

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BaTiO₃ ESASLI SERAMİKLERE ÇEŞİTLİ OKSİT
İLAVELERİNİN ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLER
ÜZERİNE ETKİSİ**

DOKTORA TEZİ

Kerim Emre ÖKSÜZ

Enstitü Anabilim Dalı : **METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ**
Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Uğur ŞEN**

Ocak 2018

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BaTiO₃ ESASLI SERAMİKLERE ÇEŞİTLİ OKSİT
İLAVELERİNİN ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLER
ÜZERİNE ETKİSİ**

DOKTORA TEZİ

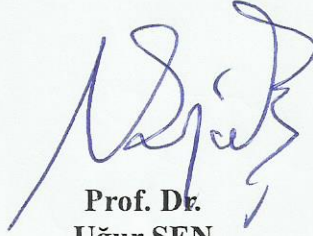
Kerim Emre ÖKSÜZ

Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ

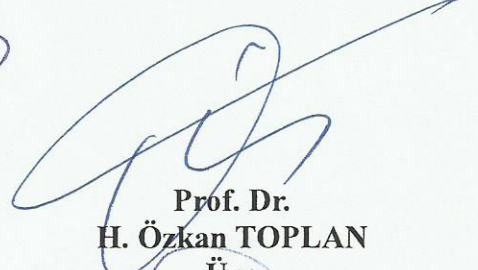
Bu tez 16 / 01 /2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.



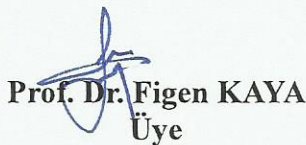
Prof. Dr.
Cengiz KAYA
Jüri Başkanı



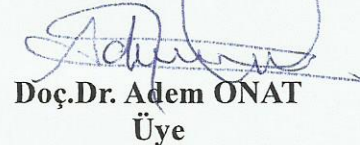
Prof. Dr.
Uğur ŞEN
Üye



Prof. Dr.
H. Özkan TOPLAN
Üye



Prof. Dr. Figen KAYA
Üye



Doç.Dr. Adem ONAT
Üye

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahribat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Kerim Emre ÖKSÜZ

16.01.2018



TEŞEKKÜR

Doktora lisans eğitimim boyunca değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, her konuda bilgi ve desteğini almaktan çekinmediğim, araştırmanın planlanmasından yazılmasına kadar tüm aşamalarında yardımlarını esirgemeyen, teşvik eden, aynı titizlikte beni yönlendiren değerli danışman hocam Prof. Dr. Uğur ŞEN'e teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar olanakları konusunda anlayış ve yardımlarını esirgemeyen ayrıca tüm doktora eğitim süresince sürekli yanımda olan Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümü hocalarından Prof. Dr. Őaduman ŞEN'e, Prof. Dr. H. Özkan TOPLAN ve Doç. Dr. Adem ONAT'a sürekli laboratuvar çalışmalarımı keyifli hale getiren yüksek lisans öğrencisi Merve TORMAN'a, Arş. Gör. Mustafa DURMAZ'a, Arş. Gör. Kürşad OSKAY'a, Onur TAÇ'a ve tüm hayatım boyunca sonsuz sevgilerini hissettiğim aileme teşekkür ederim.

Ayrıca bu çalışmanın maddi açıdan desteklenmesine olanak sağlayan Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Komisyon Başkanlığına (Proje No: 2013-01-08-029) teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vi
TABLolar LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xii
SUMMARY.....	xiii

BÖLÜM 1.

GİRİŞ.....	1
------------	---

BÖLÜM 2.

LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	3
2.1. Elektronik Seramikler.....	3
2.1.1. Dielektriklik-dielektrik malzemeler ve özellikleri.....	4
2.1.1.1. Polarizasyon.....	6
2.1.1.2. Dielektrik sabiti.....	8
2.1.1.3. Dielektrik kayıp.....	11
2.1.1.4. Dielektrik mukavemet.....	12
2.1.2. Piezoelektriklik.....	13
2.1.3. Piroelektriklik.....	14
2.1.4. Ferroelektriklik.....	15
2.1.4.1. Ferroelektrik fazlar ve domainler.....	18
2.1.4.1.1. Domain yapıları.....	19
2.1.4.1.2. Ferroelektrik faz geçişleri ve Curie davranışı.....	22
2.2. Ferroelektrik Malzemeler.....	24

2.2.1. Kurşun titanat ($PbTiO_3$, PT)	24
2.2.2. Kurşun zirkonat titanat ($Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$, PZT)	25
2.2.3. Kurşun lantan zirkonat titanat (PLZT)	25
2.2.4. Kurşun magnezyum niobat (PMN)	26
2.2.5. Baryum titanat ($BaTiO_3$, BT)	27
2.2.5.1. $BaTiO_3$ hazırlama yöntemleri	30
2.2.5.2. $BaTiO_3$ özelliklerine farklı katkı maddelerinin etkisi ..	36
2.3. Ferroelektrik Seramiklerin Uygulama Alanları.....	40
2.3.1. Kapasitörler	41
2.3.2. Kapasitörlerin çeşitleri	44
BÖLÜM 3.	
DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	48
3.1. Materyal ve Yöntem	48
3.1.1. Kullanılan hammaddeler ve çalışma programı	48
3.2. Seramik Malzemelerin Üretimi.....	50
3.2.1. ZrO_2 ve B_2O_3 ilaveli/ilavesiz $BaTiO_3$ esaslı seramik tozların öğütme işlemi	50
3.2.2. Seramik tozlarının kalsinasyon ve granülizasyon işlemi	51
3.2.3. Şekillendirme ve sinterleme	52
3.3. Hammadde ve Seramik Malzemelerin Karakterizasyonu	54
3.3.1. Termal analiz – (TGA-DTA)	54
3.3.2. Özgül yüzey alanı analizleri (BET)	55
3.3.3. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi analizleri.....	57
3.3.4. Raman spektroskopisi	59
3.3.5. Yoğunluk ve gözeneklilik ölçümleri	60
3.3.6. Faz analizleri ve latis parametresi-kristalin boyutları (XRD) ...	61
3.3.7. Mikroyapısal analizler (SEM - FEG-SEM).....	62
3.3.8. Enerji saçılımlı spektral analizler (EDS).....	63
3.3.9. Dielektrik özelliklerin ölçümü	64
3.3.9.1. Elektrotlama işlemi	64
3.3.9.2. Kapasitans – dielektriksel kayıpların tayini.....	65

BÖLÜM 4.

DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA	66
4.1. Termal Analiz (DTA-TGA) Sonuçları	66
4.2. Başlangıç Tozlarının (BaCO ₃ -TiO ₂ -ZrO ₂ -B ₂ O ₃) SEM Fotoğrafları	67
4.3. Başlangıç Tozlarının (BaCO ₃ -TiO ₂ -ZrO ₂ -B ₂ O ₃) X-ışınları Analizleri.	67
4.4. Ba(Zr _x Ti _{1-x})O ₃ Seramik Tozlarının X-ışınları Analizleri	70
4.5. Ba(Zr _x Ti _{1-x})O ₃ Seramik Tozlarının FTIR Analizleri.....	71
4.6. Ba(Zr _x Ti _{1-x})O ₃ Seramik Tozlarının BET Analizleri.....	73
4.7. Ba(Zr _x Ti _{1-x})O ₃ Seramik Tozlarının Raman Spektroskopisi Analizleri....	77
4.8. Ba(Zr _x Ti _{1-x})O ₃ Seramik Tozlarının SEM Analizleri	78
4.9. Ba(Zr _x Ti _{1-x})O ₃ Seramik Tozlarının EDS Analizleri.....	80
4.10. Sinterlenen Ba(Zr _x Ti _{1-x})O ₃ Seramiklerin Göreceli Yoğunluk ve Toplam Gözeneklilik Sonuçları	81
4.10.1. Sinterlenen B ₂ O ₃ katkılı Ba(Zr _x Ti _{1-x})O ₃ seramiklerin göreceli yoğunluk-toplam gözeneklilik sonuçları.....	82
4.10.2. B ₂ O ₃ katkısının farklı sinterleme sıcaklıklarında yoğunluk ve toplam gözenekliliğe etkisi	83
4.11. Sinterlenen Ba(Zr _x Ti _{1-x})O ₃ Seramiklerin X-ışınları Analizi.....	85
4.12. Sinterlenen Seramiklerin Latis Parametresi ve Kristalin Boyutları ...	92
4.13. Sinterlenen Ba(Zr _x Ti _{1-x})O ₃ Seramiklerin Raman Analizleri	96
4.14. Sinterlenen Ba(Zr _x Ti _{1-x})O ₃ Seramiklerin SEM Fotoğrafları	103
4.15. Sinterlenen Ba(Zr _x Ti _{1-x})O ₃ Seramiklerin EDS Analizleri.....	117
4.16. Sinterlenen Ba(Zr _x Ti _{1-x})O ₃ Seramiklerin Oda Sıcaklığındaki Dielektrik Sabiti ve Dielektrik Kayıp Değerleri	121

BÖLÜM 5.

GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER	135
KAYNAKLAR.....	140
ÖZGEÇMİŞ.....	152

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

AC	: Alternatif akım
BST	: Baryum stronsiyum titanat
BZT	: Baryum zirkonyum titanat
C	: Kapasitans
DC	: Doğru akım
DRAM	: Dinamik rasgele erişimli bellek
E_{loc}	: Yerel alan
F	: Farad
FE	: Ferroelektrik
F_R	: Rombohedral ferroelektrik fazı
F_T	: Tetragonal ferroelektrik faz
MLCC	: Çok katmanlı seramik kapasitörler
NTC	: Negatif katsayılı termistör
PE	: Paraelektrik
PLZT	: Kurşun lantanyum zirkonyum titanat
PTC	: Pozitif ısı katsayılı termistör
PVDF	: Poli-vinilidin-klorür
PZT	: Kurşun zirkonyum titanyum
RAM	: Bilgisayar bellek
RFID	: Radyo frekanslı temassız kart
T_0	: Curie Weiss sıcaklığı
$\tan \delta$: Kayıp tanjant faktörü
T_C	: Curie sıcaklığı
V	: Voltaj
δ	: Dielektrik kaybının ölçüsü
ϵ_r	: Bağlı dielektrik sabiti

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Elektrik alan etkisindeki dielektrik malzemenin şematik gösterimi	5
Şekil 2.2. Polarizasyon mekanizma tipleri	8
Şekil 2.3. (a) Basit paralel levhali kapasitor, (b) Paralel levhali kapasitörün levhalar arasında yalıtkan malzemenin yer aldığı durum.....	10
Şekil 2.4. Frekanstaki değişimin dielektrik sabit ve dielektrik kayıp üzerine etkisi	11
Şekil 2.5. Piezoelektrik çalışma prensibi	15
Şekil 2.6. Uygulanan voltaja bağlı olarak polarizasyon dalgalanmalarından oluşan histerisiz döngüsü	17
Şekil 2.7. Çeşitli sıcaklıklarda BaTiO ₃ için histerisiz döngülerinin değişimi	18
Şekil 2.8. BaTiO ₃ 'ın sıcaklığa bağlı faz dönüşümleri.....	18
Şekil 2.9. Elektrik alan etkisindeki 180° ve 90° domain yapıları.....	19
Şekil 2.10. Elektriksel alan etkisinde 180° domain oluşumu (a) yüzey yükleri, (b) 180° oluşan domainler.....	20
Şekil 2.11. BaTiO ₃ tekli kristalin dielektrik geçirgenliğinin sıcaklık ile değişimi ve perovskit yapısının oksijen sekiz yüzünde Ti ile yer değiştirmesinin şematik gösterimi.....	24
Şekil 2.12. BaO-TiO ₂ faz diyagramı.....	27
Şekil 2.13. BaTiO ₃ perovksite yapısının şematik görünümü.....	28
Şekil 2.14. Uygulanan alanın yönünün tersine çevrilmesi ile BaTiO ₃ 'ın spontane polarizasyonu yönünde tersine çevrilmesi	30
Şekil 2.15. Pozitif sıcaklık katsayılı termistörlerin görünümü	39
Şekil 2.16. Pozitif sıcaklık katsayılı termistörlerde dirence karşı sıcaklık ilişkisi ..	39
Şekil 2.17. Negatif ısı katsayılı termistörlerin görünümü	40
Şekil 2.18. Negatif ısı katsayılı termistörlerde dirence karşı sıcaklık ilişkisi	40
Şekil 2.19. Ticari olarak kullanılan seramik kapasitörler	42
Şekil 3.1. BaTiO ₃ esaslı seramik malzemelere ait deneysel çalışma programı.....	49

Şekil 3.2. Karışım için bilyeli değirmen durumu (a) toz karışımı:etil alkol: bilye oranları, (b) öğütücü bilyeli değirmenin dönme prensibi	50
Şekil 3.3. Granülizasyon işleminin şematik olarak görünümü.....	52
Şekil 3.4. 24 saat bilyeli değirmende öğütülmüş sonra %2 PVA ilavesi yapılarak granülizasyon işleminden sonra elde edilen Ba(Zr _{0.3} Ti _{0.7})O ₃ seramik tozlarının SEM fotoğrafı. (a) x5000 büyütme, (b) x10000 büyütme	52
Şekil 3.5. (a) Tek eksenli toz sıkıştırma için tasarlanmış yuvarlak kesitli çelik kalıp, (a') kalıp ara kesitinin görünümü, (b) 100Mpa altında preslenmiş seramik numunelerin görünümü.....	53
Şekil 3.6. Şekillendirilmiş seramik numunenin şekil ve boyutları (mm).....	53
Şekil 3.7. Sinterleme işleminin şematik gösterimi	54
Şekil 3.8. Raman etkisinin şematik gösterimi.....	59
Şekil 3.9. Seramik numunelerin elektrotlama işleminden sonraki aşamaları	64
Şekil 4.1. Baryum karbonat tozlarına ait (BaCO ₃) DTA-TG eğrileri	68
Şekil 4.2. Baryum zirkonat (BaZrO ₃) seramik tozlarına ait DTA-TG eğrileri.....	68
Şekil 4.3. Başlangıç hammadde tozlarının SEM görüntüleri (a) BaCO ₃ , (b) TiO ₂ , (c) ZrO ₂ , (d) B ₂ O ₃	69
Şekil 4.4. Başlangıç tozlarının X-ışınları paterni (a) BaCO ₃ , (b) ZrO ₂ , (c) B ₂ O ₃ , (d) TiO ₂	69
Şekil 4.5. Ba(Zr _x Ti _{1-x})O ₃ seramik tozlarının X-ışınları paterni.....	70
Şekil 4.6. Ba(Zr _x Ti _{1-x})O ₃ seramik tozlarının FTIR analizleri	72
Şekil 4.7. Ba(Zr _x Ti _{1-x})O ₃ seramik tozlarının detaylı bant aralıklarını gösteren FTIR analizleri	72
Şekil 4.8. Ba(Zr _x Ti _{1-x})O ₃ (x=0,0.1,0.2,0.3) seramik tozlarının BET grafiği.....	74
Şekil 4.9. Ba(Zr _x Ti _{1-x})O ₃ (x=0.4,0.5,0.6,0.7) seramik tozlarının BET grafiği	75
Şekil 4.10. Ba(Zr _x Ti _{1-x})O ₃ (x=0.8,0.9,1) seramik tozlarının BET grafiği ve ortalama BET analizi-ortalama gözenek hacmi değerleri.....	76
Şekil 4.11. Ba(Zr _x Ti _{1-x})O ₃ seramik tozlarının 0-3000cm ⁻¹ bant aralığındaki Raman spektroskopileri.....	77
Şekil 4.12. Ba(Zr _x Ti _{1-x})O ₃ seramik tozlarının 0-1000cm ⁻¹ bant aralığındaki Raman spektroskopileri.....	78
Şekil 4.13. Ba(Zr _x Ti _{1-x})O ₃ seramik tozlarının SEM görüntüleri.....	79

Şekil 4.14. Ba(Zr _x Ti _{1-x})O ₃ seramik tozlarının EDS analizleri	80
Şekil 4.15. 1250°C, 1350°C ve 1450°C’de sinterlenen Ba(Zr _x Ti _{1-x})O ₃ seramiklerin göreceli yoğunluk-toplam gözeneklilik grafikleri.....	82
Şekil 4.16. 1250°C, 1350°C ve 1450°C’de sinterlenen B ₂ O ₃ katkılı Ba(Zr _x Ti _{1-x})O ₃ seramiklerin göreceli yoğunluk-toplam gözeneklilik grafikleri	83
Şekil 4.17. 1250°C’de sinterlenen B ₂ O ₃ katkılı ve katkısız Ba(Ti _{1-x} Zr _x)O ₃ seramiklerin göreceli yoğunluk-toplam gözeneklilik grafikleri	84
Şekil 4.18. 1350°C’de sinterlenen B ₂ O ₃ katkılı ve katkısız Ba(Zr _x Ti _{1-x})O ₃ seramiklerin göreceli yoğunluk-toplam gözeneklilik grafikleri	84
Şekil 4.19. 1450°C’de sinterlenen B ₂ O ₃ katkılı ve katkısız Ba(Zr _x Ti _{1-x})O ₃ seramiklerin göreceli yoğunluk-toplamgözeneklilik grafikleri.....	85
Şekil 4.20. 1250°C’de sinterlenen Ba(Zr _x Ti _{1-x})O ₃ seramiklerin X-ışınları analizi ..	87
Şekil 4.21. 1250°C’de sinterlenen B ₂ O ₃ katkılı Ba(Zr _x Ti _{1-x})O ₃ seramiklerin X-ışınları analizi	87
Şekil 4.22. 1350°C’de sinterlenen Ba(Zr _x Ti _{1-x})O ₃ seramiklerin X-ışınları analizi ..	89
Şekil 4.23. 1350°C’de sinterlenen B ₂ O ₃ katkılı Ba(Zr _x Ti _{1-x})O ₃ seramiklerin X-ışınları analizi.....	89
Şekil 4.24. 1450°C’de sinterlenen Ba(Zr _x Ti _{1-x})O ₃ seramiklerin X-ışınları analizi ..	91
Şekil 4.25. 1450°C’de sinterlenen B ₂ O ₃ katkılı Ba(Zr _x Ti _{1-x})O ₃ seramiklerin X-ışınları analizi	91
Şekil 4.26. 1250°C’de sinterlenen Ba(Zr _x Ti _{1-x})O ₃ seramiklerin ortalama latis parametresine karşı ortalama kristalin boyutları grafiği (a) B ₂ O ₃ katkısız, (b) B ₂ O ₃ katkılı.....	93
Şekil 4.27. 1350°C’de sinterlenen Ba(Zr _x Ti _{1-x})O ₃ seramiklerin ortalama latis parametresine karşı ortalama kristalin boyutları grafiği (a) B ₂ O ₃ katkısız, (b) B ₂ O ₃ katkılı.....	93
Şekil 4.28. 1450°C’de sinterlenen Ba(Zr _x Ti _{1-x})O ₃ seramiklerin ortalama latis parametresine karşı ortalama kristalin boyutları grafiği (a) B ₂ O ₃ katkısız, (b) B ₂ O ₃ katkılı.....	94
Şekil 4.29. 1250°C, 1350°C ve 1450°C’de sinterlenen Ba(Zr _x Ti _{1-x})O ₃ seramiklerin ortalama latis parametresine karşı ortalama kristalin boyutları grafiği.....	95

Şekil 4.30. 1250°C, 1350°C ve 1450°C’de sinterlenen B ₂ O ₃ katkılı Ba(Zr _x Ti _{1-x})O ₃ seramiklerin ortalama latis parametresine karşı ortalama kristalin boyutları grafiği.....	95
Şekil 4.31. 1250°C’de sinterlenen Ba(Zr _x Ti _{1-x})O ₃ seramiklerin Raman spektroskopisi analizleri	97
Şekil 4.32. 1250°C’de sinterlenen B ₂ O ₃ katkılı Ba(Zr _x Ti _{1-x})O ₃ seramiklerin Raman spektroskopisi analizleri.....	98
Şekil 4.33. 1350°C’de sinterlenen Ba(Zr _x Ti _{1-x})O ₃ seramiklerin Raman spektroskopisi analizleri	99
Şekil 4.34. 1350°C’de sinterlenen B ₂ O ₃ katkılı Ba(Zr _x Ti _{1-x})O ₃ seramiklerin Raman spektroskopisi analizleri.....	100
Şekil 4.35. 1450°C’de sinterlenen Ba(Zr _x Ti _{1-x})O ₃ seramiklerin Raman spektroskopisi analizleri.....	101
Şekil 4.36. 1450°C’de sinterlenen B ₂ O ₃ katkılı Ba(Zr _x Ti _{1-x})O ₃ seramiklerin Raman spektroskopisi analizleri.....	102
Şekil 4.37. 1250°C’de sinterlenen Ba(Zr _x Ti _{1-x})O ₃ seramiklerin SEM görüntüleri..	107
Şekil 4.38. 1250°C’de sinterlenen B ₂ O ₃ katkılı Ba(Zr _x Ti _{1-x})O ₃ seramiklerin SEM görüntüleri.....	108
Şekil 4.39. 1350°C’de sinterlenen Ba(Zr _x Ti _{1-x})O ₃ seramiklerin SEM görüntüleri..	109
Şekil 4.40. 1350°C’de sinterlenen B ₂ O ₃ katkılı Ba(Zr _x Ti _{1-x})O ₃ seramiklerin SEM görüntüleri.....	110
Şekil 4.41. 1450°C’de sinterlenen Ba(Zr _x Ti _{1-x})O ₃ seramiklerin SEM görüntüleri..	111
Şekil 4.42. 1450°C’de sinterlenen B ₂ O ₃ katkılı Ba(Zr _x Ti _{1-x})O ₃ seramiklerin SEM görüntüleri.....	112
Şekil 4.43. 1250°C’de sinterlenen Ba(Zr _x Ti _{1-x})O ₃ (x=0) seramiklerin SEM görüntüleri.....	114
Şekil 4.44. 1250°C’de sinterlenen Ba(Zr _x Ti _{1-x})O ₃ (x=1) esaslı seramiklerin SEM görüntüleri.....	114
Şekil 4.45. 1350°C’de sinterlenen Ba(Zr _x Ti _{1-x})O ₃ (x=0) esaslı seramiklerin SEM görüntüleri.....	115
Şekil 4.46. 1350°C’de sinterlenen Ba(Zr _x Ti _{1-x})O ₃ (x=1) esaslı seramiklerin SEM görüntüleri.....	115

Şekil 4.47. 1450°C’de sinterlenen Ba(Zr _x Ti _{1-x})O ₃ (x=0) esaslı seramiklerin SEM görüntüleri.....	116
Şekil 4.48. 1450°C’de sinterlenen Ba(Zr _x Ti _{1-x})O ₃ (x=1) esaslı seramiklerin SEM görüntüleri.....	116
Şekil 4.49. 1250°C’de sinterlenen Ba(Zr _x Ti _{1-x})O ₃ seramiklerin EDS analizleri	118
Şekil 4.50. 1350°C’de sinterlenen Ba(Zr _x Ti _{1-x})O ₃ seramiklerin EDS analizleri	119
Şekil 4.51. 1450°C’de sinterlenen Ba(Zr _x Ti _{1-x})O ₃ seramiklerin EDS analizleri	120
Şekil 4.52. 1250°C’de sinterlenen B ₂ O ₃ katkısız Ba(Zr _x Ti _{1-x})O ₃ (x=0-0.3) seramiklerin (a) dielektrik sabiti ve (b) dielektrik kayıp grafikleri	122
Şekil 4.53. 1250°C’de sinterlenen B ₂ O ₃ katkılı Ba(Zr _x Ti _{1-x})O ₃ (x=0-0.3) esaslı seramiklerin (a) dielektrik sabiti ve (b) dielektrik kayıp grafikleri	123
Şekil 4.54. 1350°C’de sinterlenen B ₂ O ₃ katkısız Ba(Zr _x Ti _{1-x})O ₃ (x=0-0.5) esaslı seramiklerin (a) dielektrik sabiti ve (b) dielektrik kayıp grafikleri	125
Şekil 4.55. 1350°C’de sinterlenen B ₂ O ₃ katkılı Ba(Zr _x Ti _{1-x})O ₃ (x=0-0.5) esaslı seramiklerin (a) dielektrik sabiti ve (b) dielektrik kayıp grafikleri	126
Şekil 4.56. 1450°C’de sinterlenen B ₂ O ₃ katkısız Ba(Zr _x Ti _{1-x})O ₃ (x=0-0.5) seramiklerin (a) dielektrik sabiti ve (b) dielektrik kayıp grafikleri	127
Şekil 4.57. 1450°C’de sinterlenen B ₂ O ₃ katkılı Ba(Ti _{1-x} Zr _x)O ₃ (x=0-0.5) esaslı seramiklerin (a) dielektrik sabiti ve (b) dielektrik kayıp grafikleri	128

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. Bazı elektro seramik malzemelerin özellikleri ve uygulama alanları	4
Tablo 2.2. Bazı malzemelerin dielektrik sabitleri ve dielektrik dayanım özellikleri	13
Tablo 3.1. Deneysel çalışmada kullanılan malzemelerin cinsi ve özellikleri.....	50
Tablo 3.2. Bazı organik grupların frekans aralıkları	58
Tablo 3.3. IR spektra ilişki tablosu	58
Tablo 4.1. 1250°C’de sinterlenen B ₂ O ₃ katkısız Ba(Zr _x Ti _{1-x})O ₃ (x=0-0.3) esaslı seramiklerin dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp değerleri	122
Tablo 4.2. 1250°C’de sinterlenen B ₂ O ₃ katkılı Ba(Zr _x Ti _{1-x})O ₃ (x=0-0.3) esaslı seramiklerin dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp değerleri	123
Tablo 4.3. 1350°C’de sinterlenen B ₂ O ₃ katkısız Ba(Zr _x Ti _{1-x})O ₃ (x=0-0.5) esaslı seramiklerin dielektrik sabiti ve 125 dielektrik kayıp değerleri.....	125
Tablo 4.4. 1350°C’de sinterlenen B ₂ O ₃ katkılı Ba(Zr _x Ti _{1-x})O ₃ (x=0-0.5) esaslı seramiklerin dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp değerleri	126
Tablo 4.5. 1450°C’de sinterlenen B ₂ O ₃ katkısız Ba(Zr _x Ti _{1-x})O ₃ (x=0-0.5) esaslı seramiklerin dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp değerleri	127
Tablo 4.6. 1450°C’de sinterlenen B ₂ O ₃ katkılı Ba(Ti _{1-x} Zr _x)O ₃ (x=0-0.5) esaslı seramiklerin dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp değerleri	128

ÖZET

Anahtar kelimeler: Baryum titanat zirkonat (BTZ), dielektrik malzemeler, seramik teknolojisi, sinterleme, X-ray difraksiyonu, elektriksel geçirgenlik, dielektrik kayıplar.

Tipik bir ABO_3 perovskit tipi yapı malzemesi olan $BaTiO_3$, piezoelektrik bileşenlerin en fonksiyonel materyalleri olarak teknolojiye karşımıza çıkmaktadır. Baryum titanat ($BaTiO_3$, BT) ve baryum zirkonyum titanat ($BaZr_xTi_{1-x}O_3$, BZT) gibi perovskit yapılı metal oksit seramikler, eşsiz ferroelektrik, piroelektrik ve piezoelektrik özelliklerinden yararlanan çeşitli elektronik uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca baryum titanyum zirkonat seramikler çok kararlı yapıları ve yüksek voltajlara karşı yüksek yalıtım özelliklerinden dolayı dinamik rasgele erişimli bellek (DRAM) ve mikro-elektro mekanik sistem (MEMS) uygulamaları için son derece umut verici ve kullanışlı bir malzemedir.

Yapılan bu tez çalışmasında ($BaZr_xTi_{1-x}O_3$) esaslı dielektrik seramikler $0 \leq x \leq 1.00$ bileşim aralıklarında üretilmiştir. Bor oksit (B_2O_3) katkısı ($BaZr_xTi_{1-x}O_3$) seramiklere sinterleme prosesine yardımcı bir oksit ilavesi olarak eklenmiş ve tek fazlı BT ve BZT dielektrik seramiklerin üretimi klasik katı-katı hal reaksiyonu yoluyla gerçekleştirilmiştir. Üretilen seramiklerin ilave edilen farklı oranlardaki ZrO_2 ve yapılan B_2O_3 ilavesine bağlı olarak mikroyapısal karakterizasyonu, yüzey morfolojisi ve kristal yapılarındaki değişiklikler SEM, FEG-SEM ve XRD analizleri yapılarak araştırılmıştır. Elde edilen ($BaZr_xTi_{1-x}O_3$) dielektrik seramiklerin oda sıcaklığındaki X-ışınları analizlerinden tek fazlı perovskit yapıda olduğu tespit edilmiştir. Sitokiyometrik olarak belirlenen kompozisyonlarda karıştırılan seramik tozlarının tane boyut dağılımı BET analizi ile gerçekleştirilmiştir. Başlangıç seramik tozlarının DSC ve TGA analizleri ($BaZr_xTi_{1-x}O_3$) seramiklerin reaksiyon mekanizmalarını tanımlayan gerçekçi bir yaklaşım önermek için kullanılmıştır. Üretilen seramik malzemelerin karakteristik özellikleri Raman spektrumları yardımı ile araştırılmıştır. ($BaZr_xTi_{1-x}O_3$) seramik malzemelerin frekansa bağlı olarak ölçülen dielektriksel davranışları incelenmiştir. Tayin edilen dielektriksel sabit ve dielektriksel kayıpların belirlenmesi için yapılan tüm ölçümler oda sıcaklığında 1kHz-1Mhz aralığında gerçekleştirilmiştir. ($BaZr_xTi_{1-x}O_3$) seramiklerin elektriksel özelliklerinin, sinterleme sıcaklığına, ilave edilen katkı maddelerinin oranına bağlı olarak değiştiği gözlenmiştir.

Sonuç olarak yapılan tez çalışmasında elde edilen deneysel sonuçlar literatür ile karşılaştırılmalı olarak tartışılmış ve ileride yapılacak olan benzer çalışmalara yol göstermesi açısından farklı fikirler önerilmiştir.

THE EFFECT OF VARIOUS OXIDES ON THE ELECTRICAL PROPERTIES OF BaTiO₃ BASED CERAMICS

SUMMARY

Keywords: Baryum titanate zirconate (BTZ), dielectric materials, ceramic technology, sintering, X-ray diffraction, permittivity, dielectric losses

BaTiO₃, as a typical ABO₃ perovskite-type structural material, was the major piezoelectric component of functional materials. Metal oxide with perovskite structure such as barium titanate (BaTiO₃, BT) and barium zirconate titanate (BaZr_xTi_{1-x}O₃), BZT) are widely used in various electronic applications that take advantage of their unique ferroelectric, pyroelectric and piezoelectric properties. High permittivity barium zirconate titanate (BZT) is often used for dielectrics in commercial multilayer ceramic capacitors, actuators applications, and is a highly promising material for dynamic random access memory (DRAM) and microelectromechanical system (MEMS) applications due to its very stable, high insulating characteristic against voltage. Especially, the material is promising for environmental friendly application in compared to lead (Pb) based compositions.

In this thesis, we have studied structure-property correlation of the various Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ has been developed in the composition range $0 \leq x \leq 1$. Boron oxide (B₂O₃) was doped as a sintering aid into the (BaZr_xTi_{1-x}O₃) ceramics and single phase BT and BZT ceramics were produced. (BaZr_xTi_{1-x}O₃) (BZT) ceramics of the several compositions have been prepared by convention solid state synthesis route. All the BZT compositions were verified to be single-phase perovskite by studying the room temperature XRD behavior of these compositions. The morphology, microstructure and crystal structure were investigated by SEM, and XRD. The BET analyses of the milled ceramic powder was done and thermal analysis of DSC and TGA have been used to propose a realistic approach describing the reaction mechanism of Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O₃ ceramics. The local structure of the BZT ceramics has been investigated by Raman spectra. Frequency dependency dielectric behaviors of the (BaZr_xTi_{1-x}O₃) compositions have been studied. The relative permittivity and the dielectric loss measured at room temperature at 1kHz to 1 Mhz. It has been observed that the electrical properties change depending on the sintering temperature, the density and the ratio of the additives.

Finally, future aspects of experimental studies on present experimental result are proposed. To get more information on the studied materials for practical application, further extension of experimental work are also proposed.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Son yıllarda, perovskite yapısında olan ferroelektrik özelliğe sahip oksitler elektro-seramik uygulamalarında, sahip oldukları mükemmel özellikleri sebebiyle teknolojik açıdan büyük ilgi görmektedir. Bununla birlikte günümüzde kullanılan ferroelektrik malzemelerin çoğunun, çevreye ve insan sağlığına zararlı olan kurşun içeren perovskite yapıya sahip olduğu da bilinmektedir. Doğal olarak, kurşunsuz malzemeler gelecekteki uygulamalarda sağlık ve çevresel avantajlarından dolayı ilgiyle karşılanacaktır.

Baryum titanat ($BaTiO_3$) esaslı seramikler ileri teknoloji seramikleri arasında oldukça önemli bir malzemedir ve oldukça geniş bir kullanım alanına sahiptir. Baryum titanat yapısına çeşitli katkıların eklenmesi ile bu malzemelerin elektriksel özelliklerinde düzenlemeler yapılarak farklı uygulamalar için uygun farklı bileşimler oluşturulmakta ve teknolojiye başarıyla kullanılmaktadırlar. Kristal latis içerisinde eşit molar oranlarında bulunan BaO ve TiO_2 perovksit yapılu malzemeler olarak ifade edilmekte ve molekül formülü $BaTiO_3$ şeklinde tanımlanmaktadır [1]. Sitokiyometrik bileşiminde saf $BaTiO_3$ oda sıcaklığında $10^{10} \Omega.cm$ 'nin üzerinde özdirenç özellikleri göstermektedir. Bu özelliğinden dolayı baryum titanat bir seramik dielektrik kapasitör malzemesi haline gelmiştir. Birçok dielektrik seramik kapasitör, baryum titanat ve perovskit yapıyla ilişkili seramik malzemelerden yapılmaktadır [2].

Baryum stronsiyum titanat (BST) yüksek dielektrik özelliğe sahip, SiO_2 esaslı dielektrik malzemelerin yerine kullanılan özellikle bellek depolama cihazlarında tercih edilen elektronik seramik malzemedir. Düşük dielektriksel kayıplarla birlikte yüksek dielektrik sabitine sahip, seramik malzemeler özellikle bilgisayar ve teknoloji alanında dinamik rasgele erişimli bellek (DRAM) uygulamaları için umut vadeden ileri teknoloji malzemeleri olarak ortaya çıkmaktadır.

Son zamanlarda, $Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$ (Baryum titanyum zirkonat, BTZ), Baryum stronsiyum titanata (BST) bir alternatif olarak seçilmiştir. Seramik kapasitörlerin imalatında baryum titanat ($BaTiO_3$) ve baryum zirkonatin ($BaZrO_3$) katı-katı çözünürlük mekanizması baryum stronsiyum titanat (BST) ile çok yakın benzerlikler göstermektedir. Baryum titanatın çeşitli oksit (SbO_2 , La_2O_3 , Nb_2O_5 , ZrO_2 , SrO , B_2O_3) ilaveleri ile yapılarak üretilmesi yapıya yarı iletken özellik kazandırmaktadır. Baryum titanatta yarı iletkenlik özelliği bileşimindeki katyonların değiştiğinde ortaya çıkmaktadır. Bu farklı değerlikteki katyonlar arasında elektronlar vasıtasıyla elektrik iletimi olmaktadır.

