MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

$BaTiO_3$/PANI KOMPOZİTLERİNİ YAPISAL ve DİELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Sinem SİPAHİOĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI
FİZİK PROGRAMI

DANIŞMAN
Prof. Dr. Kadir ESMER

İSTANBUL 2012

MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

$BaTiO_3$/PANI KOMPOZİTLERİNİ YAPISAL ve DİELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Sinem SİPAHİOĞLU

(520309006)

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

FİZİK PROGRAMI

DANIŞMAN

Prof. Dr. Kadir ESMER

İSTANBUL 2012

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasında, bilgi ve birikimlerini esirgemeyen danışman hocam sayın Prof. Dr. Kadir ESMER' e, bu tez çalışmasının yapılmasında her türlü desteğini esirgemeyen Marmara Üniversitesi Kimya Bölümünden Yard. Doç. Dr. Seyfullah MADAKBAŞ 'a, $BaTiO_3$'ün sol-jel yöntemiyle elde edilmesini sağlayan Bahçeşehir Üniversitesi'nden sayın Doç. Dr. Lütfi ARDA ve Arş. Gör. Doğan Akcan' na, dielektrik ölçümlerin yapılmasında yardımcı olan Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü' ün de doktora öğrencisi olan Zuhal ALPASLAN KÖSEMEN' e, laboratuar arkadaşım, sevgili Derya MALKOÇ' a her zaman her konuda yanımda olduğu için, sabrı ve desteğinden dolayı Yusuf KARA' ya teşekkür ederim.

Son olarak da eğitim hayatım boyunca her türlü desteğini esirgemeyen annem Suzan SİPAHİOĞLU, babam Avni SİPAHİOĞLU ve kardeşim Semih SİPAHİOĞLU' a teşekkürü bir borç bilirim.

Haziran,2012 **Sinem SİPAHİOĞLU**

İÇİNDEKİLER

SAYFA NO

TEŞEKKÜR.....i
İÇİNDEKİLER..... ii
ÖZET.....vi
ABSTRACT.....vii
SEMBOL LİSTESİ.....viii
KISALTMALAR..... viiii
ŞEKİL LİSTESİ..... .viiiii
TABLO LİSTESİ..... .viiiiii

BÖLÜM I. GİRİŞ.....1
I.1. GİRİŞ.....1

BÖLÜM II. GENEL BİLGİLER.....4
II.1. SERAMİK MALZEMELER.....4
II.1.1. ABX_3 Perovskite Seramikler.....6
II.2. DİELEKTRİK ÖZELLİKLER.....8
II.3. POLİMER.....13
II.3.1. Anilin/Polianilin Tarihçesi.....13
II.3.2. Polianilinin Kullanım Alanları.....14
II.4. KOMPOZİT MALZEMELER.....14
II.5. LİTERATÜR ÇALIŞMASI.....15

BÖLÜM III. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....17
III.1. MATERYAL ve YÖNTEM.....17
III.1.1. SOL-GEL YÖNTEMİ.....17
III.1.2. $BaTiO_3$**'ün SOL-GEL YÖTEMİYLE ELDE EDİLMESİ**.....18
III.1.3. KOMPOZİTLERİN ELDE EDİLMESİ.....19
III.1.3.1 $BaTiO_3$/PANI Kompozitinin Polimerizasyon Yöntemiyle Elde Edilmesi.....19
III.1.3.2. $BaTiO_3$/PANI Kompozitinin Doğrudan Karıştırma Yöntemiyle Elde Edilmesi.....19

III.1.4. KARAKTERİZASYON İŞLEMLERİNDE KULLANILAN TEKNİKLER **20**
III.1.4.1. X-Işınları Kırınımı(XRD) **20**
III.1.4.2. Toz Kırınımı **21**
III.1.4.2. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) **22**
III.1.4.3. Scanning Electron Microscope (SEM) **24**
III.1.4.4. Dielektrik Ölçümleri **25**
BÖLÜM IV. SONUÇLAR ve TARTIŞMALAR **26**
IV.1. FT-IR SONUÇLARI **26**
IV.2. XRD SONUÇLARI **28**
IV.3. SEM SONUÇLARI **30**
IV.4. $BaTiO_3$/PANI'nin DİELEKTRİK DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ **32**
BÖLÜM V. ÖNERİLER ve DEĞERLENDİRMELER **38**
KAYNAKLAR **41**
ÖZGEÇMİŞ **45**

ÖZET

$BaTiO_3$/PANI KOMPOZİTLERİNİ YAPISAL ve DİELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Bu tez çalışmasında, $BaTiO_3$ sol-gel tekniği ile elde edildi. Dielektrik sabiti yüksek olan $BaTiO_3$ ile iletkenliği yüksek polimerlerden polianilin (PANI) kimyasal yöntemler kullanılarak $BaTiO_3$/PANI nano kompozitler elde edildi. Bu nano kompozitlerin yapısal ve dielelektrik özellikleri incelendi.

$BaTiO_3$/PANI nano-kompozitlerin yapısal analizleri FT-IR, XRD ve SEM teknikleriyle yapıldı. FT-IR sonuçları, moleküler etkileşmenin N-H atomlarındaki hidrojen atomları ve çözelti ortamındaki oksijen atomları üzerinden gerçekleştiğini gösterdi. XRD sonuçları, sol-jel yöntemi ile sentezlenen $BaTiO_3$'ün yapısının kübik perovskit yapıda olduğunu doğruladı. $BaTiO_3$/PANI kompozit örneklerde, $BaTiO_3$'ün kristal yapısının değişmediği gözlendi. SEM ve XRD sonuçları, $BaTiO_3$ parçacıklarının polimer matrisinde gömülü durumda olduğu ve heterojen dağıldığını, PANI'nin $BaTiO_3$'ü çevrelediği ve kısmen ara yüzey etkileşmelerinin de olduğunu gösterdi.

Farklı iki frekans bölgelerindeki dielektrik davranışlar kompozit içindeki $BaTiO_3$'ün konsantrasyonun artmasıyla dielektrik sabitinin arttığını gösterdi. Her iki frekans bölgesi içinde $BaTiO_3$/PANI kompozitlerin stabil bir durum sergilediklerini gösterdi. Sanal permivitenin frekansa bağlı değişimleri frekansın artması ile yapıda polarlanmanın azaldığı ve iletkenliğin olumsuz etkilendiğini ortaya koydu. GHz gibi yüksek frekanslarda bu tür kompozit örneklerin elektromanyetik dalga soğurma özelliklerinin çok yüksek olabileceği ve uygulama alanlarına önemli katlılar sağlayabileceği önerildi.

Haziran,2012 **SİNEM SİPAHİOĞLU**

ABSTRACT

STRUCTURAL and DIELECTRIC PROPERTIES of THE $BaTiO_3$/PANI COMPOSITES

In this study, $BaTiO_3$ was obtained by the sol-gel technique. $BaTiO_3$,which has high dielectric constant, doped with high conductivity polymer polyaniline (PANI) were obtained $BaTiO_3$/PANI nano-composites using chemical methods.

Structural and dielelectric properties of these nano-composites were investigated. Structural analysis of $BaTiO_3$/PANI nano-composites were conducted by FT-IR, XRD and SEM techniques. FT-IR results showed that molecular interaction may be occurred through hydrogen atoms at the N-H bonds (atoms) and the oxygen atoms at solvent medium. The results of XRD confirmed that $BaTiO_3$ synthesized by sol-gel method is the cubic perovskite structure. It was observed that in $BaTiO_3$/PANI composite samples, the crystal structure of $BaTiO_3$ were unchanged. The results of SEM and XRD show that $BaTiO_3$ particals are seen as embedded and dispersed heretogen in the polymer matrix, BaTiO3 particles are surrounded with PANI and is part of the interfacial interactions.

Different regions of the two-frequency dielectric behavior of composite has been showed that increasing concentration of $BaTiO_3$ resulted with increasing in the dielectric constant. Both frequency region showed that $BaTiO_3$/PANI composites exhibit a stable condition. Frequency dependent changes in complex permittivity showed that polarization and conductivity was reduced with increasing frequency. Also at high frequencies, this kind of composite samples may have very high absorption rate of electromagnetic waves of frequencies around GHz and this suggests important contributions on many applications.

July,2012 **SİNEM SİPAHİOĞLU**

SEMBOL LİSTESİ

$BaTiO_3$: Baryum Titanyum Oksit

PANI : Polianilin

FT-IR : Fourier Transform Infrared Spectroscopy

SEM : Scaning Electron Microscope

XRD : X-Ray Difractiometer

fcc : Yüzey merkezli kübik yapı

E : Elektrik alan

d : Plakalar arası uzaklık

V : Plakalar arasındaki potansiyel farkı

σ_0 : Boşluğun yük yoğunluğu

ε_0 : Boşluğun elektriksel geçirgenliği

ε_s : Statik dielektrik sabiti

ε' : Dielektrik real permivite sabiti

ε'' : Dielektrik sanal permivite sabiti

P : Kutuplanma

ŞEKİL LİSTESİ

SAYFA NO

Şekil II.1. : İdeal Perovskit Yapısı.....**7**

Şekil II.2. : Perovskite Yapısı.....**8**

Şekil II.3. (a) Vakumlu bir kapasitör **(b)** Dielektrik maddeli bir kapasitör ...**10**

Şekil II.4. : Kompozit **14**

Şekil III.1. : Bragg Kırınım Yasası **21**

Şekil III.2. :(a) Kristalin XRD Görüntüsü **(b)** Amorf Yapının XRD Görüntüsü.....**21**

Şekil III.3.: Rigaku SmartLab X-Işını Kırınım Cihazı **22**

Şekil III.4.: Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR Spektrometrenin Görünümü **23**

Şekil III.5. :JEOL Scanning Electron Microscopes (SEM) Cihazı.....**24**

Şekil III.6: Leybold Univex 450 Kaplama Cihazı.....**25**

Şekil III.7: Hewlett Packard 4194A Impedance/Gain-Phase Analyzer.....**25**

Şekil IV.1.:PANI/$BaTiO_3$ Etkileşmesinin Reaksiyon Şeması.....**27**

Şekil IV.2.:FTIR Grafik **27**

Şekil IV.3.: $BaTiO_3$ Nanotozların XRD Ölçüm Sonuçları.....**28**

Şekil IV.4.: Kompozitlerin XRD Sonuçları **29**

Şekil IV.5.: (a) %40 PANI / %60 $BaTiO_3$ **(b)** %20 PANI / %60 BaTiO3 ...**30**

Şekil IV.6. (a), (b) : Polimerizasyon yöntemi ile elde edilen $BaTiO_3$/PANI örneklerinin SEM görüntüleri **31**

Şekil IV.6. (c) : Polimerizasyon yöntemi ile elde edilen $BaTiO_3$/PANI örneklerinin SEM görüntüleri **32**

Şekil IV.7.(a): Düşük frekans için dielektrik permivite reel kısmı (□') **33**

Şekil IV.7.(b): Düşük frekans için dielektrik permivite sanal kısmı (□") **34**

Şekil IV.8.(a):Yüksek frekans için dielektrik permivite reel kısmı (□') **35**

Şekil IV.8.(b):Yüksek frekans için dielektrik permivite sanal kısmı (□") **35**

TABLO LİSTESİ

SAYFA NO

Tablo II.1.: İleri teknolojik seramikler ile geleneksel seramiklerin karşılaştırılması……**5**

Tablo II.2. : Önemli üçlü yapılara ait özellikler……**6**

BÖLÜM I
GİRİŞ

I.1.Giriş

Günlük yaşantımızda önemli yeri olan polimer ve polimer katkılı malzemeler, endüstride ve teknolojide yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Farklı yapı ve özellikler gösteren bazı polimerlerin yararlılığı bu tür malzemelerin elektriksel özellikleri ile ilgili olup, elektriksel yalıtkan, dielektrik kapasitör ya da mikrodalga aygıtlarda kullanılmalarına olanak sağlar. Ayrıca, bazı polimerlerin üstün optik özellikleri vardır ve bunlar, uçak camları, güvenlik camlarının iç katmanları v.b. alanlar için oldukça önemlidir [1,2].

Polimer ve polimer katkılı malzemelerin kullanım alanlarının artması, bu yönde gelişmekte olan bilim ve teknolojinin çalışmalarına hız kazandırmış ve bilim insanlarını, yeni polimerlerin sentezlenmesi ve bunların özelliklerinin iyileştirilmesine yönelik yoğun çalışmalara sevk etmektedir. Bu çalışmalar içerisinde ön plana çıkanlar, iletken polimerlerin iletkenliklerini, sentez koşullarını ve sentez yöntemlerini değiştirerek kontrol altına almak ve kararlılıklarını artırma yönelik olmuştur. Bu amaçla yapılan çalışmalarda, kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle bir çok iletken polimer sentezlenmiştir [3].

Polimerler ile ilgili dielektrik çalışmalar ise 1958'lerde başlamış ve polimerlerin elektrik endüstrisinde kullanımları, moleküler hareketlilik ve relaksasyon süreleri ile ilgili dielektrik özelliklerin incelenmesi gibi birçok çalışmalar yapılmıştır.

Diğer yandan her geçen gün artan taleplere ve seramik malzemelerin gelişmesine bağlı olarak, dielektrik karakteristiklerin (esasen yalıtkan) önemi günden güne artmaktadır. Aynı zamanda beklentiler, iletişim araçları gibi elektronik cihazların boyutlarını küçültme girişimlerini de kaçınılmaz kılmaktadır. Bu ve

benzeri nedenler ile birlikte $BaTiO_3$ gibi dielektrik sabiti yüksek seramik malzemelerin üzerinde son yıllarda yapılan çalışmalar yoğunlaşmaktadır [4].

İleri mühendislik seramiklerinin üretiminde kullanılan başlangıç malzemelerinin mikron altı boyutta, saf reaktif ve daha düşük sıcaklıklarda katılaşabilir olması istenmektedir. Aynı zamanda, elektromanyetik aletlerin küçülen boyutlarda hızla gelişmesi bir parçacığın dielektrik sabiti ve mikrodalga frekanslarında düşük kayıplardan dolayı seramiklerin önemi giderek artmaktadır. Dielektrik materyaller arasında $BaTiO_3$ yüksek dielektrik sabiti, düşük dielektrik kaybı ve elektrik alana bağlı yüksek dielektrik katsayısına sahip olması bakımından en çok araştırılan materyaller arasında ön sıralardadır. Özellikle yeni malzemeler elde etmek için araştırmalar yaygın olarak, büyük dielektrik sabitine sahip olanlar ile ferroelektrik seramik kompozitler üzerine yoğunlaşmaktadır [5,6].

Polimer ağırlıklı malzemelerin sıcaklık, metal bazlı malzemelerin ise yüksek ağırlık ve korozyon gibi dezavantajlara sahip olmaları, uygulama alanlarına göre her ikisinin belirli oranlarda ve farklı kimyasal proseslere göre sentezlenmesiyle elde edilen seramik ve kompozit malzemelere olan ilgiyi her geçen gün daha da artırmaktadır [7].

