T.C. RECEP TAYYİP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FARKLI SICAKLIK VE SÜRELERDE HİDROTERMAL METOTLA ÜRETİLEN BARYUM TİTANATIN X-IŞINLARI SOĞURMA KATSAYILARININ HESAPLANMASI

SAYNUR KURTULUŞ

TEZ DANIŞMANI DOÇ. DR. SONGÜL AKBULUT TEZ JURİLERİ PROF. DR. MEHMET ŞAHİN DOÇ.DR. NECATİ ÇELİK

> YÜKSEK LİSANS TEZİ FİZİK ANABİLİM DALI <u>RİZE-2016</u> Her Hakkı Saklıdır

T.C. RECEP TAYYİP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FARKLI SICAKLIK VE SÜRELERDE HİDROTERMAL METOTLA ÜRETİLEN BARYUM TİTANATIN X-IŞINLARI SOĞURMA KATSAYILARININ HESAPLANMASI

Doç. Dr. Songül AKBULUT danışmanlığında, Saynur KURTULUŞ tarafından hazırlanan bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulu kararıyla oluşturulan jüri tarafından 22/09/2016 tarihinde Fizik Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS** tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üye	eleri	Unvanı Adı Soyadı			
Başkan	•	Prof. Dr. Mehmet ŞAHİN			
Üye	•	Doç. Dr. Necati ÇELİK			
Üye	:	Doç. Dr. Songül AKBULUT			

İmzası



ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezi olarak hazırlanan bu çalışmada farklı sıcaklık ve süreçlerde elde edilen Baryum Titanat (BaTiO₃) numunelerinin X-ışını soğurma katsayısı hesaplanmıştır. Kütle soğurma katsayılarının ölçümleri, Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Nükleer Fizik Araştırma laboratuvarında gerçekleştirildi.

Sadece tez aşamamda değil yüksek lisansa başladığım günden beri her konuda maddi ve manevi yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen ve bu tezin hazırlanmasıyla yakından ilgilenen değerli danışman hocam Doç. Dr. Songül AKBULUT a en içten dileklerimle teşekkürlerimi sunarım. Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fizik Bölümü Atom ve Molekül Fiziği Anabilim Dalı Başkanı Prof. Dr. Mehmet ŞAHİN hocama her türlü desteği için teşekkürü bir borç bilirim. BaTiO₃ numunelerini üreterek ve XRD/FT-Raman analizlerini yaparak tez çalışması konusunun belirlenmesine ve araştırma sonuçlarının doğrulanmasına büyük destek veren Dr. Murat ÖZEN hocama teşekkürlerimi borç bilirim. Numunelerimin ölçüme hazırlanması aşamasında destek olan Dr. Fatih YILMAZ' a teşekkür ederim.

Doğduğum günden beri yanımda olan, bulunduğum yeri onlara borçlu olduğum canım ANNEM, BABAMA ve desteğini hep yanımda hissettiğim kardeşlerime sonsuz şükranlarımı sunarım.

Saynur KURTULUŞ

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Tarafımdan hazırlanan farklı sıcaklık ve sürelerde hidrotermal metotla üretilen baryum titanatın X-ışınları soğurma katsayılarının hesaplanması başlıklı bu tezin, Yükseköğretim Kurulu Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesindeki hususlara uygun olarak hazırladığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal işlemi kabul ettiğimi beyan ederim. 20/10/2016

Saynur KURTULUŞ

Uyarı: Bu tezde kullanılan özgün ve/veya başka kaynaklardan sunulan içeriğin kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

FARKLI SICAKLIK VE SÜRELERDE HİDROTERMAL METODLA ÜRETİLEN BARYUM TİTANATIN X-IŞINLARI SOĞURMA KATSAYILARININ HESAPLANMASI

Saynur KURTULUŞ

Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi Danışmanı: Doç. Dr. Songül AKBULUT

Çalışma kapsamında, peroxo-hydroxide ve hidrotermal metoduyla 80, 100, 150 ve 200°C'de 15 dakika ile 120 saat arasında değişen sürelerde üretilen BaTiO₃ (baryum titanat) örneklerinin soğurma katsayıları hesaplanmıştır. Ölçümler gama dedektörünün X-ışınları enerjisi aralığında bir coaxial HPGe dedektörü (Ortec, GEM55P4-95 model) yardımıyla yapılmıştır. 1,3 cm çaplı pelletler haline getirilen örnekler 59,54 keV enerjide ²⁴¹Am radyoizotop kaynağı kullanılarak uyarılmış ve 300 sn boyunca sayılmıştır. Yapılan FT-Raman ve XRD analizleri göstermiştir ki, sıcaklık ve süre arttıkça tetragonal BaTiO₃ yapısı daha belirgin olarak ortaya çıkmıştır. Süre ve sıcaklık parametrelerine bağlı olarak reaksiyondaki kinetik değişimler sonucu baryum titanat yapısının türevleri (BaTi₂O₅ ve Ba₂TiO₄) de gözlemlenmiştir. XRD ve FT-Raman teknikleri ile gözlemlenen baryum titanat türevleri ile hesaplanan soğurma katsayılarındaki farklılıkların birbirini desteklediği gözlemlenmiştir.

2016, 42 sayfa

Anahtar Kelimler; BaTiO₃, Hidrotermal metot, Soğurma Katsayıları, XRD, FT-Raman

ABSTRACT

DETERMINATION OF X-RAY ABSORPTION COEFFICIENT COEFFICIENT OF HYDROTHERMALLY SYNTHESIZED BARIUM TITANATE AT DIFFERENT TEMPERATURES AND VARYING REACTION TIMES

Saynur KURTULUŞ

Recep Tayyip Erdoğan University Graduate School of Natural and Applied Sciences Department of Physics Master Thesis Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Songül AKBULUT

In this work, the absorption coefficient of hydrothermally synthesized BaTiO₃ (barium titanate) was calculated. BaTiO₃ was prepared via the peroxo-hydroxide method and hydrothermally synthesized at 80, 100, 150, and 200°C and reacted for varying reaction times between 150 min up to 120 h. Absorption coefficient measurements were done with a coaxial HPGe gama detector (Ortec, GEM55P4-95) with a working range in the X-ray energy region. The samples were made into pellets of 10 mm and were exposed to ²⁴¹Am radioisotopes at energy of 59.54 keV for 300 second. FT-Raman and XRD revealed that increasing the hydrothermal temperature and the reaction time promoted the formation of phase pure BaTiO₃ with a mainly tetragonal crystal structure. At the early stages of the hydrothermal reaction secondary barium titanate phases (BaTi₂O₅ and Ba₂TiO₄) were also observed which affected the absorption coefficient values. It was observed that the formation of these secondary barium titanate phases was in conjuction with the calculated attenuation coefficient values.

2016, 42 pages

Key Words; BaTiO₃, hydrothermal method, Attenuation Coofficient, XRD, FT-Raman

ÖNSÖ	DZ	I
TEZ E	TİK BEYANNAMESİ	II
ÖZET	·	III
ABST	RACT	IV
İÇİNE	DEKİLER	V
ŞEKİI	LLER DİZİNİ	VII
TABL	OLAR DİZİNİ	VIII
SEMB	BOLLER ve KISALTMALAR DİZİNİ	IX
1.	GENEL BİLGİLER	1
1.1.	Giriş	1
1.2.	Elektromanyetik Radyasyonun Madde İle Etkileşmesi	6
1.3.	Elektromanyetik Radyasyonun Soğurulması	7
1.3.1.	Fotoelektrik Olay	
1.3.2.	Çift Oluşumu	9
1.3.3.	Compton Saçılması	
1.4.	Soğurma Katsayıları	
1.4.1.	Lineer Soğurma Katsayısı	11
1.4.2.	Kütle Soğurma Katsayısı	
1.4.3.	Soğurma Kıyıları	
1.5.	Seramik Malzemeler	16
1.5.1.	ABX3 Perovskite Seramikler	17
1.5.2.	Titanat Yapılar	19
1.5.3.	Baryum Titanat ve Özellikleri	19
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR	
2.1.	Örneklerin Üretilmesi	
2.1.1.	Prexo-Hydroxide Ön Çözeltisinin (Precuresor) Hazırlanması	
2.1.2.	Ön Çözeltisinin(Precuresorlerin) Hidrotermal Süreçten Geçirilmesi	
2.2.	Kütle Soğurma Katsayılarının Belirlenmesi	
2.2.1.	Numunelerin Analize Hazırlanması	
2.2.2.	Ölçüm Sistemi ve Örneklerin Analizi	

İÇİNDEKİLER

2.2.3.

2.3.	Örneklerin Yapısal Analizleri	. 28
2.3.1.	XRD Analizleri	. 28
2.3.2.	FT-Raman Analizleri	. 28
3.	BULGULAR	. 29
4.	SONUÇLAR	. 35
5.	ÖNERİLER	. 36
KAYN	AKLAR	. 37
ÖZGE	ÇMİŞ	. 42



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.	Elektromanyetik radyasyonun madde ile etkileşmesi	7
Şekil 2.	Elektromanyetik radyasyon etkileşmelerinin soğurucunun atom numarasına ve radyasyonun enerjisine göre değişimi	8
Şekil 3.	Fotoelektrik olay	8
Şekil 4.	Çift Oluşumu	9
Şekil 5.	Compton Saçılması 1	0
Sekil 6.	Kalınlığı dt olan bir maddede X-ışını soğurulması 1	1
Şekil 7.	Kütle soğurma katsayısının dalga boyuna göre değişimi 1	4
Şekil 8.	Herhangi bir dalga boyu için kütle soğurma katsayıları ,daha uzun dalga boylarının tüm soğurma kıyılarındaki fotoelektrik işlemlerin	6
Şekil 9.	Perovskite Yapisi 1	9
Şekil 10.	BaTiO ₃ Yapısının gösterimi	:0
Şekil 11.	BaTiO ₃ 'ın histerisiz eğrisinin farklı sıcaklıklardaki durumu 2	20
Şekil 12.	(a) 1.3 cm çapında pelletler (b) Hidrolik pres aleti	2
Şekil 13.	X - ışınları soğurma ölçümleri için kullanılan deney geometrisi 2	24
Şekil 14.	1,5saat, 200°C, 0.05M özelliklerde hazırlanan 75 nolu numuneye ait spektrum 2	:6
Şekil 15.	24 saat, 150°C, 0.2M özelliklerde hazırlanan 97 nolu numuneye ait spektrum 2	6
Şekil 16.	BaTiO ₃ kristal yapısının oluşumu 2	:9
Şekil 17.	80°C (120sa) ve 100°C (24sa) üretilen örneklerin XRD diyagramları	0
Şekil 18.	24 saatte farklı sıcaklıklar (150°C ve 200°C) ve molaritelerde (005M, 01M ve 02M) üretilen örneklerin XRD diyagramları	50
Şekil 19.	24 saatte farklı sıcaklıklarda (100°C, 150°C ve 200°C) üretilen örneklerin XRD diyagramları	51
Şekil 20.	80°C (120) ve 100°C (15dk-120sa) üretilen örneklerin FT-Raman	21
Şekil 21.	24 saatte farklı sıcaklıklarda (100°C, 150°C ve 200°C) üretilen örneklerin FR Raman spektrumları	k- 52
Şekil 22.	120 saatte 80°C ve 100°C'de üretilen örneklerin FR-Raman spektrumları 3	2
Şekil 23.	200°C'de 15dk -120 saatde üretilen örneklerin FT-Raman spektrumları 3	2
Şekil 24.	150°C'de ve 24 saat boyunca farklı molaritelerde (005M, 01M ve 02M) üretilen örneklerin FT-Raman spektrumları	52

