTiO<sub>3</sub> kaplamalarının görüntüleri Şekil 4.19'te gösterildiği gibidir.



Şekil 4.19. a) 3 kat b) 5 kat c) 7 kat BaTiO<sub>3</sub> filmlerinin yüzey görüntüleri

#### 4.3.2. Co:BaTiO<sub>3</sub> kaplamalarının görüntüleri

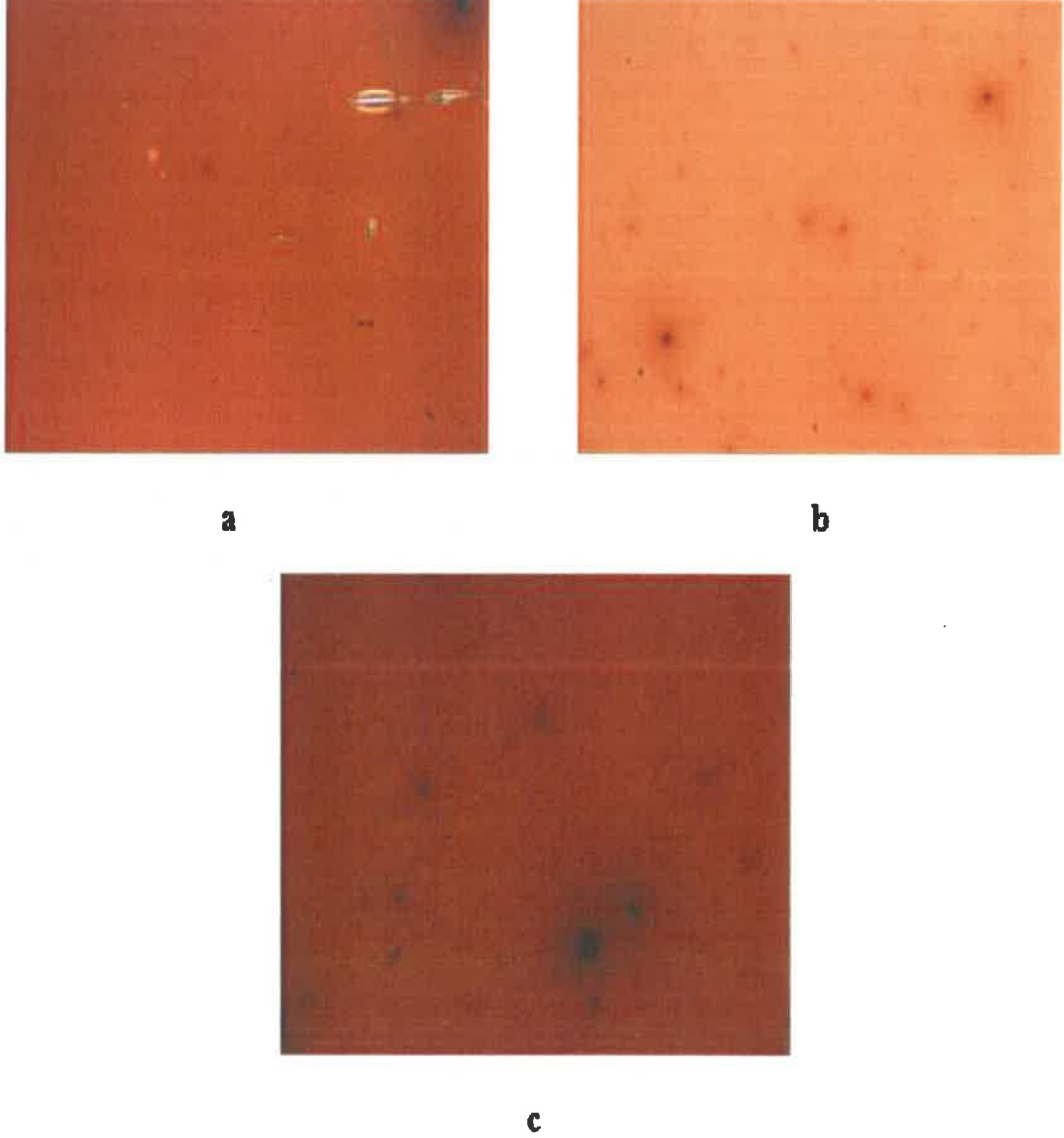
Co:BaTiO<sub>3</sub> kaplamalarının görüntüleri Şekil 4.20’te gösterildiği gibidir.



Şekil 4.20. a) 3 kat b) 5 kat c) 7 kat Co:BaTiO<sub>3</sub> filmlerinin yüzey görüntüleri

### 4.3.3. Mn:BaTiO<sub>3</sub> kaplamalarının görüntüleri

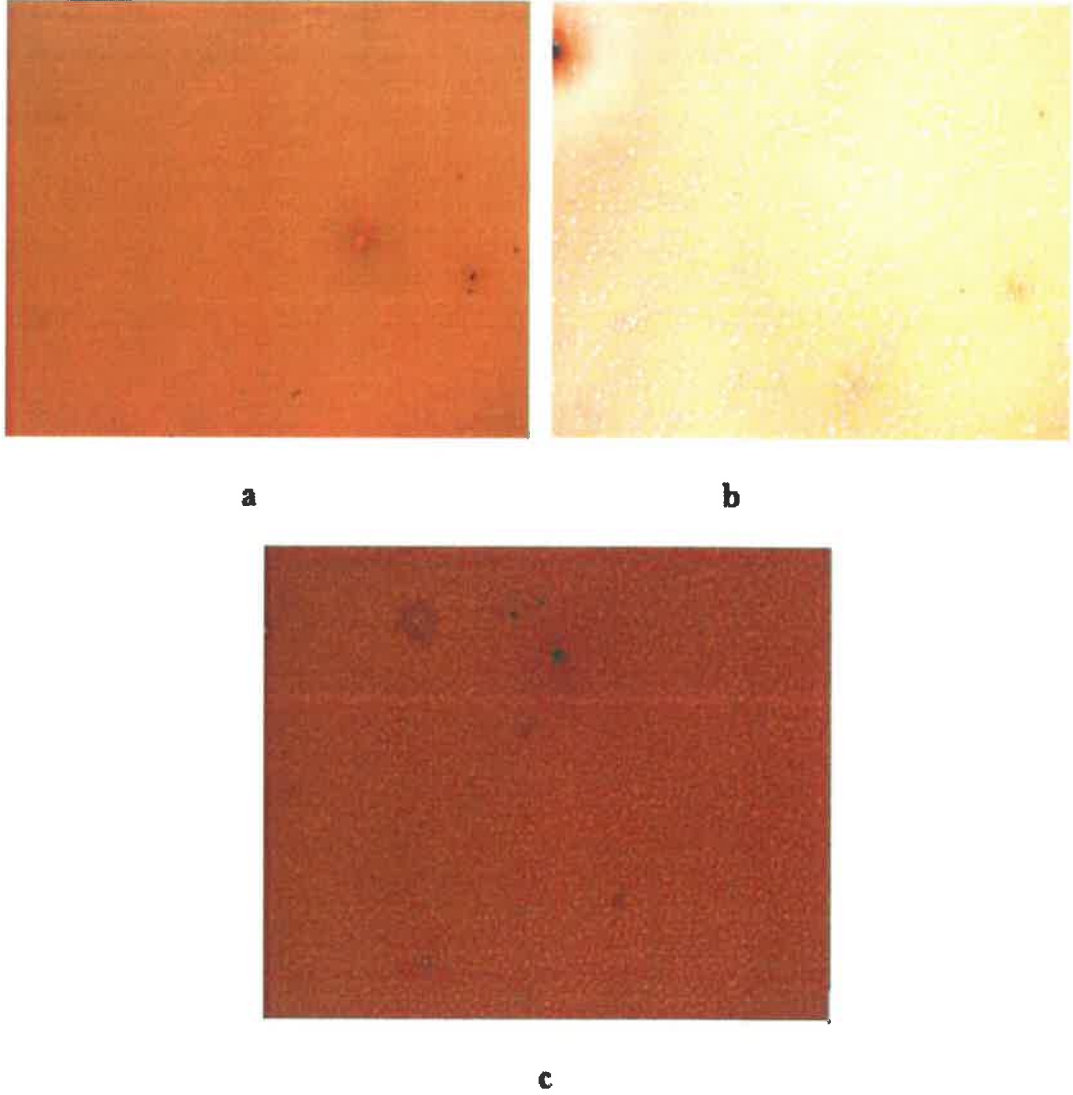
Mn:BaTiO<sub>3</sub> kaplamalarının görüntüleri Şekil 4.21’te gösterildiği gibidir.



Şekil 4.21. a) 3 kat b) 5 kat c) 7 kat Mn:BaTiO<sub>3</sub> filmlerinin yüzey görüntüleri

#### 4.3.4. Sr:BaTiO<sub>3</sub> kaplamalarının görüntüleri

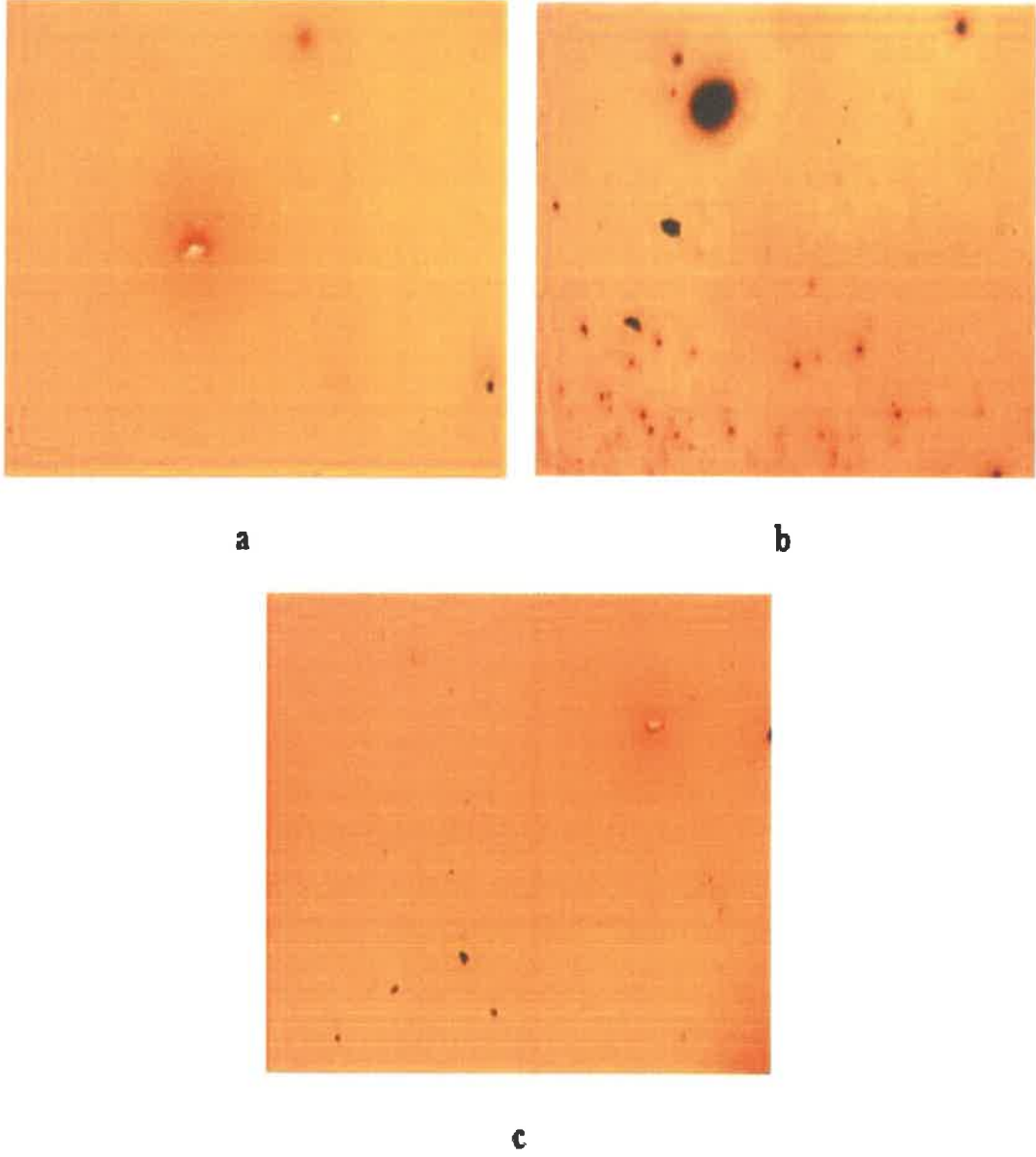
Sr:BaTiO<sub>3</sub> kaplamalarının görüntüleri Şekil 4.22’te gösterildiği gibidir