Bu tez çalışmasında incelenecek $BaTiO_3$ nanotozları, öncelikle kimyasal olarak sol-gel tekniği ile elde edildi. Daha sonra, $BaTiO_3$/Polimer kompozitler iki farklı yöntem ile sentezlendi. Bunlardan birincisinde doğrudan $BaTiO_3$/PANI katı-katı karışımı ve ikincisi ise $BaTiO_3$ aynı anda anilin ile birlikte kimyasal polimerizasyon yöntemi ile sentezlenerek kompozit örnekler elde edildi. Tüm kompozit örneklerin yapısal etkileşme parametreleri, Fourier Transform Infrared Spektoskopisi (FT-IR), Scaning Electron Microscope (SEM) ve X-Işınları Difraktometresi (XRD) ile yapıldı. Dielektrik özellikleri, düşük frekans (1 KHz – 1 MHz) ve yüksek frekans (1 MHz – 40 MHz) aralıklarında empedans analizör ile incelendi. Dielektrik ölçümler ile bu nanokompozit yapıların, dielektrik permitivitenin reel ve sanal bileşenleri ile dielektrik kayıpları hakkında bilgiler elde edildi.

Tezin ikinci bölümünde, $BaTiO_3$ ve benzeri ferroelektrik seramikler ile polimerler hakkında teorik bilgilerin yanı sıra bu tür örnekler üzerine yapılan amaca uygun literatürlere yer veridi. Üçüncü bölümde, deneysel yöntemler hakkında bilgiler ve örneklerin elde edilmesi ile ilgili, dördüncü bölümde ise deneysel sonuçlar detaylı olarak verildi ve literatür karşılaştırılması yapıldı. Son olarak beşinci bölümde de elde edilen bulguların kısa değerlendirilmesine ve önerilere yer verildi

BÖLÜM II

GENEL BİLGİLER

II.1. SERAMİK MALZEMELER

Seramik üretiminin geçmişi eski çağlara dayanmasına rağmen, seramik endüstrisinde ki gelişmeler tarih boyunca devam etmiştir. Seramik malzemeler, metal ve ametal (metal olmayan) elementlerin birbirlerine birinci derecede iyonik bağla bağlandığı inorganik, metal dışı malzemelerdir [8].

Seramikler sert, kırılgan, yüksek ergime derecesine sahip olması ile birlikte, düşük elektrik ve ısıl iletkenlik, ısıl kararlılığı olan ve yüksek basınca dayanıklılık gösteren kimyasal malzemelerdir. Seramik malzemelerin çoğu metaller gibi, kristal yapıdadır ve yapılarında fazla sayıda serbest elektron bulunmaması yönünden metallerden farklıdır. Çoğu seramik malzeme, serbest elektronları olmayışı nedeniyle saydam, ince tabakalı ve ısıyı iletebilir haldedir.

Seramikler genel olarak kullanım alanlarına ve özelliklerine göre klasik (geleneksel) ve ileri teknolojik seramikler olarak iki ana gruba ayrılmakla birlikte, sınıflandırılmalarında pek çok yaklaşım mümkündür. Seramikleri kimyasal bileşim, mineral içeriği, üretim yöntemleri, özellikleri veya kullanım alanlarına göre sınıflandırabiliriz [9].

İleri teknolojik seramiklerle, geleneksel seramiklerin karşılaştırılmaları şematik olarak Tablo II.1'de verilmiştir. Buna göre, ileri teknolojik seramikler geleneksel seramiklerden başlıca, hammadde, üretim yöntemleri ve mikro yapı açısından farklılıklar göstermektedir. Geleneksel seramikler, doğal hammaddelerden üretilirlerken, ileri teknolojik seramiklerin hammaddesi sentezleme yöntemleriyle yapay olarak hazırlanmaktadır. Bunun nedeni, yapay ham maddelerin istenmeyen maddelerden arındırılmış olarak çok saf halde ve istenilen fiziksel özelliklerde üretilebilmesidir [10].

Tablo II.1 İleri teknolojik seramikler ile geleneksel seramiklerin karşılaştırılması [25].

	Geleneksel Seramik	**İleri Teknolojik Seramik**
Hammaddeler	Doğal Hammaddeler; Kil, Kuars, Kalsit, Feldispat vb.	Yapay Hammaddeler; Al_2O_3, SiC, Si_3N_4, B_4C, ZrO_2 vb.
Şekillendirme	Slip döküm, Seramik çarkı	İzostatik pres, Ekstrüzyon
Sinterleme	Sinterleme işlemi fırınlarda yüksek sıcaklıklarda yapılır	
Ürünler	Porselen eşya, tuğla, kiremit	Türbin kanadı, Nükleer yakıtlar, Dielektrik malzemeler vb.
Mikroyapı	Optik mikroskop, SEM, TEM	
Maliyet	Ucuz	Pahalı

Günümüzde seramik malzemelere olan ilginin artmasının başlıca nedenleri; yüksek sıcaklık dayanımı, kimyasal kararlılığı, sert olmaları, erozyon ve aşınmaya karşı dirençlerinin yüksek olması, metallerden hafif olmaları ve maliyetlerinin ucuz olması şeklinde sıralanabilir [11].

Seramik malzemeler çoğunlukla metallerde olduğu gibi kristal yapılı, bazıları amorf yapılı, bazıları da hem kristal hem amorf yapılıdır. Fakat seramik kristallerde atomların dizilişi çok daha karışıktır. Örneğin; temel bir seramik hammaddesi olan kaolinit yani $Al_2Si_2O_5(OH)_4$'ün kristal yapısında Al, Si, O ve OH kökü olmak üzere dört değişik tür yapısal birey vardır. Seramik malzemelerde yapı taşlarının dizilişi değişik biçimlerde olabilir. Bunlar, üç boyutlu uzayda düzenli (kristal), bir düzlem boyunca düzenli ve tamamen düzensiz (amorf) dizilişlerdir.

Genel olarak seramiklerde kristal yapılar üç ayrı türe ayrılabilir.

1. AX Türü Yapılar
2. AmXp Türü Yapılar
3. AmBnXp Türü Yapılar

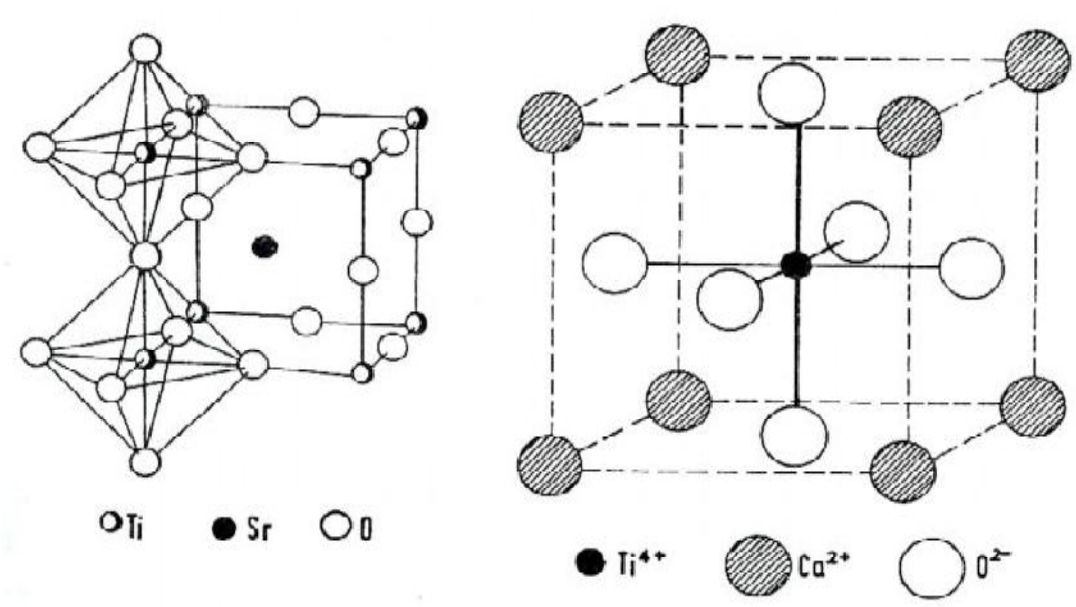
Tablo II.2 Önemli üçlü yapılara ait örnekler [10]

Yapı Adı	Formülü	Örnekler
Spinel	AB_2X_4	$FeAl_2O_4$, $ZnAl_2O_4$, $MgAl_2O_4$, $CoFe_2O_4$
Olivin	A_2BX_4	Mg_2SiO_4, $FeSiO_4$, Al_2BeO_4, Mg_2SnSe_4
Kalsit	ABX_3	$CaCO_3$, $MgCO_3$, $FeCO_3$, $MnCO_3$
Perovskit	ABX_3	$BaTiO_3$, $CaTiO_3$, $SrSnO_3$, $SnZrO_3$
Piroklor	$A_2B_2X_7$	$Bi_2Ti_2O_7$, $Am_2Zr_2O_7$, $La_2Zr_2O_7$, $Yb_2Ti_2O_7$

II.1.1 ABX_3 Perovskite Seramikler

Perovskite ailesine dâhil birçok titanat, elektronik, elektro-optik ve elektro-mekanik gibi çeşitli elektronik uygulamalarda kullanılır. Perovskite yapılı, Bariyum titanat, yüksek dielektrik sabiti ile çok katmanlı kapasitorler, piezoelektrik transistör ve çeşitli elektro-optik aletler gibi elektronik bileşenleri üretmek için yaygın olarak kullanılır.

Kübik perovskit büyük bir katyon ve anyon, bir de küçük ikinci bir katyon içerir. Büyük katyonlar, büyük anyonlarla birlikte sıkı paket kübik yapıyı meydana getirirken, küçük katyonlar da birim hücrede oktohedral boşlukların dörtte birini doldururlar. Şekil II.1 ideal bir perovskit yapısını göstermektedir. Bu yapıya örnek olarak, $BaTiO_3$, $SrTiO_3$, $KNbO_3$, $NaTaO_3$, $CslO_3$, $LaAIO_3$, $KMgF_3$, $BaLiF_3$, $SrLiH_3$, $Pb(Mg0.67Nb0.33)O_3$, $Ba(Zn0.33Nb0.67)O_3$ ve Pb(Fe0.67 W0.33)O verilebilir. Bu yapılarda bulunan iyonlar birbirlerine iyonik, kovalent veya iyonik-kovalent bağların bir karışımı şeklinde bağlanmışlardır [10].



Şekil II.1. İdeal Perovskit Yapısı

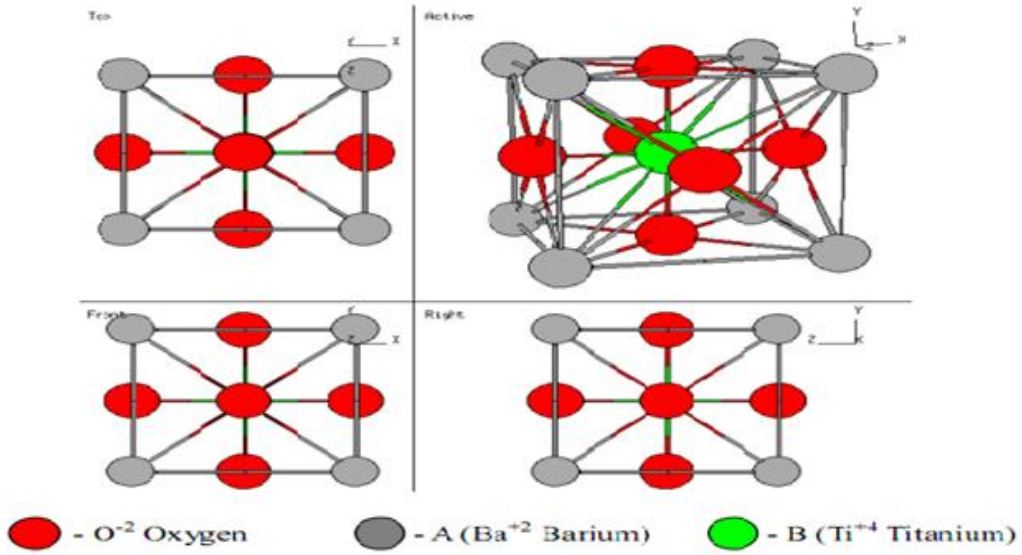
Bu tez çalışmasında incelenen $BaTiO_3$, ABO_3-tipi perovskite kristaller grubundadır ve en önemli kübik simetriye sahip ferroelektrik malzemeler arasında yer almaktadır. Özellikle ferroelektrik perovskitler arasında yine $BaTiO_3$ ve $BaZrO_3$, elektro-optikte dalga rehberlerinde, lazer frekansını katlandırma ve yüksek kapasiteli hafıza hücreleri gibi birçok farklı yerde teknolojik uygulamaya sahiptirler. Bunların yanı sıra ABO_3 tipi perovskit kristaller, süperiletken, magnetoresistans, ferroelektrik gibi birçok fiziksel özelliklere sahip malzeme sınıfındadırlar. Yine perovskitlerin yeni bir uygulaması, son zamanlarda ince film alan etkili transistorlerde kullanılan hibrid organik inorganik malzemelerde bulunmuştur [12].

$BaTiO_3$'ün voltaja olan duyarlılığı, yüksek dielektrik sabiti ve piezo-elektrik özelliğinden dolayı, çok-katmanlı kapasitör [13], termistör [14], opto-elektronik [15] olarakta kullanımını mümkün kılmaktadır. Ayrıca, $BaTiO_3$'ün karakteristik özelliklerinden dolayı elekromanyetik dalga soğurucusu olarak da kullanılır [16,17]. Aynı zamanda yüksek dielektrik sabitine sahip polimer malzemeler elektro-manyetik dalga soğurucusu olarak da kullanılmaktadır [16]. Bu nedenle, $BaTiO_3$ ün farklı frekanslardaki dielektrik davranışlarını incelemek oldukça önemlidir.

ABX_3 kompozisyonları eğer küçük B katyon fcc (yüzey merkezli kübik yapı) dizideki oktahedral ara yüzeyde yer kaplayan ise daha büyük bir katyon ile oksijenle

birlikte fcc kafes formu türev yapısı olan, fcc olarak kabul edilir. Burada B katyonunun en yakın komşusu ise sadece oksijendir [18].

Perovskite kübik yapının birim hücresi yapıda oksijen ve atomik dağılıma göre Şekil II.2 de görülmektedir.



Şekil II.2. : Perovskite yapısı

Şekil II.2 de, B (Ti^{+4} titanyum) un koordinasyon sayısı 6 iken A (Ba^{+2} Baryum) un koordinasyon sayısı idealize durumda 12 olarak görülebilir. Perovskite yapıdaki BTO tetragonal simetriye sahip olup cisim merkezlidir. Örgü sabitleri a= 3.994 A ve c=4.035 A dur. 125^0C altında ferroelektrik olup bu sıcaklığın üzerinde paraelektriktir. 5^0C nin altında ortorombik yapıda ferroelektrik ve -90 ^{0}C altında ise rombohedral yapıda ferroelektriktir.

II.2. Dielektrik Özellikler

Bir madde üzerine bir dış elektrik alan uygulandığında, enerji depolama yeteneği gösteriyorsa "dielektrik" olarak adlandırılır. Dielektriklerin en önemli özelliği, bir dış elektrik alanın etkisi altında kutuplanma yetenekleridir. Dielektrik sabiti (Permitivite-elektriksel geçirgenlik) bir alanın etkisi altında dış elektrik bölgede ne kadar enerji saklandığını ve malzeme içerisinde ne kadar enerji kaybolduğunu gösterir.

