

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

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**SOL-JEL YÖNTEMİYLE HAZIRLANAN SERAMİK İNCE FİLMLEİN  
DİELEKTRİK ÖZELLİKLERİ**

**Hatice AKYÜZ**

**FİZİK ANABİLİM DALI**

**ŞANLIURFA  
2008**

Prof. Dr. İbrahim Halil MUTLU danışmanlığında, Hatice AKYÜZ' ün hazırladığı “Sol-jel Yöntemiyle Hazırlanan Seramik İnce Filmlerin Dielektrik Özellikleri” konulu bu çalışma 05/12/2008 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. İbrahim Halil MUTLU

Üye : Yrd. Doç. Dr. Oral OLTULU

Üye : Yrd. Doç. Dr. Hasan TÜRKMEN

**Bu Tezin Fizik Anabilim Dalında Yapıldığını ve Enstitümüz Kurallarına Göre Düzenlendiğini Onaylarım.**

**Prof. Dr. İbrahim BOLAT**  
Enstitü Müdürü

**Bu Çalışma HÜBAK Tarafından Desteklenmiştir.**  
**Proje No: 829**

**Not:** Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirimlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖZ.....	i
ABSTRACT .....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	v
SİMGELER DİZİNİ.....	vi
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Önceki Çalışmalar.....	4
2. KURAMSAL TEMELLER.....	7
2.1. Giriş.....	7
2.2. Dielektrik Özellikler .....	7
2.2.1. Dielektriklerin sınıflandırılması .....	8
2.2.2. Dielektriklik ve ferroelektriklik.....	9
2.2.3. Elektriksel kutuplaşma.....	10
2.2.4. İç alan.....	12
2.2.5. Kutuplanmayı yok eden alan .....	12
2.2.6. Kutuplaşma türleri .....	13
2.2.7. Dielektrik sabit.....	15
2.2.8. Dielektrik dayanıklılık .....	19
2.2.9. Ferroelektrik özellik.....	20
2.2.10. Ferroelektriklerin sınıflandırılması.....	21
2.2.11. Antiferroelektrikler.....	22
2.2.12. Ferroelektrik domenler.....	23
2.2.13. Piezoelektrik özellik.....	25
2.2.14. Ferroelastisite.....	26
2.2.15. Frekansın dielektrik özelliklere etkisi ve dielektrik kayıp.....	26
2.2.16. Sıcaklığın dielektrik özelliklere etkisi.....	29
2.2.17. Dielektrik malzemeler.....	30
2.3. Seramikler.....	31
2.3.1. Seramiklerin kristal yapısı.....	31
2.3.2. Seramiklerin mikroyapısı.....	34
2.3.3. Seramik türleri .....	36
2.3.4. Isı-direnç seramikler.....	40
2.3.5. Seramiklerin özellikleri.....	41
2.3.6. Seramik yarı iletkenler.....	42
2.4. Sol-Jel Metodu .....	43
2.4.1. Sol-jelin kimyası.....	44
2.4.2. Alkoksit yöntemi.....	46
2.4.3. Alkoksit tuz yöntemi.....	47
2.4.4. Sol-jel kaplama metodu ve uygulamaları.....	48
2.4.5. Sol-jel filmin yapılanması.....	52
3. METARYAL ve YÖNTEM.....	55
3.1. Giriş .....	55
3.2. Çözeltilerin Elde Edilmesi .....	56
3.2.1. BaTiO <sub>3</sub> çözeltisinin hazırlanması .....	56
3.2.2. BaZrO <sub>3</sub> çözeltisinin hazırlanması.....	56
3.2.3. SrTiO <sub>3</sub> çözeltisinin hazırlanması.....	56
3.2.4. ZnTiO <sub>3</sub> çözeltisinin hazırlanması.....	57
3.2.5. ZrTiO <sub>4</sub> çözeltisinin hazırlanması.....	57
3.2.6. ZrO <sub>2</sub> çözeltisinin hazırlanması.....	58
3.2.7. A6 çözeltisinin hazırlanması (La <sub>1/3</sub> Ca <sub>2/3</sub> MnO <sub>3</sub> ).....	58
3.2.8. A12 çözeltisinin hazırlanması (La <sub>1/3</sub> Ca <sub>2/3</sub> MnO <sub>3</sub> ).....	58
3.2.9. A15 çözeltisinin hazırlanması (La <sub>1/3</sub> Ba <sub>2/3</sub> MnO <sub>3</sub> ).....	58
3.2.10. A21 çözeltisinin hazırlanması (La <sub>1/3</sub> Sr <sub>2/3</sub> MnO <sub>3</sub> ).....	59
3.3. Film Kaplama ve Isıl İşlem.....	59

3.4. Tavlama İşlemi.....	60
3.5. X Işınlari Kırınımı Ölçümleri.....	61
3.6. Spektroskopik Elipsometre ile Film Kalınlığı Ölçümleri .....	62
3.7. Mikrometre ile Film Kalınlığı Ölçümleri.....	62
3.8. Kapasitans Ölçümleri ve Dielektrik Sabiti Hesaplama.....	63
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	65
4.1. Giriş.....	65
4.2. Spektroskopik Elipsometre ile Kalınlık Ölçümü Sonuçları .....	65
4.3. X-Işını Spektrumu Ölçümleri .....	67
4.4. Dielektrik Sabiti Hesaplama Sonuçları.....	73
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	74
5.1. Giriş.....	74
5.2. Sonuçlar.....	74
5.3. Öneriler.....	75
KAYNAKLAR.....	77
ÖZGEÇMİŞ.....	80
ÖZET.....	81
SUMMARY.....	82

**ÖZ**

**Yüksek Lisans Tezi**

**SOL-JEL YÖNTEMİYLE HAZIRLANAN SERAMİK İNCE FİLMLEİN DİELEKTRİK  
ÖZELLİKLERİ**

**Hatice AKYÜZ**

**Harran Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Fizik Anabilim Dalı**

**Danışman: Prof. Dr. İbrahim Halil MUTLU  
Yıl: 2008, Sayfa: 82**

Bu çalışmada metal alkoksitler kullanılarak sol-jel yöntemiyle BaTiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, BaZrO<sub>3</sub>, ZnTiO<sub>3</sub>, ZrTiO<sub>4</sub>, ZrO<sub>2</sub>, La<sub>1/3</sub>Ca<sub>2/3</sub>MnO<sub>3</sub>, La<sub>1/3</sub>Ba<sub>2/3</sub>MnO<sub>3</sub> ve La<sub>1/3</sub>Sr<sub>2/3</sub>MnO<sub>3</sub>' in kimyasal çözeltileri hazırlandı. Daha sonra bu çözeltiler Ag, çelik, Cu ve cam alttaşlar üzerine daldırarak kaplama yöntemiyle kaplanarak ince filmler üretildi. İnce filmler 600°C-700°C sıcaklıklarda tavlandı. İnce filmlerde kristal yapının oluştuğu X ışınları kırınımı cihazı ile tespit edildi. Üretilen filmlerin kalınlıkları spektroskopik elipsometre ve mikrometre cihazıyla ölçüldü. Film kalınlıkları 40-80 µm ve 300-700 nm olarak bulundu. BaTiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, BaZrO<sub>3</sub>, ZnTiO<sub>3</sub>, ZrTiO<sub>4</sub>, ZrO<sub>2</sub>, La<sub>1/3</sub>Ca<sub>2/3</sub>MnO<sub>3</sub>, La<sub>1/3</sub>Ba<sub>2/3</sub>MnO<sub>3</sub> ve La<sub>1/3</sub>Sr<sub>2/3</sub>MnO<sub>3</sub> ince filmlerin kapasitansları bir kapasitometre aracılığıyla ölçüldü. Bu filmlerin yüzey alanları da hesaplanarak dielektrik sabitleri kapasitans ölçüm sistemi kullanılarak bulundu.

**ANAHTAR KELİMELEER:** Seramik filmler, dielektrik sabit, sol-jel yöntemi ve kapasitör

## ABSTRACT

MSc Thesis

### DIELECTRIC PROPERTIES OF CERAMIC THIN FILMS PREPARED BY SOL-GEL METHOD

Hatice AKYÜZ

Harran University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Physics

Supervisor: Prof. Dr. İbrahim Halil MUTLU  
Year: 2008, Page:82

In this study chemical solutions of  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{BaZrO}_3$ ,  $\text{ZnTiO}_3$ ,  $\text{ZrTiO}_4$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ ,  $\text{La}_{1/3}\text{Ba}_{2/3}\text{MnO}_3$  and  $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{MnO}_3$  were prepared by sol-gel method using metal alkoxides. And these solutions were coated on Ag, steel, Cu and glass by dipcoating method to produce thin films. Thin films were annealed at 600°C-700°C temperatures. X-ray diffraction (XRD) showed that the crystal structure was occurred. Thickness of thin films was measured by spectroscopic elipsometer and micrometer. Thickness of thin films was found as 40-80  $\mu\text{m}$  and 300-700 nm. Capacitance of  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{BaZrO}_3$ ,  $\text{ZnTiO}_3$ ,  $\text{ZrTiO}_4$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ ,  $\text{La}_{1/3}\text{Ba}_{2/3}\text{MnO}_3$  and  $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{MnO}_3$  thin films were measured by capacitometer. And coated surface areas were calculated and dielectric constant of these films were found using measurement system of capacitance.

**KEYWORDS:** Ceramic films, dielectric constant, sol-gel method and capacitor

## TEŞEKKÜR

Bu çalıőmanın her aőamasında her tŒrlŒ desteği ve yardımı olan danıőmanım sayın Prof. Dr. İbrahim Halil MUTLU' ya teőekkŒrlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Ayrıca deneysel çalıőmalarım sırasında benden yardım ve desteklerini esirgemeyen sayın Yrd. Doç. Dr. Maharrem ZARBALİYEV'e, Ferhat ASLAN'a, Abdullah GÖKTAŞ'a ve her tŒrlŒ maddi, manevi destekte bulunan baőta babam Ahmet AKYŒZ olmak Œzere tŒm aileme en içten dileklerle teőekkŒrlerimi sunarım.

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 2.1.	Bir H <sub>2</sub> O molekülünün kalıcı dipol momenti .....	10
Şekil 2.2.	Bir E alanında dielektriğin kutuplanması .....	12
Şekil 2.3.	Elektriksel kutuplanma türleri .....	14
Şekil 2.4.	Elektriksel yük değişimi .....	15
Şekil 2.5.	Dielektrik histerezis eğrisi .....	20
Şekil 2.6.	Baryum titanat kristalinde kalıcı polarizasyonun kübün bir kenarına izdüşümünün sıcaklıkla değişimi .....	22
Şekil 2.7.	(a) Ferroelektrik bir kristalde birbirine zıt yönde polarize olmuş iki komşu domende atomların yer değiştirmesi. (b) Zıt yönde polarize olmuş domenler arasındaki 180° duvarı denilen sınıryapısı .....	23
Şekil 2.8.	Tek baryum titanat kristali yüzeyinde ferroelektrik domenler .....	23
Şekil 2.9.	Piezoelektrik etki ve baryum titanat birim hücresi .....	25
Şekil 2.10.	Değişken elektriksel alanda yük değişimi .....	26
Şekil 2.11.	Dielektrik sabitin ve dielektrik kaybın frekansla değişimi .....	27
Şekil 2.12.	Camın dielektrik sabitinin sıcaklık ve frekansla değişimi .....	27
Şekil 2.13.	Polimerlerde dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişimi .....	27
Şekil 2.14.	Camda ve kristalde sıcaklık hacim bağıntısı .....	32
Şekil 2.15.	NaCl' nin birim hücre yapısı .....	32
Şekil 2.16.	Silikatların iç yapı türleri .....	34
Şekil 2.17.	Mikroyapı modeli .....	35
Şekil 2.18.	Alüminanın mikro yapısı .....	35
Şekil 2.19.	Camların iki boyutlu yapısı .....	37
Şekil 2.20.	Lennard –Jones parçacıklar arası toplam potansiyel enerji diyagramı .....	45
Şekil 2.21.	Altaş sıvı banyosunda iken oluşan sıvı tabakalar; burada H sıvının kalınlığı, S durgunluk noktası, δ katmanlar arası sınırları ve U sıvıdan çekiliş hızını ifade eder	50
Şekil 2.22.	Sol-jel daldırarak kaplama .....	51
Şekil 2.23.	İnce filmin fiziksel karakteristikleri .....	53
Şekil 2.24.	Jel filmde ısı etkisiyle çatlak ve gerilme kuvvetinin oluşumu .....	54
Şekil 3.1.	Sol-jel daldırarak kaplama sistemi .....	60
Şekil 3.2.	Tavlama fırını .....	61
Şekil 3.3.	Rigaku ultima III difraktometresi .....	61
Şekil 3.4.	J.A. Woollam Co. spektroskopik elipsometresi .....	62
Şekil 3.5.	Mikrometre .....	62
Şekil 3.6.	Kapasitans ölçüm şeması .....	63
Şekil 3.7.	Kapasitans ölçüm sistemi .....	64
Şekil 4.1.	Ag <sup>+</sup> e 20 kez kaplı 10 dakika 600°C' de tavllanmış BaZrO <sub>3</sub> numunesinin X ışınları spektrumu .....	66
Şekil 4.2.	Ag <sup>+</sup> e 20 kez kaplı 10 dakika 600°C' de tavllanmış BaTiO <sub>3</sub> numunesinin X ışınları spektrumu .....	66
Şekil 4.3.	Ag <sup>+</sup> e 20 kez kaplı 1 saat 600°C' de tavllanmış ZrO <sub>2</sub> numunesinin X ışınları spektrumu .....	67
Şekil 4.4.	Ag <sup>+</sup> e 20 kez kaplı 10 dakika 600°C' de tavllanmış SrTiO <sub>3</sub> numunesinin X ışınları spektrumu .....	67
Şekil 4.5.	Ag <sup>+</sup> e 20 kez kaplı 1 saat 600°C' de tavllanmış ZrTiO <sub>4</sub> numunesinin X ışınları spektrumu .....	68
Şekil 4.6.	Ag <sup>+</sup> e 20 kez kaplı 10 dakika 600 °C' de kaplanmış ZnTiO <sub>3</sub> numunesinin X ışınları spektrumu .....	68
Şekil 4.7.	Ag <sup>+</sup> e 1 kez kaplı tavlınmamış La <sub>1/3</sub> Ca <sub>2/3</sub> MnO <sub>3</sub> (A12) numunesinin X ışınları spektrumu .....	69
Şekil 4.8.	Çeliğe 1 kez kaplı tavlınmamış La <sub>1/3</sub> Ca <sub>2/3</sub> MnO <sub>3</sub> (A12) numunesinin X ışınları spektrumu .....	69



**Sayfa No**

Şekil 4.9. Cu' ya 1 kez kaplı tavlınmamış $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ (A12) numunesinin X ışınları spektrumu.....	70
Şekil 4.10. Cama 3 kez kaplı 600°C'de tavlınmış $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ (A6) numunesinin X ışınları spektrumu.....	70
Şekil 4.11. Cama 5 kez kaplı 600°C'de tavlınmış $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ (A6) numunesinin X ışınları spektrumu.....	71
Şekil 4.12. Cu' ya 3 kez kaplı tavlınmamış $\text{La}_{1/3}\text{Ba}_{2/3}\text{MnO}_3$ (A15) numunesinin X ışınları spektrumu.....	71
Şekil 4.13. Cama 3 kez kaplı 700°C'de tavlınmış $\text{La}_{1/3}\text{Ba}_{2/3}\text{MnO}_3$ (A15) numunesinin X ışınları spektrumu.....	72
Şekil 4.14. Cama 1 kez kaplı 700°C'de tavlınmış $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{MnO}_3$ (A21) numunesinin X ışınları spektrumu.....	72

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<b>Sayfa No</b>
Çizelge 2.1. Bazı maddelerin dielektrik özellikleri .....	16
Çizelge 2.2. Bazı ferrolelektrik kristallerin geçiş sıcaklıkları.....	21
Çizelge 2.3. Bazı kristallerin piezoelektrik katsayıları.....	30
Çizelge 2.4. Çeşitli seramiklerin temel karakteristikleri.....	41
Çizelge 4.1. Spektroskopik elipsometreden elde edilen kalınlık ölçümleri.....	65
Çizelge 4.2. İnce filmlerin dielektrik sabitleri.....	73

## SİMGELER DİZİ

$k$	Boltzman sabiti
$T$	Sıcaklık
$P$	Polarizasyon
$\varepsilon$	Dielektrik sabiti
$D$	Yer değiştirme vektörü
$\chi$	Dielektrik alınganlık
$E$	Makroskobik elektrik alan
$c$	Işık hızı
$B$	Manyetik alan
$J$	Akım yoğunluğu
$\varepsilon_0$	Boşluğun dielektrik sabiti
$q_n$	n konumundaki yük
$r_n$	Konum vektörü
$\alpha$	Kutuplanabilirlik katsayısı
$k_q$	Yarı elastik kuvvet sabiti
$x_q$	Yer değiştirme
$w_q$	Frekans
$\alpha_H$	Hidrojen atomunun kutuplanabilirlik sabiti
$\sigma$	Yük yoğunluğu
$E_d$	Kutuplanmayı giderici alan
$E_p$	Polarizasyon alanı
$E_a$	Boşluk içindeki dipollerin alanı
$\gamma$	Kutuplanmayı giderici faktör
$N$	Avagadro sayısı
$\rho$	Dielektriğin yoğunluğu
$g$	Piezoelektrik sabiti
$C$	şekil değiştirme oranı
$K$	Kristalin elastite modülü
$V$	Potansiyel fark
$\sigma_F$	Materyal dayanıklılığı
$Y$	Geometrik sabit
$v_i$	Kırılma enerjisi
$C$	Çatlağın yarı büyük eksen
$k$	Boltzman sabiti
$T$	Sıcaklık
$P$	Polarizasyon
$\varepsilon$	Dielektrik sabiti
$D$	Yer değiştirme vektörü
$\chi$	Dielektrik alınganlık
$E$	Makroskobik elektrik alan
$c$	Işık hızı
$B$	Manyetik alan
$J$	Akım yoğunluğu
$\varepsilon_0$	Boşluğun dielektrik sabiti
$q_n$	n konumundaki yük
$r_n$	Konum vektörü
$\alpha$	Kutuplanabilirlik katsayısı
$k_q$	Yarı elastik kuvvet sabiti
$x_q$	Yer değiştirme
$\lambda$	Oluşturulan filmin yüzey kalınlığı
$w_q$	Frekans
$\gamma_{LV}$	Yüzey gerilimi
$U_0$	Alt taşın çözeltiden çekiliş hızı
$\theta$	Çözeltiden çekme açısı
$\theta_i$	Islatma açısı
$r_s$	Su etkisiyle oluşan porun yarıçapı
$g$	Yerçekimi
$\rho$	Çözelti konsantrasyonu

## 1. GİRİŞ

Dielektrikler (yalıtkan) ile ilgili ilk çalışmalar 18. yüzyılın başlarında maddelerin elektriksel olarak sınıflandırılmalarıyla başladı. İngiliz bilim adamı Stephen Gray ve onunla aynı dönemde çalışmalar yapanlar cisimleri yalıtkanlar ve iletkenler olarak iki gruba ayırdıkları bir liste ortaya çıkarmışlardır .

Malzemelerin elektrik akımı iletme yetenekleri, her malzemenin kendine özgü niteliği olan özdirenç değeriyle karşılaştırılabilir. Dielektrik malzemelerde serbest elektron yoktur, yasak enerji aralığı 4 eV' tan büyüktür ve özdirençleri  $10^4$  (ohm-m)' nin üzerindedir. Dielektriklerin özdirençleri metallerinkinin  $10^{20}$  katı kadardır.

Dielektrikler elektriği iletmemelerine rağmen uygulanan elektrik alandan etkilenirler. Elektriksel alan etkisinde elektrik yükü elektronlar iyonlarla yer değiştirir ve sürekli kutuplu moleküller yön değiştirir, dolayısıyla elektriksel yük merkezleri kayar, bunun sonucu elektriksel kutuplanma meydana gelir. Oluşan bu elektriksel kutuplar malzeme yüzeyinde yük birikimi sağlar, böylece temel elektrik ve elektronik devre elemanı olan kondansatör oluşur. Piyasada kapasite, kapasitör, sığaç gibi isimlerle anılan kondansatör ile ilgili ilk çalışmalar 1745 yılında Ewald Von Kleist tarafından küçük bir metal şişede elektrik depolanmasıyla başlamıştır. Kondansatörler günümüz teknolojisinin ilerlemesinde büyük önemi olan elektrik-elektronik dallarının en vazgeçilmez unsurlarından biri olmuştur. Elektrik yükü depolama, reaktif güç kontrolü, bilgi kaybı engelleme, AC-DC arasında dönüşüm yapmada kullanılırlar ve tüm entegre elektronik devrelerin vazgeçilmez elemanıdır. Son yıllarda dielektrik malzemeler mikrodalga telekomünikasyon sisteminde kullanılan rezonatör, filtreler, osilatör gibi mikrodalga cihazlarında da önemli rol oynar (Chaouchi ve ark., 2007). Ayrıca yüksek sıcaklık süperiletkenlerden yapılan W&R (wind and react) magnet yalıtımı için de yüksek sıcaklığa dayanıklı dielektrik (yalıtkan) malzemeler kullanılır. İletkeni yalıtım için kullanılan dielektrik malzeme kısa devreyi engellediği gibi süperiletken için gerekli olan oksijen difüzyonuna izin verir (Mutlu ve ark, 2001).

Dielektrik materyaller çoğunlukla katı olup seramik, cam, plastik ve çeşitli metallerin oksitleri örnek verilebilir. Bazı sıvı ve gazlar da iyi bir dielektrik materyal olarak kullanılabilir. Kuru hava mükemmel bir dielektriktir ve çeşitli kapasitörlerde ve bazı iletişim hatlarında kullanılırlar. Artıtlmış su da iyi bir dielektriktir. Metal oksitler genelde yüksek dielektrik sabitine sahiptir. Alüminyum oksit gibi yüksek dielektrik sabitli yapının başlıca özelliği küçük fiziksel hacimle yüksek değerli kapasitörlerin üretimini mümkün kılması gerçeğidir. Ama bu materyaller hava gibi düşük dielektrik sabitli yapılar kadar şiddetli elektrostatik alanlara genellikle direnemez. Eğer voltaj bir dielektrik materyal içinde çok büyük olursa yani elektrostatik alan çok şiddetli olursa materyal aniden akımı iletmeye başlar. Buna dielektrik kırılma denir.

Dielektrik materyaller arasında  $BaTiO_3$  ve  $SrTiO_3$  yüksek dielektrik sabiti, düşük dielektrik kaybı ve elektrik alana bağlı yüksek dielektrik katsayısına sahip olmaları bakımından en çok araştırılan materyallerden bazılarıdır.

$BaTiO_3$ ,  $SrTiO_3$ ,  $ZnTiO_3$  ve  $BaZrO_3$  gibi seramik malzemeler pek çok elektrik ve elektronik uygulamalarında yer almaktadır. Pek çok çeşit seramik düşük ve yüksek gerilimde yalıtkan olarak kullanılır. Seramiği kullananlar gereksinimlerini belli bir üreticiden temin etmeyi tercih etmekteydi. Üreticiler de üretim işleminin herhangi bir ayrıntısını değiştirmeye çekiniyorlardı. Bu durum halen de sürmektedir. Bu tutumun nedeni sistemin karmaşık olmasından ve yapılacak değişikliklerin etkilerinin neler olacağı konusunda yeterli bilginin olmamasından kaynaklanmaktaydı. Ancak teknolojik gelişmeler ve araştırmalar bu durumun değişmesini sağladı. Seramik malzemeler değişik bileşimde kristal ve cam yapılı fazları ile gözeneklilik içermektedir. Bu farklı yapı bileşenlerinin miktarı ve dağılımları seramik malzemelerin özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Örneğin, yapıda mevcut fazların yerleşim düzenini değiştirmek, yalıtkan olan bir seramik iletken hale gelmekte veya tam tersi olabilmektedir. Bugün mikro yapı üzerinde yapılan araştırmalar sonucu yeni seramik malzemeler ortaya çıkmıştır ve bu konuda araştırmalar sürmektedir. Son yıllarda geliştirilen özel seramikler bilgisayar, elektronik, havacılık, uzay endüstrisinde halen kullanılmaktadır.

Seramik malzemelere ilginin artmasının başlıca nedenleri yüksek sıcaklığa dayanıklılık, yüksek kimyasal karalılık, sertlikleri, metallere hafif olmaları (%

40'a varan hafiflik), hammadde kaynağının bol ve metallere göre ucuz olması, pahalı ve stratejik metallere gerek duyulmaması, erozyon ve aşınmaya dayanıklı olmaları, oksitlenmeye dirençli olmaları, sürtünme katsayısının düşük olmasıdır. Bunun yanında önemli istenmeyen özelliklere de sahiptir. Bu istenmeyen özellik kırılma nitelikli olmalarıdır. Metal ve metal olmayan elementlerin birbirlerine birinci derece iyonik ve kovalent bağla bağlandığı inorganik, metal dışı malzemelerdir. Kimyasal bileşimi basit bileşiklerden karmaşık fazlara kadar geniş bir aralıkta değişir. Bileşimlerinde doğada bol olarak bulunan metal oksitleri, silikatlar, karbürler, nitürler, borürler, camlar v.b. bulunur. Bu nedenle kristal yapıları çok karmaşıktır. Amorf yapıda ya da amorf/kristal karmaşık yapıları olarak ta ortaya çıkabilir.

Seramik malzemeleri üretmek için ise çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bunlar; (i) Kimyasal buhar çökeltmesi (CVD) yöntemi, (ii) Metal organik kimyasal buhardan çökeltme (MOCVD), (iii) Moleküler demetli epitaksi (MBE), (iv) Sol-Jel metodu ile kaplama, (v) Elektrolitik yöntemi ile kaplama, (vi) Vakum tekniği ile kaplama yöntemleri, (vii) Fiziksel buhar çökeltmesi (PVD) metodu ile kaplamadır. Bu yöntemlerden sol-jel yöntemi seramik ince film hazırlamada uzun yıllardır önemli yaygın, geniş ilgi duyulan bir yöntemdir. Uygulama alanlarının genişliği, uygulamada kullanılan malzemelerin kolay elde edilebilir olması ve uygulama sıcaklıklarının çok yüksek olmaması bu yöneme gösterilen ilginin sebeplerindendir. Bu alanda elli yıldan fazla bir süredir bir çok çalışma yapılmıştır. Sol-jel yöntemi neredeyse her türlü tek bileşenli ya da çok bileşenli oksit filmlerin üretiminde kullanılabilir. Sol-jel yöntemi kendi içinde de çeşitli uygulama şekillerine sahiptir. Bunlar ise moleküler demetli epitaksi, daldırarak kaplama (dip coating), döndürerek kaplama (spin coating), kimyasal buhar çökeltme (chemical vapor deposition), PLD (pulsed-laser deposition) yöntemi ile kaplamadır. Bunların ilklerinden ve en önemlilerinden biri de daldırarak kaplama (dip coating) yöntemidir. Bu yöntemde kaplanacak malzeme hazırlanan çözeltiye farklı hızlarla çeşitli defalarda dik olarak daldırılır ve sonrasında hava ortamında bekletilmesinin ardından ısı işleme tabi tutulur. Bu çalışmada da bu yöntem kullanılarak bazı dielektrik malzemeler üretildi.

### 1.1. Önceki Çalışmalar

Bir sol-jel seramik bazlı yalıtkan kaplama işlemi yüksek sıcaklık süperiletken (High Temperature Superconductor) bobin için elektriksel yalıtımı sağlamak için Yüksek Manyetik Alan Laboratuvarı (National High Magnetic Field Laboratory)'nda geliştirildi. Sol-jel  $ZrO_2$  zirkonyum tetra bütoksit, asetil aseton(Ac Ac) ve isopropanol kullanarak hazırlandı.( Mutlu ve ark., 2001; Çelik ve ark., 2002). Bu yüksek sıcaklık süperiletkenden yapılmış sarım ve tepkime (wind and react ) mıknatista yalıtım için yüksek sıcaklığa uyumlu yalıtkan materyal kullanmak için gereklidir (Mutlu ve ark., 2002).

Süperiletken aparatların dayanıklılık ve yoğunluğuna etkiyen en önemli faktörler dielektrik performanslar ve elektriksel iletkenliğin yüksek kırılma voltajı kapasitesidir. (Vo, Bouer, Shii ve ark., 1998). Süperiletken aparatlarda elektriksel yalıtkanlık olağan dışı sinerjik koşullara ek olarak konvansiyonel aparatlara bağlıdır; yüksek elektrik gerilimi, yüksek manyetik gerilim, elektromagnetik kuvvette yüksek mekanik gerilim, kirojenik (soğubilim) ortama neden olan termomekanik gerilim, soğutma gazının faz geçişi ve yüksek enerji radyasyonu gibi (Mutlu ve ark., 2001).

$ZrO_2$  bazlı yalıtkan kaplama geçen birkaç yıldan beri Ulusal Yüksek Manyetik Alan Laboratuvarı'nda Ag ve AgMg kaplanmış Bi-2212 (AgMg/Bi-2212) üzerine başarıyla uygulanmıştır. Yalıtkan materyalin etkileyciliği kısmi erime dokuma işlemi (melting texturing process) esnasında reaksiyona karşı direnç ve kaçağı azaltmak için çok önemli bir parametredir (Çelik ve ark.,2002; Weijers, 1999).