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1. Önemli üçlü yapılara ait örnekler (Özkan, 1990)	17
Tablo 2. Çalışmada kullanılan numuneler ve numunelerin özellikleri	23
Tablo 3. Oluşan kristal yapılar için WinXCOM programından alınan teorik değerler	27
Tablo 4. Çalışmada kullanılan numuneler ve numunelerin analiz sonuçları	. 33



SEMBOLLER DİZİNİ

С	Işık hızı
e	Elektronun yükü
FWHM	Bir pikin yarı maksimumdaki tam genişliği
FCC	Yüzey merkezli kübik yapı
ħ	Plank sabiti
Ι	Radyasyon şiddeti
I_0	Gelen fotonun șiddeti
m	Kütle
m ₀	Elektronun durgun kütlesi
М	Atomik Kütle
N	Avagadro sayısı
t	Birim yüzeydeki numune kalınlığı
Ζ	Atom numarası
Φ	Bağlanma enerjisi
$\Phi_{\rm K}$	K tabakası bağlanma enerjisi
λ	Dalga boyu
γ	Gama fotonu
μ	Lineer soğurma katsayısı
$\mu_{\rm m}$	Birim kütle başına birim alandakisoğurma
μ/ρ	Kütle soğurma katsayısı
ρ	Yoğunluk
3	X-ışınları enerjisindeki detektör verimi
ν	Frekans
κ	Sabit
ϕ	Fotonun saçılma açısı
r_K	Soğurma sıçrama oranı

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

İnsanlığın varoluşundan beri seramikler hayatımızın bir parçası olmuştur. Yaşadığımız teknolojik çağda, araba parçaları, çakmaklar, hoparlörler gibi günlük hayatımızda kullandığımız çeşitli eşyalarda yer alan seramikleri göz ardı etmemiz mümkün değildir. Seramiklerin kullanım alanları çok kapsamlı olsa da, en ilgi çekici sınıf elektronik seramiklerdir. Bu seramikler özel kompozisyonlardan hazırlanır ve kontrollü bir işleme tabi tutulurlar. Piezoelektrik seramiklerde değişik alanlarda sıkça tercih edilen elektronik seramikler içerisinde yer almaktadır.

1920 de Valasek tarafından keşfedilen ferroelektrikler suda çözülebilir ve kırılgan yapılara sahip olduklarından, 1943 yılına kadar teorik bir ilgi olarak kalmıştır. 1945 yılında perovskite yapılı BaTiO₃'ın keşfinden sonra bu durum değişmeye başlamıştır. Bu keşfin ardından, 1947 yılında Roberts tarafından BaTiO₃'ta piezoelektrik olay ABD'de saptanmıştır. Yapılan bu önemli keşiflerden sonra dünyada baryum titanat üzerine araştırmalar yoğunlaşmış ve BaTiO₃ elektronik sanayinde kapsamlı bir kullanım alanı bulmuştur. Yapısındaki basitlik teorik çalışmaları arttırmış ve fiziksel özellikleri elektronik cihaz üretimi için büyük teşvik oluşturmuştur. Böylece ferroelektrik oksitler "elektronik seramik" endüstrisi haline gelmiştir. Günümüzde her yıl milyarlarca BaTiO₃ kondansatör, altın ve gümüş gibi pahalı elektrotlar içermesine rağmen kondansatör başına bir cent ten daha düşük bir maliyetle üretilmekte ve günümüz elektroniğinde başarılı bir şekilde uygulanmaktadırlar.

Cihaz boyutlarının küçülmesi yönündeki eğilim, tek bir cihaz bileşeninin birden fazla özellik sergileyebildiği çok fonksiyonlu malzemelerde elektronik ve manyetik özelliklerin birleştirilmesi üzerindeki ilgiyi artırmıştır. 1951 yılında, Japonya'da Murata Manufacturing ve Kyoto Üniversitesi iş birliği ile ferrit bellek çekirdekleri üzerine araştırmalar yapılmış ve Langevin piezoelektrik element, BaTiO₃ seramiğinde geliştirilip balık dedektörü olarak uygulanmıştır. Bu esnada Rion Co, baryum titanat seramik pickup'ların ticari üretimine başlanmıştır. Baryum titanat yarı-iletkeni ile 1954 yıllarında Haayman tarafından PTC (pozitif ısı katsayısı) rezistörü keşfetmiştir. Bunu takiben 1959 yılında, baryum titanat yarıiletkenin PTC karakteristiği üzerine temel araştırmalar başlamıştır. Bu araştırmalar sonucunda 1961 yılında, BaTiO₃ yarı-iletkeninde PTC olayı teorik olarak açıklanmış ve 1963 yılında, Japonya'da Murata Manufacturing BaTiO₃ yarı iletken PTC termistörün üretimine başlamıştır. 1964 yılında, 50 nm veya daha altında baryum titanat mikrokristalleri, camın kristalizasyonu ile elde edilmiştir.

1966 yılında, Japonya'da NTT Telecommunication laboratuarında yapılan araştırmalarda Bariyer-katmanlı-tip baryum titanat kapasitörler geliştirilmiş ve devam eden araştırmalar sonucunda 1971 yılında yine Japonya'da NTT Musashino ve Ibaraki Telecommunucations laboratuarı iş birliği ile Bariyer-katman-tipi baryum titanat lineer olmayan kapasitörler geliştirilmiştir.

1972 yılında, BaTiO₃ yarı-iletken PTC termistörlerin Japon firmaları tarafından üretilmesi yaygınlaşmıştır. Ev aletlerindeki sıcaklık kontrolünde ve renkli televizyonlardaki demanyetize akım kontrolü olarak kullanılmıştır. Özellikle Japonya, bu önemli gelişmelerin ardında bu konudaki çalışmalarına büyük bir hızla devam etmiş ve 1974 yılında, NTT Ibaraki Telecommunucations laboratuarında, yüksek frekans bölgesinde, yüksek voltaja dayanıklı, permitivitesi yüksek baryum titanat seramik kapasitör geliştirmiştir.

BaTiO3/Polyimide nanokompozit filimler üzerinde yaptığı çalışmalarda polimerizasyon yöntemi kullanmışlar yüksek termal kararlılık ve dielektrik permitivite gözlemlemişlerdir. Aynı zamanda BaTiO3 polimer matrisinde homojen dağılımı ve poly (amic asid) (PAA) başlangıç maddeleri arasında elektrostatik çekim olduğunu BaTiO3/Polymide arasında ise hidrojen bağ etkileşmesinin gerçekleştiğini ileri sürmektedirler (Zhi-Min Dang vd., 2008).

Philseok Kim ve arkadaşları, BaTiO3/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 (Kim vd., 2010).

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 (Sonoda vd., 2010).

C.C.Yang ve arkadaşları, emisyon polimerizasyon yöntemi ile BaTiO₃/PANI nanokompozitleri elde etmişler, 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 (Yang vd., 2010),

H.C.Pant ve arkadaşları ise BaTiO3/PANI kompozitleri üzerine yaptıkları çalışmalarda, ağırlıkça farklı oranlarda BaTiO3 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 BaTiO3 parçacıkları/PANI arasındaki etkileşmenin N-H bağıyla yakından ilgili olduğunu gözlemlemişlerdir (Pant vd., 2006).

X-ışını spektroskopi (XRS) çalışmalarında kullanılan teknikler, genellikle Xışınlarının soğurulması, saçılması ya da yayımlanması esasına dayanmaktadır. Monokromatik bir radyasyon demeti, bir maddeden geçirildiğinde, şiddetinde bir azalma gözlenir. Madde içerisine giren radyasyon, madde atomları ile çeşitli etkileşmeler yaparak enerjisini kısmen ya da tamamen kaybeder. Hedef materyal ister bileşik ister element formunda olsun radyasyon tipi ve enerjisi için kütle soğurma katsayıları, flüoresans tesir kesitleri ve bu parametrelerden elde edilen soğurma-sıçrama faktörü (jump-factor) ayırt edici bir özelliktir. Kütle soğurma katsayıları, flüoresans tesir kesitleri ve soğurma-sıçrama faktörü deneysel olarak ölçülebilen bir nicelik olduğundan mikroskobik fizik alanında birçok olayın hesaplanmasında ve birçok alandaki bazı değişimlerin incelenmesinde büyük öneme sahiptir. Belirtilen özelliklerin bilinmesi bilimsel araştırmalarda, endüstriyel radyografide, tıbbi fizikte enerji taşıma ve depolamada, radyasyon katsayılarının hesaplanmasında ve diğer alandaki bazı değişimlerin incelenmesine imkân sağlar. Ayrıca, elementlerin özelliklerinin deneysel olarak bulunması, atomların yapısı, yaş tayini, tahribatsız miktar analizleri ve ilaç sanayi ve bilgisayar tomografi gibi bir çok uygulama alanlarında kullanılır.

Elementlerin X-ışını kütle soğurma katsayılarının teorik değerleri ile deneysel olarak ölçülen değerlerin uyumluluğunun test edilmesi gerekir (Saloman vd., 1988). Gerward, 1993'te özellikle bu konuda eksikliği işaret etmiştir. Mannien ve arkadaşları 1998'de Mason'un 1978'de yayınlanan bir çalışmasından esinlenerek, çizgi şekillerini belirlemek için geniş bir çizginin daraltılması metodunda inkoherent olarak saçılmış tek enerjili çizginin geniş bir enerji dağılımı ortaya koymasının avantajını göz önüne alarak soğurma-sıçrama oranını ölçmek için basit ve güvenilir bir metot geliştirdi. Ouspeh ve arkadaşları tarafından 1982'de tavsiye edilen soğurma kıyısının her iki kenarındaki çizgileri temel alarak radyoaktif bir kaynak vasıtasıyla soğurma-sıçrama oranı ölçmek uygun bir metottur. Bazı arastırmacılar cesitli elementlere ait, kütle soğurma katsayılarını (Kerur vd., 1993), fotoelektrik tesir kesitlerini (Erzeneoğlu vd., 1995) farklı enerjiler için deneysel olarak ölmüşlerdir. Bu farklılıkları araştırmak için, yeni geliştirilmiş yüksek ayırma gücüne ve sayma verimine sahip olan dedektörler ile belirtilen parametrelerin yeniden ölçülmesi gerekmektedir. Düşük enerjiler için, kolime edilmiş X-ışını tüpleri ve siklotron kaynakları oldukça yaygın kullanılmaktadır (Parthasaradhi vd., 1988). Bununla beraber, yüksek enerjilerde genellikle radyoaktif kaynaklar kullanılmaktadır (Canada vd., 1977; Ouspeh vd., 1982). Bu kaynakların sınırlı olmasına rağmen, diğer bazı metotlar atom numarası büyük olan elementler için sıçrama faktörlerinin ölçülmesine imkân vermektedir (Poehn vd., 1985; Ayala vd., 1996). Bazı araştırmacılar, kimyasal etkileri dikkate alarak çeşitli elementlere ve onların bileşiklerine ait kütle soğurma katsayılarını (Kerur vd., 1991, 1994) ve fotoelektrik tesir kesitlerini (Chandra vd., 1989; Büyükkasap, 1998) deneysel olarak ölçmüşlerdir. Yapılan bu ölçümlerde numuneyi uyarmak için X-ışını tüpü,

farklı enerjili radyoizotop kaynaklar ve ikincil uyarıcılar kullanılmış ve elde edilen değerler çizelgeler halinde verilmiştir. Karbon ve kurşun arasındaki seçilen 22 farklı saf element için 13–50 keV enerji aralığında kütle soğurma katsayılarını deneysel ve teorik olarak hesaplamışlardır (Hubbel vd., 1994; Saloman vd., 1988; Angelone vd., 2001). Ağır elementlerin soğurma kıyılarına yakın olan 43 ve 59,5 keV foton enerjilerinde atom numarası $40 \le Z \le 52$ arası seçilen Nb, Mo, Ag, In, Sn ve Te saf elementleri için öncelikle toplam kütle soğurma katsayılarını, toplam ve fotoelektrik tesir kesitlerini farklı bir metotla ölçmüşlerdir (Roy vd., 1997). 58 \le Z \le 68 arasındaki elementlerin toplam atomik soğurma, toplam fotoelektrik soğurma ve toplam atomik saçılma tesir kesitlerini ve $26\le$ Z \le 42 arasındaki elementlerin 59,5 keV'de X-ışını flüoresans tesir kesitlerini deneysel olarak hesaplamışlardır (Karabulut vd., 1999),