Şekil 4.22. a) 3 kat b) 5 kat c) 7 kat Sr:BaTiO<sub>3</sub> filmlerinin yüzey görüntüleri

#### 4.3.5. Zr:BaTiO<sub>3</sub> kaplamalarının görüntüleri

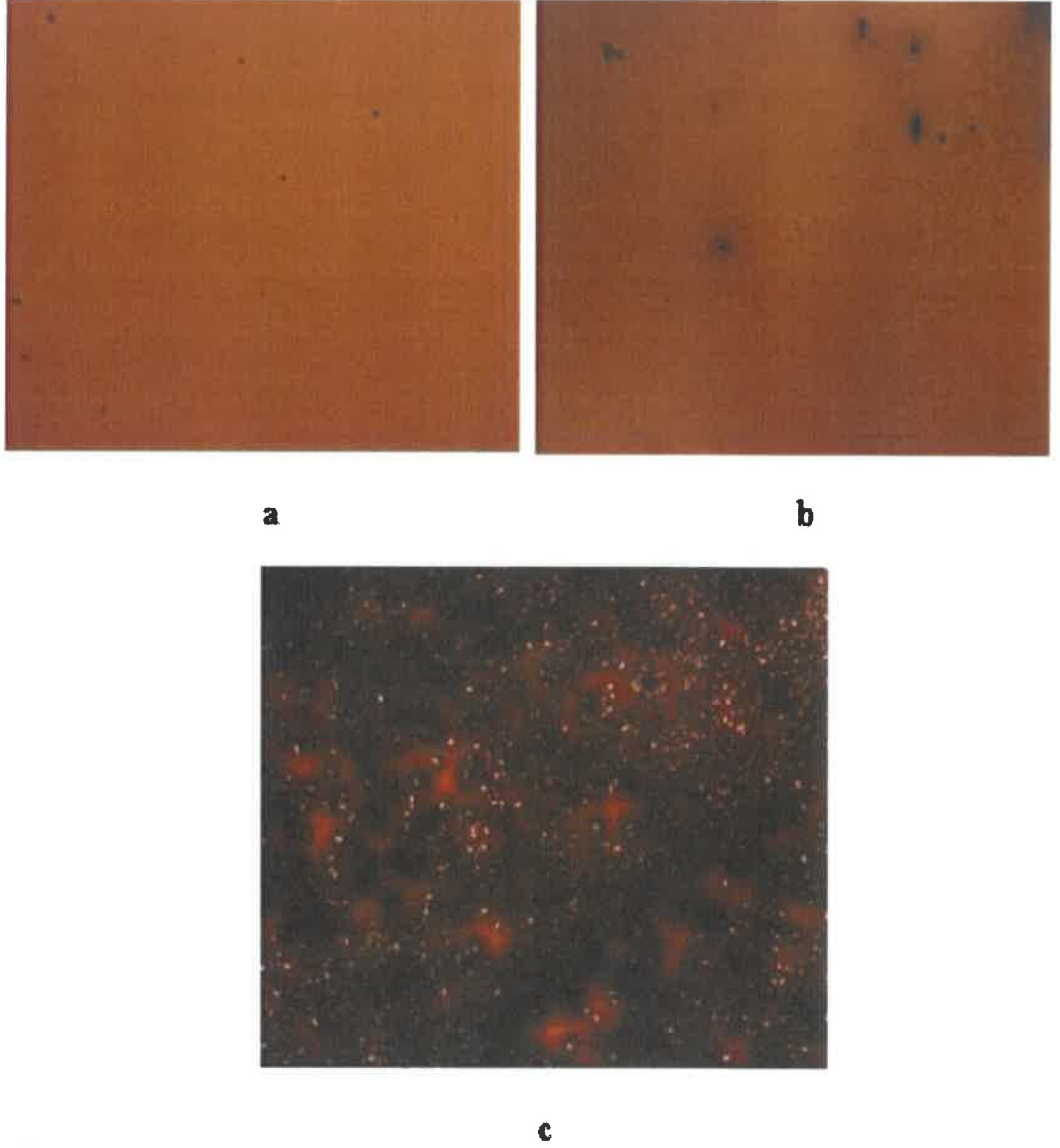
Zr:BaTiO<sub>3</sub> kaplamalarının görüntüleri Şekil 4.23’de gösterildiği gibidir.



Şekil 4.23. a) 3 kat b) 5 kat c) 7 kat Zr:BaTiO<sub>3</sub> filmlerinin yüzey görüntüleri

#### 4.3.6. Gd:BaTiO<sub>3</sub> kaplamalarının görüntüleri

Gd:BaTiO<sub>3</sub> kaplamalarının görüntüleri Şekil 4.24'de gösterildiği gibidir.



Şekil 4.24. a) 3 kat b) 5 kat c) 7 kat Zr:BaTiO<sub>3</sub> filmlerinin yüzey görüntüleri

#### 4.4. Film Kalınlık Sonuçları

Bu bölümde, hazırlanmış katkısız ve Co, Gd, Mn, Sr ve Zr katkılı BaTiO<sub>3</sub> filmlerinin film kalınlığı ölçüm cihazı ile ölçülen kalınlıkları gösterilecektir.

**Çizelge 4.1.** Film kalınlık sonuçları

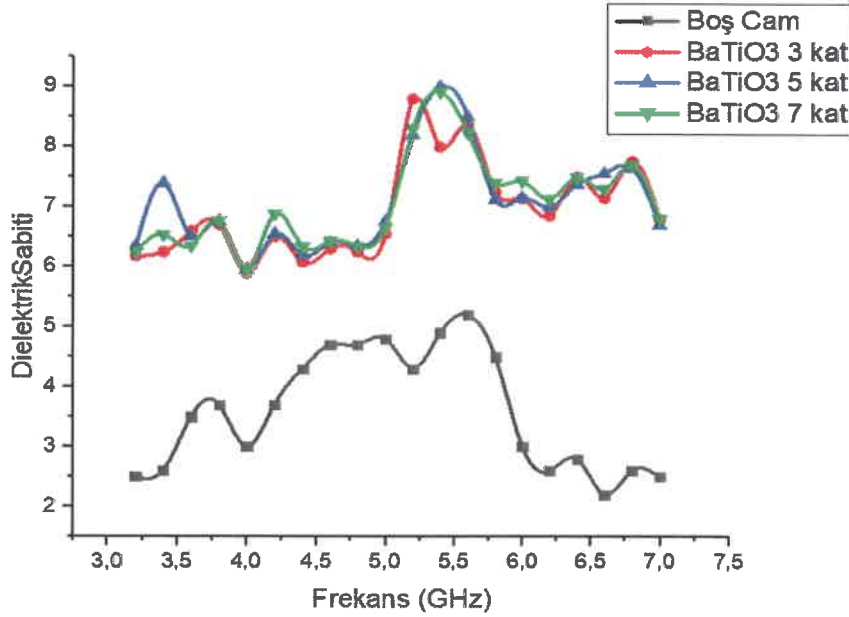
Film Bileşimi		Kalınlık
Katkısız BaTiO <sub>3</sub>	3 kat kaplanmış	7.229 µm
	5 kat kaplanmış	9.211 µm
	7 kat kaplanmış	11.956 µm
Co:BaTiO <sub>3</sub>	3 kat kaplanmış	1.857 µm
	5 kat kaplanmış	2.336 µm
	7 kat kaplanmış	2.340 µm
Mn:BaTiO <sub>3</sub>	3 kat kaplanmış	4.025 µm
	5 kat kaplanmış	7.520 µm
	7 kat kaplanmış	9.296 µm
Gd:BaTiO <sub>3</sub>	3 kat kaplanmış	3.514 µm
	5 kat kaplanmış	4.538 µm
	7 kat kaplanmış	9.141 µm
Sr:BaTiO <sub>3</sub>	3 kat kaplanmış	7.520 µm
	5 kat kaplanmış	8.240 µm
	7 kat kaplanmış	8.791 µm
Zr:BaTiO <sub>3</sub>	3 kat kaplanmış	6.976 µm
	5 kat kaplanmış	9.109 µm
	7 kat kaplanmış	9.866 µm

#### 4.5. Dielektrik Sabiti Sonuçları

Bu bölümde, hazırlanmış katkısız ve Co, Gd, Mn, Sr ve Zr katkılı BaTiO<sub>3</sub> filmlerinin Network Analyzer cihazı ile ölçülen dielektrik sabitleri gösterilecektir.

##### 4.5.1. Kurutma işlemi sonrası dielektrik sabitleri

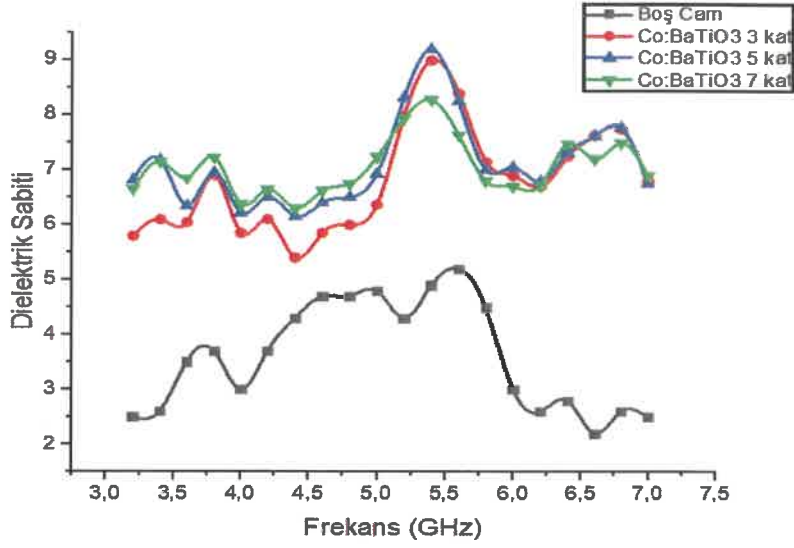
Şekil 4.25’de görüldüğü gibi, katkısız BaTiO<sub>3</sub> ince filmlerinin dielektrik sabiti başta frekans artışı ile artarken 5.4 GHz eşik değerini geçtikten sonra düşmeye başlamıştır. Ortalama dielektrik sabiti değeri 3 katlı ince film için 6.947, 5 katlı ince film için 7.073 ve 7 katlı ince filmler için 7.061 olarak saptanmıştır. En yüksek değeri ise 5 katlı BaTiO<sub>3</sub> kaplaması 5.4 GHz değerinde 9 olarak almıştır.