Dielektrik materyaller arasında yüksek dielektrik sabiti, düşük dielektrik kayıp ve yüksek ayarlanabilirlik ((tunability) elektrik alana bağlı dielektrik sabit)'den dolayı BST [Ba, Sr( $TiO_3$ )] çok fazla incelenmektedir (Im, Kim ve ark., 2000; Baniecki, 1998). Ba ve Sr oranının değişmesiyle dielektrik özelliklerin kolay bir şekilde modifiye edildiği bir özelliğe sahiptir (Park, Gim ve ark., 2000). Mikrodalga cihazlar için dielektrik ince film uygulamak için bunlar düşük bir dielektrik kayba, yüksek dielektrik sabite ve yüksek elektrik alana bağlı dielektrik sabite sahip olması gerekir. İnce filmlerin dielektrik özelliklerini araştırmak önemlidir çünkü genellikle yığınlarınkinden (bulk) farklıdır (Sirenko, Shan ve ark., 2000; Zhou, 1997).

Sol-jel metodu saflık, homojenlik, sitokiyometrik kontrol, geniş ve kompleks alanlı alttaşları kaplama yeteneği ve üretim kolaylığı gibi önemli avantajlar

sonar. BST [Ba, Sr(TiO<sub>3</sub>)] ince film hazırlamada büyük ölçüde sol-jel metodu kullanılmaktadır (Yang, 2004).

Rezonatörler, filtreler, osilatörler veya kapasitörler gibi mikrodalga telekomünikasyon sisteminde önemli rol oynar. Bu materyaller yüksek dielektrik katsayısına, düşük dağılma faktörüne, dielektrik sabitinin düşük sıcaklık katsayısına sahip cihazlar üretmek için gereklidir (Wakino ve ark., 1990; Sreemoolanadhan, 1995). Mevcut uygulamalar için kullanılan dielektrikler 1200°C-1500°C' de yüksek sinterleme sıcaklığında sentezlenir. Ham metallerle soy metallerin yerini değiştirmek için önemli olan sinterleme sıcaklığını düşürmektir. ZnTiO<sub>3</sub> yüksek dielektrik sabiti ( $\epsilon = 29$ ), düşük dielektrik kayıp ( $\tan(\delta) < 10^{-3}$ ) ve gereken düşük sinterleme sıcaklığı ( $\approx 1100^\circ\text{C}$ )' na sahip olduğu için mikrodalga cihaz uygulamaları için potansiyel bir adaydır (Kim ve ark., 1998).

Baryum ve stronsiyumun titanatları gibi perovskit yapıyla onların bileşiklerine; ferroelektrik materyaller olarak multitabakalı kapasitör, ferroelektrik hafıza, yüzey akustik dalga cihazları ve benzerlerine artan bir şekilde ihtiyaç duyuluyor (Sheppard, 1992). Çeşitli kimyasal metodlar ince taneciklerin üretimi için örneğin birlikte çökeltme, alkoksit hidrolizi (Okamura, 1986; Kirby, 1988), metal organik işlem ve hidrotermal işlem (Kijiyoshi ve ark., 1991; Horikawa ve ark., 1993) için kullanılmaktadır. Baryum ve stronsiyum titanat ince filmler r.f. püskürtme (Bhattacharya ve ark., 1993), lazer ablasyonu (Yoon, Kirun ve ark., 1995), metal organik kimyasal buhar çökeltme (Tahan ve ark., 1996) ve sol-jel metodu tekniği; homojenlik, saflık ve sitokiyometrik kontrol kolaylığı, kompleks ve geniş alanları kaplayabilirlik gibi üretim tekniklerinin üstünde avantajlar sunmasından dolayı artan bir şekilde ilgi kazanmaktadır. BaTiO<sub>3</sub> film 3µm kalınlığa kadar Ba isopropoksit ve Ti isopropoksitten türetilmiş sol-jel yöntemi kullanılarak daldırmayla kaplama Si(100) tek kristal veya Pt film çökeltilmiş Si(100) tek kristal alttaş üzerine hazırlandı.

Seramik kapasitörlerin elektrik devrelerinde by-pass, bağlama ve filtreleme için geniş uygulama alanları bulmuştur (Bijumon, 2004). Ferroelektrik seramikler kapasitansı yüksek dielektrik sabitiyle, düşük dielektrik kaybıyla, yüksek kararlı voltajıyla pratik ihtiyaçları karşılaması beklenir. BaTiO<sub>3</sub> bazlı ferroelektrik katı



solüsyon 1950' lerin başından beri yaygın bir çalışma konusudur (Abdelkefi, 2005). Bunlar arasında bir çok rapor baryum stronsiyum titanat (BST)' a ayrılmıştır.

## 2. KURAMSAL TEMELLER

### 2.1. Giriş

Madde katı, sıvı, gaz, metal ve cam gibi türlü hallerde olabilir ve bu maddeler elektrik alanda farklı davranış gösterirler. Fakat gündelik hayatta kullanılan maddelerin çoğu iki ana grupta toplanabilirler: iletkenler ve yalıtkanlar. İletkenlerin içinde serbestçe dolaşabilen sınırsız sayılabacak miktarda elektron bulunur. Fiziksel olarak, metal atomlarından her birinin bir veya iki elektronu belli bir atoma bağlı olmayıp, ortamda serbestçe dolaşabilir. Buna karşılık dielektriklerde tüm yükler belirli atom veya moleküllere bağlıdır. Hareketleri molekül içinde sınırlıdır. Fakat bir elektrik alanda dielektrik atom veya moleküllerin yük dağılımları değişir. Elektrik alan etkisiyle her bir atom veya molekül alan yönünde küçük bir dipol moment kazanır. Yani dielektrik içinde polarizasyon oluşur.  $BaTiO_3$  gibi bazı dielektrik maddelerde ise kendiliğinden sürekli polarizasyon vardır.

### 2.2. Dielektrik Özellikler

Elektronlar fiziksel ve kimyasal özellikleri belirlemede çok önemli bir rol oynadıkları için, bütün katıları iki ana grupta toplayarak incelemek uygun olur; metallere ve metal olmayanlar. Bu iki tür arasındaki en büyük fark bilindiği gibi, bunların elektron enerji spektrumlarındaki farktır.

Metaller iyi iletkenler ve özdirençlerinin çok küçük değerler alması ile elektriksel karakterleri belirlenebilir. Bir metalin elektriksel iletkenliği, sıcaklık arttıkça düşer. Metal olmayan katılarda, değerlik bandı doludur ve iletim bandı tümü ile boştur, bu yüzden düşük sıcaklıklarda bu katılar yalıtkan özellik gösterirler. Ancak, sıcaklık arttıkça, ısısız uyarılma başlar, bazı değerlik elektronları iletim bandına geçer ve elektriksel iletkenlik gözlenebilir. Elektriksel iletkenlik sıcaklığın üstel fonksiyonu olarak hızla artar. Böyle bir katı yarı iletken olarak tanımlanır ve ısısız uyarılma ile oluşan elektriksel iletkenlik özden iletkenlik olarak bilinir. Metal olmayan katıların elektriksel iletkenlikleri safsızlıklarla çok yakından ilişkilidir. Hiçbir safsızlık yok ise ve yasaklanmış bandın genişliği  $kT$  ile kıyaslandığında çok

büyük ise, katı yine yalıtkan özellik gösterir. Atomik yapıya safsızlıkların ya da kristal yapı kusurlarının sokulması ile, bu değişiklikler bölgesel enerji düzeyleri oluşmasını sağlar, yasaklanmış bandın bir kısmı doldurulabilir. Bu tür enerji düzeylerinin seviyesi ve dağılımı, safsızlıkların ve kusurların yoğunluğuna ve cinsine bağlıdır.

Metal olmayan katılar için, elektronik iletim yok ise, yüksek sıcaklıklarda, farklı kutuplu (heteropolar) difüzyon hızının büyük olduğu zaman, iyonik iletim gösterebilir. Burada da elektriksel iletkenlik aynı yarıiletkenlerdeki gibi, sıcaklıkla üstel olarak artar. Ancak bu tür katılar düşük sıcaklıklarda ve zayıf alanlarda yalıtkan veya dielektrik özellik gösterirler.

En iyi yalıtkanlarla, en iyi iletkenler arasında elektriksel iletim oranı  $\sim 10^{20}$  kat gibi çok büyük bir farklılık gösterir. Bazı metaller düşük sıcaklıklarda süper iletkenlik özelliği gösterirler ve dirençleri sıfır olur.

### 2.2.1. Dielektriklerin sınıflandırılması

Yeterince düşük sıcaklıklarda ve zayıf alanlarda, metal olmayan katılar yalıtkan veya dielektrik özellik gösterirler. Burada sözü edilen zayıf alan, katının en düşük elektriksel karşı koyma gücüne göre zayıf kabul edilebilecek alandır. Bu tür katılar bir elektriksel alana girdiklerinde, bir akım oluşmaz ancak, elektriksel alan, atomik ve elektriksel yapılarıyla elektriksel durumlarında bir takım değişikliklere sebep olur. bu değişiklikler elektriksel polarizasyon olarak tanımlanır. Polarizasyon, P, birim hacimdeki momentlerin toplamı olarak ifade edilir;

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

burada  $p_i$ , maddenin parçacıklarının temel elektriksel momentleridir.

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

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

şeklinde bağlıdır. Bu eşitlikten;

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

olarak bulunabilir, burada  $\chi$ , alınganlık olarak tanımlanır.

Dielektrik sabiti, dielektrik ile doldurulmuş bir kondansatörün sıgasındaki değişim ölçülerek belirlenebilir. Dielektrik sabiti büyük olan katı maddelere pratikte ihtiyaç duyulabilir ve yukarıdaki eşitliklerin incelenmesi sonucunda bu tür maddelerde dielektrik sabitinin P ile orantılı olduğu görülür.

Farklı kutuplu atomlar içeren moleküllerde ve kristallerde, büyüklüğü atomlar arası uzaklığa ve elektronegatif farklılıklara bağlı olan sabit temel elektrik momentleri vardır. Bileşke momentin büyüklüğü, kristalin yapısı ile ve simetrisi ile belirlenir ve dipoller sisteminin düzgün sıralanmış takımı olarak dikkate alınabilir. Merkezi simetriye sahip kristallerde, tek tek ele alındıklarında moment değerleri büyük de olsa, bileşke moment sıfırdır. NaCl iyonik kristali buna güzel bir örnek oluşturur. Merkezi simetri yoksa, bileşke moment de sıfırdan farklı bir değerde olabilir, bu kristaller elektrot olarak isimlendirilir ve devamlı mıknatıslara benzer şekilde sabit polarizasyon gösterirler.

### 2.2.2. Dielektriklik ve ferroelektriklik

Dielektrik kristallerdeki iç elektrik alanın, uygulanan elektrik alanı ile ilişkisini bulabilmek için, öncelikle, materyal içersindeki  $\vec{P}$  dielektrik kutuplanması ile, Maxwell denklemindeki makroskobik  $\vec{E}$  alanı arasındaki bağıntıyı iyi bilmek gerekir. Daha sonra dielektrik kutuplanma ile kristal örgüde atomun bulunduğu konumda etkili olan bölgesel elektrik alan arasındaki ilişki belirlenmelidir.

#### Maxwell denklemleri

$$\begin{aligned} & \text{(CGS)} \\ \text{rot } \vec{H} &= \frac{4\pi}{c} \vec{j} + \frac{1}{c} \frac{a}{at} (\vec{E} + 4\pi\vec{P}); \\ \text{rot } \vec{E} &= -\frac{1}{c} \frac{a\vec{B}}{at} \\ \text{div } \vec{E} &= 4\pi\rho; \\ \text{div } \vec{B} &= 0; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \text{(SI)} \\ \text{rot } \vec{H} &= \vec{j} + \frac{a}{at} (\epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}) \\ \text{rot } \vec{E} &= -\frac{a\vec{B}}{at} \\ \text{div } \epsilon_0 \vec{E} &= \rho \\ \text{div } \vec{B} &= 0; \end{aligned}$$

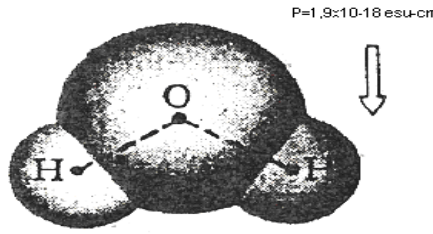
Daha önce bahsedildiği gibi polarizasyon (P) birim hacim başına dipol momentinin hücrenin hacmi üzerinden ortalaması olarak belirlenmişti.  $\vec{r}_n$ ,  $q_n$  yükünün konum vektörü olmak üzere, toplam dipol momentini;

$$\vec{P} = \sum q_n \vec{r}_n \quad (2.4)$$

şeklinde dir. Sistem nötral ise, toplam değeri, konum vektörlerinin başlangıç noktasına bağlı değildir. H<sub>2</sub>O molekülünün dipol momentini şekil 2.1’ de gösterilmektedir. Elektrik alanı, bir r noktası için, p momentini cinsinden,

$$E(\vec{r}) = \frac{3(\vec{p} \cdot \vec{r})\vec{r} - r^2 \vec{p}}{r^5} \quad (\text{cgs}) \quad (2.5)$$

şeklinde verilebilir.



Şekil 2.1. Bir H<sub>2</sub>O molekülünün kalıcı dipol momentini

### 2.2.3. Elektriksel kutuplaşma

Bir kütle içinde artı elektriksel yük merkezi ile eksi elektriksel yük merkezi çakışmazsa elektriksel kutuplaşma (polarizasyon) oluşur. Asimetrik veya polar moleküllerde asimetrik dağılan elektronların ortak eksi yük merkezi, kütlelerin ağırlık merkezindeki protonların sahip olduğu ortak artı yük merkezi ile çakışmaz. Bu şekilde oluşan kutuplaşma süreklidir.

Serbest bir atom ya da iyon bulutunun, zamana göre ortalama kütle merkezi, çekirdeği ile aynı noktadadır. Bu yüzden, atomun elektrik momentini sıfır olur. Bir E dış elektriksel alanı, elektron bulutunu çekirdeğin etrafında hareket ettirir ve atomda bir  $p_i$  elektrik momentini oluşturur. Bu momentin büyüklüğü, alan şiddetine bağlıdır. Hidrojen atomunda elektrona etki eden alan;

$$E_H = e / a_0^2 \approx 6 \times 10^9 \text{ V/cm}$$

büyükliğindedir. Böyle bir alan şiddet üretilebilecek bir alan şiddetinden oldukça büyüktür. Ancak, atomik alanlar ile kıyaslandığında zayıf olduğu gözlenir. Zayıf bir alan için elektriksel moment, oldukça incelikli olarak, alan şiddeti ile orantılı olarak yazılabilir;

$$\vec{p} = \alpha \vec{E} \quad (2.6)$$

burada  $\alpha$  katsayısı, hacim boyutundadır ve atomun kutuplanabilirlik katsayısı olarak tanımlanır.

Verilen bir atom modeli için, atomik kutuplanabilirlik bulunabilir. Klasik modelde, bağlı elektronlar harmonik salıncıklar gibi düşünülebilir, bu durumda, E şiddetinde bir elektrik alan içerisinde, bir elektron denge konumundan  $x_q$  kadar yer değiştirmiş ise;

$$e E = k_q x_q \quad (2.7)$$

olacaktır. Burada  $k_q$ ,  $q$ ' nuncu elektron üzerindeki yarı elastik kuvvet sabitidir. Elektron salınımları için frekansa  $\omega$  denilirse; daha önce de bahsedildiği gibi,

$$e E = k_q x_q = m \omega_q^2 x_q \quad (2.8)$$

olacaktır. Böylece, son eşitlikler yardımı ile, elektronun atomik kutuplanabilirliğe katkısı,

$$\alpha_q = P_q / E = e x_q / E = e^2 / k_q = e^2 / m \omega_q^2 \quad (2.9)$$

olur. Buradan, atomik kutuplanabilirlik, bütün elektron katkıları dikkate alınarak;

$$\alpha = \sum \alpha_q = (e^2 / m) \sum \omega_q^{-2} \quad (2.10)$$

şeklinde ortaya çıkar. Bu toplamda en önemli terim, elektron bulutunun en kolay deforme olabilen kısmında bulunan değerlilik elektronlarına ait olan terimlerdir. Yarı- elektrik bağ için, hidrojen atomunda;  $k = e^2/a_0^3$  büyüklüğündedir. Hidrojen atomunun kutuplanabilirliği de;

$$\alpha_H = a_0^3 = 0,15 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$$

olur.

### 2.2.4. İç alan

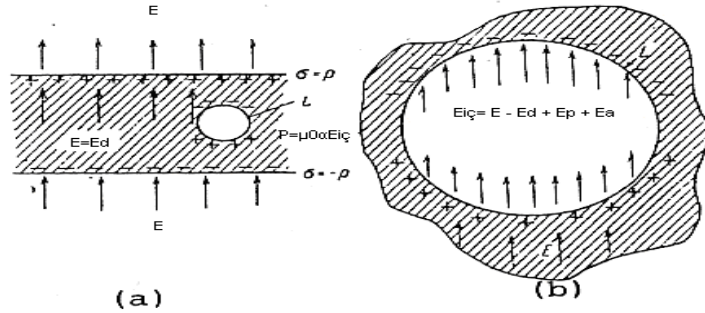
Kutuplanmış bir dielektriğin yüzeyinde, yoğunluğu  $\sigma$  olan ve  $p$  kutuplanma vektörünün dik bileşenine eşit olan yüzeysel yükler vardır;

$$\sigma = P_n \quad (2.11)$$

Kutuplanma vektörünün dielektriğe girdiği noktada yükün işareti eksi, çıktığı yerde de artıdır. Kutuplanma, dielektrik içersindeki alanı güçlendirir ve basit dipollerin momentlerini artırır. Ancak, dielektriğin dış yüzeyindeki yükler, içindeki alanı zayıflatır ve kutuplanmayı yok edici etkiye neden olur. Dielektrik içersindeki özellikleri ve dielektriğin elektriksel alandaki davranışı belirlenmek istenirse, dielektriğin parçacıkları üzerine etki eden iç alanın bulunması gerekir.

### 2.2.5. Kutuplanmayı yok eden alan

Düzgün bir elektrik alanı şekil 2.2 (a)' da görüldüğü gibi, paralel yüzlü bir dielektrik malzeme alınsın; elektrik alan dielektriğin yüzeylerine dik olsun. Elektrik alanın etkisi ile dielektrik kutuplanır. Basit dipollerin yükleri, dielektriğin içinde birbirini dengelerler, yalnız dış yüzeydeki yükler bunlara uymazlar.



Şekil 2.2. Bir E alanında dielektriğin kutuplanması

Paralel plakalar üzerinde yayılmış olan yüzeysel yükler, bir elektriksel alan oluştururlar ve bu alanın şiddeti;

$$2\pi\sigma = 2\pi P \quad (2.12)$$

şeklinde belirlenebilir. Dielektriğin dışında karşı işaretli alanlar birbirlerini yok ederler, ancak içinde birlikte etki yaparlar ve kutuplanmayı giderici bir rol alırlar. Bu şekilde ortaya çıkan ;

$$E_d = -4\pi P \quad (2.13)$$

alanı kutuplanma alanına karşı çıkar.

Şekil 2.2 (b)' de bir dielektriğin içersinde yer alan boşluk için alanı göstermektedir. Şekilde  $E_d$ , dielektriğin dış yüzeylerinde yer alan yüzeysel yüklerin, kutuplanma giderici alanı;  $E_p$ , boşluğunun yüzeyindeki yüklerin kutuplanma alanı;  $E_a$  ise, boşluk içersindeki dipollerin alanını göstermektedir.

Kutuplanmayı giderici alan, dikkate alınan dielektriğin şekli ile kutuplanmanın doğrultusuna bağlıdır. Düzgün bir kutuplanma, elipsoid şekilli dielektrikler için daha kolay gözlenir. E alanı, elipsoidin simetri eksenine paralel ise, kutuplanmayı giderici alan, dielektriğin kutuplanması ile orantılıdır;

$$E_d = -\gamma P \quad (2.14)$$

Burada,  $\gamma$  kutuplanmayı giderici faktördür. Paralel, düz tabakalar için,  $\gamma = 4\pi$  değerini alır. Bir elipsoid için, eksenler a,b,c ile gösterilirse, kutuplanmayı giderici faktörlerin toplamı  $4\pi$  'ye eşit olur;

$$\gamma_a + \gamma_b + \gamma_c = 4\pi \quad (2.15)$$

Bu küre için ise,  $\gamma = 4\pi/3$  değerine sahiptir. Kutuplanmayı giderici faktörün büyüklüğü, dikkate alınan örneğin eksenlerinin uzunluklarının oranına bağlıdır. Bu eksenlerden alana paralel olanların dik olanlara uzunluğunun oranı arttıkça, faktör azalır.

### 2.2.6. Kutuplaşma türleri

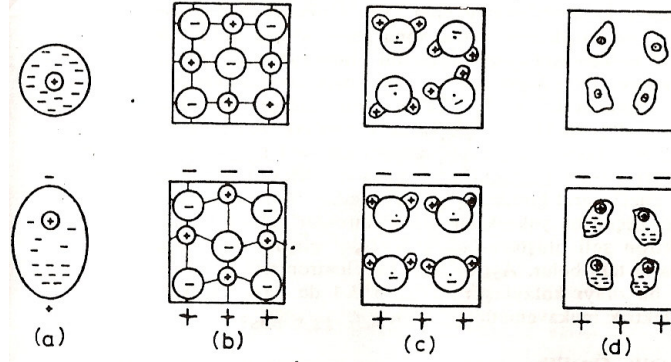
Yer değiştiren bireylere bağlı olarak, a) elektronik kutuplaşma, b) iyonsal kutuplaşma, c) moleküler kutuplaşma, d) yerel kutuplaşma olmak üzere dört kutuplaşma oluşur.

#### a) Elektronik kutuplaşma

Aşağıda şekil 2.3 (a)' da görüldüğü gibi alan etkisi yokken elektronlar çekirdek çevresinde homojen dağılmıştır ve yük merkezleri çakışıktır. Bir elektriksel alan uygulanınca eksi yüklü elektronlar alanın artı elektroduna, artı yüklü çekirdek eksi elektroda doğru çok az yer değiştirir. Elektronların duran dalga hareketlerinin frekansı  $10^{16}$  Hz düzeyindedir. Frekansları  $10^{14}$  Hz civarında olan ışık dalgaları elektronları kolaylıkla etkileyerek elektronik kutuplaşma oluşturur. Bütün



malzemelerde oluşmasına rağmen elektronik kutuplaşmanın dielektriksel sabite katkısı çok azdır.



Şekil 2.3. Elektriksel kutuplaşma türleri. a) Elektronik, b) İyonsal, c) moleküler, d) Yerel kutuplaşma

#### a) İyonsal kutuplaşma

İyonsal malzemelerde net elektriksel yük sıfır olup kutuplaşma yoktur. Ancak elektriksel alan uygulanırsa, şekil 2.3 (b)' de görüldüğü gibi artı iyonlar eksi elektroda, eksi iyonlar artı elektroda doğru yer değiştirir. Bu tür kutuplaşma, elektronik kutuplaşmada olduğu gibi, dış etki ile oluşan kutuplaşma türüdür. İyonların kütlesi elektronlara göre çok büyük olduğu için yer değiştirmeleri daha güçtür; bu nedenle ancak frekansları  $10^{13}$  Hz' in altındaki radyasyon dalgalarında oluşurlar. Bu frekansın üstünde olan ışık dalgaları iyonsal kutuplaşma oluşturamaz.

#### b) Moleküler kutuplaşma

Asimetrik moleküllerde kütlelerin ağırlık merkezinde olan artı yük merkezi ile elektronların ortak eksi yük merkezi çakışmaz ve dolayısıyla sürekli kutuplaşma görülür. Buna moleküler kutuplaşma veya yönsel kutuplaşma denir. Elektriksel alan uygulanınca şekil 2.3 (c) ' de görüldüğü gibi, mevcut kutuplar alan yönünde paralel olmaya zorlanırlar. Bu hareket oldukça büyük bir kütle ile ilgili olduğundan ancak  $10^8$  Hz ' in altındaki frekanslara tepki gösterirler. Alanın etkisi kaybolunca kutuplar geri dönmeye çalışır, malzemenin türüne ve sıcaklığa bağlı olarak dönmeler tam olmayabilir, bazıları dönük durumda kalabilir. Sürekli kutuplar molekül bireylerinde veya birim hücrelerde oluşabilir. Genelde bireysel kutup yönleri rasgeledir. Bazı malzemelerde bireysel kutuplar gruplar halinde yönlenmiş durumda olup bir ortak

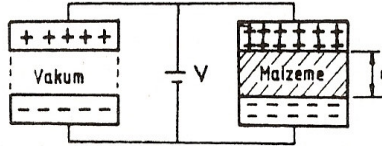
yerel kutba sahiptirler. Üretim süresince bu yerel kutuplar yönlendirilerek malzemenin net kutuplaşmaya sahip olması sağlanabilir.

#### d) Yerel kutuplaşma

Bazı çok fazlı yapılarda fazlar arasında çökelen iletken fazların varlığı kuvvetli kutuplaşma sağlayabilir. Özellikle yalıtkan bir ana faz (seramik) içinde dağılmış çok küçük iletken parçacıklarda (metal) alan etkisinde büyük ölçüde elektron hareketi kuvvetli kutuplaşma oluşturur (şekil 2.3 (d)). Örneğin  $Al_2O_3$  içinde dağılmış küçük Al parçacıklarında böyle bir davranış görülür. Bu tür malzemelerde yüksek frekanslarda dielektrik kaybı büyük olur. Yerel kutuplaşmalar ancak enerji bölgesinde frekanslar etkisinde oluşabilir,  $10^4$  Hz' in üstündeki frekanslar etkili olmaz.  $TiO_2$  gibi metal oksit parçacıkları içeren seramiklerde de yerel kutuplaşmalar görülür.

#### 2.2.7. Dielektrik sabit

Elektriksel alan etkisinde oluşan elektriksel kutuplaşma malzeme yüzeyine konan elektrotlarda elektriksel yük birikimine neden olur. Dielektrik malzemede kalıcı kutuplaşma varsa yük birikimi kendiliğinden oluşur. Kalıcı kutuplaşması olmayan bir malzemeye elektriksel alan uygulanınca kutuplaşma meydana gelir, dolayısıyla dış etki ile elektrotlarda yük birikimi olur.



Şekil 2.4. Elektriksel yük değişimi

Şekil 2.4' de görüldüğü gibi birbirine paralel iki iletken arasındaki uzaklık  $d$  (m) ve uygulanan gerilim  $V$  (volt) ise oluşan elektriksel alan  $E = V/d$  (V/m) olur. Alan etkisinde elektrotlarda  $1 \text{ m}^2$  alanda biriken elektronların sayısı  $\rho$  elektriksel yük yoğunluğu olarak tanımlanır ve birimi  $\text{el}/\text{m}^2$  'dir.  $\rho$  elektriksel yük yoğunluğu  $E$  alanı ile orantılıdır.

$$\rho = \epsilon E \quad (2.16)$$

Buradaki orantı katsayısı  $\epsilon'$  a dielektrik sabit denir. İki elektrod arasında hava varsa dielektrik sabit  $\epsilon_0$  olur. Eğer elektrodlar arasına bu malzeme konursa bu değer  $\epsilon_m$  olacaktır. Uygulamada bu mutlak dielektrik sabitler yerine bir malzemenin  $\epsilon_m$  dielektrik sabitinin vakumun  $\epsilon_0$  dielektrik sabitine oranı olan  $\epsilon$  bağıl dielektrik sabiti kullanılır. Çizelge 2.1' de bazı malzemelerin bağıl dielektrik sabitleri verilmiştir. Örneğin bakalitin yüzeyinde elektrodta birikecek elektronların sayısı vakumdakinin 7,5 katı, mika ve camda 7, baryum titanatta ( $\text{BaTiO}_3$ ) ise 1700 katı kadardır.

Çizelge 2.1. Bazı malzemelerin dielektrik özellikleri

Malzeme	Dielektrik sabit, $\epsilon$	Özgül direnç (ohm-m)	Dielektrik dayanıklılık (kV/mm)
Polietilen	2.3	$10^{14}$	20
Bakalit	7.5	$10^{10}$	12
Teflon	2.1	$10^{12}$	-
Polistiren	2.5	$10^{16}$	20
Polivinil klorür	7	$10^{14}$	-
Kauçuk	7	-	20
Cam	7	$10^{13}$	10
Mika	7	$10^{11}$	40
Alümina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	9	$10^{12}$	6
$\text{BaTiO}_3$	1700		-
$\text{PbZrO}_3 +$ $\text{CaZrO}_3$	3400		-

Elipsoid şekilli dielektrik dikkate alınrsa, dielektrik alınganlık  $\chi$  ise , elipsoidin zıçersindeki elektriksel E alanı, kutuplanmaya ;

$$\vec{P} = \chi \vec{E} \quad (2.17)$$

şeklinde bağlıdır.