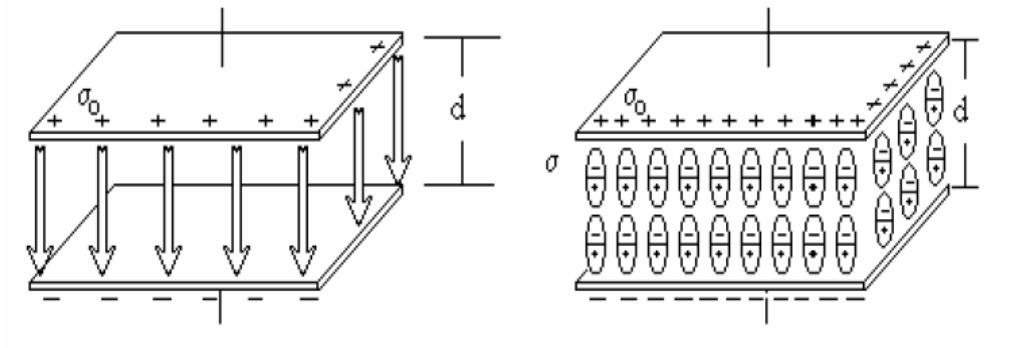
Malzemenin dielektrik sabiti iki elektrik yük arasındaki elektrostatik kuvveti azaltan bir miktardır [19].

Dielektrik malzemeler elektriği iletmezler, ancak uygulanan elektrik alandan etkilenirler. Elektrik alan etkisinde, elektron ve atomlar yer değiştirir. Bunun sonucunda elektrik yük merkezleri kayar ve elektriksel kutuplanma oluşur. Oluşan elektriksel dipoller, dielektrik malzeme yüzeyinde elektriksel yük birikimi sağlar. Dielektrik malzemeler valans ve iletim bandları arasında geniş bir enerji aralığına sahiptir. Bu nedenle, bu malzemeler yüksek bir özdirencine sahiptirler. Dielektrik malzemenin iki önemli uygulama alanı yalıtkanlar ve kondansatörledir. Yalıtkan olarak kullanılmalarının nedeni, elektrik devresinde yük transferini engellemeleridir [20].

Dielektrik özelliklerin çalışılmasının temel amacı, bir nesnenin bağıl geçirgenliği (permitivite) ile içermekte olduğu fazlar arasındaki ilişkiyi en iyi şekilde açıklamasıdır. Bu amaç için uygun olan ve aynı zamanda teknolojik anlamda da ilgi çeken faz diyagramının bir bölgesi ile sınırlıdır [21].

Dielektrik malzemeler veya elektriksel olarak yalıtkan malzemeler, elektrostatik alanlara uzun süre karşı koyabilen malzemelerdir. Bu malzemeler uygulanan doğru akım (DC-gerilim) etkisi altında elektrik akımının geçmesine karşı çok büyük direnç gösterirler, yani teorik olarak DC gerilim altında dielektriklerin hiç akım taşımadığı kabul edilebilir. Fakat uygulamalarda genellikle çok zayıf bir akım (sızıntı akımı) taşıdıkları saptanmıştır. Yani yalıtkan malzemelerin özdirenci çok büyük olsa da yine de sonlu bir değerdir. Yalıtkan malzemenin kalitesi, malzemenin özdirencinin büyük değerlerde olmasına bağlıdır [22].

Dielektrik teorinin, matematiksel olarak formüle edilmesi için alanlar ve yük yoğunluklarına bağlı olarak çalışılması uygundur. Bu durumu açıklamak için paralel plakalı bir düzlem kapasitör göz önüne alalım:



Şekil II.3. : (a) Vakumlu bir kapasitör. **(b)** Dielektrik maddeli bir kapasitör.

Şekil II.3.(a)' da, plakalar üzerindeki yükler, plakalar arasındaki uzayda bir E elektrik alanına neden olur. Şekil II. 3.(b).'de, plakalar üzerindeki yüklerin bir kısmı, dielektrik içindeki yüklerin yer değiştirmesiyle dengelenir ve plakalar arasındaki uzayda bir E elektrik alanı oluşturmaz.

Paralel plakalı bir düzlem kapasitör (kenar etkileri ihmal edilmiş) için, E elektrik alanı

$$E = \frac{V}{d} \qquad \textbf{(II.1)}$$

şeklinde tanımlanır. Burada d, plakalar arası uzaklık, V plakalar arasındaki potansiyel farktır. Temel elektrostatikte alan ve yük yoğunluğu arasında

$$E = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \qquad \textbf{(II.2)}$$

şeklinde bir ilişki vardır. Burada σ_0, plakaları arasında boşluk bulunan kapasitörün plakaları üzerindeki yük yoğunluğudur. $_0$ ise boşluğun dielektrik sabitidir.

Sabit bir dış gerilim altında bir dielektrik malzeme kapasitör içine konulduğunda, dielektriğin varlığıyla kapasitör içinden daha fazla yük akar. Dielektrik malzemenin konulması ve fazladan yük oluşumu için yeteri kadar uzun bir süre geçtikten sonra yük yoğunluğu

$$\sigma = \varepsilon_S . \sigma_0 \qquad \textbf{(II.3)}$$

şeklinde olur. Burada , ε_S dielektrik malzemenin yeteri kadar uzun bir zaman sonraki statik dielektrik sabitidir.

Dielektrik teoride genellikle

$$D = \frac{\sigma}{0}$$

veya **(II.4)**

$$D = \varepsilon' . \varepsilon_0 . E$$

şeklinde, Elektrik deplasman vektörü (yer değiştirme vektörü) D alan tanımı kullanılır. Burada σ , dış alan ve kutuplanmanın birleşik etkisi ile plakalar üzerinde toplanan toplam yük yoğunluğudur. ε′ ise malzemenin bağıl dielektrik sabitidir. Artan kapasitans, dielektriğin içerisinde pozitif ve negatif yüklerin normal konumlarında bir miktar yer değiştirmesi anlamına gelen kutuplanmadan kaynaklanır. Bu tür yer değiştirmeler her madde içerisinde az veya çok oluşur çünkü madde yüklü birimlerden oluşmuştur. P kutuplanması, yüklerin iç yer değiştirmesiyle plakalar üzerinde toplanan yük yoğunluğu şeklinde

$$\sigma = \varepsilon_0 . (\sigma_0 + P) \qquad \textbf{(II.5)}$$

ile tanımlanır.

(II.5) denkleminin (II.4) denklemi ile birleştirilmesiyle

$$D = \frac{\sigma}{0} = \frac{\varepsilon_0(\sigma_0 + P)}{\varepsilon_0} = \sigma_0 + P \qquad \textbf{(II.6)}$$

$$D = '. \varepsilon_0 . E = \sigma_0 + P . \varepsilon' \qquad \Longrightarrow \quad E = \frac{\sigma_0}{0} + \frac{P}{0} s \qquad \textbf{(II.7)}$$

$$'E = E + \frac{P}{0} \qquad \Longrightarrow \quad \varepsilon' E - E = \frac{P}{0} \qquad \textbf{(II.8)}$$

Dielektrik malzeme içindeki kutuplanma

$$P = {}_0 (' - 1)E \qquad \textbf{(II.9)}$$

biçiminde elde edilir.

Uygulanan elektrik alana bağlı olarak farklı dielektrik mekanizmaları vardır. Her dielektrik mekanizması kendi karakteristik frekansı etrafında merkezlenmiştir. Genel olarak, dielektrik mekanizması relaksasyon ve rezonans süreçleri olarak iki farklı durumda ele alınabilinir. Bu durumlar yüksek frekans bölgesinde rezonans ve düşük frekans bölgelerinde ise relaksasyona karşılık gelir. Permitivitenin frekansa göre değişimine bağlı olarak dört farklı polarizasyon mekanizması gösterir. Bunlar kısaca;

1. İyonik Relaksasyon: İyonik iletkenlik ara yüzey ve uzay yük relaksayonundan oluşur. İyonik iletkenlik düşük frekanslardan etkilenir ve sadece sistemdeki kayıplar ortaya çıkar. Ara yüzey relaksasyonu heterojen sistemlerde ara yüzey yük taşıyıcıları tuzaklandığı zaman meydana gelir.

2. Dipol Relaksasyon: Elektrik alan uygulandığında uyarılan dipollerin sıralanışı ve sürekliliğinden kaynaklanır ve sıcaklık ve çevredeki kimyasallara bağlı olarak değişir

3. Atomik Polarizasyon: Moleküllerdeki elektron dağılımının, dış alan uygulanmasına bağlı olarak zıt yüklü iyonların yörüngelerinden sapma yaparak indüklenmiş dipol moment oluşturmaları olarak bilinir infrared bölgesinde gözlenir ve dielektrik kayıp daha azdır.

4. Elektronik Polarizasyon: Nötr atomda pozitif yükler çekirdekte, negatif yüklü elektronlar ise, çekirdeğin çevresine dağılmış durumda iken uygulanan elektrik alanın şiddetine bağlı olarak, çekirdek ve elektronların zıt yönde yer değiştirmesi yüklü merkezlerinin birbirlerini çekmesi sonunda ulaşılan denge durumundaki indüklenmiş moment olarak bilinir. Elektromanyetik spekturumda görünür ya da UV frekans bölgesinde gözlenir.

II.3. Polimerler

Sentetik polimer bulunmadan önce, doğal kauçuk, selüloz, nişasta, vb. gibi doğal polimerik maddeler endüstride kullanılmaktaydı. Doğal polimerlerin kullanımı, çok eski tarihlere kadar uzanır. Kullanım amacına uygun olarak doğal polimerlerin yanı sıra maddenin işlenmesi, mekanik, fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre tarihsel gelişim içinde sentetik ve yarı sentetik polimerler geliştirilmiştir. Polimerler, uzun zincirli moleküller olup, monomer denilen çok sayıda daha basit birimlerin birbirine eklenmesiyle elde edilirler. Polimerlerin hem organik hem de inorganik kullanımları yaygındır. Endüstriyel ve teknolojik uygulamalara göre, yalıtkan, yarı iletken ve iletken polimerler sentezlenmektedir. Dolayısıyla sentetik polimerlerin sayısı, çeşitliliği ihtiyaca göre artmakta ve buna bağlı olarak da farklı tekniklerle araştırmalar her geçen gün gelişmektedir.

II.3.1. Anilin/Polianilin Tarihçesi

Polianilin (PANI) bazı metaller gibi benzer özelliklere sahip olan bir polimerdir. Polianilin, ilk olarak 1835 yılında anilinin yükseltgenmesiyle elde edilmiş ve daha sonraki çalışmalarında bu şekilde elde edilen her ürün için "anilin siyahı" terimi kullanılmıştır. Aromatik aminin kimyasal olarak yükseltgenmesiyle elde edilen ürünlerin analizini yapmıştır. Bundan sonra sulu sülfürik asit çözeltisiyle elde edilen son ürünün, koyu kahverengi bir çökelek olduğunu bulmuştur. 1904 'de, sulu HCl içindeki anilinin çözeltisinin benzer bir yükseltgenme gösterdiğini bulmuştur [23]. 1970'li yıllardan sonra yapılan araştırmalar da polianilinin iletkenlik özellikleri incelenmiş ve oldukça iletken bir polimer olduğu gözlenmiştir. Aynı zamanda 1990'ların sonlarında polianilinin esnek ve kullanışlı bir polimer olduğu ve bilgisayar çiplerine kadar pek çok uygulama alanlarında da kullanılabileceğine yönelik görüşler ileri sürülmüştür.

2000'li yıllara geldiğimizde ise gelişen teknoloji ve polianilin üzerinde yapılan çalışmalar sonucu; farklı formlarda veya kompozit olarak farklı materyallerle birlikte endüstride kullanılmasıyla ilgili yapılan çalışmaların sayısı gözle görülür bir

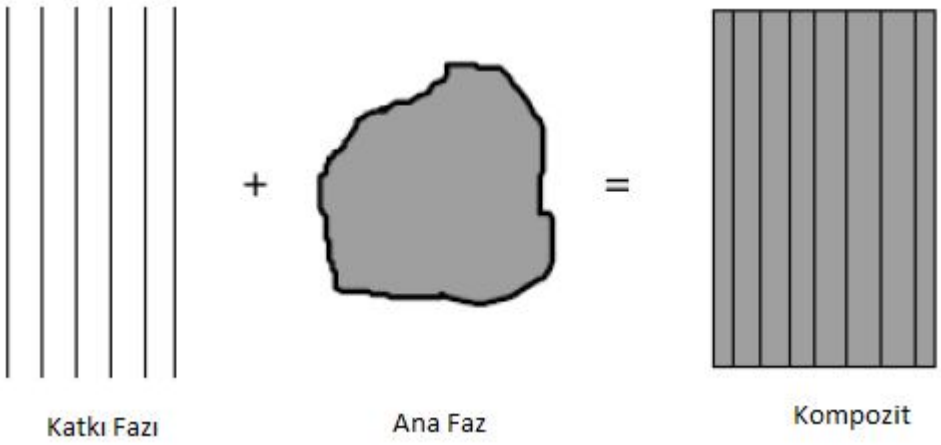
şekilde artmıştır. Aynı zamanda diğer iletken polimerlere göre ucuz ve çevreci olması polianiline olan ilginin artmasına neden olmuştur. [24].

II.3.2. Polianilinin Kullanım Alanları

Polianilinin; termal stabilitesi, ekonomik ve çevreci olması kolay sentezi ve özelliklerinin değişebilmesi, elektriksel iletkenliği, yüksek visikozitesi, iletkenlik değişimi, farklı oksidasyon basamakları, yüksek kapasitans değerleri ve renk değiştirme gibi pek çok özelliği yüzünden; elektriksel, elektronik termoelektrik, elektrokimyasal, elektromanyetik, elektromekaniksel, elektroreolojik gibi pek çok alanda kullanılmaktadır.

II.4. Kompozit Malzemeler

İstenilen ya da beklenilen amaçlara ve özelliklere uygun olarak, farklı iki veya daha fazla malzemenin makro/mikro-düzeyde belirli şartlar ve oranlarda farklı yöntemler kullanılarak elde edilen yeni özelliklere sahip malzemelere kompozit malzeme denir. Kompozit malzemeler, kendilerini oluşturan bileşenlerin üstün özelliklerini bir araya getirerek o maddelere kıyasla çok daha üstün özelliklere sahip yeni bir malzemedir. Cam elyaflı polyester levhalar, çelik donatılı beton elemanları, otomobil lastikleri ve seramik metal karışımı olan yapılar bunlara örnek verilebilir.



Şekil II.4. Kompozit

Kompozitler çok fazlı malzemeler olarak bilinirler ve sürekli bir ana faz ile onun içine dağılmış olan katkı fazı ile elde edilebilirler. Burada faz ile kastedilen, bir malzemenin içyapısı yönünden farklı olan kısımlarıdır ve iki türlü mikroskobik/makroskobik bir bileşimle elde edilir. Genel olarak kompozit, kendisini oluşturan malzemelerin tek başına sahip olamayacakları özellikleri gösterir [25].

Kompozit malzemeler gelişen teknolojide önemli bir yere sahip olup, farklı disiplinler içinde farklı süreçler ile farklı bileşenler kullanılarak elde edilebilirler. Bu tez çalışmasında da ele alınan metalik/polimer kompozitler ise çok geniş kullanım alanlarına sahiptir. Bu tür kompozitlerin boyutlarının ayarlanabilir olmasının yanı sıra, metalik malzemelerin korozyon ve polimer malzemelerin de yüksek sıcaklık kararsızlıklarını büyük ölçüde ortadan kaldıran özelliklere sahip olmaları önemli avantajlarıdır. Ayrıca, birçok özelliklerinin metallere göre farklılık göstermesi, özgül ağırlıklarının hafif olması kullanımda büyük avantajları arasındadır. Yine kompozitler malzemelerin yüksek mukavemeti, korozyona dayanımları, ısı, ses ve elektrik izolasyonu sağlamaları kullanım alanları için bir üstünlük sağlamaktadır. Bu özelliklerinden dolayı kompozit malzemeler, otomobil gövdesi ve tamponlarında, deniz teknelerinde, bina cephe ve panolarında, ev eşyalarında, tarım araçlarında, uzay ve havacılık sanayisinde, silah, roket ve diğer birçok sanayi alanında kullanılırlar.