Gama ışınlarının veya X- ışınlarının soğrulması ve saçılması bir elementin atom numarası ve yoğunluğu ile ilişkilidir. Bileşik materyallerde ise etkin atom numarası ve elektron yoğunluğu ile ilişkilidir. Etkin atom numarası; bir bileşiği veya karışımı oluşturan elementlerin ortalama atom numarasıdır. Bileşik maddelerdeki etkin atom numarasını hesaplayan kuralları ortaya çıkarmak için birçok çalışma yapılmıştır (Chitralekha vd., 2004; Baltaş vd., 2005; Tadashi vd., 2004; Çevik vd., 2005; Kurudirek vd., 2009).

Sol-jel ve yüzey aktif madde destekli hidrotermal sentez yöntemi ile elde edilmiş olan BaTiO₃, Ni_xZn₁-_xFe₂O₄, Co_xZn₁-_xFe₂O₄, Mn_xZn₁-_xFe₂O₄, Cu_xNi₁-_xFe₂O₄, Cu_xCo_{1x}Fe₂O₄, Cu_xMn₁-_xFe₂O₄, örneklerin elektromanyetik soğurma özelliklerinin incelendiği çalışmada örneklerin spinel yapıda oldukları, BaTiO₃' ın tetragonal yapıda olduğu görülmüştür. Ölçülen ve elde edilen sonuçlar tüm numunelerin, geniş frekans bandı aralığında yüksek elektromanyetik radyasyon soğurduklarını gösterdi (Bayraktar, 2011). İnşaat malzemesi olarak kullanılan bazı beton numunelerinde, gama ışını soğurma katsayısı ve nötron soğurma tesir kesitini belirlemek için yapılan çalışmada, mineral katkılı ve mineral katkısız on iki beton numunesi üzerinde, 59,5 ve 661 keV foton enerjilerinde gama ışını kullanılarak kütle soğurma katsayıları, etkin atom numaraları ve etkin elektron yoğunlukları araştırılmıştır. Foton kütle soğurma katsayıları, etkin atom numaraları ve elektron yoğunlukları değerlerinin enerji ve beton numunelerinin bileşeni değişimi ile değiştiği gözlenmiştir (Yılmaz, 2011). X-ışınları veya γ-ışınlarının saçılması veya soğurulması ilgili veriler bilim, mühendislik ve tıbbi uygulamalar için gereklidir (Hubbell, 1999). Berger ve Hubbell tarafından (1987) geliştirilen XCOM bilgisayar programı kullanılarak soğurma katsayılarının teorik değerleri elde edilmiştir.

Bu çalışmada, peroxo-hydroxide ve hidrotermal metoduyla 80, 100, 150 ve 200°C'de 15 dakika ile 120 saat arasında değişen sürelerde üretilen BaTiO₃ (baryum titanat) örneklerinin soğurma katsayıları hesaplanmıştır. Ölçümler gama dedektörünün X-ışınları enerjisi aralığında bir coaxial HPGe dedektörü (Ortec, GEM55P4-95 model) yardımıyla yapılmıştır. 1,3 cm çaplı pelletler haline getirilen örnekler 59,54 keV enerjide ²⁴¹Am radyoizotop kaynağı kullanılarak uyarılmış ve 300 sn boyunca sayılmıştır. Yapılan FT-Raman ve XRD analizleri göstermiştir ki, sıcaklık ve süre arttıkça tetragonal BaTiO₃ yapısı daha belirgin olarak ortaya çıkmıştır. Süre ve sıcaklık parametrelerine bağlı olarak reaksiyondaki kinetik değişimler sonucu baryum titanat yapısının türevleri (BaTi₂O₅ ve Ba₂TiO₄) de gözlemlenmiştir. XRD ve FT-Raman teknikleri ile gözlemlenen baryum titanat türevleri ile hesaplanan soğurma katsayılarındaki farklılıkların birbirini desteklediği gözlemlenmiştir.

1.2. Elektromanyetik Radyasyonun Madde ile Etkileşmesi

Tek renkli (monokromatik) bir X veya Gama ışını demeti herhangi bir maddeden geçirilecek olursa demetin şiddetinde bir azalma olur. I_0 şiddetinde bir X veya Gama ışını demetinin dt kalınlığındaki bir maddeyi geçtikten sonraki şiddeti I ise, gelen X veya Gama ışını demetinin şiddeti, maddenin dt kalınlığı ve ışın demetinin içinden geçtiği maddenin cinsine bağlı olarak,

$$I = I_0 e^{-\mu t} \tag{1}$$

İle verilmektedir. Burada μ (cm⁻¹), lineer soğurma katsayısı olup birim kalınlık başına düşen soğurulma olarak tarif edilmektedir.

Elektromanyetik radyasyonun madde ile etkileşmesi sonucunda Şekil 1'de gösterilen olaylar meydana gelir. Bunlar, Compton saçılması (1), Koherent saçılma (2),

Compton saçılmasından sonra saçılan fotonun fotoelektrik etkisiyle X- ışınları oluşumu (3), Çift oluşumu (4) ve Fotoelektrik olaydır (5) (Debertin ve Helmer, 1988).



Şekil 1. Elektromanyetik radyasyonun maddeyle etkileşimi

1.3. Elektromanyetik Radyasyonun Soğurulması

Madde içerisine giren bir foton, madde atomunun bağlı elektronları, serbest elektronları ve çekirdeği ile etkileşirler. Elektromanyetik radyasyonun soğurulması çeşitli olaylar sonucu gözlenmekle beraber bu olayların en baskın olanları fotoelektrik olay, saçılma (Compton ve Koherent) olayı ve çift oluşumudur. Bu olayların meydana gelme ihtimaliyeti foton enerjisi ile değişmektedir. Şekil 2' de görüldüğü gibi, fotoelektrik olay 0,001 MeV ile 0, 5 MeV arasında etkin iken, saçılma olayı 0, 1 MeV ve 0, 5 MeV arasında daha etkin davranır. Çift oluşum olayı ise 1, 02 MeV' den başlar ve artan foton enerjisi ile artar.



Şekil 2. Elektromanyetik radyasyon etkileşmelerinin soğurucunun atom numarasına ve radyasyonun enerjisine göredeğişimi

1.3.1. Fotoelektrik Olay

Enerjisi atoma bağlı bir elektronun enerjisinden büyük olan bir foton, bağlı elektronla etkileşirse, elektron fotonun toplam enerjisini soğurarak serbest hale geçebilir. Serbest hale geçen elektrona fotoelektron ve bu olaya fotoelektrik olayı denir. K elektronlarından birinin sökülmesiyle sonuçlanan bir fotoelektrik olay Şekil 3'de gösterilmiştir.



Şekil 3.Fotoelektrikolay

Kabuktan sökülen elektronun kinetik enerjisi;

$$Ee = hv - \Phi_k$$

şeklinde ifade edilir. Burada hv gelen fotonun enerjisi, Φ_k elektronun K tabakasına bağlanma enerjisidir.

1.3.2. Çift Oluşumu

Rölâtivistlik enerjinin bir şekilden başka bir şekle dönüşmesinin en ilginç şekli çift oluşumudur. Çift oluşumu, bir fotonun bir elektronla (e⁻) bir pozitrona (e⁺) dönüşmesi olayıdır.

X ya da γ fotonu $\rightarrow e^{-} + e^{+}$ (3)

Bir elektron veya pozitronun durgun kütle enerjisi $E = mc^2$ ile verilir ve değeri 0,511MeV'dir. Böylece çift oluşumu olayı için gerekli olan eşik foton enerjisi 1,02MeV'dir. Bu olay ilk olarak 1928'de Dirac tarafından teorik olarak öngörülmüş ve 1932'de Anderson tarafından deneysel olarak gözlenmiştir. Bu deneylerde yeterli enerjiye sahip fotonlar yaklaşık 6 mm kalınlığında bir kurşun levhadan geçmeye zorlanmışlardır. Çıkan ışınların doğrultusuna dik bir magnetik alan içinde bulunan bir sis odasından geçirilerek çekilen fotoğrafları bu fotondan elektron ve pozitron şeklinde iki yeni parçacığın oluştuğunu göstermiştir. Bu parçacıkların kütleleri eşit ve yükleri zıt olduğundan bu oluşumda hiç bir korunum ilkesi bozulmuş olmaz. Yani hem yük, hem çizgisel momentum ve hem de toplam enerji korunur. Bu olay Şekil 4'de gösterilmiştir. Bu çalışmada uyarıcı birincil ışınımların enerjisi 1,022 MeV 'in altında olduğundan elektron çifti oluşumunun etkisi konumuz dışındadır (Polat, 2002).



Şekil 4. Çift oluşumu

1.3.3. Compton Saçılması

Işığın kuantum teorisi, durgun kütlesinin yokluğu haricinde fotonların parçacıklar gibi davrandığını kabul eder. Bu, fotonlarla elektronlar arasında Şekil 5'de görülgü gibi iki parçacığın çarpışmasının dikkate alınması gereklidir. Gelen fotonlar, serbest elektronlar veya genellikle dış kabuk elektronları ile etkileşerek Compton olayını meydana getirirler. Bu olayda λ gelen fotonun, λ' ise saçılan fotonun dalga boyu olmak üzere gelen fotonun dalga boyunda ki değişim;

$$\Delta \lambda = \lambda' - \lambda = h/m_0 c(1 - \cos\theta) \tag{4}$$

ile verilir. Burada m₀ elektronun durgun kütlesi, θ fotonun saçılma açısı, *c* ışık hızı, *h* ise planck sabitidir. Eşitlikte görüldüğü gibi dalga boyundaki değişim gelen fotonun λ dalga boyundan bağımsızdır. *h/m₀c* büyüklüğüne elektronun Compton dalga boyu denir ve değeri 0,024 Å' dur. O halde dalga boyundaki en büyük değişme θ =180° için 0.048 Å değerinde olacaktır.