Ti^{4+} iyonlarının (atomik ağırlığı 47.9, iyonik yarıçapı 74.5 pm) Zr^{4+} iyonları (atomik ağırlığı 91.2, iyonik yarıçapı 86 pm) ile yer değiştirmesi $BaTiO_3$ esaslı seramiklerin dielektrik davranışlarında ilginç özellikler göstermektedir. Zr içeriği % 10'dan az olduğunda, BZT seramikleri normal ferroelektrik davranış gösterirler ve dielektriksel özellikteki sapmalar yapının kübikten tetragonale (T_c), tetragonalden ortorombik (T_2) ve ortorombikten rhombohedral (T_3) yapıya dönüşüm sonucu meydana geldiği açıkça görülmüştür. Zr içeriği % 27 ila 42 arasında iken, BZT seramikleri tipik relaksör özelliği sergiler. Zr'nin içeriğinin % 42 oranından büyük olduğu durumlarda BZT seramikleri tekrar normal ferroelektrik özellik sergilemektedir [2].

Yapılan bu deneysel çalışmada; Literatüre uygun olarak ince tane boyutunda ve homojen olarak elde edilen $BaTiO_3$ esaslı seramik tozlarının içerisine farklı oranlarda ZrO_2 ve B_2O_3 ilavesi yapılarak katı hal reaksiyonu yöntemiyle farklı sıcaklıklarda ($1250^\circ C$ - $1350^\circ C$ ve $1450^\circ C$ 'de) sinterleme işlemine tabi tutulmuştur. Bu çalışmada, farklı oranlarda ilave edilen ZrO_2 miktarının $BaTiO_3$ esaslı seramik malzemelere etkileri, B_2O_3 ilavesi ile yapıda meydana gelen değişiklikler ve sinterleme sıcaklığının etkisi çalışılmıştır. Son aşamada sinterleme sıcaklıklarına bağlı olarak yoğun ve gözenek miktarı düşük seramik malzemeler elde edilmiş olup dielektrik özelliklerinin tayini başarılı bir şekilde yapılmıştır. $BaTiO_3$ seramiklerin içerisine ilave edilen katkı maddelerinin yapıda meydana getirdiği değişiklikler literatür ile karşılaştırmalı olarak tartışılmıştır.

BÖLÜM 2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1. Elektronik Seramikler

Elektronik seramikler bütünleşmiş devreler, algılayıcılar, optoelektronik cihazlar, askeriye, mühendislik ve havacılık sektörü gibi çok çeşitli uygulamalarda kullanım alanları olan seramiklerdir. Birçok farklı seramik malzeme, düşük ve yüksek gerilim elektrik akımında yalıtkan malzeme olarak kullanılmaktadır. Son zamanlarda karmaşık devrelerin bir araya getirilmesiyle elektronik seramikler taban malzemesi olarak kullanılmaktadır. Son zamanlarda geliştirilen bütünleşmiş devrelerin boyutları küçülmüş ve hızları artmıştır. Bu ise devrelerin çalışması esnasında açığa çıkan ısının artmasına neden olmuştur. Bu sonuç daha yüksek ısıl stabiliteye sahip elektronik malzemelere olan ihtiyacı arttırmıştır. Seramik malzemeler iyi bir kimyasal kararlılığa ve ısıl stabiliteye sahip olmaları nedeniyle altlık olarak farklı uygulamalarda tercih edilmektedir. Bu uygulamalara ilave olarak elektronik seramikler daha ileri teknolojik uygulamalar gerektiren alanlarda kullanılmaktadır.

Bunlardan en önemlileri, varistor uygulamalarında kullanılan ZnO içeren elektroseramikler, piezoelektrik seramiklerden kurşun zirkonyum titanat (PZT), kapasitör uygulamaları için kullanılan baryum titanat ($BaTiO_3$), gaz sensör uygulamalarında kullanılan SnO ve elektro-optik uygulamalarda kullanılan kurşun lantanyum zirkonyum titanat (PLZT) ve lityum niobattır. Tablo 2.1'de uygulamalarda kullanılan bazı elektronik seramiklerin fiziksel özellikleri belirtilmiştir [1-2].

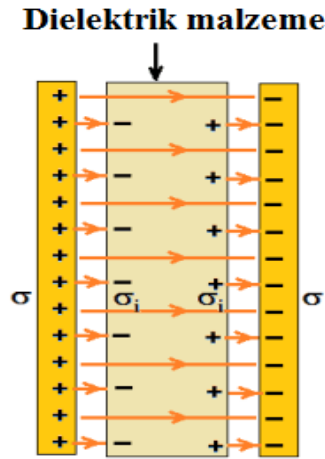
Baryum titanatı içeren diğer bazı gurup seramikler üstün dielektrik, piezoelektrik ve ferroelektrik davranışlar gösterirler. Özellikle baryum titanatın piezoelektrik davranışları malzemeyi kondensatör ve dönüştürücüler için cazip hale getirmektedir.

Tablo 2.1. Bazı elektro seramik malzemelerin özellikleri ve uygulama alanları

Malzemeler	Özellikleri	Uygulama Alanları
Al ₂ O ₃ , AlN, BeO	Düşük dielektrik sabiti; yüksek termal iletkenlik	Takviye malzeme, altlık
BaTiO ₃	Yüksek dielektrik sabiti; yüksek bozunma voltajı	Kapasitörler
PZT, BaTiO ₃ , LiNbO ₃	Yüksek piezoelektrik katsayısı	Piezoelektrik dönüştürücüler
BaTiO ₃ (PTC)	Sıcaklıkla beraber değişen direnç	Termistörler
ZnO	Uygulanan alan ile değişen direnç	Varistörler
PLZT	Alan ile değişen çift kırılma	Elektro-optikler
ZrO ₂	İyonik iletkenlik	Gaz sensörleri
SnO ₂	Yüzey kontrollü iletkenlik	Gaz sensörleri
Ferritler	Geçirgenlik, zorlayıcı alan	Mıknatıslar
PZT	Sıcaklık ile değişen polarizasyon	Piroelektrikler

2.1.1. Dielektriklik - mikro dalga dielektrik malzemeler ve özellikleri

İyi elektriksel yalıtımı olan seramik malzemeler, dielektrik malzemeler olarak adlandırılır. Dielektrik malzemelerin serbest elektronları yoktur. Yalıtkan malzemelerdir ve uygulanan elektriksel alandan etkilenebilirler. Herhangi bir elektriksel alan içerisinde atomlar ve elektronlar kısmi olarak yerlerinde sapmalar gösterir. Bunun neticesinden elektriksel yük merkezleri kayar ve sonuç olarak elektriksel kutuplaşma oluşur. Oluşan elektriksel kutuplar malzeme üzerinde elektriksel yük birikimi sağlar. Başlangıçta yüksüz bulunan, eşit ve ters yüklere sahip iki paralel iletken arasındaki alana sokulan bir dielektrik malzeme üzerinde incelenirse yük dağılımı Şekil 2.1.'deki gibi olacaktır [3]. İki levha arasındaki elektrik alan içerisinde tabi tutulan dielektrik malzemenin içerisinde, pozitif levhadan kaynaklanan elektriksel kuvvet çizgilerinden bazıları geçerken diğerleri de yüzeydeki indüklenen yükler üzerinde son bulmaktadır [1-4].



Şekil 2.1. Elektrik alan etkisindeki dielektrik malzemenin şematik gösterimi [3]

Kutuplaşma her zaman uygulanan alanla orantılıdır; Bu durumda;

$$P = \epsilon_0 \chi_e E \quad (2.1)$$

Burada: χ_e , ile belirtilen dielektrik hassasiyetidir; yani dielektriklerin dipoller oluşturma kabiliyetini ifade eder [5]. Dielektrik hassasiyet χ_e , $(\epsilon_r - 1)$ 'e eşit olduğunda, burada ϵ_r bağıl dielektrik sabittir ve kutuplaşma olayı meydana gelecektir. E toplam alan olup hem serbest yüklerden hem de polarizasyondan kaynaklanmaktadır [6].

$$P = \epsilon_0 E (\epsilon_r - 1) \quad (2.2)$$

Dielektrik alan içerisine dahil olan bir molekülün, yüklü plakalar arasında iken aslında uygulanan alandan daha büyük olduğu bilinmektedir. Bu olay dielektrik yüzeylerin içinde ve dışında meydana gelen kutuplaşmayla ilgilidir. Bu nedenle, moleküle etki eden gerçek alana yerel alan (E_{lokal}) denir. Bir molekülde yerel alan tarafından indüklenen dipol momentini [6] aşağıdaki eşitlik ile ifade edilir.

$$P_{\text{molekül}} = \alpha E_{\text{lokal}} \quad (2.3)$$

Bu eşitlik ile P molekül anı temsil edilir ve α 'ya molekülün kutuplanabilirliği denir. Birim hacim başına N molekül içeren dielektrikler için toplam dipol momenti veya polarizasyonu ise;

$$P = N\alpha E_{\text{lokal}} \quad (2.4)$$

Eşitlik (2.4), Eşitlik (2.2) 'de yerine konulursa ortaya Eşitlik (2.5) çıkmaktadır.

$$(\epsilon_r - 1) = P / \epsilon_0 E_{\text{lokal}} = N\alpha E_{\text{lokal}} / \epsilon_0 E \quad (2.5)$$

2.1.1.1. Polarizasyon

Bir kütle içinde artı elektriksel yük merkezi ile eksi elektriksel yük merkezi çakışmazsa elektriksel kutuplaşma (polarizasyon) oluşur. Asimetrik veya polar moleküllerde asimetrik dağılan elektronların ortak eksi yük merkezi, kütlelerin ağırlık merkezindeki protonların sahip olduğu ortak artı yük merkezinin dışındadır. Bu şekilde oluşan kutuplaşma sürekli. Diğer taraftan bireysel atomlar ve simetrik moleküllerde zıt işaretli yük merkezleri çakışıktır ve net kutuplaşma yoktur. Ancak bunlara elektrik alanı uygulanırsa elektronların ortalama konumu eksi elektroda doğru bir miktar yer değiştirir. Böylece dış etki ile geçici kutuplaşma olup, alan kalkınca kutuplaşma kaybolur. Elektronik kutuplaşma, iyonsal kutuplaşma, yönsel kutuplaşma, yerel kutuplaşma olarak ifade edilen birkaç polarizasyon mekanizması vardır. Bunlar Şekil 2.2. 'de gösterilmektedir.

a. Elektronik kutuplaşma

Elektriksel alan etkisi yokken elektronlar çekirdek çevresinde homojen dağılmıştır ve yük merkezleri çakışıktır. Elektriksel alan uygulanınca eksi yüklü elektronlar alanın artı elektroduna, artı yüklü çekirdek eksi elektroda doğru yer değiştirir. Elektriksel alan kalkınca kutuplaşma kaybolur. Tüm dielektrik malzemelerde elektronik kutuplaşma görülür [1,4].

b. İyonsal kutuplaşma

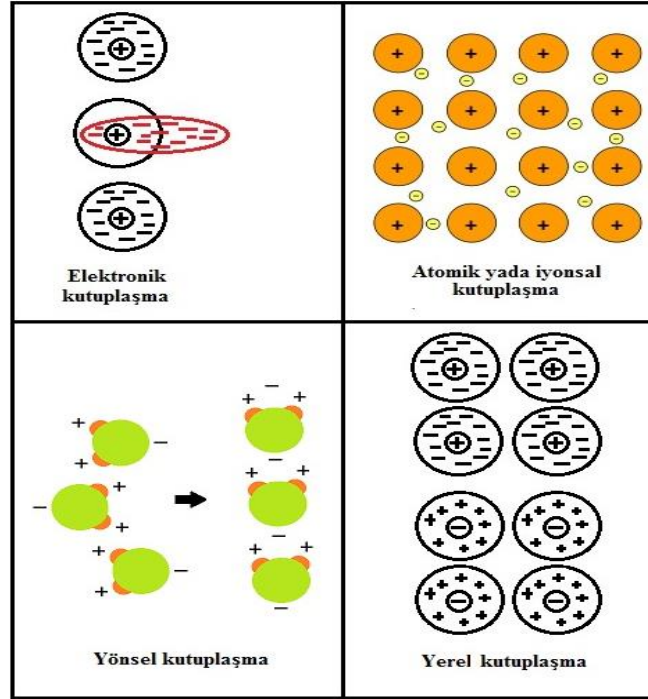
İyonik olarak bağlı malzemelerde görülür. İyonsal malzemelerde net elektriksel yük sıfırdır ve kutuplaşma yoktur. Ancak elektriksel alan uygulanırsa, artı iyonlar eksi elektroda, eksi iyonlar artı elektroda doğru yer değiştirir. İyonların kütlesi elektronlara göre daha büyük olduğundan yer değiştirme daha güç gerçekleşmektedir [4].

c. Yönsel kutuplaşma

Asimetrik molekülerde kütlelerin ağırlık merkezinde olan artı yük merkezi ile elektronların ortak eksi yük merkezi çakışmaz, dolayısıyla sürekli kutuplaşma görülür. Buna yönsel veya moleküler kutuplaşma denir. Elektriksel alan uygulanınca mevcut kutuplar alan etkisinde yönlenir. Elektriksel alan kalkınca kutuplar geri dönmeye çalışır, bazı malzemelerde geri dönüş tam olmayabilir, bazıları ise dönük olarak kalır [1,4].

d. Yerel kutuplaşma

Bazı çok fazlı yapılarda fazlar arasına çökelen iletken fazların varlığı kuvvetli kutuplaşma sağlayabilir. Özellikle yalıtkan bir ana faz (seramik) içinde dağılmış çok küçük iletken parçacıklarda (metal) alan etkisinde büyük ölçüde elektron hareketi kuvvetli kutuplaşma oluşturur [4].



Şekil 2.2. Polarizasyon mekanizma tipleri [7]

2.1.1.2. Dielektrik sabiti

Kapasitörler, eşit ve zıt yükler taşıyan herhangi iki iletkenen oluşan bir elektronik elemandır. Bir kondansatörde depolanan yük (q) levhalar arasındaki potansiyel farkı (V) ile doğru orantılıdır. q ve V arasındaki orantı katsayısına kondansatörün sığası denir ve C ile gösterilmektedir. Kondansatörler çeşitli amaçlar için elektrik alanı üreten elektriksel parçalar olarak kullanılmaktadır. Elektriksel enerji kondansatörün plakaları arasında oluşan elektrik alanı içinde depo edilir. Çünkü kondansatörler kuvvetli elektrik alanlarını küçük bir hacim içinde tutabilen düzeneklerdir. Böylece elektriksel enerji bu alan içinde depo edilir. Endüstride kapasitör olarak da anılan kondansatörlerin plakaları arasında kullanılan yalıtkanın cinsine, depolayabilecekleri yük miktarına, çalışma ve dayanım gerilimlerine göre kapasitörlerin karakteristik özellikleri belirlenir [7]. Şekil 2.3.'de verilen, d mesafesiyle ayrılmış ve yüzey alanı A olan metal levhalara sahip basit bir paralel plakalı kapasitör göz önüne alındığında ve levhalar arasındaki boşluğun vakum olduğu düşünüldüğünde, levhalara V gerilimi uygulanırsa, bir levha $+q$ net yüküne, diğeri ise $-q$ net yüküne sahip olup,

$$q = C.V \quad \text{veya} \quad C = \frac{q}{V} \text{ olacaktır.} \quad (2.6)$$

C sabitine kapasitörün sığası (kapasitesi) denir. Birimi coulomb/volt ya da Farad (F)'dir. Levhalarda yük biriktikçe kapasitans artar. Levha alanları aralarındaki uzaklıktan çok daha büyük olan paralel levhalı kapasitörün değeri

$$C = \varepsilon_r \frac{A}{d} \quad (2.7)$$

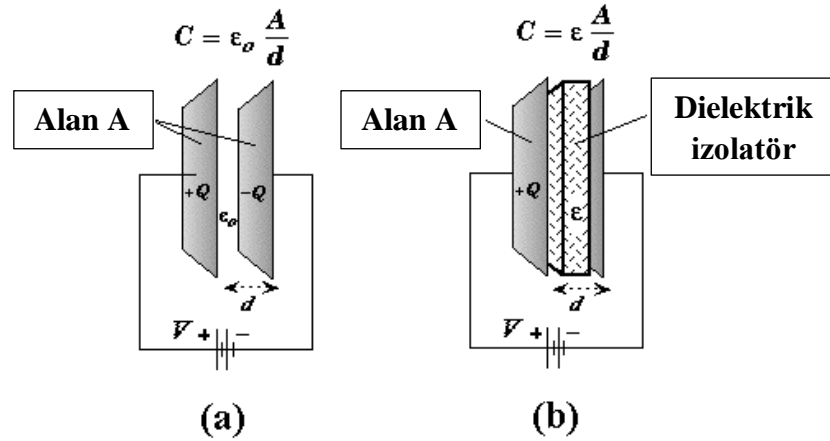
ile bulunur. Burada boşluğun dielektrik sabiti ise “ ε_0 ” olarak ifade edilmektedir. ($\varepsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12}$ F/m). Levhalar arasına bir dielektrik malzeme konulduğunda, yalıtkan dielektrik malzemenin depolayabileceği yük miktarı o malzemenin özelliğine bağlıdır ve kapasitörün kapasitansı, levhalar arasına yerleştirilen malzemenin elektriksel yalıtkanlık sabiti kadar artmış olacaktır (Şekil 2.3.). Bu durumda kapasitörün değeri ε_r kadar artmış olur ve aşağıdaki denklem ile ifade edilir.

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{A}{d} = \varepsilon \frac{A}{d} \quad (2.8)$$

Burada ε_r = malzemenin bağıl dielektrik sabitidir ve boyutsuz bir niceliktir. ε ise ortamın dielektrik sabitidir.

Bu eşitliklerden $\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r$ eşitliği elde edilir. Buradan;

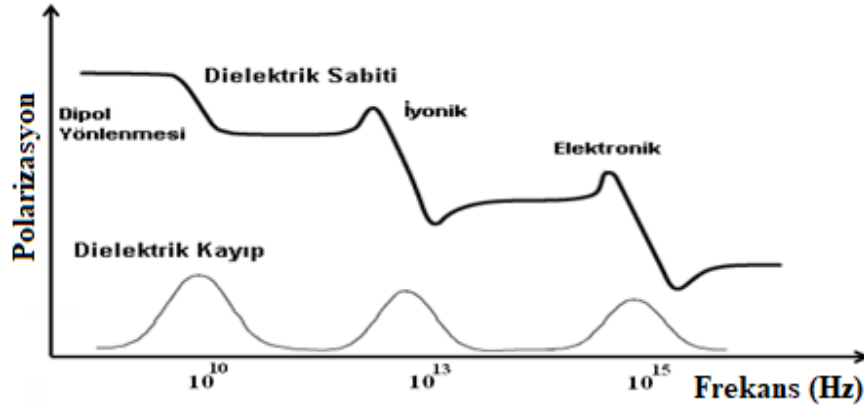
$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \quad \text{olarak elde edilir.} \quad (2.9)$$



Şekil 2.3. (a) Basit paralel levhalı kapasitor, (b) Paralel levhalı kapasitörün levhaları arasında yalıtkan malzemenin yer aldığı durum [7]

Düşük dielektrik sabitine sahip malzemeler, elektriksel izolator uygulamalarında kullanılırken yüksek dielektrik sabit özelliğe sahip malzemeler, kapasitörlerde şarj depolama gibi uygulamalarda kullanılırlar. Bağlı dielektrik sabiti birçok çevresel faktörden etkilenir. Sıcaklık ve frekans bu parametrelerin başında yer alır. Bu sebeple bağlı dielektrik sabiti değeri belirtildiği zaman sıcaklık ve frekans mutlaka belirtilmelidir.

Şekil 2.4.'de dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp değerlerinin (sabit oda sıcaklığında) değişen frekanslara bağlı olarak değişimleri verilmektedir. Frekans değerlerindeki artışla, polarizasyon mekanizmaları teker teker etkilerini kaybetmektedirler. Fakat elektronik polarizasyon her frekans değeri için geçerli olmaktadır. En fazla dielektrik kayıp, polarizasyona katkı sağlayan mekanizmalardan birinin etkisini yitirdiği frekanslarda olmaktadır. Ayrıca polarizasyona katkı sağlayan mekanizmalardan biri etkisini yitirdiğinde dielektrik sabiti de kademeli olarak azalmaktadır.



Şekil 2.4. Frekanstaki değişimin dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp üzerine etkisi [9]

2.1.1.3 Dielektrik kayıp

İdeal dielektrik malzemelerde elektriksel yük kaybının en düşük seviyede olması istenir. Bir kapasitör üzerindeki yükü sağlayan gerilim, bir sinüs eğrisi şeklinde ise, kapasitör levhaları arasında kayıpsız bir elektriksel yalıtkan bulunduğu zaman akım gerilimi 90° yönlenir. Bununla birlikte gerçek bir elektriksel yalıtkan kullanıldığında, akım gerilimi $90^\circ - \delta$ kadar yönlendirir. Bu yüzden akım, voltajı 90° 'ye kadar yönlendirir. Tüm malzemelerin aslında az da olsa kayıpları vardır. Akım ve voltaj arasındaki faz açısı tam olarak 90° değildir; Akım, gerilimi $90^\circ - \delta$ ile yönlendirir, burada δ gecikme açısı olarak tanımlanır. Gecikme açısı, δ , dielektrik güç kaybının ölçüsüdür.

$$\text{Güç kaybı} = \pi f V_0^2 \epsilon_r \tan \delta \quad (2.10)$$

" $\epsilon_r \tan \delta$ " ifadesi kayıp faktörü olarak adlandırılır ve "tan δ " ifadesinde kayıp tanjant olarak tanımlanır. Dolayısıyla, kayıp faktörü bir malzemenin bir dielektrik veya yalıtkan olarak kullanılabilirliğini karakterize eder; Her iki durumda da düşük, kayda değer kayıp tanjant değerleri arzu edilir [7,8].

Dielektrik kaybı çeşitli mekanizmalardan kaynaklanmaktadır. Bunlar: a. iyon taşınımı; b. İyon titreşimi deformasyonu ve c. elektronik polarizasyondur.

Çoğu seramik malzeme için, en önemli mekanizma iyon değişimidir. İyon taşınımı, sıcaklık ve frekanstan oldukça etkilenir [1]. Dielektrik malzemelerdeki bir başka istenmeyen enerji kaybı aşırı ısınma veya çevrimsel ısıtmadan kaynaklanır bu durumda, dielektrik bozunmaya ve dağılıma neden olur. Bu nedenle, genellikle dielektrik özellik, üç faktöre göre derecelendirilir:

- a. bağıl geçirgenlik,
- b. kayıp tanjant değerine ve
- c. dielektrik mukavemetine göre sınıflandırılır.

2.1.1.4 Dielektrik mukavemet

Herhangi bir kondansatörün plakaları arasındaki potansiyel fark arttırılırsa, genelde plakalar arasındaki dielektrik içinde bir elektrik boşalması bir ark sıçraması olacaktır. Bu boşalmanın oluşum mekanizması ve etkileri dielektrik maddenin cinsine bağlıdır. Dielektrik malzeme kağıt veya cam olursa yırtılacak veya kırılacaktır. Dielektrik malzeme yağ veya hava olursa bu etki geçici olacak, elektrik boşalması kesilince dielektrik malzeme eski halini alacaktır.

Dielektrik mukavemet terimi, dielektrik içinde bir elektrik boşalması olmadan önce, genel anlamda ne kadar büyük bir potansiyel farkının veya ne kadar kuvvetli bir elektrik alanının uygulanabileceğini göstermek amacıyla kullanılır. Dielektriği kalın olan kondansatörlerin dielektrik mukavemeti fazladır. Dielektrik mukavemet, elektrik boşalması veya sızdırması olmadan önceki potansiyel veya elektrik alan şiddeti ($E = V/d$) ile ifade edilir. Bazı dielektrik malzemelerin dielektrik sabitleri ve dielektrik dayanım özellikleri Tablo 2.2.' de gösterilmiştir [9].

Tablo 2.2. Bazı malzemelerin dielektrik sabitleri ve dielektrik dayanım özellikleri

Malzemeler	Dielektrik sabit (1 MHz)	Dielektrik dayanım (V/mil)
<i>Seramikler</i>		
Titanat seramikler	15-10,000	50-300
Mika	5,4-8,7	1000-2000
Steatit (MgO-SiO ₂)	5,5-7,5	200-350
Kalsiyum oksit camı	6,9	250
Porselen	6,0	40-400
Kaynaşmış silika	3,8	250
<i>Polimerler</i>		
Fenol-Formaldehit	4,8	300-400
Naylon 6.6	3,6	400
Polistiren	2,6	500-700
Polietilen	2,3	450-500
Polietrafloraetilen	2,1	400-500

2.1.2. Piezoelektriklik

Piezoelektrik özellik, bazı malzemelere uygulanan mekanik basınç sonucunda, malzemenin elektrik alan ya da elektrik potansiyel değiştirme yeteneğidir. Bu etki, malzemenin içindeki polarizasyon yoğunluğundaki değişimle doğrudan alakalıdır. Eğer malzeme kısa devre değilse, uygulanan stres malzemedeki bir voltaj meydana getirir. Piezoelektrik malzemeler tersinirdir; yani “direk piezoelektrik etki” sergileyen (stres uygulandığında elektrik potansiyeli üreten) malzemeler, tersinir piezoelektrik etki (uygulanan elektrik alan sonucunda stress-strain üretimi) de gösterirler.

Piezoelektrik özellik, mekanik piezoelektrik polimerlerden ya da seramiklerden, aynı doğrultuda uygulanan yük (basma ya da çekme) sırasında malzeme içindeki kristal yapının her iki tarafında bulunan +q ve -q yüklerin ortaya çıkması sonucu oluşur. Kısacası sürekli kutuplaşmaya sahip olan iyonsal kristale bir basınç uygulanırsa

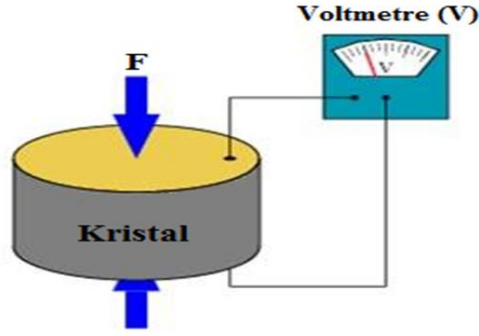
kutuplar arası mesafe azalacak böylece bir yük birikimi oluşacaktır. Bundan dolayı da bir yük farkı meydana gelmektedir ve bunun neticesinde malzeme bir iletkenle birleştirilerek akım geçmektedir. Tabii ki aynı olay tersi içinde geçerlidir [10]. (Şekil 2.5.).

Üretilen enerji küçük miktarlarda olduğundan ancak düşük enerji gerektiren cihazlarda kullanılabilir. Piezoelektrik malzemeler içinde kullanılmakta olan çoğunlukla kurşun-zirkonyum-titanyum (PZT) seramiktir. Kullanılan başlıca malzemeler:

Kuartz (SiO_2), Turmalin ($\text{Na}(\text{Mg,Fe,Li,Mn,Al})_3\text{Al}_6(\text{BO}_3)\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH,F})_4$), Baryum Titanat (BaTiO_3), Çinko Oksit (ZnO), PVDF (Poli-vinilidin-klorür)'dir. Daha öncede belirtildiği gibi Şekil 2.5'te basit bir piezoelektriğin çalışma prensibi görülmektedir. Piezoelektrik etki yaratmak için en önemli olan kriter simetri merkezi olmayan kristaller kullanmaktır. Örneğin, kurşun zirkonat titanat kristalleri, orijinal boyutundan % 0,1 oranına kadar şekil değiştirebilirler. Bu etkinin sesin oluşturulması ve algılanması, yüksek voltajlar oluşturulması, elektronik frekans yaratılması ve optik çevrimcilerin aşırı ince odaklanması gibi kullanışlı uygulamaları vardır. Yaygın olarak piezoelektrik malzemelerin kullanım alanları: kulaklıklar, hızölçerler, basküller, sonarlar, radyo vericilerinin frekans kontrolleri, otomatik kapılar, uzaktan kumanda araçları, mikrofonlar olarak sayılabilir [10,11].

2.1.3. Piroelektriklik

Piroelektrik kristaller piezoelektrik kristallerin özel bir sınıfıdır. Bir kristalde meydana gelen sıcaklık değişimleri polar bir eksenin, zıt uçlarında pozitif ve negatif yüklerin gelişmesine sebep olur. Bu özelliğe piroelektriklik denir ve sadece polar eksenli kristallerde gözlenir. Wüstit, turmaline, Rochell tuzu, triglisin sülfat, baryum titanat piroelektrik kristallere örnek olarak gösterilebilir.



Şekil 2.5. Piezoelektrik çalışma prensibi [10]

Örneğin, turmalin piroelektrik kristal grubunda yer alır ve bir polar eksenli vardır. Kuvars ise üç polar eksenlidir fakat bu grupta yer almaz. Kuvars gibi polar eksenli olan diğer kristaller de sıcaklıkla piroelektriklik gösterebilirler. Bu kristallerde kutuplaşma, farklı ısıl genleşmelerden kaynaklanan deformasyon sunucunda oluşan piezoelektriklikle meydana gelir [12]. Birçok piroelektrik malzeme piroelektrik davranışlarını 100°C 'nin üzerine çıktıkça kaybeder. Piroelektrik malzemeler, askeri, sanayi ve uzay araştırmalarında sıcaklık değişimine duyarlı sensörler olarak, yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bunlardan bazıları; termal kameralar, gece görüntüleme cihazları, hırsız ve yangın alarmları gibi güvenlik sistemleri şeklinde sıralanabilir [13].

2.1.4. Ferroelektriklik

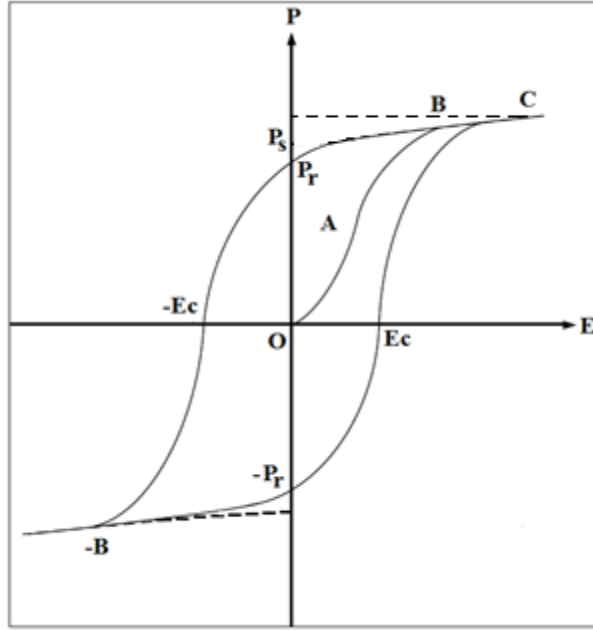
Ferroelektrik olgusu 1921'de keşfedilmiştir. Ferroelektriklik demirin ferromanyetik olgusuna benzer. Elektrik alan tarafından muhafaza edilen kendiliğinden elektrik polarizasyonuna sahip olan metallerin özelliğidir. Yani bir cisme bir süreliğine elektrik alan uygulayıp bıraktıktan sonra cismin elektrik alanı kalıyorsa ferroelektriktir. Bu durum atomların dipol momenti sayesinde olur. Terim olarak, maddelerin kalıcı manyetik moment sergilediği ferromanyetizmaya benzer şekilde kullanılır. Ferroelektrik 1920'de, Rochelle Salt'da, Valasek tarafından keşfedildiğinde, Ferromanyetizma biliniyordu. Bu nedenle, en fazla ferroelektrik özellik gösteren maddeler demir içermemesine rağmen, demir anlamına gelen bir örnek olan ferro kelimesi kullanılmıştır [14].

Ferroelektrik malzemeler piroelektrik kristallerin bir alt sınıfıdır ve ferroelektrik davranış malzemenin kristal yapısına bağlıdır. Kristaller merkezi konumda olmamalı ve dipolün tersine çevrilmesini, üzerindeki voltaj uzaklaştırıldıktan sonra polarizasyonun tutulmasını mümkün kılmak için alternatif atom pozisyonları veya moleküler yönelimler içermektedir [15]. Ferroelektrik malzemeler nemi absorbe etmezler aynı zamanda suda çözünmezler. Bu özellikler, bu malzemelerin geniş bir sıcaklık aralığında çalışma performansı gösterebilmelerine olanak sağlar. Birçok ferroelektrik madde, Curie sıcaklığının üzerinde piezoelektrik (mekanik gerilime dayalı elektrik) özelliğini kaybeder çünkü bu maddelerin paraelektrik safhası merkeze göre simetrik kristalografik yapıya sahiptir [16]. Paraelektrik malzemeler, bir elektrik alan uygulandığı zaman, dielektrik polarizasyon üretmektedir ve elektrik alan kaldırıldığında, bu malzemeler polarizasyonunu kaybetmektedir.

Ferroelektrik kristaller, ferroelektrik alan adı verilen düzgün polarizasyonlu bölgelere sahiptir. Bir alan içerisinde tüm elektrik dipolleri aynı yönde hizalanır. Bir kristalin domain duvarları denilen arayüzlerle ayrılmış birçok alanı vardır. Bir ferroelektrik tek kristal, geliştirildiğinde, birden fazla ferroelektrik alana sahiptir. Çok güçlü bir elektriksiz alan, domain değişikliği olarak bilinen etki alanında kutuplaşmanın tersine dönmesine neden olabilir [17]. Bir ferroelektrik kristalin temel özelliği, bir elektrik alanı uygulayarak kutuplanma yönünün ters çevrilebilmesi sonucu histeris döngülerinin oluşmasıdır. Şekil 2.6., bir elektrik alanı uygulandığında tetragonal BaTiO₃ gibi bir ferroelektrik kristalde meydana gelen davranışı göstermektedir.

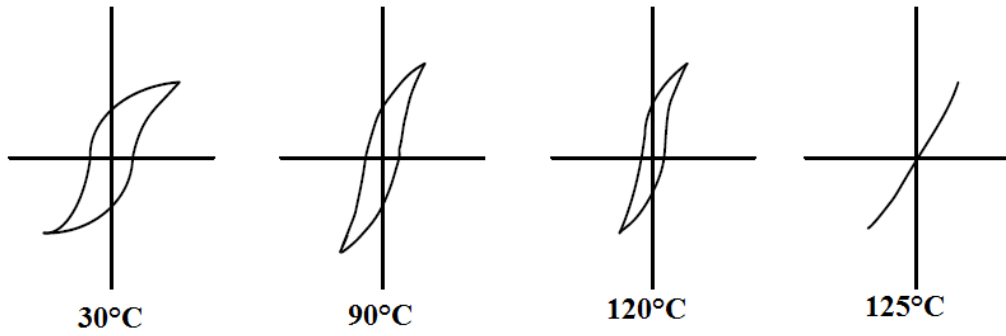
Ferroelektrik alanlar elektrik alanının uygulanmasından önce rastgele yönlendirilir, yani bu durumda $E=0$ ve net polarizasyon değeri sıfırdır ($P_{net} = 0$). Bir elektrik alanı uygulandığında ve bu elektrik alanının arttırılması üzerine domainler BaTiO₃ içinde hareket etmeye başlar ve uygulanan alana paralel hizalanmaya başlar. Bu hat boyunca (OA hattı) net polarizasyonda artışa neden olur. Tüm domainler alan yönünde hizalanırsa polarizasyon bir doyma değerine (B) ulaşır. Elektrik alanı sıfıra indirilirse, domainlerin birçoğu, kalıcı polarizasyonun (P_r) bulunduğu şekilde hizalanmış kalır. BC hattının enterpolasyonu polarizasyon eksenine kadar, kendiliğinden polarizasyonu ifade eden bir P_s değeri verir [17,18]. Elektrik alanı

tersinirse domain yön değiştirir. Yeteri kadar domainlerde değişiklik olduğunda, bir yöndeki domainler, zıt yöndeki domainleri dengeler ve bunun sonucunda sıfır net polarizasyona neden olur. Bu, zorlayıcı alan adı verilen bir elektrik alanı ($-E_c$) için oluşur. Negatif elektrik alanındaki devam eden artış, karşı yönde net polarizasyona neden olur ve mevcut tüm domainlerin hizalanacağı B noktasına ulaşır [17,18].