Dielektrik sabiti  $\epsilon$  ile gösterilirse, kübik bir ortamın, boşluğa göre E cinsinden dielektrik sabiti;

$$\epsilon = \frac{E + 4\pi p}{E} = 1 + 4\pi\chi \quad (\text{cgs}) \quad (2.18)$$

olarak verilir. Yukarıdaki dielektrik alınganlık tanımı göz önüne alınırsa

$$\chi = P/E = \frac{\epsilon - 1}{4\pi} \quad (\text{cgs}) \quad (2.19)$$

yazılabilir. Kübik yapıda olmayan bir kristalde, dielektrik duyarlılık alınganlık tensörü ile belirlenir;

$$P_\mu = \chi_{\mu\nu} E_\nu : \epsilon_{\mu\nu} = 1 + 4\pi\chi_{\mu\nu} \quad (\text{cgs}) \quad (2.20)$$

Bilindiği gibi, daha önce bir bir atom için kutuplanabilirlik ( $\alpha$ );

$$P = \alpha E_b \quad (2.21)$$

şeklinde tanımlanmıştı. Kutuplanabilirlik atomik bir özelliktir, ancak dielektrik sabiti atomların kristal içersindeki yerleşimine göre değişir. Böylece, bir kristalin kutuplanabilirliği, atomların kutuplanabilirlikleri kere o bölgedeki elektrik alanının şiddeti olarak yaklaşık bir şekilde ortaya konabilir,

$$P = \sum_j N_j P_j = \sum_j N_j \alpha_j E_b(j) \quad (2.22)$$

burada  $N_j$  atomların sayısı,  $\alpha_j$ ' de j.nci atomun kutuplanabilirliğidir.  $E_b(j)$ , j atom konumları için bölgesel elektrik alan şiddeti olarak tanımlanabilir. Burada dielektrik sabiti, kutuplanabilirliklere bağlanmak istenirse; bunun için önce önce Lorentz bağıntısını tanımlamak gerekir. Bir hacim içerisinde uygulanan alan  $E_0$  ve düzgün dağılımlı bir kutuplanma dolayısıyla oluşan alan da  $\vec{E}_1$  ise, makroskobik alan ( $\vec{E}$ );

$$\vec{E} = \vec{E}_0 + \vec{E}_1 \quad (2.23)$$

şeklinindedir. Lorentz bağıntısı, kübik bir kristaldeki atoma etki eden bölgesel alanı;

$$E_b = E + \frac{4\pi}{3} P \quad (2.24)$$

olarak verir. Bu bölgesel alan ifadesi, yukarıdaki denklemde kullanılacak olursa;

$$\chi = P/E = \frac{\sum N_j \alpha_j}{1 - \frac{4\pi}{3} \sum N_j \alpha_j} \quad (\text{cgs}) \quad (2.25)$$

olur. Tanıma göre, cgs' de  $\epsilon = 1 + 4\pi\chi$  idi, böylece son bağıntı;

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} \sum N_j \alpha_j \quad (2.26)$$

şekline girer. Son bağıntı Clausius-Mossotti bağıntısı olarak tanımlanır ve Lorentz bölgesel alanının geçerli olduğu kristal yapılarda, dielektrik sabitini kutuplanabilirliğe bağlar.

Bağıntıda her iki taraf, M gram-molekül ağırlık ve  $\rho$  dielektriğin yoğunluğu olmak üzere,  $V=M/\rho$  ile çarpılırsa, ve  $V \sum N_j = N$  (Avagadro sayısı) olduğu dikkate alınır;

$$\frac{M}{\rho} \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = P_M \quad (2.27)$$

bulunur,  $P_M$  burada maddenin gram-molekülünün kutuplanabilirliğidir ve

$$P_M = \frac{4\pi}{3} \sum N_j \alpha_j \quad (2.28)$$

olarak belirlenebilir.  $P_M$ ' ye moleküler kutuplanma da denir.

### 2.2.8. Dielektrik dayanıklılık

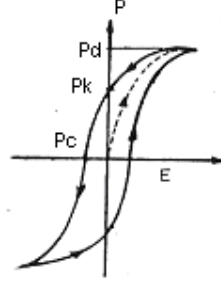
Elektriksel yalıtkanın temel özelliği özgül dirençtir. Gerçekte bir yalıtkanın dayanabileceği bir kritik elektriksel alan şiddeti, diğer bir deyimle kritik gerilim gradyanı (V/mm) vardır. Bu değer aşılmca aşırı akım sonucu dielektrik malzeme yanma, kavrulma veya erime şeklinde tahribolur ve yalıtkanlık işlevi sona erer. Alanın bu kritik değerine dielektrik dayanıklılık denir ve birimi kilov/mm (kV/mm) dir. Dielektrik dayanıklılıkla özgül direnç aynı yönde değişmekle beraber aralarında kesin bir ilişki kurmak zordur. Gerçekte yalıtkanlığın sona erdiği elektriksel geçmede dielektrik malzemenin enerji aralığına ek yük taşıyıcı sağlayan yabancı elemanlar, çöktülür, çatlaklar ve benzeri kusurlar önemli rol oynarlar. Elektriksel alan aşırı yükselince enerji aralığındaki yük taşıyıcılar iletim bandına çarparak bir elektron seli

oluştururlar. Elektriksel göçme denen bu olay sonucu yalıtkan tahribolur. Ayrıca sıcaklık elektronların enerjisini arttırdığından bu olayı kolaylaştırır. Çizelge 2.1' de bazı yalıtkan malzemelerin dielektrik dayanıklılıkları verilmiştir.

### 2.2.9. Ferroelektrik özellik

Dielektrik malzemelerin bazılarında asimetric iç yapı nedeniyle kendiliğinden sürekli kutuplaşma vardır. Örneğin baryum titanat ( $BaTiO_3$ ) kristalinin birim hücresinde iyonların asimetric dizilmesi sonucu bir ucu artı, bir ucu eksi kutuplu olur (şekil 2.9). Bazı malzemelerde yerel kutuplar rasgele dağıktır ve malzeme net bir kutba sahip değildir. Bu dağıktır kutuplar alan etkisi ile yönlendirilerek malzemeye net bir kutup kazandırılır.

Kutuplaşmanın etkinliği malzeme yüzeyinde sağladığı elektriksel yük yoğunluğu ölçülerek saptanır. Alan uygulanınca kutuplar dönerek alan doğrultusunda yönlenmeye zorlanır. Alanın şiddeti arttıkça kutuplaşma etkinliği artar ve bir maksimum değere erişir, bundan sonra alan artmaya devam etse dahi kutuplaşmada değişme görülmez, dolayısıyla elektrik yük sabit kalır. Alan azalarak sıfıra yaklaşırken kutupların bir kısmı ilk durumuna döner, bir kısmı yönlenmiş olarak kalır. Bunun sonucu olarak aşağıdaki şekilde görüldüğü gibi  $P_k$  kalıcı kutuplaşma oluşur.  $P_k$  kalıcı ktuplaşmayı yok etmek için ters yönde alan uygulamak gerekir. Alan ters yönde büyümeye devam ederse kutuplaşma yön değiştirerek artar. Böylece bir çevrim boyunca alanla polarizasyon değişimi kapalı histerezis eğrisi şeklinde olur. Elektriksel yükün değişken alanla böyle bir kapalı eğri şeklinde değişimi kutuplaşmanın tersinir olduğunu gösterir. Bu özelliğe ferroelektrik özellik ve buna sahip malzemelere de ferroelektrik malzemeler denir. Kapalı eğri içinde kalan alan bir çevrim boyunca kutupları döndürmek için sarf edilen enerjiyi verir. Dielektrik kayıp denen bu enerji ısı halinde çevreye yayılır. Bu tür alanla kutuplaşma aynı anda maksimuma erişemeyebilir ve aralarında bir faz farkı doğabilir.



Şekil 2.5. Dielektrik histerezis eğrisi

Bazı kristallerde uygulanan elektrik alan dielektrik bozulma sınırına kadarki maksimum değerine çıkarılsa bile elektrik dipol momentinde artış olmaz. Oysa bu tür kristallerde sıcaklık değiştiğinde kalıcı momentin değiştiği gözlenir. Bu tür kristallere piroelektrik kristal denir.

Lityum niobat ( $\text{LiNbO}_3$ ) kristali oda sıcaklığında piroelektriktir. Yüksek bir geçiş sıcaklığına ( $T_c=1480$  K) ve yüksek bir polarizasyona ( $50 \mu\text{C} / \text{cm}^2$ ) sahiptir.  $1400$  K' den daha yüksek sıcaklıklarda bir elektrik alan uygulayarak kalıcı polarizasyona sahip kılınabilir.

Geçiş sıcaklığı denilen bir sıcaklık değeri üstünde genellikle ferroelektrik durum kaybolur. Geçiş sıcaklığı üstünde kristal paraelektrik olur. Paraelektrik terimi, mıknatıslanmadaki paramagnetizmaya benzediği için kullanılır, yani sıcaklık arttığında dielektrik sabitte ani bir düşüş gözlenir.

### 2.2.10. Ferroelektriklerin sınıflandırılması

Çizelge 2.2' de ferroelektrik yapıda olduğu bilinen kristaller ve bunların Curie noktası denilen, yani alçak sıcaklıktaki polarize durumdan yüksek sıcaklıktaki polarize olmayan duruma geçişin olduğu,  $T_c$  geçiş sıcaklıkları verilmiştir. Isısal hareket ferroelektrik durumu yok edici yönde etki yapar. Bir kısım ferroelektrik kristallerin Curie noktası yoktur, çünkü ferroelektrik fazın kaybolmasından daha önce ergime başlar.

Ferroelektrik kristaller başlıca iki gruba ayrılırlar: düzenli – düzensiz geçişli ve yerdeğişimli. Eğer paraelektrik fazda atomlar polar olamayan bir nokta etrafında salınım yapıyorsa, yer değişimli bir geçişin sonunda bu salınımlar polar bir nokta etrafında olur.

Eğer paraelektrik fazda yer değiştirmeler bir çift kuyu veya çok kuyu düzenindeki noktalar etrafında ise, düzenli-düzensiz geçiş sonucunda yer değiştirmeler bu kuyuların düzenli bir alt kümesi etrafında olur.

Son zamanlarda geçiş karakterini en düşük frekanslı (yumuşak) optik fonon kipleri frekansının dinamiğine bağlı olarak tanımlama eğilimi görülmüştür. Eğer geçiş noktasında kristal içinde yumuşak bir kip ilerleyebiliyorsa geçiş yer değişimli olur. Yumuşak kip ilerlemeyip sönüyorsa gerçekte bir fonon yok demektir, sadece bu düzenli- düzensiz sistemin kuyuları arasında büyük genlikli bir sıçrama olur. Birçok ferroelektrik maddede bu iki uç durum arasındaki yumuşak fononlar oluşur.

Düzenli-düzensiz sınıfındaki ferroelektrik arasında hidrojen bağlı, yani ferroelektrik özelliklerin protonların hareketine bağımlı olduğu kristaller yer alır, örneğin potasyum dihidrojen fosfat ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) ve buna izomorf tuzlar gibi. Hidrojen yerine döteryum kristallerin davranışı çok ilginçtir:

Çizelge 2.2. Bazı ferroelektrik kristallerin geçiş sıcaklıkları

	$\text{KH}_2\text{PO}_4$	$\text{KD}_2\text{PO}_4$	$\text{KH}_2\text{AsO}_4$	$\text{KD}_2\text{AsO}_4$
Curie sıcaklığı	123 K	213 K	96 K	162 K

Proton yerine döteron geçtiğinde, bileşiğin molekül ağırlığı yüzde 2' den daha az arttığı halde  $T_c$  sıcaklığı yaklaşık iki kat artmaktadır. Bu anormal izotop etkisinin bir kuantum etkisi olup de Broglie dalga boyunun kütleyle bağılılığından kaynaklandığına inanılmaktadır. Nötron saçılması deneyleri, Curie sıcaklığı üzerindeki sıcaklıklarda hidrojen bağı etrafındaki proton dağılımının simetrik olarak yayıldığını göstermektedir. Curie sıcaklığı altında dağılım daha toplu ve komşulara göre asimetrik olmakta ve dolayısıyla, protonlar hidrojen bağının bir ucunu tercih etmektedirler.

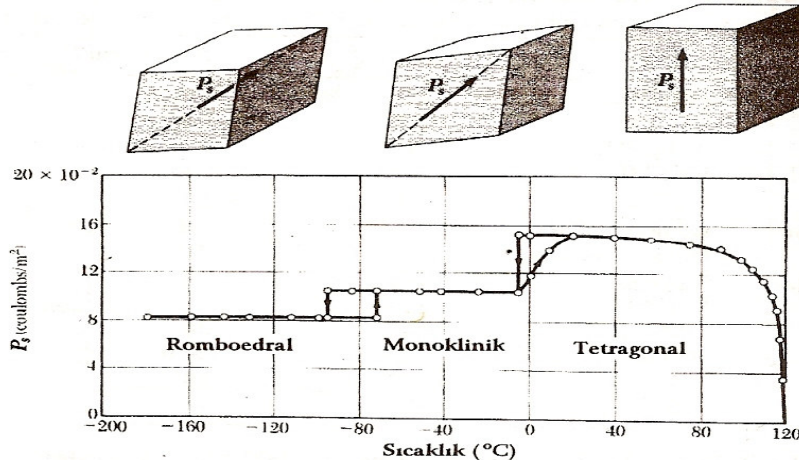
Ferroelektrik etkinin mertebesini görmek üzere baryum titanat kristali göz önüne alınır. Oda sıcaklığında gözlenen kalıcı polarizasyon şekil 2.6' da gösterildiği gibi  $8 \times 10^4$  esu  $\text{cm}^{-2}$  dir. Birim hücrenin hacmi  $(4 \times 10^{-8})^3 = 64 \times 10^{-24}$   $\text{cm}^3$  olduğundan hücre başına dipol momentini ;

$$(CGS) \quad p_i \approx (8 \times 10^4 \text{ esu} \cdot \text{cm}^{-2}) (64 \times 10^{-24} \text{ cm}^3) \approx 5 \times 10^{-18} \text{ esu} \cdot \text{cm}$$



$$(SI) \quad p ; \ddot{O}(3 \times 10^{-1} \text{C.m}^{-2})(64 \times 10^{-30} \text{m}^3) ; \ddot{O}2 \times 10^{-29} \text{C.m}$$

bulunur. Eğer pozitif  $\text{Ba}^{2+}$  ve  $\text{Ti}^{4+}$  iyonları, negatif  $\text{O}^{2-}$  iyonlarına göre  $\delta = 0.1 \text{ \AA}$  kadar yer değiştirmiş olsalardı bir hücrenin dipol momentini  $6e\delta \cong 3 \times 10^{-18} \text{ esu cm}$  olurdu.



Şekil 2.6. Baryum titanat kristalinde kalıcı polarizasyonun kübün bir kenarına izdüşümünün sıcaklıkla değişimi

### 2.2.11. Antiferroelektrikler

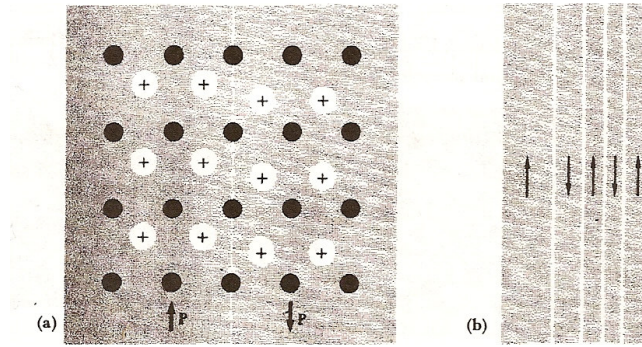
Dielektrik bir kristalde gelişebilecek kararsız durum yalnızca ferroelektrik yer değiştirme değildir. Kristal yapıda bazı deformasyonlar oluşabilir. Bu deformasyonlar kalıcı bir polarizasyon vermeseler de, dielektrik sabitte değişime yol açarlar. Antiferroelektrik denilen deformasyonda komşu iyon sıraları zıt yönde yer değiştirirler. Perovskit yapısı, aralarında pek az enerji farkı bulunan birçok farklı deformasyona elverişli görünmektedir.  $\text{PbZrO}_3$ -  $\text{PbTiO}_3$  gibi karışık perovskit sistemlerinin faz diyagramları para-, ferro- ve anti-ferroelektrik durumlar arasında geçişler gösterir.

### 2.2.12. Ferroelektrik domenler

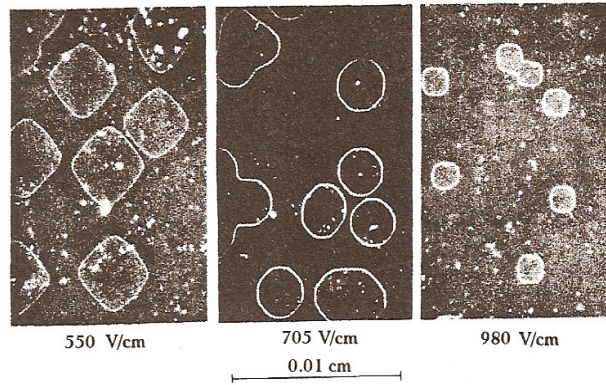
Ferroelektrik bir kristalde kalıcı polarizasyonun kristalin c eksenine paralel veya antiparalel olduğu durum göz önüne alınırsa (örneğin, dörtyüzlü fazdaki baryum titanat kristali). Genelde her ferroelektrik kristal, domen denilen ve birbirinden polarizasyon yönü ile ayrılan farklı bölgelerden oluşur. Komşu domenlerde

polarizasyon farklı yönde oluşur. Örneğin, şekil 2.7’deki iki domende polarizasyon zıt yönlerdedir. Kristalin net polarizasyonu, yukarı ve aşağı yönde olan hacimler arasındaki farka bağlıdır. Bu iki hacim eşitse, kristalin iki yüzü arasında bağlanan elektrotlarla ölçüm yapıldığında, kristal bir bütün olarak polarize olmamış gibi davranır. Kristalin toplam dipol momentini ya domen duvarlarının ilerlemesi ya da domenler oluşması sonucu değişebilir.

Şekil 2.8’de bir baryum titanat kristalinin bir dizi mikro fotoğrafı görülmektedir. Burada elektrik alan fotoğraf düzlemine dik ve dört yüzlü eksenine paraleldir. Kapalı eğriler polarize olmuş domenleri ayıran sınırlardır.



Şekil 2.7. (a) Ferroelektrik bir kristalde birbirine zıt yönde polarize olmuş iki komşu domende atomların yer değiştirmeleri. (b) Zıt yönde polarize olmuş domenler arasındaki “180° duvarı” denilen sınır yapısı



Şekil 2.8. Tek baryum titanat kristali yüzeyinde ferroelektrik domenler. Domen sınırlarını gözleyebilmek için kristal önce zayıf bir asit çözeltisinden geçirilmiştir

Uygulanan elektrik alana bağlı olarak domen sınırlarının biçim ve büyüklüğü değişir. Ferroelektriklerde domen duvarlarının hareketi basit değildir: BaTiO<sub>3</sub> de

‘180° duvar’ denilen sınırın, bir elektrik alanda kendi domeninden oluşturduğu küçük domenlerin birleşmesiyle ilerlediği bilinmektedir. ‘180° duvar’ terimi polarizasyon yönleri birbirine antiparalel olan domenler arasındaki sınır için kullanılır.

### 2.2.13. Piezoelektrik özellik

Sürekli kutuplaşmaya sahip bir asimetrik iyonsal kristale basınç uygulanırsa kutuplar arası uzaklık azalır, yüzeyinde yük birikimi artar, dolayısıyla iki uç arasında bir gerilim farkı doğar ve iletkenle birleştirilirse akım akar. Böylece mekanik etki elektriksel büyüklüğe dönüşür. Diğer taraftan aynı kristalin iki ucu arasına bir gerilim uygulanırsa eksi yükler artı elektroda, artı yükler eksi elektroda doğru çekilir, eksi ve artı yük merkezleri arasında uzaklık artar ve bunun sonucu kristalin boyu büyür. Alanın yönü değişirse aynı işaretli yükler birbirlerini iter ve kristalin boyu kısılır. Böylece elektriksel etki mekanik büyüklüğe dönüşür. Bu davranışa piezoelektrik özellik denir. Baryum titanat ( $BaTiO_3$ ), kurşun zirkonat ( $PbZrO_3$ ) ve kuvarz kristali çok kullanılan önemli piezoelektrik malzemelerdir. Piezoelektrik özelliğe sahip malzemelerde yerel kutuplar rasgele yönelmiş halde iken parça net bir kutba sahip olmaz. Bu durumda belirli sıcaklıkta (Curie sıcaklığı) kuvvetli elektriksel alan uygulayarak yerel kutuplar yönlendirilir, böylece parça net bir kutba sahip olur.

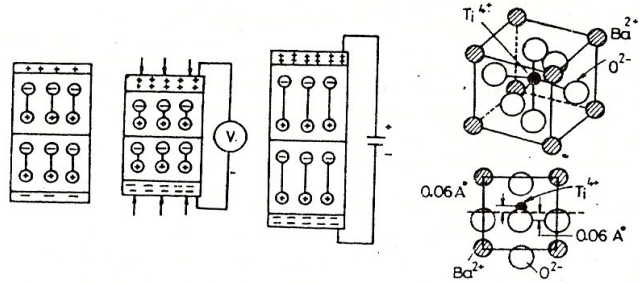
Piezoelektrik özelliğin iç yapıda nasıl oluştuğunu açıklamak için şekil 2.9’ da görülen baryum titanat birim hücrelerini ele alalım. Kübik birim hücrenin köşelerinde birer adet  $Ba^{2+}$ , yüzeylerinde  $O^{2-}$  iyonları ve içeride bir  $Ti^{4+}$  iyonu vardır. Titanyum iyonunun çapı yüzey merkezlerinde bulunan iki oksijen iyonu arasında kalan boşluktan biraz büyüktür. Bu nedenle titanyum iyonu tam kübün merkezinden geçen bir yatay düzlem göz önüne alınırsa şekil 2.9’da görüldüğü gibi,  $Ti^{4+}$  iyonu düzlemin biraz üstünde,  $O^{2-}$  iyonları ise biraz altındadır. Bu nedenle artı yük merkezi ile eksi yük merkezi arasında 0,012 nm kadar bir mesafe vardır. Baryum titanat birim hücrelerinde iyonların bu şekilde asimetrik dizilişi sonucu sürekli bir elektriksel kutuplaşma oluşur.

Şekil 2.9’ da görüldüğü gibi  $Ti^{4+}$  iyonu merkezin biraz üstünde olduğundan birim hücrenin üst ucu artı kutup, dolayısıyla alt ucu eksi kutuptur. Birim hücrenin üstüne artı elektrod, alt yüzeyine eksi elektrod bağlayarak bir alan uygulanırsa  $Ti^{4+}$

iyonu artı alan etkisi ile merkezin aşağısına doğru,  $O^{2-}$  iyonları ise üste doğru itilir. Bu durumda birim hücrenin kutuplaşması ters yöne döner. Aynı değişiklik basınç uygulayarak da yapılabilir. Buradan kutuplaşmanın ne şekilde tersinir yapıldığı açıkça anlaşılmaktadır. Değişken alanda kutuplaşmanın tersinir olması bir ferroelektrik davranıştır. Buna göre baryum titanatın hem piezoelektrik, hem de ferroelektrik malzeme olduğu açıkça görülür.

Kuvartz kristal ( $SiO_2$ ) piezoelektrik özelliğe sahiptir. Alan etkisinde kutuplaşma artıp eksilebilir, ancak kutuplar yön değiştiremez ve tersinir olamaz. Bu sonuca göre kuvartz piezoelektrik malzeme olduğu halde ferroelektrik malzeme değildir.

Bazı kristaller, turmalin gibi ısıtılacak olursa yüzeylerinde elektrik yük birikimi oluşur. Buna piroelektrik etki denir. Gerçekte piroelektrik oluşum piezoelektrik oluşumla yakından ilgilidir. Burada etken, alan ve basınç yerine ısı enerjisi, sıcaklık artınca iyonlar asimetrik dizilir ve kutuplanma oluşur.



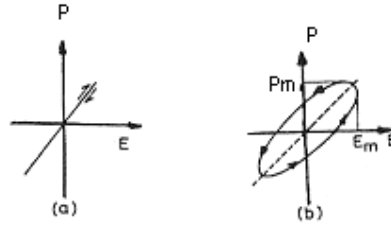
Şekil 2.9. Piezoelektrik etki ve  $BaTiO_3$  birim hücresi

#### 2.2.14. Ferroelastisite

Bir kristal mekanik gerilme yokluğunda iki veya daha fazla doğrultuda kararlı ise ve mekanik gerilme altında bu durumlardan birinden diğerine tersinir olarak dönüşebiliyorsa ferroelastik olur. Bu durumdaki kristal sayısı azdır: gadolinyum molibdenat birlikte ferroelektrik-ferroelastik geçiş ve kurşun fosfat  $Pb_3(PO_4)_2$  saf ferroelastik geçiş gösterir. Birçok kristal ferroelektrik-ferroelastik geçişi birlikte gösterirler.

### 2.2.15. Frekansın dielektrik özelliklere etkisi ve dielektrik kayıp

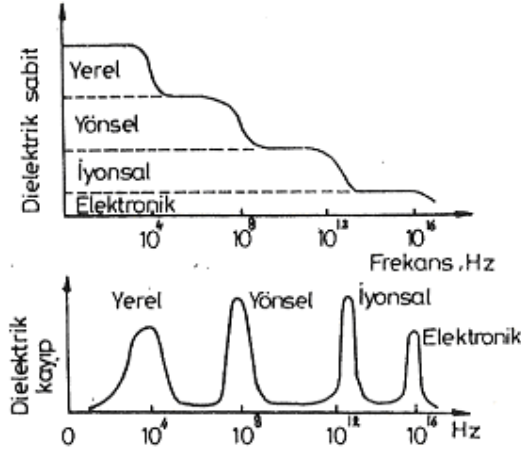
Kutuplaşmalar genellikle tersinir olaydır, değişken alanda yön değiştirirler. Ancak elektronların, atomların ve kutup çiftlerinin yön değiştirmesi ve hareket etmesi için belirli bir süreye ihtiyaç duyulur. Kutuplaşmanın tüm oluşumu ve yön değiştirmesi için geçen süreye gevşeme (rölaksasyon) süresi tersine gevşeme frekansı denir. Süre yeterli değilse kutuplaşma alanın gerisinde kalır veya hiç oluşmaz. Alanla kutuplaşma, dolayısıyla yük yoğunluğu değişimi eşzamanlı ise bir çevrim boyunca şekil 2.10 (a)' da görüldüğü gibi, eğik bir doğru boyunca değişirler ve enerji kaybı olmaz. Eğer kutuplaşma alanın gerisinde kalırsa aralarında  $\delta$  kadar bir faz farkı doğar. Alanla yük yoğunluğu farklı zamanlarda maksimuma erişirler, bir çevrim boyunca kapalı histerezis eğrisi üzerinde kalırlar. Histerezis eğrisinin alanı kayıp enerjiyi verir. Dielektrik kayıp  $\epsilon \tan \delta$  olarak tanımlanır. Burada  $\epsilon$  dielektrik sabit,  $\delta$  faz farkıdır.  $\delta$  faz farkı frekansa, kutuplaşmanın türüne ve sıcaklığa bağlıdır. Alternatif alanın frekansı kutuplaşmanın rölaksasyon frekansına eşit olunca dielektrik kayıp en büyük olur.



Şekil 2.10. Değişken elektriksel alanda yük değişimi

Şekil 2.11' de kutuplaşma türlerinin etkili olduğu ve kayıpların en fazla olduğu frekans bölgeleri görülmektedir. Yerel kutuplaşma  $10^4$  Hz' in altında oldukça düşük frekanslarda olduğundan önemsizdir.

Yönel kutuplaşmaya polar moleküllerde ve polimerlerde rastlanır. Bu tür kutuplaşmada genellikle  $10^8$  Hz civarında dielektrik kayıp en büyüktür. Polar moleküllü malzemeler rezonans frekanslarına eşit frekanslı elektriksel alan etkisinde ısıtılabilir. Mikrodalga fırınlarda bu özellikten yararlanılır. Metalleri yapıştırmakta kullanılan polimer adezifler benzer şekilde mikrodalgalarla ısıtılarak sertleştirilirler, işlem süresince metallerin sıcaklığı değişmez.



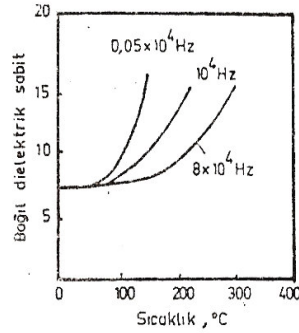
Şekil 2.11. Dielektrik sabitin ve dielektrik kaybın frekansla değişimi

İyonsal kutuplaşmada dielektrik kayıplar oldukça küçüktür.  $10^{13}$  Hz'in üzerinde bu türlü kutuplaşma oluşamaz.

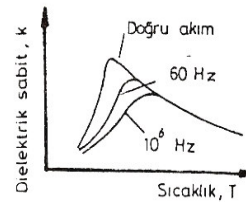
Elektronik kutuplaşmada çok az enerjiye gerek vardır. Frekansları  $10^{14}$  ile  $10^{15}$  Hz arasında olan ışık dalgalarının enerjisi bu tür kutuplaşma için yeterlidir. Buradan anlaşılacağı gibi dielektrik özelliklerle optik özellikler arasında yakın ilişki vardır.  $10^{16}$  Hz' in üstündeki frekanslar elektronik kutuplaşma oluşturmaz.

### 2.2.16. Sıcaklığın dielektrik özelliklere etkisi

Elektronların ve atomların enerjileri sıcaklıkla arttığından kutuplaşma kolaylaşır. Aşağıdaki şekillerde görüldüğü gibi bir seramik malzeme türü olan camda dielektrik sabit sıcaklıkla artmaktadır.



Şekil 2.12. Camın dielektrik sabitinin sıcaklık ve frekansla değişimi



Şekil 2.13. Polimerlerde dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişimi

Polimerlerde camsı sıcaklığın altında bağ dönmesi oluşmaz, yalnız elektronik kutuplaşma dielektrik sabiti etkiler. Camsı sıcaklığın üstünde bağ dönmesi oluşur, dielektrik sabit hızla artar. Ancak sıcaklık daha da yükselirse ısıl titreşimler artar, kutupların hareketleri rasgele olur ve dolayısıyla dielektrik sabit azalır. Aynı sıcaklıkta dielektrik sabitinin frekansla azaldığı yukarıdaki şekilde açıkça görülmektedir.