Şekil 5. Compton saçılması

Rayleigh saçılması ise saçılma türlerinden biri olarak fotonun atoma sıkı bağlı olan elektronlarla olan çarpışmasıdır. Bu saçılmada elektron yörüngeden kopmaz, titreşim yapar. Yani atom iyonize olmaz veya uyarılmış duruma geçmez. Gelen fotonlar, değişmeyen bir frekans ile geri saçılırlar. Atom tarafından saçılan radyasyonun şiddeti her bir bağlı atomdan koherent olarak saçılan radyasyonun genliklerinin toplamı alınarak hesaplanır.

1.4. Soğurma Katsayıları

1.4.1. Lineer Soğurma Katsayısı

Bir fotonun (X-ışını, γ -ışını, bremsstrahlung, vs.) belli bir enerjide bir Z atom numaralı madde tabakasından geçerken soğurulma veya saçılmaya uğrama olasılığı, lineersoğurma katsayısı $\mu(\text{cm}^{-1})$ cinsinden nicel olarak ifade edilebilir.

Soğurucu bir maddenin dt kalınlığında sonsuz ince bir tabakasını göz önüne alalım. I_0 şiddetinde monokromatik X-ışını demeti Şekil 6'daki gibi dt kalınlığını geçerken dI kadar azaldığını farz edelim. dI azalma miktarı dt soğurucu kalınlığı ile orantılıdır.



Şekil 6. Kalınlığı dt olan bir maddede X-ışının soğrulması

 $dI_0 - Idt \tag{5}$

 $dI = -\mu I dt \tag{6}$

$$dI_0/I = -\mu dt \tag{7}$$

Lineer soğurma katsayısı, μ (cm⁻¹) birim kalınlık başına, birim alandaki soğurulmayı verir. Bu nicelik atom numarası (Z) ve foton enerjisine (E) bağlıdır. Buradaki negatif işaret, kalınlık arttıkça şiddetin azalacağını ifade etmektedir. μ , fotoelektrik (τ) ve saçılma (σ) işlemlerinin etkilerini içerir ($\mu = \tau + \sigma$). Buradan

$$\frac{dI}{I} = -\mu \, dt \tag{8}$$

ifadesinin sonlu t kalınlığı üzerinden integral alınarak

$$\int_{I^{\circ}}^{I} \frac{dI}{I} = -\int_{0}^{t} \mu \, dt \tag{9}$$

$$\ln I - \ln I_0 = -\mu t \tag{10}$$

$$I = I_0 e^{-\mu t} \tag{11}$$

Bu ifade ''Lambert Yasası '' olarak bilinir.

$$\mu = \frac{\ln \frac{l}{I_0}}{t} \tag{12}$$

elde edilir.

1.4.2. Kütle soğurma Katsayısı

Soğurmanın derecesi verilen bir sistemin yol uzunluğuna bağlı olduğu gibi soğurucu ortamın yoğunluğuna da bağlıdır. Örneğin; sıvı civanın 1mm uzunluktaki azaltılması, aynı uzunlukta gaz civanın azaltılmasından daha büyüktür. Bu nedenle, soğurucunun kalınlığını ifade etmek için kütle soğurma katsayısını yoğunluk ve lineer kalınlık olarak yani ρt gibi ifade etmek çok daha uygundur.

$$\mu_{\rm m} = \mu/p(cm^2/g) \tag{13}$$

 μ m, birim kütle başına birim alandaki soğurulma

Kütle soğurma katsayısı μ /ρ (*cm* / *g*), kimyasal ve fiziksel durumlardan bağımsız olup elementlerin atomik bir özelliğidir. Sadece dalga boyu (enerji) ve atom numarasının bir fonksiyonudur. Ayrıca μ/ρ , bileşik, çözelti ve karışımlar için muhtevaya ait değerlerden hesaplanabilir. Bu durumda μ/ρ ; bileşiği oluşturan elemanların soğurma katsayılarının ağırlıklı ortalamalarıdır. *W*₁, *W*₂... ise bunlara karşılık $\mu_1/\rho_1, \mu_2/\rho_2, ...$ hesaplanırsa toplam kütle soğurma katsayısı;

$$\mu / \rho = W_1(\mu_1 / \rho_1) + W_2(\mu_2 / \rho_2) + \dots$$
(14)

ile bulunabilir. X-ışınlarının toplam soğurma katsayıları hesaplanırken sadece yutulup soğurulmasından değil maddeyi geçerken saçılmadan ve çift oluşumundan dolayı şiddetlerindeki azalmalarda dikkate alınmalıdır.

$$\mu / \rho = (\tau / \rho) + (\sigma / \rho) + (\pi / \rho)$$
(15)

 μ / ρ ; toplam soğurma katsayısı, τ / ρ ; fotoelektrik soğurma katsayısı, σ / ρ ; saçılma soğurma katsayısı, π / ρ ; çift oluşum soğurma katsayısıdır.

1.4.3. Soğurma Kıyıları

Herhangi bir element veya bileşiğin kütle soğurma katsayısı, soğurulan Xışınlarının enerjisiyle veya dalga boyuyla değişir. Kütle soğurma katsayısının seçilen herhangi bir soğurucu için dalga boyuna karşı grafiği çizilirse beklenildiği gibi daha uzun veya yumuşak dalga boyuna doğru genel bir artış gösterecektir. Aslında bu değişim sürekli değildir ve sürekliliğin bozulduğu bu kırılma aralıkları soğurma kıyıları olarak adlandırılır.

Şekil 7'de görüldüğü gibi bir elementin X-ışını soğurma katsayısı, genellikle dalga boyu azaldıkça azalır. Bununla beraber eğride düzgün süreksizlikler vardır. Bunlar kritik soğurma kıyıları veya kritik soğurma dalga boyları olabilir ve ikincil uyarmalarda önemlidir.

Bir atomda verilen bir seviyeden elektron sökebilmek için gerekli maksimum dalga boyu (minimum foton enerjisi) o elementin o seviyedeki soğurma kıyısı olarak bilinir. Her element uyarma potansiyeli sayısınca soğurma kıyısına sahiptir. Her element için soğurma kıyısı, çekirdeğe yaklaştıkça azalır.



Şekil 7. Kütle soğurma katsayısının dalga boyuna göre değişimi(Williams, 1987).

Kıyılar arasında kütle soğurma katsayıları ile dalga boyu arasında aşağıdaki gibi bir ilişki vardır.

$$\mu/p = K \lambda^{\rm U} Z^{\rm V}$$
⁽¹⁶⁾

Burada *K*, *u* ve *v* sabitlerdir. *K*'nın değeri her bir soğurma kıyısında değişir, *u* ve v, λ ve *Z*'nin belli bir yere kadar fonksiyonlarıdır ve yaklaşık olarak değerleri sırasıyla 3 ve 4'tür. Bu genel açıklamaya deneysel olarak türetilen başka terimler de eklenmiştir. Bunlardan en uygun olanı Norrish (1969) tarafından türetilen,

$$\frac{\mu}{P} = (A + BZ + Cz^2)^3 \lambda^n \tag{17}$$

eşitliğidir. Burada *A*, *B*, *C* ve *n* değerleri her bir soğurma kıyısında değişir ve *n*, *Z*'nin bir fonksiyonudur. Bazı kütle soğurma katsayılarını özellikle uzun dalga boylu X-ışını radyasyonu ya da radyasyonun büyük bir kısmını çok kısa mesafesinde soğuran ağır soğurucular için ölçmek oldukça zordur. Bu yüzden soğurma katsayılarını deneysel ölçümlerin daha uygun olan bölgelerden ekstra polarizasyonla hesaplamak gereklidir.

Her bir elementin soğurma kıyıları ile karakteristik spektrumları arasında açık bir ilişki vardır. K, L, M spektral serileri ve bunların dışındaki serilerde bulunan en kısa dalga boylarında soğurma kıyıları vardır ve karşılıklı ilişki K, L₁, L₂, L₃, M₁, gibi tanımlanmış olan kıyıya izin verir. Bu yüzden bir elementin K soğurma kıyısı daima bu elementin emisyonundan daha kısa dalga boylarında (veya daha büyük enerjilerde) bulunur. En yüksek enerji çizgisi normal olarak K spektrumunda bulunur.

Ayrıca soğurma kıyısına karşılık gelen enerjiler bu özel spektral seriler için tam olarak kritik uyarma potansiyeline karşılık gelir. Açıkça söylemek gerekirse soğurma kıyısı enerjileri her bir geçiş seviyesi için elektronların bağlanma enerjilerine eşittir.

Soğurma kıyısından daha büyük enerjili fotonlar fotoelektrik soğurma yoluyla büyük oranda soğurulmuş olacaklardır. Hâlbuki soğurma kıyısının hemen altında daha düşük enerjili fotonlar bu geçiş seviyesinde iyonlaşmaya neden olacak yeterli enerjiye sahip olamayacak ve büyük oranda soğurulamayacaklardır.

Karakteristik emisyon çizgisini uyarmak için, bir foton uygun soğurma kıyısına eşit veya daha büyük enerjiye (daha küçük dalga boyu) sahip olmalıdır. Mesala 1,79 Å dalga boyuna sahip CoK_{α}, FeK_{α}'dan daha büyük dalga boyuna sahip olmasına rağmen uyaramayabilir. Bunun anlamı Fe'nin K soğurma kıyısı 1,74 Å'dur ve CoK_{α}'dan daha büyük bir enerjiye sahiptir. Dikkat edilmesi gereken, herhangi özel bir dalga boyunun soğurması, saçılma (σ) ve fotoelektrik (τ) bileşenlerinin toplamı olduğudur. Saçılma bileşeni göreceli olarak sabit ve genellikle küçük olmasına rağmen her biri dalga boyuyla değişir.

Saçılma bileşeni ihmal edilirse, soğurma eğrisi her bir soğurma kıyısından dolayı fotoelektrik soğurmanın ilave etkilerinden oluştuğu Şekil 8'deki gibi görülebilir. K kıyısından daha küçük dalga boylarında; $\tau_{toplam} = \tau_K + (\tau_{LI} + \tau_{LII} + \tau_{LII}) +$ $(\tau_{MI} + \tau_{MII} + ...) + ...ile ifade edilir. Herhangi bir saf element için, bir K, L, M, ...$ tabakasına karşılık gelen soğurma sıçrama oranı toplam birincil iyonizasyonubelirler. Burada toplam birincil iyonizasyonun kesri o tabakanın iyonizasyonudur. $Örneğin, silisyum (Si) <math>r_K$ soğurma sıçrama-oranı yaklaşık olarak 13'tür. K tabakası iyonizasyonunu veren toplam Si iyonizasyonunun kesri $(r_K-1)/r_K$ oranıyla verilir. Yani, Si için (13-1)/13 = 0.92 dir. Bu aslında, Si'nin toplam fotoelektrik iyonizasyonlarının yaklaşık %92 sinin K tabakasının iyonizasyonu olduğu anlamına gelir.



Şekil 8. Herhangi bir dalga boyu için kütle soğurma katsayıları, daha uzun dalga boylarının tüm soğurma kıyılarındaki fotoelektrik işlemlerin bileşenlerinin toplamıdır(Williams, 1987).