Şekil 4.25. Farklı sayıda kaplanmış BaTiO<sub>3</sub> ince filmlerin kurutma işlemi sonrası dielektrik sabitlerinin frekansla değişimi

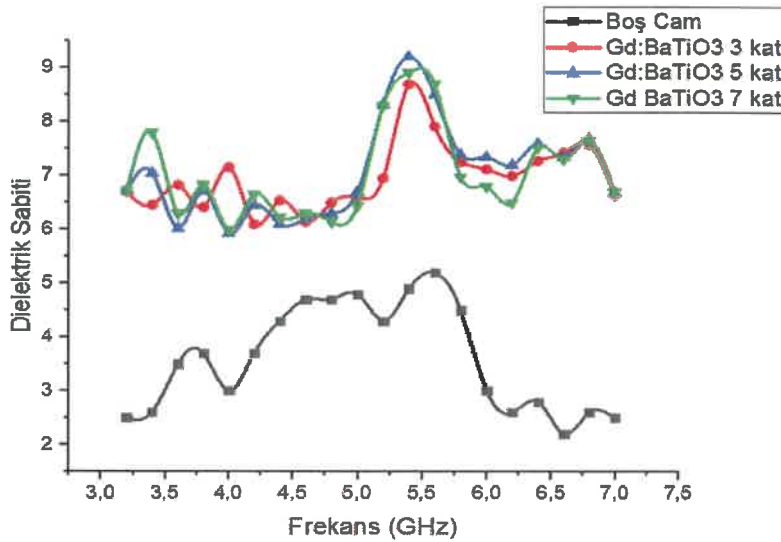
Şekil 4.26’da görüldüğü gibi, Co katkılı BaTiO<sub>3</sub> kaplamaların da dielektrik sabitlerinde aynı eşik değeri 5.4 GHz’e kadar artış görülürken bu değeri aşıldığında düşüşe geçmiştir. Co katkısının katkısız BaTiO<sub>3</sub> kaplamalarının dielektrik sabitinde değişikliğe yol açtığı Şekil 4.15, Şekil 4.26’da görülmektedir. Ortalama dielektrik sabiti değeri 3 katlı ince film için 6.8, 5 katlı ince film için 7.105 ve 7 katlı ince filmler için 7.0485 olarak saptanmıştır. Co katkılı BaTiO<sub>3</sub> kaplamalarında en yüksek dielektrik sabiti değeri 9.2 olarak 5.4 GHz’de okunmuştur.





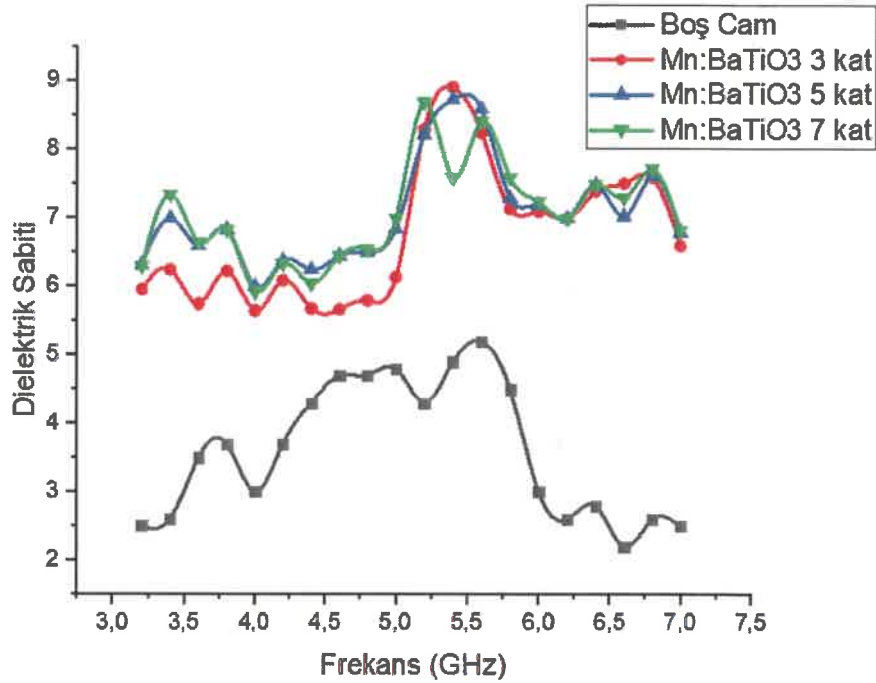
**Şekil 4.26.** Farklı sayıda kaplanmış Co:BaTiO<sub>3</sub> ince filmlerin kurutma işlemi sonrası dielektrik sabitlerinin frekansla değişimi

Gd elementi katkısı ile dielektrik sabitindeki değişim Şekil 4.27’de görülmektedir. Gd katkılı BaTiO<sub>3</sub> kaplamaların dielektrik sabitlerinde özellikle yüksek frekanslarda dielektrik sabitlerinin katkısız BaTiO<sub>3</sub> kaplamalara göre küçük de olsa bir artış olduğu görülmektedir. Ortalama dielektrik sabiti değeri 3 katlı ince film için 6.984, 5 katlı ince film için 7.0755 ve 7 katlı ince filmler için 7.039 olarak saptanmıştır. Gd katkılı BaTiO<sub>3</sub> kaplamalarda en yüksek dielektrik sabiti değeri 9.21 olarak 5.4 GHz’de ölçülmüştür.



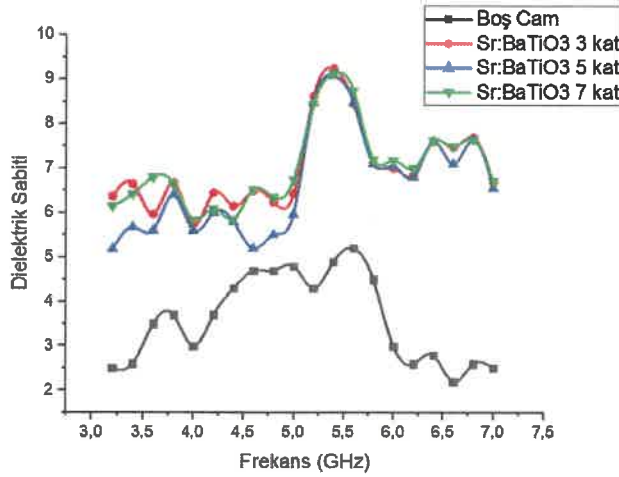
**Şekil 4.27.** Farklı sayıda kaplanmış Gd:BaTiO<sub>3</sub> ince filmlerin kurutma işlemi sonrası dielektrik sabitlerinin frekansla değişimi

Mn katkısının BaTiO<sub>3</sub> kaplamaların dielektrik sabitlerine etkisi Şekil 4.28, Şekil 4.19'da açıkça görülmektedir. 3 kat kaplanmış Mn katkılı BaTiO<sub>3</sub> kaplaması düşük frekanslarda çok düşük bir dielektrik sabitine sahip iken 5.2 GHz üzerine çıkıldığında dielektrik sabitinde bir artış olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, Mn katkısının katkısız BaTiO<sub>3</sub> filmlerine göre dielektrik sabitinde dikkate değer bir artış göstermediği görülmektedir. Ortalama dielektrik sabiti değeri 3 katlı ince film için 6.8, 5 katlı ince film için 7.0605 ve 7 katlı ince filmler için 7.0685 olarak saptanmıştır Mn katkılı BaTiO<sub>3</sub> filmlerinde en yüksek dielektrik sabitine yine 5.4 GHz'de ulaşılırken bu değer 8.76 olarak ölçülmüştür.



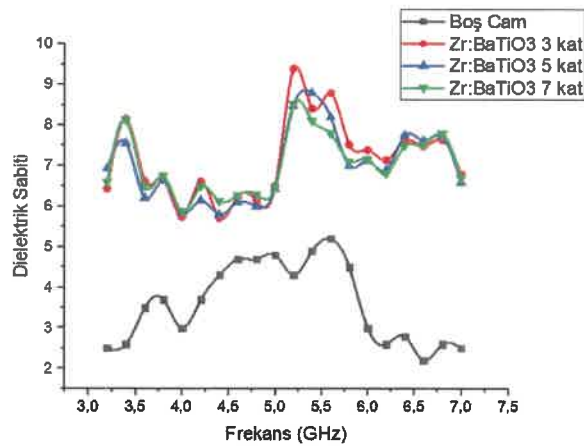
**Şekil 4.28.** Farklı sayıda kaplanmış Mn:BaTiO<sub>3</sub> ince filmlerin kurutma işlemi sonrası dielektrik sabitlerinin frekansla değişimi

Şekil 4.25 ve Şekil 4.29'da görülen Sr katkısının BaTiO<sub>3</sub> ince filmlerine katkısını şu şekilde açıklamak mümkündür. Ortalama dielektrik sabiti değeri 3 katlı ince film için 6.641, 5 katlı ince film için 6.998 ve 7 katlı ince filmler için 7.032 olarak saptanmıştır En yüksek dielektrik sabitine yine 5.4 GHz'de ulaşmıştır ve bu değer 9.25 olarak ölçülmüştür. Genel olarak dielektrik sabitini arttırdığı gözlenen Sr katkısının, 5.4 GHz'in altında çok etkili olduğu söylenememektedir.



**Şekil 4.29.** Farklı sayıda kaplanmış Sr:BaTiO<sub>3</sub> ince filmlerin kurutma işlemi sonrası dielektrik sabitlerinin frekansla değişimi

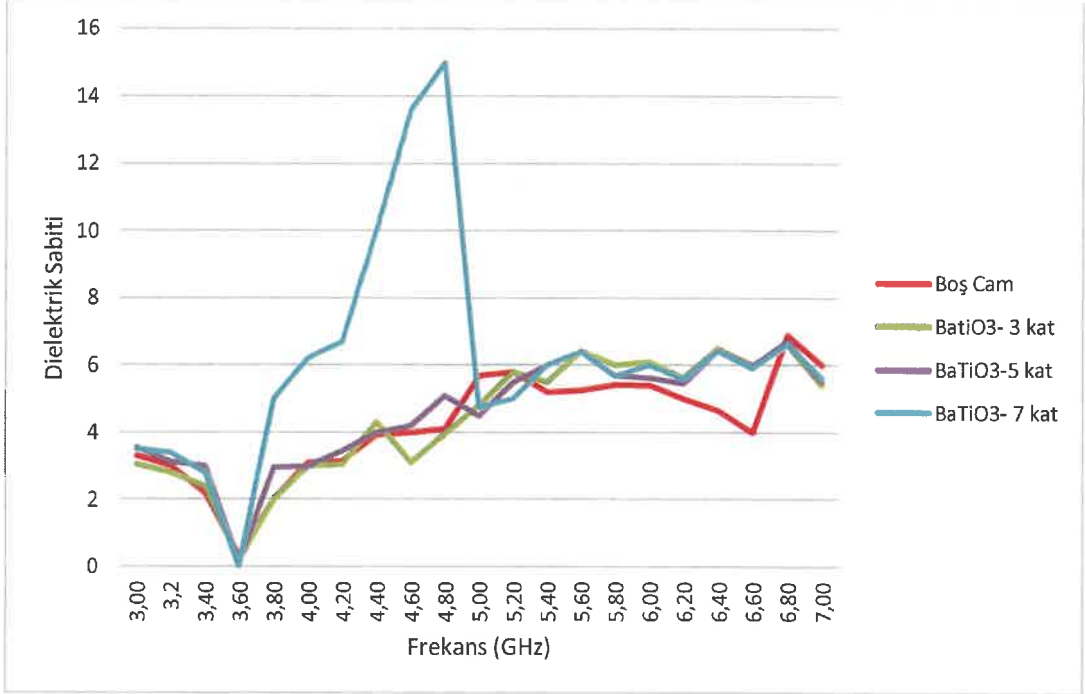
Son olarak Zr katkısının BaTiO<sub>3</sub> ince filmlerinin dielektrik özelliklerine katkısının Şekil 4.25, Şekil 4.30'da diğer elementlerden farklı olarak 5.2 GHz'in altındaki frekanslarda daha çok etkili olduğu görülmektedir. Ortalama dielektrik sabiti değeri 3 katlı ince film için 6.994, 5 katlı ince film için 7.1575 ve 7 katlı ince filmler için 7.03 olarak saptanmıştır. Yine diğer elementlerden farklı olarak en yüksek değerini 5.2 GHz'de almıştır ve bu değer 9.4 olarak ölçülmüştür. Aynı zamanda bu çalışma içerisinde kurutma sonrası alınan ölçümlerde en yüksek dielektrik sabiti değerine Zr katkılı BaTiO<sub>3</sub> kaplamalarında ulaşıldığı yine Şekil 4.30'da görülmektedir.