Bazı lineer polar moleküller elektriksel alan etkisi ile paralel hale getirilerek kristal yapıya benzer düzenli bir yapı oluşturulabilir. Alan etkisi kalkınca tekrar ilk düzensiz hale dönerler. Bu özelliğe sahip malzemelere sıvı kristal denir. Bunlar hem sıvı hem de kristal karakteri gösterirler. İki cam arasına konan ince film haline getirilen siyanobifenil gibi sıvı kristallerde belirli büyüklükte dış etki ile yerel kutuplaşma sağlanabilir. Değişik yöndeki kutuplar ışığı seçimli yansıtma kırma ile varlıklarını gösterirler. Bu özellikten yararlanarak elektrik aygıtlarında sayısal gösterim elde edilir.

### 2.2.17. Dielektrik malzemeler

Dielektrik malzemeler kullanma alanlarına göre üç grupta toplanabilirler: a) Yalıtkan malzemeler, b) Kondansatör malzemeleri, c) Piezoelektrik malzemeler.

#### a) Yalıtkan malzemeler

Elektrik devrelerinde yalıtkan olarak kullanılacak malzemelerin özgül direnci ile dielektrik dayanıklılığı yüksek, dielektrik sabiti küçük dolayısıyla dielektrik kayıp düşük olmalıdır. Çizelge 2.1' de görüldüğü gibi yalıtkan malzemelerin özgül direnci  $10^{10}$  (ohm-m) üzerinde dielektrik dayanıklılıkları 10-20 kV/mm arasındadır.

İletkenlerin yalıtımı için en elverişli ve en yaygın olarak kullanılan malzeme polimerlerdir. Üretilmeleri kolay ve ucuzdur, ancak yüksek sıcaklık uygulamaları için elverişli değildirler. Özellikle termoplastikler sıcaklıkla kolay yumuşarlar. Priz, fiş, sigorta gövdeleri gibi yüksek sıcaklığa maruz kalmanın olası yerlerde termoset plastikler (fenol formaldehit) kullanılmalıdır.

Seramikler yüksek sıcaklığa ve yüksek gerilime maruz devrelerde yalıtkan olarak kullanılmaya elverişlidirler. Örneğin aşırı sıcaklık ve yüksek gerilim etkisinde kalan motor bujileri için en uygun malzeme alüminadır ( $Al_2O_3$ ). Yüksek gerilim

hatlarında kullanılan porselen yalıtkanlar % 50 kil, % 25 SiO<sub>2</sub> ve % 25 feldspar içerirler. Plastik halde şekil verildikten sonra fırında sinterlenerek sertleştirilirler. Porselen yalıtkanlarda iki tür elektriksel göçme oluşabilir. Birincisi iç göçme olup bileşimindeki yabancı elemanlar, çatlaklar ve benzeri kusurlar önemli rol oynar. İç göçmede malzeme tahribolur. Bu tür göçmeleri önlemek için arı malzeme ile özenli üretim gerekir. İkinci tür olan yüzeysel göçme elektrik arkı şeklinde oluşur. Bunlarda gözenekli dış yüzeylerdeki birikintiler ve rutubet önemli etkenlerdir. Porselen yalıtkanın yüzeyi gözeneksiz ve düzgün hale getirilirse bu tür göçme olasılığı azaltılır. Diğer taraftan dielektrik sabit yüksek olursa, yüzeyde yük birikimi artar, bu da yüzeysel göçmeyi kolaylaştırır. Bu sakıncayı önlemek için dielektrik sabiti düşük yalıtkan kullanılır. Yüksek frekanslı uygulamalarda alkali iyonları içermeyen dolayısıyla dielektrik kaybı düşük seramikler (alümina gibi) daha uygundur.

#### **b) Kondansatör malzemeleri**

Kondansatör üzerlerinde elektriksel yük biriktirerek ani akım değişimlerinde aşırı yük artmasını önlerler, böylece diğer devre elemanlarını korurlar ve ayrıca biriktirdikleri yükü tekrar geri verirler. Bu amaçla üretilen kondansatör iki iletken levha arasına konan uygun bir dielektrik malzemedir. Dielektrik malzeme olarak genellikle polimerler veya seramikler kullanılırlar.

Polimerlerin dielektrik sabitleri seramiklere göre oldukça küçüktür. Bununla beraber üretilmesi kolay ve ucuzdur, özellikle düşük sıcaklıklarda ve düşük frekanslarda kullanılmaya elverişlidirler.

Seramik türü malzemelerin dielektrik sabitleri polimerlerinkinin yaklaşık 10<sup>3</sup> katı kadardır. Özellikle baryum titanat ve kurşun titanat gibi asimetrik kristal yapılı seramiklerde kutuplaşmalar çok etkindir, dolayısıyla küçük hacimde çok büyük elektriksel yük depolanabilir. Çizelge 2.1’de görüleceği gibi, cam, mika ve kauçuk gibi dielektrik malzemelerde bağıl dielektrik sabitin 7 civarında olmasına karşın bu tür seramik kristallerde 1700 - 6500 arasındadır.

#### **c) Piezoelektrik malzemeler**

Piezoelektrik malzemeler daha önce açıklandığı gibi elektriksel etkiyi mekanik büyüklüğe ve mekanik etkiyi elektriksel büyüklüğe çeviren genellikle



simetri merkezi olmayan kristallerdir. Bir piezoelektrik malzemenin karakteristik değeri, birim alan etkisinde oluşan birim boy değişmesidir. Bir elektriksel alan (V/m) uygulandığında oluşan şekil değiştirme oranı  $\epsilon$  (mm/mm) aşağıda görüldüğü gibi alan şiddeti ile orantılıdır.

$$\epsilon = gE \quad (2.28)$$

Burada  $g$  piezoelektrik sabit olup birimi (m/V) tur. Çizelge 2.3' te bazı kristallerin piezoelektrik sabitleri verilmiştir.

Çizelge 2.3. Bazı kristallerin piezoelektrik katsayıları

Malzeme	$g$ (m/V)
Kuvartz ( $\text{SiO}_2$ )	$2,3 \times 10^{-12}$
$\text{BaTiO}_3$	$100 \times 10^{-12}$
$\text{PbZrTiO}_6$	$250 \times 10^{-12}$

Kuvartz kristalinin piezoelektrik katsayısının küçük olmasına karşın çok ilginç bir özelliği vardır. Belirli boyutlarda hassas olarak işlenmiş bir prizmatik kuvartz kristalinin alternatif alanda rezonans frekansı sabittir, ancak  $1/10^8$  kadar bir sapma olabilir. Bu nedenle saatlerde ve radyo yayınlarında frekans kontrolü sağlamada kuvartz kristalinden yararlanır.

$\text{BaTiO}_3$ ' ın piezoelektrik katsayısı oldukça yüksektir ve çok yaygın kullanılma alanına sahiptir. Örneğin güç çeviricilerde (transduser), iletişim araçlarında, pikap iğnelerinde, ultrasonik temizleme aygıtlarında ve benzeri yerlerde bu kristalden yararlanır.

Piezoelektrik kristallerde, uygulanan elektriksel alanla oluşan gerilme ile şekil değiştirme arasında lineer bağıntı vardır. Kristallerin gerilme etkisinde lineer elastik cisim olduğu varsayılır. Kristale etkiyen  $\sigma$  gerilmesi ( $\text{N/mm}^2$ ) şekil değiştirme oranı  $\epsilon$  (mm/mm) ile orantılıdır,

$$\sigma = K.\epsilon \quad (2.29)$$

Burada K kristalin elastisite modülüdür ve boyut  $N/mm^2$  dir. Örneğin baryum titanat kristalinin elastisite modülü  $7100 N/mm^2$  kuvarz kristalininki  $7400 N/mm^2$  dir. Bu kristalde  $\sigma$  gerilmesi etkisinde boyutlarda oluşacak  $\epsilon$  şekil değiştirme oranı ve bunu doğuracağı gerilim farkı yukarıdaki bağıntılar yardımı ile hesaplanabilir.

### 2.3. Seramikler

Seramik terimi eski Yunancada yanmış kilden yapılmış eşyalar için kullanılan bir kelime olan keramos sözcüğünden gelir. Hemen hemen tüm seramikler periyodik çizelgenun elektronegatif ve elektropozitif elementlerinin bileşikleridir. Bağ enerjileri iyoniktir, ama bazı durumlarda kovalent ve metalik bağ oluşturur. Değişik türde eleman içeren karmaşık bileşiklerin yapıları ve özellikleri de çok farklıdır, bazıları amorf bazıları kristal yapılıdır. Bu materyallerin genel özellikleri; yüksek ısı direnci, çeşitli magnetik ve dielektriksel özelliklerle birlikte yalıtkan veya yarıiletken olmaları, şekil değişimlerinin zor olması, kırılma ve düşük dayanıklılıktır. Ayrıca erime sıcaklıkları yüksek ve kimyasal yönden kararlıdır.

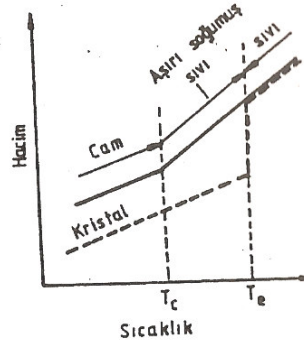
#### 2.3.1. Seramiklerin kristal yapısı:

Seramik mineraller ve fazlar çoğunlukla metallerde olduğu gibi kristal yapılı, bazıları da amorf yapılıdır. Ancak seramik kristallerinde atomların dizilişi çok karışıktır. Örneğin basit bir kil olan  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$  'ün kristal yapısında Al, Si, O ve OH kökü olmak üzere dört değişik tür yapısal birey vardır. Bazı seramiklerin kristal yapısı, kuvarz ve mikada olduğu gibi, dıştan gözlenebilir, böylece mika belirli kristal düzlemleri boyunca ayrılarak kolayca kırılır.

Yapı bireylerinin dizilişi değişik biçimde olabilir. Bazılarında üç boyutlu uzayda bir düzlem boyunca düzenli (kristal), bazılarında ise tamamen düzensiz (amorf) diziliş vardır. Bazı seramiklerde polimorfizm özelliği görülür. Örneğin  $SiO_2$  ' in düşük sıcaklıkta kuvarz, orta sıcaklıkta tridimit ve yüksek sıcaklıkta kristobalit olmak üzere üç poliformu vardır.

Seramiklerin yapısı karmaşık ve bağları kuvvetli olduğundan faz dönüşümleri oldukça yavaştır. Bu nedenle soğuma hızının iç oluşumuna etkisi büyüktür. Sıvı halde amorf olan cam normal soğuma süresinde amorf yapıyı koruyarak katılaştır. Eğer cam çok yavaş soğutulursa kısmen kristalleşme görülür.

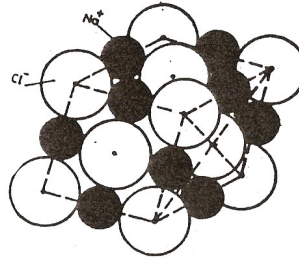
Yüksek sıcaklığa dayanma (refraktör) özelliğine sahip karbür ve nitrürlerde metalik ve kovalent bağlar karışık haldedir. TiC, SiC, BN ve ZrN gibi seramik bileşiklerin yapı ve özellikleri metallerle seramikler arasındadır. Silikatlar sürekli bağ oluşturduklarından inorganik polimer sayılırlar. Soğuma süresinde hacmin sıcaklıkla değişimi yönünden polimerlerle camlar arasında bir benzerlik vardır. Katılma sırasında sıcaklık sabit kalmaz ve şekil 2.14’ deki gibi ani hacim azalması görülmez.



Şekil 2.14. Camda ve kristalde sıcaklık-hacim bağıntısı

Seramiklerde kristal yapılar aşağıda görüleceği gibi üç ayrı türe ayrılabilir.

**Ax türü kristaller:** En basit seramik bileşiklerde eşit sayıda metalik ve metalik olmayan eleman vardır. A türü atomlarla B türü atomlar arasında düzenli bir ilişki kurarlar. Koordinasyon sayıları 4, 6 veya 8 olabilir. 6’ lı koordinasyona sahip yüzlerce seramik bileşik vardır. Bunlara örnek olarak NaCl ‘ ün kristal yapısı aşağıdaki şekilde gösterilmektedir.



Şekil 2.15. NaCl’ ün birim hücre yapısı

Yüzey merkezli kübik kafesin köşelerinde ve yüzey merkezlerinde birer Cl<sup>-</sup> iyonu, kenar ortalarında ve kübün merkezinde birer Na<sup>+</sup> iyonu bulunur. Buna göre

bir birim hücrede 4 Na ve 4 Cl atomu vardır. Birim hücrenin bir kenarı  $\text{Cl}^-$  iyonu ile  $\text{Na}^+$  iyonunun iyonsal çaplarının toplamına eşittir. MgO ve FeO' te bu tür kristal yapıya sahiptir.

**$A_mX_p$  türü kristaller:** Bu tür kristalleri oluşturan elemanların oranı 1/2 ve 2/3 şeklindedir. Bunlara örnek olarak  $\text{CaF}_2$  veya  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gösterilebilir.  $\text{CaF}_2$  dış görünüşü ile yüzey merkezli kübik,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hegzagonal sık düzenli birim hücreye sahiptir.

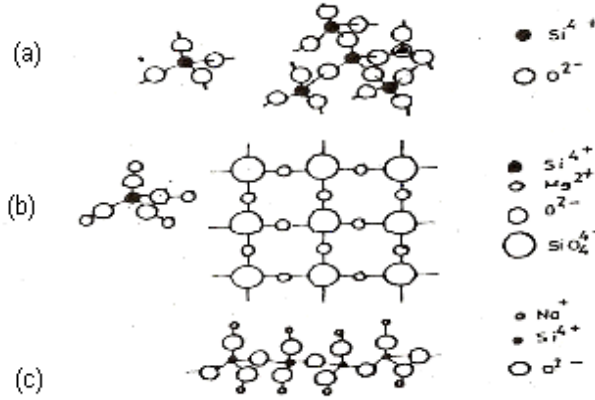
**$A_mB_n X_p$  türü kristaller:** İki'den fazla tür eleman içeren bu çok elemanlı bileşiklerin yapısı çok daha karışıktır. Bu türün en ilginç örneği baryum titanattır ( $\text{BaTiO}_3$ ). Yüzey merkezli kübik birim hücrenin köşelerinde  $\text{Ba}^{+2}$  iyonları yüzey merkezlerinde  $\text{O}^{2-}$  iyonları ve merkeze yakın bir yerde  $\text{Ti}^{4+}$  iyonu bulunur. (şekil 2.9)

Bu grubun diğer ilginç örneği  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  bileşikleridir. Burada M bir, iki değerlikli metal katyonudur. Ferrit türü seramikler denen bu malzemeler manyetik özelliğe sahip oldukları gibi elektriksel yalıtıcıdır, bu nedenle elektronik endüstrisinde geniş ölçüde kullanılırlar.

### Silikatlar

Seramiklerin büyük bir çoğunluğu çeşitli türde silikatlar içerirler. Doğada bol miktarda bulunan silikatlar bazı üstün özellikleri nedeni ile geniş ölçüde seramik malzeme üretiminde kullanılırlar. Beton, tuğla, kiremit cam ve porselen gibi yapı malzemelerinin temel bileşenleri silikatlardır. Bunların yapıları aşağıda kısaca tanıtılacaktır.

Silikatlarda temel yapı birimi  $\text{SiO}_4^{4-}$  dörtyüzlüdür. Bu dörtyüzlünün merkezinde bir silisyum atomu, köşelerinde birer oksijen atomu bulunur. Si ile O atomları arasındaki bağ kovalent türde olup kuvvetlidir. Köşelerdeki oksijen atomları ya komşu dörtyüzlünün Si atomu ile bir çift elektron paylaşarak veya bir metal atomundan bir elektron alarak valans elektronlarının sayısını sekize tamamlarlar ve böylece çok kararlı bir yapıya sahip olurlar. Aşağıdaki şekil 2.16 (a)'da oksijen atomlarının komşu dörtyüzlülerin Si atomları ile oluşturduğu sürekli kovalent bağ ağı görülüyor. Bu şekilde birbirleri ile bağlanan dörtyüzlüler uzayda düzensiz dizilirse amorf silis, eğer düzenli dizilirse kuartz kristali oluşur. Her ikisinin de kimyasal bileşimi  $\text{SiO}_2$  ' dir.



Şekil 2.16. Silikatların oluşturduğu iç yapı türleri: a) Uzayağı yapısı, b) Düzlemsel yapı, c) Lineer (zincir) yapı

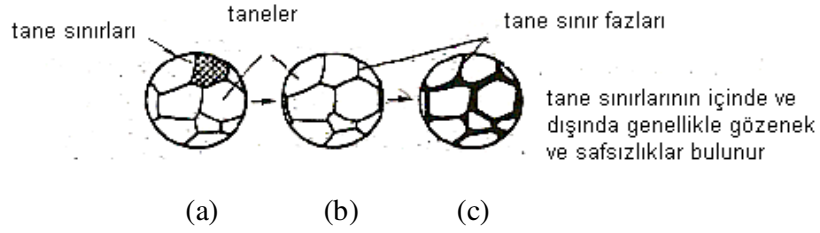
Silikat dörtüzlüleri iki değerlikli metal iyonu ile bağ kurarsa şekil 2.16 (b)'deki gibi sürekli bir yapı elde edilir ( $Mg_2SiO_4$  gibi). Diğer taraftan oksijen atomları bir değerli metal iyonları ile bağ kurarsa şekil 2.16 (c)'de görüldüğü gibi bir silikat yapısı oluşur ( $Na_2SiO_4$  gibi). Bu durumda zincir boyunca sürekli kovalent bağ, yan atomlarda iyonsal bağ bulunur. Yukarıda açıklanan iç yapı oluşumları göz önüne alınacak olursa silikatların polimerlerde olduğu gibi zincir ve uzayağı türü yapılara sahip olduğu görülür. Zincir türü yapıya örnek asbest lifleri, uzayağı türü yapıya örnek kuvarz ve tabakalı yapıya örnek mika gösterilebilir. Bu yapısal benzerlikler nedeni ile bu tür seramiklere bazen inorganik polimer de denir.

### 2.3.2. Seramiklerin mikroyapısı

Polikristal seramiklerin mikro yapısı genellikle komplekstir ve tek kristalde görülmeyen tane sınırlarının varlığıyla ayrılırlar. Ayrıca kusurların ve çok fazlı bileşimlerin varlığı büyük değişikliğe sebep olur. Şimdiye kadar tane sınırı ve ilave fazların istenmediği düşünülürdü ve amaç, bunları yok edip tek kristale benzer bir yapı elde etmektir. Bundan sonra bu yüzeyleri ve tanelerinin kullanımını olumlu yapan yeni metodlar bulundu ve bu özelliklerin önemli olduğu fonksiyonel seramikler hızlı bir şekilde geliştirildi. Tane sınırının (grain boundary) ne anlama geldiği şekil 2.17' de gösterildiği gibi açıklanabilir.

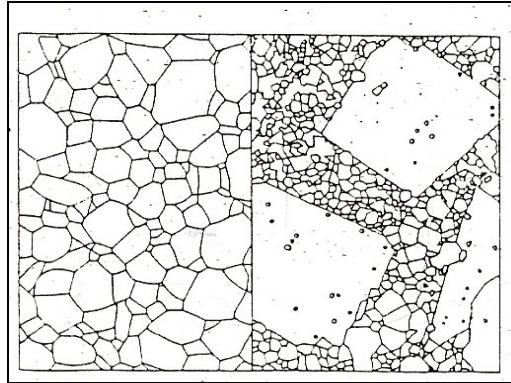
Tane sınırlarında enerji artırılır ve safsızlıklar orda toplanma eğiliminde olurlar. Safsızlıklar bileşen tanecikleri arasında ikinci ve üçüncü faz olarak bulunur

veya tane sınırlarında ayrılırlar. Safsızlık ve katkılardaki bir miktar artışla mikro yapı şekil 2.17' de gösterildiği gibi a' dan c' ye değişir.



Şekil 2.17. Mikroyapı modeli

Böyle bir durumda kristal veya tane sınırlarının şekli materyale, bileşenlere ve sinterleme metodlarına bağlıdır. Sinterleme toz halindeki malzemenin ısıyla birleştirilmesi işlemidir. Örneğin alümina  $Al_2O_3 - MgO$  sisteminin sinterlenmesiyle üretilir,  $MgO$  tane sınırlarında ayrılır ve tane büyümesini önler. Gözenekler sinterlenmiş yapıda şekil 2.18 (a)' daki gibi oluşabilir. Bu sodyum lambaların zarf tüplerinde kullanılan saydam alüminadır. Şekil 2.18 (b)' de alüminada aşırı tane (grain) büyümesini gösterir. Ham materyalde taneciklerin boyutuna ve safsızlıkların bulunmasına bağlı olduğunu gösterir.



Şekil 2.18. Alüminanın mikroyapısı, (a) Normal tane (grain) büyümesi, (b) Aşırı tane büyümesi

Kuvvet bakımından tane (grain) boyutu önemli bir faktördür. Genelde materyal dayanıklılığı ( $\sigma_F$ ) ;

$$\sigma_F = \frac{1}{Y} \sqrt{\frac{2v_i E}{C}} \quad (2.30)$$

eşitliğiyle tanımlanır. Burada  $v_i$  kırılma enerjisi, E Young modülü, C çatlağın yarı büyük eksenine eşit ve Y geometrik sabitidir. C direk olarak dayanıklılıkla ilgili olan en büyük çatlağa karşılık gelir. Maksimum boyut, tane boyutu ve gözenek boyutuyla ilgilidir. Bununla birlikte aşırı tane büyümesi ve büyük ortalamalı tane boyutunun her ikisi de dayanıklılık düşüklüğüdür. Ayrıca yukarıda bahsedildiği gibi dayanıklılığı sağlamak için tane boyutunu en aza indirmek gerekir. Yukarıdaki eşitlik kırılma zorluğunun değeri olan  $K_{IC}$ ' ye karşılık gelir. Bilinen makine materyalleri olan seramik silikon nitritlerde  $K_{IC}$  artması için kristal modeli genişletilir.

Ayrıca elektronik seramiklerde tane sınırlarının varlığı çok önemlidir. Çinko oksit (ZnO) varistörde, kondansatörlerde kullanılırlar. Diğer taraftan yüzeyde kullanılan çok gözenekli seramiklerin katalitik ısıtıcı, gaz sensörü ve nem sensörü gibi üretimlerde geniş uygulamaları vardır.

### 2.3.3. Seramik türleri

Seramikler genellikle iki ayrı grupta ele alınırlar.

**a) Geleneksel seramikler:** Bunlar kil, kaolen ve feldspar gibi minerallerin yüksek sıcaklıkla pişirilmesi ile elde edilir. Bileşimlerinde değişik türde silikatlar, alüminatlar ve bunların yanında bir miktar metal oksitleri bulunur. Cam, tuğla, kiremit, aşındırma tozları, porselen, taş ve refraktörler gibi uzun yıllardır kullanılan malzemeler bu gruba girerler.

Endüstride geniş kullanım alanına sahip geleneksel seramikler iki gruba ayrılarak incelenebilirler.

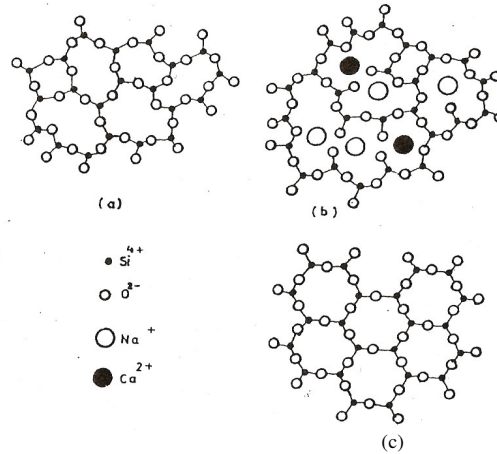
- 1) Camlar: Silikatlar en çok cam üretiminde kullanılır. Yüzlerce cam türü bulunmakla beraber en önemlileri: soda kireç camı (pencere camı), kurşunlu cam, bor silikat camı ve silis camıdır.
- 2) Pişmiş kil ürünleri: Tuğla, kiremit, porselen ve refraktör malzemeler (ateş tuğlası).

#### 1) Camlar

Camlar genel anlamda ergimiş haldeki amorf yapısını koruyarak katılaştıran inorganik cisim olarak tanımlanabilir. Çok sert ve gevrek olan camın saydam oluşu en belirgin özelliğidir. Basınç dayanıklılığı çok yüksek, fakat çekme dayanıklılığı çok düşüktür. Aşağıda başlıca dört tür camın yapısı ve genel özellikleri ele alınacaktır.

**Silis camı:** Silis ( $\text{SiO}_2$ ) en iyi camı oluşturan bir bileşiktir. Daha önce açıklandığı gibi silikat dörtyüzlülerinin ara oksijen atomları ile oluşturduğu sürekli bir kovalent bağa sahiptir.(şekil 2.19 (a)). Genel olarak amorf yapıya sahiptirler. Silisin ergime sıcaklığı çok yüksek olduğu gibi ( $1710\text{ }^\circ\text{C}$ ) yumuşak halde viskozitesi çok büyüktür, bu nedenle işlenmesi zordur. Bununla beraber ergime sıcaklığı yüksek, ısıl genleşme katsayısı düşük olduğundan ısı şokuna iyi dayanır, sıcaklığa dayanıklı cam eşya üretimine elverişlidir.

**Soda – kireç camı:** Silise soda ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) ve kireç ( $\text{CaO}$ ) katılacak olursa Si-O bağlarının sürekliliği yer yer bozulur ve açık kalır (şekil 2.19), ergime sıcaklığı düşer ( $650\text{-}850\text{ }^\circ\text{C}$ ) ve viskozite azalır, dolayısıyla kolay işlenir. CaO camın suya ve kimyasal etkilere direncini artırır, sertliğini yükseltir. Isıl genleşme katsayısı yüksek ve ısıl iletkenliği düşük olduğundan soda kireç camı ısı şokuna dayanamaz, kolayca çatlar. Bu tür cam genellikle pencere camı ve ucuz cam eşya üretiminde kullanılır.



Şekil 2.19. Camların iki boyutlu yapısı : a) Silis camı, b) Soda kireç camı, c) Kuvartz kristali

**Kurşunlu cam:** Silise kireç yerine kurşun oksit ( $\text{PbO}$ ) katılırsa elde edilen kurşunlu camın ışığı kırma ve yansımaya özelliği yüksek olur. Optik endüstrisinde kullanılan flint cam bu türdür. Ayrıca parlak ve parıltılı bir görünüşte olduğundan halk dilinde kristal denen değerli cam eşya üretimine elverişlidir.

**Bor silikat camı:** Silise alkali metal oksitleri yerine bor oksit ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) katılırsa camdaki kuvvetli kovalent bağlar sürekliliğini korur. Bu tür camın ısıl genleşme katsayısı çok düşüktür (pencere camının üçte biri kadar), kimyasal etkilere ve yüksek sıcaklığa dayanıklıdır.



Laboratuar aletleri ve ateşe dayanıklı cam üretiminde kullanılır. Endüstride pyrex cam denen bor silikat camıdır.

## 2) Pişmiş kil ürünleri

Killer, kayaların ve volkanik küllerin dış etkilerle bozunması ve ufalanması sonucu oluşurlar. Doğada çok değişik bileşimde ve özellikte kil vardır. Killerin içinde bulunan temel bileşenler silis ( $\text{SiO}_2$ ), alümina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ve sudur. Bunlardan başka demir oksitler, alkali ve toprak alkali bileşikleri bulunur. Temel bileşenlerden silis  $1750\text{ }^\circ\text{C}$ ' ta,  $2050\text{ }^\circ\text{C}$ ' ta erir. Silise % 6 alümina katılırsa ötektik reaksiyon oluşur, ergime sıcaklığı  $1550\text{ }^\circ\text{C}$ ' a düşer. Kil içinde bulunan demir oksit ve alkali bileşikler ergime sıcaklığını daha da azaltarak  $900\text{ }^\circ\text{C}$ ' a kadar indirir.

Kilde ilk ergiyen bileşenler sıvı hale geçerek katı parçacıkların çevresini sararak boşlukları doldurmaya başlar. Bu olaya camlaşma veya vitrifikasyon denir. Sıcaklık yükseldikçe ergiyen kısmın miktarı artar, camlaşma derecesi yükselir, boşluklar azalır, en sonunda bütün kütle sıvı hale geçerek tüm camlaşma oluşur ( $1400\text{ }^\circ\text{C}$  civarında). Ergime başladıktan sonra soğutulursa cam yapısına sahip bir matris ile onun çevrelediği inert parçacıklardan oluşan bir yapı meydana gelir. Camlaşma derecesi arttıkça boşluk azalır, yoğunluk artar, sert gevrek ve yüksek dayanıklılıklı bir malzemeye dönüşür.

En önemli kil türü kaolendir. Kaolenin içinde alümina, silis ve az miktarda su bulunur. Isıtılınca önce su buharlaşır,  $900\text{ }^\circ\text{C}$ ' tan sonra ergime başlar ve  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ - $1520\text{ }^\circ\text{C}$  arasında tamamen camlaşır. Soğutulunca sert, gevrek, beyaz ve yarısaydam bir seramik kütle elde edilir. Bir tür seramik olan porselen bu yöntemle üretilir.

Yapılarında kullanılan tuğla ve kiremit kilin pişirilmesi sonucu elde edilir. Yeşil renkte plastik kıvamda kil  $\text{SiO}_2$  ve  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ' ten başka demir oksitleri bazı alkali bileşikleri ve % 20 kadar su içerir. Plastik kıvamdaki kile kolayca şekil verilerek önce kurutulur. Kurutma çabuk olursa su hızla buharlaşır, geriye boşluklar bırakır ve dayanıklılık düşük olur. Kurumuş kil fırında pişirilir, önce serbest su, sonra kimyasal bileşimdeki suyun önemli bir kısmı uçar.  $800\text{ }^\circ\text{C}$ ' nin üzerinde vitrifikasyon sonucu parçacıklar arasında bağlar oluşmaya başlar, sıcaklık yükseldikçe vitrifikasyon artar. Tuğlanın rengi başlangıçta kırmızı olup, sıcaklık yükseldikçe siyaha döner, bu durumda boşluk azalır, dayanıklılık artar.