II.5 Literatür Çalışması

Zhi-Min Dang ve arkadaşları, $BaTiO_3$/Polyimide nanokompozit filimler üzerinde yaptığı çalışmalarda polimerizasyon yöntemi kullanmışlar yüksek termal kararlılık ve dielektrik permitivite gözlemlemişlerdir. $BaTiO_3$ polimer matrisinde homojen dağılımı ve poly (amic asid) (PAA) başlangıç maddeleri arasında elektrostatik çekim olduğunu $BaTiO_3$/Polymide arasında ise hidrojen bağ etkileşmesinin gerçekleştiğini ileri sürmektedirler [26].

Philseok Kim ve arkadaşları, $BaTiO_3$/Phosphonic acid polimer nanokompozitler üzerinde yaptığı çalışmalarda Al elektrotlar arasında dielektrik nanokompozit film oluşturmuşlar, frekansa bağlı kapasitans ve kayıp faktörü ölçümlerinde yüksek dielektrik sabiti hesaplamışlar aynı zamanda bu tür yapıların kapasitör olarak da kullanılabileceğini öne sürmüşlerdir [27].

Kensaku Sonoda ve arkadaşları, barium stronium titanat/Polimer kompozitlerin dielektrik özellikleri üzerinde yaptıkları çalışmada carbonylic asidin karbon zincirlerinin uzunluğuna göre göreli permivitenin ve yüzey modifikasyonlarının parçacık dağılımına göre değiştiğini gözlemişler. Ayrıca kompozitin termal ve mekanik analizlerinde kompozitlerin mekanik özelliklerinin bu duruma bağlı daha çok etkilendiğini iddia etmiştirler [28].

Bu tez çalışmasının temelini oluşturan $BaTiO_3$/PANI üzerine özellikle de C.C.Yang ve arkadaşları ve H.C.Pant. ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmalar ön plana çıkmaktadır.

C.C.Yang ve arkadaşları, emisyon polimerizasyon yöntemi ile $BaTiO_3$/PANI nanokompozitleri elde edilmişler, spektroskopik ve mikrodalga soğurma özellikleri üzerine çalışmışlardır. Elde ettikleri sonuçlarda dielektrik ve manyetik özelliklerin oldukça uyumlu olduğunu ve yüksek frekanslarda mikrodalga soğurulmasının geniş bir frekans aralığında gözlemlendiğini ortaya koymuşlardır [29].

H.C.Pant ve arkadaşları ise $BaTiO_3$/PANI kompozitleri üzerine yaptıkları çalışmalarda, ağırlıkça farklı oranlarda $BaTiO_3$ ve polyanilini doğrudan katkılayarak homojen şekilde dağılmalarını sağlamışlardır. Spektroskopik ve dielektrik özellikleri üzerinde elde ettikleri sonuçlarda ise yapısal ve mikrodalga özelliklerini karşılaştırmışlardır. Elde ettikleri bulgularda, PANI konsantrasyonlarına göre dielektrik permitivitenin değiştiğini ve $BaTiO_3$ parçacıkları/PANI arasındaki etkileşmenin N-H bağıyla yakından ilgili olduğunu gözlemlemişlerdir [30].

III. BÖLÜM

III. 1 MATERYAL VE YÖNTEM

III. 1.1 Sol-Gel Yöntemi

Sol-gel yöntemi, ilk olarak tesadüfen 1846 yılında Ebelmen tarafından keşfedilmiş, ancak o dönemlerde fizikçiler tarafından yeterli ilgiyi görmemiştir. 1939 yılında SiO_2 ile film hazırlanabileceğini iddia eden Geffcken, önemli bir adım atarak 1953 yılından sonra sol-gel yönteminin uygulanabilir hale gelmesine önemli katkı sağlamıştır [31].

Katı malzemenin sıvı süspansiyon içindeki haline Sol denir. Sol, katı maddelerin sıvı içinde dağılmış olarak kalmasıdır. Moleküler arası Van der Walls ve elektriksel itme kuvvetlerinin etkisi yerçekimi kuvvetine göre daha fazla olduğu için solü meydana getiren malzemeler dibe çökmez. Bu durumda molekül çözelti içinde şişerek normal olması gerekenden daha büyük bir hacme kavuşur, bu maddeye de Gel denir [32].

Seramik ve cam malzemelerin yapımı için, Sol-Gel yöntemi çok yönlü bir çözelti işlemidir. Genellikle sol-gel yöntemi sıvı halde bulunan çoğunlukla da koloidal solden katı jel fazına geçişi kapsar. Kolloid; dispersiyon fazının 1-100 nm gibi çok küçük olmasından dolayı yerçekimi kuvvetleri ihmal edilir.

Sol-gel sürecinin,

- Hidroliz ve konsantrasyon oranı
- Alkoksidlerin cinsi
- Reaksiyon sıcaklığı
- Eklenen su miktarı

- Çözeltini Ph'ı

gibi bazı değişkenleri vardır [33].

Avantajları, sol-gel süreci ile ilgili düşük sıcaklıklarda kullanılması, çok küçük ölçüde yüksek kalitede iyi tozların oluşturulabilmesi, oda sıcaklığında sıvı halde kalabilmesinden dolayı optik kaplamalarda kolaylıkla uygulanabilmesi sayılabilir. Dezavantajları olarak, kimyasalların maliyetinin yüksek olması, kurutma esnasında hacimsel değişme ve çatlama gibi özellikler sayılabilir.

III. 1.2. $BaTiO_3$'ün Sol-Gel Yöntemiyle Elde Edilmesi

Sol-gel yöntemi, hem ince film hem de toz malzemeleri elde etmek için geleneksel bir yöntemdir ve istenilen özellikte parçacık boyutları elde edebilir. Basit, kontrol edilebilir olması ve düşük sıcaklıklarda üretim sürecinden dolayı, $BaTiO_3$ ün hazırlanmasında bu yöntem tercih edilmiştir. Gel'in yapısal ve fiziksek özellikleri, sol-gel yönteminin kimyasal modifikasyonu, konsantrasyon, hidrolizin oranına ve başlangıç için seçilen maddeye bir de sürecin diğer parametrelerine bağlıdır. Bu sentezi yaparken, Mazdiyansni ve arkadaşları yüksek saflıktaki Ba metallinin bir türevi olan barium isopropoxide kullanmışlar, bunun yanı sıra Flaschen ise başlangıç malzemesi olarak $Ba(OH)_2$ kullanmıştır. Ritter ve arkadaşları da sistemin içindeki $BaO\text{-}TiO_2$ fazın sentezini alkoxide-esaslı çalışmışlardır [34].

Bu tez çalışmasında, $BaTiO_3$ polikristal tozlar aşağıdaki yöntem kullanılarak sol-gel tekniği ile sentezlenmiştir. İlk olarak, baryum asetat, puratronic metaller (Alfa Aeser) ve Titanyum (IV) tert-butoxide (Aldrich) sıcaklığa dayanıklı kapalı bir kap içinde metanol katılarak oda sıcaklığında çözelti elde edildi. Çözeltiyi bir arada tutmak için buzul asetik asit bu çözelti içine atıldı. Daha sonra bu karışım, manyetik karıştırıcı ile 12 saat boyunca homojen ve saydam bir yapı oluncaya kadar oda sıcaklığında karıştırıldı, sonra kabın kapağı açılarak aynı sıcaklıkta 3 gün boyunca karıştırıldı. Polikristal yapı elde edildikten sonra 950 °C de 10 dk. tavlandı. $BaTiO_3$, Sol-Gel yöntemiyle, Bahçeşehir Üniversitesi'nde Doç. Dr. Lütfi Arda'nın Laboratuarında kendisiyle birlikte öğrencisi Arş. Gör. Doğan Akcan'ın katkılarıyla elde edilmiştir.

III.1.3 Kompozitlerin elde edilmesi

Bu tez çalışmasında incelediğimiz $BaTiO_3$/PANI kompozitlerini elde etmede iki farklı yöntem kullandık. Bunlardan biri polimerizasyon yöntemi, diğeri ise doğrudan katkılama ve karıştırma yöntemidir. Her iki yöntem de aşağıda kısaca anlatılmıştır.

III.1.3.1 $BaTiO_3$/PANI Kompozitinin Polimerizasyon Yöntemiyle Elde Edilmesi

$BaTiO_3$ tozları sol-gel metodu ile hazırlandı. $BaTiO_3$/PANI emisyon polimerizasyon yöntemi ile elde edildi.

$BaTiO_3$ nano tozlar deiyonize su içinde dağıtıldı ve 3 saat boyunca oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı kullanılarak karıştırıldı. Anilin ve sodyumdodesil benzen sülfonat (DBSA) (molar oranı Anilin: DBSA = 1: 3) daha önce hazırlanan $BaTiO_3$-su karışımına eklendi. Monomer-$BaTiO_3$-su karışımı 3 saat boyunca karıştırıldı ve ~ 0 °C ye kadar soğutuldu. Polimerizasyonu başlatmak için $(NH_4)_2S_2O_8$ in sulu çözeltisi kullanıldı. Polimerizasyon 12 saat boyunca ~ 0 °C de gerçekleştirildi. Elde edilen kompozit 24 saat boyunca 40 °C vakum etüvünde kurutuldu [29].

III.1.3.2. $BaTiO_3$/PANI Kompozitinin Doğrudan Karıştırma Yöntemiyle Elde Edilmesi

Bu yöntem ile de birbirinden farklı iki ayrı kompozit elde edildi. Öncelikle sol-gel yöntemiyle elde edilen $BaTiO_3$ 105 °C de yaklaşık 3 saat boyunca etüvde kurutuldu daha sonra 0,8 g $BaTiO_3$ ile 0,2 g PANI (Aldrich) yaklaşık 12 saat boyunca oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda karıştırılarak elde edildi. Bu yöntemle elde edilen ikinci örnek ise 0,6 g $BaTiO_3$ ile 0,4 g PANI (Aldrich) konsantrasyonları aynı işlemler uygulanarak elde edildi.

İki ayrı yöntemle elde edilen üç farklı örnek, mekanik pres yardımıyla yaklaşık 4 ton basınç ile sıkıştırılarak 10.5 mm çapında paletler haline getirildi.

III.1.4. Karakterizasyon İşlemlerinde Kullanılan Teknikler

III.1.4.1. X-Işınları Kırınımı (XRD)

X-ışınları kırınımı 1912 yılında Von Lue tarafından keşfedildikten sonra, günümüze gelene kadar bilimde ve endüstride birçok önemli uygulama alanına sahiptir. Kristal atomlarının geometrik düzeni ve aralarındaki mesafe hakkındaki bilgilerin çoğu doğrudan kırınım çalışmalarıyla belirlenmiştir.

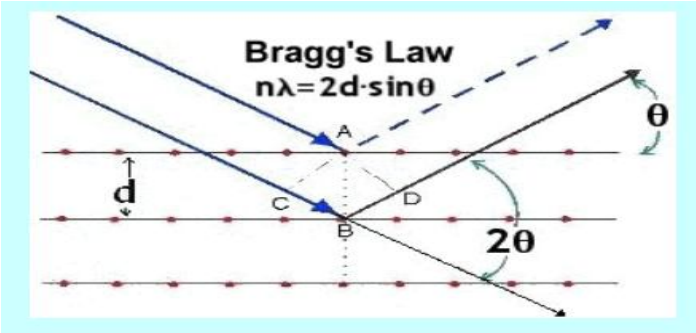
Fotonların kristal yapısı, nötronların ve elektronların kırınımı yoluyla incelenir. Bir X-ışını fotonunun enerjisi de dalga boyuna bağlı olarak

$$E = \frac{hc}{\lambda} \qquad \textbf{(III.1)}$$

dir, burada h Planck sabiti olup değeri $h=6.63*10^{-34}$ Js'dir. Denklem (III.1)'de yer alan sabit değerlerin yerine yazılması ile dalga boyu λ için aşağıda verilen ifade elde edilir.

$$\lambda = \frac{12400}{E} \qquad \textbf{(III.2)}$$

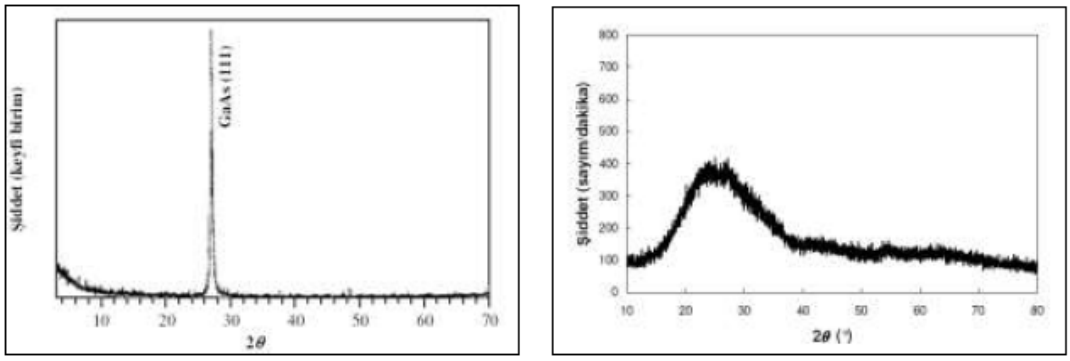
Bragg Yasası λ ve θ'nın uyumunu gerektirir. Üç boyutlu bir kristale herhangi bir açıyla çarpan λ dalga boyuna sahip tek renkli X ışınları genel olarak kristal tarafından yansıtılmayacaktır. Böyle bir kristalde Bragg yansımasının gerçekleştirilebilmesi için dalga boyunun veya açının taranması gerekir. Kırınım yöntemleri özellikle bunları gerçekleştirmek için düzenlenir.



Şekil III.1. Bragg Kırınım Yasası

III.1.4.2. Toz Kırınımı

X-ışınlarının toz kırınım deneylerinde, numunelerin iyice öğütülmesi ve mümkün olduğu kadar küçük tanelere ayrılması gerekmektedir. X-ışınları kırınımı kristal yapıya sahip maddeleri analiz etmek için diğer analiz yöntemlerine göre üstünlüklere sahiptir. Bunların en önemlilerinden birisi, cismi ayrı ayrı oluşturan kimyasal elementler cinsinden değil de numune içinde bulunduğu şekliyle açıklayabilmesidir. Ayrıca bu yöntemle malzemenin kristal dizilişe sahip olup olmadığı, kristal yönelimleri, tanecik büyüklükleri gibi özellikleri hakkında da bilgi elde edilir. X-ışınlarının dalga boyları numunedeki atomik mesafelerle orantılı olup, bu nedenle yapısal araştırmalarda numunenin özelliğinin kaybolmasına neden olmaz. Ayrıca numunelerin yapısal özelliklerinin amorf ya da kristal olup olmadığı belirlenebilmektedir. Amorf ve kristal yapılara örnek olan XRD grafikleri Şekil III.2.(a) ve Şekil III.2.(b)' de gösterilmiştir [35].



(a) **(b)**

Şekil III.2. (a) Kristalin XRD görüntüsü **(b)** Amorf yapının XRD görüntüsü



Şekil III.3. Rigaku SmartLab X-Işını Kırınım Cihazı

Şekil III.3. de deneylerimizde XRD ölçümlerini yaptığımız cihazın resmi görülmektedir.