1.5. Seramik 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 (Van Vlack, 1989).

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 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 (Geçkinli,1992). 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 (Özkan, 1990).

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 (Güner, 1987).

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 Al₂Si₂O₅(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; AX Türü Yapılar, AmXp Türü Yapılar, AmBnXp Türü Yapılardır.

Yapı Adı	Formülü	Örnekler
Spinel	AB_2X_4	FeAl ₂ O ₄ ,ZnAl ₂ O ₄ ,MgAl ₂ O ₄ ,CoFe ₂ O 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	$A_2B_2X_7$	$Bi_2Ti_2O_7, Am_2Zr_2O_7, La_2Zr_2O_7, Yb_2Ti_2O_7$

Tablo 1. Önemli üçlü yapılara ait örnekler (Özkan, 1990)

1.5.1. ABX₃ Perovskite Yapılar

Perovskite ailesine dâhil birçok titanat, elektronik, elektro-optik ve elektromekanik gibi çeşitli elektronik uygulamalarda kullanılır. Perovskite yapılı, Baryum titanat, yüksek dielektrik sabiti ile çok katmanlı kapasitörler, 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 9'da ideal bir perovskit yapısını göstermektedir. Bu yapıya örnek olarak, BaTiO₃, SrTiO₃, KNbO₃, NaTaO₃, CslO₃, LaAIO₃, KMgF₃, BaLiF₃, SrLiH₃, Pb(Mg_{0.67}Nb_{0.33})O₃, Ba(Zn_{0.33}Nb_{0.67})O₃ ve Pb(Fe_{0.67} W_{0.33})O verilebilir. Bu yapılarda bulunan iyonlar birbirlerine iyonik, kovalent veya iyonik-kovalent bağların bir karışımı şeklinde bağlanmışlardır (Özkan,1990)

Bu tez çalışmasında incelenen BaTiO₃, ABO₃-tipi perovskite kristaller grubundadır ve en önemli kübik simetriye sahip ferroelektrik malzemeler arasında yer almaktadır. Özellikle ferroelektrik perovskitler arasında yine BaTiO₃ ve BaZrO₃, elektro-optikte dalga rehberlerinde, lazer frekansını katlandırma ve yüksek kapasiteli hafiza hücreleri gibi birçok farklı yerde teknolojik uygulamaya sahiptirler. Bunların yanı sıra ABO₃ 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 (Çömez, 2007)

BaTiO₃'ün voltaja olan duyarlılığı, yüksek dielektrik sabiti ve piezo-elektrik özelliğinden dolayı, çok-katmanlı kapasitör (Optitz vd., 2003), termistör (Dewitte vd., 1994), opto-elektronik (Hernandez vd., 2009) olarakta kullanımını mümkün kılmaktadır. Ayrıca, BaTiO₃'ün karakteristik özelliklerinden dolayı elekromanyetik dalga soğurucusu olarak da kullanılır (Abbasa vd., 2006; Jing vd., 2009). Aynı zamanda yüksek dielektrik sabitine sahip polimer malzemeler elektro-manyetik dalga soğurucusu olarak da kullanılmaktadır (Abbasa vd., 2006). Bu nedenle, BaTiO₃ ün farklı frekanslardaki dielektrik davranışlarını incelemek oldukça önemlidir. ABX₃ 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 (Soykan, 2009). Perovskite kübik yapının birim hücresi yapıda oksijen ve atomik dağılıma göre Şekil 9' da görülmektedir.



Şekil 9. Perovskite yapısı

Şekil 9'da AB (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 Å ve c = 4,035 Å dur. 125 °C altında ferroelektrik olup bu sıcaklığın üzerinde paraelektriktir. 5 °C nin altında ortorombik yapıda ferroelektrik ve -90 °C altında ise rombohedral yapıda ferroelektriktir

1.5.2. Titanat Yapılar

Titanya magnezya, zirkonya, bariya, kurşun oxit veya berilya ile birleşerek titanatlar meydana gelir. Bu bünyelerin dielektrik sabitleri saf rutil bünyelere göre daha düşüktür. Fakat çok düşük güç faktörü verirler ve radyo cihazlarında sallantılı devrelerde kullanılırlar.

1.5.3. Baryum Titanat ve Özellikleri

Erime sıcaklığı 1618 °C' dir. Yüksek dielektrik sabiti (25 °C ve 1 Mc 'de 1350-1600), piezoelektrik ve ferroelektrik özellikleri nedeniyle elektronik parçalarda kullanılır. Curie sıcaklığı 120-140 °C olarak verilmiştir. Katı karışımların perovskit yapıdaki diğer ferroelektrik katı karışımı meydana getirmesiyle veya baryumoksit /titanya oranlarının kimyasal olarak değişmesiyle elde edilir. Baryum titanat bünyeler seramik sahasında diğer malzemelerde bulunmayan özellikler göstermektedir. Bünye esas olarak baryum karbonat ve titandan teşekkül etmekte olup reçete karıştırma, kalsinasyon, öğütme ve pişirme süreçleri ile oluşmaktadır. Saf bünyenin pişme intervali sadece 10 °C 'dir. Çok az derecede safsızlıklarla veya iki bileşenden birinin çok az miktarda fazla olmasıyla pişme sıcaklığı 1250-1450 °C arasında değişir.



Şekil 10. BaTiO₃ yapısının gösterimi

Baryum titanat Şekil 10'da görüldüğü gibi sıcaklığa bağlı olarak çeşitli kristal şekillerde bulunabilir: -70 °C 'nin altında trigonal, ferroelektrik ; -70 ile +5 °C arasında ortorombik, ferroelektrik; +50 ile +120 °C arasında tetragonal, ferroelektrik; 120 °C 'nin üstünde kübik ve non-ferroelektrik özellik gösterir. Baryum titanatın histerisiz eğrisi farklı sıcaklıklarda, farklı şekillerde bulunur. Şekil 11 'de baryum titanat histerisiz eğrisinin sıcaklıkla değişimi görülmektedir.



Şekil 11. BaTiO₃ histerisiz eğrisinin farklı sıcaklıklardaki durumu

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Örneklerin Üretilmesi

2.1.1. Prexo-Hydroxide Ön Çözeltisinin(Precuresor) Hazırlanması

Geleneksel olarak BaTiO₃ oluşumunda TiO₂ ve BaCO₃ kullanılarak katı BaTiO₃ elde edilir. Reaksiyon;

 $TiO_{2(s)} + BaCO_{3(s)} \rightarrow BaTiO_{3(s)} + CO_{2(g)}$ şeklindedir.

Bizim çalışmamızda kullandığımız örnekler sıvı metotla 2 aşamalı olarak üretilmiştir. İlk aşamadan $Ba_2Ti_2O_5(OH)_6$ ön çözeltisi (precorse) elde edilir. Daha sonra hidrotermal (HT) süreçten geçirilerek toz BaTiO₃ örnekleri üretilmiştir.

[Ba] + [TI] konsantirasyonu 0,1 M ve ([Ba]+[Ti]) oranı 2 olacak şekilde Titanyumtetraklorit (TiCl₄) ve Baryumklorit (BaCl₂, 2H₂O) saf suya eklenerek önce 30 dakika boyunca oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Daha sonra pH'sı 10 olana kadar amonyumhidroksit eklenmiştir (NH₄OH).Daha sonra 2 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Oluşan karışım kâğıt filtre yardımıyla filtrelenerek 3 defa su ile yıkanıyor ve oda sıcaklığında en az 1 gün boyunca kurutulmuştur.

2.1.2. Ön Çözeltisinin(Precuresorlerin) Hidrotermal Süreçten Geçirilmesi

Elde edilen precuresorlerin 10 molar NaOH' e eklenerek 15 dakika boyunca oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Paslanmaz çelik reaktöre konulan çözelti, sıcaklığı ve zamanı önceden ayarlanmış fırına yerleştirilir. Fırınlama işi bittikten sonra alınan reaktör su ile soğutularak ısısı oda sıcaklığına kadar düşürülmüştür. Reaktörden alınan çözelti 3 Bichner filtreden geçirildikten sonra sırası ile 0,4 molar asetikasit ve saf su ile (CH₃COOH) 3 defa yıkanmıştır. Bu işlemi yapmaktaki amaç asetikasit (BaCO₃) baryum karbonatı BaTiO₃'den arındırmaktır. Elde edilen örnekler oda sıcaklığında kurutulur. Elde edilen toz numuneler son aşama olarak 950 °C de 1 saat boyunca nemini gidermek ve yapıyı sağlamlaştırmak için fırınlanmıştır.

2.2. Kütle Soğurma Katsayılarının Belirlenmesi

2.2.1. Numunelerin Analize Hazırlanması

Bu çalışmada kullanılan toz halindeki baryum titanat numunelerinden pelletler yapılmıştır. Numunelerin kırılmaması için belirli oranlarda cellulose katılmıştır. Numunelerin ağırlıkları 0,0001 hassasiyetli terazide ölçülmüştür. Ölçülen numuneler pellet kabı yardımıyla hidrolik pres aletiyle 1,5 ton basınçta sıkıştırılarak oluşturuldu. Şekil 12 (a)'da 1,3 cm çapında olan pelletler ve (b)'de ise Hidrolik pres aleti görülmektedir. Ölçüme hazır hale getirilen numuneler ve özellikleri Tablo 2'de verildiği gibi dir.



Şekil 12. (a) 1,3 cm çapında pelletler (b) Hidrolik pres aleti

Tablo 2. Çalışmada kullanılan numuneler ve numunelerin özellikleri									
Örnek	Reaksiyon zamanı	Süre	Hidrotermal sıcaklık (°C)	NaOH çözeltisi (M)	[Ba]+[Ti] konsant. (M)	Ornek miktarı (gr)	Selüloz miktarı (gr)	Dısk ağırlığı (gr)	Katki Orani
1	15	Dakika	100	10	0,05	0,3242	0,0648	0,3492	1/5
2	30	Dakika	100	10	0,05	0,3182	0,0636	0,3428	1/5
3	1	Saat	100	10	0,05	0,3951	0,0790	0,4135	1/5
4	2	Saat	100	10	0,05	0,3284	0,0656	0,2952	1/5
5	3	Saat	100	10	0,05	0,3375	0,0675	0,2174	1/5
6	6	Saat	100	10	0,05	0,3758	0,0751	0,3414	1/5
7	16	Saat	100	10	0,05	0,3460	0,0692	0,2869	1/5
8	24	Saat	100	10	0,05	0,2785	0,0557	0,2766	1/5
9	72	Saat	100	10	0,05	0,2336	0,0467	0,2371	1/5
10	120	Saat	100	10	0,05	0,2912	0,0582	0,2815	1/5
11	24	Saat	150	10	0,05	0,1354	0,1354	0,2305	1
12	1,5	Saat	200	10	0,05	0,1812	0,0604	0,1983	1/3
13	2	Saat	200	10	0,05	0,0729	0,0243	0,1479	1/3
14	6	Saat	200	10	0,05	0,1503	0,0501	0,1939	1/3
15	24	Saat	200	10	0,05	0,1586	0,0528	0,1955	1/3
16	48	Saat	200	10	0,05	0,1579	0,0526	0,2031	1/3
17	72	Saat	200	10	0,05	0,2173	0,0724	0,2301	1/3
18	120	Saat	200	10	0,05	0,2237	0,0745	0,2509	1/3
19	120	Saat	80	10	0,05	0,1913	0,1913	0,2816	1
20	24	M NaOH	150	10	0,2	0,4807	0,1602	0,3284	1/3
21	24	M NaOH	150	10	0,1	0,4169	0,1389	0,3933	1/3
22	15	Dakika	200	10	0,05	0,2186	0	0,2186	Katkısız
Cellul ose						0	0,4847	0,4847	0
BTO HH						1,3534	0,0000	1,3534	0

 Tablo 2. Çalışmada kullanılan numuneler ve numunelerin özellikleri

2.2.2. Ölçüm Sistemi ve Örneklerin Analizi

1,3 cm çaplı pelletler haline getirilen numunelerin deneysel kütle soğurma katsayıları Ortec marka GEM55P4-95 Model coaxial HPGe dedektörü kullanılarak yapılmıştır. HPGe dedektörü özden yarı iletkenlik gösteren Ge dolayısıyla yarı iletken prensibine göre çalışmaktadır. Şekil 13'de kullanılan deney geometrisi görülmektedir.