Şekil 2.6. Uygulanan voltaja bağlı olarak polarizasyon dalgalanmalarından oluşan histerisiz döngüsü

Domainlerin maksimum hizalanması, bir elektrik alanı uygulandığında $BaTiO_3$ kristalini $120^\circ C$ 'ye (kübikten-tetragonallığe geçiş veya Curie sıcaklığı) soğutmak suretiyle elde edilebilir (bu kutuplaşma olarak adlandırılır). Kutuplaşma, bir yönde maksimum sayıda domainleri zorlar ve maksimum polarizasyona neden olur [1]. Histerisiz döngü şekli Şekil 2.7.'de gösterildiği gibi Curie sıcaklığının altında farklı sıcaklıklar için değişir. Oluşan histerisiz döngüsü grafiklerinde sıcaklık arttıkça çizgi ince bir hal alır ve malzeme artık ferroelektrik olmadığında Curie sıcaklığının üzerinde tek bir çizgi şeklinde olur. Ferroelektrik davranış kristal yapıya bağlıdır. Malzemedeki kristal merkezi olmamalı, dipolün tersine çevrilmesini ve voltaj uzaklaştırıldıktan sonra polarizasyonun tutulmasını mümkün kılmak için alternatif atom pozisyonları veya moleküler yönlendirmeler içermelidir [1].



Şekil 2.7. Çeşitli sıcaklıklarda BaTiO₃ için histerisiz döngülerinin değişimi [10]

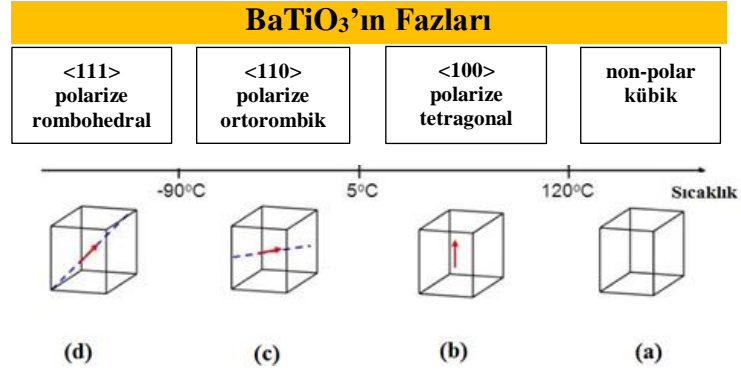
Ferroelektrik malzemeler literatürde farklı şekillerde sınıflandırılmıştır. Yaklaşımlardan bir tanesi ferroelektrik malzemeleri yumuşak ve sert şeklinde sınıflandırmıştır. Yumuşak ferroelektrik malzemeler suda çözünebilir, mekanik olarak dayanımsız ve düşük ergime sıcaklığı ve düşük bozunma sıcaklığına sahiptir. Bu malzemelere örnek olarak; Rochelle tuzu, bazı tartarat tuzları, bazı sülfatlar, nitratlar ve nitritler sayılabilir. Bunların çoğu Curie sıcaklığının üzerinde hidrojen bağı "H" iyonlarını ve bağları rastgele sıralı olmayan bir şekilde dağıtılır.

2.1.4.1. Ferroelektrik fazlar ve domainler

Ferroelektrikler bir veya daha fazla ferroelektrik (polar) fazlar sergileyebilir (Şekil 2.8) Bunlar domain yapısını gösterirler. Özgün domain bölgeleri uygulanan alan tarafından yönlendirilebilen domain yapısını gösterirler. Bir ferroelektrik kristalde genellikle birçok domain vardır (üniform polarizasyon bölgelere sahip). Her bir domain içerisinde, tüm elektrik dipolleri aynı yönde hizalanır. Bu domain duvarları mükemmel kristalden farklı olduğu için, elastik enerjiye (W_e) ilave olarak kendileriyle ilişkili belirli bir enerji miktarı (W_{dw} ; alan duvarı enerjisi) vardır.

Enerji faktörü, gerçek malzemelerde domain modelleri birçok faktöre bağlıdır. Bunlar mevcut kusur yapısı ve konsantrasyonu, gerilme ve elektriksel geçmişi, tane sınırları koşulları, sıcaklığa ve kristalin oluşum mekanizmasına bağlıdır [19, 20]. Bilimsel verilerin incelenmesi ile elde edilen bulgulara göre ferroelektrik domainin kökenleri, çoklu domain sistemin asgari serbest enerji durumunda olması ile açıklanmaktadır. Mikroskopik açıdan, domainler, kristalin para-elektrik-ferroelektrik

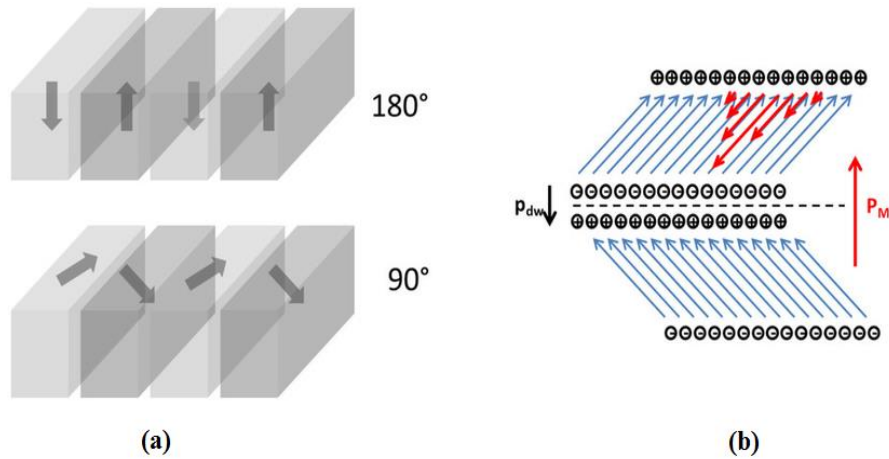
faz geçişi boyunca oluştuğu kendiliğinden polarizasyon nedeniyle kristalin yüzlerine etki eden elektrostatik kuvvetlerdeki değişim olarak ifade edilir.



şekil 2.8. BaTiO₃'ın sıcaklığa bağlı faz dđnüşümleri [21]

2.1.4.1.1. Domain yapıları

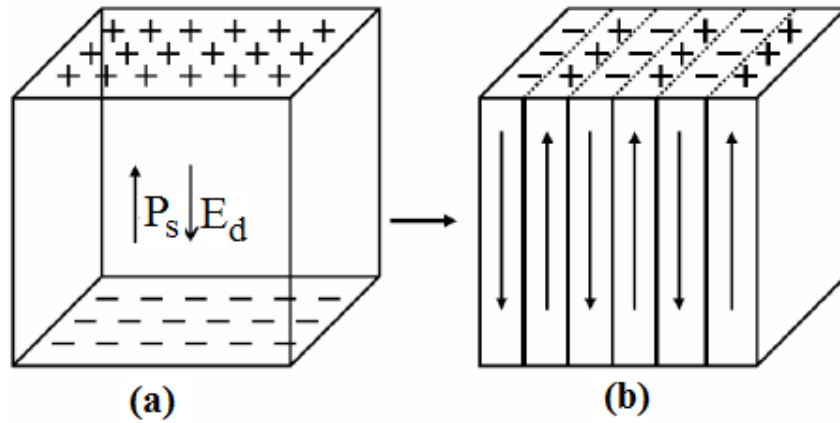
Domainler mikroskobik büyüklükte olan bölgelerdir. Bir domain içerisinde yükler birbirine paralel ve eşittir. Yani bu bölgeler polarizasyon açısından homojen bölgeler olarak ifade edilebilirler. Elektrik alan etkisinde bu yükler yönlendirilebilir. şekil 2.9.'da 180° ve 90°'lik domain yapıları gösterilmektedir.



şekil 2.9. Elektrik alan etkisindeki 180° ve 90° domain yapıları [22]

180° ayrışmış dipoller elektriksel etki neticesinde, 90° ayrışmış olan dipoller ise mekanik etki sonucu oluşmaktadır. Böylece yapıda mekanik ya da elektriksel etki

sonucu oluşan gerilimler minimize olurlar. Ayrıca domainleri ayıran bölgelerde belirli bir domain duvarı enerjisi vardır ve bu bölgeler kararlı yapıda değildir. Sonuç olarak biz bir domainin yönünü çevirmek istediğimizde bu duvar enerjilerinden daha fazla bir enerjiye gereksinim olacaktır. Şekil 2.10. (a)'da yüzey yükleri görülmektedir. Şekil 2.10. (b)'de ise elektrostatik enerjiyi en az seviyeye indirmek için sistemin oluşturduğu 180° domainler görülmektedir.



Şekil 2.10. Elektriksel alan etkisinde 180° domain oluşumu (a) yüzey yükleri, (b) 180° oluşan domainler [22]

Domain oluşumu yapısal kusurlara, gerilmeye, elektriksel alana, sıcaklığa ve T_{Curie} 'ye ne kadar yakın olup olmadığına bağlıdır. Malzeme T_{Curie} noktasına yaklaştıkça domain çevrimi daha kolay gerçekleşmektedir [7]. Ferroelektrik domain yapıları çeşitli yöntemlerle gözlemlenebilir:

a. Optik çift kırılma yoluyla: Optik olarak anizotropik kristallerde, polarize ışık mikroskopu kullanılarak, çift kırılma varlığı nedeniyle domainler gözlemlenebilir. (burada kırılma indisi kutup eksenini boyunca polarize edilen ışık için, kristalde en az bir başka ekseninde farklıdır)

b. İkinci harmonik üretimi yoluyla: Bu teknik, ışık ile ikinci harmonik oluşumu için faz uyumu elde edebilen herhangi bir kristal için kullanılabilir; Bu, ışık tek bir domain ile optik etkileşim uzunluğuna bağlıdır [19]. Bu teknik, periyodik geometriyle son derece küçük domainlerin genişliğini ölçmek için de kullanılabilir [20].

c. Dağlama ve taramalı elektron mikroskobu yoluyla: Sub-mikrometre büyüklüğündeki domain yapılarına sahip ferroelektrik kristaller için elektron mikroskop tekniği kullanılır. Bilgiler yüzeye sınırlı olduğu için çok ince kristaller gereklidir. Kimyasal aşındırma (dağlama), aynı zamanda, domainlerin pozitif ve negatif uçlarının selektif dağlama yoluyla domain yapılarını ortaya çıkarmak için yaygın olarak kullanılır. Dağlanmış örnekler taramalı elektron mikroskopları ile gözlemlenebilir. HCl çözeltisi, BaTiO₃ ile yapılan önceki çalışmalar da sıkça kullanılmıştır [19,23].

d. Toz desen yöntemi: Bu teknikte kolloidal bir süspansiyon kullanılır. Süspansiyon içerisinde domainlerin hem pozitif hem de negatif uçlarına tercihen yerleşebilen yüklü parçacıklardan tayin edilir [24].

e. Sıvı kristal yöntemi: Bu teknik 180° domain duvarlarını ortaya çıkarmak için kullanılabilir [25]. Bu basit teknik hızlıdır ve sıvı kristal alan konfigürasyonundaki değişikliklere hızla tepki verebilir.

f. X-ışını tomografisi: Bu teknik, X ışınlarının anormal olarak dağılımlarından yola çıkarak domainlerin pozitif ve negatif uçları arasındaki farktan belirlenir [26].

g. Geçirimli elektron mikroskopisi: Difraksiyon kontrast yöntemleri kullanılarak uygulanan bu teknik hem 180° hem de 180° olmayan domainlere uygulanabilir.

h. Atomik kuvvet mikroskopu piezorespons kuvvet mikroskopu: Atomik kuvvet mikroskopu'nda numune yüzeyini taramak için bir çubuk benzeri düzenek ucundaki oldukça ince iğne kullanır. Bu iğne yüzeye yeteri kadar yaklaştığında, yüzey ve bu iğne arasındaki çekim kuvvetleri ile çubuğun yüzeye doğru sapmasına neden olur. İğne yüzeye daha da yaklaştıkça, yüzeye temas etmesi gibi, itme kuvvetinde artış meydana gelir ve çubuk yüzeyden dışarı doğru sapar. Uçta kullanılan iğne, incelenmek istenilen yüzeye göre farklılık gösterir. Ancak genel olarak Si ya da Si₃N₄ iğne ve çubuk benzeri materyalin yapımında kullanılır. Uçtaki iğnenin kalınlığı, yaygın olarak 0,2 nm ile 10 nm arasında farklılaşır. Bir lazer ışını yardımıyla, yüzeye doğru veya yüzeyden uzağa doğru olan çubuk sapsmaları tespit

edilir. Lazer ışını çubuk benzeri malzemenin üzerinden yansır. Eğer çubuk hareket ederse, yansıyan ışının açısında da değişiklikler meydana gelecektir. İşte bu değişiklikleri tespit etmek için de konuma duyarlı foto diyot (Position sensitive photo diode, PSPD) kullanılır. Lazer ışınındaki bu sapmalar ile incelenen nano-ölçekteki yüzey girintileri ve çıkıntıları kaydedilir. Görüntüleme lazer ışınındaki sapmalar yardımıyla, yüzeydeki konum bilgileri de kayıt altına alınmış olur. Tıpkı kabartmalı haritalarda olduğu gibi ilgili konumun yüksekliğindeki farklılıklara incelenen nano yüzeyin haritası çıkartılır. Dolayısıyla nano-yüzeyin topografik bir görüntüsü elde edilmiş olur. Bu yöntem domain yapılarını ortaya çıkarmak için kullanılan ileri karakterizasyon teknikleri arasında sayılabilir. Domain gözleme teknikleri bahsedilen bu tekniklerle sınırlı değildir. Uygulanan her tekniğin faydası, kristalin şekli, boyutu, şeffaflığı ile beklenen sonuçların değerlendirilmesinde etkilidir ve malzemenin malzemeye değişir. Bazen bu kriterlere bağlı olarak, bu teknikler maksimum belirlenebilirlik için birleştirilebilir. Domain yapıları güçlü olarak ferroelektrik fazın simetrisine bağlıdır. Yapılar içerisinde meydana gelen simetri değişiklikleri farklı domain yapıları konfigürasyonları olarak ortaya çıkar.

2.1.4.1.2. Ferroelektrik faz geçişleri ve Curie-Weiss davranışı

Curie sıcaklığı (veya Curie noktası), ferromanyetik bir maddenin, kalıcı mıknatıslığını yitirip paramanyetik hale geçtiği kritik sıcaklıktır (T_C). Curie sıcaklığının üstünde, ısı enerjisi manyetik momentlerin rastgele yönelmelerine sebep olur ve madde paramanyetik hale geçer. Kristalin simetrisi faz geçiş noktalarında değişir. Kristallerdeki tüm faz geçişleri, atomlar arasındaki etkileşim kuvvetindeki değişikliklerden kaynaklanmaktadır. Bu değişiklik, kristallerde çeşitli yeni özellikler ortaya çıkarabilir. Kendiliğinden kutuplaşma üreten veya faz geçişi değişiklikleri, ferroelektrik faz geçişi olarak adlandırılır. Sıcaklığı veya basıncı değiştirerek kristallerin içindeki atomik düzenlemeler, kimyasal bileşimlerde herhangi bir değişiklik yapılmaksızın değiştirilebilir. T_C 'nin her iki tarafındaki kristal yapılardaki fark büyük veya küçük olabilir. Bu curie sıcaklığında malzeme, paraelektriklikten (PE) ferroelektrik (FE) bir faza geçiş yapar. $T > T_C$ sıcaklıklarında kristal ferroelektrik özellik göstermez, buna karşın $T < T_C$ için malzeme ferroelektriktir [12-14].

Şekil 2.11., BaTiO₃ ferroelektrik kristalinin ferroelektrik olmayan (veya para elektrik) kübik fazdan ferroelektrik tetragonal, ortorombik ve rombohedral fazlara soğutulduğunda sıcaklıkla görünür dielektrik sabitin (% ϵ_r) değişimini göstermektedir. Curie noktası veya faz geçiş sıcaklıklarının yakınında, dielektrik, elastik, optik ve termal sabitleri içeren termodinamik özellikler anormal bir davranış gösterir. Fazın değişimi bu kristaldeki bozulmaya bağlıdır. Birçok ferroelektrik kristalde Curie sıcaklığının üzerinde ($T > T_C$), dielektrik sabiti sıcaklığa bağlıdır ve Curie-Weiss denklemleriyle ifade edilir.

$$\epsilon' = \epsilon_0 + \frac{C}{T-T_0} \quad (2.11)$$

Verilen denklemde;

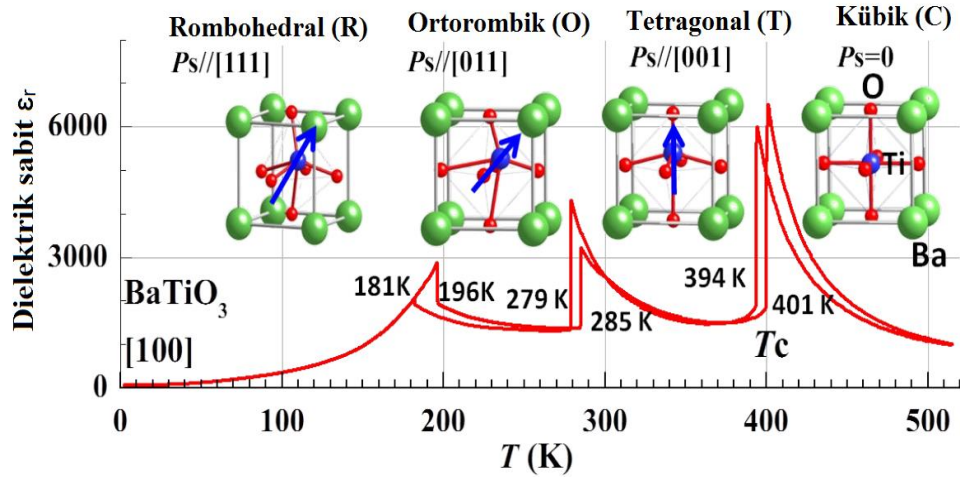
ϵ' = Malzemenin elektriksek geçirgenliği

ϵ_0 = Havanın elektriksek geçirgenliği

C = Curie sabiti

T_0 = Curie Weiss sıcaklığıdır.

Tek kristal ferroelektriklerin % ϵ' ve P_s (kendiliğinden polarizasyon) özellikleri, kristaldeki dopantlara ve kusurlara karşı oldukça hassastır. Ancak seramik polar dielektriklerde bu etkiler daha belirgindir ve gözeneklilik, tane boyutu, sinterleme zamanı ve sinterleme sıcaklığı gibi bazı parametrelerin ek bir etkisi daha vardır [19]. Curie-Weiss sıcaklığı T_0 genel olarak Curie noktası T_C 'den farklıdır. Birinci dereceden geçişler için $T_0 < T_C$ iken, ikinci derece geçişler için $T_0 = T_C$ [27]. Bir ferroelektrik faza geçiş, farklı ferroelektrik materyal türlerinde farklı şekilde meydana gelmektedir. Bu geçişler, klasik ferroelektrik malzemelerde birinci dereceden veya ikinci dereceden olabilir [19]. İkinci dereceden faz geçişleri düzensiz fazdan (yüksek sıcaklık) dolayı sürekli gelişen düşük simetrier oluştuğunda meydana gelmektedir. Faz geçişinin sırası, faz geçiş sıcaklığında ferroelektrikte meydana gelen Gibbs serbest enerjisinin (G) kısmi türevindeki süreksizlik tarafından tanımlanır [28]. Ferroelektrik faz geçişleri ile genel özelliklerdeki değişiklikler BaTiO₃ ile ilgili bölümde detaylı bir şekilde tekrar ele alınmıştır.



Şekil 2.11. BaTiO₃ tekli kristalin dielektrik geçirgenliğinin sıcaklık ile değişimi ve perovskit yapısının oksijen sekiz yüzünde Ti ile yer değiştirmesinin şematik gösterimi [23].

2.2. Ferroelektrik Malzemeler

Ferroelektrik özelliklere sahip birçok seramik malzeme günümüz teknolojisinde geliştirilmiş ve çeşitli uygulamalar için kullanılmıştır. Bu ferroelektrik malzemeler arasında, ABO₃ tipi bir yapıya sahip olan perovskit ailesi en popüler bilinen örneklerdir. Baryum titanat (BT), kurşun titanat (PbTiO₃), kurşun zirkonat titanat (PZT), kurşun lantan zirkonat titanat (PLZT) ve relaksör özellik gösteren kurşun magnezyum niobat (PMN) gibi birçok ferroelektrik seramik perovskite tip yapısına sahiptir. Bu seramik malzemelerden en yaygın olarak bilinen BaTiO₃ esaslı seramiklerdir.

2.2.1. Kurşun titanat (PbTiO₃, PT)

Kurşun titanat, yüksek Curie noktası (450°C) ile BaTiO₃'a benzer bir yapıya sahip ferroelektrik bir malzemedir. Curie noktası boyunca sıcaklığı düşürüldüğünde, paraelektrik kübik fazdan ferroelektrik tetragonal faza bir geçiş olur. PT seramikleri, Curie noktasının altındaki soğutma üzerinde kübik'ten tetragonal PbTiO₃'e geçişin sonucu olarak >6%'lık bir gerilime neden olacak şekilde büyük bir hacim değişimine maruz kaldıkları için bulk halde üretmek zordur. Bu nedenle saf PbTiO₃, üretim sırasında kırılmaya ve çatlamalara maruz kalabilir. Soğutma sırasında gelişen spontan gerilme, PbTiO₃'ü çeşitli katkı maddeleriyle değiştirerek azaltılmaktadır. Katkı maddeleri Ca, Sr, Ba ve W'den oluşan elementlerden seçilmektedir [29].

2.2.2. Kurşun zirkonat titanat ($\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$, PZT)

Kurşun zirkonat titanat (PZT), PbZrO_3 'ün bir anti ferroelektrik (ortorombik) ve PbTiO_3 'ün ferroelektrik (tetragonal bir perovskit yapı) ikili katı bir çözeltilisidir. PZT, Ti^{4+} ve Zr^{4+} iyonlarının B alanını rastgele işgal ettiği bir perovskite türü yapıya sahiptir. Yüksek sıcaklıkta PZT, para elektrik olan kübik perovskite yapısına sahiptir. Curie nokta çizgisinin altında soğutulduğunda, yapı bir ferroelektrik tetragonal veya rombohedral faz oluşturacak şekilde faz geçişi gerçekleşmektedir. Bazı uygulamalarda kullanılmak üzere bazı spesifik gereklilikleri karşılayacak PZT seramiklerin, kafes sistemindeki iyonlardan farklı valans değerine sahip iyonlarla katkılandırılarak özellikleri değiştirilebilir. Sert ve yumuşak PZT'leri oluşturmak için çeşitli iyonların ilave edilmesiyle sağlanabilmektedir. Sert PZT'ler, kafeste oksijen boşlukları oluşturan, K^+ , Na^+ (A bölgesi için), Fe^{3+} , Al^{3+} , Mn^{3+} gibi (B bölgesi için) kabul edici iyonlarla desteklenebilir. Sert PZT'lerin genellikle daha düşük özdirenç, daha küçük elektriksel kayıplar ve daha düşük piezoelektrik katsayıları vardır. Sağlamlık ve dayanım gerektiren uygulamalar için sert PZT'ler ideal malzemelerdir. Öte yandan, yumuşak PZT'lerin La^{3+} (A bölgesi için) ve Nb^{5+} , Sb^{5+} (B bölgesi için) gibi verici iyonlarla desteklenmesi, kafes içinde A boşluğu oluşmasına yol açmaktadır. Yumuşak PZT'lerin daha yüksek geçirgenliği, daha büyük kayıpları, daha yüksek piezoelektrik katsayıları vardır ve kutuplanması ve depolanması kolaydır. Çok yüksek piezoelektrik özelliklere ihtiyaç duyan uygulamalar için kullanılabilirler [30].

2.2.3. Kurşun lantan zirkonat titanat (PLZT)

Kurşun Lantan Zirkonat Titanat (PLZT) PLZT, kurşun zirkonat titanat (PZT) A alanlarında La^{3+} iyonlarının dopingiyle oluşturulan şeffaf bir ferroelektrik seramiktir. PLZT seramikleri, BaTiO_3 ve PZT ile aynı perovskite yapısına sahiptir. PLZT'nin şeffaf yapısı, elektro-optik uygulamalarda kullanılmasına neden olmuştur. Şeffaf bir PLZT seramik elde edilmesinde rol oynayan faktörler şunlardır: La^{3+} ilavesiyle PZT kristal yapısındaki anizotropi azalması ve sıcak presleme veya sıvı faz sinterlemeyle

gözeneksiz bir seramik elde etme kabiliyeti. PLZT için genel formül, $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)_{1-x/4}\text{O}_3\text{V}^{\text{B}}_{0.25x}\text{O}_3$ ve $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)_{1-0.5x}(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{V}^{\text{A}}_{0.5x}\text{O}_3$ ile verilmektedir. İlk formül, La^{3+} iyonlarının A alanına gittiğini ve şarj dengesini korumak için B bölgesinde boşluklar (V^{B}) yarattığı varsayılmaktadır. İkinci formül, boş alanların A bölgesinde oluşturulduğunu varsayılmaktadır. Gerçek yapı, A ve B alan boşluklarının bir kombinasyonu içerebilir. Oda sıcaklığında PLZT, tetragonal ferroelektrik faz (F_T), rombohedral ferroelektrik faz (F_R), kübik relaksör ferroelektrik faz (F_C), ortorombik antiferroelektrik faz (A_0) ve kübik para elektron fazıdır (P_C) [17].

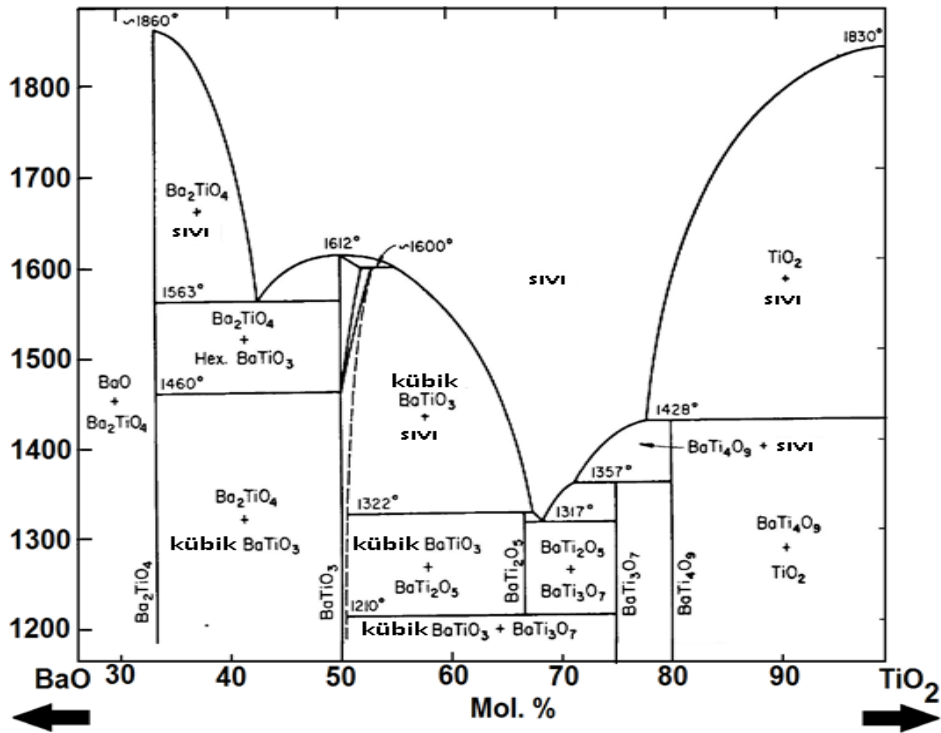
PLZT seramiklerinin elektro-optik uygulamaları bileşimine bağlıdır. Tetragonal ferroelektrik faz (F_T) bölgesindeki PLZT seramik bileşimleri çok yüksek bir baskılayıcı alan (E_C) olan bir histerizis döngüsüne sahiptir. Bu bileşime sahip malzemeler $\text{E} < \text{E}_\text{C}$ için doğrusal elektro-optik davranış sergilemektedir. PLZT faz diyagramının rombohedral ferroelektrik fazındaki (F_R) bölgedeki PLZT seramik bileşimleri, düşük baskıya sahip halkalara sahiptir. Bu seramikler optik bellek uygulamaları için yararlıdır. Relaksör ferroelektrik davranışa sahip PLZT seramik bileşimleri, ince bir histerizis döngüsü ile karakterize edilir [17,31].

2.2.4. Kurşun magnezyum niobat (PMN)

Relaksör ferroelektrikler, B_1 'in düşük valanslı katyon (Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} gibi) ve B_2 'nin yüksek değerlik katyonu (Nb^{5+} gibi, Pb (B_1 , B_2) O_3 genel formülü olan kurşun esaslı perovskit türü bileşikler sınıfındadır. Ta^{5+} , W^{5+}). Saf kurşun magnezyum niobat, -10°C 'de bir Curie noktası olan bu materyal sınıfının temsilcisidir. PMN gibi relaksör ferroelektrikler, Curie noktasının altında soğutma üzerine geniş dağılmış ve dağılma faz geçişinin varlığı ile BaTiO_3 ve PZT gibi normal ferroelektriklerden ayırt edilebilir. Oda sıcaklığında relaksör ferroelektriklerin yüksek dielektrik sabiti ve düşük sıcaklık bağımlılığı vardır. Relaksörler, dielektrik sabitinin çok güçlü bir frekans bağımlılığını da göstermektedir. Curie noktası artan frekansla daha yüksek sıcaklıklara kaymaktadır [17,31].

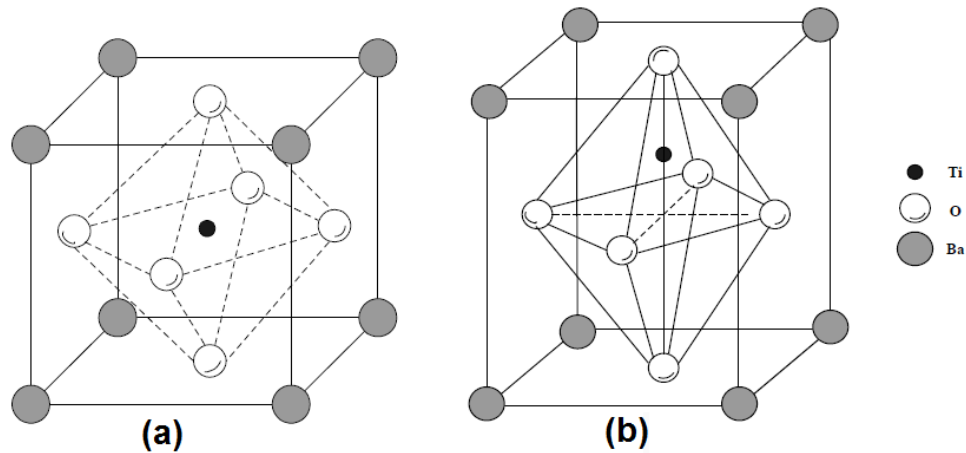
2.2.5. Baryum titanat ($BaTiO_3$, BT)

$BaTiO_3$ geliştirilen ilk yapay piezoelektrik seramik malzemesidir. Erime sıcaklığı $1625^\circ C$ 'dir. Bu malzemeler, yüksek dielektrik sabiti ($25^\circ C$ 'de 1350-1600), piezoelektrik, piroelektrik ve ferroelektrik özellikleri nedeniyle elektronik sanayide kullanılmaktadır [32-34]. Curie sıcaklığı yaklaşık $120^\circ C$ olarak verilmiştir. $BaTiO_3$ yapılar, seramikler arasında diğer malzemelerde bulunmayan özellikler göstermektedir. Baryum titanat seramik yapısı esas olarak baryum karbonat ($BaCO_3$) ve titanyum dioksit (TiO_2) içermekte olup reçete karıştırma, kalsinasyon, öğütme ve sinterleme süreci ile oluşmaktadır. Çok az derecede safsızlıklarla veya iki bileşenden birinin çok az miktarda fazla olmasıyla sinterleme sıcaklığı $1250-1450^\circ C$ arasında değişir. Düşük miktarlarda bor oksit ilavesi yapılarak sinterleme özellikleri iyileştirilebilmektedir [35-37]. Şekil 2.12'de $BaO-TiO_2$ faz diyagramı verilmiştir. TiO_2 'in mol oranı değiştikçe oluşan farklı fazlar ve bazılarının kristalografik durumları ifade edilmiştir. Faz diyagramından $BaTiO_3$ eldesi için uygun bileşim miktarları ve sıvı faz oluşum sıcaklıkları gibi temel bilgiler anlaşılmaktadır [38].



Şekil 2.12. $BaO-TiO_2$ faz diyagramı [28]

BaTiO₃ belli sıcaklıklar arasında ferroelektrik özellik gösteren perovskit yapı ile bu sıcaklıklar dışında ferroelektrik özellikte olmayan değişik kristal yapılarına sahiptir. Paraelektrik özellikten ferroelektrik özelliğe geçiş kristalografik değişim ve dielektrik sabiti değişimi ile gözlemlenebilir. Şekil 2.11. sıcaklık değişiminin BaTiO₃'ün histerizis eğrisi üzerindeki etkisini göstermektedir. Malzeme 140°C'de paraelektriktir ve hiç bir polarizasyon değeri göstermez. Bu sıcaklığın altında ise polarizasyon değerleri değişmektedir. BaTiO₃'ün sıcaklığa bağlı faz dönüşümü ve göreceli dielektrik sabiti değerleri ise Şekil 2.7.'de ifade edilmiştir. Şekil 2.7. ve Şekil 2.11. karşılaştırmalı olarak incelendiğinde sıcaklığın polarizasyona etkisi net olarak görülmektedir. BaTiO₃ seramiklerinin yüksek dielektrik sabiti kristal yapısından kaynaklanmaktadır. BaTiO₃, Şekil 2.13.'de gösterildiği gibi perovskit yapısına sahiptir.