III.1.4.2. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)

İnfrared (IR) spektroskopisi, elektromanyetik spektrumun kırmızı altı bölgesini inceleyen bir spektroskopidir. Soğurma spektroskopisi olup, yaygın olarak Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) olarak bilinir. Elektromanyetik spektrumun infrared bölgesi genellikle yakın, orta ve uzak kırmızı altı diye adlandırılır. Yüksek enerjili yakın kırmızı altı bölge, yaklaşık 14000-4000 cm^{-1} (0.8-2.5 μm dalga boyu) aralığında olup harmonik titreşimlerin uyarılmasına karşılık gelir. Orta-kırmızı altı bölge, yaklaşık 4000-400 cm^{-1} (2,5-25 μm) aralığına karşılık olup temel titreşim ve ilgili dönme-titreşim yapısını incelemek için kullanılabilir ve moleküler spektroskopi olarak bilinir. Uzak kırmızı altı bölge ise, yaklaşık 400-10 cm^{-1} aralığında mikrodalga bölgesine komşu uzanan (25-1000 μm) aralığına karşılık, düşük bir enerji bölgesindedir ve mikrodalga bölgesinde kısmen içerdiğinden dönü spektroskopisi içinde kullanılabilir.

FT-IR spektroskopisi ile ele alınan örneğin yapısal analizi için, elektromanyetik (em) spektrumun infrared bölgesinden madde üzerine ışın gönderilir. Gönderilen

ışınımın elektrik alan bileşeninin frekansı ilgili maddenin titreşim frekansı ile aynı olduğunda madde em ışınımı soğurur. Gelen ve çıkan ışınım arasındaki fark madde tarafından soğurulan ışınım olup, geçirgenlik/şiddet-dalga sayısı spektrumu incelenerek, ilgi maddenin yapısı hakkında bilgi edinilebilir.
Etkileşme,

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \qquad \textbf{(III.3)}$$

Beer-Lambert bağıntısı ile tanımlı olup, bir titreşimin kırmızı altı bölgede gözlenebilmesi için incelenen maddenin elektrik dipol momente sahip olması gerekir.

Molekülleri oluşturan atomların sürekli bir hareket içinde olmalarından dolayı, molekülün öteleme hareketleri ya da bir eksen etrafında dönme hareketleri etrafında ve kimyasal bağın uzunluğunun periyodik olarak azalıp artması veya moleküldeki açıların periyodik olarak değişmesine neden olan titreşim hareketleri gözlenir. Infrared (IR) spektroskopisi moleküllerde ortaya çıkan bu tür gerilme, düzlem içi ve düzlem dışı eğilme gibi birçok farklı titreşim hareketlerini inceler.

Ayrıca bu teknikte, Fourier Transformu kullanılmasının amacı, kaynak ve detektör arasındaki uyumu sağlamak ve böylece aynı anda tüm frekansları kaydedebilmektir. Bu durum aynı zamanda, çabuk bozulabilen biyolojik moleküllerin aktif durumda spektrumlarının alınmasını mümkün kılar [36].

Bu tez çalışmasında, Perkin Elmer 100 FT-IR Spectrometer System kullanılarak Kırmızı altı spektrumlar elde edilmiştir.



Şekil III.4. Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR Spektrometrenin görünümü

III.1.4.3. Scanning Electron Microscope (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) genel olarak, incelenen örnek atomlarının hızlandırılmış elektronların ile etkileşme ilkesine dayanır. Görüntüleme sisteminde, yüksek bir gerilim altında ivmelendirilen elektronlar, numunelerin bütün yüzeyini tarar. Elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışın tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir ve bunun sonucunda üç boyutta yüzey yapıları incelenir. Yine belirli derinliklerde yapı içinde yer alan katkı atomlarının veya polimer zincirlerin görsel pozisyonları belirli büyütme oranlarına göre elde edilebilir.

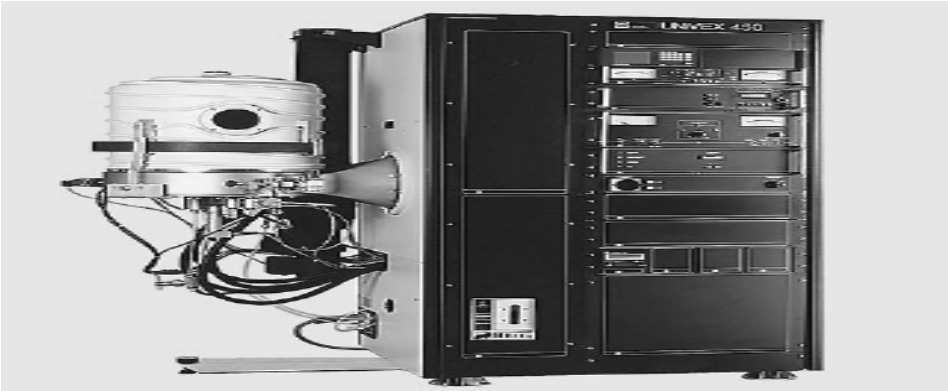


Şekil III.5. JEOL Scanning Electron Microscopes (SEM)

III.1.4.4. Dielektrik Ölçümleri

Dielektrik ölçümlere başlamadan önce, palet şeklinde 10.5 mm çapında sıkıştırılmış örneklerin fiziksel buharlaştırma yöntemiyle her iki yüzeylerinden aynı birim kesit alanlarda yüksek saflıkta alüminyum kontaklar alındı. Buharlaştırma

işlemleri Leybold Univex 450 kaplama cihazında ve 10^{-5} mbar basınç altında yapıldı. Kontakların yapıldığı adı geçen fiziksel buharlaştırma cihazı aşağıda görülmektedir.



Şekil III.6: Leybold Univex 450 Kaplama Cihazı

Her iki yüzeylerden Al kontak yapılmış omik numuneler, Hewlett Packard 4194A Impedance/Gain-Phase Analyzer (Agilient) kullanılarak, düşük frekanslı (100Hz–10^3 Hz) ve yüksek frekanslı (10^3- 4.10^6 MHz) aralıklarında ölçüm yapılmıştır.



Şekil III.7: Hewlett Packard 4194A Impedance/Gain-Phase Analyzer

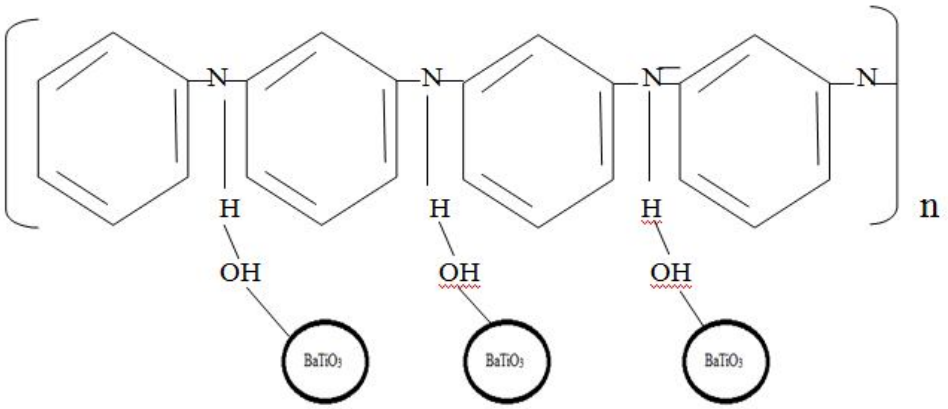
BÖLÜM IV

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

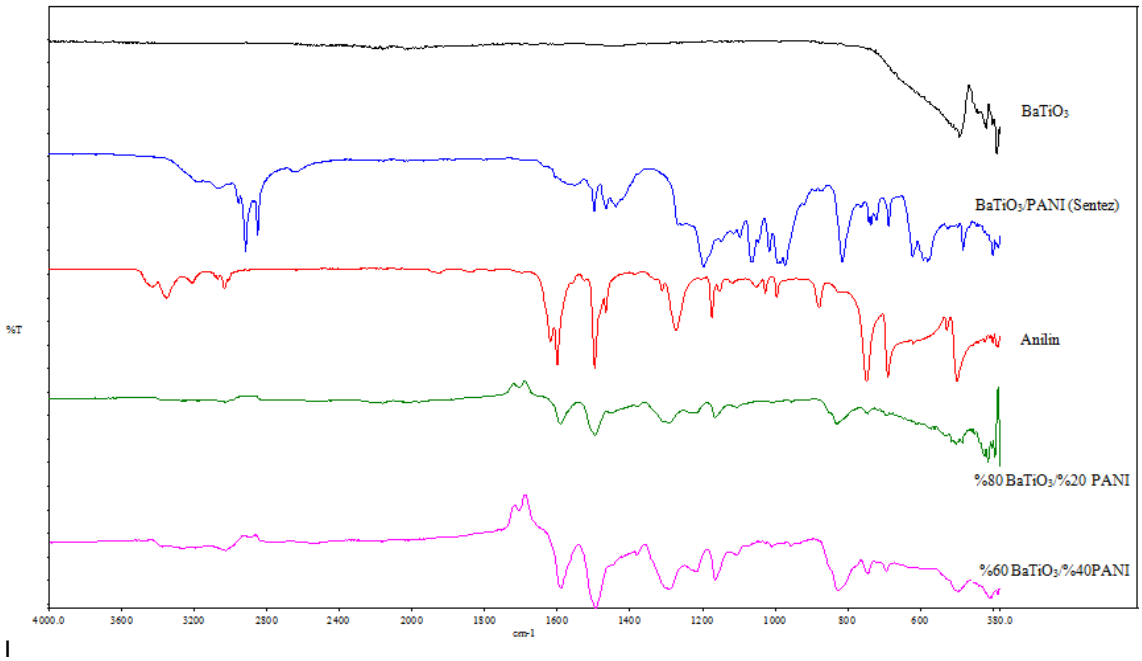
IV.1. FT-IR Sonuçları

Doğal halde anilin ve hem polimerizasyon yöntemi ile hem de katı katkılama yöntemi ile elde edilen örneklerin ayrı ayrı FT-IR spektrumları alınmıştır. Doğal halde saf anilinin FT-IR spektrumunda (Şekil IV.2'de); 3351.93 cm^{-1} N-H gerilme, 1618.23 cm^{-1} ve 1599.86 cm^{-1} NH_2 gerilme, 1496.99 cm^{-1} C-H bükülme, 1272.50 cm^{-1} C-N gerilme, 1272.50 cm^{-1} C-O gerilme, 1174.26 cm^{-1} C-H bükülme ve 747.78 cm^{-1} C-H gerilme karakteristik pikleri literatür ile uyumlu şekilde gözlenmiştir [29,30,37] . Sol-Gel yöntemi ile elde edilen $BaTiO_3$'ün FT-IR spektrumunda ise yine literatür ile uyumlu olarak, 560 ve 450 cm^{-1} Ti-O titreşimlerinden kaynaklanan $BaTiO_3$'ün karakteristik pikleri gözlemlenmiştir. Kompozit örneklerin FT-IR spektrumları incelendiğinde ise, anilinde 3351 cm^{-1} görülen N-H gerilme piki $BaTiO_3$/PANI kompozitinde kaybolmaktadır. Bu durum ağırlıklı etkileşmenin N-H bağındaki H atomları ile çözelti ortamındaki OH molekülleri arasında olduğu ve O atomları üzerinden $BaTiO_3$ moleküllerine bağlandığını göstermektedir. Benzer durum, Z. M. Dang ve arkadaşlarının $BaTiO_3$/Polyimide nanokompozit filmler üzerine yapmış oldukları çalışma ile uyumludur [26]. Yine FT-IR ölçümlerimizin sonuçları, H. C. Pant ve arkadaşlarının $BaTiO_3$/PANI kompozitlerin dielektrik özellikleri üzerine yapmış oldukları ölçümleri ile uyum içindedirler [30]. Ayrıca, doğrudan katkılama ile 0,2 g PANI ve 0,8 g $BaTiO_3$ kullanılarak hazırlanan kompozit örnekler ile 0,4 g PANI ve 0,6 g $BaTiO_3$ kullanılarak hazırlanan kompozit örneklerinin FT-IR spektrumları karşılaştırıldığında PANI miktarının artmasıyla piklerin şiddetlerinin arttığı görülmektedir. Bu da ortamda PANI'nin artmasıyla $BaTiO_3$'ın ince tabakalar halinde PANI tarafından çevrelenmesiyle $BaTiO_3$'ın karakteristik titreşim piklerinin gözlemlenmesinin zorlaştığı şeklinde yorumlanabilir. Tüm kompozit örneklerde titreşim frekansları etkileşmeye bağlı olarak, doğal haldeki aniline göre düşük frekans bölgesine bir miktar kaymaktadır. Bu değişim, özellikle N-H üzerinden H$\rightarrow$O etkileşmesinde NH_2 grubundaki N-H bağı kuvvet sabiti

azalmasına bağlı olarak, bükülme titreşiminin düşük frekans bölgesine kaymasına neden olmaktadır. Bu çalışmada elde edilen FT-IR sonuçlarına göre, PANI/$BaTiO_3$ etkileşmesinin reaksiyon şeması Şekil IV.1.'de ki gibi olduğu düşünülebilir.



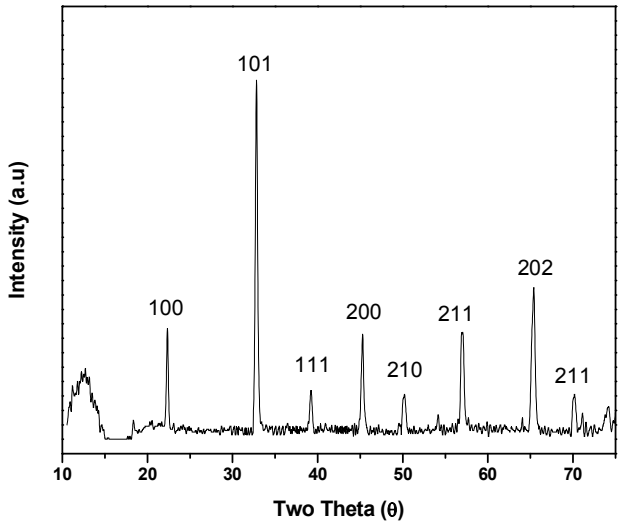
Şekil IV.1. $BaTiO_3$/PANI etkileşmesinin reaksiyon şeması



Şekil IV.2. FTIR grafik

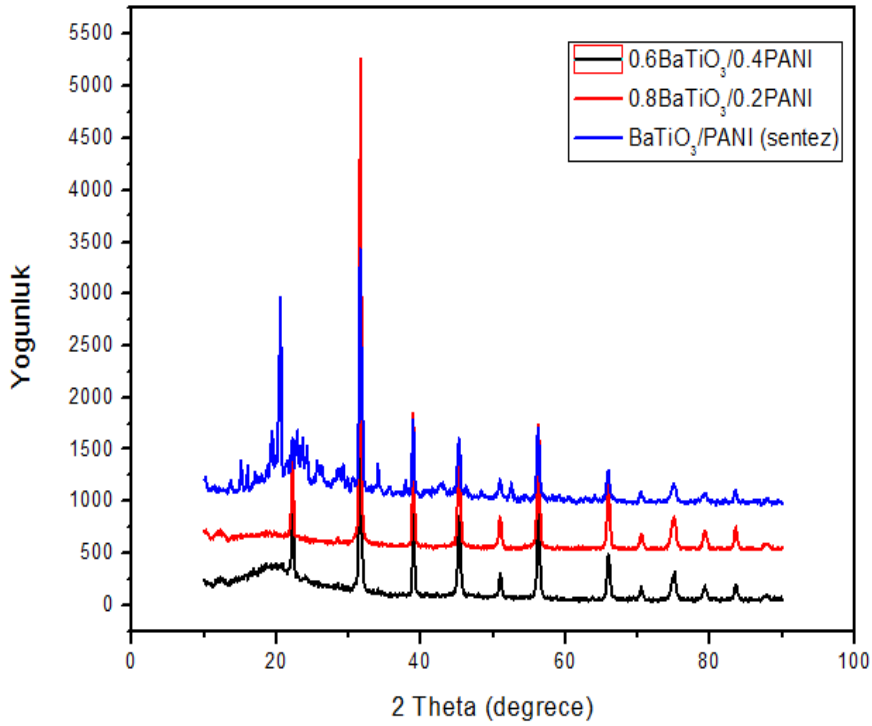
IV.2. XRD Sonuçları

$BaTiO_3$'ün literatürdeki XRD sonuçları Şekil.IV.3.'de verilmiştir [38].