Şekil 13. X - ışınları soğurma ölçümleri için kullanılan deney geometrisi

HPGe dedektörü %55 relatif verime sahip olup 4800 voltta çalışmaktadır. Enerji rezülosyonu (FWHM)⁶⁰C kaynağı için 1,33 MeV'de 1,9 keV'dir. Deneysel sistem verilmekte, önyükseltici, yüksek voltaj kaynağı, analog dijital dönüştürücü (ADC) ve çok kanallı analizör (MCA) bir sistemde bulunup aynı zamanda dedektörün portatif olarak kullanılmasına imkân vermektedir. Spektrumlar Gama Vision programı kullanılarak elde edilmiştir.

Ölçümlere başlamadan önce, ²⁴¹Am kaynağı 1 mm yarı çaplı kurşun kolimatör içine yerleştirilerek, kaynağın nokta kaynak gibi davranması sağlanmıştır. Öte yandan, gönderilen Gama şuasını paralel ince bir demet haline getirmek için, dedektör kafasına üzerinde 5 mm'lik delik bulunan bir kolimatör yerleştirilmiştir. Dedektör numune mesafesi 5 cm tutularak, numune nokta kaynak oranının 10 cm olması sağlanmıştır.

Deney geometrisi tamamlanınca ölçümlere başlanmıştır. Ölçümler de ilk önce deney geometrisinin doğruluğunu test etmek için Si saf kristali ve %99,99 saflıkta Nb foili kullanıldı. Her iki numunenin kütle soğurma katsayıları ölçüldü. Ölçülen değerlerin teorik değerlerle %1'in altında bir hata ile uyumlu olduğu görüldü. Ölçümler önce deney geometrisinde numune yokken radyoaktif kaynaktan yayınlanan X ışınları ile 300's süre için üçer defa gerçekleştirildi. Daha sonra numuneler dedektörün baş kısmından 5 cm uzaklığa yerleştirilerek 300 s süre ile ölçümler tekrarlandı.

Bu deneyler sonucunda Şekil 14 ve 15' te verilen spektrum örneklerinde görüldüğü gibi, ilgili piklerin altında kalan alanlar kullanılarak numuneye gelen ve numuneden geçen X-ışınlarının şiddetleri hesaplandı. Bu veriler kullanılarak malzemelerin kütle soğurma katsayıları deneysel olarak hesaplandı. Mevcut ölçümlerdeki hataların % 9-11 arasında olduğu tahmin edilmektedir. Bu hatalar yaklaşık olarak; pik alanlarının belirlenmesi (\leq %5), numunelerin kalınlığı (\approx %3), yoğunluk ölçümleri (\leq %3) ve sayma istatistiğinden (\leq %2) kaynaklanmaktadır.

Karakteristik X-ışınları ile ilgili çalışmalarda numunelerin uyarılması sonucu elde edilen karakteristik spektrumların, dolayısıyla da spektrumu oluşturan pik şiddetlerinin doğru ölçülmesi çok önemlidir. Özellikle küçük numaralı elementlerin karakteristik X- ışınları spektrumlarına ait pikler üst üste binmektedir. Bununla birlikte incelenen elementin karakteristik piklerinden başka kaçak pikler, satellite (uydu) pikleri, çoklu saçılmalardan meydana gelen kuyruklanmalar, üst üste binme pikler, sayaç atomlarının karakteristik X- ışını gibi piklerde meydana gelir. Bu piklerin analiz edilerek numuneye ait gerçek karakteristik X-ışını piklerinin elde edilmesi gerekmektedir.

Pikler, grafik ve veri analizleri için hazırlanan Orijin 7,5 programı kullanılarak analiz edilmiştir. Şekil 14-15'te bu programın kullanılması sonucu elde edilen numunelere ait spektrum örnekleri ve veriler verilmektedir.



Şekil 14. 1,5saat, 200°C, 0,05 M özelliklerde hazırlanan numuneye ait spektrum



Şekil 15. 24 saat, 150°C, 0,2 M özelliklerde hazırlanan numuneye ait spektrum

2.2.3. Kütle Soğurma Katsayılarının Hesaplanması

Farklı sıcaklık ve sürelerde hidrotermal metotla üretilen baryum titanat numunelerinin kütle soğurma katsayısı değerleri Lambert Beer yasasından yararlanılarak hesaplanmıştır. Hesaplamalar için numunenin kalınlık değerleri (*t*) denklem (21)'de verildiği gibi;

$$t = \frac{m(numunenin ağırlığı)}{A (numunenin alanı)} \qquad (gr/cm2)$$
(18)

dikkate alınarak yapılmıştır. Ölçüme hazır hale getirilen 1,3 cm çaplı (r) örneklerin alanı (*A*); πr^2 förmülü kullanılarak 1,3266 cm² olarak hesaplandı. Hazırlamış olduğumuz saf cellulose numunesinin uyarılması ile alınan şiddet değeri ve I_0 değeri denklem (12)'de kullanılarak selulözün soğurma katsayısı (μ_s) elde edilir. Saf selüloz örneğinin kalınlığı (t_s) ise her bir örnek için denklem (18) ile hesaplanır. μ_s , t_s değerleri denklem (19)'de kullanılarak düzeltilen (I_{0s}) değeri elde edilir. Bu şekilde iki şiddet değeri arasındaki fark, selülozun katkısından kaynaklanan foton sayısındaki azalma miktarını verir.

$$I_{0s} = I_0 e^{-\mu \cdot t} {}_{s s}$$
(19)

Numunede BaTiO₃'den kaynaklanan foton sayısındaki azalma miktarını elde edebilmek için; dedektörden okunan (I_d) şiddeti ile, denklem (19) ile hesaplanarak elde edilen Ios değeri çıkartılarak numunedeki selülozun katkısından kaynaklanan foton sayısındaki azalma miktarı çıkartılır. Böylece numunedeki selülozun etkisinin olmadığı şiddet değerleri (I_{ds}) elde edilir. Numunelerdeki selüloz katkısı dikkate alınarak düzeltilen şiddet değerleri ve selüloz etkisi çıkartılmış numune kalınlığı (t_d), kullanılarak denklem (12) ile deneysel soğurma katsayıları hesaplanır.

Kütle soğurma katsayılarının teorik değerleri (Tablo 3) Gerward tarafından geliştirilen WinXCOM programı kullanılarak bulundu (Gerward vd., 2004).

	$\mu_{(teorik)} (cm^2/gr)$	$\mu_{(teorik)} (cm^2/gr)$			
Kristal Yapı	Koherant saçılma dahil	Koherant saçılma dahil değil			
Ba ₂ TiO ₄	6,174	5,969			
BaTi ₂ O ₅	4,016	3,871			
BaTiO ₃	5,208	5,030			
BaCO ₃	6,45	5,785			
TiO ₂	$5,356 \times 10^{-1}$	4,872×10 ⁻¹			
C ₆ H ₁₀ O ₅ (cellulose)	1,923×10 ⁻¹	1,802×10 ⁻¹			

Tablo 3. Oluşan kristal yapılar için WinXCOM programı ile elde edilen teorik değerler

2.3. Örneklerin Yapısal Analizi

2.3.1. XRD Analizleri

Örneklerin yapısal analizleri için bir PANalytical X'Pert PRO MPD (Flemish Institute for Technology Research (VITO nv) Center, Boeretang 200, B-2400 Mol, Belçika) difraksiyon spektrometresi kullanıldı. Cihazda spektrumlar X'Pert Data Collector isminde özel bir software programı yardımıyla incelenmektedir. Bütün spektrumlar normalize edilerek inceleme yapılmıştır. Ni filtre kullanılan cihazda X-ray dalga boyu Cu-K α için 0,1540598 nm tüp voltajı ve akımı ise sırasıyla, 40 kV ve 40 mA olarak set edilmiştir. XRD metodu ile tarama 20 araalığında her 4 sn'yede bir 0,04°'lik adımlarla yapılmıştır.

2.3.2. FT-Raman Analizleri

FT- Raman spektrumları bir InGaAs yarıiletken dedektör destekli Nicolet Nexus 670 model Thermo Fisher Scientific firmasına ait spektrometre (Laboratory of Adsorption and Catalysis (LADCA), University of Antwerp, Belgium) yardımıyla alınmıştır. Spektrumlar Omnic 8.1 software yardımıyla normalize edilerek analiz edilmiştir. Analiz esnasında 1064 nm dalga boyunda lazer ışını üreten Nd-YAG lazer kaynağı ile üretilen ışın 180° yansıtılarak örnek uyarılmaktadır. Ortalama 4 cm⁻¹'lik rezolüsyonla her örnek 200 defa taranarak spektrumlar elde edilmiştir.

3. BULGULAR

Tez çalışması kapsamında 80°C, 100°C, 150°C ve 200°C'de 15 dakika ile 120 saat arasında değişen sürelerde üretilen BaTiO₃ yapısının kütle soğurma katsayıları hesaplanmıştır. Örneklerin kristal yapısı soğurma katsayılarını etkilemektedir. Bu nedenle önce yapısal oluşumun anlaşılması önem arz etmektedir. Şekil 16'da zaman arttıkça kristal yapının oluşumunun nasıl değiştiği gösterilmiştir. Süre arttıkça BaTiO₃ yapısı daha da belirginleşmektedir. Sıcaklık ise kinetik olarak yapının oluşumunu hızlandırmaktadır. Şekil 16'da görüldüğü üzere 100°C'de yaklaşık 25saatte, 150°C'de yaklaşık 3 saatte, ve 200°C'de yaklaşık 1 saatte %97 BaTiO₃ oluşumu tamamlanmıştır.