Kilden üretilen refraktör malzemeler yüksek sıcaklığa dayanıklıdır ve iyi yalıtım sağlarlar. Bu nedenle metalurji fırınlarında kullanılan refraktör ateş tuğlası üretimine elverişlidir. Bu amaçla yüksek oranda silis, alümina ve magnezyum oksit içeren kiler kullanılır. Alümina oranı arttıkça ateşe dayanıklılık artar. Asidik ateş tuğlalarında ana bileşen silis, bazik ateş tuğlalarında magnezyum oksittir.

**b) İleri teknoloji seramikleri:** Bunlar yeni veya modern seramikler olarak ta adlandırılırlar. Bu tür seramikler genellikle arı bileşikler olup başlıca oksitler, karbürler ve nitrürlerden oluşurlar. Bunların iyonsallık ve kovalentlik özellikleri bileşimlerdeki elemanların elektronegatiflik dereceleri arasındaki farka bağlıdır. Örneğin MgO % 73 iyonsal ve %27 kovalent, SiO<sub>2</sub> % 51 iyonsal ve % 49 kovalent, SiC ise % 11 iyonsal ve % 89 kovalent eğilimlidir. Yüksek dayanıklılık, rijitlik ve sertlik, aşınmaya kimyasal etkilere ve yüksek sıcaklığa dayanıklılık, boyutlarda kararlılık gibi üstün özellikleri nedeni ile uçak ve uzay endüstrisinde son yıllarda büyük ölçüde kullanılmaktadır. Bazı seramikler yarıiletkenlik, dielektrik, piezoelektrik, manyetik ve süperiletkenlik özelliklerine sahip olduklarından elektronik endüstrisinde çok değişik amaçlarla kullanılırlar.

Arı bileşiklerden oluşan ileri teknoloji seramikleri oksitler, karbürler ve nitrürler olmak üzere üç gruba ayrılırlar. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub>, SiC, WC ve Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> bunlara birer örnek olarak gösterilebilir. Genellikle toz halinde arı malzemeler yüksek sıcaklıkta preslenerek şekillendirilirler. Presleme sırasında difüzyonla parçacıklar birbirine kaynar, sürekli, boşluksuz bir kristal yapıya dönüşürler. Çok sert ve gevrek olduklarından içlerinde mevcut boşluk, çatlak ve benzeri kusurlar dayanıklılığı büyük ölçüde azaltır, bu nedenle büyük özenle üretilmeleri gerekir.

İleri teknoloji seramiklerinin ergime sıcaklıkları çoğunlukla 2000°C' in üzerindedir. Özellikle yüksek sıcaklığa ve aşınmaya dayanıklılık istenen yerlerde kullanılırlar. Bunların içinde Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (alümina) en geniş uygulama alanına sahiptir. Kesici takım, buji izolatörü, koruyucu zırh, motor parçaları, yapay kemik, entegre devre altlığı gibi değişik amaçlarla kullanılır. Kırılma tokluğu yüksek, aşınmaya ve yüksek sıcaklığa dayanıklı kısmen dönüşmüş zirkonya (ZrO<sub>2</sub>) ile soğutma ve yağlama gerektirmeyen motor parçaları üretmeye elverişlidir.

Kevlar dokuma (ısıya ve aşınmaya dayanıklı dokuma) üzerine kaplanan 5 mm kalınlığında bor karbürden ( $B_4C$ ) kurşun geçirmez gömlek üretilmektedir. WC yüksek kesme hızlı takım olarak kullanılır.

#### 2.3.4. Isı - direnç seramikler

Yüksek sıcaklık materyallerin kullanılmasındaki koşullar düşünülecek olursa son derece kuvvetli kovalent bağlı bileşikler olan yüksek bağlanma kuvvetlerini yüksek sıcaklıkta sürdüren  $Si_3N_4$ ,  $SiC$  akla gelebilir. Ayrıca termal genişleme katsayıları düşük ve korozyon dirençleri çok iyidir. Bununla birlikte yüksek sıcaklık yapısal parçacıklar için en iyi materyallerdir. Çizelge 2.4' deki veriler tipik seramikler için Young modülü (E) , yoğunluk ve termal genişleme katsayısı şeklinde verilen bu yargıyı desteklemektedir. Teorik kuvvet  $\sigma_{th} = E/10$  olduğunda, E değeri büyük olan  $Si_3N_4$ ,  $SiC$ ,  $AlN$ , yüksek sıcaklıkta iç ısı yayılmasına sebep olan termal stres düşük olduğunda, bağ kuvvetini sağlarlar. Böylece uygun yüksek sıcaklık materyalleri anlaşılabilir olur. Ayrıca materyal kuvvetli yapılar içinde varolan çatlaklarla tanımlandığı için ideal duruma yakın iğnecik ve flaman yapıları hariç sadece teorik değer 1/100 düzeninin bir kuvveti elde edilir. Bu, materyalin bağlanma kuvvetiyle aynı değere sahip kırılmadan önce kırılma noktasındaki stresle açıklanır.

Aslında  $Si_3N_4$ , ve  $SiC$  dengededirler ve sinterlenmenin zor olduğu yüksek sıcaklıkta biraz kuvvet kaybı gösterirler.

Yüksek sıcaklıkta yüksek dayanıklılığı sürdüren seramikler için gerekli olan beş temel koşul vardır; (i) Bileşimleri kuvvetli kovalent bağa sahip olmalı ; (ii) Gerçek yoğunluk teorik yoğunluğa yakın olmalı ; (iii) Tane boyutu küçük olmalı ver üniform dağılıma sahip olmalı; (iv) taneciklerin dağılımı anizotropik olmalı ; (v) tane sınır fazı yüksek ısı direncine sahip olması gereken parçacıklar arasında olmalıdır.  $Si_3N_4$ ,  $SiC$ ,  $AlN$  özellikle yukarıda bahsedildiği gibi yüksek bağ kuvvetli materyal tipidir.

Çizelge 2.4. Çeşitli seramiklerin temel karakteristikleri

Materyal	Yoğunluk (gr/cm <sup>3</sup> )	Elastisite (kg/mm <sup>2</sup> )	Erime noktası/tortu sıcaklığı(°C)	Isı genleşme katsayısı (10 <sup>-8</sup> °C <sup>-1</sup> )
AlN	3.26	3.4 x 10 <sup>4</sup>	2450	4.9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.99	3.6 x 10 <sup>4</sup>	2050	8
BeO	3.02	3.8 x 10 <sup>4</sup>	2530	10
SiC	3.25	5.7 x 10 <sup>4</sup>	2600	4.3
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	3.2	3.8 x 10 <sup>4</sup>	1900	2.5-3
Kuvartz, Cam	~2.2	0.7 x 10 <sup>4</sup>	-	0.6

### 2.3.5.Seramiklerin özellikleri

*Mekanik özellikler:* Seramikler genellikle çok sert ve gevreklerdir. Basınç dayanıklılıkları çok yüksek olmakla beraber çekme dayanıklılıkları çok düşüktür. Gevrek olduklarından iç yapı kusurları, çentikler, çizikler ve mikro çatlaklar gerilme yığılmasına neden olur, dolayısıyla çekme etkisiyle kolay kırılırlar. Seramiklerde basınç dayanıklılığı ortalama olarak çekme dayanıklılığının sekiz katıdır. Isıl işlemle yüzeyde artık basınç gerilmeleri oluşturularak çekmeye karşı dayanıklılık artırılabilir. Yumuşama noktasına kadar ısıtılıp hızla soğutulmuş camın dayanıklılığı üç katına çıkabilir. Bunlara temperlenmiş cam veya dura cam denir. Diğer taraftan iç yapı kusurlarını azaltacak şekilde üretilen camın çekme dayanıklılığı yüksek olur.

İnce lifler halinde üretilen camda kusurlar çok az olur ve dayanıklılıkları cam çubukların dayanıklılıklarının yüz katı kadar olabilir. Cam lifleri epoksi veya polyesterle yapıştırılarak çok yüksek dayanıklılıklı malzemeler elde edilir.

Seramiklerin kaymaya karşı direnci çok yüksektir, plastik şekil değiştirmeden kırılırlar. Ayrıca bazıları çok sert olduklarından aşındırıcı malzeme (abrazif) olarak geniş olarak kullanılırlar. Arı Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kristali (korundum) doğada elmadan sonra en sert cisimdir. Zımpara tozu çoğunlukla Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içerir. SiC, TiC ve WC bileşikleri de çok serttir. Bunlar toz halinde elde edilirler. Uygun bir metalle sinterlenerek sert kütle haline gelirler. Seramik ve metal tozları karışımı metalin ergime sıcaklığına

kadar ısıtılır, ergiyen metal katı parçacıkların arasını doldurur, basınç uygulayarak boşluklar azaltılır. % 20 metal ve %80 seramik içeren bu malzemelere sermetler ve uygulanan yönteme toz metalurjisi yöntemi denir. Sermetler kesici aşındırıcı takım üretiminde kullanılır.

*Elektriksel özellikler:* Seramikler genellikle yalıtkan veya dielektrik malzemelerdir. Elektriği iletmezler fakat elektrik alana tepki gösterirler. Elektrik alan etkisinde oluşan kutuplaşma nedeni ile yüzeylerinde büyük ölçüde elektron depo edilir. Yüksek dielektrik özelliğe sahip seramikler kapasitör üretiminde kullanılır. Bazı seramikler,  $Fe_3O_4$ ,  $FeClO$  ve  $NiO$  gibi, yarıiletkenlik özelliğine sahiptirler. Kuvartz kristali ve baryum titanat ( $BaTiO_3$ ) mekanik etkiyi elektriksel tepkiye, elektriksel etkiyi mekaniksel tepkiye çevirirler. Piezoelektrik denen bu özelliğe sahip seramikler elektronik endüstrisinde transduser olarak kullanılır. Diğer taraftan manyetik özelliğe sahip seramikler yalıtkan olduklarından yüksek frekanslı uygulamalara elverişlidirler. Baryum ferrit ( $BaO, 6Fe_2O_3$ ) ve  $(MnZn)Fe_3O_4$  bunlara örnek olarak gösterilebilir.

### 2.3.6. Seramik yarıiletkenler

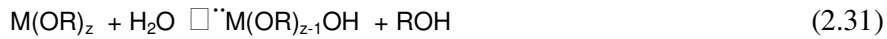
Bazı seramik bileşiklerin direnci sıcaklıkla azalır ve iletkenliği artar. Sıcaklığa duyarlı seramiklerden yapılan ve termistör denen elemanlar sıcaklık ölçümünde ve kontrolünde kullanılırlar. Termistörler, genellikle Mn, Ni, Fe, Co ve Cu oksit tozlarının sinterlenmesi ile elde edilir. En önemli seramik bileşiklerden manyetitin ( $Fe_3O_4$ ) direnci benzer tür iletkenlerinkinden çok daha küçüktür. Manyetitin yarıiletken olması  $Fe_3O_4 \rightarrow Fe^{+3}O^{2-} + Fe^{2+}O^{2-}$  bağıntısında görülen demir iyonlarının iyonsallık derecelerinin farklı oluşundan kaynaklanır.  $Fe^{+3}$  iyonu  $Fe^{2+}$  iyonuna göre bir elektron boşluğuna sahip sayılır. Alan etkisinde  $Fe^{2+}$  dan bir elektron  $Fe^{+3}$  ' de kolayca atlar.  $Fe^{+3}$  ' nin konumu artıdan eksiye doğru hareket ettiğinden  $Fe_3O_4$  p- tipi yarıiletkendir. Diğer bir örnek  $Zn^{2+}O^{2-}$  bileşiğine ara yer elemanı olarak katılacak  $Zn^{+}$  iyonlarının da  $Zn^{2+}$  ' ya göre bir elektron fazladır. Bu bileşik n-tipi yarıiletken olur.

#### 2.4. Sol-Jel Metodu

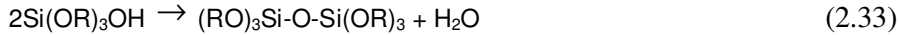
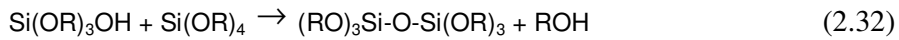
Sol, çok küçük katı parçacıkların sıvı içerisinde asılı kalarak homojen bir dağılım gösterdiği denge durumudur. Sıvı içerisindeki parçacıkların boyutu 1µm den daha küçüktür. Sollar parçacıkların etkileşimine göre tanımlanırlar. Eğer parçacık-çözücü etkileşimi zayıf ise liyofobik sol, değilse yani kuvvetli ise liyofilik sol olarak adlandırılır.

Jel, sıvı bileşen içeren iç yapısı yüksek yoğunlukta sıvı ve katı dağılımına sahip durumdur. Bütün sollar jel olmayabilir. Jel için önemli kriter en küçük çözücü parçacıkları ile çözünen parçacıklar arasında bağ kurulmasıdır.

Sol-jel yönteminde, saf bileşikler içeren inorganik veya metal organik bileşikler kullanılır. Bu bileşiklerin sulu çözeltileri veya organik çözücüleri M-O-M (metal-oksijen-metal) bağları içeren inorganik polimer formuna hidroliz edilir. İnorganik bileşikler için sıvı durumdaki  $[MO_NH_{2N}]^{+z}$  çözeltilisinden bir protonun ayrılması ile hidroksil veya metal oksit ligand oluşturularak hidroliz işlemi yürütülür. Hidroksil ligandlar içeren inorganik polimerlerin reaksiyonlarında metal, oksijen veya hidroksil tarafından bağlanır. En çok kullanılan metal organik bileşikler metal oksitlerdir. Metal oksitler  $M(OR)_z$  formülü ile ifade edilirler. Burada R,  $C_XH_{2X+1}$  biçiminde bir alkil grubunu temsil eder. Normal olarak alkoksitler alkol, su veya sulandırılmış asitte hidroliz edilebilirler. Hidroliz sonucunda hidroksil ligand ile alkoksit yer değiştirir.



Hidroksil ligandı içeren yoğunlaştırma reaksiyonları aşağıdaki gibi M-O-M veya M-OH-M bağları meydana getirilir.

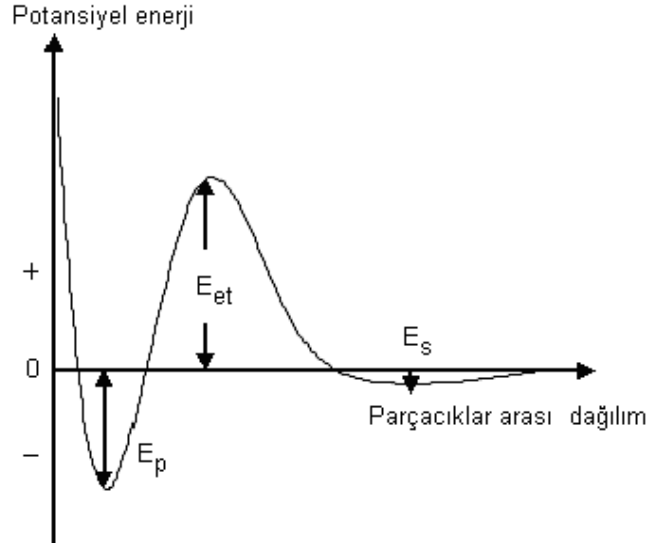


### 2.4.1. Sol-jelin kimyası

Metaryeller uygun olarak yüksek hacim yüzey oranına göre bölünürler. Yüzey atomu, hacim içindeki atomdan daha yakın birkaç tane komşusu vardır. Dolayısıyla yüzey atomları hacim içindeki atomlardan daha yüksek gibbs enerjisine sahip olurlar. Bu yüzden yüzeyi meydana getirmek için enerji gerekir. Buna bağlı olarak termodinamik açıdan sollar elde edilemez. Bunun anlamı sistem diğer zorlamalar olmadan kendiliğinden, bir çok parçacığın bağ kurduğu daha düşük yüzey hacim oranlı yapıya doğru yönelir. Sollar dinamik olarak kararlı olmasına rağmen onlara enerji bariyeri uygulanarak kinetik olarak kararsız duruma getirilebilir. Bu durumda parçacıklar bağ durumuna gelmek zorunda kalır.

Yüzey yükü, sol parçacıkların örgü iyonlarının her birinin ayrılması ile veya solüsyondan yüzey yükünün öncelikli soğurulması ile gerçekleştirilebilir. Metal oksit sollar için yüzey yükü genellikle hidrojen veya hidroksil iyonlarından soğurma ile yükseltilir. Elektriksel olarak nötr olan yüzey PH sıfır nokta yükü olarak tanımlanır (PZC). Yüzey negatif ise  $PH > PZC$  değilse yani pozitif ise  $PH < PZC$  dir.

Eşit ve zıt olarak çözelti içerisinde yan yana dağınık tabakalar yüzey yükünü meydana getirir. Bu dağınık yük katmanları, solüsyon içerisinde yüzey yüküne yakın iyonların elektriksel enerjisi ile termal enerji arasındaki denge tarafından düzenlenir. Üst üste gelmiş katmanların sardığı sol parçacıkları itici kuvvet meydana getirir. Bu dağınık katmanların itmesine ek olarak, her sol parçacığı arasında Wander waals etkileşiminden kaynaklanan bir itici kuvvet ve iki farklı yüzeyden değerlik elektronları üst üste gelmeye başladığında çok kısa mesafeli itici kuvvetler vardır. Atomların birbirleri arasındaki uzaklık "r" olarak alırsak elektrostatik kuvvet,  $1/r^2$  ile orantılı iken Wander waals kuvveti  $1/r^6$  ile orantılıdır. Eğer farklı katmanların iticiliği Wander waals etkileşimi kadar yüksek ise, toplam etkileşimin enerjisi parçacıkların her iki yaklaşımı için Şekil 2.20' de görülmektedir.



Şekil 2.20. Lennard –Jones parçacıklar arası toplam potansiyel enerji diyagramı

Burada parçacıklar birbirine yaklaştığında toplam enerji maksimuma gittiğinde  $E_{et}$  enerjisine eşit olur. Buna mukabil olarak iki tane enerjinin minimumu vardır. Birincisi  $E_p$  ve ikincisi  $E_s$  dir. Toparlanmış yapı ikinci minimum enerji durumunda yerleşmiş olan parçacıkları dengeler. Buna karşın katılaşmada parçacıklar birinci enerji durumuna göre yerleşir. Enerjinin maksimumu yaklaşık olarak 10 kT dir. Buda parçacıkların birbirine bağlanması için yeterlidir.

Parçacıklar arasında dağılımı sağlayan itici kuvvet, yükler tarafından azaltılır. Tıpkı yüzey yükünün azalması yada farklı katmanlardaki iyon konsantrasyonunun artması ile enerji bariyerinin azaltılması gibi bu da katılaşma için gereklidir.

Sollar, polimer kısa zincirleri yüzey parçacıklarının üzerine çekildiğinde stabilize edilebilirler. Yüzey enerjisini dengelemek için iki bileşen vardır. Biri sol parçacıkların birbirine yanaşması diğeri ise yüzeye çekilmiş polimerlerin entropilerini kaybetmesidir. İki parçacık birbirine yanaştığında gibbs enerjisi artar. Bu artan enerji yanaşan parçacıklar arasında meydana gelen itici kuvvete eşittir. Buna ilave olarak, üst üste gelmiş polimer tabakaların konsantrasyonu artar. Bu osmotik basınca ve parçacıklar arasındaki itici kuvvetin oluşmasına yol açar.

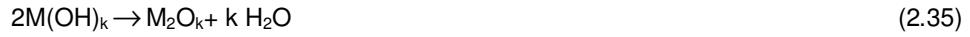
Diğer sol denge dağılımı çözünme enerjisinden kaynaklanır. Sıvı sistemlerde en etkin olan öge budur. Bu öge hidrasyon (herhangi bir moleküle su ilavesi) olarak adlandırılır. Hidrasyon enerjisi dizilmiş su tabakalarının sol parçacıklarını sarması ve parçacıkların birbiri ile bağlantı kurması için yüzeyin kurutulmasına yardımcı olan



enerjidir. Çözünme enerjisi yüzünden lyophilic sollar lyophobic olanlardan daha çabuk dengeye gelmeye eğilimlidirler. Sol-Jel metodu; alkoksit ve alkoksit-tuz olmak üzere iki yöntemle yapılır.

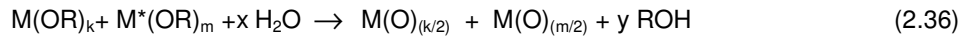
#### 2.4.2. Alkoksit yöntemi

Metal oksitler olarak adlandırılan bileşikler  $M(OR)_k$  kimyasal formülü ile ifade edilirler. Sol-jel çözeltisini hazırlamak için iyi başlangıç maddeleridir. Kimyasal formülde M; metal, R; alkil grubu(  $CH_3$  ;metil,  $CH_2$  ; etil,  $C_3H_7$  v.b) ve k; metal atomun değerliğidir. Metal-oksit-metal dönüşümü alkol ve su kaybı neticesinde gerçekleşir. Alkoksitlerin hidroliz tepkimesi hazırlanan solüsyona asit veya baz eklenmesi sayesinde sağlanır ve solüsyonun pH değerini hidroliz tepkimesi etkiler. Çok düşük Ph değerlerinde metal iyonlar çizgisel moleküller oluştururlar. Ph azaldıkça polimer dizilimlerinin arasındaki çapraz bağların sayısı artar. Çizgisel yapıdaki moleküller, alkoksitlerdeki yüksek pH değerlerinde, hidroliz ve polimerleşme sonucu çözünür. Hidroliz reaksiyonları genel olarak;



tepkimleri ile ifade edilir.

Bu arada oluşan yan ürün alifatik (düz zincir) alkolüdür ve kimyasal metotlarla ortamdan uzaklaştırılabilir. Metal oksitlerin fiziksel özellikleri, alkil grubu yada metal değiştirilerek yapılır. Alkoksitler pahalı değil ve saflığı kimyasal metotlarla kolayca artırılabilir. Çift alkoksitler uçucu olmakla birlikte içeriğindeki metaller arasındaki kimyasal oranı kimyasal tepkimeler uyarınca korurlar. Bradley ve arkadaşları tarafından metal alkoksitler genel olarak yapılandırılmıştır. Daha fazla bileşenli alkoksit oluşturmak için önce oluşturulmak istenen bileşik için uygun organik çözücüde çözelti olarak hazırlanır ve sonra ortama su ilave edilir. İki bileşenli sistem için hidroliz tepkimesi aşağıdaki gibidir.



Reaksiyon basit hidroliz reaksiyonlarından biraz daha karmaşıktır. Öncelikle metal alkoksitler hidroksitlere dönüşmekte ve sonra bu grupların kendi arasında veya henüz hidroliz olmamış alkoksit gruplarıyla etkileşmesi (kondensasyonu) sonucu metal-oksit-metal (M-O-M) bağları meydana gelir;



Başlangıç maddesine bağlı olarak karmaşık polimerleri elde edilir. Homojen ve saf ürün elde edebilmek için reaksiyonun hızının kontrol edilmesine ve çözünme miktarına bağlıdır. Özellikle ürün hidroliz basamağında iken reaksiyon hızında meydana gelen ufak bir değişim homojenliğin bozulmasına neden olur. Hidroliz hızının değişmemesi için;

\*Alkoksit çözeltisi uygun bir çözücü içinde hazırlanır ve ortamdaki nem ile jelleşmesi beklenir.

\* Asidik ve bazik tepkime hızlandırıcı içeren sulu alkol çözeltisi yavaş yavaş alkoksit çözeltisine eklenir ve sonuçta homojen ürünler elde edilir ve daha sonra viskozite artışı ile birlikte jelleşme de görülür.

### 2.4.3. Alkoksit tuz yöntemi

Alkoksit metodunda ilk olarak hedef alkoksit grupların hidrolizinden metal-oksijen-metal bağlarını oluşturmaktır. Bazı metal oksitleri elde etmek güç olduğundan dolayı bunların tuzlarını reaksiyonlarda kullanmak daha avantajlıdır. Örneğin I ve II. grup elementlerinin uçuculuğu az ve çözünürlükleri iyi değildir. Bu nedenle onların tuzları kullanılır ve bu grup elementlerinin metal tuzları ısıtılarak veya oksitlenme yoluyla kolay bir biçimde dönüştüklerinden dolayı bu reaksiyonlarda daha çok tercih edilirler. Organik asit tuzları olarak, asetatlar, nitratlar, formatlar ve sitratlar kullanılır. Nitratlar daha yaygın olarak kullanılır fakat başlangıç maddesi olarak asetatlar daha uygundur. Çünkü asetatlar daha iyi çözünür ve asetatlar bazik olduklarından dolayı jelleşme daha hızlı meydana gelir. Sol-Jel çözeltisini tuz kullanarak hazırlamak için önce alkoksit bileşiklerin çözeltisi elde

edilir veya birkaç tuzun bileşiği alkol içerisindeki çözeltileri ilk çözelti ile karıştırılarak jel elde edilir.

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

Günümüzde bu teknik ile elementlerin alkoksit veya tuzları kullanılarak toz malzeme, cam, seramik, fiber elde etmek ve çeşitli kaplanılmak istenen malzemelerin üretiminde kullanılan bir kaplama tekniğidir. Sol-jel yönteminde, sol 1µm kadar çok küçük katı parçacıkların sıvı içerisinde asılı kalarak homojen bir dağılım gösterdiği denge durumuna karşılık gelir. Jel, ise sıvı bileşen içeren iç yapısı yüksek yoğunlukta sıvı ve katı dağılımına sahip duruma karşılık gelir. Her solüsyon “Jel” kıvamına gelemmez ve “Jel” oluşabilmesi için çözücü ile çözünen arasında yeteri derecede etkileşim olması gerekir. Yöntem sade bir biçimde üç kimyasal reaksiyondan meydana gelir. Bunlar kompleks üretme, hidroliz ve polikondensasyon (kondensasyon iki atom birleşerek bağ oluşturması ve beraber serbest hareket etmeleri) reaksiyonlarıdır. İlk aşamada oksit karışımını meydana getirecek olan kimyasal bileşiklerin başlangıç maddeleri ile bir karışımı hazırlanır, ardından karışımda meydana gelen hidroliz ve polikondensasyon reaksiyonları sonucunda elde edilen ürüne termal işlem uygulanarak oksit meydana getirilir. Sonuçta elde edilen ürün ince film, cam, elyaf gibi yapılardan biri olabilir. İki çeşit sol-jel yöntemi vardır; ilki metal tuz çözeltisini kullanarak hazırlanan sıvı bazlı ikincisi ise metal oksit kullanarak hazırlanan alkol bazlı sistemdir. Bu sistem inorganik ve metal organik bileşiklerin organik çözücüler içinde metal-oksijen-metal bağlarından oluşan inorganik polimerlerin meydana gelmesiyle gerçekleşir. Hidroliz işlemi sonucunda hidroksil (M-OH) yada oksil (M=O) ligand ( bir katyona bağlanan atom tarafından oluşturulur) meydana gelir. Bu işlemlerde en çok kullanılan metal organik bileşiği metal oksittir M(OR). Buradaki R sembolü alkil grubunu teşkil etmektedir. Alkoksit, alkol içerisinde çözünerek baz yada asit içerisinde çözünerek hidroliz olur. Alkoksit çözeltinin hidrolizi ve yoğunlaşması sayesinde sıvı fazdan daha yoğun sıvı faza geçişi yani jel oluşumu meydana gelir. Bu metotla hazırlanan ürünler homojen ve saf olmaktadır.

Sol –jel kaplamalar, yansımayı engellemek amacıyla kullanılan silikon güneş pilleri, süperiletken ince filmler, manyetik ince filmler, dielektrik ince filmler

ultraviyole ışın filtreleri, yarı iletken yansımali güneş pilleri, pirinç ve demir metallere oksidasyon direnci üretmek için kullanılır. Bu metodun avantajları ve dezavantajları aşağıda sıralanmıştır.

**Avantajları:**

- Kimyasal yönü kontrol edilebilir.
- Ham maddelere kıyasla daha homojen numune elde edilir.
- Toz boyutu mikronun altında elde edilir.
- Yapım için düşük sıcaklıklar yeterlidir.
- İnce film yapımı için elverişlidir.
- İstenilen yapı ve kalınlık elde edilebilir.
- Metod, daldırma, döndürme, püskürtme ve boyama teknikleriyle film kaplanmasına olanak verir.
- Geleneksel film yapım teknikleri ile karşılaştırıldığında daha ucuz bir yöntemdir.

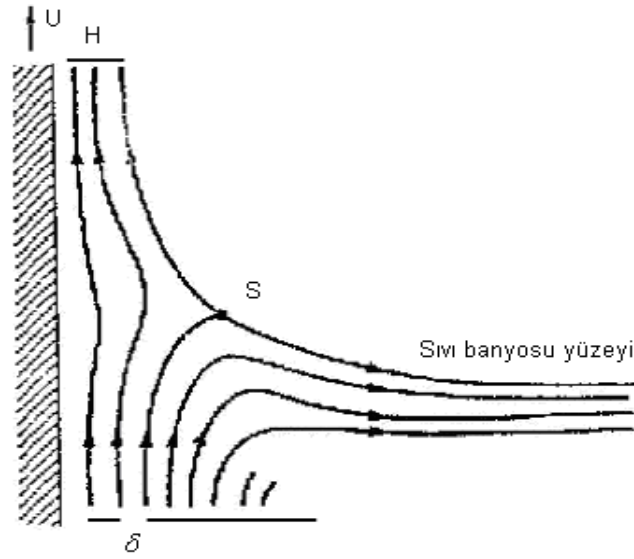
**Dezavantajları:**

- \* Üretilen tozların maliyeti yüksektir.
- \* Yapım esnasında büzülme miktarı çoktur.
- \* Yapıda çatlaklar yer alabilir.
- \* Yapıda OH (hidroksil) veya C grubu bulunabilir.
- \* İşlem süresi uzundur.
- \* Organik çözeltiler sağlık açısından zararlıdır.