Şekil IV.3. $BaTiO_3$ nanotozların XRD ölçüm sonuçları [38].

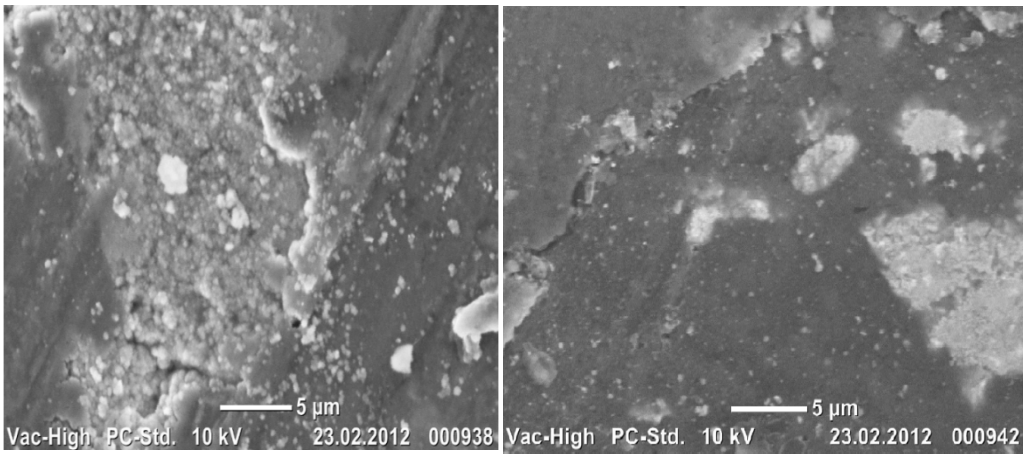
Bu tez çalışmasında sol-gel yöntemiyle sentezlenen $BaTiO_3$'ün yapısı literatür ile oldukça uyumlu olup, $BaTiO_3$'ün karakteristik kübik perovskit yapıda olduğu XRD sonuçları ile doğrulanmıştır. Aynı zamanda grafiklerden, kullandığımız $BaTiO_3$ nanotozların tetragonal yapıda oldukları ve örgü yapılarının yansıma düzlemleri (100), (101), (111), (200), (210), (211), (202), ve (211) olarak bulunmuştur (JCPDS# 31-0174) [39,40].



Şekil IV.4. Kompozitlerin XRD sonuçları

Polimerizasyon yöntemi ve katı katkılama yöntemi ile elde edilen $BaTiO_3$/PANI kompozit örneklerin XRD (kırınım) sonuçları ise Şekil IV.4. de toplu olarak verilmiştir. Şekil IV.4. den görüldüğü gibi, şiddetleri biraz değişmekle birlikte $BaTiO_3$ doğal haldeki yönelimleri değişmemiştir. Bu durum kompozit oluşumunda PANI'nin $BaTiO_3$ çevrelemesine rağmen $BaTiO_3$'ün kristal yapısının değişmediğini ve tetragonal perovskit yapısını koruduğunu ortaya koymaktadır. Yine Şekil IV.4.'den görüldüğü gibi polimerizasyon sonucu elde edilen $BaTiO_3$ /PANI'ün 22^0-23^0 (2θ) deki pikleri, katı katkılama yöntemi ile elde edilen örneklerde 24^0-27^0 arasındaki bölgeye kaymaktadır. Literatürde 26^0-27^0 (2θ) de PANI'nin doğal halde gözlenen yayvan piki dikkate alındığında, H.C. Pant ve arkadaşlarının çalışmalarında uyumlu olarak ortamdaki PANI konsantrasyonun artmasına göre $BaTiO_3$'ün (100) yönelimine karşılık gelen pikin birkaç derece kaymasına neden olmaktadır. Bu $BaTiO_3$/PANI etkileşmesini doğrulamaktadır. Etkileşme PANI'nin $BaTiO_3$'ü çevrelemesi şeklinde olup, $BaTiO_3$/PANI ara yüzeylerinde yapısal etkileşimler gözlenmemiştir. C.C.Yang ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmadaki XRD sonuçlarıyla bu sonuç uyuşmaktadır.

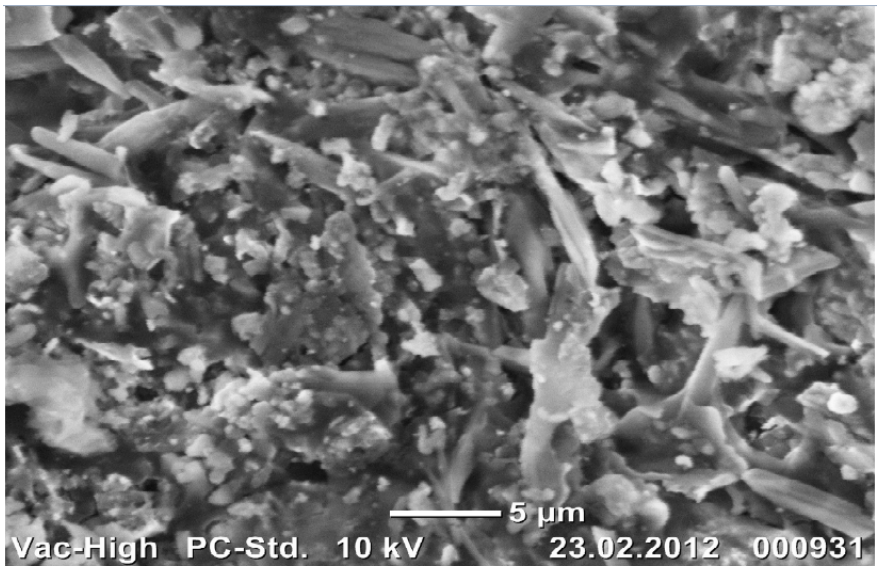
IV.3. SEM Sonuçları



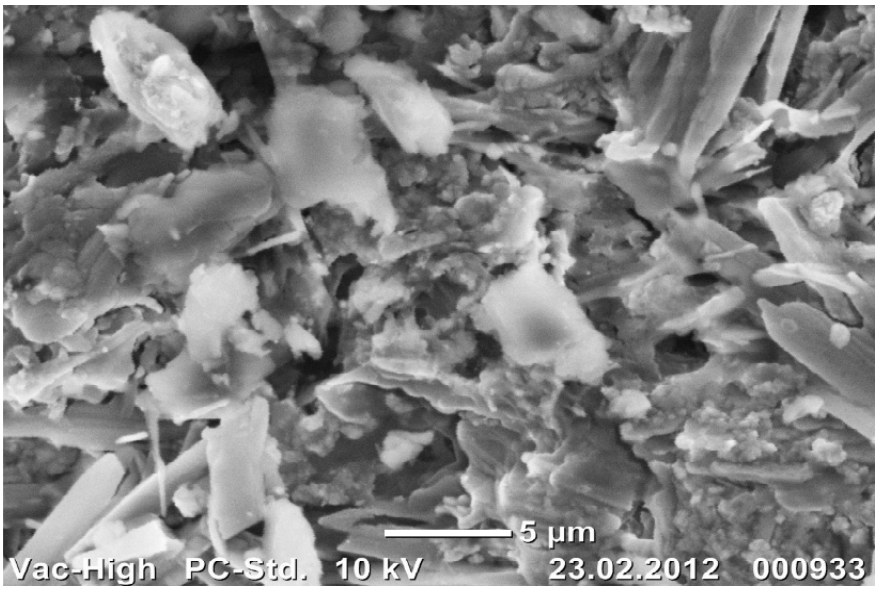
Şekil IV.5. (a) % 60 $BaTiO_3$/% 40 PANI **(b)** % 60 $BaTiO_3$/% 20 PANI

Şekil IV.5.(a) ve (b)'de, katı katı karışımı (katkılama) ile elde edilmiş olan kompozitlerin yüzey morfolojisine ait SEM görüntüleri görülmektedir. XRD sonuçları ile uyumlu şekilde $BaTiO_3$ oranının artmasına bağlı olarak, polimer matris içerisindeki dağılımının değiştiği görülmektedir. Bu değişim genelde bölgesel kümelenmeler şeklinde olup homojen değildir. Dağılımda $BaTiO_3$'ün tane boyut analizi yapılamadığından kümelenmelerdeki tane boyutlarına göre bir arada yığılmalarını yorumlamak zordur. Ayrıca, Şekil IV.5.(b)'deki kırılma hem SEM görüntülenmesi ile ilgili olumsuz bir durumdan hem de katı katkılanmada homojenliğin düzgün olarak sağlanamadığı şeklinde düşünülebilir.

Polimerizasyon yöntemi ile elde edilen $BaTiO_3$/PANI örneklerin SEM görüntüleri Şekil IV.6. (a), (b) ve (c) de görülmektedir.



Şekil IV.6. (a) Polimerizasyon yöntemi ile elde edilen $BaTiO_3$/PANI örneklerin SEM görüntüleri



Şekil IV.6. (b): Polimerizasyon yöntemi ile elde edilen $BaTiO_3$/PANI örneklerin SEM görüntüleri



Şekil IV.6.(c). Polimerizasyon yöntemi ile elde edilen $BaTiO_3$/PANI örneklerin SEM görüntüleri

Polimerizasyon yönteminde $BaTiO_3$ parçacıkların polimer matrisinin içinde gömülü bir dağılımı, literatüre uygun dağılım göstermekte ve Şekil IV.6.(a)'da görüldüğü gibi yoğun $BaTiO_3$ parçacıkları görülmektedir. Bununla beraber, Şekil IV.6.(c)'deki gibi derinlik arttığında çubuksu yapılar belirgin olarak ortaya çıkmaktadır. Bu durum, hem PANI'nin yüzeysel soğurma özelliği nedeniyle hem de $BaTiO_3$/PANI kompozitlerin hazırlanması sırasında $BaTiO_3$ moleküllerinin çözülmesi için $(NH_4)_2S_2O_8$ başlatıcısı ve ortamda yüzey aktifliği artırıcı (sodyumdodesil benzen sülfonat) etkisiyle, $BaTiO_3$ parçacıkları bir araya gelerek bu görünümü oluşturduğu şeklinde yorumlanabilir. Aynı zamanda bu SEM görüntüleri, PANI moleküllerinin $BaTiO_3$'ü çevrelediği ve $BaTiO_3$'ün kristal yapısının değişmediği sonuçlarını doğrular niteliktedir.

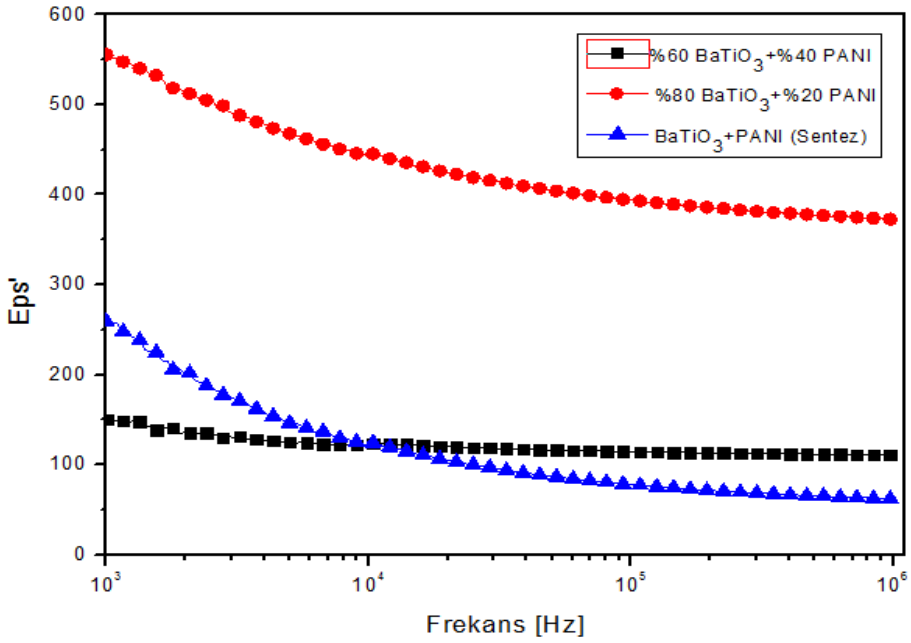
IV.4. $BaTiO_3$/PANI' nin Dielektrik Davranışlarının İncelenmesi

Polimerizasyon yöntemi ve katı katkılama yöntemi ile elde edilen $BaTiO_3$/PANI kompozit örneklerin her iki yüzeylerinden fiziksel buharlaştırma yöntemi ile Al kaplanarak, sandviç tipi omik kontaklar alınmıştır. Literatür incelemeleri dikkate alınarak en uygun durum 1 kHz-1MHz ve 1 MHz-40 MHz

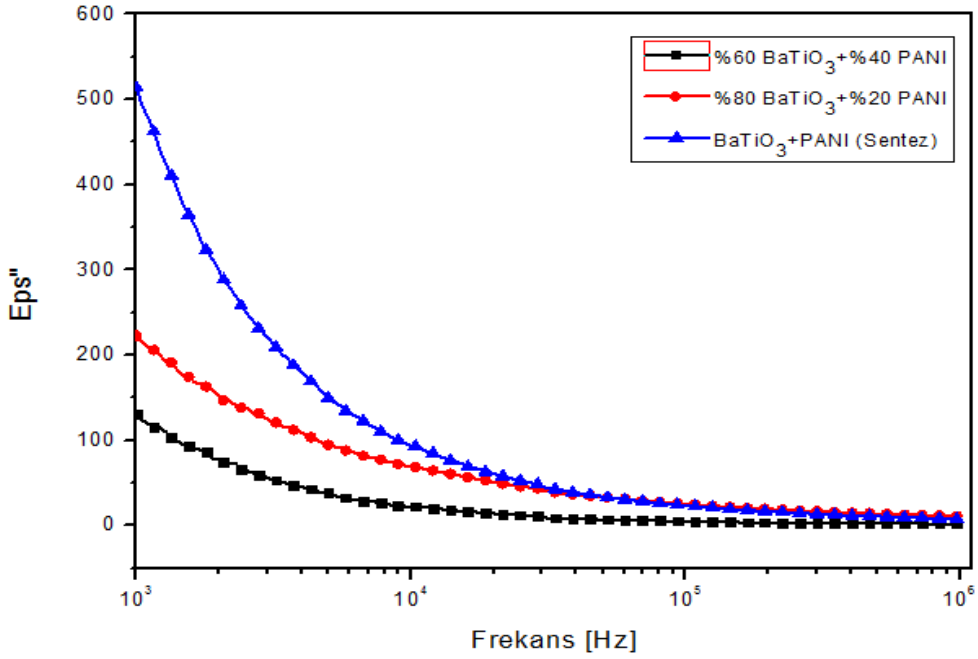
frekans aralıklarında yapılmış, empedans analizör ile dielektrik permivitenin reel (□') ve sanal (□") kısmı oda sıcaklığında frekans değişimine bağlı ölçülmüştür. Dielektrik permivitenin reel (□') ve sanal (□") kısımlarının 1 kHz-1 MHz ve 1 MHz-40 MHz frekans aralıklarına göre değişimleri sırasıyla Şekil IV.7.(a ve b) ve Şekil IV.8. (a ve b) 'de görülmektedir.