Şekil 16. BaTiO₃ kristal yapısının oluşumu

Numunelere ait XRD ve FT-Raman diagramları yardımıyla oluşum daha net gözlenmiştir. Şekil 17'de 80°C' de 120 saat süreyle üretilen numuneyle, 100°C' de 24 saat boyunca üretilen örneğe ait XRD spektrumları gösterilmiştir. Şekilden de açıkça görüldüğü üzere 80 °C'de 120 saat geçmesine rağmen BaTiO₃ pikleri oluşmuş fakat yapı yüzde yüz oluşmamıştır. 100°C' deki grafikte ise yaklaşık 32° civarında pik net bir şekil almıştır fakat diğer piklerin oluşumu için süre yeterli değildir. Şekil 18'de 24 saatte farklı dereceler ve molaritelerde üretilen örneklerin XRD diyagramları karşılaştırılmıştır. Şekilde yaklaşık 22°, 32°, 39° ve 45° civarlarında pikler gözlenmektedir. Bu pikler ICDD'nin (International Centre for Difraction Data-2012) saf

BaTiO₃ yapısı pikleri ile uyum gösterdiği gözlenmiştir. 45° civarında 200°C'de pikin kaydığı gözlenmiştir. 150°C'deki pikler kubik yapıyı işaret ederken (ICDD'ye göre pik etiketi 01-089-2475) 200°C'de tetragonal yapıya doğru kaymıştır (ICDD'ye göre pik etiketi 01-074-2491). Şekil 19'da ise sıcaklığa bağlı olarak yapıdaki değişim ve 45° civarında kübik yapıdan tetragonal yapıya geçiş ayrıntılı olarak gösterilmektedir.



Şekil 17. 80°C (120sa) ve 100°C (24sa) üretilen örneklerin XRD diyagramları



Şekil 18. 24 saatte farklı sıcaklıklar (150°C ve 200°C) ve molaritelerde (0,05M, 0,1M ve 0,2M) üretilen örneklerin XRD diyagramları



Şekil 19. 24 saatte farklı sıcaklıklarda (100°C, 150°C ve 200°C) üretilen örneklerin XRD diyagramları

Kristalografik çalışmalarda FT-Raman metodu yapısal analiz için kullanılan yaygın tekniklerden bir diğeridir. Şekil 20-24'de farklı sıcaklık, süre ve molaritelerde üretilen BaTiO₃ örneklerinin şiddete karşılık Raman kaymallarını gösteren diyagramlarda yapısal oluşumun karşılaştırmaları yapılmıştır. Sonuçlar XRD sonuçları ile uyum göstermekte olup, sıcaklık ve zaman faktörüne bağlı olarak yapının aşama aşama oluşumu net bir şekilde görülmektedir. Şekil 24'de kullanılan prekürsor'un molaritesinin BaTiO₃'ün raman spektrumunda herhangi bir değişiklik vermediği görülmektedir. Buda atomik düzeyde yapıda bir değişiklik olmadığına işaret eder.



Şekil 20. 80°C (120sa) ve 100°C (15dk-120sa) üretilen örneklerin FR-Raman spektrumları



Şekil 21. 24 saatte farklı sıcaklıklarda (100°C, 150°C ve 200°C) üretilen örneklerin FR-Raman spektrumları



Şekil 22. 120 saatte 80°C ve 100°C'de üretilen örneklerin FR-Raman spektrumları



Şekil 23. 200°C'de 15dk -120 saat arasında üretilen örneklerin FT-Raman spektrumları



Şekil 24. 150°C'de ve 24 saat boyunca farklı molaritelerde (005M, 01M ve 02M) üretilen örneklerin FT-Raman spektrumları

Soğurma katsayılarını hesaplamak için yapılan ölçümler ve hesaplama sonuçları Tablo 4' te verildiği gibidir.

Örnek	Ürətim Sartları	Ι.	Ι.	I_{0}	L	t(gr/cm ²)	t _d (gr/cm2)	$\mu_{(deneysel)}$
No	Oreum Şuruuri	I d	I ds		1 0s			(cm^2/gr)
1	15dk, 100°C, 0,05M	27250	26658	63352	63944	0,257	0,206	4,25
2	30dk, 100°C, 0,05M	28147	28732	63352	63937	0,254	0,203	3,94
3	1saat, 100°C, 0,05M	25559	24859	63352	62652	0,306	0,245	3,77
4	2saat, 100°C, 0,05M	31653	31148	63352	62847	0,218	0,175	4,01
5	3ssat, 100°C, 0,05M	34197	33579	63352	62734	0,163	0,109	5,73
6	6saat, 100°C, 0,05M	29083	28515	63352	62784	0,25	0,2	3,95
7	16saat, 100°C, 0,05M	31482	30999	63352	63835	0,212	0,169	4,27
8	24saat, 100°C, 0,05M	31073	30596	63352	63829	0,206	0,164	4,47
9	72saat, 100°C, 0,05M	32626	32219	63352	63759	0,177	0,142	4,81
10	120saat, 100°C, 0,05M	30025	29542	63352	63835	0,21	0,168	4,59
11	24saat, 150°C, 0,05M	41124	40115	63352	64361	0,174	0,087	5,43
12	1,5saat, 200°C, 0,05M	39171	38611	63352	62786	0,149	0,099	4,88
13	24saat, 200°C, 0,05M	40881	40457	63352	62928	0,111	0,074	5,97
14	6saat, 200°C, 0,05M	38130	37577	63352	62799	0,146	0,097	5,272
15	24saat, 200°C, 0,05M	37777	37218	63352	62793	0,147	0,098	5,326
16	48saat, 200°C, 0,05M	36195	35611	63352	62768	0,153	0,102	5,557
17	72saat, 200°C, 0,05M	35494	34841	63352	62699	0,174	0,116	5,069
18	120saat, 200°C, 0,05M	34032	33311	63352	62631	0,189	0,126	5,002
19	120saat, 80°C, 0,05M	46914	45680	63352	64586	0,212	0,106	3,27
20	10saat, 150°C, 0,2M	24318	23374	63352	62408	0,247	0,165	5,95
21	10saat, 150°C, 0,1M	21734	20601	63352	62219	0,296	0,197	5,59
22	15dk, 200°C, 0,05M	32995	-	63352	-	-	0,177	3,68
23	Cellulose	59285	0	63352	0	0,365	0	0,1818
	ВТО НН			63352				

Tablo 4. Çalışmada kullanılan numuneler ve numunelerin analiz sonuçları

Tablo 4 incelendiğinde düşük sıcaklıklarda BaTi₂0₅ türevinin daha baskın olduğu 200°C'de 9, 12, 14, 15, 16, 17 ve 18 numaralı örneklerde de görüldüğü üzere BaTiO₃ yapısının daha belirginleştiği gözlenmiştir. Örnek 20, 13 ve 5' ise Ba₂TiO₄ karakteristiği göstermektedir. Saf selüloz için yapılan hesaplama teorik değeri ile (1,802×10⁻¹ cm²/gr) uyumludur. XRD ve FT-Raman teknikleri ile gözlemlenen baryum titanat türevlerinin davranışı ile hesaplanan soğurma katsayılarındaki farklılıkların birbirini desteklediği gözlemlenmiştir. Bütün bu sonuçlar göstermiştir ki, soğurma katsayıları hesabının yapısal değişikliklerin incelenmesi için alternatif bir metot sunmaktadır.

Literatürde; Harun Bayraktar tarafından yapılan çalısmada; Sol-jel ve yüzey aktif madde destekli hidrotermal sentez yöntemi ile elde edilmiş olan BaTiO₃, Ni_xZn₁-_xFe₂O₄, Co_xZn_{1-x}Fe₂O₄, Mn_xZn_{1-x}Fe₂O₄, Cu_xNi_{1-x}Fe₂O₄, Cu_xCo_{1x}Fe₂O₄, Cu_xMn_{1-x}Fe₂O₄, örneklerin elektromanyetik soğurma özelliklerinin incelendiği çalışmada örneklerin spinel yapıda oldukları, BaTiO₃' ın tetragonal yapıda olduğu görülmüstür. Ölcülen ve elde edilen sonuçlar tüm numunelerin, geniş frekans bandı aralığında yüksek elektromanyetik radyasyon soğurduklarını göstermiştir (Bayraktar, 2011). Bu durum farklı yapılar üzerinde yapılan çalışmalarla doğrulanmıştır. Bunlara örnek olarak; Kim ve diğerleri tarafından yapılan (CaCoTi) xFe₁₂-2xO₁₉ yapıları üzerinde RL, ~-40 dB frekans bandı aralığında radyasyon soğurma özelliklerinin araştırılması (Kim vd., 1991) veya Bregar tarafından ferrit kompozit örnekler için RL,~-30 dB frekans bant aralığında yapılan çalışmalar verilebilir(Bregar, 2004). Baryum hekzagonal ferrit örnekleri için Meshram ve diğerleri tarafından RL, ~20 dB frekans bant aralığında elektromanyetik radyasyon soğurma özellikleri hakkında çalışmalar yapılmıştır (Meshram vd., 2004). BaTiO₃ örnekleri için ise Abbas ve arkadaşları tarafından RL, ~-30 dB frekans bandı aralığında calısılırken, ferrit polimer kompozitler için de Meshram Abbas ve arkadasları 2007'de RL, ~-25 dB frekans bandı aralığında çalışmalar yapmıştır (Abbas vd., 2006). Yapılan bu çalışmalara göre önerilen polimer nanokompozit yapıların geniş frekans bandında daha iyi soğurma özelliklerine sahip oldukları görülmüştür.

4. SONUÇLAR

Sanayi, Biyoloji, Tıp, Fizik ve Kimya alanında büyük öneme sahip olan soğurma katsayılarının hesaplanması ile gelen ısının hangi derinlikte ve nasıl sacıldığı gibi bilgilere ulaşılabilir. Bu konuda pek çok araştırma, yayın olmasına rağmen deneysel ve teorik değerler arasındaki farklılıklardan dolayı yeni deneysel yöntemlerle bu calışmaların teyid edilmesi önem arz etmektedir. Ayrıca çalışmaların birçoğu cam, plastik, organik, biyolojik ve metaller üzerinde çok çalışma olmasına rağmen gelişmiş seramik malzemeler üzerinde neredeyse yok denecek kadar azdır. Bu çalışmada Peroxo hydroxide ve hidrotermal metoduyla 80, 100, 150 ve 200°C'de 15 dakika ile 120 saat arasında değişen sürelerde üretilen ve bir seramik yapı olan baryum titanat örneklerinin soğurma katsayılarının hesaplanması yapılmıştır. Çalışma sonucunda elde edilen sayım değerleri ve kütle soğurma katsayılarının deneysel değerleri Toblo 4'te, Gerward tarafından geliştirilen WinXCOM programı kullanılarak hesaplanan kütle soğurma katsayılarının teorik değerleri ise Tablo 3'te verilmiştir. Tablolar karşılaştırıldığında teorik değerler ile deneysel değerler arasında uyum olduğu gözlenmiştir. Kütle soğurma katsayıları hesaplandığında, belirginleşen BaTiO₃ yapısı ile soğurma katsayıların giderek arttığı gözlenmiştir. Yapılan FT-Raman ve XRD analizleri göstermiştir ki, sıcaklık ve süre arttıkça tetragonal BaTiO₃ yapısı daha belirgin olarak ortaya çıkmıştır. Süre ve sıcaklık parametrelerine bağlı olarak reaksiyondaki kinetik değişimler sonucu baryum titanat yapısının türevleri (BaTi₂O₅ ve Ba₂TiO₄) de gözlemlenmiştir. XRD ve FT-Raman teknikleri ile gözlemlenen baryum titanat türevlerinin davranışı ile hesaplanan soğurma katsayılarındaki farklılıkların birbirini desteklediği açıktır. Bütün bu sonuçlar göstermiştir ki, soğurma katsayıları hesabının yapısal değişikliklerin incelenmesi için alternatif bir metot sunmaktadır.