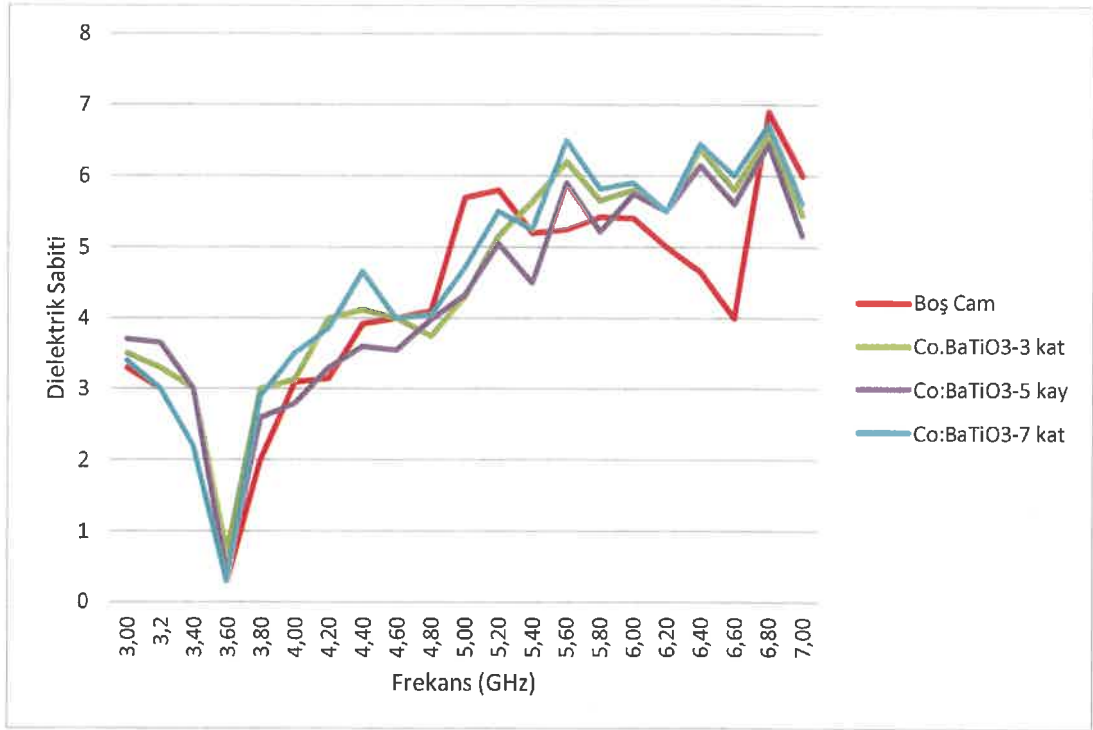
**Şekil 4.30.** Farklı sayıda kaplanmış Zr:BaTiO<sub>3</sub> ince filmlerin kurutma işlemi sonrası dielektrik sabitlerinin frekansla değişimi

#### 4.5.2. Isıl işlem sonrası ölçülen dielektrik sabitleri

Şekil 4.31’te görüldüğü gibi, katkısız BaTiO<sub>3</sub> ince filmlerinin dielektrik sabiti 3.4 ve 3.6. GHz aralığında ani bir düşüş gösterirken 3.8 GHz’in üzerinde bir 6.8 GHz’e kadar artış göstermiştir. Ancak 7 katlı BaTiO<sub>3</sub> filmi 3.8 GHz ile 5 GHz aralığında ciddi bir artış göstermiştir. Ortalama dielektrik sabiti değeri 3 katlı ince film için 4.41, 5 katlı ince film için 4.585 ve 7 katlı ince filmler için 6.2 olarak saptanmıştır ve en yüksek değeri ise 7 katlı BaTiO<sub>3</sub> kaplaması 4.8 GHz değerinde 15 olarak almıştır.



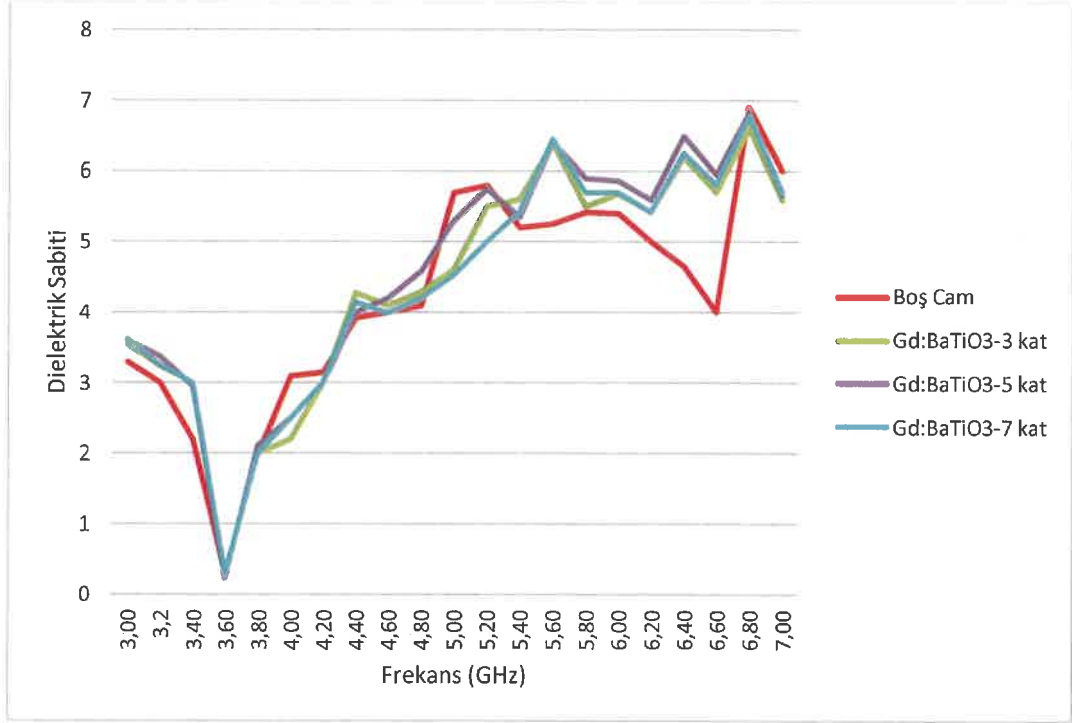
Şekil 4.31. Farklı sayıda kaplanmış BaTiO<sub>3</sub> ince filmlerin ısıtılma işlemi sonrası dielektrik sabitlerinin frekansla değişimi



**Şekil 4.32.** Farklı sayıda kaplanmış Co:BaTiO<sub>3</sub> ince filmlerin ısıtma işlemi sonrası dielektrik sabitlerinin frekansla değişimi

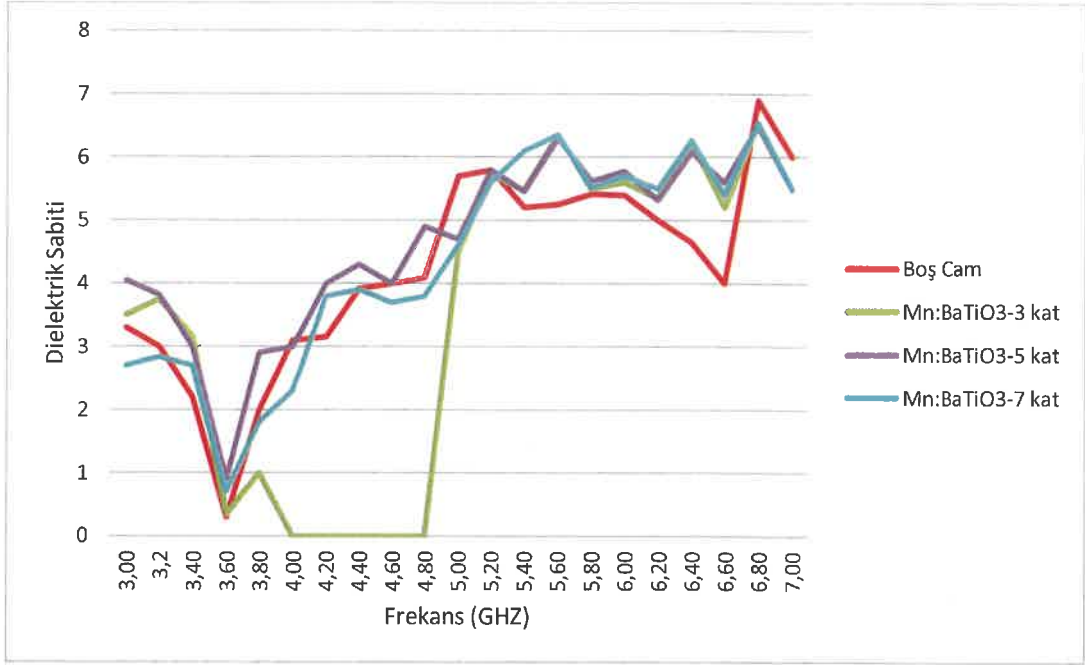
Şekil 4.32’de görüldüğü gibi, Co:BaTiO<sub>3</sub> ince filmlerinin dielektrik sabitlerinde de 3.4 ile 3.8 GHz aralığında ani bir düşüş gözlenmiştir. Bu frekans aralığı dışında 3.8 GHz’ün üzerinde kademeli bir artış gösteren Co:BaTiO<sub>3</sub> kaplamaları en yüksek değerini 7 katlı Co:BaTiO<sub>3</sub> ince filmi ile 6.8 GHz’de 6.72 olarak almıştır. Ortalama dielektrik sabiti değeri 3 katlı ince film için 4.520, 5 katlı ince film için 4.293 ve 7 katlı ince filmler için 4.562 olarak saptanmıştır 6.8 GHz değerinin üzerinde dielektrik sabitte bir düşüş gözlemlenmiştir.