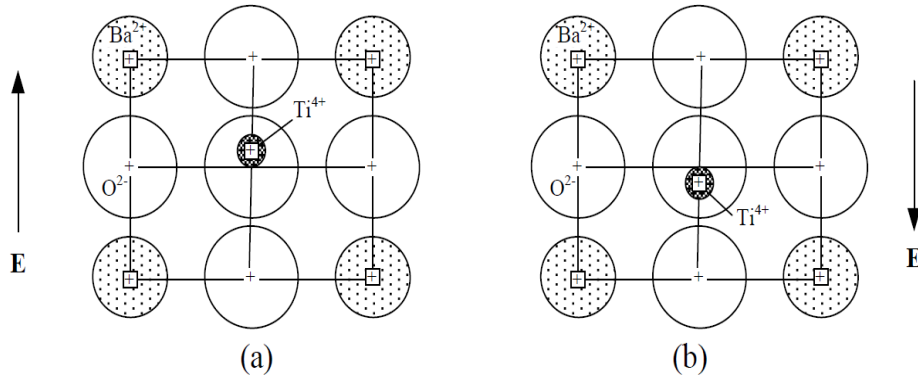
Şekil 2.13. BaTiO₃ perovskite yapısının şematik görünümü a) Kübik latis (Curie sıcaklığının üstü, 120°C) b) Tetragonal latis. (Curie sıcaklığının altı, 120°C) [1]

Şekil 2.13 'de gösterilen şekillerde her baryum iyonu 12 oksijen iyonu ile çevrilidir. Oksijen iyonları Ba⁺ iyonları ile birlikte yüzey merkezli kafesi oluşturur. Titanyum atomları, altı oksijen iyonu ile çevrili oktahedral boşluklarda bulunur. Baryum iyonlarının büyüklüğü nedeniyle BaTiO₃'teki oktahedral boşluklar, Ti iyonlarının büyüklüğüne kıyasla oldukça geniştir. Ti iyonları bu oktahedral pozisyonda kararlı olmak için çok küçüktür. Her iyonu çevreleyen 6 oksijen atomunun etrafında minimum enerji bölgeleri olduğu düşünülmektedir. Ti atomu rastgele olarak bu 6 minimum enerji bölgesinden birinde bulunmaktadır. Bunu sonucu olarak malzeme

doğal olarak polarize olur. Ti^{4+} değerlikte olduğu için polarizasyon derecesi yüksektir. Bir elektrik alanı uygulandığında bu Ti iyonu o an bulunduğu rastgele pozisyondan düzenli bir pozisyona hareket eder. Sonuç, yüksek kütle polarizasyonu ve yüksek dielektrik sabitidir [1].

Baryum titanatın kübik, tetragonal ve hekzagonal olmak üzere üç kristal formu vardır. Tetragonal polimorfu, mükemmel ferroelektrik, piezoelektrik ve termoelektrik özelliklerinden dolayı en yaygın olarak kullanılır [40]. Sıcaklık, $BaTiO_3$ 'ün kristal yapısı ve polarizasyon karakteristikleri üzerinde güçlü bir etkiye sahiptir. $120^\circ C$ 'nin üstünde (ve $1400^\circ C$ 'ye kadar), $BaTiO_3$ kübiktir ve $BaTiO_3$, yukarıda tarif edildiği gibi spontane bir rastgele polarizasyona sahiptir. Bu sıcaklık aralığında, Ti^{4+} iyonu oksijen iyonlarının oktahedron merkezinde bulunur (Şekil 2.13a.'da gösterildiği gibi).

Termal titreşim, titanyum iyonlarının rastgele düzenlenmesine neden olacak kadar yüksektir. Ti^{4+} iyonu, elektrik alanı uygulandığında kutuplaşma pozisyonunu kaydırır, ancak elektriksel alandan uzaklaştırıldıktan hemen sonra kararlı merkezi konumuna geri döner. Böyle bir durumda, herhangi bir tutulmuş polarizasyon, histerezis döngüsü ve ferroelektrik davranış olmaz. $BaTiO_3$ sıcaklığı $120^\circ C$ 'nin biraz altına düştüğü zaman (Curie sıcaklığı), $BaTiO_3$ yapısının kübikten tetragonala dönüştüğü bir durum meydana gelir (Şekil 2.13b.). Bir kristalografik eksen boyunca uzunluk artar (birim hücre 4.010Å 'dan 4.022Å 'a kadar gider) ve diğer iki uzunluk da azalır (4.010Å 'dan 4.004Å 'a kadar). Ti^{4+} iyonu merkezden uzaklaşarak uzun eksen boyunca iki oksijen iyonundan birine doğru hareket ederek pozitif yükte kendiliğinden bir artışa neden olur. Bu durum Şekil 2.14.'de gösterilmiştir. $BaTiO_3$ 'ün dielektrik özellikleri, tane boyutu ve sıcaklıktan bağımsız olarak bulunmuştur. Curie noktasında, büyük taneli $BaTiO_3$ ($\geq 10\ \mu m$), tek bir tanede çoklu domainlerin oluşması nedeniyle yüksek dielektrik sabitine sahiptir; domain duvarların hareketi Curie noktasında dielektrik sabitini arttırır. İnce taneli ($\approx 1\ \mu m$) $BaTiO_3$ için, her bir tanenin içinde tek bir domain oluşur. Domain duvarlarının hareketi, tane sınırları ile sınırlandırılır ve böylece kaba taneli $BaTiO_3$ 'e kıyasla Curie noktasında düşük bir dielektrik sabitine yol açar.



Şekil 2.14. Uygulanan alanın yönünün tersine çevrilmesi ile BaTiO₃'ün spontane polarizasyonu yönünde tersine çevrilmesi

Oda sıcaklığında kaba taneli BaTiO₃ seramiklerinin dielektrik sabitinin 1500-2000 aralığında olduğu bulunmuştur. Öte yandan, ince taneli BaTiO₃ seramiklerin oda sıcaklığında ölçülen dielektrik sabiti 3500-6000 arasında bulunmuştur. Bunun nedeni, ince taneli BaTiO₃'teki gerilmelerin oda sıcaklığında daha yüksek bir geçirgenliğe yol açan kaba taneli malzemeden daha büyük olmasıdır [17].

2.2.5.1. BaTiO₃ hazırlama yöntemleri

a. Katı Hal reaksiyonu yöntemi

Son on yılda, baryum titanat tozlarının hazırlanması için çok sayıda sentetik yöntem geliştirilmiştir, ancak genel olarak bakıldığında baryum titanat üretimi yüksek sıcaklıklarda (1100-1400°C) BaCO₃ ve TiO₂ karışım tozların katı hal reaksiyonlarına dayanmaktadır. Tek aşamalı ve düşük maliyetli bir teknik olan BaTiO₃'ü hazırlamak için katı hal yönteminin çoklu avantajlarına rağmen, üretim esnasında bazı sorunlar ortaya çıkmaktadır. Katı hal tepkime sürecinde gereken yüksek kalsinasyon sıcaklığı, BaTiO₃ tozunun birçok dezavantajına yol açar. Bunlar; iri tane boyutu, geniş aralıkta tane boyut dağılımı ve iri taneler arasında meydana gelen yüksek derecede aglomerasyon olup güvenilir elektronik bileşenlerin imalatında sınırlamalara yol açar [41]. Bu nedenle, ticari olarak baryum titanat esaslı seramik malzemelerin kullanıldığı alanlarda (PTC, MLCC ve mikrodalga dielektrik seramiklerde) ince tane boyutuna sahip ve homojen BaTiO₃ tozu elde etmek için kalsinasyon sıcaklığının çok yüksek sıcaklıklarda seçilmemesi arzu edilir [42,43].

Malzemenin başlangıçtaki uygun toz mikroyapısını ve sinterleme özelliklerini etkilemek için kullanılan üretim yöntemlerinden birisi, yüksek enerjili bilyalı öğütme işlemidir. Bu üretim yöntemi (mekanokimyasal işlem olarak da bilinir) ile tozun mekanik olarak etkinleştirilmesi hedeflenmektedir [44-46]. Bu yöntem hem geleneksel katı hal reaksiyonundan hem de seramik toz hazırlama için kimyasal işlemlere dayalı yollardan üstündür, çünkü başlangıç malzemesi olarak düşük maliyetli ve yaygın olarak bulunan oksitlerin kullanılmasına izin verir ve kalsinasyon adımlarını ortadan kaldırarak daha basit bir üretim yöntemi sunar. Ayrıca, mekanik olarak aktive edilmiş tozlar, klasik katı hal reaksiyonu ve kimyasal yol ile sentezlenen tozlardan daha yüksek bir sinterlenme özelliğine sahiptir [45].

Literatürde yapılan çalışmalarda L. B. Kong ve ark. [44] $BaTiO_3$ tozunu üretmek için yüksek enerjili bilyalı öğütme işlemini $BaCO_3$ ve TiO_2 tozlarından oluşan karışıma uygulamış ve $800\text{ }^\circ\text{C}$ 'de $BaTiO_3$ tozunu elde etmişlerdir. Bu sıcaklık, klasik katı hal reaksiyon işleminde gerekli olan sıcaklıktan oldukça düşüktür ve kimyasal yöntemlerle elde edilen tozlarla karşılaştırıldığında yine düşük bir sıcaklık olduğu söylenebilir.

M. V. Nicolici ve ark. [46], mekanik olarak aktive edilmiş (60 ve 120 dakika boyunca) $BaTiO_3$ tozunun sinterleme mekanizmalarını incelemiş ve aktive edilmemiş $BaTiO_3$ tozu ile karşılaştırmıştır. Mekanik olarak aktive $BaTiO_3$ 'ün sinterlenme davranışının, aktive edilmemiş $BaTiO_3$ 'e kıyasla tek aşamalı sinterleme (tane sınırları difüzyonu) mekanizması ile gerçekleştiğini bulmuşlardır. Ayrıca, görünür aktivasyon enerjilerinin, aktive edilmiş toz için aktive edilmemiş tozla karşılaştırıldığında daha düşük olduğunu ve iki aktivasyon süresinde benzer olduğunu bulmuşlardır. L. Wu ve arkadaşları [47], nano boyutlu ince aktifleştirilmiş tozlar ile gezegensel değirmen öğütme tekniği ile üretilmiş mikro boyutlu $BaTiO_3$ tozlarını ürettikten sonra katı hal tepkimesi gerçekleşecek şekilde sinterleme yapmış ve daha sonra hazırlanan seramiklerin dielektrik özelliklerini incelemişlerdir. Elde ettikleri sonuçlara göre $BaTiO_3$ seramiklerin dielektrik özelliklerinin başlangıç tozlarının tane boyutu ile alakalı olduklarını bulmuşlardır. Tozların partikül boyutu ince yapılı bir hal aldıkça kristal yapının tetragonalden pseudo-kübik yapıya dönüştüğünü ve dielektrik

sabitinin düşen tane boyutu ile birlikte arttığını ifade etmişlerdir. Elde ettikleri sonuçlara göre, saf nano tozlardan hazırlanmış seramiklerin oda sıcaklığında ölçülen dielektrik sabitleri 5000 iken daha kaba taneli yapıya sahip tozların dielektrik sabitleri 2200 civarındadır. Gene elde ettikleri deneysel sonuçlara göre ferroelektrik faz geçiş sıcaklığının düşen tane boyutu ile azaldığını ortaya koymuşlardır. Nano seramik tozlarının, kaba tane yapısına sahip tozlara göre sinterleme sıcaklığını 150°C aşağıya düşürdüğünü yaptıkları deneysel çalışmada ifade etmişlerdir.

b. Kimyasal esaslı yöntemler

Düşük sıcaklıklarda yüksek saflıkta BaTiO₃ ince tozları üretmek için çeşitli kimyasal esaslı yöntemler önerilmiştir. Bunların arasında, hidrotermal yöntem, sol-jel prosesi, püskürtme pirolizi, oksalat metodu, mikrodalga ısıtma, mikro emülsiyon prosesi gibi üretim yöntemleri sayılabilir. Bu yöntemlerin çoğunda toz oluşumu için reaksiyon mekanizmaları ve termodinamik modelleme çalışılmıştır.

Hidrotermal yöntem: BaTiO₃'ü düşük sıcaklıklarda gerek toz gerekse ince film şeklinde üretmek için hidrotermal yöntem kullanılmıştır. Bu teknik, sinterlenmeye karşı oldukça reaktif tozların üretimine olanak vermektedir. Ayrıca yöntemin bir diğer avantajıda kontrollü partikül boyutu ve stokiyometri ve bazı durumlarda kontrollü toz şekillerine sahip kristal tozların üretimine olanak sağlar. Yapılan kapsamlı çalışmalar, tozlarda oluşan fazların kompozisyonları, partikül büyüklüğü ve baryum titanatın dielektrik özellikleri üzerindeki etkisi üzerine odaklanmıştır.

Literatürde H. Xu ve ark. [48], yüksek sinterleme yoğunluğu ve yüksek dielektrik sabiti (6200) olan yüksek saflıkta BaTiO₃ ince tozlarının, uygun koşullar altında hidrotermal olarak sentezlendiğini, hazırlanan tozun tetragonal özelliklerini ve parçacık boyutunun optimize edildiğini bildirmiştir.

S.-K. Lee ve ark. [49], hidrotermal yöntemle açillenmiş titanyum (yer değiştirme yöntemi ile bir açil gurubunun bir moleküle eklenmesi) ve baryum asetat kullanarak nano-kristalin BaTiO₃ tozları hazırlamışlardır. Başlangıç ham maddelerinin molar oranlarının BaTiO₃ tozlarının oluşumu üzerindeki etkisini incelemiş ve parçacık

boyutunun sentezleme koşullarıyla farklılaştığını bulmuşlardır. Bazı araştırmacılar da, hidrotermal hazırlama yönteminde $BaTiO_3$ 'ün çekirdeklenme ve büyüme reaksiyon kinetiğini araştırmışlardır. J. Moon ve ark. [50] tarafından literatüre sunulan çalışmada mikro yapısal kanıtlarla desteklenen bir katı hal kinetik analizi ele alınmış ve $BaTiO_3$ 'ün oluşum mekanizmasının çözülme ve çökeltme olduğuna işaret etmiştir. J. Lisoni ve ark. [51], hidrotermal koşullar altında TiO_2 rutil tekli kristallerinin yüzeyinde $BaTiO_3$ ince film çöktürmelerinin büyüme kinetiğini araştırmıştır. Yaptıkları çalışmalarda, empüritelerin TiO_2 (001) altlık malzemeler üzerine yetiştirilen hidrotermal $BaTiO_3$ filminin morfolojisini kuvvetle etkilediğini bulmuşlardır. Ayrıca yüksek saflıktaki hidroksitin, oktahedral tane ile belirgin bir kristal forma sahip kalıntıların oluşumuna izin verdiğini ifade etmişlerdir.

Sol-Gel prosesi: Sol-jel proses ile üretim yöntemi kapsamlı bir şekilde birçok araştırmacı tarafından çalışılmıştır. Nispeten daha düşük sıcaklıklarda, yüksek saflıkta ve küçük boyutta seramik tozlarını üretmekte çok daha etkili olduğu için sol-jel yöntemi literatürde tercih edilen yöntemler arasındadır. Sol-jel yönteminde, sol-jel kurutulduğunda film halinde jelleşebilen dengeli bir kolloidal sol çözeltiyi ifade eder. Geleneksel çözelti hazırlama yöntemleri ile elde edilen sol-gel çözünmüş organometalik moleküler esaslı kimyasallara (genellikle alkoksitler) dayanır. Bu proseste hidroliz ve poli yoğunlaştırma işlemlerinden oluşur ve bunu neticesinde makro moleküler oksit ağları oluşmaktadır [52]. W. Li ve ark. [53], yaptıkları çalışmada düşük sıcaklıkta ($700^\circ C$) saf perovskit yapıya sahip $BaTiO_3$ nano tozlarının sentezi için sol-jel yöntemini kullanmışlardır. $BaTiO_3$ tozunun başlangıç parçacık boyutlarının, üretilen seramiklerin faz yapısı, mikroyapı ve dielektrik özellikleri üzerindeki etkisini araştırmışlardır.

Sol jel tekniği, bileşimin, yüzey morfolojisi mühendisliğinin ve düşük sıcaklık işleminin (termal olarak kırılğan alt tabakanın kullanımına izin veren) kontrol edilmesini sağladığı için kaplama işlemi için avantajlıdır. Sol jel tekniği bu tarz avantajlara izin verdiğinden dolayı, birkaç araştırmacı bu tekniği ince filmlerin oluşumu için kullanmıştır [52-59].

Püskürtme pirolizi: Sprey pirolizi, oksitleyici olarak kullanılan metal nitratların yanmasıyla tetragonal fazda BaTiO₃ nano parçacıklarının sentezinde kullanılan bir başka tekniktir. Bu teknikte yakıt kaynağı olarak 1:1 mol oranında karbonhidrazid kullanılır [50].

K. Thiagarajan ve ark. [60] yaptıkları çalışmada baryum titanil oksalatın (BaTiO(C₂O₄)₂·4H₂O) çökeltilmesi ve daha sonra bu malzemeyi piroliz yoluyla titana dönüştürerek, neredeyse kusursuz stokiometriye sahip yüksek saflıkta bir baryum titanatın hazırlanabileceğini gösterdi. C. Torres ve ark. [61] ise yaptıkları çalışmada, düşük sıcaklıkta saf BaTiO₃ elde etmek için baryum ve titanyum stearat kullanmışlardır.

c. Diğer yöntemler

Z. Peng ve ark. [62], bir çözelti reaksiyonu ile BaTiO₃ nano tozlarını hazırlamak için yeni bir yaklaşım önerdi. Ba(NO₃)₂ ile birlikte 1:8:2 mol oranında H₂TiO₃, H₂O₂ ve NH₃ kullanılarak titanat grubu içeren bir çözelti oluşturdular. Reaksiyon koşulları kontrol edilerek elde ettikleri bu çözülden homojen dağılımlı nano boyutta BaTiO₃ tozlarını başarıyla elde etmişlerdir. Y. Yuan ve ark. [43], BaTiO₃ esaslı nano tozlara, nano Nb₂O₅ ve Co₃O₄ tozlar ilave ederek yüksek dielektrik sabiti 5200 olan ve dielektrik kaybı % 1,0'dan daha düşük olan yüksek performanslı X7R dielektrik malzemeler hazırlamışlardır.

Son zamanlarda, C. N. George ve ark. [63], literatüre tek fazlı BaTiO₃'ün hazırlanması için geliştirilmiş bir yanma prosesi konusunda çalışma yapmışlardır. Çalıştıkları bu yöntemde, polivinil alkol sitrik asit ile üre de amonyak ile kimyasal olarak tepkimeye sokulmuştur. Bu değişiklik tek aşamalı yanma işlemi sayesinde tek fazlı BaTiO₃ nanopartiküllerin üretimini mümkün kılmıştır. J. Moon ve ark. [50], kimyasal olarak modifiye edilmiş titanyum oksit kullanarak BaTiO₃ tozlarını elde etmiştir. KOH solüsyonuna ilave edilerek hazırlanan asetilaseton ve baryum asetat ile modifiye edilmiş titanyum izopropoksitten jeller elde edilmiş ve daha sonra çöktürme yöntemi ile üretim aşaması gerçekleştirilmiştir.

BaTiO₃ nano partiküllerinin sentezi için literatürde farklı birçok yöntem kullanılmıştır; okzalat tozlarının birlikte çöktürülmesi ile elde edilen tozlar [64], (Ba,Ti)-sitrat polyster reçinenin termal bozunmasına dayalı üretimler [65], yüzeyleri kaplanmış nano tozlar [66,67], jel döküm [68], SiO₂ ile geliştirilmiş büyük taneli tozlar [69], spark plasma sinterlenmesi ile üretilmiş BaTiO₃ tozları [70], mekanik alaşımlama ile üretilen katkısız BaTiO₃ tozları [71] ve BaTiO₃ esaslı ince filmlerin hazırlanması [72] gibi birçok farklı yöntem ile BaTiO₃ esaslı tozlar ve seramikler üretilmiştir.

BaTiO₃'ün düşük sıcaklıklarda üretim yöntemlerinin dezavantajları:

Düşük sıcaklıklarda sentezlenen BaTiO₃'ün üretim yöntemlerinin çoğu, özellikle sulu kimyasal yöntemlerin dezavantajları ve çok ince BaTiO₃ tozlarının sentezi için bazı kısıtlamalar vardır. Bunlar:

- a. Hidrotermal BaTiO₃ tozları genelde para-elektrik kübik fazdadır. Bu tozların ferroelektrik özellikleri elde etmek için ilave ısıtma ile tetragonal faza dönüşümüne ihtiyaç duyar. İlave sıcaklık artışı ile BaTiO₃ tozları topaklanmaya sebep olabilir ve üretimi olumsuz yönde etkileyebilir.
- b. Sol-jel yöntemi, genel olarak, pahalı kimyasallar, düşük üretim hızı ve kontrol edilemeyen süreç gibi güçlüklerle karşı karşıyadır.
- c. Birlikte çöktürme yönteminde, gerekli metalik katyonların pH koşulları ve başlangıç konsantrasyonları kritik düşünülmesi gereken durumlardır. Çözücüler arasındaki büyük çözünürlük farklılıkları nedeniyle bazı sistemlerde gerçek bir birlikte çöktürme olayı gerçekleşemez.
- d. Püskürtme pirolizi bazen az miktarlarda ikinci fazın üretimine ve içi boş toz parçacıkların üretimine sebebiyet verebilir. İkinci faz partiküllerinin varlığı, çöktürme sırasında bir kimyasal segregasyonun sonucu olduğu bilinmektedir [73].

2.2.5.2. BaTiO₃ özelliklerine farklı katkı maddelerinin etkisi

Saf BaTiO₃, geçiş sıcaklığına yakın dielektrik sabitinde büyük bir değişiklik sergilemektedir. Genel olarak, BaTiO₃, az miktarda yapılan katkılarla ile özelliklerinde gelişme sağlanır ve özelliklerinin olumlu yönde değişmesi mevcut uygulamaların sayısında potansiyel bir artış sağlamaktadır. BaTiO₃'un kutuplaşma özellikleri, kristal yapısının kristal kimyasal değişiklikleri ile modifiye edilebilir. Baryum iyonu çok büyüktür ve titanyum iyonlarının kolayca hareket edebildiği büyük bir oktahedral yerleşim yeri ile sonuçlanır. Ba için daha küçük iyonların ikame edilmesi oktahedral sistemin boyutunu küçültür ve Ti iyonunun hareketini kısıtlar. BaTiO₃'a PbTiO₃ eklenmesi, dielektrik sabitinin maksimum olduğu yerde dönüşümün meydana geldiği sıcaklığı (Curie sıcaklığı) artırırken, SrTiO₃, SrSnO₃, CaSnO₃ veya BaSnO₃ ilaveleri, Curie sıcaklığını düşürür [1].

Y. Park ve ark. [74], BaTiO₃'a CeO₂: 1.5 TiO₂ eklenmesinin kübik/tetragonal dönüşüm için ferroelektrik geçiş sıcaklığını azalttığını ve tetragonal/ortorombik ve ortorombik/rombohedral geçiş sıcaklığını arttırdığını bildirmiştir. Ayrıca fazla TiO₂'nin CeO₂ katkılı BaTiO₃'nın çözünürlük limitini arttırdığını bildirmişlerdir.

Bununla birlikte, X. Wang ve ark. [75], belirli bir miktarda CeO₂ ilavesinin (% 0,4) NBT [(Bi_{0,5}Na_{0,5})_{0,94}Ba_{0,06}TiO₃] maddesinin piezoelektrik ve dielektrik özelliğini geliştirdiğini bulmuştur. CeO₂ ilavesinden % 0,2 altındaki CeO₂ ilavesi, tane büyümesini arttırırken, CeO₂ ilavesi % 0,2 'den daha fazla olduğu durumlarda tane boyutunu azaltır.

B. D. Stojanvic ve ark. [76], Nb₂O₅'ün dielektrik özelliklerinde belirgin bir etkisinin olduğunu bildirmiştir. Katkı maddesi olarak % 0,6 mol Nb + % 0,1 mol Mn ilavesi yapılmış BaTiO₃'ın, katkısız BaTiO₃'dan daha yüksek dielektrik sabitine sahip olduklarını bulmuşlardır.

M. T. Benlahrache ve ark. [77] NaNbO₃'ün BaTiO₃'e eklenmesinin, numunenin mikroyapısında (tane büyümesini durdurucu etki) önemli bir değişikliğe neden olduğunu, ayrıca yoğunluk, dielektrik sabiti ve dielektrik mukavemetinde artışa

neden olduğunu bulmuşlardır. Buna ek olarak, yapılan katkı maddelerinin, dielektrik sabitini geniş bir sıcaklık aralığında lineer ve dengeli bir şekilde tuttuğunu bulmuşlardır.

J. Fisher ve ark. [78], çeşitli sıcaklıklarda BaTiO₃'a yapılan Al₂O₃ ilavesinin anormal tane büyümesi (abnormal grain growth) üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Yaptıkları çalışmada, ≤ 1250°C'de sinterlenmiş numuneler için, % 0,1 mol Al₂O₃'e kadar olan ilavenin anormal tane büyümesini yükselttiğini, daha fazla oranlarda yapılan Al₂O₃ ilavesinin bunu kısıtladığını keşfetmişlerdir. Aşırı tane büyümesinin artışıdaki sebebin BaTiO₃ kafesindeki Al₂O₃'ün çözünmesine ve TiO₂'nin kafes yapısı içerisinde serbest kalmasından dolayı gerçekleştiğini ortaya koymuşlardır. Tane büyümesinin engellenmesi yapıda fazla miktarda olan TiO₂ ve BaTiO₃ ile Al₂O₃'ün reaksiyonu sonucunda ortaya çıkan Ba₄Al₂Ti₁₀O₂₇ fazından meydana geldiği tespit edilmiştir. ≥1250°C'nin üzerinde sinterleme yapıldığı zaman, tane sınırlarında kalın bir sıvı film tabakası oluşmaktadır. Al₂O₃ içeriği arttıkça, oluşan sıvı filmin hacmi artar ve tane büyümesi olayı gecikmektedir.

Hongwei Chen ve ark. [79] farklı Zr/Ti oranlarına sahip BaZr_xTi_{1-x}O₃ seramiklerinin kristal yapı ve dielektrik özelliklerini araştırılmıştır. Genel olarak, BaTiO₃'ün elektriksel özelliklerinin optimizasyonunun, yüksek yoğunluk ve kontrollü mikroyapı gerektirdiğini, baryum titanat seramiklerin de bu özellikleri kazanabilmesi için 1300-1350°C arasındaki sıcaklıklarda sinterlenmesi gerektiğini ortaya koymuşlardır. Yaptıkları deneysel çalışmada *a* ve *c* eksenlerindeki değişikliklerinin faz dönüşümlerinden dolayı eşit olmadığını söylemişler ve bu durumun $x < 0.2$ olduğunda oluşan tetragonal kristal yapıdan kaynaklandığını ispat etmişlerdir. Sıcaklığa bağlı olarak ölçülen dielektrik sabit değerlerinin Zr içeriğinin artmasıyla arttığını ve bu durumun faz geçişlerinden dolayı gerçekleştiğini, Zr / Ti oranı arttıkça E_C (zorlayıcı alan) ve P_r (kalıcı polarizasyon) değerlerinin azaldığı kanısına varmışlardır.

Ciomaga ve ark. [80], BaZr_xTi_{1-x}O₃ ($x = 0.10-0.15$ ve 0.18) seramikleri katı hal sinterleme yöntemiyle hazırlamışlar ve mikroyapısal ve elektriksel olarak meydana gelen değişimleri gözlemlemişlerdir. Yaptıkları deneysel çalışmada $x=0.1$ olduğunda

numunelerdeki tane boyutunun 0,75–3,20 μm olduğunu ve ürettikleri seramiklerin sinterleme sıcaklığının 1350°C ile 1500°C sıcaklık aralığında sinterlendiğini ifade etmişlerdir. Sinterleme sıcaklığı arttıkça yapıdaki tanelerin büyüdüğünü, tane boyutunun relaksör davranışlara etki ettiğini bulmuşlardır. Elde ettikleri dielektriksel ölçümlerde, tane boyutu azaldığında relaksör davranışların meydana geldiğini ve bu durumun yapı içerisinde yerel düzensizlikleri arttırdığını ispat etmişlerdir.

Yapılan bu tez çalışmasındaki çalışmalara paralel olarak ZrO_2 'in yüksek ergime noktasından dolayı ($\approx 2700^\circ\text{C}$) BaTiO_3 içerisindeki sinterleme sıcaklığını azaltması ve sıvı faz sinterlenmesine yardımcı olması için B_2O_3 ilaveli baryum titanyum zirkonat seramikler ile alakalı literatürdeki deneysel çalışmalar da özetlenmeye çalışılmıştır.

Qi ve ark. [81,82] yaptıkları çalışmada B_2O_3 katkılı baryum titanat seramiklerinin dielektrik özelliklerine dikkat çekmeye çalışmıştır. B_2O_3 'in BaTiO_3 esaslı seramiklerin içerisine ilavesinin literatürde detaylı bir şekilde ele alınmadığını ve bu konu üzerindeki çalışmaların dikkate değer özellikler ortaya koyduğunu ifade etmişlerdir. B_2O_3 yüksek sıcaklıklarda kolayca buharlaştığından yüksek sinterleme sıcaklığı gerektiren durumlarda sinterleme sıcaklığının azaltılması için kullanılabilir bir oksitli bileşik olduğunu söylemişlerdir. Yaptıkları deneysel çalışmada yarı iletken BaTiO_3 seramik tozlarının içerisine % 0,5 B_2O_3 katkısı yaparak 1350°C'de 1 saat sinterlemişlerdir. Elde ettikleri mikroyapı fotoğraflarında bor oksit katkılı olan seramik malzemelerin tane sınırlarının kenarlarında dışarıya doğru çıkıntı oluşturacak şekilde köşeler oluşturduğunu göstermişlerdir.

Yine Qi ve ark. yaptıkları çalışmalarda, BaTiO_3 seramiklerinde B_2O_3 katkısının, pozitif sıcaklık katsayısı öz direnç etkisini [81,83] belirgin şekilde artırabilir ve sinterleme sıcaklığını düşürebilir bir etkiye sahip olduğunu rapor etmişlerdir [83]. Elde ettikleri B_2O_3 katkılı BaTiO_3 seramiklerinde bulunan sonuçlar özetlenecek olursa yüksek sıcaklıklarda buharlaşabilen oksit ilavesinin sinterleme mekanizmalarında etkin bir yöntem olduğunu söylemişler ve tane latis hücrelerinde genişmeye sebep olduğunu bununda baryum titanat tane latisi içerisindeki

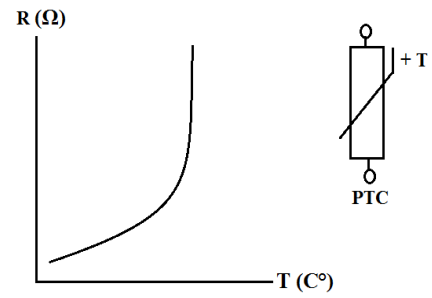
çatlaklarda, boşluklarda yer etmesinden kaynaklı olduğunu rapor etmişlerdir. B_2O_3 katkısının $BaTiO_3$ seramiklerde PTCR (pozitif sıcaklık katsayılı termistör) etkisine açıkça artırabilir özellik kattığını ispat etmişlerdir.

Burada bahsedilen PTCR, pozitif sıcaklık katsayılı termistörlerdir. Termistörler yarı iletken malzemeden yapılan direnci sıcaklıkla çok hızlı değişim gösteren devre elemanıdır (Şekil 2.16. ve Şekil 2.18.). Görünüm olarak mercimek tanesini anımsatan bir yapısı vardır. Termistörün değerleri üzerinde veya renklerle belirtilir. Malzeme yapıları olarak polimer ya da seramik malzemeler kullanılır. Yangın ihbar devrelerinde, elektrik motorların sargılarında dijital termometrelerde vb. alanlarda yaygın olarak kullanılır. Pozitif sıcaklık katsayılı (PTC) termistör (Şekil 2.15.) ve negatif sıcaklık katsayılı termistör (Şekil 2.17.) olmak üzere 2 çeşit termistör vardır;

a. Pozitif sıcaklık katsayılı termistör (PTC): Direnci sıcaklıkla doğru orantılı olarak değişir. Sıcaklık arttıkça direnci de artar, sıcaklığı düştüğünde ise direnci azalır. Baryum ve titanyum oksitten yapılırlar. PTC'ler $-60^{\circ}C$ ve $+150^{\circ}C$ sıcaklık aralığında çalışırlar. $0,1^{\circ}C$ 'ye kadar duyarlılıkta olanları mevcuttur. Daha çok elektrik motorlarını fazla ısınmaya karşı korumak için tasarlanan devrelerde kullanılır. Ayrıca ısı seviyesini belirli bir değer aralığında tutulması gereken tüm işlemlerde kullanılabilir [84,85].



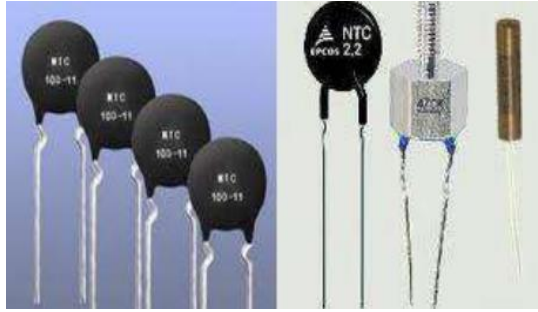
Şekil 2.15. Pozitif sıcaklık katsayılı termistörlerin görünümü [84]



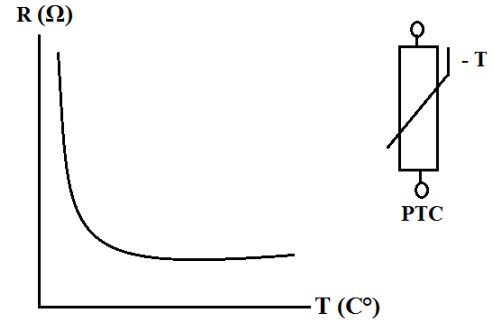
Şekil 2.16. Pozitif sıcaklık katsayılı termistörlerde dirence karşı sıcaklık ilişkisi [84]

b. Negatif katsayılı termistör (NTC): Direnç değeri sıcaklıkla ters orantıda değişir. Soğukluk arttıkça direnç artar sıcaklık düştükçe direnç düşer. Krom,

manganez, demir, kobalt ve nikel oksitten yapılıdır. NTC'ler $-300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve $+50\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında çalışırlar. Trafo ve aşırı ısınan motorlarda kullanılır. $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar duyarlılıkta olanları vardır. Daha çok elektronik termometrelerde, arabaların radyatörlerin de, amplifikatörlerin çıkış güç katlarında, ısı denetimli havyalarda kullanılırlar. PTC'lere göre kullanım alanları daha fazladır [83,84].



Şekil 2.17. Negatif ısı katsayılı termistörlerin görünümü [85]



Şekil 2.18. Negatif ısı katsayılı termistörlerde dirence karşı sıcaklık ilişkisi [85]

BaTiO₃ seramiklere yapılan çeşitli katkıların dielektrik özellikler üzerine etkileri birçok araştırmacı tarafından çalışılmıştır. Literatürde yapılan bu çalışmalardan bazıları aşağıda belirtildiği gibidir. Y₂O₃/MgO [86], Ru [87], Mn [88,89], Rodyum [90], Neodyum [91], Bakır [92] katkılarının ve Sm₂O₃, Ho₂O₃, Bi₂O₃, La₂O₃, CeO₃, Ta₂O₅ gibi oksit ilavelerinin yapıldığı BaTiO₃ seramikler [93].