5. ÖNERİLER

Kütle soğurma katsayısı kullanılarak veya analizi yapılması, maliyet açısından ucuz olacağından avantajlı olabilir.

Hidrotermal metotla üretilmiş saf Baryum titanat ve türevlerinin (BaTiO₃ ve BaTi₂O₅, Ba₂TiO₄), BaCO₃ ve TiO₂'nin yapısal analizleri ve soğurma katsayılarının hesaplanmış olması deneysel ve örnek hazırlama süreçlerinden kaynaklanan hataların analizi için faydalı olacaktır.

Yapısal analizleri ve soğurma katsayıları hesaplanan bu saf örnekler kullanılarak yapılacak kalibrasyon eğrisi ile herhangi bir hidrotermal numune için yoğunluk ve kinetik analizler yapılabilir ve bu şekilde BaTiO₃'ün oluşum evreleri hakkında bilgi sahibi olunabilir.

Örnek üretme metotların farklılığı örneklerde yapısal ve yoğunluk açısından farklılığa sebep olacağı için, katıhal ve Sol-jel yöntemleri ile üretilen baryum titanat örneklerinin soğurma katsayıları da hesaplanarak hidrotermal metotla üretilen örneklere ait sonuçlarla karşılaştırılması faydalı olacaktır.

KAYNAKLAR

- **Ayala, A.P. and Mainardi, R.T., 1996.** Measurement of the K X-ray absorption jump ratio of erbium by attenuation of a Compton peak. 177–181.
- Abbasa S.M., Mahesh C., Vermaa A., Chatterjeea R. and Goel T.C., 2006. Complex Permittivity and Microwave Absorption Properties of a Composite Dielectric Absorber, Composites Part Applied Science and Manufacturing, Volume 37, Issue 11, 2148–2154.
- Abbas, S.M., Dixit, A.K., Chatterjee, R. and Goel, T.C., 2007. Complex Permittivity, Complex Permeability and Microwave Absorption Properties of ferrite-Polymer Composite. 309, 20–24.
- Bayraktar ,H., 2011. BaTiO₃, Ni_xZn_{1-x}Fe₂O₄, Co_xZn_{1-x}Fe₂O₄,Mn_xZn_{1-x}Fe₂O₄,Cu_xNi1xFe₂O₄ ve Cu_xMn_{1-x}Fe₂O₄ Örneklerinin Elektromanyetik Soğurma Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Kocaeli, Türkiye.
- Bregar, V.B., 2004. Advantages of Ferromagnetic Nanoparticle Composites in Microwave Absorbers. 40, 1679-1684.
- Budak, G., Karabulut, A., Şimşek, VO. and Ertuğrul, M., 1999. Measurement of total atomic attenuation, total atomic photoelectric and total atomic scattering cross sections in the range $40 \le Z \le 52$. Nucl. Insl. Meth., 149, 379–382.
- **Çömez, İ., 2007.** ABO₃ Tipi Perovskit Yapıların Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, ADANA, Türkiye.
- Dang Z., M., Yu Y. F., Xu H.P. and Bai J., 2008. Study on Microstructure and Dielectric Property of the BaTiO₃/Epoxy Resin Composites. Composites Science and Technology, Volume 68, Issue 1, 171–177.

- **Debertin, K and Helmer, R.G., 1988.** Gamma and X-ray spectrometry with semiconductor dedectors. Elsevier Science Publishers, New York.
- Dewitte C., Elst R. and Delannay F., 1994. On the Mechanism of Delamination Fracture of BaTi03-Based PTC Thermistors. Journal of the European Ceramic Society, 14(6), 481-492.
- Gerward, L., 1993. X-ray attenuation coefficients: current state of knowladge and availability, Radiat. Phys. Chem., 41,783.
- Gerward, L., Guilbert, N., Bjom Jensen and Levring, H., 2001. X-ray absarptian in matter.
- Geçkinli, A.E. 1992. İleri Teknoloji Malzemeleri, İ.T.Ü. Kimya-Metalurji Fakültesi Matbaası, İstanbul, Türkiye, 1-56.
- Güner, Y. 1987. "Seramik", Gençlik Kitapevi A.Ş., İstanbul, Türkiye, 1-96.
- Hernandez, M.G., Murillo A.G., Romo F.J.C., Vigueras D.J., Chadeyron G., Rosa E. and Boyer D. 2009. Int. J. Mol. Sci., 10, 4088.
- Hubell, J.H., Seltzer, S.M., 1995. Tables of X-ray mass- attenuation coeficients 1 keV to 20 MeV for elements Z = 1-92 and 48 additional substances of dosimetric interest. NISTIR 5632.
- Jing, L., Wang G., Duan Y. and Jiang Y. 2009. Synthesis and Electromagnetic Characteristics of the Flake-shaped Barium Titanate Powder. Journal of Alloys and Compounds, Volume 475, Issues 1–2, 862–868.
- Kerur, B. R., Thonturadya, S. R. and Hanumaiah B., 1991. A novel method for the determination of x-ray mass attenuation coefficients. Appl. Radiat. Isot.. 42, 571- 575.

- Kerur, B. R., Thonturadya, S. R. and Hanumaiah B., 1992. Effect of the Photon Intensity Selected at Various Positions Under the Photopeak on the Mass Attenuation Coefficient of X-Rays X-Ray Spectrom., 21, 133-136.
- Kerur, B. R., Thonturadya, S. R. and Hanumaiah B., 1993. Measurement of X-Ray Attenuation Coefficients Around K-Absorption Edges using Fe Ka X-Rays. X- Ray Spectrom., 22, 156-159.
- Kerur, B. R., Thonturadya, S. R. and Hanumaiah B., 1994. Anomalous x-ray attenuation coefficients around the absorption edges using Mn K(α) and Cu K(α) x-rays. Appl. Radiat. Isot., 45, 159-163.
- Kim, P., 2007. Phosphonic Acid-Modified Barium Titanate Polymer Nanocomposites with Hig Permittivity and Dielectric Strengt, Advanced Materials, 19, 1001-1005.
- Kim, S.S., Jo, S.B., Gueon, K.I., Choi, K.K., Kim, J.M. and Chum, K.S.,1991. Complex Permeability and Permittivity and Microwave Absorption of Ferrite- Rubber Composite in X-band Frequencies. IEEE Trans. on Mag., 27, 5462-5464.
- Mason, G. R., (1978). The Application of The Absorption-Edge Technique to Broadened Pionic X-Ray Lines. Nucl. Instrum. Meth., 153, 121.
- Meshram, M.R., Agrawal, N.K., Sinha, B., Misra, P.S., 2004. Characterization of M-Type Barium Hexagonal Ferrite-Based Wide Band Microwave Absorber, J.Magn. Magn.Mater., 271, 207-214.
- Norrish, K and Hutton, J. T., 1969. Accurate X-ray spectrographic metod for the analysis of a wide ran ge of geological samples. Geochemiciaat Cosmochimicia Acta, 33, 431.
- Ouspeh, P. J., Hoskins, K. D., Bermen, J. I. and Bolander, A., 1982. Moseley's

law., Am. J. Phys., 50, 275.

- **Optitz, M.R., Albertsen, K., Beeson, J.J., Hennings, D.F., 2003.** Routbort J.L. and Randall: C.A.J. of the American Ceramic Society, 86, 1879.
- Özkan, O.T., 1990. Seramik I-II Lisans Ders Notları, İ.T.Ü. Sakarya Mühendislik Fakültesi Metalurji Mühendislik Bölümü, Sakarya, Türkiye.
- Pant, H.C., Patra, M.K., Verma, A., Vadera, S.R., ve Kumar, N., 2006. Study of the Dielectric Properties of Barium Titanate-Polymer Composites. Acta Materialia, 54, 3163-3169.
- Parthasaradhi, K., Esporito, A., Molibio, S. and Pelliccioni, M., 1988. Photon cross sections near the X-ray absorption edges of Ti, Ni, Pt, and Au, Phys. Rev. A, 38, 1608.
- Polat, R., 2002. EDXRF Tekniği Kullanılarak Bazı Elementlerin K Tabakası Soğurma Sıçrama Faktörleri Ve Sıçrama Oranlarının Tayini, Doktora Tezi. Atatürk Üni. Fen Bil. Enst., Erzurum (Yayımlanmamış).
- Roy, B., Chatterjee. K., Roy, Sc.. Bhattacharya, N., Choudhury, N., 1997. Photoelectric cross-sections derived from measured total attenuation coefficient of photons near absorption edges of heavier atoms. Appl. Radiat. Isot., 48, 785-788.
- Saloman, E. B., Hubbel, J.H., and Scofield, J.H., 1988. Atomic data nuclear data tables, 38, 1-197.
- Sipahioğlu, S., 2012. BaTiO₃/pani kompozitlerini yapisal ve dielektrik özelliklerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, MarmaraÜniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İSTANBUL, Türkiye.
- Sonoda, K., 2010. Modification of the Dielectric Properties of 0-3 Ceramic- Polymer

Composites by Introducing Surface Active Agents onto the Ceramic Filler Surface. Composite Structures, 92, 1052-1058.

- Soykan, H., 2009. Seramik Malzemeler Ders Notları. Kocaeli Üniversitesi ,Metalurji Malzeme Mühendislik Bölümü,Kocaeli,;Türkiye.
- Williams, K. L., 1987. An Introduction to X-Ray Spectrometry: X-ray fluorescence and electron microprobe analysis, Allen and Unwin, London.
- Van Vlack, L.H., 1989. Elements Of Materials Science and Engineering. The University of Michigan, Addison-Wesley Publishing Company, USA, 380.
- Yang, C.C., Gung Y.J., Shih C.C., Hung W.C. and Wu K.H., 2010. Infrared and Microwave Absorbing Properties of BaTiO₃/Polyaniline and BaFe₁₂O₁₉/Polyaniline Composites. Composites Science and Technology, 70, 466-471.
- Yılmaz, E., 2012. Bazi inşaat malzemelerinde Gama ışını soğurma katsayisi ve nötron soğurma tesir kesitinin belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, RİZE, Türkiye.
- Z. M., Dang Y. Q., Lin H. P., Xu Shi C. Y., Li S. T. and Bai J., 2008. Fabrication and Dielectric Characterization of Advanced BaTiO₃/Polyimide Nanocomposite Film with High Thermal Stability. Advanced Functional Materials, Volume 18, Issue 10, 1509–1517.
- URL-1, 2016. <u>http://www.physics.nist.gov/cgi-bin/Xcom/xcom2</u> (26 Ağustos 2016).

ÖZGEÇMİŞ

Saynur Kurtuluş 03.09.1989 tarihinde Rize'de doğdu. İlköğretimini Hasan Sağır İlköğretim Okulu'nda ve Hasan Sağır Lisesi'nde tamamladı. 07.09.2009 tarihinde başladığı lisans eğitimini 18.07.2013 tarihinde Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nde tamamladı. 2014 yılında Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Bölümü'nde başladığı yüksek lisans öğrenimini halen devam ettirmektedir.