Şekil 4.33 ise Gd:BaTiO<sub>3</sub> ince filmlerinin dielektrik sabitlerinin frekans ile değişimi gösterilmiştir. Buna göre; diğer kaplamalarda görüldüğü üzere dielektrik sabiti 3.4 ile 3.8 GHz aralığında ani bir düşüş göstermiş ve 3.8 GHz üzerinde dielektrik sabitlerinde bir artış gözlenmeye başlanmış ve bu artış 6.8 GHz’e kadar sürmüştür. Ortalama dielektrik sabiti değeri 3 katlı ince film için 4.417, 5 katlı ince film için 4.555 ve 7 katlı ince filmler için 4.417 olarak saptanmıştır. En yüksek dielektrik sabiti değeri, 6.8 GHz’de 6.82 olarak ölçülmüştür.



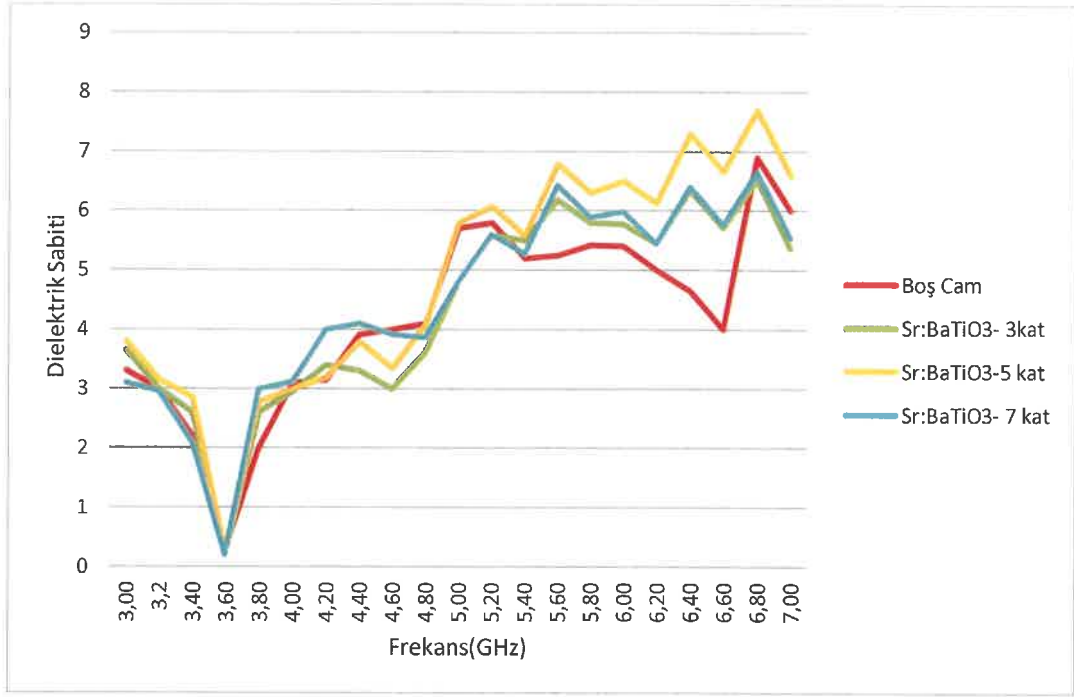
**Şekil 4.33.** Farklı sayıda kaplanmış Gd:BaTiO<sub>3</sub> ince filmlerin ısıtılma işlemi sonrası dielektrik sabitlerinin frekansla değişimi

Mn katkılı BaTiO<sub>3</sub> ince filmlerinin dielektrik sabitlerindeki değişim Şekil 4.34'te görülmektedir. Mn katkılı BaTiO<sub>3</sub> filmlerinin genelinde de diğer kaplamalarda görülen 3.4 ve 3.8 GHz aralığındaki düşüş görülmüştür ancak 3 kat kaplı Mn:BaTiO<sub>3</sub> ince filmlerinde 4.0 GHz ile 5.00 GHz aralığında dielektrik sabiti diğer tüm kaplamalardan farklı bir şekilde 0 olarak ölçülmüştür. Buna karşın 5 ve 7 kat kaplı filmlerde bu davranış gözlemlenmemiş, bu kaplamalarda dielektrik sabitinin 6.8 GHz'e kadar istikrarlı biçimde arttığı görülmüştür. Buna karşın, 3 kat kaplı Mn:BaTiO<sub>3</sub> filmleri 5 GHz üzerinde diğer kaplamalarla benzer şekilde 6.8 GHz'e kadar bir artış göstermiştir. Ortalama dielektrik sabiti değeri 3 katlı ince film için 3.510, 5 katlı ince film için 4.643 ve 7 katlı ince filmler için 4,347 olarak saptanmıştır. Mn:BaTiO<sub>3</sub> ince filmlerinin dielektrik sabitlerindeki en büyük değer yine 6.8 GHz değerinde görülmüş ve 6.54 olarak ölçülmüştür.



**Şekil 4.34.** Farklı sayıda kaplanmış Mn:BaTiO<sub>3</sub> ince filmlerin ısıtma işlemi sonrası dielektrik sabitlerinin frekansla değişimi

Sr ve Zr katkılı BaTiO<sub>3</sub> kaplamalarında da Şekil 4.29, Şekil 4.30'te gösterildiği gibi, dielektrik sabitlerinde 3.4 ile 3.8 GHz aralığında ani bir düşüş gözlenmiştir. Buna karşın, 3.8 GHz ile 6.8 GHz aralığında dielektrik sabitinin artış gösterdiği görülmektedir. Ortalama dielektrik sabiti değerleri Sr katkılı BaTiO<sub>3</sub> 3 katlı ince filmi için 4.349, 5 katlı ince filmi için 4.841 ve 7 katlı ince filmi için 4.820, Zr katkılı BaTiO<sub>3</sub> 3 katlı ince filmi için 4.460, 5 katlı ince filmi için 4.594 ve 7 katlı ince filmi için 4.750 olarak saptanmıştır. Zr katkılı BaTiO<sub>3</sub> kaplamalarında en yüksek dielektrik sabiti 7 kat kaplı ince filmde 6.8 GHz'de 7.25 olarak ölçülürken, Sr katkılı BaTiO<sub>3</sub> ince filmlerin dielektrik sabitlerinde okunan en büyük değer yine aynı frekansta 5 kat kaplı numunede 7.7 olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.35. Farklı sayıda kaplanmış Sr:BaTiO<sub>3</sub> ince filmlerin ısıtılma işlemi sonrası dielektrik sabitlerinin frekansla değişimi



Şekil 4.36. Farklı sayıda kaplanmış Zr:BaTiO<sub>3</sub> ince filmlerin ısıtılma işlemi sonrası dielektrik sabitlerinin frekansla değişimi



Buna göre, katkısız BaTiO<sub>3</sub> filmlerinin üç kat kaplı numunesinde ve Mn katkılı BaTiO<sub>3</sub> filmlerinin 7 kat katlı numunesinde 3.8 GHz ile 5 GHz aralığında bir anormallik olduğu görülmektedir. Bunların dışında, normale uygun seyreden kaplamaların dielektrik sabitlerinde en yüksek değeri Sr katkısının 6.8 GHz'de 7.7 değeri ile verdiği görülmüştür. Bunu Zr 6.8 GHz'de 7.25 ile izlerken 6.8 GHz'de katkılı BaTiO<sub>3</sub> kaplamaları arasındaki en düşük değer Mn katkılı filmlerde 6.54 olarak ölçülmüştür. Bununla birlikte, kurutma işlemi sonrası yapılan dielektrik sabiti tespiti analizlerinde en yüksek dielektrik sabiti değerlerine 5,4 GHz'de erişilirken, ısıl işlem sonrası bu değer 6.8 GHz olarak görülmüştür.

Hyun J.G. vd. tarafından 2005 yılında yapılmış dielektrik sabitinin sıcaklık ve frekansla değişimi konulu çalışmada 0.1-10 GHz aralığında alınan dielektrik sabiti ölçüm sonuçları 6-7 aralığında olduğu görülmüştür. Literatürdeki bu çalışmada öncelikle hidrotermal yöntem ile BaTiO<sub>3</sub> tozların dielektrik sabitleri hesaplanmıştır. Kullanılan yöntem bizim çalışmamızda kullandığımız yöntemden daha saf ürün elde edilmesine imkan tanıdığı için ölçülen dielektrik sabitinin bizim çalışmamızdakinden daha yüksek olması beklenebilir. Bizim sol-jel döndürerek kaplama ile elde ettiğimiz dielektrik sabiti 4 ile 6 arasında değişiklik gösterirken 3.8 GHz ile 5 GHz aralığında ani artış gösteren 7 katlı BaTiO<sub>3</sub> filminin dielektrik sabiti 15 civarında ölçülmüştür.

Amantulla, M. ve Ashutosh M. tarafından 2016 yılında katı hal reaksiyonu yöntemi ile üretilmiş Co katkılı BaTiO<sub>3</sub>'ün yapısal analizi ve dielektrik sabatine etkisi konulu çalışmada dielektrik sabitinin 1Hz ile 10<sup>7</sup>Hz frekans aralığında ölçümü yapılmış ve çok düşük frekanslarda 1200 olan dielektrik sabitinin bizim ölçüm yaptığımız frekans aralığından 10<sup>3</sup> kat daha düşük frekans aralığında 0'a yaklaştığı görülmüştür. Bizim çalışmamızda üretilmiş olduğumuz ince filmlerin dielektrik sabitlerinin 3 ile 7 arasında değiştiği Şekil 4.32'de gösterilmiştir.

Park. Y. vd. tarafından 1998'de yayınlanan bir makalede, Gd katkılı BaTiO<sub>3</sub> seramikler geleneksel katı hal reaksiyon yöntemi ile üretilmiş ve kapasitans ölçüm yöntemiyle dielektrik sabitleri 1 Hz ile 1 MHz aralığında ölçülmüş ve dielektrik sabitinin 1000-7000 aralığında değiştiği gözlemlenmiştir. Jung Y.S. vd. 2002 yılında nadir toprak elementi katkısının BaTiO<sub>3</sub>'ün faz geçiş ve karakteristiklerindeki etkilerini inceledikleri farklı bir yayında yine kapasitans ölçüm yoluyla dielektrik sabiti ölçülmüş ve 2000-2100 arasında değiştiği gözlemlenmiştir. Yine diğer 2010 yılında Li Y. Vd. tarafından yayınlanan bir çalışmada, Gd katkılı BaTiO<sub>3</sub> seramikler geleneksel toz sinterleme yöntemiyle üretilmiş ve dielektrik sabitleri yine kapasitans ölçüm yöntemiyle ölçülmüştür. Bu çalışma da düşük frekanslarda gerçekleşmiş ve sonuçta dielektrik sabiti 20000 civarında ölçülmüştür. Yapılan literatür taramasında Gd katkılı BaTiO<sub>3</sub> ince filmlerinin dielektrik sabitlerinin GHz büyüklüğündeki frekanslarda ölçümüne ait bir çalışmaya rastlanmadığından bizim çalışmamız literatüre katkı sağlayacaktır.

2003 yılında Wang X. vd. tarafından yapılan bir çalışmada, Mn katkılı BaTiO<sub>3</sub> seramikler sol-jel yöntemi ile üretilmiş ve dielektrik sabitleri 10 kHz frekansında ölçülerek 1000 ile 7000 aralığında tespit edilmiştir. Başka bir çalışmada, 2007 yılında Chu J.P. vd. magnetron püskürtme tekniğiyle ürettikleri Mn katkılı BaTiO<sub>3</sub> ince filmlerin dielektrik sabitlerini 1 MHz frekansında ölçmüşler ve 140-190 aralığında değişen bir dielektrik sabiti gözlemlemişlerdir. Sonuç olarak, dielektrik sabitinin frekansla düştüğü bu çalışmalarda da görülmektedir. Yapılan literatür taramasında ölçüm yaptığımız frekans aralığında yapılmış bir çalışmaya rastlanmamıştır.