2.3. Ferroelektrik Seramiklerin Uygulama Alanları

Doğrusal olmayan yapıdaki ferroelektrik maddeler, kapasitesi ayarlanabilen kondansatör yapımında kullanılmaktadır. Genellikle, ferroelektrik kondansatörler bir çift elektrotun arasına konulmuş ferroelektrik tabakadan oluşmaktadır. Ferroelektriklerin geçirgenliği ayarlanabilir ve özellikle faz geçiş sıcaklığına yaklaştığında çok yüksek bir değere sahip olmaktadır. Bundan dolayı, ferroelektrik kondansatörler, aynı kapasiteye sahip dielektrik kapasitörlere kıyasla küçük ebatlara sahiptir. Spontane kutuplaşmalı ferroelektrik maddeler, bilgisayarlarda ve RFID kartlarda bulunan ferroelektrik RAM yapımında kullanılan ferroelektrik kapasitörlerde, hafıza fonksiyonu olarak kullanılan histerisiz (süre-durum) etkisini

göstermektedir. Bu uygulamalarda ince bir film şeklindeki ferroelektrik malzemeler kullanılır ve bunlar makul voltajı aktarmak için gerekli alanı oluşturmaktadır. Ancak, ince film kullanılırken, aygıtların hatasız çalışması için ara yüzlere ve elektrotlara dikkat edilmelidir [94].

Ferroelektrik materyallerin piezoelektrik ve piroelektrik olabilmeleri için simetrik olmaları gerekmektedir. Piezoelektrik, piroelektrik ve hafıza özelliklerinin birleşimi ferroelektrik kondansatörlerini sensör uygulamaları için çok kullanışlı yapmaktadır. Ferroelektrik kondansatörler; ultrason cihazlarında, yüksek kaliteli kızılötesi kameralarda, yangın sensörlerinde, radarlarda, titreşim sensörlerinde, ve dizel motorların yakıt enjektörlerinde kullanılmaktadır. Son zamanlarda oluşan bir başka fikirde ferroelektrik tünel kavşağıdır (FTJ). FTJ, metal elektrotlar arasına konulmuş nanometrik ferroelektrik filminden oluşmaktadır. Ferroelektrik katman, elektronların tünel oluşturmaya izin verecek kadar incedir. Kutupsuzlaşma alanının yanında, piezoelektrik ve arayüz etkisi; çok büyük bir elektro-direnç açıp kapama etkisine sebep olabilmektedir.

Araştırmacıların çift manyetik ve ferroelektrik şekilde düzenlenmiş materyallerin yollarını aradığı bir başka konu ise multi-ferroiklerdir. Bu konu hakkında yeniden gözden geçirilmiş birçok görüş bulunmaktadır [95].

2.3.1. Kapasitörler

Piyasada kapasitör ya da kondansatör olarak anılan bu malzemeler genel olarak elektrik yükü depolama, reaktif güç kontrolü, bilgi kaybı engelleme, AC/DC arasında dönüşüm yapabilmek amaçlı kullanılır ve tüm bütünleşmiş elektronik devrelerin vazgeçilmez elemanlarıdır. Kondansatör üretiminde yaygın olarak seramik kâğıt, mika ve elektrolit gibi malzemeler kullanılmaktadır. Bu elemanların sabit bir kapasiteye sahip olanları olduğu gibi değişken kapasiteye sahip olanları da vardır. Bu tip kondansatörler sabit ve hareketli plakalardan oluşmaktadır. Hareketli plakaların bir eksen etrafında döndürülmeleri ile sabit plakaların birbirine bakan yüzeylerinin büyüklüğü değişir, böylece kondansatörün kapasitesi değişmiş olur.

Ayrıca kapasite değerini değiştirmek için kondansatörler seri ya da paralel olarak da bağlanabilmektedirler. Bu gibi yollarla istenen kapasite değeri elde edilmektedir. Boyutları ve çalışma frekansları da doğru kullanımları açısından önemlidir. Bir kondansatörün depo edebileceği enerji değeri Eşitlik 2.12’de gösterilmektedir [96].

$$W = \frac{1}{2} . C . V^2 \quad (2.12)$$

Burada;

W: Kondansatörün depo ettiği enerji (Joule)

V: Kondansatörün gerilimi (Volt)

C: Kapasitans (F)

Bir kondansatör, iki elektrik iletken elektrot arasına yerleştirilen bir dielektrik malzemedir. Kondansatör elektrik devresine yerleştirildiğinde, elektrik yükünü depolama özelliğine sahiptir. Dielektrik malzemenin kutuplanabilme derecesi ne kadar yüksek olursa, bağıl dielektrik sabiti o kadar yüksek olmaktadır ve dolayısıyla depolanabilen yük de o kadar fazla olur. Ticari olarak kullanılan seramik kapasitörlere ait fotoğraf Şekil 2.19.’da verilmiştir.



Şekil 2.19. Ticari olarak kullanılan seramik kapasitörler

Depolanabilen şarj miktarı ise (kulomb cinsinden), kapasitansın (C) (faradlarda) uygulandığı voltaja (V) (volt cinsinden) eşittir.

$$Q = V \cdot C \quad (2.13)$$

Göreceli geçirgenlik (ϵ_r) bir dielektrik, bir paralel plaka kapasitörüne yerleştirildiğinde kapasitesi şu şekilde ifade edilebilir:

$$C_0 = \epsilon_0 A/d \quad (2.14)$$

Daha sonra meydana gelecek olan eşitlik aşağıda belirtildiği gibi ifade edilir;

$$C = C_0 \epsilon_r = \epsilon_0 \epsilon_r A/d \quad (2.15)$$

Burada belirtilen A elektrotların toplam alanı, ϵ_0 havanın geçirgenliği (8.85×10^{-12} Farad / m), d iki elektrot veya levha arasındaki boşluk yani dielektrik materyalin kalınlığıdır [1].

Kapasitans, bağıl dielektrik sabitine (ϵ_r) ve kondansatörün geometrisine bağlıdır. Kapasite, alan ve bağıl dielektrik sabitinin artması ve dielektrik malzemenin kalınlığı azaldığında artar [1]. Çoğu kondansatör, mikroyarad aralığı içinde çok daha düşük seviyede kapasitansa sahiptir. Mikroyarad için (10^{-6} F) nanoyarad için (10^{-9} F) pikoyarad için (10^{-12} F) [1].

Kapasite ve akım tanımından, aşağıdaki eşitlik yazabilir;

$$V = \frac{Q}{C} = \int I dt / C \quad (2.16)$$

Buradan aşağıdaki ifade elde edilmektedir;

$$I = C dV/dt \quad (2.17)$$

Kondansatördeki akım için kullanılan voltaj sinüzoidal ise eşitlik aşağıdaki gibi değişmektedir.

$$V = V_0 \sin \omega t \quad (2.18)$$

V_0 voltajın maksimum değeri ve $\omega = 2 \pi f$ 'dir, burada f frekans, t ise zamandır. Buna göre eşitlik aşağıdaki gibi ifade edilebilmektedir.

$$I = C V_0 \omega \cos \omega t \quad (2.19)$$

2.3.2. Kapasitörlerin çeşitleri

Son yıllarda kapasitörlerin enerji depolama yoğunluğunda ileri üretim teknikleri ve yeni malzemelerin kombinasyonu ile önemli gelişmeler sağlanmıştır. Ayrıca, daha yüksek hacimsel verim ve düşük maliyetli kapasitörler imal etmek için yenilikçi yöntemler uygulanmaktadır. Yakın gelecekte kompakt ve daha güvenilir elektrik güç sistemleri için giderek artan ihtiyaçlar nedeniyle yüksek güç/enerji yoğunluklu kapasitör teknolojisi geliştirilmesi önemli teknoloji bileşenlerinden biri olma özelliğini sürdürmektedir. Bu uygulamalar için çeşitli malzemeler önerilmiştir. Bunlar, elektrolitik, elektrokimyasal, seramik, cam, polimer ve ince filmlerdir. Her bir malzeme ile ilgili üretim teknolojilerini, avantajlarını ve kısıtlamalarını anlamak oldukça önemlidir. Günümüzde kullanılan kapasitörler genel olarak aşağıda belirtildiği gibi açıklanabilir.

a. Elektrolitik kapasitörler

Elektrolitik kapasitörler üzerinde oksit film bulunan ve dielektrik olarak davranan metalik anot ve bunun çevresinde katot olarak davranan bir elektrolitten oluşur. Elektrolitik kapasitörler genel olarak alüminyum ve tantal elektrolitik kapasitörler olmak üzere genel olarak iki kategoriye ayrılır. Bunların yüksek dielektrik sabitleri olmamasına rağmen ($\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 8$, $\text{Ta}_2\text{O}_5 \sim 25$) çok yüksek kapasitans ($\sim 10^5 \mu\text{F}$) ve kırılma dayanımı ($5\text{-}8 \text{ MV/cm}$) sağlarlar. Alüminyum elektrolitik kapasitörler genellikle sıvı elektrolit esassyken, tantal elektrolitik kapasitörler hem sıvı hem de katı elektrolit esastır. Depolanan enerji yoğunluğu 1 J/cm^3 civarındadır ve orta seviye voltaj ve düşük frekans uygulamaları için uygundur.

b. Elektrokimyasal kapasitörler

Elektrokimyasal kapasitörler geleneksel kapasitörlerin ve pillerin avantajlarını bir araya getirmektedir. Çok büyük miktarda enerji depolayabilir ve daha hızlı deşarj süreleri elde edilebilir. Enerji depolamadaki temel prensip katı/elektrolit ara yüzeyinde bir elektrokimyasal katman çifti (Helmholtz tabakası) oluşturmaktır. Elektrolitin konsantrasyonu katman çiftinin kalınlığını belirler (normalde birkaç Å). 600 F/g kadar yüksek spesifik kapasitans elde edilebilmektedir ancak düşük tabaka kalınlığından dolayı çalışma voltajı yaklaşık 4V ile sınırlıdır. Modern elektrokimyasal kapasitörlerde 5 J/cm³ kadar yüksek enerji yoğunluğuna ulaşılabilmektedir.

c. İnce film kapasitörler

Al₂O₃, Ta₂O₅, Nb₂O₅, ZrO₂ ince film oksitler ve SiC, elmas, elmas benzeri karbon, GaN gibi yarı iletken ince filmler buhar biriktirme yöntemleri ile üretilmektedir. Temel hedef çok düşük partikül oluşumuyla yüksek biriktirme hızlarında yüksek kalitede amorf filmlerin üretilmesidir. Bu sayede kolonsal tane sınırlarında ve dielektrik-metal arayüzeyindeki pürüzlülükte muhtemel kırılma engellenmektedir. Düşük dielektrik permitiviteye (~5) ve yüksek kırılma dayanımına (~1 GV/m) sahiptirler.

d. Polimer esaslı kapasitörler

Üretim kolaylığı ve yüksek voltaj dayanımları nedeniyle polimer kapasitörler yüksek enerji depolama uygulamaları için idealdir. Polimerlerin kırılma dayanımını belirleyen temel faktörler morfoloji, kristalinite, kalınlık ve ölçüm sıcaklığıdır. Polimer dielektriklerin çoğu düşük dielektrik permitivite ve kayba sahiptir. Polimer esaslı HED kapasitör uygulamaları düşük çalışma sıcaklığı (100 °C'nin altı), düşük pik akım değeri, düşük ters gerilim toleransının yanında yüksek eşdeğer direncinden dolayı sınırlıdır.

e. Seramik kapasitörler

Seramik dielektrikler 100 ile 10^4 arasında çok yüksek permitiviteye sahiptirler. Seramik kapasitörler yüksek enerji depolama uygulamalarında düşük kırılma dayanımlarından dolayı polimerlerle kıyaslandığında daha az tercih edilirler. Yüksek enerji depolama miktarı yüksek dielektrik sahip malzemelerde değil orta seviye dielektrik sabit ve yüksek kırılma gerilimine sahip malzemelerde elde edilmektedir. Seramik kapasitörlerin temel dezavantajı kırılma dayanımını düşüren içyapıdaki porozite gibi kusurlardır. Malzeme dayanımındaki iyileştirmeler sonucu seramik dielektrikler genellikle yüksek permitivitelerinden (ferroelektrik seramikler için $K > 1000$) dolayı yüksek enerji yoğunluklu kapasitörler için aday malzemelerdir.

f. Polimer-seramik kompozit kapasitörler

HED kapasitör uygulamaları için her bir bileşenin üstün özelliklerinden faydalanarak oluşturulan kompozit dielektrikler fazla ilgi çekmektedir. Yüksek kırılma dayanımına sahip polimerler ile yüksek permitiviteye sahip seramiklerin özelliklerinden faydalanılarak polimer-seramik kompozit malzemeler yüksek enerji yoğunluklu kapasitörlerin üretilmesini mümkün kılmaktadır. Ancak, yüksek dielektrik sabit, yüksek kırılma dayanımı ve düşük dielektrik kayıp gibi hedefler bir arada elde edilememektedir. Kompozitin dielektrik sabitini iyileştirmek için baryum titanat (BT), kurşun zirkonat titanat (PZT) ve kurşun magnezyum niobat - kurşun titanat (PMN-PT) gibi yüksek dielektrik sabite sahip seramik malzemeler yaygın olarak kullanılmaktadır. Polimer matris ve seramik dolgunun dielektrik sabitleri arasındaki büyük fark nedeniyle kompozit malzeme elektrik alanının homojen olmayan dağılımından dolayı kırılma dayanımı yüksek oranda azalmaktadır. Buna ek olarak, takviye elemanının partikül boyutu arttıkça kırılma dayanımının azaldığı tespit edilmiştir.

g. Cam-seramik kapasitörler

Seramik kapasitörlerin enerji yoğunluklarının gözenekler gibi yapısal kusurların varlığına bağlı olarak düşük kırılma dayanımları ile sınırlandığı görülmektedir. Polimerlerde düşük permitiviteye sahiptirler ve sıcaklık ile zayıf dayanım gösterirler.

Cam-seramikler, ergitme-döküm işlemi ve bunu takiben cam matristen seramik kristalin fazın çökmesi için uygulanan ısı işlem ile üretildikleri için, porozitesiz ve kontrollü kristalin boyutuna sahip malzemelerin eşsiz avantajları sayesinde gelişmiş kırılma dayanımı sağlamaktadır [97,98].

BÖLÜM 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

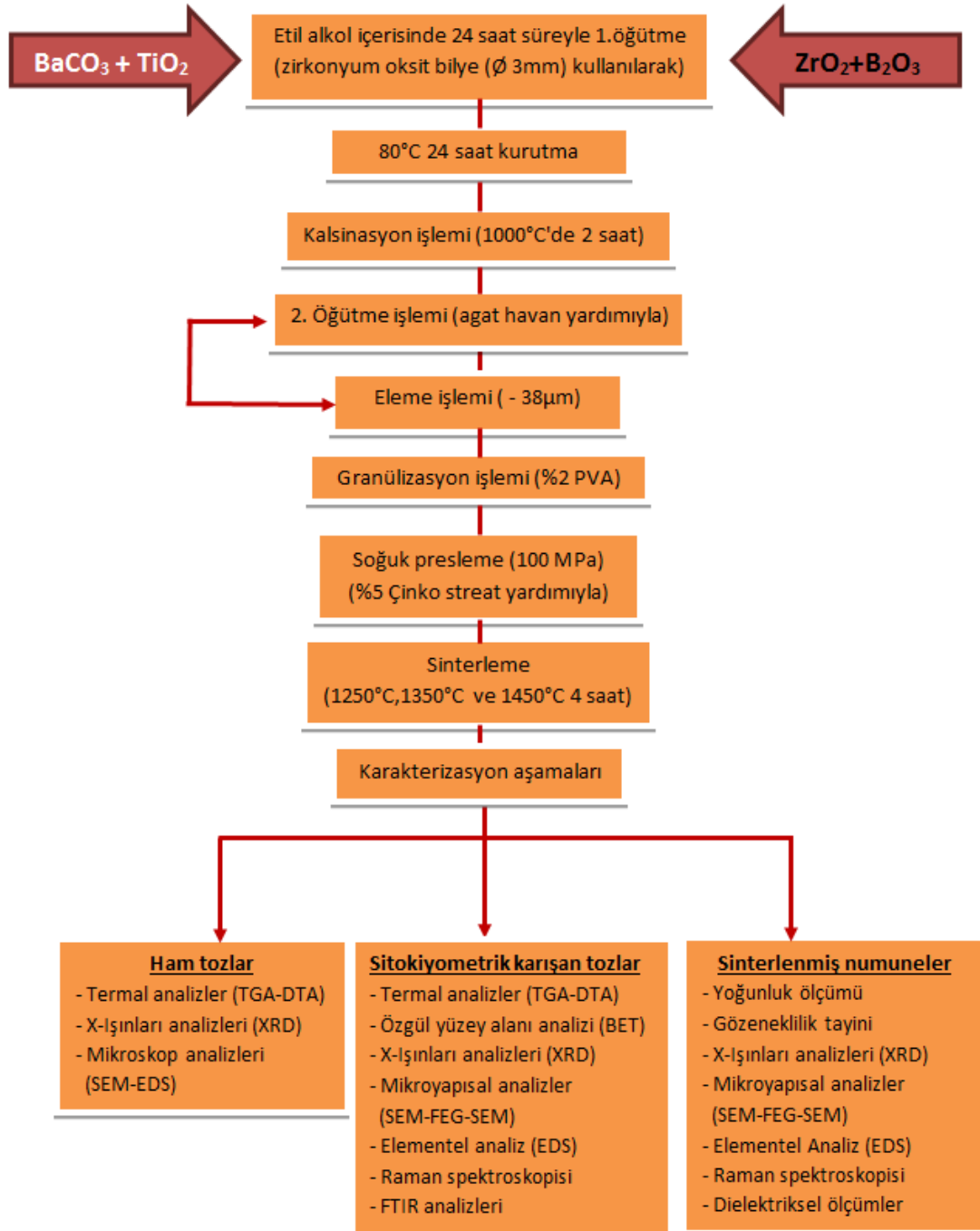
3.1. Materyal ve Yöntem

Yapılan bu deneysel çalışmada BaTiO₃ esaslı mikrodalga dielektrik seramik tozlarının içerisine farklı oranlarda ZrO₂ ilavesi yapılarak B₂O₃ katkılı ve katkısız olmak üzere perovskit yapılı seramik malzemelerin üretimi gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneysel çalışmada özellikle ZrO₂ ve B₂O₃ katkılarının BaTiO₃'ün özellikleri üzerine etkisinin belirlenmesi hedeflenmiştir. Baryum titanat esaslı mikrodalga dielektrik seramiklerde katkı maddesine bağlı olarak gerçekleşen fazların analizleri, değişen yoğunluk ve gözenek miktarları, mikroyapısal gelişimi ve karakterizasyonları yapılmıştır. Ayrıca üretilen dielektrik seramiklerin FTIR ve Raman spektroskopisi gibi ileri karakterizasyon tekniklerinden faydalanılarak ortaya çıkan bulgular ile dielektriksel özelliklerinin ilişkileri tespit edilmiştir.

Genel formülü Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ (0≤x≤1.00) olan seramik malzemeler % 0,5 B₂O₃ katkılı ve katkısız olmak üzere geleneksel katı hal reaksiyon yöntemi ile üretilmiştir. Numunelerin üretilmesi, hazırlanması, karakterizasyonu ve test yöntemleri aşağıda belirtildiği gibi sıralanmıştır.

3.1.1. Kullanılan hammaddeler ve çalışma programı

Numunelerin hazırlanma esnasında kontrol edilemeyen kimyasal reaksiyonların ve en son nihai ürün olarak elde edilen ZrO₂ katkılı BaTiO₃ esaslı seramiklerin özelliklerinin önüne geçmek için tüm başlangıç tozları ticari olarak yüksek saflıkta tedarik edilmiştir. Deneysel çalışmada kullanılan malzemelerin cinsi ve özellikleri Tablo 3.1.'de ve çalışmaların gerçekleştirilmesinde izlenen işlem adımları şematik olarak Şekil 3.1.'de görülmektedir.



Şekil 3.1. BaTiO₃ esaslı seramik malzemelere ait deneysel çalışma programı

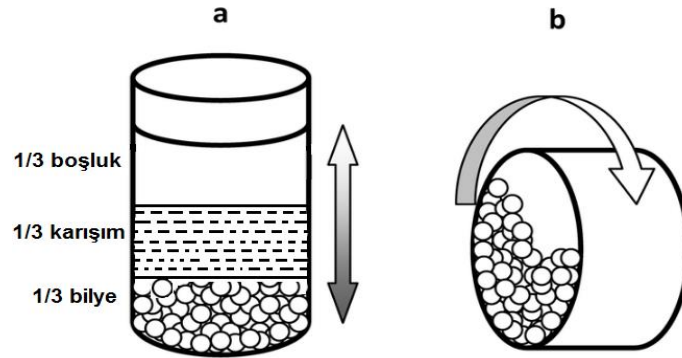
Tablo 3.1. Deneysel çalışmada kullanılan malzemelerin cinsi ve özellikleri

Hammaddeler	Tedarik edilen firma	Saflık derecesi (%)	Toz parçacık boyutu
BaCO ₃	Alfa Aesar Company, ABD.	99,5	1 µm
TiO ₂	Alfa Aesar Company, ABD.	99,5	1 µm
ZrO ₂	Alfa Aesar Company, ABD.	99,9	1 µm
B ₂ O ₃	Alfa Aesar Company, ABD.	99	≤ 1 µm

3.2. Seramik Malzemelerin Üretimi

3.2.1. ZrO₂ ve B₂O₃ ilaveli/ilavesiz BaTiO₃ esaslı seramik tozların öğütme işlemi

Sitokiyometrik olarak her bir bileşim için uygun miktarları hesaplanan baryum karbonat (BaCO₃), zirkonyum oksit (ZrO₂), bor oksit (B₂O₃) ve titanyum dioksit (TiO₂) tozları 0,001g'lık hassas terazide tartıldıktan sonra toplam hacime uygun bilyeli karıştırma kabına (HDPE nalgene kap) koyulmuştur. Bilyeli değirmende etil alkol içerisinde 24 saat süreyle 200 dev/dk'da yaş öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Öğütme işlemi 3 mm ve 5 mm çaplı ZrO₂ bilyeler kullanılarak toz karışımı: alkol: bilye oranı hacimce 1:2:3 olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Bilye miktarı ise yine kap hacminin 1/3'ü kadar olacak şekilde ayarlanmıştır. Şekil 3.2.'de bu durum şematik olarak ifade edilmiştir.

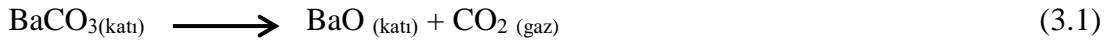


Şekil 3.2. Karışım için bilyeli değirmen durumu (a) toz karışımı: etil alkol: bilye oranları, (b) öğütücü bilyeli değirmenin dönme prensibi

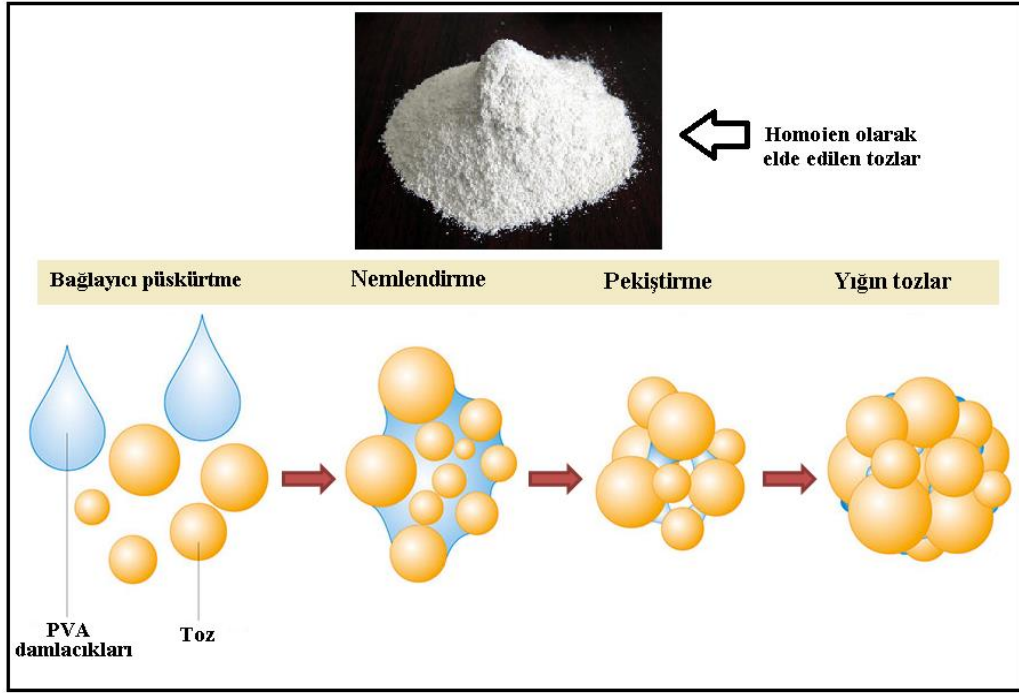
Karıştırma süresinin tamamlanmasından sonra, toz karışımları bilyelerden arındırılarak manyetik karıştırıcıya aktarılmıştır. Manyetik karıştırıcıda kontrollü olarak yapılan etil alkolün uzaklaştırılma işleminden sonra yaklaşık 24 saat, 80 °C’de etüvde kurutulmuştur.

3.2.2. Seramik tozlarının kalsinasyon ve granülizasyon işlemi

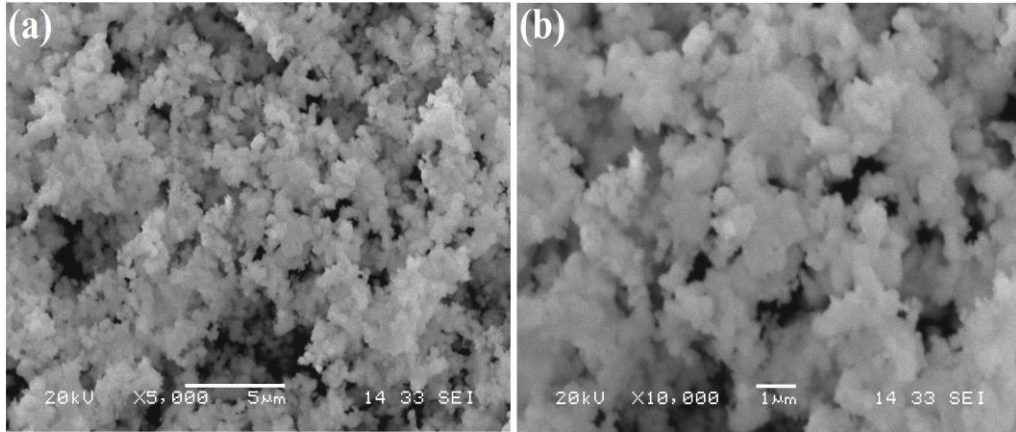
Her bir bileşim için hazırlanan tozların kompozisyonunda bulunan karbondioksitin ($BaCO_3$) ayrıştırılması amacıyla Protherm marka, elektrikle ısıtılan SiC dirençli fırında 2°C/dk ısıtma hızıyla 1000°C sıcaklıkta kalsinasyon işlemine tabi tutulmuş ve işlem sonrası aglomerasyonu gidermek için agat havan içerisinde kabaca tekrar öğütme işlemi uygulanmıştır. Yapılan kalsinasyon işlemi ile baryum karbonatın ısının etkisi ile bozunarak BaO’in eldesi sağlanmıştır. $BaCO_{3(katı)}$ ’ın kimyasal olarak bozunması Eşitlik 3.1 ile ifade edilmektedir.



Kuru bir şekilde elde edilen tozlar daha sonra 38µm’luk eleklerden geçirilerek % 2 oranında polivinil alkol (PVA) ilavesi ile tozlara baskı uygulamadan yumuşak fırça yardımıyla granülize edilmiştir. Granülizasyon işlemi tozlar arasında oluşabilecek segregasyonların önlenmesi amacıyla ve çok daha homojen toz şekillerinin elde edilmesi amacıyla gerçekleştirilmiştir. Yapılan granülizasyon işleminin şematik olarak gösterimi ve tozların granüle olduktan sonraki taramalı elektron mikroskop (SEM) fotoğrafları Şekil 3.3. ve Şekil 3.4.’de verilmektedir.



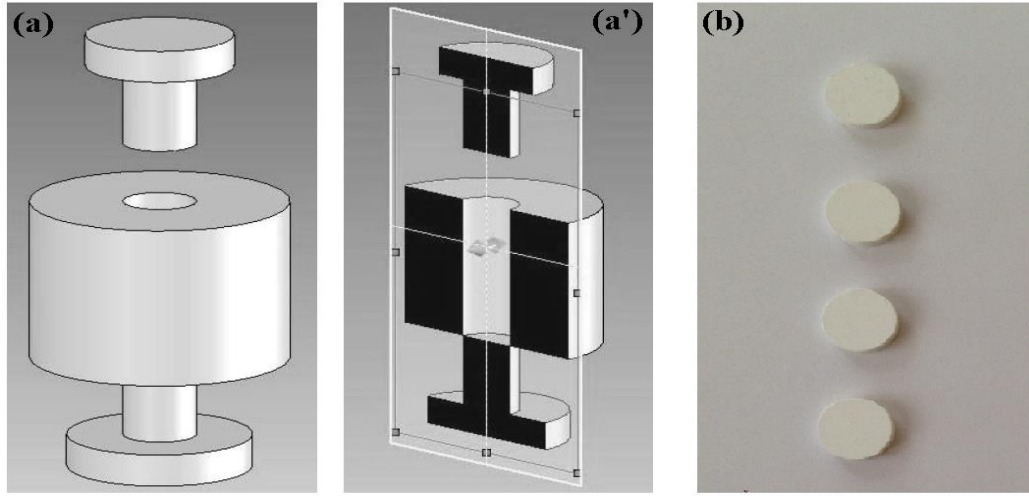
Şekil 3.3. Granülizasyon işleminin şematik olarak görünümü



Şekil 3.4. 24 saat bilyeli değirmende öğütülmüş sonra %2 PVA ilavesi yapılarak granülizasyon işleminden sonra elde edilen $Ba(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O_3$ seramik tozlarının SEM fotoğrafı. (a) x5000 büyütme, (b) x10000 büyütme

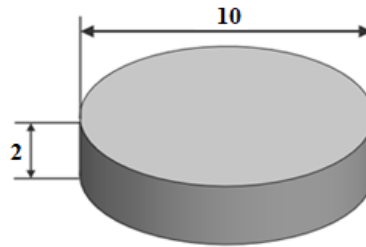
3.2.3. Şekillendirme ve sinterleme

Belirtilen formlarda her bileşim için hazırlanan tozlar granülizasyon işlemleri sonrasında 100 MPa basınç altında 1 dk tutularak 10 mm çapında ve 2 mm yüksekliğinde silindirik numuneler halinde paslanmaz çelik kalıplarda tek yönlü preslenmek suretiyle şekillendirilmiştir. Şekil 3.5.'de şekillendirme işleminde kullanılan çelik kalıplar ve şekillendirilmiş numunelerin gösterimi yer almaktadır.



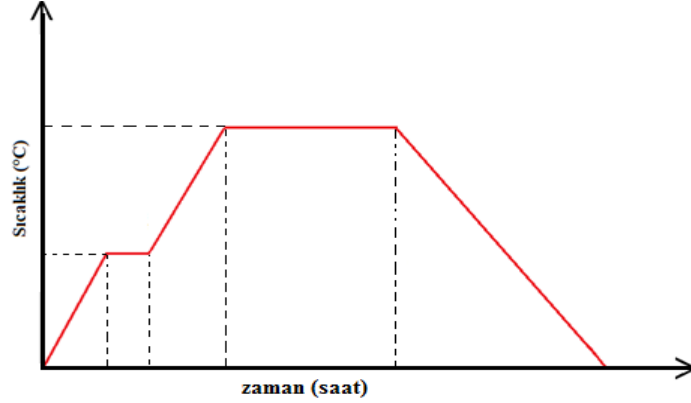
Şekil 3.5. (a) Tek eksenli toz sıkıştırma için tasarlanmış yuvarlak kesitli paslanmaz çelik kalıp, (a') kalıp ara kesitinin görünümü, (b) 100Mpa altında preslenmiş seramik numunelerin görünümü

Şekillendirilmesi tamamlanan kompakt seramik malzemeler, çift taraflı kapalı alümina kroze içerisine yerleştirilmiş böylelikle ısıtma işlemi sırasında fırın atmosferinden herhangi bir kirliliğin yapıya karışmaması hedeflenmiştir. Şekil 3.6.'da şekillendirilmiş seramik numunenin şekil ve boyutları verilmektedir. Belirtilen prosedürde hazırlanan numuneler atmosfere açık Protherm marka, SiC dirençli fırında $2^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma ve soğutma hızıyla 500°C sıcaklığa çıkarılmış ve burada polivinil alkolün yapıdan uzaklaşması amacıyla 15dk bekletilmiştir. Daha sonra tekrar aynı ısıtma prosedürü uygulanarak 1250°C , 1350°C ve 1450°C 'de sıcaklıklarda 4 saat süre ile basınçsız olarak normal atmosferik şartlarda sinterleme işlemi gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.6. Şekillendirilmiş seramik numunenin şekil ve boyutları (mm)

Sinterleme işlemini özetleyen şematik gösterim Şekil 3.7.'de görülmektedir. Ayrıca, B_2O_3 ilaveli olarak hazırlanan tozlar, karakterizasyon sonuçlarının karşılaştırılması amacı ile belirtilen şartların aynısı uygulanarak üretilmiş karakterizasyon çalışmaları olan bir sonraki aşamaya geçilmiştir.



Şekil 3.7. Sinterleme işleminin şematik gösterimi

3.3. Hammadde ve Seramik Malzemelerin Karakterizasyonu

3.3.1. Termal analiz – (TGA-DTA)

Mikrodalga dielektrik seramik numunelerin üretimi için sitokiyometrik olarak karıştırılıp hazırlanan $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ ($0 \leq x \leq 1.00$) tozların ısıl davranışlarının belirlenmesi için SDT Q600 TA Instruments (ABD) marka diferansiyel termal analiz (DTA) ve termo-gravimetrik analiz cihazı (TGA) kullanılmıştır. Termal analiz ölçümleri için istenilen saflıkta tedarik edilen ticari $BaCO_3$ ve $BaZrO_3$ tozları sitokiyometrik oranlarda karıştırıldıktan sonra 24 saat süreyle bilyeli değirmende öğütülmüştür. Homojen olarak karışması sağlanan seramik tozlar daha sonrasında etüvde 24 saat süresince $80^\circ C$ 'de kurutulmuştur. Kurutulduktan sonra elde edilen toz numunelerin diferansiyel termal analiz ve termo-gravimetrik analizleri $5^\circ C/dk$ 'lık bir ısıtma hızında $20^\circ C-1200^\circ C$ sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir.

3.3.2. Özgül yüzey alanı analizleri (BET)

Mikrodalga dielektrik seramik numunelerin üretimi için belirlenen sitokiyometrelerde hazırlanan BaTiO₃ esaslı seramik tozlarının bilyeli değirmende 24 saat süre öğütülüp kalsine olduktan sonra, özgül yüzey alanları Surface Area Analyser, Flowsorb 2300, Micromeritics Instrument, Norcross, GA marka cihaz ile tespit edilmiştir.

Bir tozun spesifik yüzey alanı, bir gazın katı yüzey üzerinde fiziksel adsorpsiyonu ve yüzey üzerindeki bir monomoleküler tabakaya karşılık gelen adsorbat gazının miktarı hesaplanarak belirlenir. Fiziksel adsorpsiyon, adsorbat gaz molekülleri ile test edilen tozun adsorban yüzey alanı arasındaki nispeten zayıf kuvvetlerden (Van der Waals kuvvetleri) kaynaklanır. Belirleme genellikle sıvı azotun sıcaklığında yapılır. Emilen gaz miktarı hacimsel veya sürekli akış prosedürüyle ölçülebilir. Elde edilen veriler aşağıda belirlenen Brunauer, Emmett ve Teller (BET) adsorpsiyon izoterm eşitliğine (Eşitlik 3.2) göre değerlendirilir:

$$\frac{1}{[V_a(\frac{P_0}{P}-1)]} = \frac{C-1}{V_m} x \frac{P}{P_0} + \frac{1}{V_m C} \quad (3.2)$$

Bu eşitlikte;

P= yüzey ile dengede, 77.4 K'de adsorban gazının kısmi buhar basıncı.