Bunlara rağmen, bu metotta mükemmel homojenlik ve mikro yapının detaylı bir şekilde incelenmesine olanak sağlaması bu metodun en iyi avantajıdır. Sol-jel uygulamaları genel olarak aşağıdaki temel yöntemle gerçekleştirilir;

- MBE tekniği ile kaplama
- Daldırarak kaplama
- Döndürerek kaplama
- CVD (Chemical Vapor Deposition) tekniği ile kaplama
- PLD (Pulsed-Lazer Deposition) tekniği ile kaplama

Daldırılarak kaplamada kullanılan solüsyon alt taşın bütün yüzeyine homojen olarak dağılır. Fakat alt taş çözeltiden geri çekilirken sistemin titreşimsiz olması gerekir. Daldırma işlemi esnasında yüzey ve solüsyon sıcaklığı sabit olmalıdır. Hareketli alttaş, sıvı banyosu üzerinde oluşan sınırlanmış sıvı mekanik tabakalarını sıvı banyosu içerisinde hareket ettirir (Şekil 2.21’de görülmektedir). Alttaş üzerinde biriken sıvıda henüz buharlaşma ve kuruma olmadan önce akışkan film ucu,  $x=0$  olarak isimlendirilen, iyi tanımlanmış kuruma çizgisindedir(Şekil 2.22’te görülmektedir).



Şekil 2.21. Alttaş sıvı banyosunda iken oluşan sıvı tabakalar; burada H sıvının kalınlığı, S durgunluk noktası,  $\delta$  katmanlar arası sınırları ve U sıvıdan çekiliş hızını ifade eder

Komşu kuruma çizgilerindeki dengesiz buharlaşma (geometrik faktörlerin, sıvı yüzeyinden buharlaşma dağılımını etkilemesi yüzünden) sonucu parabolik bir film kalınlığı meydana gelir. Oluşan bu parabolik film kalınlığı  $x'$  in fonksiyonu olarak  $h(x)$ ;

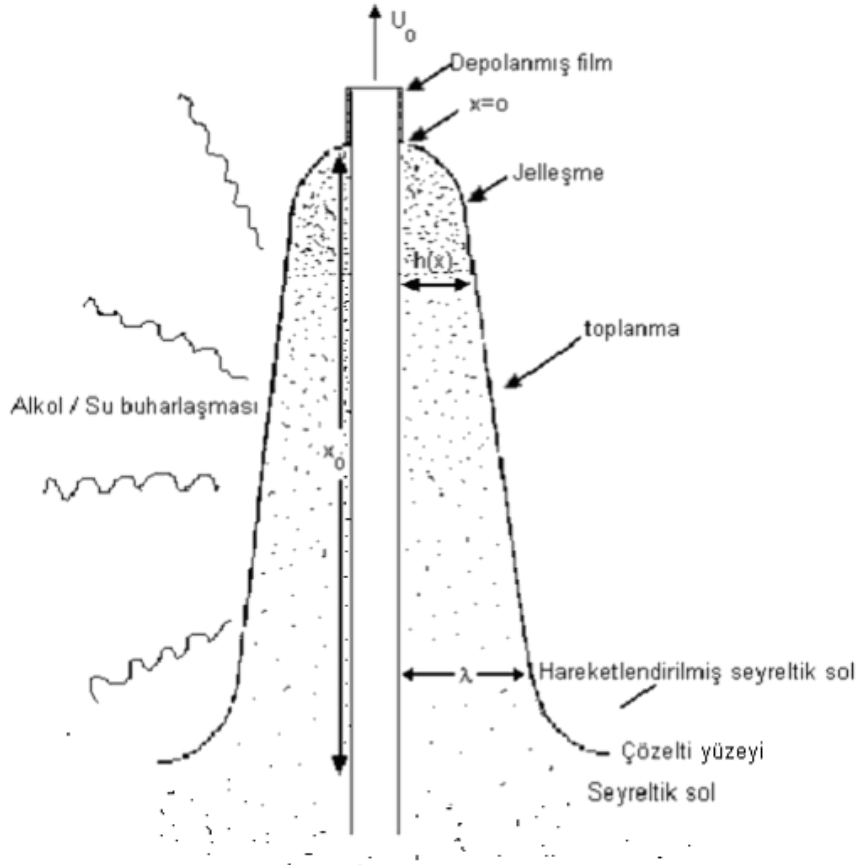
$$h(x) \approx x^{1/2} \text{ ile tanımlanır.} \quad (2.38)$$

Oluşturulan yüzeyin kalınlığı “ $\lambda$ ”; çözeltili konsantrasyonuna ( $\rho$ ), yüzey gerilimine ( $\gamma_{LV}$ ), yerçekimine ( $g$ ), viskoziteye ( $\eta$ ), alt taşın çözeltiden çekiliş hızına ( $U_0$ ) (Şekil 2.3) ve çekiliş açısı ( $\theta$ ) bağlıdır. Çekiliş açısı genellikle  $90^\circ$  dir. Kaplama

kalınlığını etkileyen diğer etmenler, solüsyonun kaplama banyosu üstündeki nem ve buhar basıncıdır. Reaksiyon ortamının temizliğine ve hava akımlarına dikkat edilmelidir. Oluşturulan yüzeyin kalınlığı “ $\lambda$ ” Landau ve Levich tarafından aşağıdaki denklem ile ifade edilmiştir.

$$\lambda = c_1(\eta U_0)^{2/3} / \gamma_{LV}^{1/6} (\rho g)^{1/2} \sin(\theta) \quad (2.39)$$

Burada  $c_1$  çözeltiliye göre değişen bir kat sayıdır.



Şekil 2.22. Sol-jel daldırarak kaplama

Daldırarak kaplama metodunun avantajları:

- Ucuz maliyet gerektirir ve istenilen kalınlıkta homojen kaplamalar elde edilebilir.
- Bir çok metal oksit tabaka üst üste kaplanabilir.
- Geçirgenlik ve yansıtma gibi optik özelliklerin geliştirilmesine imkan sağlar
- İstenilen büyüklükte metal yada cam tabakalar kaplanabilir.

Daldırarak kaplama metodunun dezavantajları:

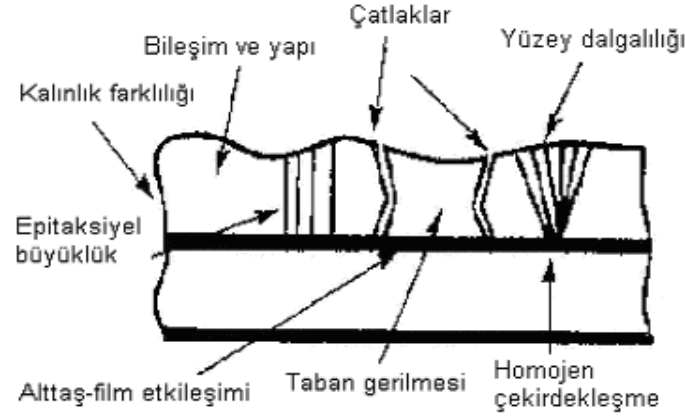
- Yapım esnasında büzülme miktarı çoktur.
- Yapıda çatlaklar ve ince gözenekler yer alabilir.
- Yapıda kalıntı karbon veya hidroksil yer alabilir.
- İşlem süresi uzundur.

Döndürerek kaplama yönteminde sol-jel metodu ile hazırlanmış solüsyon, sabit hızla dönen sistemin üstüne yerleştirilmiş alt taşın üzerine damlatılarak kaplama işlemi yapılır. Genellikle silikon materyaller üzerine kaplama yapmak ve hızlı hidroliz olan çözeltileri nemden muhafaza etmek için kullanılır. Çözelti kullanılma miktarı bakımından ekonomik olması ve numunenin tek yüzeyinin kaplanabilir olması temel avantajlardır. Ancak büyük kaplamaların yapılmasında problemlerin meydana gelmesi yöntemin dezavantajıdır.

#### 2.4.5. Sol-jel filmin yapılanması

Numune çözelti içerisine daldırıldığında, çözelti seviyesinde yükselme görülür. İnorganik filmin kaplanması ile birlikte polimer veya parçacıklar, gravitasyonel çekme ve sık sık birlikte olan buharlaşma ile substrate üzerinde parçacıklar hızlı bir şekilde yoğunlaşır. Bu yoğunlaşma Şekil 2.22’te görülür. Hızlı bir şekilde artan yoğunlaşma parçacık veya polimerlerin birbirine yaklaşmasını etkiler. Şekil 2.23’ te ince filmin fiziksel yapısı görülmektedir. Kaplanan yapının şekline uygun çözücü buharlaşması ve yapıyı sertleştiren devamlı buharlaşma arasında, birbirine tepki veren parçacıklar reaksiyonu meydana getirilir. Geleneksel büyük yapılı (bulk) jel yapılandırılmasından farklı olarak üst üste biriktirerek ince film oluşturma, kurutma evresinde yoğunlaştırmanın oluşması için sadece birkaç saniye alır. Sonuç olarak, filmin büzülmesi gibi sıvı-buhar menisküsleri(bir tarafı iç

bükey diğer tarafı dış bükey olan su-buhar kabarcıkları) tarafından oluşturulan kılcal basınç kurutma evresinde uyumlu filmin yapısını bozar. Yer çekiminden dolayı sıvıya daldırılan alt taşın kenarlarında sıvı yükselirken, numunenin ortasında basıktır.



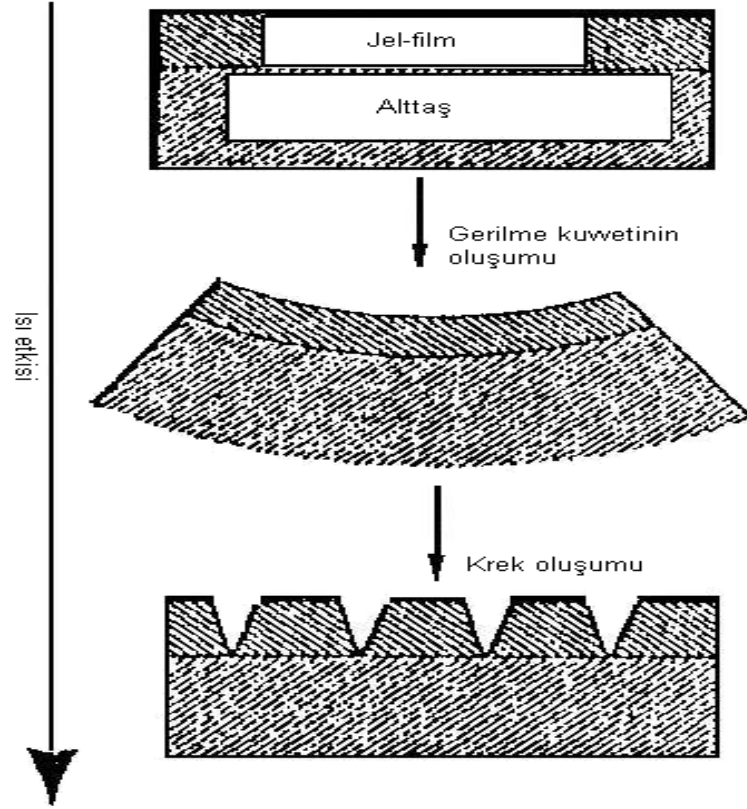
Şekil 2.23. İnce filmin fiziksel karakteristikleri

Kılcal basınç,  $P$ ;

$$P = 2 \gamma_{LV} \cos(\theta_i) / r_s \quad (2.40)$$

İle tanımlanır. Burada  $\theta_i$  ıslatma açısı ve  $r_s$  su etkisiyle oluşan porun yarıçapıdır. Çözelti buharlaştıkça film üzerinde büzülme, çatlak ve porlar meydana gelir. Şekil 2.23'te ısınma etkisiyle çatlak oluşumu görülmektedir. Porların büyüklüğü kullanılan tepkime hızlandırıcı, asit ve baza bağlıdır. Baz kullanıldığında jelde büyük, asit kullanıldığında küçük porlar gözlenir. Jel kurutma hızını ayarlamak için gliserol, etanolamin ve polyvinylpyrrolidone (PVP) ve 3-etanolaminden herhangi biri kullanılır. Bunların sayesinde gözeneklerde daralma, jelin yoğunluğunun ve  $Ph$ 'ın artmasını aynı zamanda tavlama sırasında filmin yüzeyinin kabarmamasına ve film yüzeyinin parlak olmasına özellikle PVP yardımcı olur. Fakat PVP yüksek sıcaklıklarda ( $600^\circ C$  ve üstü) buharlaştığından filmin yapısı bozulur.





Şekil 2.24. Jel filmde ısı etkisiyle çatlak ve gerilme kuvvetinin oluşumu

### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

#### 3.1. Giriş

Materyallerin dielektrik özelliklerini belirlemek için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bu tez çalışmasında ise yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biri olan sol-jel yöntemi kullanılmıştır. Ag, çelik, Cu ve cam alttaş üzerine sol-jel yöntemiyle üretilen çözeltiler kaplanarak ince film numuneler elde edilmiştir. Sol-jel yöntemi ince film üretiminde uzun yıllardır önemli, yaygın ve fazla ilgi duyulan bir yöntemdir. Uygulama alanlarının genişliği, uygulamada kullanılan malzemelerin kolay elde edilebilir olması ve uygulama sıcaklıklarının çok yüksek olmaması bu yönteme gösterilen ilginin başlıca nedenlerindedir.

Bu çalışmada kullanılan daldırarak kaplama yöntemi bazı özelliklere sahiptir. Bu yöntemde kullanılan dikey fırın maksimum 1200°C sıcaklığa kadar ısınabilir. 60 cm eninde ve 120 cm boyundaki bu dikey fırında helizoidal direnç telleri bulunmaktadır. Elektriksel yalıtım ve sıcaklığın fırın içersinde homojen dağılımı için 8 cm iç yarıçapıyla seramik tüp helizoidal direnç tellerinin içine yerleştirilmiştir. 20 cm çapında numunenin hareketini sağlayan dört makara alüminyum malzemedan üretilmiştir. Bu makaraların hareketini sağlayan 5 m uzunluğunda Cr-Ni kangal teli, bu makaralardan geçirilip telin ucuna 1 kg ağırlık takılmıştır. Bu ağırlık dengeyi sağlamak ve titreşimi önlemek içindir. Ayrıca sistemde 10 A-10 V güç kaynağı, kontaktör, fırının ısı ayarını sağlayan harici K tipi termoçift ve DC motor mevcuttur.

Sol-jel yöntemiyle üretilen çözeltiler ise genellikle Alfa-Aesar ve Aldrich firmaları tarafından üretilmiş kimyasal malzemelerden elde edilmiştir. Toz veya sıvı kimyasal malzemeleri tartmak için Precisa marka 0.0001 gr hassasiyetli analitik terazi, çözeltileri karıştırmak için Heidolph 3000 marka manyetik karıştırıcı, pH ölçümü için Thermo Scientific Orion 3 Star marka pH metre ve çeker ocak kullanıldı. Ayrıca kaplama yapılacak olan alttaş saf su ve asetonla temizlenip kurutuldu.

### 3.2. Çözeltilerin Elde Edilmesi

Sol-jel yöntemiyle elde edilen çözeltiler belli oranlardaki kimyasallar ve çözücüler ile hazırlanıp, belirli sürelerde ve belirli sıcaklıklarda karıştırılarak üretilir.

#### 3.2.1. BaTiO<sub>3</sub> çözeltisinin hazırlanması

0.255 gr baryum isopropoksit (Ba[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>) (% 99, Alfa Aesar) ile 0.283 ml titanyum isopropoksit (Ti[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>) (% 99.99 Alfa Aesar) kimyasal bileşikler 4 ml glacial asetik asitte oda sıcaklığında çözülür. Çözeltinin tamamen homojen ve saydam olması için belirli 1 ml etanol amin eklendi. Ayrıca çözeltideki çözünmemiş tanelerin de tamamen çözünmesi ve jel oluşması için 3 saat 70°C' de, 45 saat ise oda sıcaklığında olmak üzere toplam 48 saat karıştırıldı. Çözeltinin pH değeri 4.68 olarak ölçüldü.

#### 3.2.2. BaZrO<sub>3</sub> çözeltisinin hazırlanması

0.353 gr baryum (2,4) pentanedionate (Ba[CH<sub>3</sub>COCHCOCH<sub>3</sub>]<sub>2</sub>.XH<sub>2</sub>O) (% 95, Alfa Aesar) ile 0.497 gr zirkonyum (2,4) pentanedionate (Zr[CH<sub>3</sub>COCH=C(O-)<sub>3</sub>]<sub>4</sub>) (% 98, Alfa Aesar) toz bileşikler 4 ml glacial asetik asit, 1'er ml etanol ve metanolde çözülür. Çözeltinin tamamen homojen olması için uygun miktarda etanol amin eklendi ve 3 saat 70°C' de, 45 saat de oda sıcaklığında olmak üzere toplam 48 saat karıştırıldı. Çözeltinin pH değeri 4.85 olarak ölçüldü.

BaZrO<sub>3</sub> hazırlamak için alternatif yöntem; 0.353 gr Ba (CH<sub>3</sub>COCHCOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.XH<sub>2</sub>O (% 95, Alfa Aesar) ile 0.512 gr zirkonyum (IV) butoksit (Zr[O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>]<sub>4</sub>) (% 80, Aldrich) kimyasalları 4 ml glacial asetik asit ve 1'er ml etanol ve metanolla karıştırılıp çözülür. Çözeltinin tamamen homojen olması için 1 ml etanol amin eklendi ve 3 saat 70°C' de, 45 saat ise oda sıcaklığında olmak üzere toplam 48 saat karıştırıldı. Çözeltinin pH değeri 5.5 olarak ölçüldü.

#### 3.2.3. SrTiO<sub>3</sub> çözeltisinin hazırlanması

0.212 gr stronsiyum isopropoksit (Sr[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>) (% 97, Alfa Aesar) ile 0.283 ml titanyum isopropoksit (Ti[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub>) (% 99, Alfa Aesar) kimyasal bileşikler 4 ml glacial asetik asit ve 1'er ml etanol ve metanolla karıştırılıp çözülür. Çözeltinin tamamen homojen olması için 1 ml etanol amin eklendi. Ayrıca 3 saat

70°C' de, 45 saat ise oda sıcaklığında olmak üzere toplam 48 saat karıştırıldı. Çözeltinin pH değeri 4.9 olarak ölçüldü.

SrTiO<sub>3</sub> çözeltisi hazırlamak için alternatif yöntem; 0.285 gr stronsiyum (2,4) pentanedionate (Sr[CH<sub>3</sub>COCHCOCH<sub>3</sub>]<sub>2</sub>) (Alfa Aesar) ve 0.350 ml titanyum (IV) bütilat (Ti[O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>]<sub>4</sub>) (% 97, Aldrich) toz ve sıvı bileşikleri ile 4 ml glasiyal asetik asit ve 1 ml 2-methoxyethanol karıştırılıp çözüldü. Daha sonra çözeltinin homojen olması için 1 ml etanol amin eklendi ve 3 saat 70°C' de, 45 saat ise oda sıcaklığında olmak üzere toplam 48 saat karıştırıldı. Çözeltinin pH değeri 5.1 olarak ölçüldü.

#### 3.2.4. ZnTiO<sub>3</sub> çözeltisinin hazırlanması

0.366 gr çinko asetat (Zn[C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>]<sub>2</sub>) (% 99.99, Aldrich) ile 0.283 ml Ti(OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (% 99, Alfa Aesar) toz ve sıvı bileşikleri 4 ml glasiyal asetik asit ve 1'er ml etanol ve metanolla karıştırılıp çözüldü. Çözeltinin homojen olması viskozitesinin artması için 1 ml etanol amin ve 0.5 ml triethanolamin eklendi. 3 saat 70°C' de, 39 saat ise oda sıcaklığında olmak üzere toplam 42 saat karıştırıldı. Çözeltinin pH değeri 4.9 olarak ölçüldü.

ZnTiO<sub>3</sub>'ı elde etme için alternatif yöntem; 0.366 gr çinko asetat Zn[C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (% 99.99, Aldrich) ve 0.350 ml titanyum (IV) bütilat (Ti[O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>]<sub>4</sub>) (% 97, Aldrich) toz ve sıvı bileşikleri 4 ml glasiyal asetik asit ve 1'er ml etanol ve metanolla karıştırılıp çözüldü. Çözeltinin homojen olması ve viskozitesinin uygun hale gelmesi için 1'er ml etanol amin ve triethanolamin eklendi. 3 saat 70°C' de, 39 saat ise oda sıcaklığında olmak üzere toplam 42 saat karıştırıldı. Çözeltinin pH 5.6 olarak ölçüldü.

#### 3.2.5. ZrTiO<sub>4</sub> çözeltisinin hazırlanması

0.470 ml zirkonyum (IV) propoksit (Zr[OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]<sub>4</sub>) (% 70, Aldrich) ile 0.350 ml titanyum (IV) bütilat (Ti[O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>]<sub>4</sub>) (% 97, Aldrich) kimyasal sıvı bileşikleri 1ml etanol, 2 ml 2-methoxyethanol ve 4 ml glasiyal asetik asitle karıştırıldı. Daha sonra çözeltinin viskozitesini uygun hale getirmek ve pH ayarı için 1'er ml etanol amin ve triethanolamin eklendi. 3 saat 70°C' de, 39 saat ise oda sıcaklığında olmak üzere toplam 42 saat karıştırıldı. Çözeltinin pH 5.5 olarak ölçüldü.

**3.2.6. ZrO<sub>2</sub> çözeltisinin hazırlanması**

0.512 ml zirkonyum (IV) bütoksit ( $Zr[O(CH_2)_3 CH_3]_4$ ) (% 80, Aldrich) sıvı bileşiği ile 2 ml asetil aseton ve 2 ml isopropanol ile karıştırıldı. Çözeltinin viskozitesini arttırmak ve pH değerini uygun hale getirmek için 2 ml triethanolamin eklendi. 3 saat 70°C' de, 30 saat ise oda sıcaklığında olmak üzere toplam 33 saat karıştırıldı. Çözeltinin pH değeri 4.75 olarak ölçüldü.

**3.2.7. A6 çözeltisinin hazırlanması (La<sub>1/3</sub>Ca<sub>2/3</sub>MnO<sub>3</sub>)**

0.08 gr kalsiyum nitrat tetra hidrat  $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  (% 99 Alfa Aser), 0.288 gr lantanyum nitrat  $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (%99.9 Alfa Aser) ve 0.179 gr manganez nitrat  $Mn(NO_3)_2 \cdot XH_2O$  (% 99.9 Aldrich) toz bileşikleri, 4 ml asetik asitte oda sıcaklığında çözüldü. Tamamen homojen ve saydam çözelti elde etmek için 1'er ml etanol ve metanol eklendi. 2 ml etanolamin ve 0.5 ml trietanolamin ilave edildi. Bundan sonra çözelti uygun sıcaklıkta jel kıvamına gelmesi için önce 70°C'de 3 saat ısıtıldıktan sonra 36 saat oda sıcaklığında uygun hızda karıştırılarak, kaplanmaya hazır çözelti elde edildi. Çözeltinin pH değeri 5.09 olarak ölçüldü.

**3.2.8. A12 çözeltisinin hazırlanması (La<sub>1/3</sub>Ca<sub>2/3</sub>MnO<sub>3</sub>)**

0.08 gr kalsiyum nitrat tetra hidrat  $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  (% 99 Alfa Aser), 0.288 gr lantanyum nitrat  $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (%99.9 Aldrich) ve 0.179 gr manganez nitrat  $Mn(NO_3)_2 \cdot XH_2O$  (% 99.9 Alfa Aser) toz bileşikleri, 6 ml asetik asitte oda sıcaklığında çözüldü. Tamamen homojen ve saydam çözelti elde etmek için 1'er ml etanol, metanol ve 1.5 ml etanolamin ilave edildi. Sonra PVP (polyvinylpyrrolidone) metanol ve glasiyel asetik asitte çözüldürüldü. Bu iki farklı karışım birbirine ilave edildi. Bundan sonra çözelti uygun sıcaklıkta jel kıvamına gelmesi için önce 70°C'de 3 saat ısıtıldıktan sonra 36 saat oda sıcaklığında uygun hızda karıştırılarak, kaplanmaya hazır çözelti elde edildi. Çözeltinin pH değeri 4.32 olarak ölçüldü.

**3.2.9. A15 çözeltisinin hazırlanması (La<sub>1/3</sub>Ba<sub>2/3</sub>MnO<sub>3</sub>)**

0.255 gr baryum isopropoksit  $Ba(OCH(CH_3)_2)_2$  (% 99.5 Alfa Aser), 0.288 gr lantanyum nitrat  $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  (%99.9 Alfa Aser) ve 0.179 gr manganez nitrat  $Mn(NO_3)_2 \cdot XH_2O$  (% 99.9 Alfa Aser) toz bileşikleri, belirli orandaki asetik asitte oda

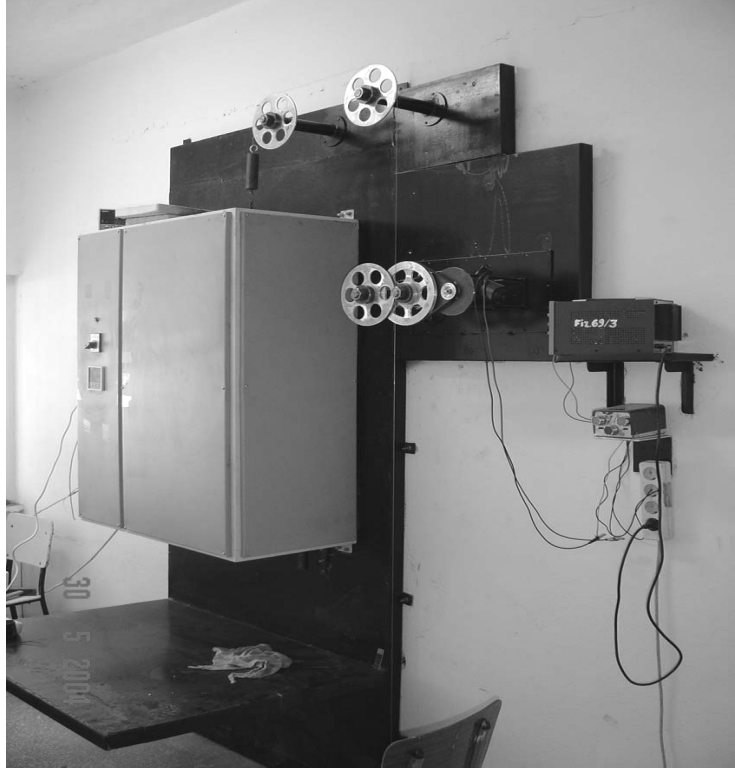
sıcaklığında çözüldü. Tamamen homojen ve saydam çözelti elde etmek için uygun miktarda etanol, metanol ve etanolamin ilave edildi. Bundan sonra çözelti uygun sıcaklıkta jel kıvamına gelmesi için önce 70°C'de 3 saat ısıtıldıktan sonra 42 saat oda sıcaklığında uygun hızda karıştırılarak, kaplanmaya hazır çözelti elde edildi. Çözeltinin pH değeri 4.77 olarak ölçüldü.

### 3.2.10. A21 çözeltisinin hazırlanması ( $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{MnO}_3$ )

0.07 gr stronsiyum nitrat  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (% 99.5 Alfa Aser), 0.288 gr lantanyum nitrat  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (%99.9 Alfa Aser) ve 0.179 gr manganez nitrat  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$  (% 99.9 Alfa Aser) toz bileşikleri, 6 ml asetik asitte oda sıcaklığında çözüldü. Tamamen homojen ve saydam çözelti elde etmek için uygun miktarda 1'er ml etanol, metanol ve 1.5 ml etanolamin ilave edildi. Bundan sonra çözelti uygun sıcaklığında jel kıvamına gelmesi için önce 70°C'de 3 saat ısıtıldıktan sonra 48 saat oda sıcaklığında uygun hızda karıştırılarak, kaplanmaya hazır çözelti elde edildi. Çözeltinin pH değeri 4.92 olarak ölçüldü.

### 3.3. Film Kaplama ve Isıl İşlem

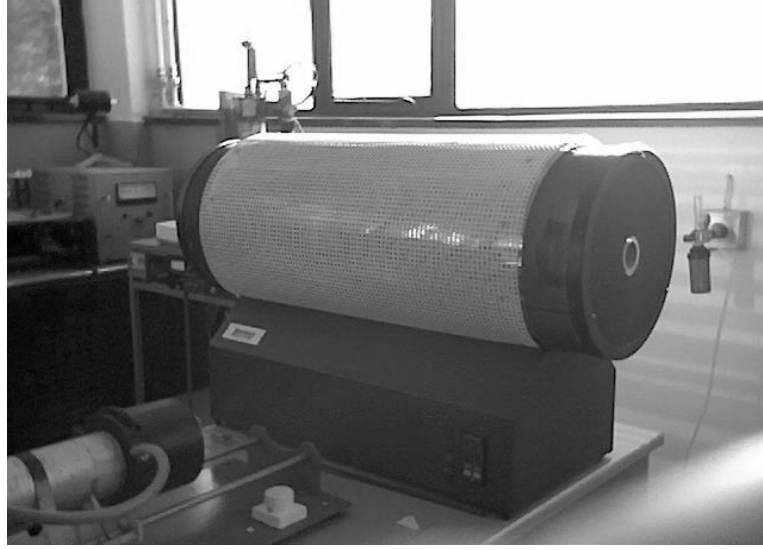
500°C ve 600°C' ye kadar ısıtılan dikey fırında daldırarak kaplama yöntemiyle çözeltiye daldırılıp çıkarılan Ag, çelik, Cu ve cam altaşlar kurutuldu. Ag, çelik, Cu ve cam altaşlar yaklaşık 20 cm/dk'lık sabit hızla çözeltiye daldırılıp geri çekildi. Çözeltiden geri çekilen altaşlar yaklaşık 2 dakika fırının içinde bekletildi. Bu işlem  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{Sr TiO}_3$ ,  $\text{BaZrO}_3$ ,  $\text{ZnTiO}_3$ ,  $\text{ZrTiO}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  numuneleri için 15-20 defa tekrarlandı.  $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ ,  $\text{La}_{1/3}\text{Ba}_{2/3}\text{MnO}_3$  ve  $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{MnO}_3$  numuneleri için ise 1-5 defa tekrarlandı.