2017 yılında Shadid M.Y. vd. tarafından yapılan bir çalışmada Sr katkısının BaTiO<sub>3</sub> ince filmlerin dielektrik ve ferroelektrik özelliklerine etkisini inceleyen bir çalışmada, ince filmler bu çalışmada kullanılan sol-jel döndürerek kaplama yöntemi ile üretilmiş ve dielektrik sabitleri 1 Hz ile 10<sup>7</sup> Hz aralığında ölçülmüştür. Sonuçta, dielektrik sabitlerinin frekans arttıkça düştüğü ve yaklaşık 1.5x10<sup>-3</sup> ile 4.5x10<sup>-3</sup> aralığında değiştiği tespit edilmiştir.

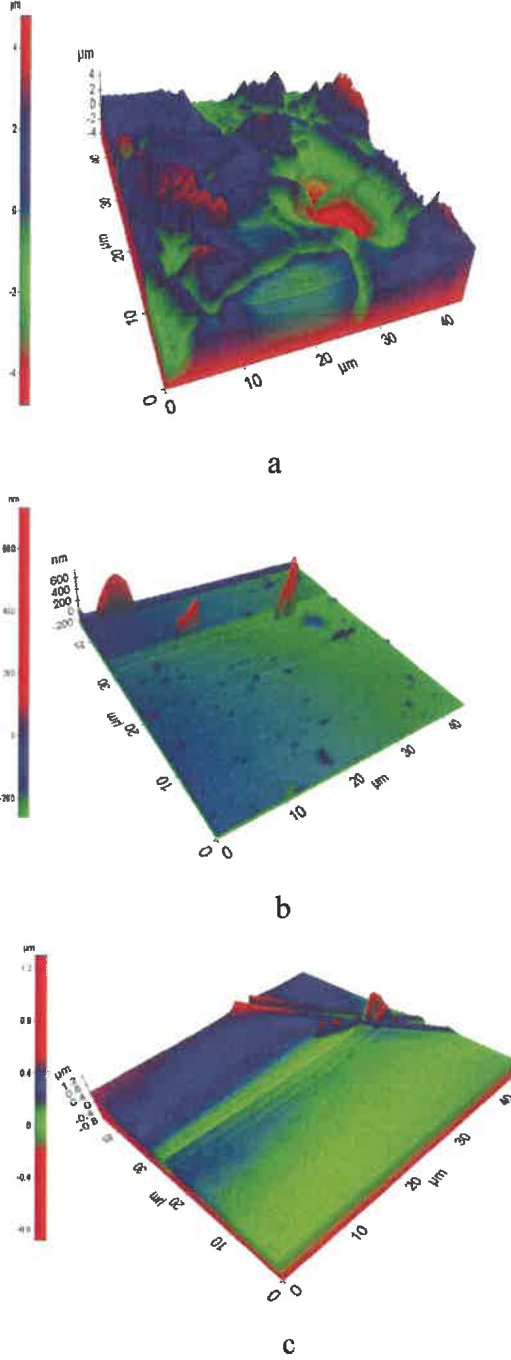
Literatüre 2009 yılında girmiş ve Choudhury S. vd. tarafından hazırlanmış diğer bir çalışmada Zr katkılı BaTiO<sub>3</sub> seramikleri geleneksel katı hal reaksiyonu yöntemi ile üretilmiş ve 1 kHz ile 100 MHz frekans aralığında dielektrik sabiti ölçülmüştür. Zr katkısı ve frekans artışı ile dielektrik sabitinin azaldığı tespit edilen çalışmada dielektrik sabitinin, düşük frekanslarda 100-1100 aralığında ölçülürken frekans artışı ile birlikte 100-500 aralığına düştüğü görülmüştür. Diğer bir çalışma, 2011 yılında Mahajan S. vd. tarafından yayınlanmış ve çalışmada Zr katkısının dielektrik, ferroelektrik ve empedans özelliklerine etkisi incelenmiştir. Bu çalışmada da, seramikler geleneksel katı hal reaksiyonu yöntemiyle üretilmişler ve dielektrik sabitini 100-10<sup>5</sup> Hz aralığında ölçmüşlerdir. Ölçüm sonucunda dielektrik sabitinin Zr katkısıyla 1675'ten 10586'ya kadar çıktığı gözlenmiştir ancak frekans artışı ile birlikte dielektrik sabitinde düşüş meydana geldiği gözlemlenmiştir.

Tüm bunların ışığında, literatürde genellikle dielektrik sabitinin 10 ile 10<sup>7</sup> Hz aralığında ölçüldüğü ve dielektrik sabitlerinin bizim çalışmamızda elde ettiğimiz dielektrik sabitlerinden kısmen yüksek olduğu gözlenmiştir ancak literatürde yer alan dielektrik sabitinin yüksek frekans aralığında ölçüldüğü çalışmalarla bu çalışmada ölçülen dielektrik sabitlerinin uyumlu olduğu gözlemlenmiştir.

#### 4.6. Atomik Kuvvet Mikroskobu Görüntüleme Sonuçları

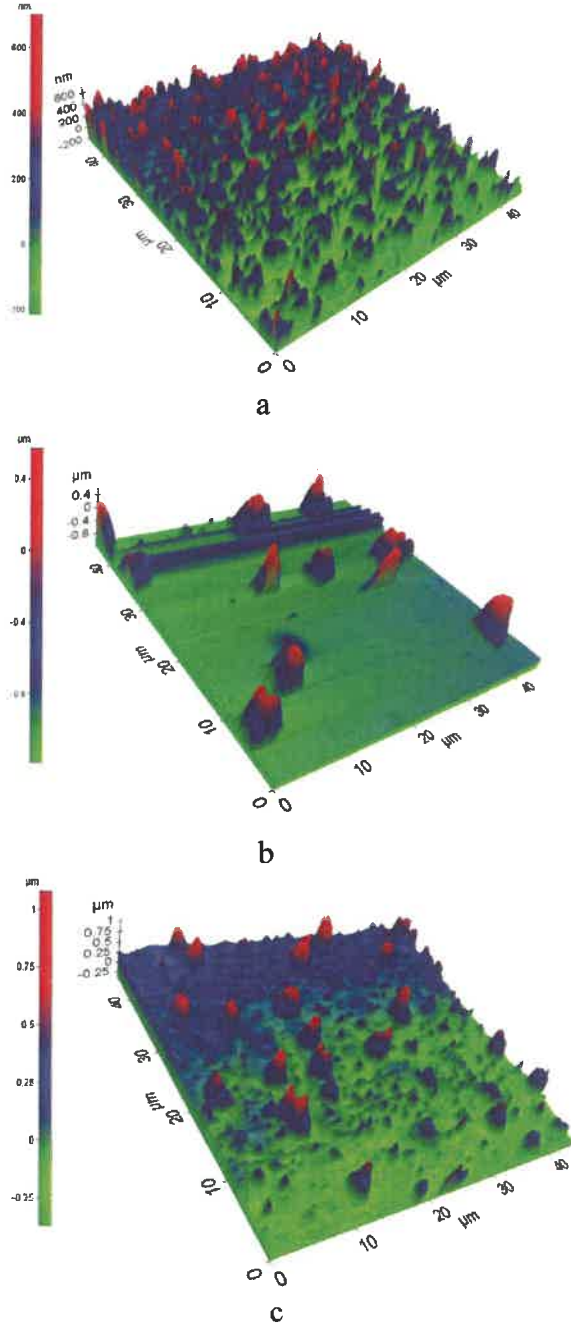
Bu bölümde, hazırlanmış ince filmlerin Atomik Kuvvet Mikroskobu ile alınmış üç boyutlu yüzey analiz görüntüleri gösterilecektir.

Şekil 4.37’de görüldüğü üzere, yüzey pürüzlülüğü katkısız BaTiO<sub>3</sub> filmlerinde kaplama sayısı arttıkça azalmaktadır.



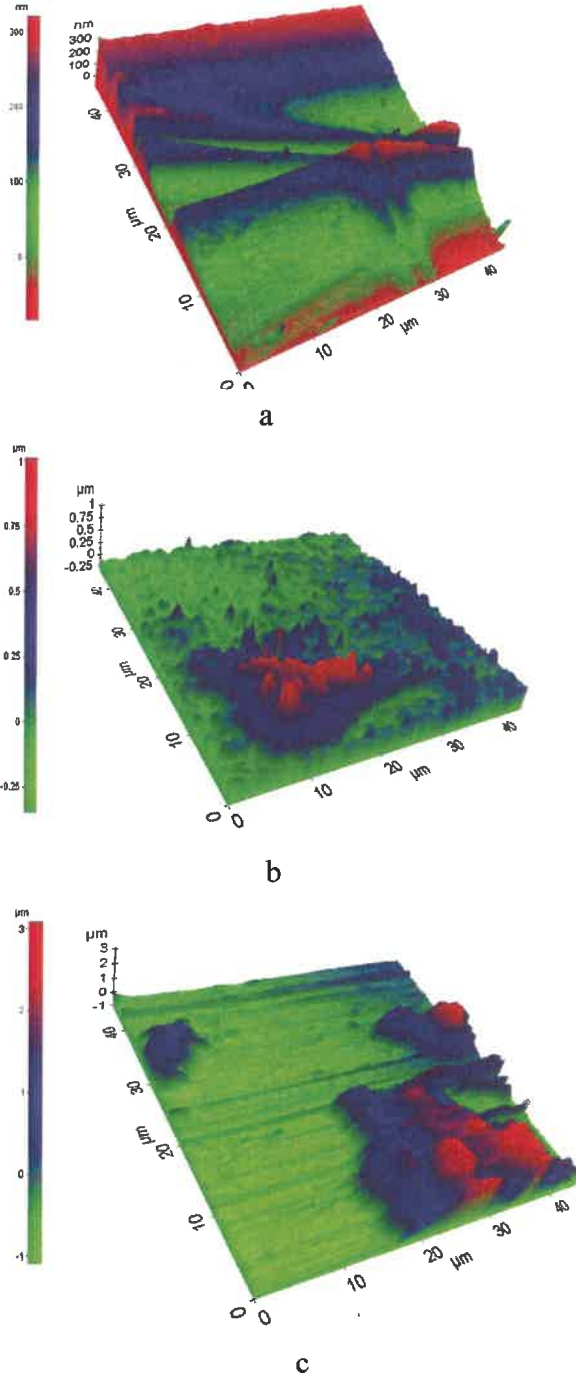
Şekil 4.37. a) 3 katlı, b) 5 katlı ve c) 7 katlı BaTiO<sub>3</sub> ince filminin üç boyutlu yüzey analizi

Co katkılı BaTiO<sub>3</sub> ince filmlerin yüzey pürüzlülüğü incelendiğinde yüzey pürüzlülüğünün en yüksek olduğu filmin yine 3 katlı ince film olduğu görülmektedir. 5 katlı numunede yüzey pürüzlülüğü en düşük seviyede iken 7 katlı numunenin yüzey pürüzlülüğünün 5 katlı numunenin pürüzlülüğüne göre az miktarda olsa da artmış olduğu Şekil 4.38’de görülmektedir.