(sıvı azot b.p. paskal cinsinden),

P₀ = Adsorban gazının paskal cinsinden doymuş basıncı,

V_a = Standart sıcaklıkta adsorbe edilen gaz hacmi. (STP) [273.15 K ve atmosferik basınç (1.013 x 10⁵ Pa) mililitre cinsinden],

V_m = Örnek yüzey üzerinde (mililitre cinsinden) görünür bir monolayer oluşturmak üzere standart sıcaklık basınçta adsorbe edilen gaz hacmi,

C = Toz numune üzerindeki adsorbe gazının adsorpsiyon entalpisi ile ilgili olan boyutsuz sabit değeri.

V_a 'nın değeri, P/P_0 'nun en az 3 değerden az olmamak koşulu ile her biri için ölçülür. Ardından BET değeri P/P_0 'a karşı Eşitlik 3.2 ye göre çizilir ve Eşitlik 3.3'e dönüşür:

$$\frac{1}{[V_a(\frac{P_0}{P}-1)]} \quad (3.3)$$

Oluşan bu grafik genellikle yaklaşık 0,05 ila 0,3 bağıl basınç aralığında düz bir çizgi şeklinde oluşması gerekir. Tek nokta BET ölçüm yönteminde normal olarak, dinamik akış gaz adsorpsiyon tekniği (Metod I) veya hacimsel gaz adsorpsiyonu (Metot II) ile spesifik yüzey alanının belirlenmesi için, V_a 'nın her birinin farklı P/P_0 değerlerinde en az 3 ölçümünün yapılması gereklidir. Bununla birlikte, V_m 'nin hesaplanması için aşağıdaki eşitlik (Eşitlik 3.4) kullanılarak, bir tozun spesifik yüzey alanını, 0,300 gibi tek bir P/P_0 değerinde ölçülen tek bir V_a değeri alınabilir.

$$S = \frac{V_m N_a}{m \times 22400} \quad (3.4)$$

Tek nokta ölçüm yöntemi, belirli bir malzemenin bir toz numunesi serisi için doğrudan kullanılabilir. Belirlenen bu koşullar, tek nokta metodu ile belirlenen spesifik yüzey alanının toz numuneleri dizisi için çoklu nokta metoduyla belirlenen değerlerle karşılaştırılarak doğrulanabilir. Tek nokta değerleri ile çok noktalı değerler arasındaki yakın benzerlik, $1/C$ değerinin sıfıra yaklaştığını gösterir. Tek nokta ölçüm yönteminde, malzeme sabitinin (C) sonsuz olmadığı fakat aynı zamanda da değişmediği kabul edilebilir ve belirli bir malzemenin çok benzer toz örnekleri için dolaylı olarak kullanılabilir. Bu koşullar altında, tek noktalı BET analiz yönteminde meydana gelen hata, çok noktalı ölçüm yöntemi kullanılarak azaltılabilir veya ortadan kaldırılabilir ve Eşitlik 3.3'teki veriler kullanılarak V_m değeri hesaplanabilir. Buradan V_m değeri; Eşitlik 3.5'teki gibi ifade edilir [99,100].

$$V_m = V_a \left(1 - \frac{P}{P_0}\right) \quad (3.5)$$

3.3.3. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi analizleri (FTIR)

Seramik malzemelerin analizinde sıklıkla kullanılan FTIR analizinin çalışma prensibi kızıl ötesi radyasyonun absorbe edilerek incelenen malzemenin kimyasal bağlarındaki titreşimlerin (gerilme, bükülme veya büzülme) belirlenmesi olarak tanımlanabilir [101]. Analiz süresince belirlenen veriler dijital olarak bilgisayar ortamında spektrumların (geçirim veya absorpsiyon) oluşmasını sağlamakta ve elde edilen bant değerleri (cm^{-1}) seramik içerisindeki minerallerin ne olabileceği hakkında ipuçları vermektedir. Buradaki en önemli nokta her mineralin kendine has kimyasal içeriğe sahip olmasıdır, zira bu farklılıklar analiz esnasında her grup için kendine özgü bir spektrum vermektedir [101]. Analiz tekniğinin bu avantajından faydalanılarak FTIR metodu birçok alanda farklı amaçlar için tercih edilmektedir.

Mikrodalga dielektrik seramik numunelerin üretimi için sitokiyometrik olarak karıştırılıp hazırlanan $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1.00$) tozların analizi Eco-ATR Bruker marka cihaz ile gerçekleştirilmiştir. Farklı sitokiyometrilere BaTiO_3 esaslı tozlara öğütme işlemi gerçekleştirilip 1000°C 'de kalsine edildikten sonra tozların yapılarında meydana gelen değişimlerin incelenmesi yapılmıştır. Bu değişimler yapıdaki su molekülleri, OH^- grupları ve yapısal bağlardaki değişimler olarak açıklanabilir. Yapıdaki fonksiyonel grupların belirlenmesi daha önceden bu gruplara ait infrared bantların hangi dalga boyu aralıklarında gözlenebileceğini gösteren ve korelasyon tablosu adı verilen tablolar incelenerek tanımlanmaktadır. Çeşitli fonksiyonel grupların absorblandıkları frekans aralıkları "ilişki çizelgeleri" şeklinde bir araya toplanarak kolay yararlanabilir bir şekilde getirilmiştir. İlişki çizelgeleri bir molekülde hangi fonksiyonel grupların olabileceği konusunda tahmin yapmayı sağlar. Çizelgeler tanımlama işleminde başlangıç noktası olarak iyi birer yardımcıdırlar. Bir bileşiğin yapısının saptanması veya tanımlanmasında sadece ilişki çizelgesi kullanılarak başarılı olmak çoğu kez olanaksızdır. Çünkü grup frekansların birbiri üzerine düşmesi, örneğin fiziksel durumundan oluşan spektral farklılıklar (örnek çözelti, pellet, v.s. gibi hallerde olabilir), ve cihazın çalışma koşulları gibi nedenlerle ilişki çizelgeleri tam tanımlamada yetersiz kalır. Grup frekansları değerlendirilirken spektrumun tümü dikkate alınmalıdır, sadece birkaç bölümün

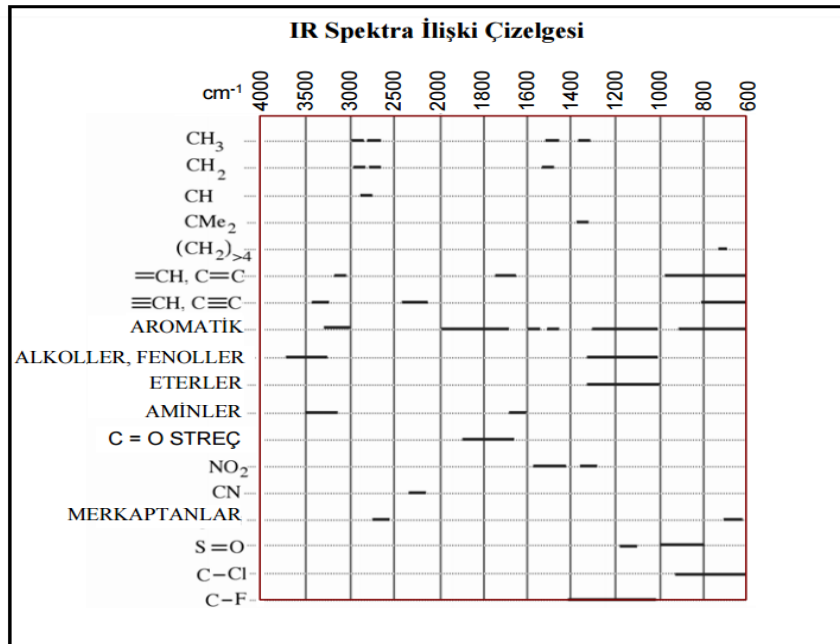
incelenmesi yeterli olmaz. Tüm bölgeler incelendikten sonra, spektrumun bir bölgesi üzerinde daha hassas çalışmalar yapılır. FTIR analizlerinde değerlendirilmesinde kullanılan IR spektra ilişki tablosu ve bazı organik grupların frekans aralıklarını gösteren tablolar Tablo 3.2. ve Tablo 3.3.'de verilmiştir.

Tablo 3.2. Bazı organik grupların frekans aralıkları [102]

Bazı Organik Grupların Frekans Aralıkları			
Bağ	Bileşiğin Tipi	Dalga sayısı, cm^{-1}	Şiddeti
C-H	Alkan	2850-2970	k
C-H	Alken ($> \text{C}=\text{C} <^{\text{H}}$)	3010-3095;675-995	o,k
C-H	Alkin ($-\text{C}\equiv\text{C} - \text{H}$)	3300	k
C-H	Aromatik halka	3010-3100; 690-900	o,k
	Monomerik alkol, fenol	3590-3650	d
	H-bağlı alkol, fenol	3200-3600	d
O-H	Monomerik karboksilik asit	3500-3650	o
	H-bağlı karboksilik asit	2500-2700	g
N-H	Amin,amid	3300-3500	o
C=C	Alken	1610-1680	d
C=C	Aromatik halka	1500-1600	d
C \equiv C	Alkin	2100-2260	d
C-N	Amin,amid	1180-1360	k
C \equiv N	Nitril	2210-2280	k
C-O	Alkol,eter,karboksilik asit,ester	1050-1300	k
C=O	Aldehit,keton,karboksilik asit,ester	1690-1760	k
NO ₂	Nitro bileşikleri	1500-1570;1300-1370	k

k: kuvvetli **o:** orta **d:** değişken **g:**geniş

Tablo 3.3. IR spektra ilişki tablosu [102]



3.3.4. Raman spektroskopisi

Raman saçılması, lineer optik süreçte, elastik olmayan foton saçılmalarından biridir. Aydınlatma kaynağından gelen fotonların büyük bir çoğunluğu atom ya da molekülden elastik bir şekilde saçılır. Buna Rayleigh saçılımı denir. Ancak bazıları (yaklaşık olarak 10 milyonda 1 foton) uyarılmış bir şekilde saçılırlar. Bu tür saçılmada yayımlanan fotonların frekansları elastik saçılmada olduğundan genelde daha düşüktür ve algılanabilmeleri için çok özel dedektörler gerekir. Raman saçılması kristal halindeki bir yapının karakterizasyonu için kullanılabilir. Uyarıcı foton ile kristal örgüsü üzerinde tetiklenen fononlar etkileşime girerek, uyarıcı fotondan bir fonon kadar düşük ya da yüksek enerjili bir foton açığa çıkararak saçılırlar. Bu yöntem Raman spektroskopisi denir. Molekül titreşimleri ve kristal latislerini incelenen malzemenin bağ yapısı, bileşimi, faz içeriği ve kristal yapısına bağlı olarak ortaya çıkararak Raman analizi seramik esaslı malzemelerin özelliklerinin belirlenmesinde kullanılmaktadır [103,104]. Raman saçılmasının prensibi şematik olarak Şekil 3.8.'de gösterilmektedir.



Şekil 3.8. Raman etkisinin şematik gösterimi [102]

İnelastik olarak saçılan ışığın dalga boyundaki kayma (Raman kayması) molekülün yapısı hakkında bilgi verir. Saçılan Raman fotonları moleküllerin titreşim hallerine bağlı olarak ya düşük ya da yüksek enerjilidir. Stokes saçılması Rayleigh saçılması ile karşılaştırıldığında daha düşük enerjilidir. Oysaki Anti-Stokes saçılması Rayleigh saçılmasına göre daha yüksek enerjilidir. Bundan dolayı elde edilen Raman kaymaları (Stokes ve Anti-Stokes) moleküllerin titreşim enerjilerinin doğrudan olarak ölçülmesidir [103].

Kaiser RAMANRXN1 marka Raman spektrometresi $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ ($0 \leq x \leq 1.00$) mikrodalga dielektrik seramiklerin ve aynı zamanda sinterlenmeden önce öğütülmüş ve kalsine olmuş homojen tozların faz kompozisyonunun ileri tekniklerle araştırılması için kullanılmıştır. Seramik numunelerinin Raman saçılım spektrumu, 5 mW'lık düşük uyarılma gücü olan 785 nm Invictus lazer ışık kaynağı kullanılarak kaydedilmiştir.

3.3.5. Yoğunluk ve gözeneklilik ölçümleri

Farklı sıcaklıklarda (1250°C - 1350°C ve 1450°C) sinterlenerek üretilen farklı bileşimlerdeki seramik malzemelerin yoğunluk ölçümleri, suyun kaldırma kuvvet prensibi kullanılarak Schimadzu marka hassa terazide Archimed's prensibine göre yapılmıştır. Bu yöntemde 1250°C - 1350°C ve 1450°C 'de 4 saat süre ile sinterlenen seramik numuneler ağırlığı sabit kalıncaya kadar etüvde kurutulmuş ve hassas terazide numuneler tartıldıktan (W_k) sonra kapalı bir erlen içerisinde vakum altında 1 saat süreyle bekletilmiştir. Bu işlem sırasında seramik numunelerin içerisindeki gözeneklerin vakum yardımıyla tamamen su ile dolması sağlanmış ve daha sonra özel hazırlanmış düzenekte su içerisinde asılı ağırlıkları tartılmıştır (W_a). Ağırlığı sabit olarak tespit edilen numuneler daha sonra sudan çıkarılmış ve yüzeyindeki fazla su, kâğıt havlu yardımıyla silinerek alınmıştır. Hemen ardından numuneler hızlı bir şekilde terazide tekrar tartılmıştır (W_d). Bu tartımlar sonucunda aşağıdaki formülden (Eşitlik 3.6) yararlanılarak numunelerin bulk yoğunlukları (d_b) bulunmuştur [104,105].

$$\text{Bulk Yoğunluk } (d_b) = \frac{W_k}{W_d - W_a} \times d_s \quad (3.6)$$

Burada d_s tartımda kullanılan sıvının yoğunluğudur. Deneylede sıvı olarak saf su kullanılmış ve termometreyle saf suyun sıcaklığı ölçülerek o sıcaklıktaki yoğunluğu dikkate alınmıştır. Ölçümler her bileşim, sinterleme sıcaklığı ve sinterleme süresi için 3'er numune test edilerek yapılmış ve aritmetik ortalamaları alınmıştır. Sinterlenmiş seramik numunelerin toplam gözeneklilik oranı (%) ve su emme (%)

oranları elde edilen bu veriler kullanılarak aşağıdaki Eşitlik 3.7 ve Eşitlik 3.8'de verilen denklemlere göre hesap edilmiştir (ISO 10545-3, 1991) [106].

$$\text{Su emme (\%)} = \frac{W_D - W_K}{W_K} \times 100 \quad (3.7)$$

$$(\%) \text{Görünür porozite} = \frac{W_D - W_K}{W_D - W_A} \times 100 \quad (3.8)$$

Burada;

W_K = Kuru numunenin havadaki ağırlığı (g)

W_A = Su ya da sıvı emdirilmiş numunenin su içindeki asılı ağırlığı (g)

W_D = Su ya da sıvı emdirilmiş (doymuş) numunenin havadaki ağırlığı (g)

$\rho_{\text{sıvı}}$ = Kullanılan sıvının (genellikle su) yoğunluğu

Toplam porozite değerini hesaplamak için katının teorik yoğunluğundan faydalanılır.

Burada Eşitlik 3.8'dan faydalanılır ve buradan kapalı porozite miktarı da tayin edilebilir.

$$\text{Toplam porozite (\%)} = 1 - \frac{\rho_{\text{bulk}}}{\rho_{\text{teorik}}} \times 100 \quad (3.9)$$

3.3.6. Faz analizleri ve latis parametresi-kristalin boyutları (XRD)

Mikrodalga dielektrik seramik malzemelerin üretiminde kullanılan başlangıç tozlarının ve sitokiyometrik oranlarda karıştırıldıktan sonra 1000°C'de kalsine olmuş homojen tozların faz analizleri yapılmıştır. Ayrıca farklı sıcaklıklarda (1250°C-1350°C ve 1450°C 4 saat) sinterlenen seramik malzemelere ait kristal yapıdaki fark edilebilen değişmelerin gerçekleşip gerçekleşmediği ve malzeme içerisine yapılan farklı oksit ilavelerinin yapıda meydana getirdiği değişimler X-ışınları analizi ile gerçekleştirilmiştir. Analizler RIGAKU D/MAX/2200/PC marka x-ışınları difraktometresi kullanılmak suretiyle gerçekleştirilmiştir. RIGAKU 2200 difraktometresinde ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ dalga boylu Cu K- α /40 kV/40 mA) x-ışını kırınım paternleri 20°-90° arasındaki yansıma açılarında (2 θ) alınmıştır.

Elde edilen x-ışınları difraksiyon paternlerinden hazır programlar kullanılarak fazlar tespit edilmiştir. Bu amaçla Windows tabanlı paket programları olan X'pert Highscore ve MDI Jade 6 analiz programları kullanılmıştır. Programın çalışması için *.asc formatında bir dosya girilmelidir. Bunun için X-ışınları difraktometresinden alınan *.txt uzantılı dosyalar başka bir program yardımıyla *.asc formatına çevrilir. Faz analizleri sırasında programın daha kolay çalışmasını ve kendi veri bankasındaki seçenekleri daha iyi değerlendirebilmesini sağlamak için analizi yapılmış malzemenin içinde hangi fazların olabileceği ve bileşimde yer alan elementler bir girdi olarak programa verilir. Program bu veriler ışığı altında kendi veri bankasını inceler ve malzeme için en uygun fazların ne olabileceğinin bir listesini verir. Bu liste içerisinde difraksiyon paternleri ile en uygun eşleştirme gerçekleştirilerek çözüme gidilir.

Farklı kompozisyonlardaki seramik numunelere ait kristalin boyutları XRD analizlerindeki (110) piklerinden alınarak Scherrer's formülü kullanılarak hesap edilmiştir. Scherrer denklemi ile XRD görüntülerinde maksimum pikin elde edildiği bölgeden malzemenin kristal büyüklüğü hesaplanabilir. Kristal büyüklüklerinin hesaplanması için kullanılan Debye Scherrer denklemi, Eşitlik 3.10'da verilmiştir.

$$\beta = \frac{\lambda}{t \cos \theta} \quad (3.10)$$

Yukarıda verilen denklemde β , X-ışını kırınımı sonucunda elde edilen pikin yarı yükseklikteki genişliği, t kristal büyüklüğü, λ kullanılan x-ışınının dalga boyu, θ düzlemin gözlemlendiği Bragg açısıdır. $K(1)$ değeri düzeltme faktörünü içerir. Sonuç olarak Debye Scherrer formülü, aşağıda belirtilen şeklini (Eşitlik 3.11) alır [107].

$$\beta = \frac{K \lambda}{t \cos \theta} \quad (3.11)$$

3.3.7. Mikroyapısal analizler (SEM - FEG-SEM)

Deneysel çalışmada kullanılan saf başlangıç tozlarının, preslenmeden önce öğütülmüş ve granülizasyon işleminden sonra hazırlanan tozların ve bu işlemlerden

sonra farklı sıcaklıklarda (1250°C-1350°C ve 1450°C 4 saat) sinterlenmiş BaTiO₃ esaslı dielektriksel seramiklerin tane yapısı, tane şekli, faz oluşumları ve yüzey morfolojilerinin mikroyapısal analizleri taramalı elektron mikroskobu (SEM, Model JEOL-JSM 6060-LV, Japan) ve alan emisyon tabanlı elektron mikroskobu kullanılarak (FEG-SEM, Tescan Mira3 XMU, Czechia), gerçekleştirilmiştir.

SEM numuneleri 15-20 kV hızlandırıcı voltajda ikincil elektron detektörü (SEI) ve geri saçılımlı elektron görüntüsü (BEI) teknikleri kullanılarak, perovskit seramiklerin yüzeyleri ve kırılma yüzeyleri incelenmiştir. Sinterlenmiş numuneler mikro yapı incelemeleri için metalografik olarak 120, 240, 400, 600, 800, 1000 ve 1200 grid'lik zımparalarla hazırlanmıştır. Kaba zımparalama işleminin ardından 9 µm - 6 µm ve 1 µm'luk Al₂O₃ pasta ile parlatma işlemine tabi tutularak %10'luk HF ethanol esaslı dağlama ajanı ile dağlanmıştır. Metalografik olarak uygun şekilde hazırlanan numunelerin yapısında herhangi bir kirliliğin bulunmaması için 30°C'de hazırlanan ultrasonik banyo ile 30 dk süre ile temizlenmiştir. Yapılan mikroskop incelemeleri için sinterlenmiş seramik ve toz numuneler öncelikle, alüminyum numune tutucu üzerine karbon bant kullanılarak yapıştırıldıktan sonra, SEM ve EDS analizlerinde yüzey iletkenliğini sağlamak için, altın/paladyum alaşımı ile kaplanmıştır. Kaplama işlemi 4 mA'lık akım verilerek ortalama 3 dakika boyunca, Polaron Range Sputter Coater-SC7620 Model kaplama cihazında yapılmıştır.

3.3.8. Enerji saçılımlı spektral analizler (EDS)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) üzerinde bulunan EDS kullanılarak malzemenin kimyasal kompozisyonu hakkında bilgi edinilebilir. Buna ek olarak, malzeme içindeki elementler yüzde olarak tespit edilir ve malzemenin kimyasal formülü hakkında bilgi alınabilir. Analizler için uygun şekilde hazırlanan seramik numunelerin içyapısındaki oluşan fazların analizleri elektron mikroskobu bünyesinde bulunan enerji saçılımlı spektral analiz yöntemi kullanılarak (EDS, Oxford-Inca-7274) gerçekleştirilmiştir. EDS analizleri, 10 keV'lik bir kaynak enerjisiyle, bir $\approx 0,01 \text{ mm}^2$ alanda gerçekleştirilmiştir.

3.3.9. Dielektrik özelliklerin ölçümü

3.3.9.1. Elektrotlama işlemi

Tek fazlı perovskit yapısına sahip $BaZr_xTi_{1-x}O_3$ seramikler, yüksek yoğunluğa sahip olacak şekilde (min.% 90-95 relatif yoğunluk) sinterlendikten sonra dielektrik özelliklerinin belirlenmesi için seramik numunelerin elektrotlama işlemi yapılmıştır. Numunenin elektriksel karakterizasyon tayini için düzgün elektrotlama son derece önemlidir. Bu kısımda asıl amacımız numuneye homojen olarak elektrik akımı uygulayabileceğimiz iletken yüzeylerin oluşturulmasıdır. Ölçüm yapılan numunelerin hepsinde elektrot olarak gümüş pasta kullanılmıştır. Sinterleme işleminden sonra 800-1200 numara kumluk zımpara ile her iki yüzeyi zımparalanan seramik numuneler aseton dolu küçük beherlerin içerisine yerleştirilip ultrasonik titreşim vasıtasıyla temizlendikten sonra etüvde $80^{\circ}C$ 'de 1-2 saat kurutulmuştur. Daha sonra bir miktar gümüş pasta, fırça yardımıyla, her iki yüzeye ikişer kat olmak üzere sürülmüştür. Sürülen her kat sonrasında kurutma makinası yardımıyla kurutulmuştur. Bu aşamada katların ince ve düzgün olmasına dikkat edilmiştir. Son olarak bu yüzeyler arasında yani numunenin kenarlarında kalan gümüş pasta da hassas bir şekilde temizlenerek iki elektrot arasındaki muhtemel kısa devre oluşumu engellenmiştir. Hazırlanan numuneler alümina kroze üzerinde kutu tipi fırın içerisine yerleştirilmiş ve $850^{\circ}C$ 'de 30 dakika beklemek suretiyle gümüş pasta yakma işlemi gerçekleştirilmiştir. Yapılan işlemde $850^{\circ}C$ sıcaklığa $5^{\circ}C/dk$ ile çıkış ve $10^{\circ}C/dk$ ile iniş olacak şekilde ayarlanmıştır. Elektriksel ölçüm için hazır hale getirilen numunelerin oda sıcaklığında elektriksel ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.9.'da elektrotlama işleminden sonraki aşamalar ve elektriksel ölçüm parametreleri verilmiştir.



Şekil 3.9. Seramik numunelerin elektrotlama işleminden sonraki aşamaları

3.3.9.2. Kapasitans – dielektriksel kayıpların tayini

İlk aşamada oda sıcaklığında kapasitans ve dielektrik kayıp ölçümleri yapılmıştır. Ölçüm esnasında cihaza takılan ve numuneye temas için kullanılan iletken sistemin kalibrasyonu yapılarak ölçüm üzerindeki etkisi ortadan kaldırılmıştır. Bu aşamada elde edilen kayıp değerleri yapılan deneysel çalışma açısından son derece önemlidir. Numunelerin 1 kHz, 1 MHz ve bazılarının da (sadece dielektrik kayıp değerleri %2.5'ten az olanlar) 1 kHz - 3 MHz frekans aralığında kapasitans ve dielektrik kayıp değerleri analiz edilmiştir. Bütün bu analizlerdeki kapasitans ve dielektrik kayıp değerlerini ölçmek için Hioki 3532-50 LCR Hi-Tester (Japonya) marka cihaz kullanılmıştır. Bütün frekans noktalarındaki kapasitansa bağlı olarak değişen dielektrik sabiti değerleri hesaplanmıştır. Eşitlik 2.7. ve 2.8.'te dielektrik sabiti hesaplama formülü verilmiştir. Elde edilen kapasitans değerlerinden dielektrik sabiti ve dielektrik kayıplara karşı frekans grafikleri çıkartılmıştır.

BÖLÜM 4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Termal Analiz (DTA-TGA) Sonuçları

Malzemede kütle değişimi, bulunduğu ortamla mekanik ya da kimyasal yollarla etkileşerek değişime uğrayabilir. Bu kütleli değişimler termo-gravimetrik (TGA) analiz tekniğinde bir basamak şeklinde tespit edilirken, diferansiyel termo-gravimetrik analiz tekniğinde bir pik olarak gözlemlenebilmektedir. TGA eğrilerinde basamak şeklinde görülen kütle kayıplarının birçok sebebi olabilir. Bunlardan başlıcaları; uçucu maddelerin sistemi terk etmeleri, buharlaşma, gaz absorbe etme, kalsinasyon reaksiyonları (termal parçalanma) ya da çevreyle etkileşim sonucunda oluşan oksidasyon reaksiyonlarıdır. DTA yönteminde numune ve termal olarak inert (α - Al_2O_3) olan referans maddeye aynı sıcaklık programı uygulanır. İkisi arasındaki fark, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülür. Bu iki madde birlikte ısıtılır ve sıcaklık lineer bir şekilde artırılır. TG'deki gibi sadece kütle kaybına bağımlı olmadığı için daha geniş bir kullanım alanı vardır.

Ticari olarak alınan BaCO_3 ve $\text{BaCO}_3\text{-ZrO}_2$ seramik tozlarına ait diferansiyel termal analiz (DTA) ve termogravimetrik analiz (TGA) sonuçları sırasıyla Şekil 4.1. ve Şekil 4.2.'de verilmiştir. Şekil 4.1.'de DTA eğrisinde 819°C , 965°C ve 1108°C sıcaklıklarda 3 tane endotermik pikin oluştuğu görülür. Hem BaCO_3 hem de $\text{BaCO}_3\text{-ZrO}_2$ tozları için 200°C 'ye kadar nem kaybının gerçekleştiği 200°C 'den sonra nem kaybının artık gerçekleşmediği tespit edilmiştir. Endotermik davranışlarla ilişkili olan toplam ağırlık kaybının yaklaşık olarak ifade edilmesi gerekirse TGA eğrisinden %16,75 şeklinde olduğu görülmektedir. (Şekil 4.1.). Elde edilen grafikler incelendiğinde 900°C - 925°C arası baryum karbonat tozlarının parçalanmaya başladığı 1108 - 1130°C aralığında da ağırlık kaybının sona erdiğini BaO tozlarının tamamen oluştuğu görülmektedir. Şekil 4.2.'de $\text{BaCO}_3\text{-ZrO}_3$ tozlarına ait DTA

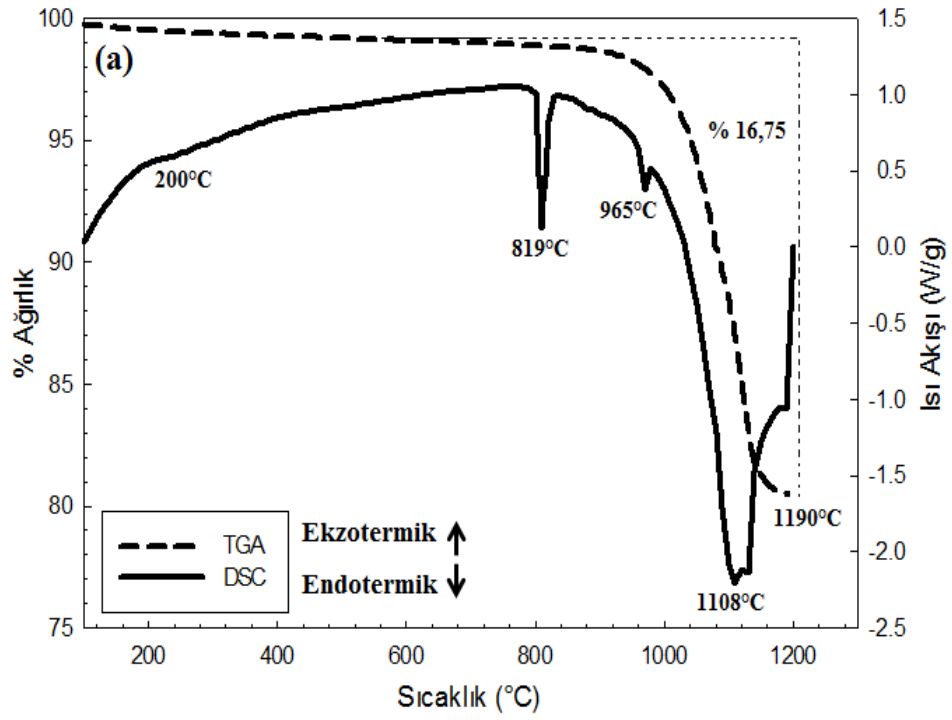
grafiği incelendiğinde 705°C, 807°C ve 976°C sıcaklıklarda 3 tane endotermik pikin oluştuğu görülmektedir. Endotermik davranışlarla ilişkili olan toplam ağırlık kaybının yaklaşık olarak %14,87 olduğu söylenebilir. BaCO₃-ZrO₂ tozlarındaki BaCO₃'ün parçalanmaya başladığı sıcaklığın 875°C-940°C arasında olduğu ve 1140°C'de ağırlık kaybının sona erdiği tespit edilmiştir. Elde edilen DTA/TG sonuçlarına göre farklı bileşimlerde hazırlanmış Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ (0≤x≤1.00) seramik tozları için kalsinasyon sıcaklığı ortalama olarak 1000°C olarak tespit edilmiştir ve sonuç olarak hazırlanan seramik tozlar atmosfere açık fırında ısıtma ve soğutma hızı 5°C/dk olacak şekilde 2 saat süre ile 1000°C sıcaklıkta kalsine edilmiştir.

4.2. Başlangıç Tozlarının (BaCO₃-TiO₂-ZrO₂-B₂O₃) SEM Fotoğrafları

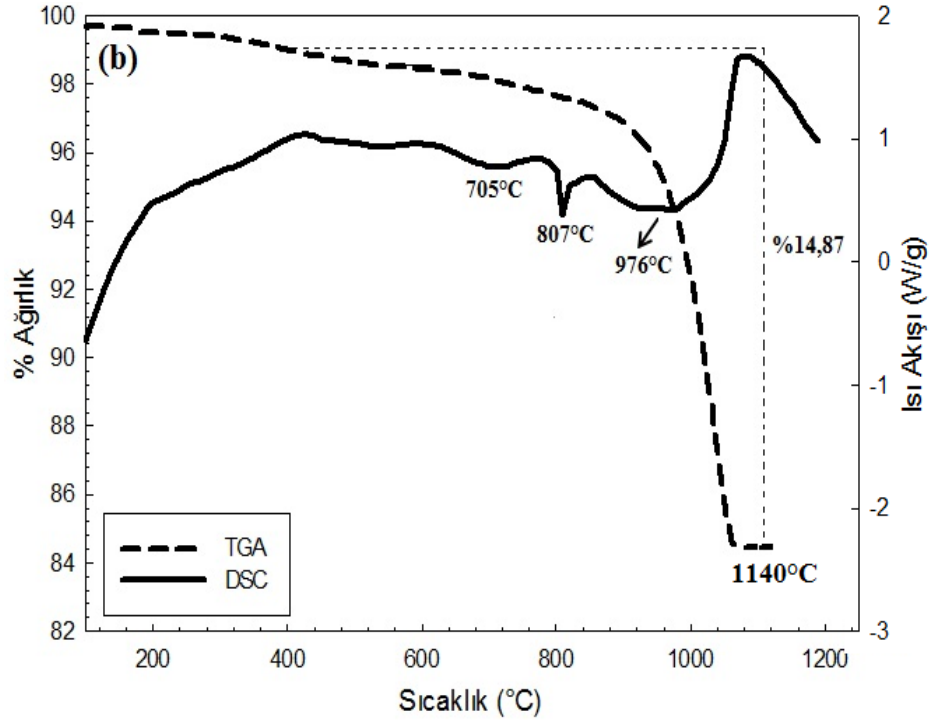
Ticari olarak tedarik edilen baryum karbonat (BaCO₃), titanyum dioksit (TiO₂), zirkonyum oksit (ZrO₂) ve bor oksit (B₂O₃) seramik tozlarının taramalı elektron mikroskop (SEM) incelemeleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.3.'te deneysel çalışmalarda kullanılan başlangıç tozlarına (BaCO₃-TiO₂-ZrO₂-B₂O₃) ait SEM fotoğrafları görülmektedir. Sulu ortamda değirmen kullanılarak öğütülen tozların başlangıçtaki şekillerini koruyamadıkları ve başlangıç toz formlarının değiştiği gözlemlenmiştir. Ayrıca 24 saat süreyle ZrO₂ bilyeler yardımıyla toz boyutu küçülen tozlar kurutulup granülize edildikten sonra çekilen SEM mikroyapı fotoğrafları Şekil 4.3.'te verilmiştir.