Şekil 3.1. Sol-jel daldırarak kaplama sistemi

### 3.4. Tavlama İşlemi

Daldırarak kaplama yöntemiyle elde edilen filmler başlangıçta 400°C-600°C' de ısıtılma tabii tutuldu. Daha sonra kristal yapının oluşması için 600°C-750°C' de 30 dk ile 1 saat arasında değişen sürelerde tavlandı. Fırın oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve istenilen numuneler elde edildi.



Şekil 3.2. Tavlama fırını

### 3.5. X-Işını Kırınımı Ölçümleri

Bu çalışmada üretilen ince filmlerin x-ışını kırınım analizi, Şekil 3.3'deki Rigaku Ultima III (  $\text{CuK}\alpha$ , 40 kV, 40mA,  $1.54\text{\AA}$  ) difraktometresi kullanılarak numunelerin X-ray kırınım spektrumu elde edildi. Ölçümler oda sıcaklığında ve  $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$  aralığında  $0,02^\circ$ 'lik adımlarla yapıldı.



Şekil 3.3. Rigaku ultima III difraktometresi



### 3.6. Spektroskopik Elipsometre ile Film Kalınlığı Ölçümleri

Film kalınlıkları nanometre mertebesinde olan  $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ ,  $\text{La}_{1/3}\text{Ba}_{2/3}\text{MnO}_3$  ve  $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{MnO}_3$  numunelerinin film kalınlıkları J.A. Woollam Co. marka spektroskopik elipsometre ile ölçüldü.



Şekil 3.4. J.A. Woollam Co. spektroskopik elipsometresi

### 3.7. Mikrometre ile Film Kalınlığı Ölçümleri

Kaplama işlemi yapılmadan Ag plakaların kalınlıkları mikrometreyle ölçüldü. Daha sonra aynı plakaların kalınlıkları kaplama yapıldıktan sonra mikrometreyle ölçüldü ve bu iki değer arasındaki fark film kalınlığı olarak hesaplandı.



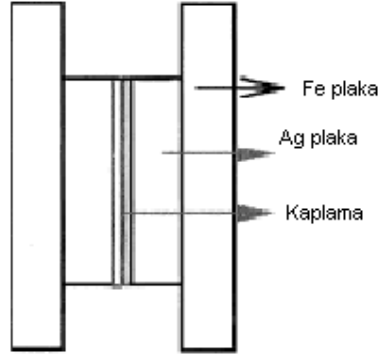
Şekil 3.5. Mikrometre

### 3.8. Kapasitans Ölçümleri ve Dielektrik Sabiti Hesaplama

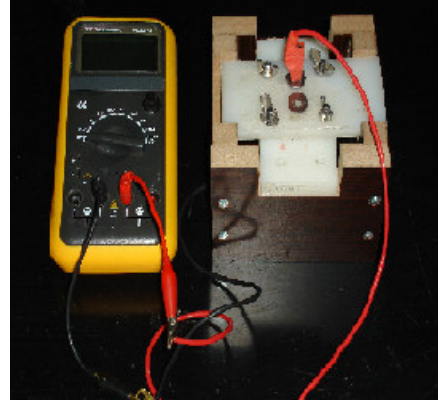
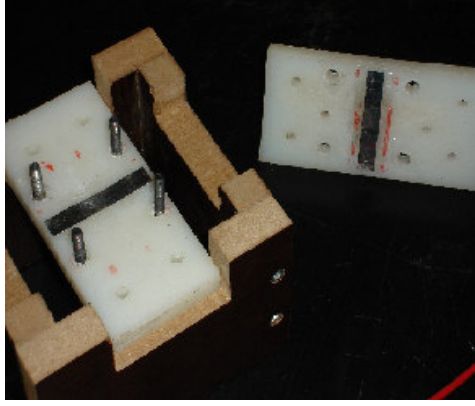
Şekil 3.6 ve 3.7’de gösterdiği gibi teflon tabakalara demir plakalar yapıştırıldı ve teflonun üstünden delik açılarak kontak alındı. Kaplanan numunelerden ölçüm alabilmek için metal alttaşların bir yüzeyi SiC kağıtla temizlendi. İki metal alttaşın kaplı kalan yüzeyleri üst üste koyularak şekil 3.7’de gösterildiği gibi kapasitör oluşturuldu. Üstte kalan metal yüzeyler demir plakalarla üst üste gelecek şekilde yerleştirildi bir kapasitometre yardımıyla kapasitans ölçüldü. Numunenin dielektrik sabiti ise aşağıdaki eşitlik yoluyla hesaplandı.

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d} \quad (3.1)$$

Bu eşitlikte C kapasitans,  $\epsilon_0$  havanın dielektrik sabiti ( $8,854188 \times 10^{-12} \text{ j}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1}$ ),  $\epsilon_r$  yalıtkanın dielektrik sabiti, d kaplama kalınlığının iki katı ve A birbiri üstüne gelen kaplı yüzeylerin alanıdır.



Şekil 3.6. Kapasitans ölçüm şeması



Şekil 3.7. Kapasitans ölçüm sistemi

## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

### 4.1. Giriş

Bu bölümde Ag, çelik, Cu ve cam alttaşları, sol-jel yöntemiyle elde edilen BaTiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, BaZrO<sub>3</sub>, ZnTiO<sub>3</sub>, ZrTiO<sub>4</sub>, ZrO<sub>2</sub>, La<sub>1/3</sub>Ca<sub>2/3</sub>MnO<sub>3</sub>, La<sub>1/3</sub>Ba<sub>2/3</sub>MnO<sub>3</sub> ve La<sub>1/3</sub>Sr<sub>2/3</sub>MnO<sub>3</sub> çözeltileri ile kaplayarak elde edilen ince filmlerin dielektrik özellikleri bir kapasitör oluşturularak incelendi. Öncelikle numunelerde kristal yapının oluşup oluşmadığını kontrol etmek amacıyla X ışınları spektrumları alındı. Daha sonra bu numunelerin kalınlıkları mikrometre ve spektroskopik elipsometre yardımıyla ölçüldü ve dielektrik sabit hesaplandı.

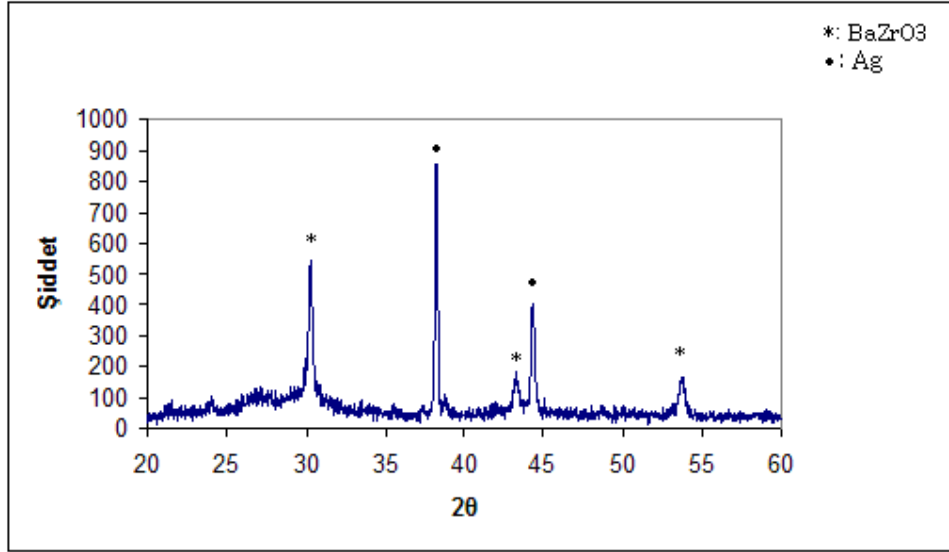
### 4.2. Spektroskopik Elipsometre ile Kalınlık Ölçümü Sonuçları

Film kalınlıkları nanometre mertebesinde olan La<sub>1/3</sub>Ca<sub>2/3</sub>MnO<sub>3</sub>, La<sub>1/3</sub>Ba<sub>2/3</sub>MnO<sub>3</sub> ve La<sub>1/3</sub>Sr<sub>2/3</sub>MnO<sub>3</sub> numunelerinin film kalınlıkları spektroskopik elipsometre ile ölçüldü.

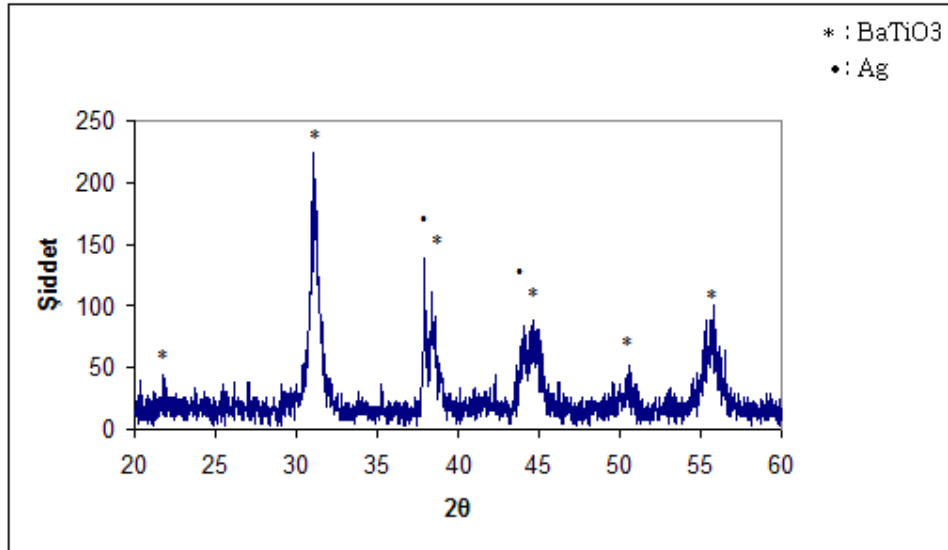
Çizelge 4.1. Spektroskopik elipsometreden elde edilen kalınlık ölçümleri

İnce film	Alttaş	d (m)
La <sub>1/3</sub> Ca <sub>2/3</sub> MnO <sub>3</sub> (A12)	Cu	0.03 x 10 <sup>-5</sup>
La <sub>1/3</sub> Ca <sub>2/3</sub> MnO <sub>3</sub> (A12)	Çelik	0.03 x 10 <sup>-5</sup>
La <sub>1/3</sub> Ca <sub>2/3</sub> MnO <sub>3</sub> (A12)	Ag	0.03 x 10 <sup>-5</sup>
La <sub>1/3</sub> Ca <sub>2/3</sub> MnO <sub>3</sub> (A6)	Cam	0.06 x 10 <sup>-5</sup>
La <sub>1/3</sub> Ca <sub>2/3</sub> MnO <sub>3</sub> (A6)	Cam	0.07 x 10 <sup>-5</sup>
La <sub>1/3</sub> Ba <sub>2/3</sub> MnO <sub>3</sub> (A15)	Cu	18 x 10 <sup>-5</sup>
La <sub>1/3</sub> Ba <sub>2/3</sub> MnO <sub>3</sub> (A15)	Cam	18 x 10 <sup>-5</sup>
La <sub>1/3</sub> Sr <sub>2/3</sub> MnO <sub>3</sub> (A21)	Cam	4.4 x 10 <sup>-5</sup>

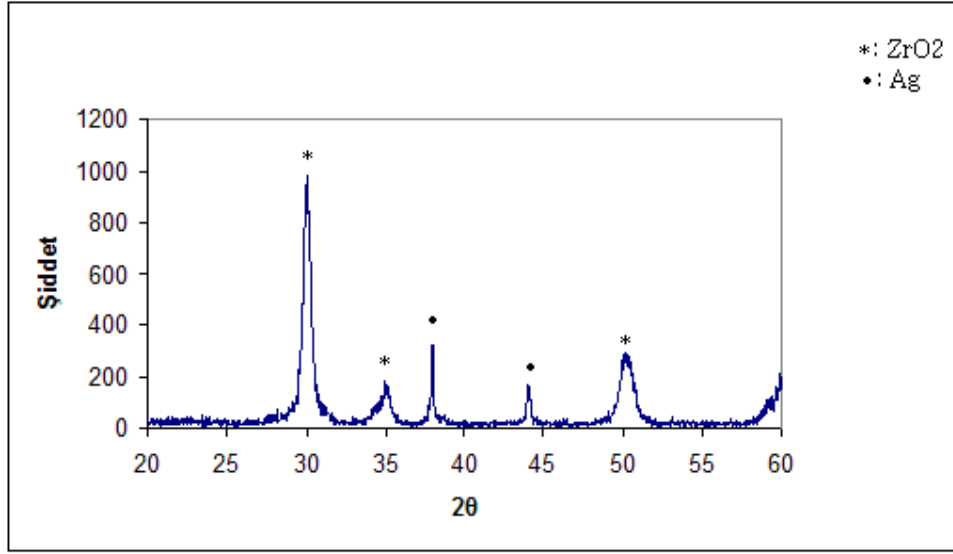
## 4.3. X-Işını Spektrumu Ölçümleri



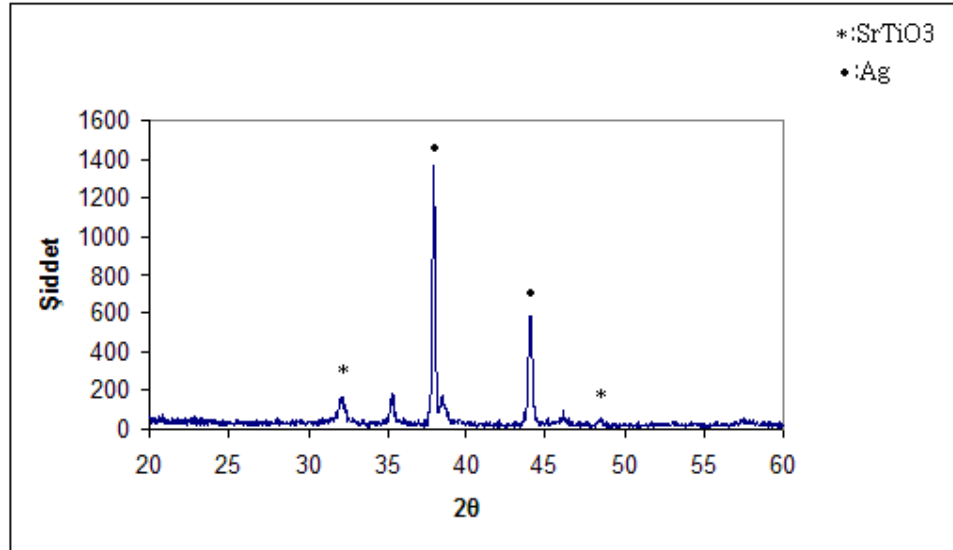
Şekil 4.1. Ag' e 20 kez kaplı 10 dakika 600°C' de tavllanmış BaZrO<sub>3</sub> numunesinin X ışınları spektrumu



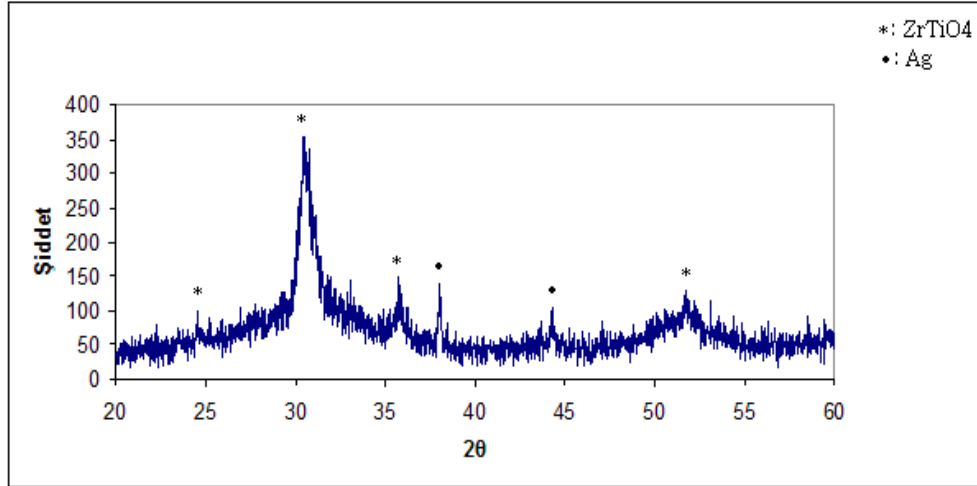
Şekil 4.2. Ag' e 20 kez kaplı 10 dakika 600°C' de tavllanmış BaTiO<sub>3</sub> numunesinin X ışınları spektrumu



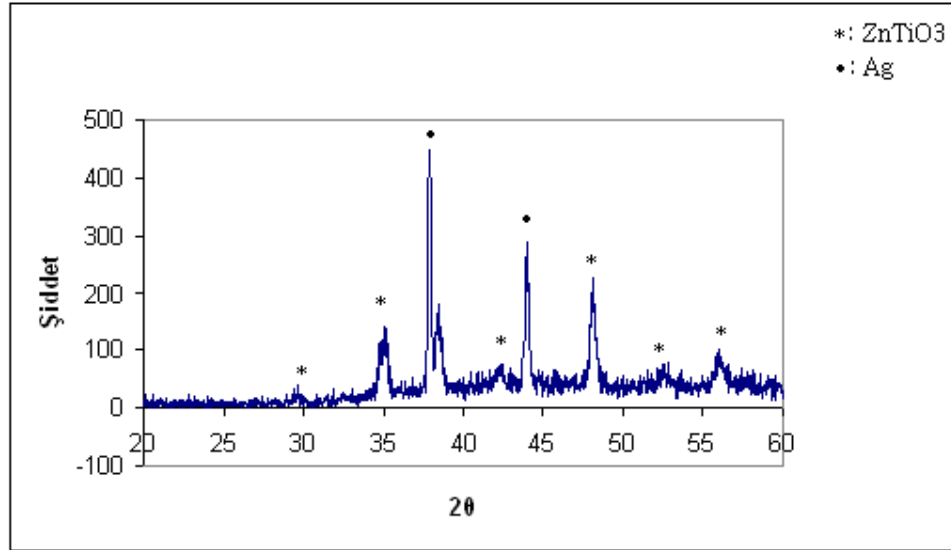
Şekil 4.3. Ag'e 20 kez kaplı 1saat 600°C' de tavllanmış ZrO<sub>2</sub> numunesinin X ışınları spektrumu



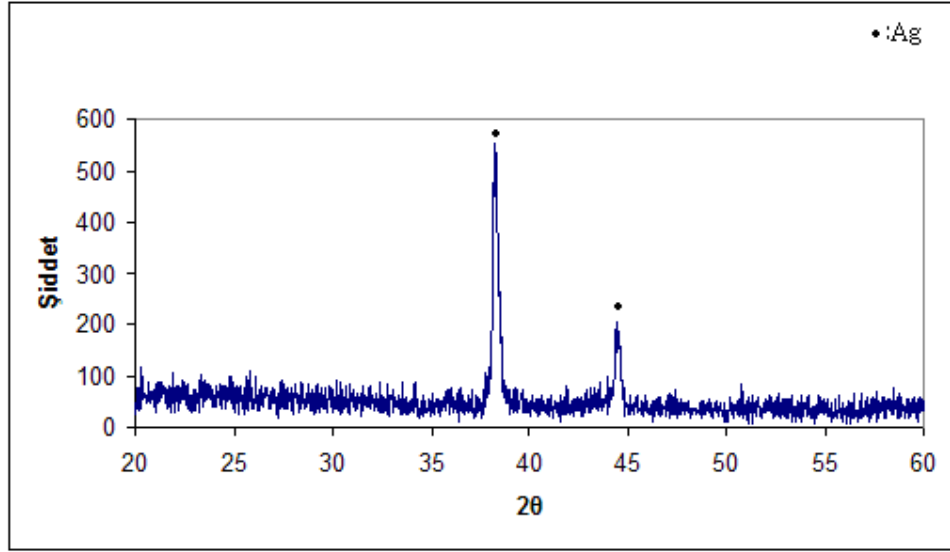
Şekil 4.4. Ag' e 20 kez kaplı 10 dakika 600°C' de tavllanmış SrTiO<sub>3</sub> numunesinin X ışınları spektrumu



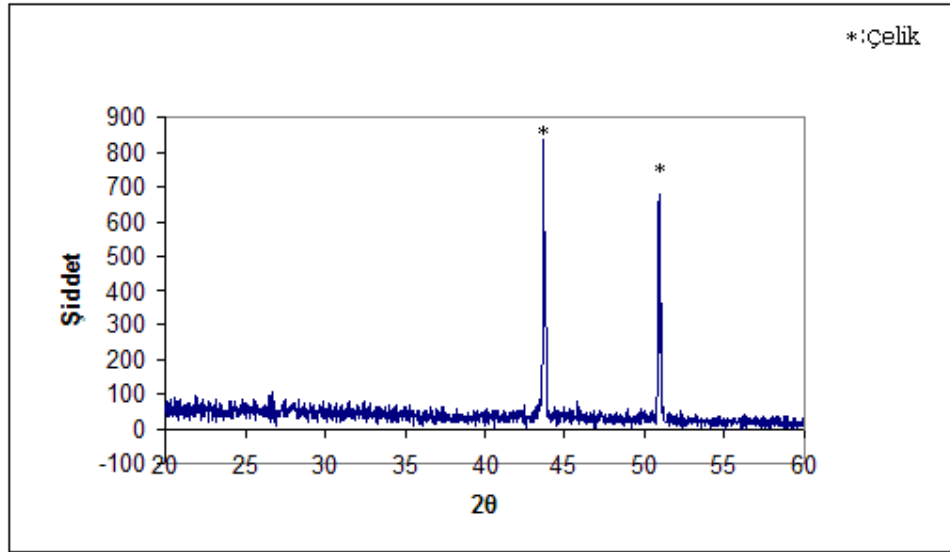
Şekil 4.5. Ag'e 20 kez kaplı 1 saat 600°C' de tavllanmış ZrTiO<sub>4</sub> numunesinin X ışınları spektrumu



Şekil 4.6. Ag'e 20 kez kaplı 10 dakika 600°C' de tavllanmış ZnTiO<sub>3</sub> numunesinin X ışınları spektrumu

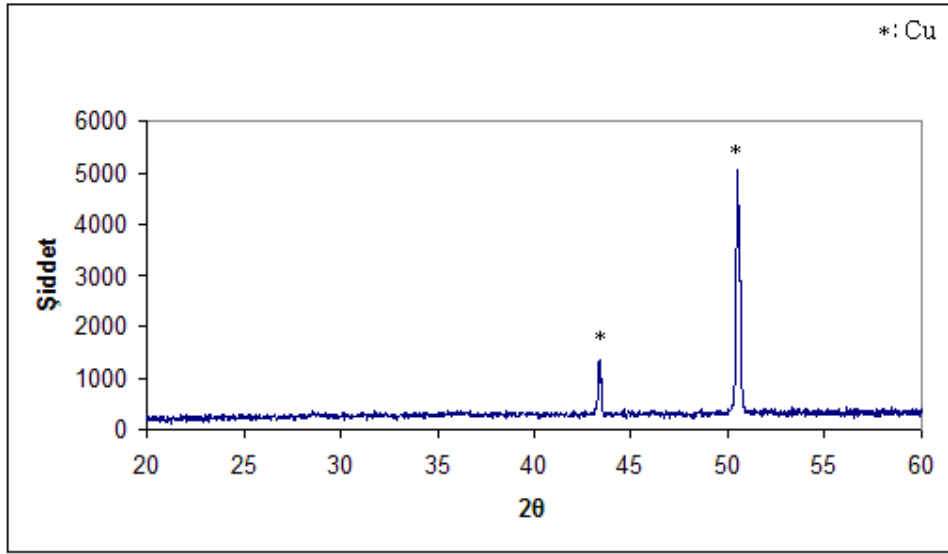


Şekil 4.7. Ag' e 1 kez kaplı tavlınmamış  $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$  (A12) numunesinin X ışınları spektrumu

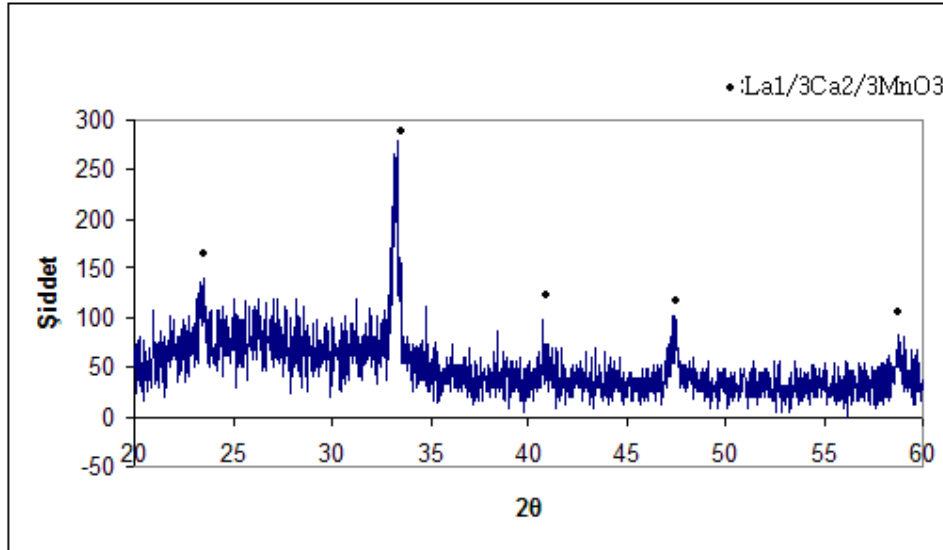


Şekil 4.8. Çeliğe 1 kez kaplı tavlınmamış  $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$  (A12) numunesinin X ışınları spektrumu

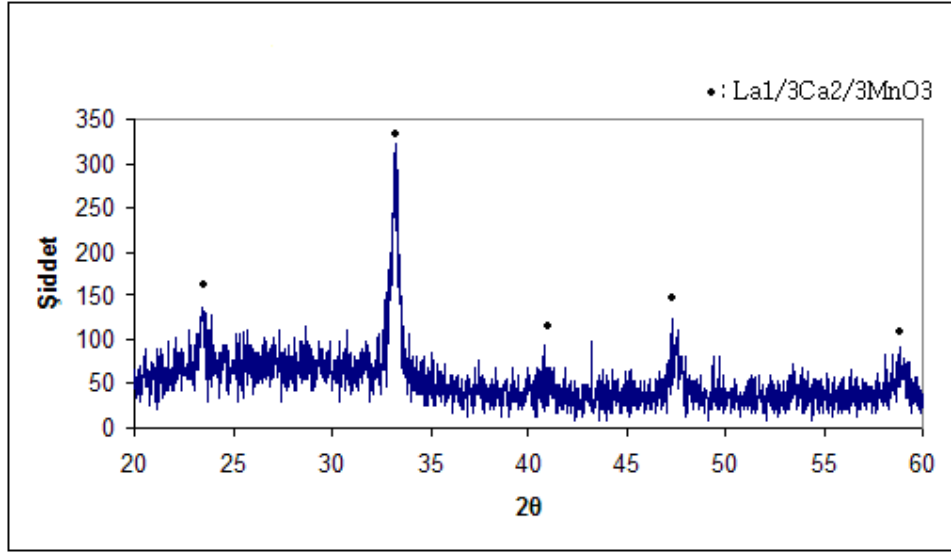




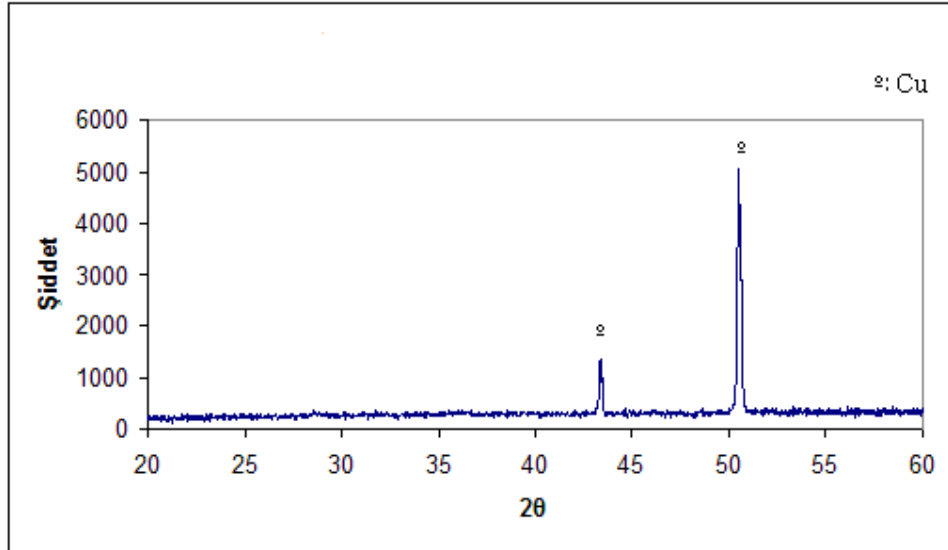
Şekil 4.9. Cu' ya 1 kez kaplı tavlammamış  $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$  (A12) numunesinin X ışınları spektrumu