Literatürde çok sayıda faklı polimer ve organik moleküller ile $BaTiO_3$ etkileşmesine bağlı araştırmalar mevcuttur. Bunların bir kısmında ince film şeklinde hazırlanan örneklerin dielektrik davranışları genel olarak konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı incelenmiştir. Her iki inceleme sonuçlarında $BaTiO_3$ konsantrasyonunun artmasına özelliklede yüzeyde yoğunlaşmalara göre dielektrik sabiti artmakta ve kayıp faktörü azalmaktadır [41-44].

1 kHz -1 MHz frekans bölgesinde dielektrik permivitenin reel (□') ve sanal (□") kısımlarının frekansa bağlı değişimleri sırasıyla Şekil IV.7. (a ve b)'de görülmektedir.

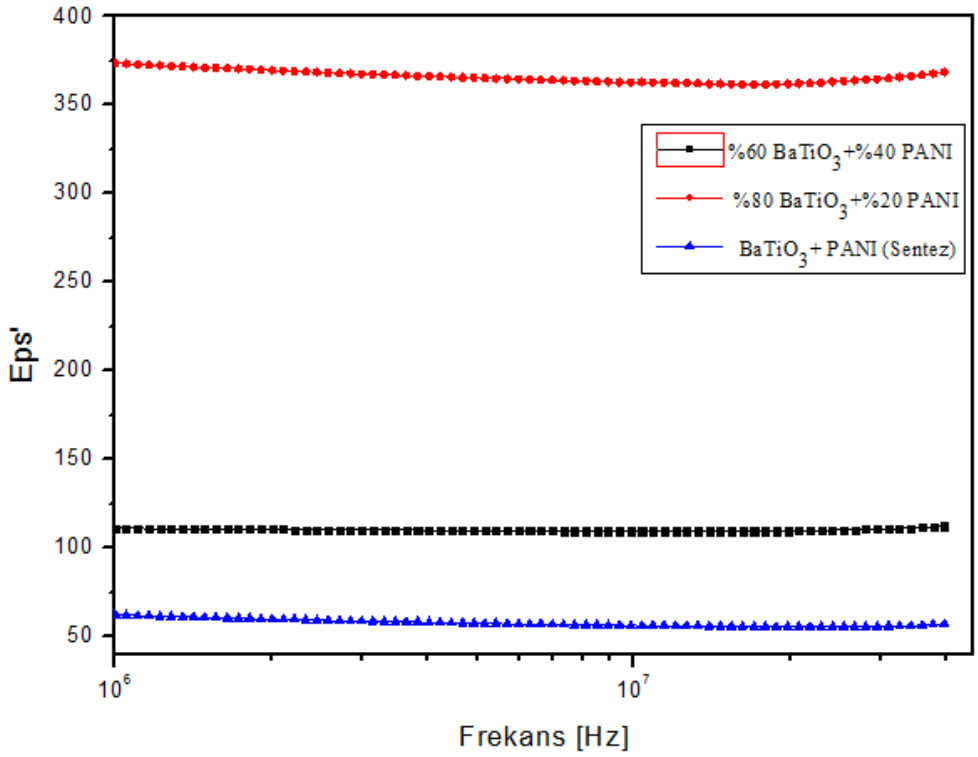


Şekil IV.7.(a) Düşük frekans için dielektrik permivite reel kısmı (□')

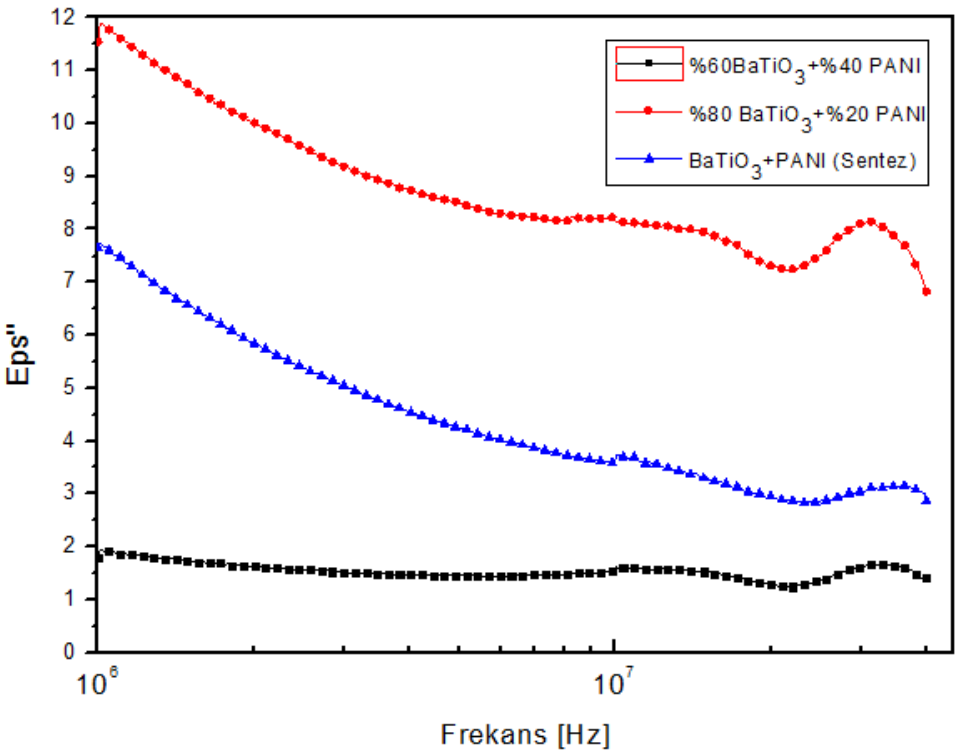


Şekil 4.7.(b) Düşük frekans için dielektrik permivite sanal kısmı (□")

Şekil 4.7.(a)'da görüldüğü gibi, 1 MHz frekans bölgesine kadar yapılan ölçümlerde, kompozit içerisindeki PANI konsantrasyonunun artmasına göre reel permivite (□') azalmaktadır. PANI'nin iletken polimer olduğu dikkate alındığında bu davranış beklenen bir durumdur. Özellikle sentez yöntemiyle elde edilen örnekte belirgin olmakla beraber tüm örnekler yaklaşık 10^4 Hz den sonra kararlı bir durum sergilemektedir. Bu davranış artan frekansla birlikte dielektrik sabiti ve kayıpların azaldığına ve kompozitlerin daha kararlı yapılara dönüştüğüne işaret etmektedir. Sanal permivitenin (□") frekansa bağlı olan değişiminde ise yine yaklaşık 10^4 Hz frekans değerinden sonra sanal permitivite yavaşlayan stabil bir durum sergilemektedir. Sanal permivitenin (□") frekansa bağlı eksponansiyel bu değişimi frekansın artması ile yapıdaki polarlanmanın azaldığı ve dielektrik iletkenliğin azaldığı şeklinde yorumlanabilir.



Şekil IV.8.(a) Yüksek frekans için dielektrik permivite reel kısmı (□')



Şekil IV.8.(b) Yüksek frekans için dielektrik permivite sanal kısmı (□")

$BaTiO_3$ konsantrasyonu ve yapı içindeki dağılımına göre dielektrik permitivite (□') kayda değer bir değişim göstermemektedir. Şekil IV.8.(a)'dan görüldüğü gibi, PANI konsantrasyonu azaldığında $BaTiO_3$/PANI kompozitin dielektrikliği yaklaşık dört kat artmaktadır. PANI'nin oldukça iyi bir iletken polimer olduğu dikkate alındığında bu beklenen bir durumdur. Polimerizasyon yöntemiyle elde edilen $BaTiO_3$/PANI kompozitte ise kararlı bir durum söz konusu olup, özellikle yüzeysel etkileşmeye bağlı $BaTiO_3$'in PANI tarafından çevrelendiği ve dielektrik permitivitenin (□') daha düşük değerde gözlenmesine neden olduğu söylenebilir. Aynı zamanda bu dielektrik özelliklerin yapısal sonuçlarla uyumluluğu ve onları destekler durumda olması bakımından önemlidir. Şekil IV.8.(a)'deki $BaTiO_3$/PANI kompozitlerinin dielektrik permivitesinin stabil davranışı bu tür örneklerin daha yüksek frekanslarda (GHz) elektromanyetik dalga soğurma özelliklerinin oldukça yüksek olabileceğini düşündürmektedir. Ancak hem bu tez çalışmasının amacı hem de yüksek frekans bölgesinde dalga kaynağı ve ilgili cihazların bölümümüzde bulunmaması nedeniyle ölçümler yapılamamıştır. H.C.Pant ve arkadaşlarının $BaTiO_3$/PANI kompozitlerin dielektrik özellikleri üzerine yaptıkları çalışmada, mikrodalga yüksek frekans bölgesinde dielektrik permitivitenin frekansa bağlı değişimini benzer davranış gözlemişlerdir. Bu durumun, yüksek frekanslarda dielektrik relaksasyonun artmasıyla $BaTiO_3$ tanecikleri ve PANI arasındaki bağlantıların olumsuz yönde etkilendiği şeklinde yorumlamışlardır [30].

Şekil IV.8.(b)'deki dielektrik permitivitenin sanal kısmının (□") frekansla değişiminden görüldüğü gibi, hem polarizasyon yöntemiyle elde edilen hem de katı katkılama yöntemiyle elde edilen kompozit örnekler benzer davranış sergilemektedir. Ancak, frekansın ~23 MHz den sonra katkılı örneklerde yayvan bir anomali gözükmekte ve dielektrik permitivitenin sanal kısmı (□") artma eğilimi göstermektedir. Bu durum, $BaTiO_3$ nanotozların polimer matrisine heterojen bir şekilde dağılımında, ortamda hidrojen transferine bağlı olarak yönelime göre dielektrik iletkenliğin bir miktar artmasına işaret etmektedir. Polimerizasyon sentezi ile elde edilen örnekte ise daha kararlı bir durum söz konusu artan frekansa göre dielektrik özellikler bir miktar değişmektedir.

Bu tez çalışmasında elde edilen bulgular bir çok literatür çalışmasıyla uyumludur. Kısaca bazı literatür çalışmaları ile karşılaştırmalar yapıldığında, $BaTiO_3$/PANI nano kompozitlerin polimerizasyon yöntemi ile elde edilmesinin, Z.-M. Dang ve arkadaşlarının $BaTiO_3$/Polyimide Nanokompozit üzerine yaptıkları çalışmayla dielektrik permitivite sonuçları uyumludur [26]. Yine, S. Liang ve arkadaşları ile R.A.Dine-Hsrt ve arkadaşlarının polimer katkılı nano kompozitlerin, yapısal, mekanik, kimyasal ve elektriksel özellikleri üzerine yaptıkları çalışmalarda polimer yoğunluğuna bağlı olarak bu özelliklerin önemli ölçüde etkilediğini gözlemlemişlerdir [45,46].

Polimer/seramik dielektrik malzemeler de polimer matrisi içinde inorganik parçacıkların dağılımının dielektrik sabitinin artmasına sahip olduğu, polimer ve seramik dolgu malzemeleri arasındaki uyumluluğu doğrudan etkilediği gözlenmiştir [47].

Lion ve arkadaşlarının polianiline ve polyinyalcohol karışımı üzerine yaptıkları dielektrik relaksasyon çalışmalarında ise polar OH gruplarında benzer bir O→H dipol moment yöneliminin uygulanan alanla relaksasyonu arttığını belirlemişlerdir [48].

BÖLÜM V

DEĞERLENDİRMELER ve ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, $BaTiO_3$ nano tozlar, kimyasal olarak sol-gel tekniği ile elde edildi ve $BaTiO_3$/polimer kompozitler iki farklı yöntemle sentezlendi. Bunlardan birincisinde doğrudan $BaTiO_3$/PANI katı-katı karışımı ve ikincisi ise $BaTiO_3$ aynı anda anilin ile birlikte kimyasal polimerizasyon yöntemi ile sentezlenerek kompozit örnekler elde edildi. Tüm kompozit örneklerin yapısal etkileşme parametreleri, Fourier Transform Infrared Spektoskopisi (FT-IR), Scanning Electron Microscope (SEM) ve X-Işınları Difraktometresi (XRD) ile yapıldı. Dielektriksel özellikleri, 100 KHz–1 MHz frekans ve 1 MHz–40MHz frekans aralıklarında empedans analizör ile incelendi.

Bu tez çalışmasında elde dilen sonuçlar IV. Bölüm de yorumlanmış ve literatür karşılaştırması yapılarak, literatüre uyumlulukları irdelenmiştir. Genel olarak bu tez çalışması için değerlendirme ve öneriler aşağıdaki gibi sıralanabilir.

I. Doğal halde saf anilin, sol-gel yöntemi ile elde edilen $BaTiO_3$'ün ve $BaTiO_3$/PANI kompozitlerin FT-IR spektrumunlarında, $BaTiO_3$'ün karakteristik pikleri gözlemlenmiş olmakla beraber, anilinin 3351 cm^{-1}'de görülen N-H gerilme piki $BaTiO_3$/PANI kompozitte kaybolmuştur. Bu durum moleküler etkileşmenin N-H bağındaki H atomları ile çözelti ortamındaki OH molekülleri arasında olduğu ve O atomları üzerinden $BaTiO_3$ moleküllerine bağlandığı şeklinde yorumlanmış ve bu mekanizmanın literatür ile uyumlu taslak şekli sonuçlar bölümünde verilmiştir.

II. XRD sonuçları, sentezlenen $BaTiO_3$'ün yapısının karakteristik kübik perovskit yapıda olduğunu doğrulamıştır. Polimerizasyon yöntemi ve katı katkılama yöntemi ile elde edilen $BaTiO_3$/PANI kompozit örneklerin XRD

sonuçlarında ise $BaTiO_3$'ün kristal yapısının değişmediği ve FT-IR sonuçlarını destekler nitelikte olduğu görülmüştür. Etkileşmelerin ağırlıklı olarak, PANI'nin $BaTiO_3$'ü çevrelemesi ile olduğu ve bir miktar $BaTiO_3$/PANI ara yüzeylerinde yapısal etkileşimlerin de söz konusu olduğu şeklinde yorumlanmıştır.

III. SEM görüntülerinde özellikle polimerizasyon yöntemiyle elde edilen $BaTiO_3$/PANI kompozit örneğinde, $BaTiO_3$ parçacıkların polimer matrisinde gömülü durumda heterojen dağıldığı ve literatüre uygun olduğu gözlenmiştir. Bu örnek için sonuçların PANI moleküllerinin $BaTiO_3$'ü çevrelediği aynı zamanda yukarıdaki sonuçlara uyumlu olduğu ve $BaTiO_3$'ün kristal yapısının değişmediği, katkılama ile elde edilen kompozit örneklerde ise sonuçların farklılıklar gösterdiği gözlenmiştir.