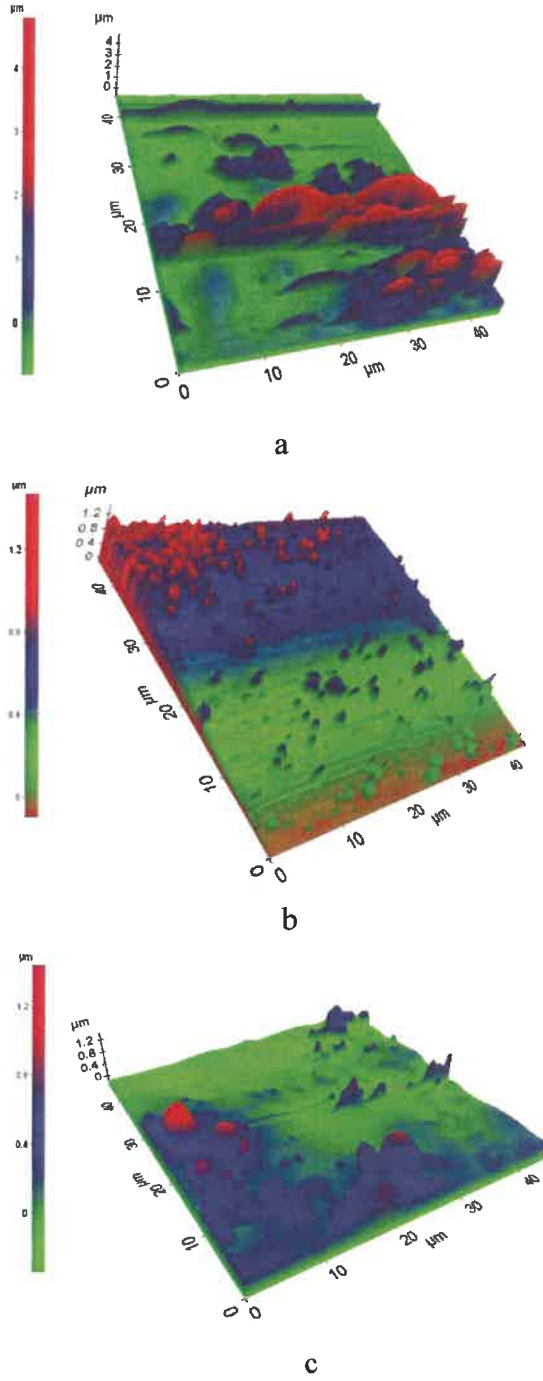
Şekil 4.38. a) 3 katlı, b) 5 katlı ve c) 7 katlı Co:BaTiO<sub>3</sub> ince filminin üç boyutlu yüzey analizi

Şekil 4.39'a bakıldığında, Gd katkılı BaTiO<sub>3</sub> ince filmlerinin yüzey pürüzlülük analizleri görülmektedir. Buna göre, yüzey pürüzlülüğünün maksimum 400 nm olduğu 3 katlı Gd katkılı BaTiO<sub>3</sub> filminin en az pürüzlülüğe sahip olduğu söylenebilir.



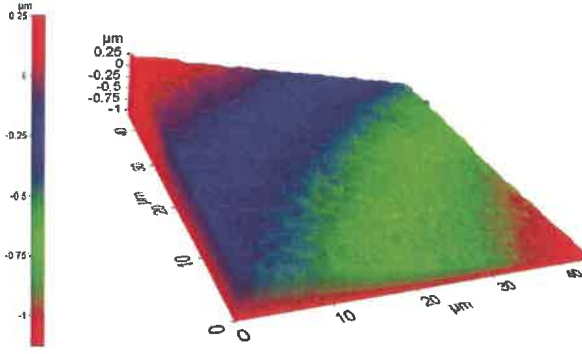
Şekil 4.39. a) 3 katlı, b) 5 katlı ve c) 7 katlı Gd:BaTiO<sub>3</sub> ince filminin üç boyutlu yüzey analizi

Şekil 4.40'da Mn katkısının yüzey pürüzlülüğüne etkisini incelemek için yapılan analiz sonucunda elde edilen üç boyutlu görüntülere göre; yine katkısız BaTiO<sub>3</sub> filmlerine benzer şekilde en düşük pürüzlülüğe sahip filmin 7 kez kaplanmış Mn katkılı BaTiO<sub>3</sub> filmi olduğu görülmektedir.

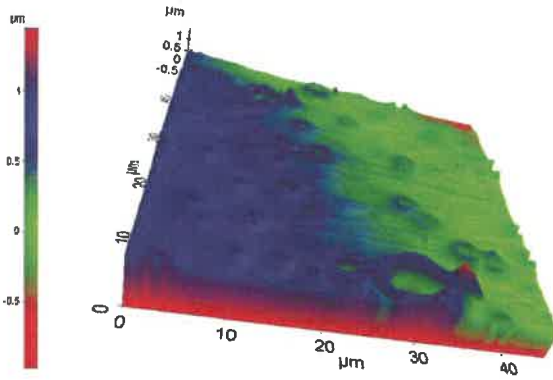


Şekil 4.40. a) 3 katlı, b) 5 katlı ve c) 7 katlı Mn:BaTiO<sub>3</sub> ince filminin üç boyutlu yüzey analizi

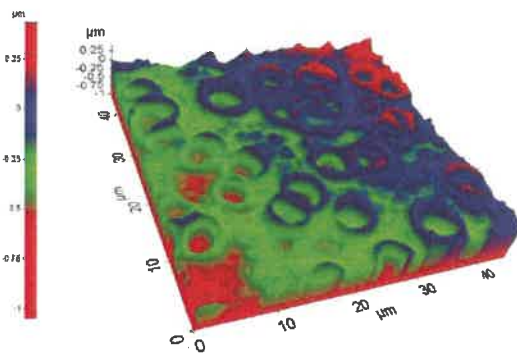
Şekil 4.41’de çalışma içerisinde üç boyutlu yüzey analizi sırasında en ilginç sonuç olarak Sr katkılı  $BaTiO_3$  filmlerinde karşımıza çıktığı görülmektedir. Diğer ince filmlerden farklı olarak, Sr katkılı  $BaTiO_3$  filmlerinde kaplama sayısı arttıkça gözenek miktarının arttığı Şekil 4.41’de görülmektedir.



a



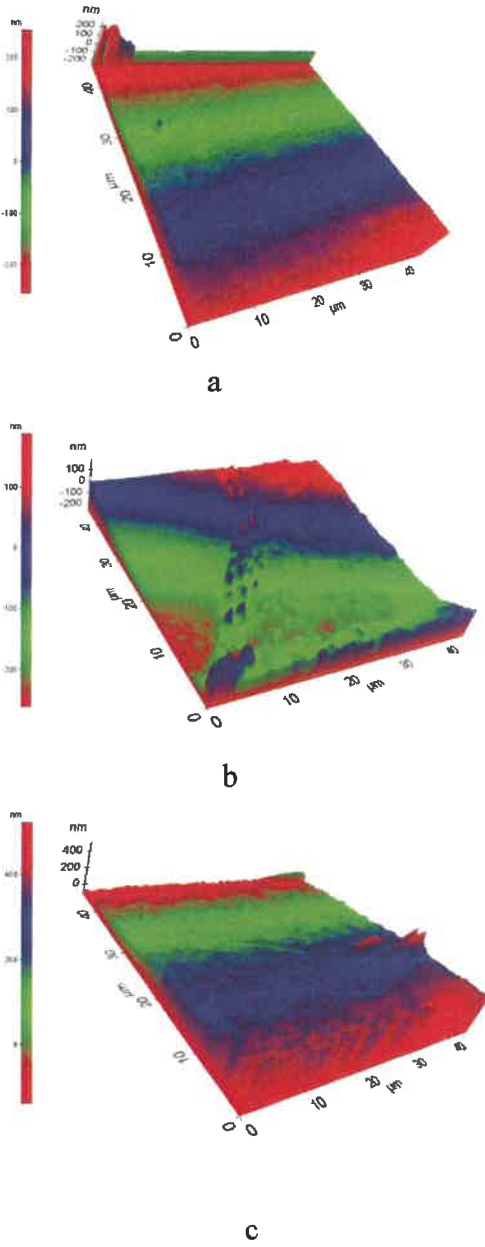
b



c

Şekil 4.41. a) 3 katlı, b) 5 katlı ve c) 7 katlı Sr: $BaTiO_3$  ince filminin üç boyutlu yüzey analizi

Şekil 4.42’de son olarak Zr katılı BaTiO<sub>3</sub> numunelerinin yüzey analizleri incelendiğinde, yüzeydeki yükselti farkının en yüksek olduğu filmin 7 defa kaplanmış Zr:BaTiO<sub>3</sub> filminde olduğu görülmüştür.



Şekil 4.42. a) 3 katlı, b) 5 katlı ve c) 7 katlı Zr:BaTiO<sub>3</sub> ince filminin üç boyutlu yüzey analizi



## 5. SONUÇLAR

Bu çalışmada, sol-jel yöntemi ile hazırlanmış çözeltiler cam altlıklar üzerine döndürerek kaplama yöntemiyle kaplanarak katkısız BaTiO<sub>3</sub> ile Co, Gd, Mn, Sr ve Zr katkılı BaTiO<sub>3</sub> ince filmler üretilmiştir. Üretilen filmler 400°C sıcaklığında kurutma işlemine maruz bırakılmışlardır. Kurutma işlemi sonunda X-ışını difraktometre analizleri, dielektrik sabiti ölçümleri, polarize ışık mikroskobu ve Taramalı elektron mikroskobu ile mikroyapıları incelenmiştir. Son olarak Atomik kuvvet mikroskobu ile üç boyutlu yüzey analizleri yapılmıştır. Kurutma sonrası yapılan X-ışını analizi sonucunda yeterli sıcaklığa çıkılamaması sonucu kristal yapı gözlemlenmemiştir. Bu nedenle tek kristal altlıklar üzerine aynı yöntemle kaplamalar yapılmış ve 550°C'de ısıtılma işlemine tabi tutulmuşlardır. Ardından dielektrik sabiti ölçümü ve X-ışını analizleri tekrarlanmıştır.

Isıl işlem sonrası yapılan X-ışını difraktometresi analizi sonucu elde edilen spektrumlarına göre katkısız BaTiO<sub>3</sub>, Co katkılı BaTiO<sub>3</sub> ve Mn katkılı BaTiO<sub>3</sub> numunelerinde kristal yapı oluşumu gözlenirken diğer katkılı kaplamalarda kristal yapı oluşumu gözlemlenmemiştir. Bunun muhtemel nedenlerinden birisi, uygulanan ısıtılma işlem sıcaklığının bu fazlarda ısıtılma işlem oluşumu için yeterince yüksek olmaması iken diğeri ısıtılma işlem süresinde yapıdaki organik fazların yapıdan uzaklaşması ile birlikte kaplamanın çok fazla çekmesi sonucu film yüzeyinde çatlaklar ve yer yer kaplamaların olmamasıdır.

Isıl işlem (550 °C) sonucunda, kurutma işlemi (400 °C) sonunda ölçülen dielektrik sabiti değerlerinden daha düşük dielektrik sabitleri ölçülmüştür. Bunun nedeni kurutma işlemi sonrası yapı içerisinde yer alan organik fazların ısıtılma işlemi içinde yapıdan uzaklaşarak dielektrik sabitinde bir düşüşe yol açması olarak ifade edilebilir.

Bununla birlikte, Sr ve Zr katkı elementlerinin en yüksek verimi gösterdiği hem kurutma işlemi sonrası hem de ısıtılma işlem sonrası alınan dielektrik sabiti ölçümlerinde açıkça görülmüştür.