4.3. Başlangıç Tozlarının (BaCO₃-TiO₂-ZrO₂-B₂O₃) X-ışınları Analizleri

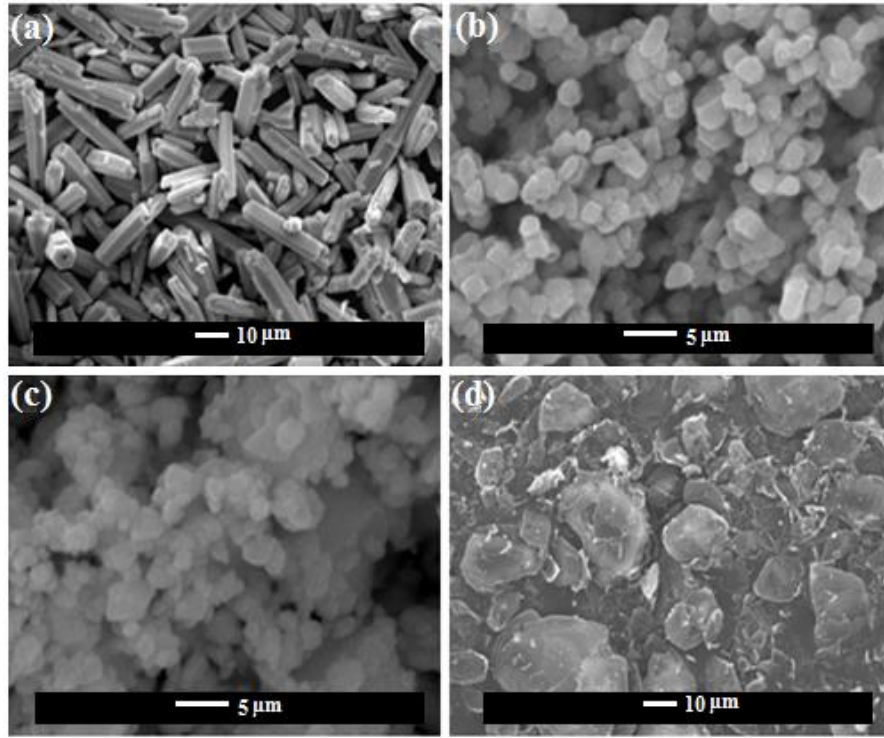
Yapılan X-ışınları difraksiyon analizlerinde başlangıç tozlarının istenilen saflıkta ve kalitede ana elementlerin fazlarını içerdiği ve bunun yanında herhangi bir istenmeyen fazların varlığı saptanmamıştır. Şekil 4.4.'de deneysel çalışmalarda kullanılan başlangıç tozlarının (BaCO₃-TiO₂-ZrO₂-B₂O₃) tozlarının X-ışınları difraksiyon analizleri verilmiştir.



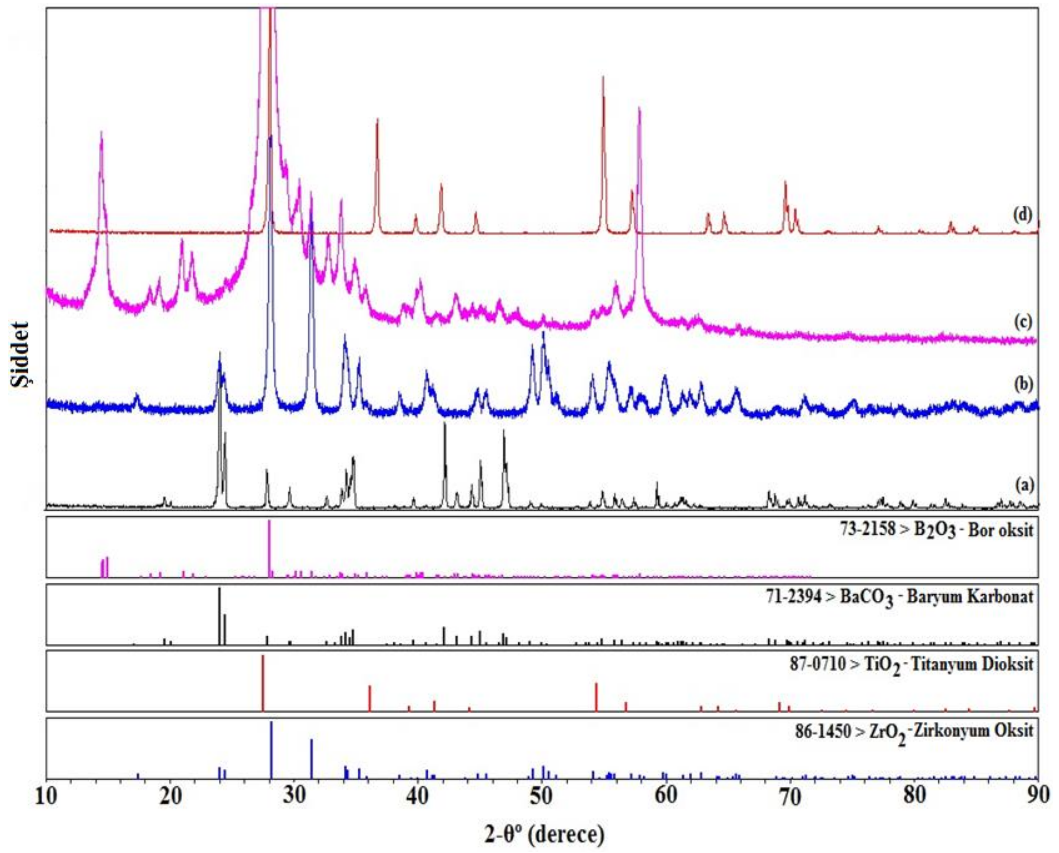
Şekil 4.1. Baryum karbonat tozlarına ait (BaCO_3) DTA-TG eğrileri



Şekil 4.2. Baryum zirkonat ($\text{BaCO}_3\text{-ZrO}_3$) seramik tozlarına ait DTA-TG eğrileri



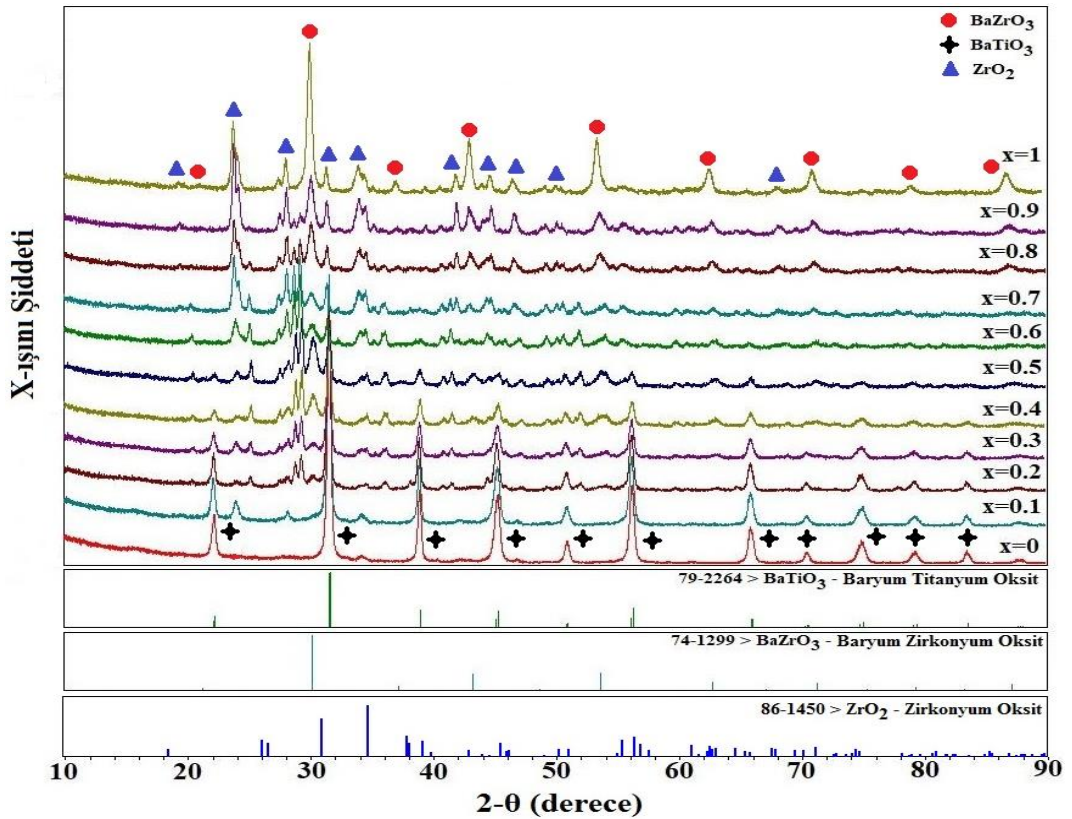
Şekil 4.3. Başlangıç hammaddede tozlarının SEM görüntüleri. (a) BaCO₃, (b) TiO₂, (c) ZrO₂, (d) B₂O₃



Şekil 4.4. Başlangıç tozlarının X-ışınları paterni. (a) Baryum karbonat (BaCO₃), (b) Zirkonyum dioksit (ZrO₂), (c) Bor oksit (B₂O₃), (d) Titanyum dioksit (TiO₂)

4.4. $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ Seramik Tozlarının X-ışınları Analizleri

Sitokiyometrik oranlarda karıştırıldıktan sonra ZrO_2 bilyeler yardımıyla 24 saat süreyle etil alkol içerisinde sulu bir şekilde karıştırılan $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ ($0 \leq x \leq 1.00$) seramik tozlarının kurutulduktan sonra elde edilen X-ışınları paternleri Şekil 4.5.'de verilmiştir. Yapılan deneysel çalışma sırasında $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ seramikleri oluşturmak için üretilen bütün toz karışımları $1000^\circ C$ 'de kalsine edilmiştir. X-ışınları analizi neticesinde elde edilen pikler literatürdeki $BaTiO_3$ ve $BaZrO_3$ seramik tozlarına ait X-ışını kartlarıyla olarak incelenmiş ve oluşan fazların $BaTiO_3$ ve $BaZrO_3$ olduğu tespit edilmiştir. ($BaCO_3$ için, JCPDS kart numarası: 79-2264 - $BaZrO_3$ için, JCPDS kart numarası: 74-1299). Ayrıca elde edilen tozların X-ışınları analizlerinden kompozisyonun kristal yapısını anlamak için $BaTiO_3$ ana fazının $2\theta^\circ=31.4^\circ$, $BaZrO_3$ ana fazının $2\theta^\circ=30.17^\circ$ değerlerine karşılık geldiği Şekil 4.5.'te incelenmiş ve bu piklerin ana pik olduğu görülmüştür. Böylece kalsinasyon neticesinde elde edilen $BaTiO_3$ ve $BaZrO_3$ tozunun kübik fazda olduğu anlaşılmıştır. Sinterleme işleminden sonra ise tetragonal faz oluşumu gözlenmektedir.

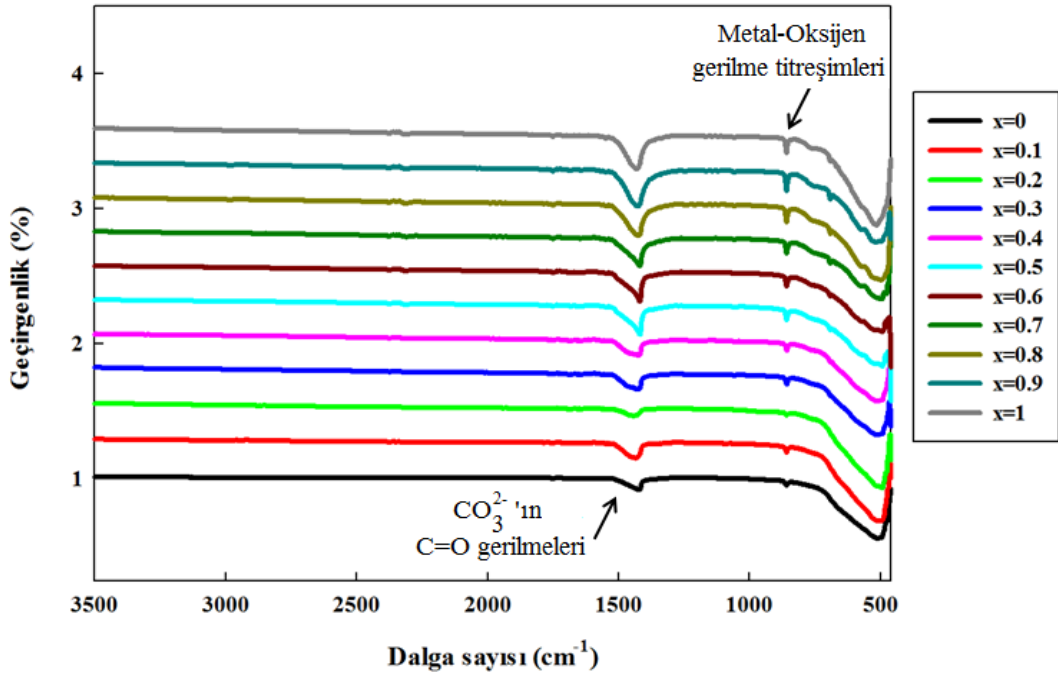


Şekil 4.5. $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ seramik tozlarının X-ışınları paterni

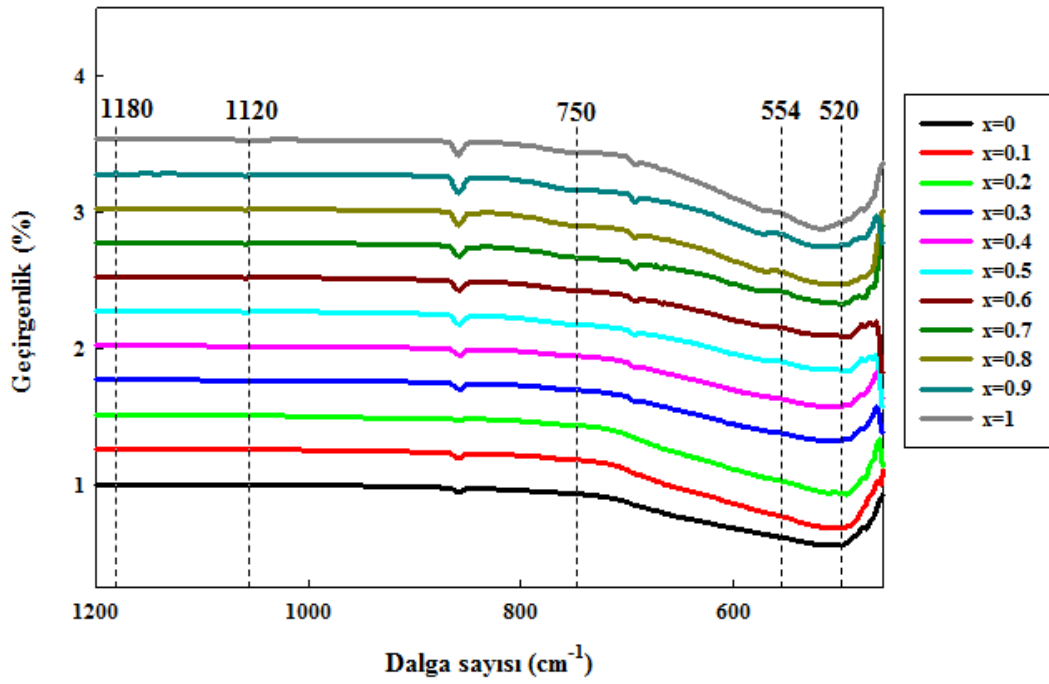
4.5. Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ Seramik Tozlarının FT-IR Analizleri

Şekil 4.6.'da sitokiyometrik olarak karıştırılmış 24 saat süre ile yaş ortamda öğütüldükten sonra 1000°C'de 2 saat kalsine edilmiş Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ (0≤x≤1.00) tozlarının fourier dönüşümlü infrared spektraları (FTIR) spektrometreleri Şekil 4.7.'de de FTIR spektralarının detaylı bant aralıkları verilmiştir.

Öğütülüp kalsine edildikten sonra homojen olarak elde edilmiş tozlarda saf BaTiO₃ için 554 cm⁻¹ ve 520 cm⁻¹ civarlarında 2 adet güçlü pikin olduğu görülmektedir. Meydana gelen ilk pik baryum iyonuna bağlanan TiO₆ oktahedralının oluşturduğu titreşimlerdir. Oluşan bu titreşimler sonucunda da TiO₆ oktahedralin oluşumu tespit edilmektedir. Daha sonra meydana gelen pik ise tetragonal faz yapısında oluşan baryum titanatta spontan polarizasyonun bir sonucu olarak kutup eksenini boyunca Ti-O gerilme titreşimlerinden kaynaklı olarak ortaya çıkmıştır. BaTiO₃ içerisine farklı konsantrasyonlarda ilave edilen Zr⁴⁺ iyonları ilavesiz saf BaTiO₃ ile kıyaslandığında oluşan piklerde çok net bir değişikliğe yol açmamıştır. Fakat Zr⁴⁺ iyonlarının yapı içerisinde konsantrasyonu arttıkça Ti-O gerilme titreşimlerinden dolayı (520 cm⁻¹) pik boyutlarında farklılıklar yaratmıştır. Absorbsiyon pikinin dalga boyu saf BaTiO₃ için 539 cm⁻¹ değerine karşılık gelir. İlave edilen katkı malzemeleri ile dalga boyu aralığının değiştiği gözlemlenmiştir. Bahsi geçen bant aralığı saf BaTiO₃ için 490, 521, 527, 537 cm⁻¹ ve x=0.1 den x=1'e kadar sırasıyla 528, 529, 539, 540, 541, 544, 545, 546, 546.7 ve 548.6 cm⁻¹ şeklindedir. Bu değişikliği nedeni Zr⁴⁺ iyonlarının Ti⁴⁺ iyonları ile yer değiştirmesi olarak açıklanabilir. Zr⁴⁺ iyonları (0.087 nm) kimyasal olarak Ti⁴⁺ (0.068 nm) iyonlarından daha kararlı bir yapıya sahiptir. Aynı zamanda Zr⁴⁺ iyonları Ti⁴⁺ iyonlarına daha büyüktür. Zr⁴⁺ iyonlarının BaTiO₃ içerisine farklı konsantrasyonlarda ilave edilmesiyle kristal latiste genişlemeye sebep olur. Sonuç olarak elde FTIR spektralarında absorpsiyon piklerinin dalga boyu aralıkları değişecektir. Yapı içerisine ilave edilen ZrO₂ miktarı arttıkça 750-550 cm⁻¹ civarında gözlemlenen büyük titreşim bandı, perovskite yapısındaki Zr-O titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.6. Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ seramik tozlarının FTIR analizleri



Şekil 4.7. Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ seramik tozlarının detaylı bant aralıklarını gösteren FTIR analizleri

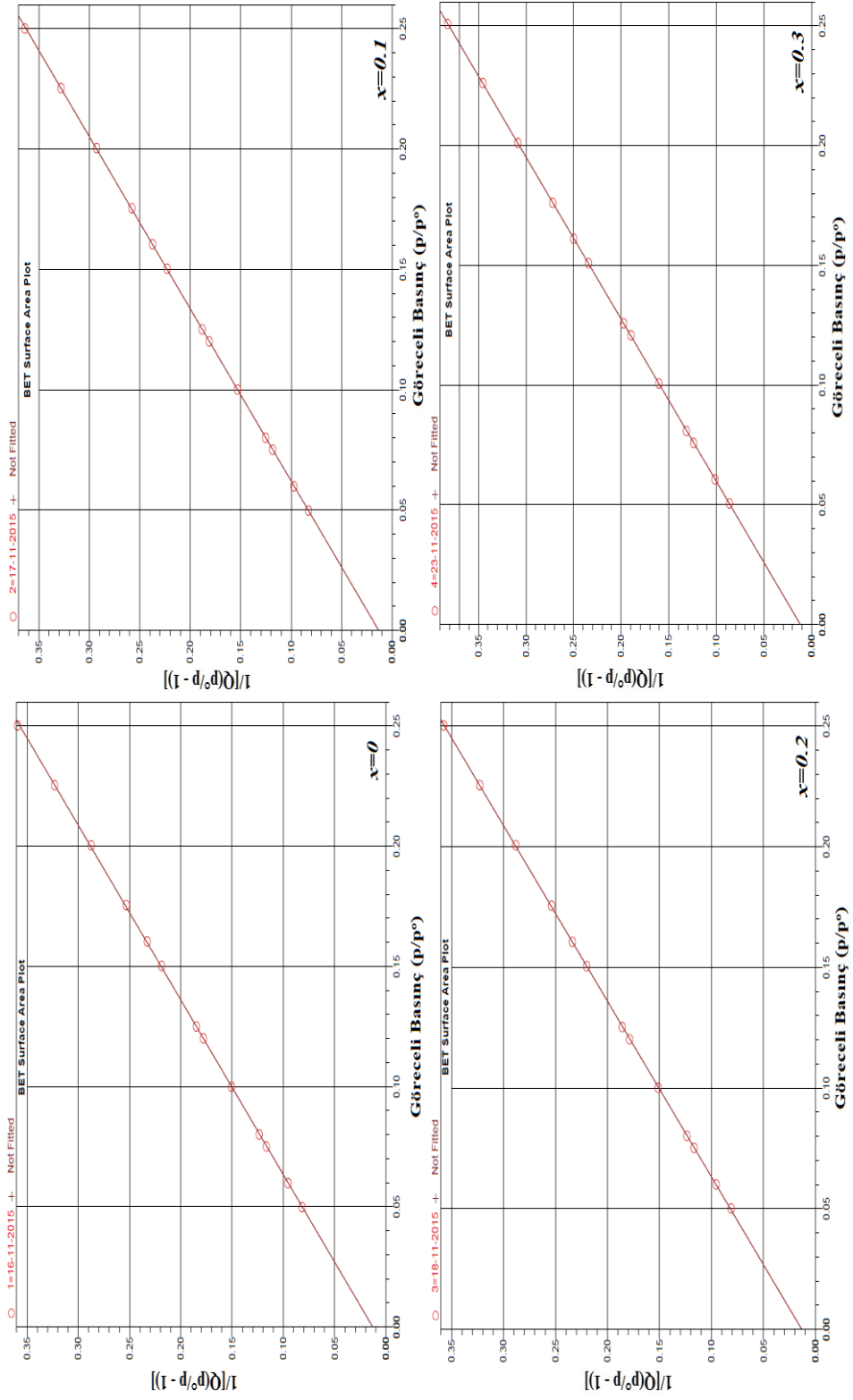
FTIR spektralarının detaylı görünümüleri incelendiğinde (Şekil 4.5.) 1080-1120 cm^{-1} 'e yakın orta tepeler simetrik C-O gerilmesinden kaynaklanmaktadır. Her bir toz numunede gözlenen 2350 cm^{-1} civarındaki küçük tepeler, atmosferdeki CO_2 'den kaynaklı olarak ortaya çıkmıştır [108-111].

4.6. $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ Seramik Tozlarının BET Analizleri

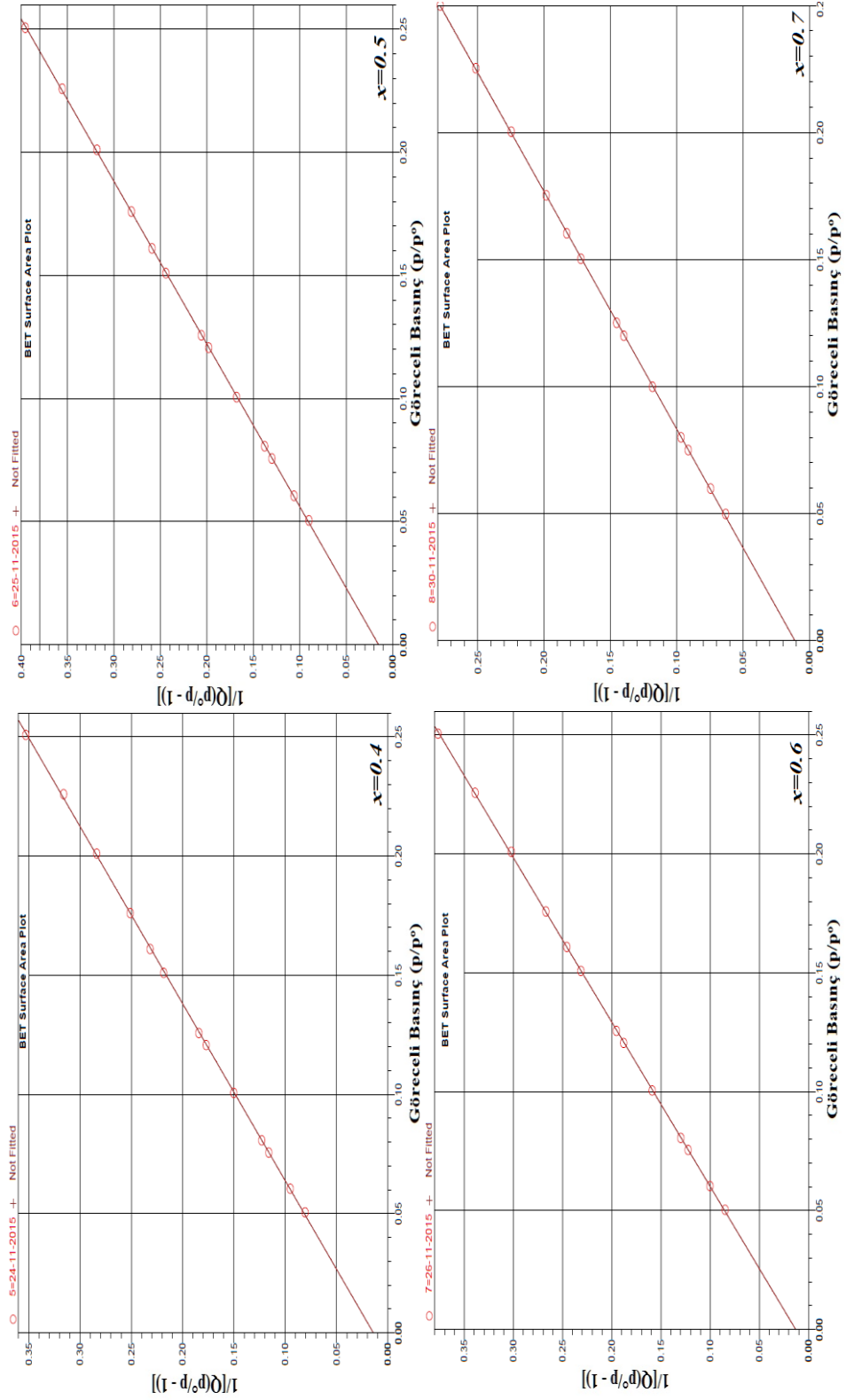
Şekil 4.8., Şekil 4.9. ve Şekil 4.10.'da sitokiyometrik olarak karıştırılmış 24 saat süre ile yaş ortamda öğütüldükten sonra 1000°C'de 2 saat kalsine edilmiş $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1.00$) ve kurutulmuş farklı kompozisyonlardaki tozların Brunauer-Emmett-Teller (BET) yöntemine göre ortalama özgül yüzey alanı analiz değerleri görülmektedir. Her bir kompozisyona ait tozlardan absorblanan gaz hacmine karşı, göreceli basınç grafikleri elde edilmiş ve son olarak Şekil 4.10.'da (alt sağ köşede yer alan grafik) artan ZrO_2 (mol) miktarına bağlı olarak her bir kompozisyonun elde edilen ortalama BET yüzey alanı (m^2/g) değerlerine karşı tozların gözenek hacim (cm^3/g) grafikleri verilmiştir.

Yüzey alanı çok sayıda parçacığın dış yüzeylerinin ortalama bir ölçüsüdür. Böyle bir parametre kimyasal tepkimeye girebilirlik, sıkıştırılabilirlik, katalitik davranış, adsorbsiyon, kirlenme ve hatta sinterleme ile bağlantılıdır. Ancak bir tozun yüzey alanı, özelliklerdeki dağılım veya toz yapısı hakkında fazla bir şey söylemez. Bu yüzden tozun yüzey alanı tozun ayrıntılı bir şekilde tanımlanması için diğer karakterizasyon teknikleri ile elde edilen bulgularla birleştirilir [100].

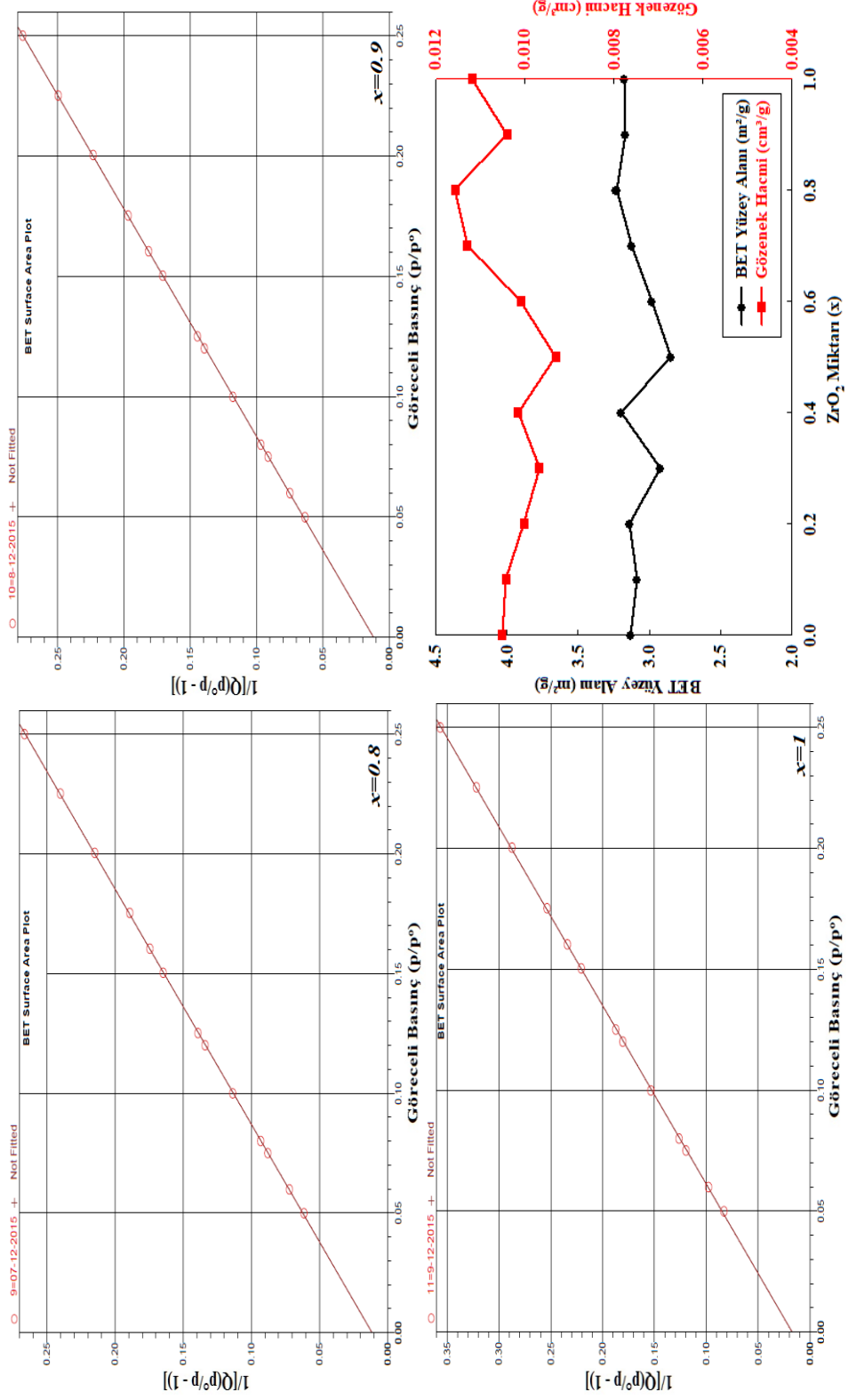
Elde edilen BET analizleri sonucunda verilerden $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1.00$) tozlarının spesifik yüzey alanlarının 3.1338 - 3.9752 m^2/g aralığında, ölçülen gözenek hacim değerlerinin 0.010514 - 0.011183 cm^3/g aralığında olduğu görülmektedir. BET analiz yöntemiyle elde edilen sonuçlardan artan basınç farkıyla beraber yüzey alanının arttığı ve gözenek hacminin artmasıyla tane boyutunun küçüldüğü tespit edilmiştir.



Şekil 4.8. $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ($x=0,0.1,0.2,0.3$) seramik tozlarının BET analizi grafiği



Şekil 4.9. $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ($x=0.4, 0.5, 0.6, 0.7$) seramik tozlarının BET analizi grafiği

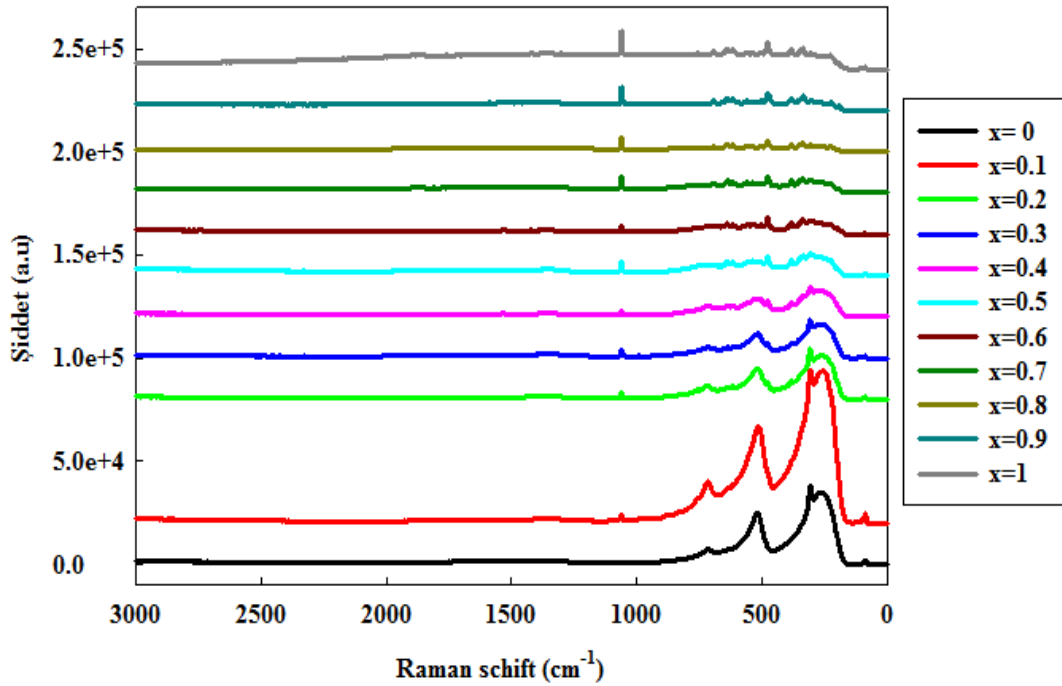


Şekil 4.10. Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ (x=0.8,0.9,1) seramik tozlarının BET analizi-ortalama gözenek hacmi değerleri gösterimi (sağ alt köşe)

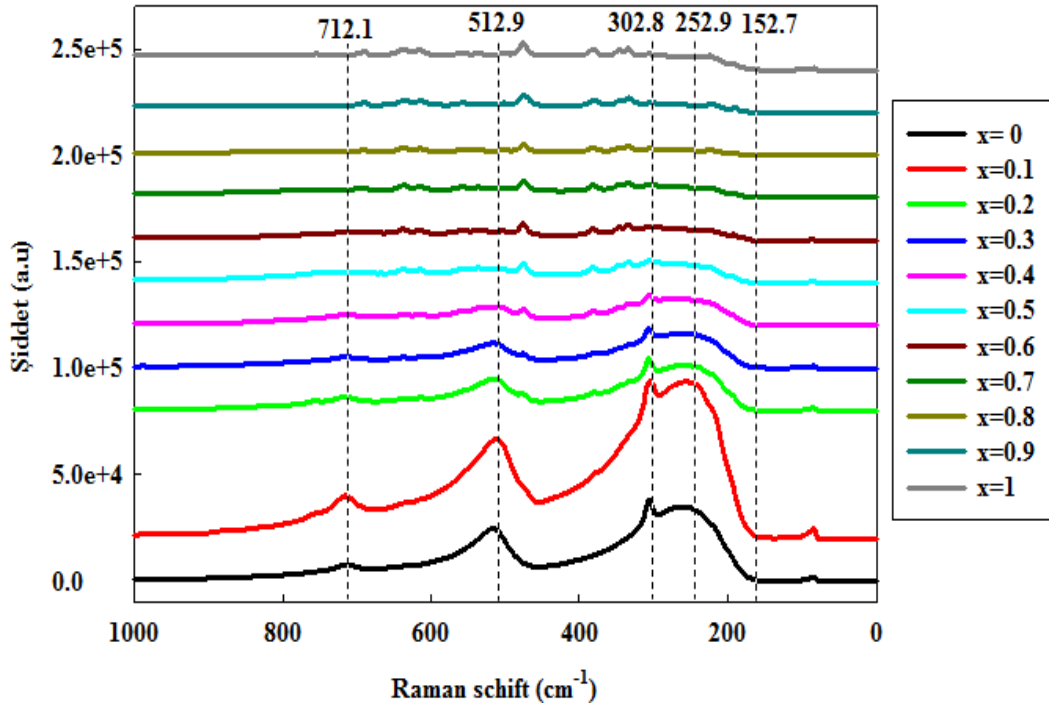
4.7. Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ Seramik Tozlarının Raman Spektroskopi Analizleri

Şekil 4.11.'de sitokiyometrik olarak karıştırılmış 24 saat süre ile yaş ortamda öğütüldükten sonra 1000°C'de 2 saat kalsine edilmiş Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ (0≤x≤1.00) tozlarının Raman spektroskopi analizleri 0-3000 cm⁻¹ bant aralıklarında verilmiştir. Şekil 4.12.'de ise Raman spektroskopisine ait detaylı bant aralıkları belirtilmiştir.