IV. 100 KHz–1 MHz frekans ve 1 MHz–40MHz frekans aralıklarında yapılan dielektrik ölçümler önemli sayılabilecek sonuçlar ortaya koymuştur. Her iki inceleme sonuçlarında $BaTiO_3$ konstrasyonunun artmasıyla orantılı olarak, dielektrik sabitinin arttığı ve kompozitlerin daha kararlı yapılara dönüştüğü gözlenmiştir. 100 KHz–1 MHz frekans bölgesinde sanal permivitenin (□") frekansa bağlı değişimi frekansın artması ile yapıdaki polarlanmanın azaldığı ve dielektrik iletkenliğinin de azaldığı şeklinde düşünülmüştür. 1 MHz–40MHz frekans bölgesinde ise özellikle dielektrik permivitenin reel kısmının (□') frekansa bağlı değişimi, stabil bir davranış sergilemiştir. Bu sonuç, bu tür örneklerin daha yüksek frekanslarda (GHz) elektromanyetik dalga soğurma değerlerinin oldukça yüksek olabileceğine ve literatüre katkı sağlayabileceğine işaret etmektedir.

V. Bütün bulgular dikkate alındığında, polimerizasyon yöntemi ile elde edilen $BaTiO_3$/PANI nano kompozit örneğin sonuçlarının, katı katkılama yöntemi ile elde edilen örneklere göre daha iyi ve daha uyumlu olduğu görülmüştür.

VI. $BaTiO_3$/PANI nano kompozitlerin sentezlenme işlemlerinde en verimli örneklerin elde edilmesine bağlı olarak, GHz frekans bölgesinde uygun elektromanyetik ışınım kaynağı ile yapılacak elektromanyetik soğurma ölçümlerinin endüstriyel ve teknolojik gelişmeler ile uygulama alanlarına olumlu katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

1. Çeviri Editörleri : KILIÇ E., KÖSEOĞLU F.; ve YILMAZ H., "Temel Kimya, Moleküller, Maddeler ve Değişimler", Ankara, C.1, **(1998).**

2. ERDİK E.," *Temel Üniversite Kimyası*", 5. baskı, Ankara **(1991).**

3. Rahmanifar M.S.; Mousavi M.F.; Shamsipur M.; and Heli H.: "*A Study on Open Circuit Voltage Reduction as a Main Drawback of Zn–Polyaniline Rechargeable Batteries*" Synthetic Metals Volume 155, Issue 3, 15, **(2005)**, 480–484.

4. Maison W.; Kleeberg R.; Heimann R. B.; and Phanichphant S.: "*Phase Content, Tetragonality, and Crystallite Size of Nanoscaled Barium Titanate Synthesized by The Catecholate Process: Effect of Calcinations Temperature*", Journal of the European Ceramic Society, 23, **(2003)**, 127-132.

5. Sengupta L. C. ; Stowell S. ; Ngo E. ; O'day M. E. and Lancto R. : " *Barium Strontium Titanate and Non-ferroelectric Oxide Ceramic Composites for Use in Phased Array Antennas*", Integrated Ferroelectrics: An International Journal; volume 8, Issue 1-2, **(1995)**, 77-88.

6. Sengupta, L. and Sengupta, S.:, "*Novel Ferroelectric Materials for Phased Array Antennas, Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control*", IEEE Transactions on , vol.44, no.4, **(1997)**, 792-797.

7. T.Kaya: "*Sol-Jel Yöntemi İle ZrO_2-Al_2O_3 Seramik Kompozit Oksit Üretimi, Karakterizasyonu ve ZrO_2'nin Parametrik etkilerinin İncelenmesi*"Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği, Ankara, Türkiye, **(2006)**.

8. Van Vlack, L.H.: "*Elements Of Materials Science and Engineering*", The University of Michigan, Addison-Wesley Publishing Company, USA, **(1989),** 380.

9. Geçkinli, A.E.: "*İleri Teknoloji Malzemeleri*", İ.T.Ü. Kimya-Metalurji Fakültesi Matbaası, İstanbul, Türkiye, **(1992)** 1-56.

10. Özkan, O.T.: "*Seramik I-II Lisans Ders Notları*" İ.T.Ü. Sakarya Mühendislik Fakültesi Metalurji Mühendislik Bölümü, Sakarya, Türkiye, **(1990)**.

11. Güner, Y.: "*Seramik* ", Gençlik Kitapevi A.Ş., İstanbul, Türkiye, **(1987)** 1-96.

12. ÇÖMEZ İ.**:** " *ABO_3 Tipi Perovskit Yapıların Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi*" Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, ADANA, Türkiye, **(2007)**.

13. Optitz M.R.; Albertsen K.; Beeson J.J.; Hennings D.F.; Routbort J.L. and Randall: C.A.J. of the American Ceramic Society, 86, **(2003)**,1879.

14. Dewitte C.; Elst R. and Delannay F.: "*On the Mechanism of Delamination Fracture of BaTi03-Based PTC Thermistors*", Journal of the European Ceramic Society, 14(6):, **(1994)**, 481-492.

15. Hernandez M.G.; Murillo A.G.; Romo F.J.C .,Vigueras D.J., Chadeyron G., Rosa E. and Boyer D., Int. J. Mol. Sci., 10, **(2009)**,4088.

16. Abbasa S.M.;Mahesh C.; Vermaa A.; Chatterjeea R. and Goel T.C.: "*Complex Permittivity and Microwave Absorption Properties of a Composite Dielectric Absorber*", Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, Volume 37, Issue 11, **(2006)**, 2148–2154.

17. Jing L.; Wang G.; Duan Y. and Jiang Y.: "*Synthesis and Electromagnetic Characteristics of the Flake-shaped Barium Titanate Powder",* Journal of Alloys and Compounds,Volume 475, Issues 1–2, **(2009)**, 862–868.

18. Yard. Doç. Dr. Hüseyin Ş. Soykan, "Seramik Malzemeler Ders Notları",Kocaeli Üniversitesi ,Metalurji Malzeme Mühendislik Bölümü,Kocaeli,;Türkiye,**(2009).**

19. GÖVER K.: "*Bazı Endüstriyel Malzemelerin Mikrodalga Dielektrik Sabiti Ölçülmesi*" Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi,Fen Bilimleri Enstitüsü ,Bursa, Türkiye, **(1996).**

20. Van Beek, L.K.M.: "*Prog. Dielectic.*", **(1967)** 69.

21. Kingery, W.D.: "*Ceramic Fabrication Processes*", John Wiley and Sons,London, UK, **(1960)** 201.

22. Yüceyurt Çelik Ş.: "*DC Elektrik Alan Altında Katı Kil Numunelerinin Dielektrik Özelliklerinin Empedans Analizörü İle Ölçümü*", Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi,Konya,Türkiye, **(2006)**.

23. Başbilen, B.: "*Yüzeyi Polianilinle Kaplanmış Princin Klorürlü Ortamdaki Elektrokimyasal Davranışı*", Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, Adana , Türkiye, **(2006),**5.

24. Engin, F. Z.: "*Polianilin Poliester (PANI/PES) ve Polianilim Poliamid (PANI/PA) Kompozit Kumaşlarının Oluşturulması, Elektromanyetik Kalkanlama Etkinliklerinin ve Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi*" , Marmara Üniversitesi,· Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekstil Eğitimi Anabilim Dalı

25. AKBULUT,H., "*Kompozit Malzemeler Ders Notları*", Sakarya Üniversitesi,(**2007)**.

26. Z. M. Dang; Y. Q. Lin;H. P. Xu;C. Y. Shi; S. T. Li and J. Bai: "*Fabrication and Dielectric Characterization of Advanced $BaTiO_3$/Polyimide Nanocomposite Film with High Thermal Stability*", Advanced Functional Materials,Volume 18, Issue 10, **(2008)**,1509–1517.

27. Kim P. : "*Phosphonic Acid-Modified Barium Titanate Polymer Nanocomposites with Hig Permittivity and Dielectric Strengt*", Advanced Materials, **(2007)** ,19,1001-1005.

28. Sonoda K.: "*Modification of the Dielectric Properties of 0-3 Ceramic-Polymer Composites by Introducing Surface Active Agents onto the Ceramic Filler Surface*", Composite Structures 92 , **(2010)** ,1052-1058.

29. Yang C.C.; Gung Y.J.; Shih C.C.; Hung W.C. and Wu K.H.: "*Infrared and Microwave Absorbing Properties of $BaTiO_3$/Polyaniline and $BaFe_{12}O_{19}$/Polyaniline Composites*", Composites Science and Technology, 70,**(2010)**,466-471.

30. Pant H.C.; Patra M.K.; Verma A.; Vadera S.R. and Kumar N.: "*Study of the Dielectric Properties of Barium Titanate-Polymer Composites*", Acta Materialia 54 , **(2006)**, 3163-3169.

31. Ewsuk K. G. , Glass S. J. , Loehman R. E. , Tomsia A. P. and Fahrenholtz W. G. : "*Microstructure and Properties of Al_2O_3-Al(Si) and Al_2O_3-Al(Si)-Si Composites Formed by in situ Reaction of Al with Aluminosilicate Ceramics*", Metallurgical and Materials Transactions A, Volume 27, Number 8, **(1996)**, 2122-2129.

32. Pehlivan, E.: "*Al_2O_3 Katkılı ZrO_2 İnce Filmlerinin Optik Özellikleri*" İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul**(2000)**.

33. Carter C.B. and Norton M. G.: "*Ceramic Materials Science and Engineering*", Springer, New York, NY, **(2007)**.

34. Klein, L. C,: "*Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics, and Specialty Shapes*", Noyes Publications ,US, **(1988).**

35. T. Arslan.: "*X-Işınları ve Kullanım Alanları*", *Lisans Tezi*, Gazi Üniversitesi, Gazi Eğitim Fakültesi, Ankara, Türkiye, **(2010)** 3–12.

36. K. Esmer, "*İçerikli Bileşiklerde Ana Örgü-Konuk Molekül Etkileşmelerinin Titreşimsel Spektroskopi ile İncelenmesi* ",Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, İstanbul,**(1996)**.

37. Charks J. Pouchert: *"The Aldrich Library of Infrared Spectra"* Editron III, Aldrich Chmral Gm. Inc., **(1997)**.

38. H.Bayraktar: "$BaTiO_3$, $Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$, $Co_xZn_{1-x}Fe_2O_4$,$Mn_xZn_{1-x}Fe_2O_4$,$Cu_xNi1-xFe_2O_4$ ve $Cu_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ Örneklerinin Elektromanyetik Soğurma Özelliklerinin İncelenmesi", Doktora Tezi,Kocaeli Üniversitesi, Kocaeli, Türkiye, **(2011)**.

39. Gorter, E.W.: "Saturation Magnetization and Crystal Cemistry of Ferrimagnetic Oxides", Philips Res. Perts.,9,295-298,**(1954)**.

40. Selim, M.S.; Turky, G.V.; Shouman, M.A.; El-Shobaky, G.A.: "Effect of Li_2O Doping on Electrical Properties of $CoFe_2O_4$", Solid State Ionics, 120, 173-181,**(1999)**.

41. Kobayashi Y.; Kurosawa A.; Nagao D. and Konno M.: "*Fabrication of Barium Titanate Nanoparticles-Polymethylmethacrylate Composite Films and Their Dielectric Properties"* ,Polymer Engineering &Science , Vol.49, Issue 6, **(2009)**,1069-1075.

42. Tan C.K.; Goh G.K.L. and Lau G.K.: "*Growth and Dielectric Properties of BaTiO3 Thin Films Prepared by the Microwave-Hydrothermal Method* ", Thin Solid Films, Volume 516, Issue 16, **(2008)**, 5545–5550.

43. Ramajo L.; Reboredo M. and Castro M.: "*Dielectric Response and Relaxation Phenomena in Composites of Epoxy Resin with $BaTiO_3$ Particles*", Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, Volume 36, Issue 9, **(2005)**, 1267–1274.

44. Dang Z. M.; Yu Y. F.; Xu H.P. and Bai J.: "Study on Microstructure and Dielectric Property of the $BaTiO_3$/Epoxy Resin Composites", Composites Science and Technology, Volume 68, Issue 1, **(2008)**, 171–177.

45. Liang S. and Ciannelis S.R.: Electronic Components and Tech Conference, **(1999)**, 171.

46. Dine-Hsrt R.A.and Wright W.W.: J.Appl.Polym. Sci. 11 **(1967)** 609

47. Xie S.H.; Zhu B. K.; Wei X. Z.; Xu Z. K. and Xu Y. Y. "*Polymide/$BaTiO_3$ Composites with Controllable Dielectric Properties*",Science Direct, Composites Part A 36, **(2005)**, 1152-1157.

48. Lian,A.; Besner,S.;and Dao,L. H.: "*Dielectric Relaxation of Polyaniline/Polyvinyalcohol Belend*", Materials Letters,21, **(1994)**, 215-220.

ÖZGEÇMİŞ

20 Ekim 1986 yıllında İstanbul'da doğdu. İlköğretim ve liseyi İstanbul'da tamamladıktan sonra 2005 yıllında Kocaeli Üniversitesi Fizik Bölümünü kazandı ve 2009 yıllında mezun oldu. Aynı yıl Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Bölümüne Tezli Yüksek Lisansa kayıt oldu. 2012 yılında Kocaeli Üniversitesi'nden Pedagojik Formasyonunu aldı.

Yüksek lisans eğitimi boyunca yapılan çalışmalar:

- H.BAYRAKDAR, **S.SİPAHİOĞLU**, E.BAŞARAN, L.ARDA, K.ESMER "$Ni_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ Nanoparçacıklarının 1MHz-3 GHz Frekans Bandı Aralığında Dielektrik Özelliklerinin İncelenmesi", Türk Fizik Derneği 27. Uluslararası Fizik Kongresi, TFD-27, İstanbul-TURKEY, 2010.
- ***S. SİPAHİOĞLU,*** *K. ESMER and L. ARDA* ***, "****Structural and Dielectric Properties of the PARAFFIN+* $BaTiO_3$ *and PANI+*$BaTiO_3$ *Composites",* Türk Fizik Derneği 28. Uluslararası Fizik Kongresi, TFD-28, İstanbul-TURKEY, 2011.
- *Derya MALKOÇ*, **Sinem SİPAHİOĞLU**, Kadir ESMER, Engin BAŞARAN, " P3HT ve P3HT+PCBM Filmlerin Optik Özelliklerinin Karşılaştırılması" , II. İleri Teknolojiler Çalıştayı, Bahçeşehir Üniversitesi, 9 Aralık 2011.

Yüksek lisans eğitimi boyunca katıldığı okullar:

19-23 Mayıs 2010 Nesin Matematik Köyü Uzay ve Zaman Çalıştayı, Şirince, Türkiye (TÜBİTAK tarafından verilen katılım bursu)
June 14-23, 2012, "International Henry Moseley School and Workshop on X-ray Science**"** ITAP Turunç Campus, Marmaris, TURKEY.

Eğitim ve Sertifikalar

1) JACOMEX, Glovebox Sistemi Cp (Concept) T4 model Eğitimi, 2011.
2) Perkin Elmer UV-VIS Lamda 35 Spectrometre,2011.
3) Laurell Techonologies Corporation, Spin Coater, 2011.
4) Bell Photonics, Polarize Optik Mikroskop, 2011.
5) Wayne Kerr Electronics, Precision Impedance Analyzers 6500B series (Empedans Analizörü), 2012.