Bunların yanında, kaplanmış numunelerin üç boyutlu analizleri göz önüne alındığında, özellikle katkısız BaTiO<sub>3</sub> filmlerinde yüzey pürüzlülüğünün kaplama sayısı arttıkça azaldığı görülürken Sr katkılı BaTiO<sub>3</sub> filmlerinde ise kaplama kalınlığı arttıkça gözenek miktarının arttığı görülmektedir. Buna göre, Sr katkısının yapı değişikliklerine sebep olduğunu söyleyebiliriz.

Bu nedenle, bu çalışma BaTiO<sub>3</sub> solüsyonlarına farklı oranlarda nadir toprak elementi ve özellikle Sr ile Zr katkıları ile ve kaplama sayısı artırılarak daha kalın ve homojen filmlerin üretilmesi ve daha geniş frekans aralığında ölçüm yapılması yoluyla yeni çalışmalar yapılabilir.

## 6. KAYNAKLAR

- Akyüz, H. 2008. Sol-jel yöntemiyle hazırlanan seramik ince filmlerin dielektrik özellikleri. Yüksek Lisans Tezi, Harran Üniversitesi, Şanlıurfa, 93 s.
- Amantulla, M. and Ashutosh M. 2016. Structural Analysis and Dielectric Properties of Cobalt Incorporated Barium Titanate, *International Journal of Chemical and Physical Sciences*, Vol 5., No:6, 57-61.
- Aslan, F. 2005. Sol-jel metodu ile YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> süperiletken elde edilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Harran Üniversitesi, Şanlıurfa, 67 s.
- Aydoğan, Ş. 2011. Katıhal Fiziği. Nobel Yayın Dağıtım, 615 s.
- Babür, G. 2013. Sol-jel yöntemiyle elde edilen bor katkılı ZnO ince filmlerin yapısal, optiksel ve elektriksel özelliklerinin incelenmesi. Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projesi Komisyonu, Sonuç Raporu, Proje No:2011/37, Tokat.
- Bradley, D.C.; Mehrotra, R.C.; Gaur, D.P. 1978. Metal Alkoxides, Academic Press, London.
- Callister, W.D. and Rethwisch, D.G. 2013. Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Sekizinci Baskıdan Çeviri. Nobel Akademik Yayıncılık, 968 s.
- Chaouchi, A; Aliouat, M; Marinel, M.; D'astong S.; Bourahla, H. 2007. Effect of additives on the sintering temperature and dielectric properties of ZnTiO<sub>3</sub> based ceramic. *Ceramic International*, 33:245-248.
- Chen, I.W. 2010. Ceramics Science and Technology, Volume 2: Materials and Properties, Wiley-VCH, 888 p.
- Choudhury, S.; Akter, S.; Rahman, M.J.; Bhuiyan, A.H.; Rahman, S.N.; Khatun, N. and Hossain, M.T., 2009, Structural, dielectric and electrical properties of zirconium doped barium titanate perovskite, *Journal of Bangladesh Academy of Sciences*, 32(2), 151-159.
- Chu, J. P.; Mahalingam, T.; Liu, C.F. and Wang S.F. 2007. Preparation and characterization of Mn-doped BaTiO<sub>3</sub> thin films by magnetron sputtering, *Journal of Materials Science*, 42:346–351.
- Çelik, E.; Mutlu, İ.H.; Okuyucu, H.; Haşçıçek, Y.S. 2001. Electrical characterization of ceramic insulation coating for magnet technology. *IEEE Transactions and Applied Superconductivity*, 11(1):2881-2884.
- Dilsiz, N. and Akovali, G. 2002. Study of sol–gel processing for fabrication of low density alumina microspheres, *Materials Science and Engineering A*, 332:91-96.
- Esen, K. 2017. Sol-jel yöntemi ile ZrO<sub>2</sub> ince film üretimi ve yapısal olarak incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta, 94 s.
- Evcin, A. 2006. Kaplama teknikleri ders notları dosyası online. [https://www.academia.edu/5979372/KAPLAMA\\_TEKN%C4%B0KLER%C4%B0\\_DERS\\_NOTLARI\\_SOL-JEL\\_KAPLAMALAR](https://www.academia.edu/5979372/KAPLAMA_TEKN%C4%B0KLER%C4%B0_DERS_NOTLARI_SOL-JEL_KAPLAMALAR) [Son erişim tarihi:15.05.2019].
- Rahaman, M.N. 2005. Ceramic Processing and Sintering Second Edition. CRC Press, 875 p.

- Hook, J.R. and Hall H.E., 1999. Katıhal Fiziği. Literatür Yayıncılık, 467 s.
- Kingery, W. D. 2013. Introduction to Ceramics. John Wiley & Sons.
- Kittel, C. 1996. Katıhal Fiziğine Giriş. Güven Kitap Yayın Dağıtım LTD. ŞTİ, 428 s.
- Jones, R.W. 1989. Fundamental Principles of Sol-Gel Technology. CRC Press, 128 p.
- Rajput, R.K. 2007. A Textbook of Manufacturing Technology (Manufacturing Processes) Second Edition. Laxmi Publications, 1077 p.
- Guo, R.S.; Wei, Q.T.; Li, H.L.; Wang, F.H. 2006. Synthesis and properties of  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  cathode by gel consumption. *Materials Letters*, 60: 261-265.
- Gupta, M.; Leong, W.W.; Eugene. 2007. Microwaves and Metals, John Wiley&Sons (Asia) Pte Ltd., 228 p.
- Gupta, R. and Chaudhury N.K. 2007. Entrapment of biomolecules in sol-jel matrix for applications in biosensors: problems and future prospects. *Biosensors and Bioelectronics*, 22:2387-2399.
- Guangha, Y.I. and Sayer, M. 1991. Sol-gel processing of complex oxide films. *Ceramic Bulletin*, 70(7):1173-1179.
- Hatırnaz, N.B. 2010 Synthesis and dielectric properties of  $\text{ZnNb}_2\text{O}_6$  microwave dielectric ceramic by sol gel combustion method. MsE Thesis, Marmara University, İstanbul, 94 s.
- Hyun, J.G. et al. 2005. Frequency and Temperature Dependence of Dielectric Constant of Epoxy/ $\text{BaTiO}_3$  Composite Embedded Capacitor Films (ECFs) for Organic Substrate, *Electronic Components and Technology Conference*, 1241-1247.
- Kayaer, T. 2014. Nanoyapılı  $\text{SnO}_2$  filmlerinin sol-jel spin kaplama metodu ile elde edilmesi ve karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, 81 s.
- Kloskowski, A.; Pilarczyk, M.; Chrzanowski, W. 2010. "Sol-Gel technique-a versatile tool for adsorbent preparation. *Analytical Chemistry*, 40:172-186.
- Li, Y.; Hao, Y; Wang, X. and Yao; X. 2010. Studies of Dielectric Properties of Rare Earth (Y, Gd, Yb) Doped Barium Titanate Sintered in Pure Nitrogen, *Ferroelectrics*, 407:134-139.
- Maduraiveeran, G. and Ramaraj R. 2007. A facile electrochemical sensor designed from gold nanoparticles embedded in three-dimensional sol-gel network for concurrent detection of toxic chemicals. *Electrochemistry Communications*, 9:2051-2055.
- Mahajan, S.; Thakur, O.P.; Prakash, C. and Sreenivas, K. 2011. Effect of Zr on dielectric, ferroelectric and impedans properties of  $\text{BaTiO}_3$  ceramic, *Bullettin on Materials Science*, Vol. 34, No. 7, 1483-1489.
- Moulson, A.J. and Herbert J.M. 2003. Electroceramics:Materials, Properties, Applications, Second Edition, John Wiley and Sons, 557 p.
- Padilla-Compos, L.; Diaz-Droguett, D.E.; Lavin, R.and Fuentes, S. 2015. Synthesis and structural analysis of Co-doped  $\text{BaTiO}_3$ , *Journal of Molecular Structure*, Volume 1099, 502-509.

- Pakizeh, M.; Omidkhan, M.R. and Zarringhalam, A. 2007. Synthesis and characterization of newsilica membranes using template-sol-gel technology. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32:1825-1836.
- Palalı, E. 2005. Sol-jel yöntemiyle İndiyum Kalay Oksit (ITO) ince film üretimi. Yüksek Lisans Tezi, Harran Üniversitesi, Şanlıurfa, 67 s.
- Park, Y.; Cho, K. and Kim, H.G. 1998. Effect of Internal Stress on Physical Temperature Characteristics of Cerium-doped and Gadolinium-doped Barium Titanate Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, 81 [7] 1893-99.
- Pierre, A.C., 1998. Introduction to Sol-gel Processing. Springer Science+Business Media LLC, 386 p.
- Pradhan, S and Roy, G.S. 2013. Study the crystal structure and phase transition of BaTiO<sub>3</sub>- A Pervoskite. *Researcher*, 5(3):63-67.
- Pullar, R.C.; Breeze, J.D.; Alford, N.M. 2009. Dielectric loss caused by oxygen deficiency in titania ceramics. *Journal of European Ceramic Society*, 29:419-424.
- Richersen, D.W. 2005. Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing, and Use in Design, Third Edition, CRC Press, 728 p.
- Sebastian, M. 2008. Dielectric Materials for Wireless Communication. Elsevier Science, 688 p.
- Shadid, M.Y.; Anwar, A.; Malik, F; Asghar, M.; Warsi, M.F. and Ilyas, S.Z. 2017. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, Vol.12, No:3, 669-677.
- Tanaka, T. and Vaughan A.S. 2017. Tailoring of Nanocomposite Dielectrics From Fundamental to Devices and Applications, Pan Stanford Publishing, 415 p.
- Tong, X.; Lin, Y.H.; Zhang, S.; Wang, Y. and Nan C.W. 2008. Preparation of Mn-doped BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles and their magnetic properties, *Journal of Applied Physics*, 104, 06618.
- Toygun, Ş.; Köneçoğlu, G. ve Kalpaklı, Y. 2013. General principles of sol-gel. *Journal of Engineering and Natural Sciences*, Sigma 31:456-476.
- Trivedi, M.K.; Nayak, G.; Patil, S.; Tallapragada, R.M.R.; Latiyal, O. and Jana S.2015. Impact of biofield treatment on atomic and structural characteristics of barium titanate powder, *Journal of Industrial Engineering and Management*, 4(2), 166-172.
- Zhang, Y.C.; Li, L.T.; Yue, Z.X. and Gui, Z.L. 2003. Effects of additives on microstructures and microwave dielectric properties of ZnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> ceramics. *Materials Science and Engineering*, B(99)1:282-285.
- Wang, J.J.; Meng, F.Y.; Ma, X.Q.; Xu, M.X.; Chen, L.Q. 2010. Lattice, elastic, polarization, and electrostrictive properties of BaTiO<sub>3</sub> from first principles. *Journal of Applied Physics*, 108-115.
- Wang, X.; Gu, Min; Yang, Bin; Zhu, S. and Cao, W. 2003. Hall effect and dielectric properties of Mn-doped barium titanate, *Microelectronic Engineering*, 66:855-859.

## ÖZGEÇMİŞ

**PINAR ÇÖLKESEN**  
pinarcolkesen@akdeniz.edu.tr



### ÖĞRENİM BİLGİLERİ

Yüksek Lisans 2016-2019	Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Antalya
Lisans 2011-2015	Celal Bayar Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Manisa

### MESLEKİ VE İDARİ GÖREVLER

Araştırma Görevlisi 2017-devam etmekte	Akdeniz Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, Antalya
---	---