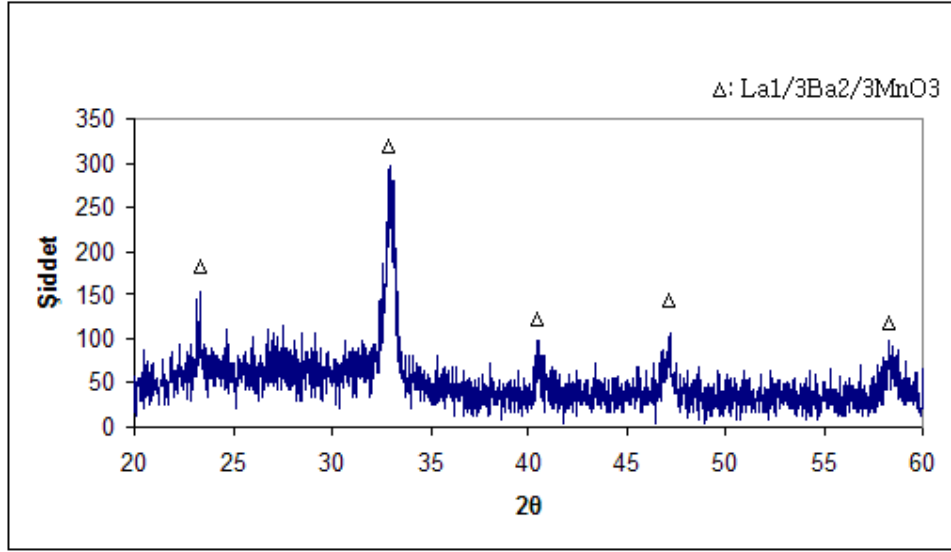
Şekil 4.10. Cama 3 kez kaplı 600°C' de tavlammış  $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$  (A6) numunesinin X ışınları spektrumu



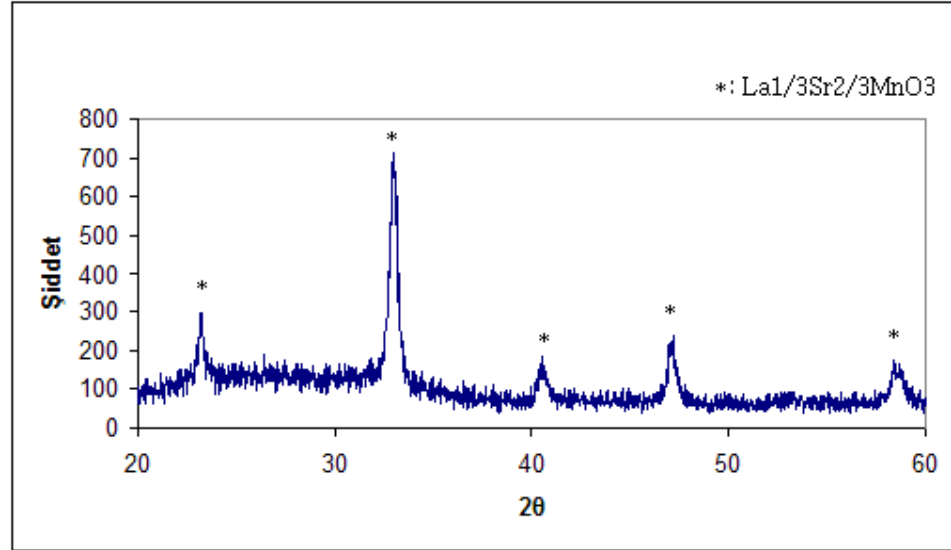
Şekil 4.11. Cama 5 kez kaplı 600°C’de tavllanmış  $La_{1/3}Ca_{2/3}MnO_3$  (A6) numunesinin X ışınları spektrumu



Şekil 4.12. Cu’ya 3 kez kaplı tavlınmamış  $La_{1/3}Ba_{2/3}MnO_3$  (A15) numunesinin X ışınları spektrumu



Şekil 4.13. Cama 3 kez kaplı 700°C'de tavllanmış La<sub>1/3</sub>Ba<sub>2/3</sub>MnO<sub>3</sub> (A15) numunesinin X ışınları Spektrumu



Şekil 4.14. Cama 1 kez kaplı 700°C'de tavllanmış La<sub>1/3</sub>Sr<sub>2/3</sub>MnO<sub>3</sub> (A21) numunesinin X ışınları spektrumu

#### 4.4. Dielektrik Sabiti Hesaplama Sonuçları

Sol-jel yöntemiyle elde edilen ince filmlerin kapasitansları kapasitometre ile ölçüldü, film kalınlığı hesaplandı ve yüzey alanları bulundu. Bu işlemler her bir numune için beşer kere tekrarlandı ve ortalama değerler alındı. Daha sonra kesim 3.8’ de bahsedildiği gibi denklem 3.1 aracılığıyla her bir numunenin dielektrik sabiti hesaplandı. Çizelge 4.2’ deki sonuçlar elde edildi.

Çizelge 4.2. İnce filmlerin dielektrik sabitleri

İnce film	Alttaş	Tavlama sıcaklığı	Kaplama sayısı	C (F)	d (m)	$\epsilon$	Literatür değerleri
BaTiO <sub>3</sub>	Ag	600°C	20	60.1 x 10 <sup>-11</sup>	12.0 x 10 <sup>-5</sup>	103	100-720
Sr TiO <sub>3</sub>	Ag	600°C	20	35 x 10 <sup>-11</sup>	8.0 x 10 <sup>-5</sup>	28	31.6
BaZrO <sub>3</sub>	Ag	600°C	20	33 x 10 <sup>-11</sup>	10.0 x 10 <sup>-5</sup>	35.5	22.4
ZnTiO <sub>3</sub>	Ag	600°C	20	39 x 10 <sup>-11</sup>	6.0 x 10 <sup>-5</sup>	26	29
ZrTiO <sub>4</sub>	Ag	600°C	20	33 x 10 <sup>-11</sup>	6.0 x 10 <sup>-5</sup>	22	19-43
ZrO <sub>2</sub>	Ag	600°C	20	20.5 x 10 <sup>-11</sup>	8.0 x 10 <sup>-5</sup>	18.5	18.4
La <sub>1/3</sub> Ca <sub>2/3</sub> MnO <sub>3</sub> (A12)	Cu	-	1	18.5 x 10 <sup>-11</sup>	0.03 x 10 <sup>-5</sup>	0.04	-
La <sub>1/3</sub> Ca <sub>2/3</sub> MnO <sub>3</sub> (A12)	Çelik	-	1	16.5 x 10 <sup>-11</sup>	0.03 x 10 <sup>-5</sup>	0.06	-
La <sub>1/3</sub> Ca <sub>2/3</sub> MnO <sub>3</sub> (A12)	Ag	-	1	20 x 10 <sup>-11</sup>	0.03 x 10 <sup>-5</sup>	0.07	-
La <sub>1/3</sub> Ca <sub>2/3</sub> MnO <sub>3</sub> (A6)	Cam	600°C	3	0.21 x 10 <sup>-11</sup>	0.06 x 10 <sup>-5</sup>	0.002	-
La <sub>1/3</sub> Ca <sub>2/3</sub> MnO <sub>3</sub> (A6)	Cam	600°C	5	0.53 x 10 <sup>-11</sup>	0.07 x 10 <sup>-5</sup>	0.01	-
La <sub>1/3</sub> Ba <sub>2/3</sub> MnO <sub>3</sub> (A15)	Cu	-	3	55 x 10 <sup>-11</sup>	18 x 10 <sup>-5</sup>	8.17	-
La <sub>1/3</sub> Ba <sub>2/3</sub> MnO <sub>3</sub> (A15)	Cam	700°C	3	6 x 10 <sup>-11</sup>	18 x 10 <sup>-5</sup>	1	-
La <sub>1/3</sub> Sr <sub>2/3</sub> MnO <sub>3</sub> (A21)	Cam	700°C	1	3.4 x 10 <sup>-11</sup>	4.4 x 10 <sup>-5</sup>	0.1	-

## 5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

### 5.1. Giriş

Bu bölümde, sol-jel daldırarak kaplama yöntemi ile Ag, çelik, Cu ve cam altaş üzerine  $BaTiO_3$ ,  $SrTiO_3$ ,  $BaZrO_3$ ,  $ZnTiO_3$ ,  $ZrTiO_4$ ,  $ZrO_2$ ,  $La_{1/3}Ca_{2/3}MnO_3$ ,  $La_{1/3}Ba_{2/3}MnO_3$  ve  $La_{1/3}Sr_{2/3}MnO_3$  ince filmler hazırlandı. Bu numunelerin dielektrik sabitleri; bir kapasitometre ile kapasitansları ölçüldü ve elipsometrik spektrometre ve mikrometre aracılığı ile film kalınlığı bulunarak hesaplandı. Elde edilen değerler literatürdeki değerler ile karşılaştırılarak doğru olup olmadıkları araştırıldı.

### 5.2. Sonuçlar

Bu çalışmada sol-jel yöntemiyle üretilen  $BaTiO_3$ ,  $SrTiO_3$ ,  $BaZrO_3$ ,  $ZnTiO_3$ ,  $ZrTiO_4$ ,  $ZrO_2$ ,  $La_{1/3}Ca_{2/3}MnO_3$ ,  $La_{1/3}Ba_{2/3}MnO_3$  ve  $La_{1/3}Sr_{2/3}MnO_3$  solüsyonlar Ag, çelik, Cu ve cam altaşlar üzerine kaplandı. Bu altaşlar üzerindeki çözücülerin buharlaşması ve ince film oluşması için dikey fırında  $400^{\circ}C-500^{\circ}C$  sıcaklıklarda ısıtılma işlemine tabi tutuldu. Daha sonra kristal yapının oluşması için  $600^{\circ}C-700^{\circ}C$  arasında değişen sıcaklıklarda tavlandı. Elde edilen numunelerin kapasitansları tavlansız ve tavlandıktan sonra ölçüldü.  $BaTiO_3$ ,  $SrTiO_3$ ,  $BaZrO_3$ ,  $ZnTiO_3$ ,  $ZrTiO_4$  ve  $ZrO_2$  ince filmlerinin tavlandıktan sonraki ölçümleriyle tavlansız önceki ölçümleri birbirine yakın çıktı. Çünkü numuneler çok yüksek sıcaklıkta tavlansız. Daha sonra bölüm 3.5' te belirtildiği gibi numunelerin dielektrik sabitleri hesaplandı.

Ayrıca kaplanan altaşlardan doğru ölçüm alabilmek için kaplamanın homojen olması gerektiği anlaşıldı. Yani solüsyonun altaş üzerinde homojen dağılım göstermesi gerekir. Bunun için altaş yüzeyinin iyice temizlenip alt ve üst olmak üzere altaşın her iki tarafından eşit sayıda kaplama yapıldı. Böylece homojen ve pürüzsüz bir kaplama elde edildi. Üst üste koyularak ölçüm alınan homojen ve pürüzsüz numunelerden doğru sonuçlar alındı.

Çözeltinin homojen dağılım göstermediği kaplı yüzeylerden doğru sonuçlar alınamadı. Çünkü üst üste koyulan kaplanmış metal altaşların kenarları iyi

kaplanmadığı ve yüzeyleri pürüzsüz olmadığı için iki numune arasında metal teması meydana geldi. Bu durumda ise kapasitometrede eksi değerler okundu. Yüzeyi homojen ve pürüzsüz olup ta kenarları iyi kaplanmayan numunelerde de metal teması gözlemlendi.

Film kalınlıkları mikrometre ve spektroskopik elipsometre ile ölçüldü. Mikrometre ile ölçüm alınırken önce kaplı olmayan alttaş kalınlığı ve daha sonra kaplı olan alttaşın kalınlığı ölçülerek ikisi arasındaki fark film kalınlığı olarak hesaplandı. Mikrometre ile ölçülen film kalınlıkları ise 60-80 µm arasındaki değerler olarak bulundu. Ayrıca kalınlıkları nanometre mertebesindeki ince filmlerin kalınlıkları spektroskopik elipsometreyle ölçülebildi. Bu değerler de 300-700 nm olarak ölçüldü.

Tüm bu işlemler tamamlandıktan sonra elde edilen BaTiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, BaZrO<sub>3</sub>, ZnTiO<sub>3</sub>, ZrTiO<sub>4</sub>, ZrO<sub>2</sub>, La<sub>1/3</sub>Ca<sub>2/3</sub>MnO<sub>3</sub>, La<sub>1/3</sub>Ba<sub>2/3</sub>MnO<sub>3</sub> ve La<sub>1/3</sub>Sr<sub>2/3</sub>MnO<sub>3</sub> numunelerinin dielektrik sabitleri denklem 3.1 aracılığıyla hesaplandı. BaTiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, BaZrO<sub>3</sub>, ZnTiO<sub>3</sub>, ZrTiO<sub>4</sub> ve ZrO<sub>2</sub> numunelerinin dielektrik sabitleri sırasıyla 103, 28, 35.5, 26, 22 ve 18.5 olarak bulundu. Bu değerler literatür değerleriyle uyum gösterdi. Ayrıca La<sub>1/3</sub>Ca<sub>2/3</sub>MnO<sub>3</sub>, La<sub>1/3</sub>Ba<sub>2/3</sub>MnO<sub>3</sub> ve La<sub>1/3</sub>Sr<sub>2/3</sub>MnO<sub>3</sub> numunelerinin dielektrik ölçümleri bu yöntemle ilk defa yapıldı. Bu numunelerin dielektrik sabitleri çizelge 4.2'de görüldüğü gibi oldukça düşük çıktı. La<sub>1/3</sub>Ca<sub>2/3</sub>MnO<sub>3</sub>' un Cu, çelik ve Ag üstüne kaplı numunelerinin dielektrik sabitleri yaklaşık aynı bulundu. Cam üstüne kaplı olup tavllanmış olan numunelerin dielektrik sabitleri düşük çıktı. La<sub>1/3</sub>Ba<sub>2/3</sub>MnO<sub>3</sub> numunesi için de aynı durum gözlemlendi. Bunun sebebi ise bu malzemelerin yarıiletken olmasıdır.

BaTiO<sub>3</sub>, BaZrO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, ZnTiO<sub>3</sub>, ZrTiO<sub>4</sub>, ZrO<sub>2</sub>, La<sub>1/3</sub>Ca<sub>2/3</sub>MnO<sub>3</sub>, La<sub>1/3</sub>Ba<sub>2/3</sub>MnO<sub>3</sub> ve La<sub>1/3</sub>Sr<sub>2/3</sub>MnO<sub>3</sub> numunelerinin X ışınları analizi literatürle uyum gösterdi. Kristal yapının oluşması için tavlama sıcaklığının en az 500°C olması gerektiği anlaşıldı.

### 5.3. Öneriler

Bu sonuçlardan anlaşılacağı gibi dielektrik sabitini doğru elde etmek için bazı uygulamaların doğru yapılması gerekir. Hazırlanan sol-jel çözelti homojen ve saydam olmalıdır. Ayrıca kaplamanın düzgün olması için pH değerinin 5.5 veya bu

değere yakın olması ve çözeltinin viskozitesinin uygun olması gerekir. Sol-jel yöntemiyle elde edilen çözelti, alttaş üzerinde homojen dağılım göstermelidir. Çünkü üst üste koyulan kaplı numunelerin kenarlarından metal teması olmamalıdır. Eğer metal teması olursa kapasitometreden sağlıklı ölçümler alınamaz. Ayrıca alttaş seçiminin doğru yapılması ve kristal yapısının da düzgün olması gerekir. Çünkü alttaştaki yabancı atomların oranının az olması daha verimli sonuçlar elde etmeyi sağlar. Kaplama yapılacak numunenin yüksek sıcaklığa dayanıklı olması, yüzeyinin pürüzsüz olması ve solüsyonla örgü parametrelerinin de uyuşması gerekir.

Bütün bunlara rağmen sıradan seçilmiş Ag, Cu, Çelik alttaşlarda yapılan kaplamaların büyük bir çoğunlukla literatürle uyumlu sonuçlar vermesi sol-jel metodunun dielektrik film yapımı için de uygun, elverişli ve ucuz bir yöntem olduğunu gösterir. Ayrıca uygun sistemlerle çok geniş yüzeyleri kaplayacak dielektrik malzeme üretilmesi mümkün olabilir. Gelecekte yapılan bu filmlerin daha iyi bir şekilde analizi yapılarak istenilen amaca uygun filmler üretilbilecektir.

## KAYNAKLAR

- ABDELKEFI, H., KHEMAKHEM, H., VELU, G., CORRU, J.C., and MUHLL, R.V., 2005. Dielectric Properties and Ferroelectric Phase Transitions in  $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$  Solid Solution. *Journal of Alloys and Compounds*, 399(1-2):1-6.
- BANIECKI, J.D., LAIBOWITZ, R.B., and SHAW, T.M., 1998. Dielectric Relaxation of  $Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$  Thin Films from 1 mHz to 20 mHz. *Applied Physics Letters*, 72(4):498-500.
- BHATTACHARYA, P., KAMEDA, T., PARK, D., and NISHIOKA, Y., 1993. Comparative- Study of Amorphous and Crystalline  $(Ba,Sr)TiO_3$  Thin-Films Deposited by Laser-Ablation. *Japanese Journal of Applied Physics*, 32(9B):4103-4106.
- BIJUMON, P., KOHLI, V., PARKASH, O., VORMA, M.R., and SEBASTIAN, M.T., 2004. Dielectric Properties of  $Ba(5)MTi(3)A(7)O(30)$  [M=Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy and Bi; A=Nb, Ta] Ceramics. *Material Science and Engineering B*, 113(1):13-18.
- CELIK, E., AKIN, Y., MUTLU, I.H., SIGMUND, W., and HASCICEK, Y.S., 2002.  $BaZrO_3$  Insulation Coating for HTS Coils. *Physica C- Superconductivity and Its Applications*, 382(4):355-360.
- CELIK, E., MUTLU, I.H., and HASCICEK, Y.S., 2002. Ceramic Insulation for  $Nb_3Sn$  Wires and Magnets. *Physica C- Superconductivity and Its Applications*, 370(2):125-131.
- CELIK, E., MUTLU, I.H., OKUYUCU, H., and HASCICEK, Y.S., 2001. Electrical Characterization of Ceramic Insulation Coating for Magnet Technology. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 11(1):2881-2884.
- CHAUCHI, A., ALIOUAT, M., MARINEL, S., D'ASTONG, S., and BOURAHLA, H., 2007. Effect of Additives on The Sintering Temperature and Dielectric Properties of  $ZnTiO_3$  Based Ceramic. *Ceramic International*, 33:245-248.
- DISLICH, H., 1984. Glassy and Crystalline Systems From Gels, Chemical Basis and Technical Application. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 63(1-2):237-241.
- DURULU, T.N., 1992. Katihal Fiziğine Giriş. Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü, Ankara, 313s.
- EROL, M., 2007-2008. Seramik Malzemeler, KYM 345 Ders Notları Bölüm 2, <http://chem.eng.ankara.edu.tr/345/BOLUM2.pdp>.
- GÖKTAŞ, A., 2007. Sol-jel Metodu ile Manyetik Film Yapımı ve Karakterizasyonunun incelenmesi. Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Şanlıurfa, 110s.
- GRIFFITS, D.J., 1996. Elektromagnetik Teori. Arte Bilgi Tek Yayıncılık, İstanbul, 403s.



- HORIKAWA, T., MIKAMI, N., MAKITA, T., TANIMURA, J., KATAOKA, M., SATO, K., and NUNOSHITA, M., 1993. Dielectric Properties of (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> Thin Films Deposited by Rf-Sputtering. Japanese Journal of Applied Physics Part 1- Regular Papers Short Notes&Review Papers, 32(9B):4126-4130.
- HOŞCAN, M., KANDEMİRLİ, F., ÖZTÜRK, A., ve ULUADAĞLU, E., 2003. Sol-jel Metoduyla Ferroelektrik İnce Filmlerin Hazırlanması Mikroyapısal ve Elektrik Özelliklerinin İncelenmesi. Kocaeli Üniversitesi, BAPB-Proje No:2003/112.
- ICHINOSE, N., 1987. Introduction to Fine Ceramics Applications in Engineering. Waseda University, Japan, 158p.
- IM, J., AUCIELLO, O., BAUMANN, P.K., STREIFFER, S.K., KAUFMAN, D.Y., and KRAUSS, A.R., 2000. Composition-Control of Magnetron-Sputter-Deposited (Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>)Ti<sub>1+y</sub>O<sub>3+z</sub> Thin Films for Voltage Tunable Devices. Applied Physics Letters, 76(5):625-627.
- KIM, H.T., BYUN, J.D., and KIM, Y., 1998. Microstructure and Microwave Dielectric Properties of Modified Zinc Titanate(I). Materials Research Bulletin, 33(6):963-973.
- KIM, W.J., CHANG, V., and QADRI, S.B., 2000. Microwave Properties of Tetragonally Distorted (Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>)TiO<sub>3</sub> Thin Films. Applied Physics Letters, 76(9):1185-1187.
- KIM, D.S., PARK, D.H., KIM, G.D., and CHOI, S.Y., 2004. Dielectric Properties of ZrTiO<sub>4</sub> Thin Films Synthesized by Sol-gel Method. Metals and Materials International, 10 (4):361-365.
- KIRBY, K.W., 1988. Alkoxide Synthesis Techniques for BaTiO<sub>3</sub>. Materials Research Bulletin, 23(6):881-890.
- KIRLIN, P., BILODEAU, S., and VAN BUSKIK, P., 1995. MOCVD of BaSrTiO<sub>3</sub> for Ulsi Drams. Integrated Ferroelectrics, 7(1-4):307-318.
- KITTEL, C., 1996. Katıhal Fiziğine Giriş. Güven Kitap Yayın Dağıtım LTD. ŞTİ., İstanbul, 428s.
- KUMAZAWA, H., and MASUDA, K., 1999. Fabrication of Barium Titanate Thin Films With a High Dielectric Constant by a Sol-gel Technique. Thin Solid Films, 353:144-148.
- MUTLU, I.H., CELİK, E., and HASCICEK, Y.S., 2002. High Temperature Insulation Coating and Their Electrical Properties for HTS/LTS Conductors. Physica C- Superconductivity and Its Applications, 370(2):113-124.
- OH, J., MOON, T., KIM, T., KIM, C., LEE, J.H., LEE, S.Y., and PARK, B., 2007. The Dependence of Dielectric Properties on The Thickness of (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> Thin Films. Current Applied Physics, 7(2):168-171.
- OKAMURA, H., and BOWEN, H.K., 1986. Preparation of Alkoxides for The Synthesis of Ceramics. Ceramics International, 12(3):161-171.
- ONARAN, K., 1995. Malzeme Bilimi. Bilim Teknik Yayınevi, İstanbul, 377s.
- PARK, B.H., GIM, Y., and FAN, Y., 2000. High Nonlinearity of Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>TiO<sub>3</sub> Films Heteroepitaxially Grown on MgO Substrates. Applied Physics Letters, 77(16):2587-2589.
- PURCELL, E., 1994. Elektrik ve Manyetizma Berkeley Fizik Dersleri. Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi, Bilim Yayınları, Ankara, 378s.

- SAKKA, S., and KAMIYA, K., 1982. The Sol-Gel Transition in the Hydrolysis of Metal Alkoxides in Relation to The Formation of Glass-Fibers and Films. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 48(1): 31-46.
- SAKKA, S., KAMIYA, K., MAKITA, K., and YAMOMOTO, Y., 1984. Formation of Sheets and Coating Films from Alkoxide Solutions. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 63(1-2):223-235.
- SHAIKH, A.S., and VEST, G.M., 1986. Kinetics of BaTiO<sub>3</sub> and PbTiO<sub>3</sub> Formation from Metalloorganic Precursors. *Journal of The American Ceramic Society*, 69(9):682-688.
- SHEPPARD, L.M., 1992. Advances in Processing of Ferroelectric Thin Films. *American Ceramic Society Bulletin*, 71(1):85-95.
- SIRENKO, A.A., BERNARD, C., CLARK, A.M., HAO, J., and SI W., 2002. The Dependence of Dielectric Properties on The Thickness of (Ba, Sr)TiO<sub>3</sub> Thin Films. *Nature*, 404:168-171.
- SREEMOOLANADHAN, H., SEBASTIAN, M.T., and MOHANAN, P., 1995. High Permittivity and Low-Loss Ceramics in The BaO-SrO-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. *Materials Research Bulletin*, 30(6):653-658.
- TAHAN, D.M., SAFARI, A., and KLEIN, L.C., 1996. Preparation and Characterization of Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub> Thin Films by A Sol-Gel Technique. *Journal of American Ceramic Society*, 79(6):1593-1598.
- XU, R., SHEN, M., GE, S., GAN, Z., and CAO, W., 2002. Dielectric Enhancement of Sol-gel Derived BaTiO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> Multilayered Thin films. *Thin Solid Films*, 406(1-2):113-117.
- VITICOLI, M., PADELETTI, G., KACIULIS, S., INGO, G.M., PANDOLFI, L., and ZALDO, C., 2005. Structural and Dielectric Properties of ZrTiO<sub>4</sub> and Zr<sub>0.8</sub>Sn<sub>0.2</sub>TiO<sub>4</sub> Deposited by Pulsed Laser Deposition. *Materials Science and Engineering B*, 118(1-3): 87-91.
- WAKINO, K., NISCHIAWA, T., ISHIKAWA, Y., and TAMURA, H., 1990. Dielectric Resonator Materials and Their Applications for Mobile Communication-Systems. *British Ceramic Transactions and Journal*, 89(2):39-43.
- WEIJERS, H.W., HU, Q.Y., HASCICEK, Y.S., GODEKE, A., VIOUCHKOV, Y., CELIK, E., MARKEN, K., DAI, W., and PARREL, J., 1999. Development of 3 T Class Bi-2212 Insert Coils for High Field NMR. *IEEE Transaction on Applied Superconductivity*, 9(2):563-566.
- YANG, X., YAO, X., and ZHANG, L., 2004. Modified Sol-gel Processing for Preparation of Barium Strontium Titanate Ceramic Thin Films. *Ceramic International*, 30(7):1525-1527.
- YOON, S.G., LEE, J., and SAFARI, A., 1995. Characterization of (Ba-0.5, Sr-0.5)TiO<sub>3</sub> Thin-Films by The Laser-Ablation Technique and Their Electrical Properties With Different Electrodes. *Integrated Ferroelectrics*, 7(1-4):329-339.
- ZHANG, S.X., LI, J.B., CAO, J., ZHAI, H.Z., and ZHANG, B., 2001. Preparation, Microstructure and Microwave dielectric Properties of Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub> (x = 0.40- 0.60) Ceramics. *Journal of The European Society*, 21(16):2931-2936.

## **ÖZGEÇMİŞ**

18 Temmuz 1980 tarihinde Şanlıurfa’da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Şanlıurfa’da tamamladı. 2004 yılında İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü’nden mezun oldu. Yüksek lisans çalışmalarına Harran Üniversitesi Fizik Bölümü’nde devam etmektedir.

## ÖZET

Bu çalışmada,  $BaTiO_3$ ,  $SrTiO_3$ ,  $BaZrO_3$ ,  $ZnTiO_3$ ,  $ZrTiO_4$  ve  $ZrO_2$ ,  $La_{1/3}Ca_{2/3}MnO_3$ ,  $La_{1/3}Ba_{2/3}MnO_3$  ve  $La_{1/3}Sr_{2/3}MnO_3$  ince filmler sol-jel metoduyla elde edildi. Bu materyaller Ag, çelik, Cu ve cam altaş üzerine kaplandı. Bu kaplanmış numuneler bazı sıcaklıklarda tavlandı. Kaplamaların X-ray difraksiyon modelleri Rigaku Ultima III (  $CuK\alpha$ , 40 kV, 40mA,  $1.54A^0$  ) difraktometresiyle elde edildi. Kaplamaların bir yüzeyi SiC kağıtla temizlendi. Numunelerin kaplı olan yüzeyleri kapasitör oluşturmak için üst üste koyuldu. Daha sonra numunelerin kapasitansı TT T-ECNI-C VC6013 Kapasitometresi kullanılarak ölçüldü. Numunelerin dielektrik sabiti ölçülmüş kapasitans değerinden (3.1) eşitliği kullanılarak hesaplandı.

## SUMMARY

In this study  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{BaZrO}_3$ ,  $\text{ZnTiO}_3$ ,  $\text{ZrTiO}_4$  and  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{La}_{1/3}\text{Ca}_{2/3}\text{MnO}_3$ ,  $\text{La}_{1/3}\text{Ba}_{2/3}\text{MnO}_3$  ve  $\text{La}_{1/3}\text{Sr}_{2/3}\text{MnO}_3$  thin films were derived by sol-gel method. These materials were coated on Ag, steel, Cu and glass substrate. These coated samples were annealed at several temperature. X-ray diffraction patterns of coating were carried out with Rigaku Ultima III (  $\text{CuK}\alpha$ , 40 kV, 40mA,  $1.54\text{\AA}$  ) Diffractometer. The coating one side of the conductors were removed using a SiC paper. The coated face of samples were sandwiched together to build a capacitor. After that capacitance of the samples were measured using TT T-ECNI-C VC6013 Capacitometer. The dielectric constant of the samples were calculated from measured capacitance value, using Eq. (3.1).