Öğütülüp kalsine edildikten sonra homojen olarak elde edilmiş tozlarda saf BaTiO₃ için 302.8, 512.9 cm⁻¹ ve 712.1 cm⁻¹ civarlarında 3 adet güçlü pikin oluştuğu görülmektedir. Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ (x=1) tozlarına ait Raman spektrumunda ise BaZrO₃, *Pm* $\bar{3}$ *m* uzay grubuna ait olduğundan dolayı oluşan pikler düşük yoğunluklu ve beklenildiği gibi geniş zayıf bantlar şeklinde gözlemlenmiştir.



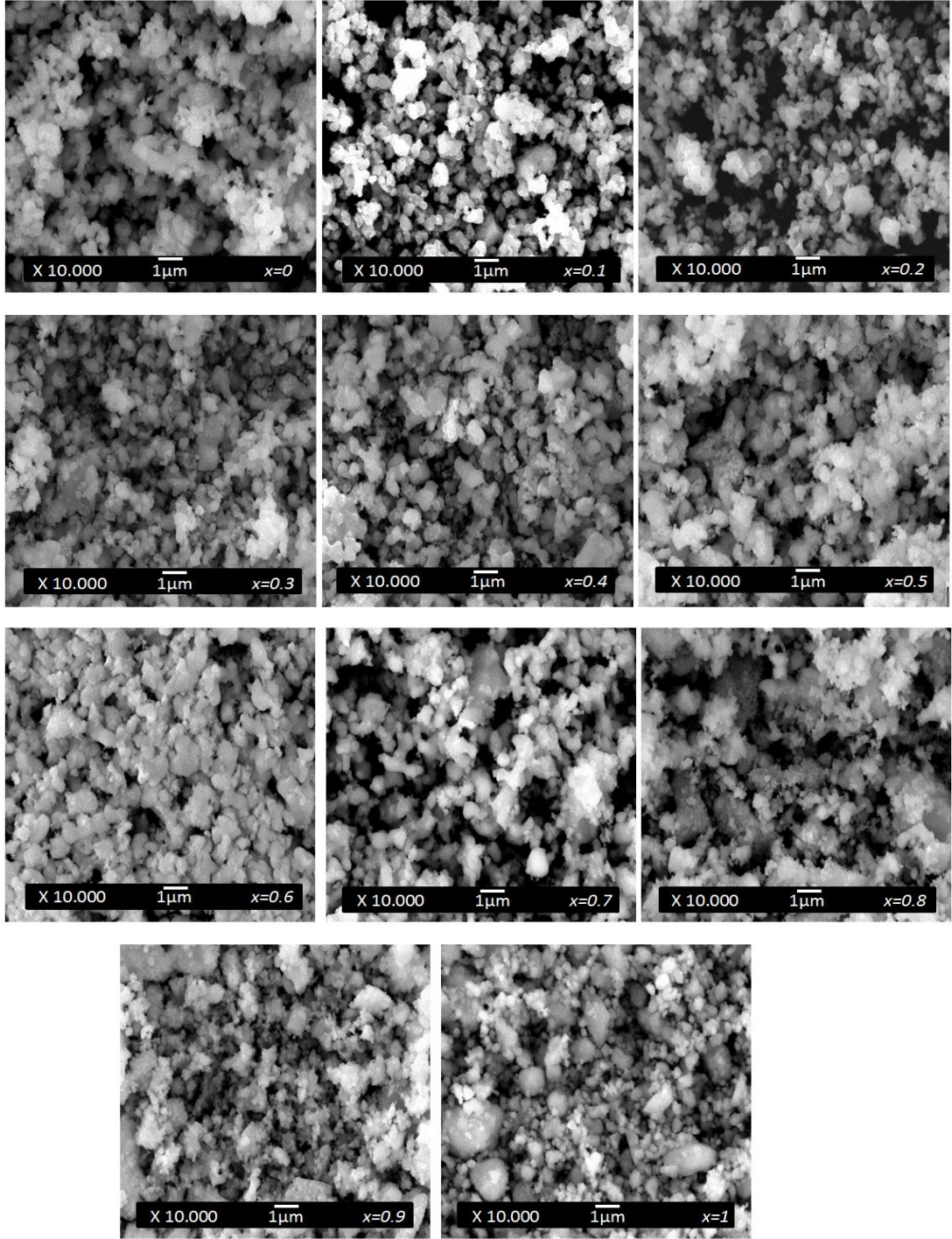
Şekil 4.11. Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ seramik tozlarının 0-3000cm⁻¹ bant aralığındaki Raman spektroskopileri



Şekil 4.12. Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ seramik tozlarının 0-1000cm⁻¹ bant aralığındaki Raman spektroskopileri

4.8. Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ Seramik Tozlarının SEM Analizleri

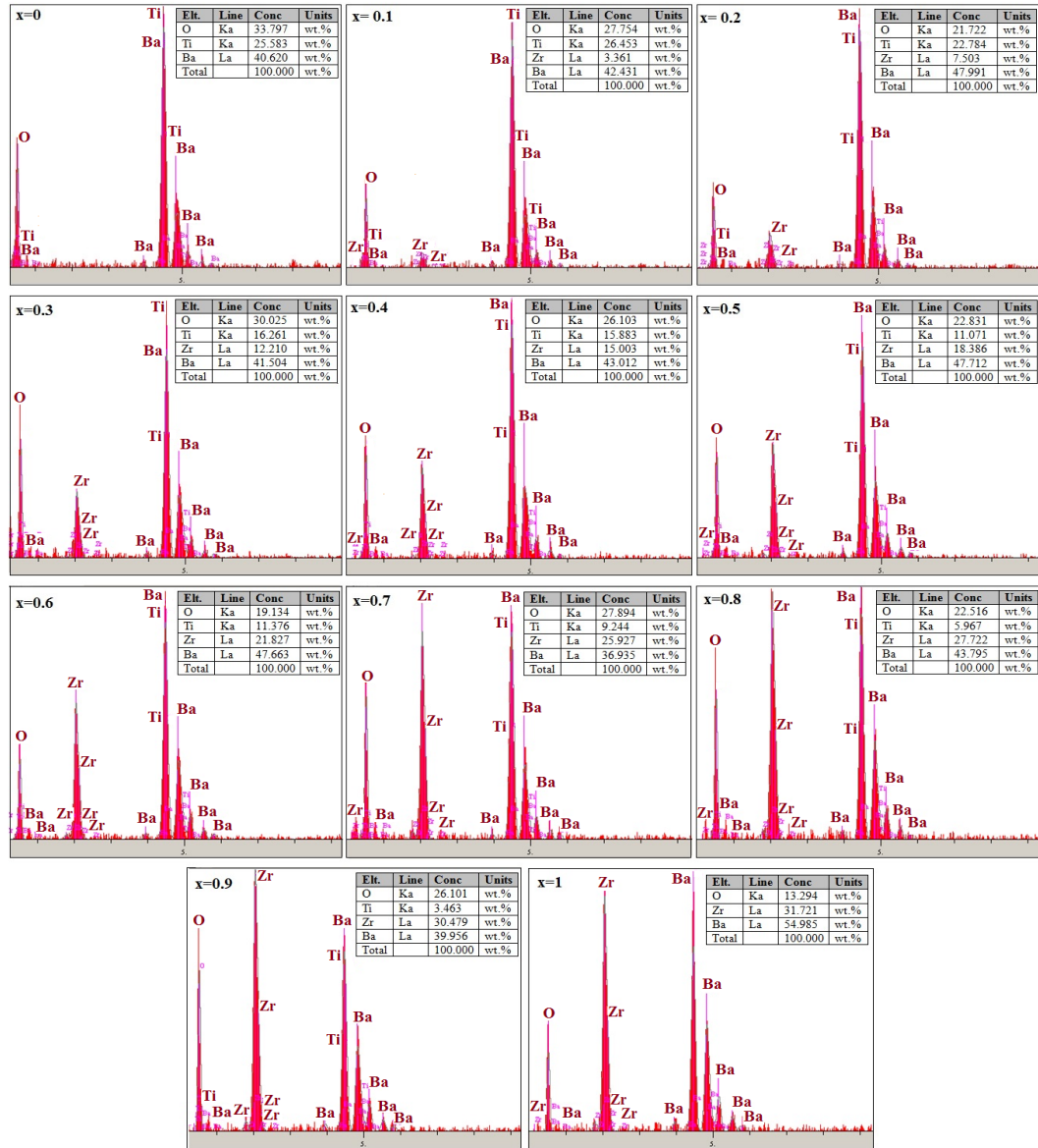
Sitokiyometrik oranlarda karıştırıldıktan sonra 24 saat süreyle etil alkol içerisinde sulu bir şekilde karıştırılan Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ (0≤x≤1.00) seramik tozlarının kurutulduktan ve granülize edildikten sonra elde edilen SEM fotoğrafları Şekil 4.13.'de verilmiştir. Yapılan deneysel çalışma sırasında Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ seramik malzemeleri oluşturmak için üretilen bütün toz karışımlarında tane boyutlarının çok ince tane yapısına sahip oldukları (Şekil 4.13.). Yüksek performanslı seramik ürünlerin homojen mikroyapılı, çok az gözenekli ve yüksek yoğunlukta bünyelerden elde edilmesi amaçlanır. Böyle yüksek kalitede ürünler elde etmek için, başlangıç malzemelerinin seçimi ve kontrolü bu açıdan da çok önemlidir. Bu yüzden öğütüldükten sonra elde edilen toz karışımları kalsinasyon sonrasında daha ince yapılı toz boyutu elde edilmesi amacıyla deneysel çalışmalarda aktarıldığı gibi 2. kez öğütme ve tekrarlı eleme işlemlerine tabi tutulmuştur. Elde edilen fotoğraflar incelendiğinde Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ (0≤x≤1.00) seramik tozlarına ait SEM fotoğraflarında yapının homojen olduğu ve bir sonraki işlem için herhangi bir kusur teşkil etmediği gözlemlenmiştir.



Şekil 4.13. $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ seramik tozlarının SEM görüntüleri

4.9. Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ Seramik Tozlarının EDS Analizleri

Sitokiyometrik oranlarda karıştırıldıktan sonra 24 saat süreyle etil alkol içerisinde sulu bir şekilde karıştırılan Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ (0≤x≤1.00) seramik tozlarının kurutulduktan sonra elde edilen EDS analizleri Şekil 4.14’de verilmiştir.



Şekil 4.14. Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ seramik tozlarının EDS analizleri

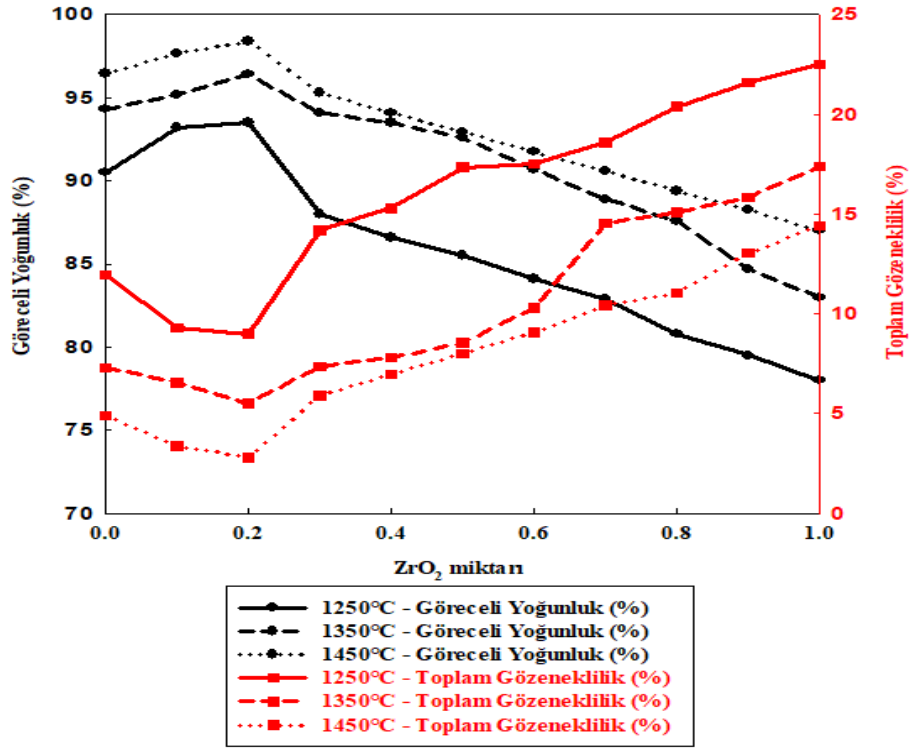
4.10. Sinterlenen $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ Seramiklerin Göreceli Yoğunluk ve Toplam Gözeneklilik Sonuçları

Sitokiyometrik oranlarda karıştırılıp hazırlandıktan sonra preslenmiş ve 1250°C, 1350°C ve 1450°C'de 4 saat süre ile sinterlenen B_2O_3 katkılı ve katkısız $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ ($0 \leq x \leq 1.00$) seramiklerin değişen ZrO_2 miktarına karşı göreceli yoğunluk ve toplam gözeneklilik miktarları belirlenmiştir.

Elde edilen sonuçlar incelendiğinde sinterleme sıcaklığı artışı ve B_2O_3 ilavesi ile yapı içerisinde yoğunlaşmanın arttığı bunun sonucunda da toplam gözenek miktarlarında azalma ve göreceli yoğunluk değerlerinde artış olduğu belirlenmiştir. En düşük göreceli yoğunluk ve en fazla toplam gözeneklilik değerleri 1250°C'de 4 saat süreyle sinterleme işlemine tabi tutulan numunelerde gözlemlenmiştir. En iyi elde edilen değerler ise 1450°C'de 4 saat süreyle sinterlenen $Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$ seramikler için belirlenmiştir. Aynı zamanda $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ seramiklerde artan Zr miktarı ile birlikte elde edilen göreceli yoğunluk değerleri düşüş göstermektedir. Bunun nedeni Ti^{4+} 'e göre daha kararlı ve büyük Zr^{4+} iyonlarının yapı içerisine dahil olması, bunun sonucunda da sinterlenme esnasında tane büyümesini azaltıcı yönde etki etmesidir. $x=0.2$ bileşimine sahip olan $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ seramiklerde en yüksek yoğunluk ve en düşük gözeneklilik değerleri elde edilmiştir. Bunun nedeni en düşük ötektik bileşimin mevcut kompozisyon etrafında oluştuğu düşünülmektedir.

Elde edilen grafikler genel olarak incelendiğinde sistemdeki Zr miktarının giderek artması nedeniyle $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ $x=0.5$ 'ten sonra yoğunluk değerlerinde sürekli bir düşüş toplam gözenek miktarlarında da sürekli bir artış bulunmaktadır.

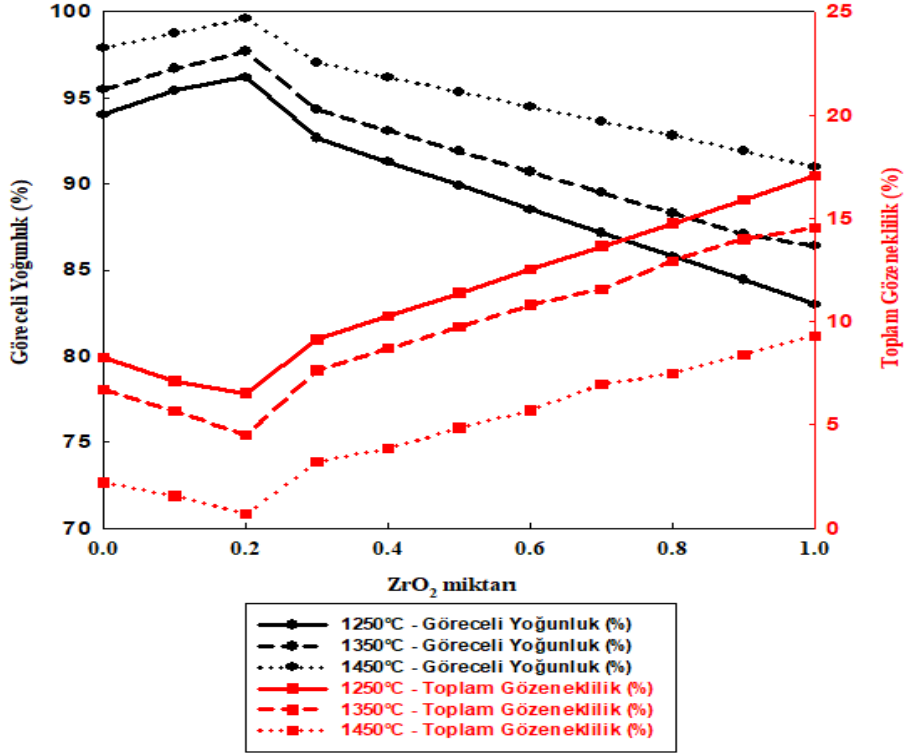
1250°C-1350°C-1450°C'de sinterlenen numuneler: Sitokiyometrik oranlarda karıştırılıp hazırlandıktan sonra preslenmiş ve 1250°C, 1350°C ve 1450°C'de 4 saat süre ile sinterlenen $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ ($0 \leq x \leq 1.00$) seramiklerin değişen ZrO_2 miktarına karşı elde edilen göreceli yoğunluk-toplam gözeneklilik grafikleri Şekil 4.15.'de verilmiştir.



Şekil 4.15. 1250°C, 1350°C ve 1450°C'de sinterlenen Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ seramiklerin göreceli yoğunluk-toplam gözeneklilik grafikleri

4.10.1. Sinterlenen B₂O₃ katkılı Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ seramiklerin göreceli yoğunluk-toplam gözeneklilik sonuçları

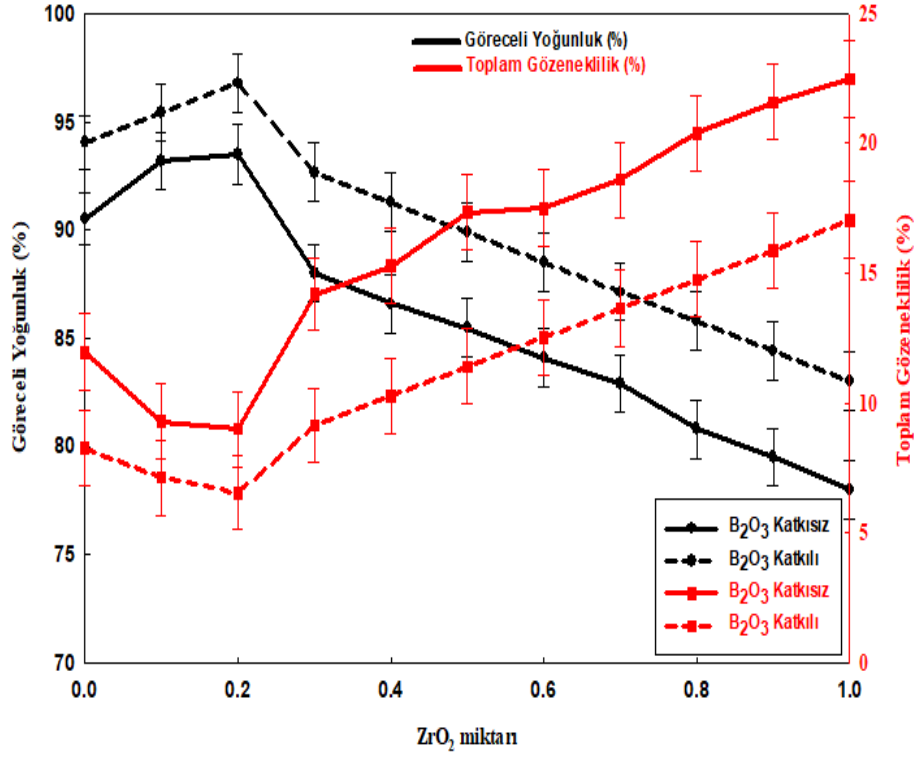
1250°C-1350°C-1450°C'de sinterlenen B₂O₃ katkılı numuneler: Sitokiyometrik oranlarda karıştırılıp hazırlandıktan sonra preslenmiş ve 1250°C, 1350°C ve 1450°C'de B₂O₃ katkısı yapılarak 4 saat süre ile sinterlenen Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ (0≤x≤1.00) seramiklerin değişen ZrO₂ miktarına karşı elde edilen göreceli yoğunluk-toplam gözeneklilik grafikleri Şekil 4.16.'da verilmiştir.



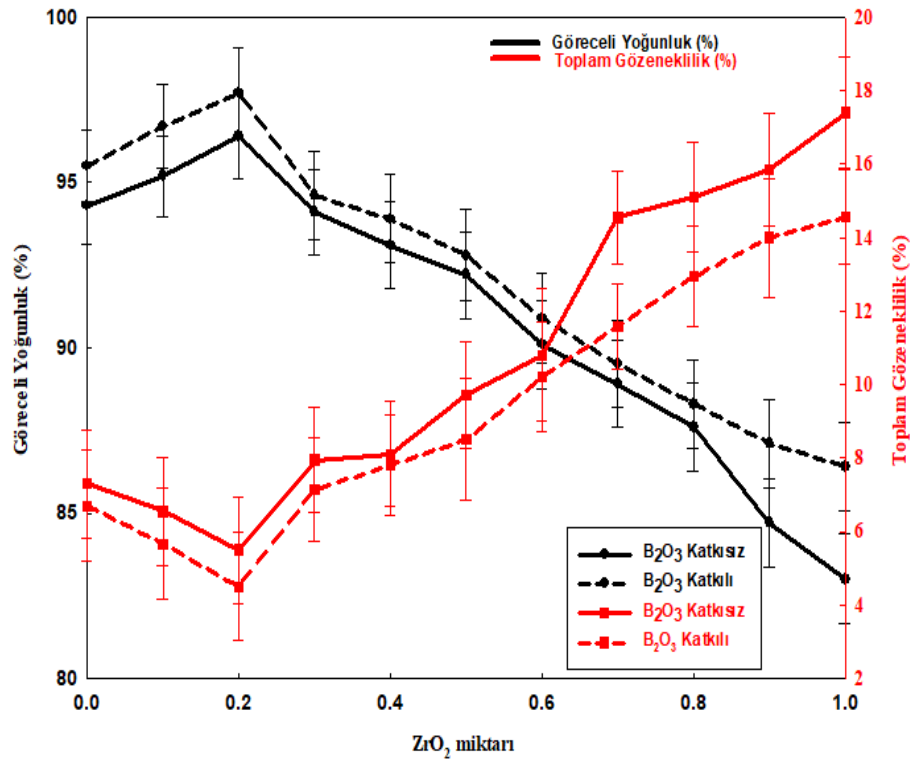
Şekil 4.16. 1250°C, 1350°C ve 1450°C’de sinterlenen B₂O₃ katkılı Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ seramiklerin göreceli yoğunluk-toplam gözeneklilik grafikleri

4.10.2. B₂O₃ katkısının farklı sinterleme sıcaklıklarında göreceli yoğunluk ve toplam gözenekliliğe etkisi

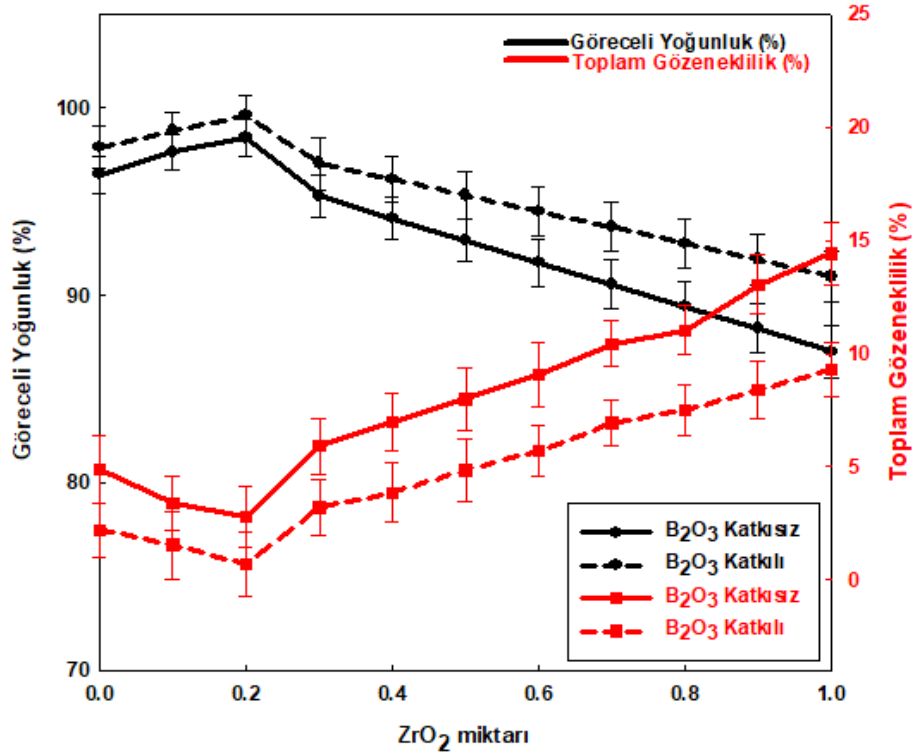
Sitokiyometrik oranlarda karıştırılıp hazırlandıktan sonra preslenmiş ve 1250°C, 1350°C ve 1450°C’de B₂O₃ katkılı ve katkısız olmak üzere 4 saat süre ile sinterlenen Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ (0≤x≤1.00) seramiklerin değişen ZrO₂ miktarına karşı elde edilen göreceli yoğunluk-toplam gözeneklilik grafikleri sırasıyla Şekil 4.17., Şekil 4.18. ve Şekil 4.19.’da verilmiştir.



Şekil 4.17. 1250°C'de sinterlenen B_2O_3 katkılı ve katkısız $Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$ seramiklerin $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ göreceli yoğunluk-toplam gözeneklilik grafikleri



Şekil 4.18. 1350°C'de sinterlenen B_2O_3 katkılı ve katkısız $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ seramiklerin göreceli yoğunluk-toplam gözeneklilik grafikleri



Şekil 4.19. 1450°C'de sinterlenen B₂O₃ katkılı ve katkısız Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ seramiklerin göreceli yoğunluk-toplam gözeneklilik grafikleri

4.11. Sinterlenen Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ Seramiklerin X-ışınları Analizi

1250°C, 1350°C ve 1450°C'de (B₂O₃ katkısız ve B₂O₃ katkılı) 4 saat süre ile sinterlenen Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ (0 ≤ x ≤ 1.00) seramik malzemelerin X-ışınları analizleri yapılmıştır.

Yapılan analizler sonucunda elde edilen pikler incelendiğinde BaTiO₃ içerisine değişen oranlarda ZrO₂ ilavesi yapıldıkça açık bir şekilde difraksiyon piklerinde kayma olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum elde edilen seramik malzemelerin latis parametrelerindeki artıştan dolayı olduğunu göstermektedir. Bilindiği üzere Zr⁴⁺ iyonlarının elektronik yoğunluğu Ti⁴⁺ iyonlarının elektronik yoğunluğundan daha yüksektir. Dolayısıyla BaTiO₃ içerisine artan ZrO₂ ilavesi ile birim hücre hacminin genişlemesine sebebiyet vermektedir.

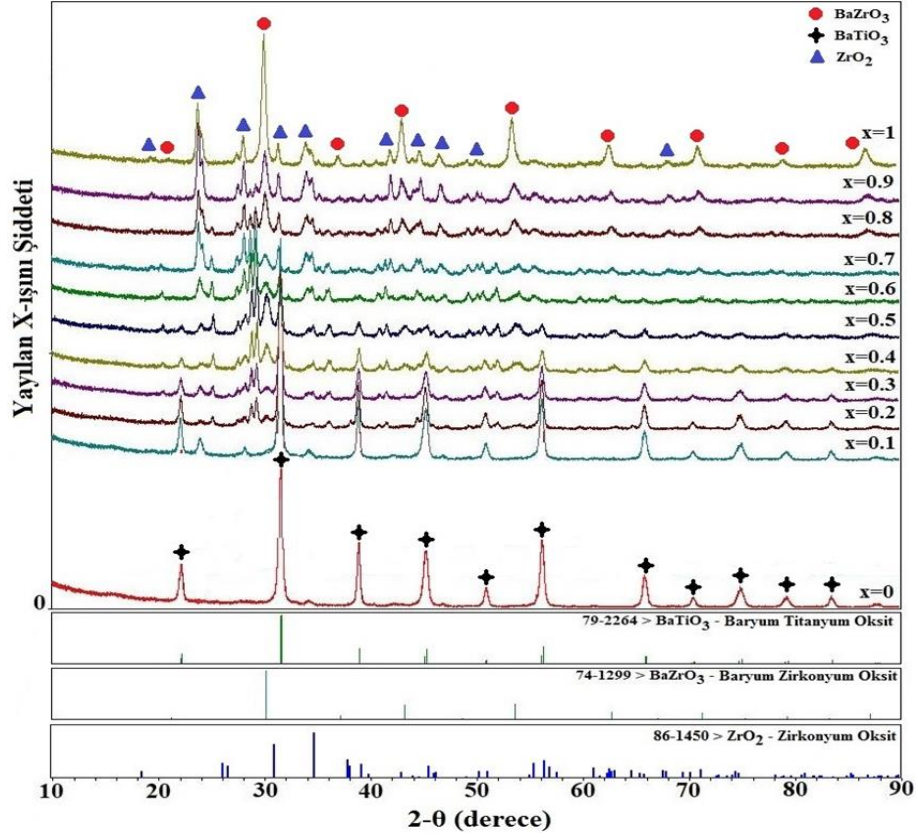
Artan sinterleme sıcaklığına bağlı olarak elde edilen pikler incelendiğinde sinterleme sıcaklığının artışı (1250°C'den 1450°C'ye) ile birlikte faz oluşumlarının daha güçlü

gerçekleştiği ve düşük sıcaklıklarda sinterlenen malzemelerden elde edilen piklerin faz oluşumlarının tam olarak meydana gelmediği de tespit edilmiştir. Üretilen seramik malzemelerin içerisine ilave edilen B_2O_3 ilavesi ile sinterlemenin düşük sıcaklıklar için kısmende olsa iyileştiği fakat sinterleme sıcaklığının artmasıyla birlikte hem yoğunluktaki artış hem de gözenek miktarlarındaki düşüştüden dolayı faz oluşumlarının daha güçlü bir şekilde olduğu görülmüştür. Düşük sıcaklıkta sinterlenen ($1250^\circ C$) seramik malzemelerin X-ışınlarında faz dönüşümlerinin tam olarak gerçekleşmediğinden dolayı piklerde düşük miktarlarda da olsa $BaCO_3$ pikinin varlığından söz etmek mümkündür. Sinterleme sıcaklığının artması ($< 1250^\circ C$) ile elde edilen X-ışınları analizlerinde ise herhangi bir istenmeyen bir faz ve kalıntı pik tespit edilmemiştir.

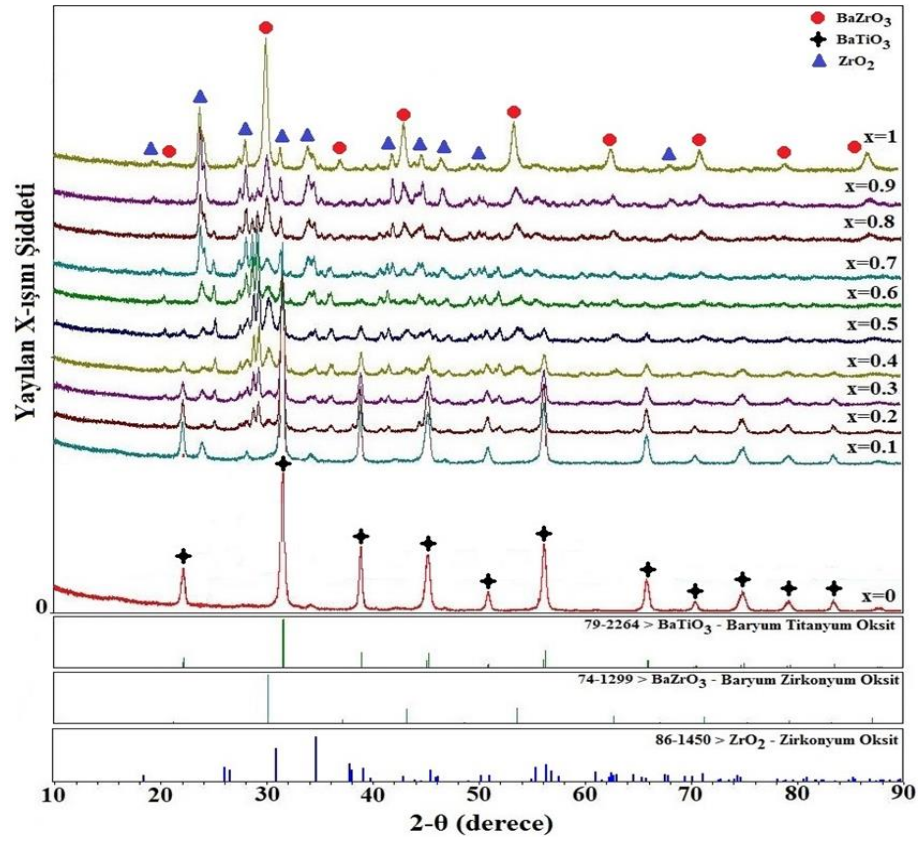
Yine yapılan XRD çalışmalarında, yapı içerisine ilave edilen düşük miktardaki B_2O_3 'in sinterleme sırasında yapıda herhangi bir istenmeyen kalıntı bir faza sebebiyet vermediği bor oksit ile ilişkili başka bir fazın oluşmadığı görülmüştür.

Seramik malzemelerin sinterleme sıcaklığının $1250^\circ C$ 'den $1450^\circ C$ 'ye doğru arttıkça ortaya çıkan X-ışınları paternlerinde piklerin daha keskin ve dik bir hal aldıkları gözlemlenmiştir.

$1250^\circ C$ 'de sinterlenen B_2O_3 katkılı ve katkısız $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ seramiklerin X-ışınları analizi: Sitokiyometrik oranlarda karıştırıldıktan sonra preslenip pellet haline gelmiş B_2O_3 katkılı ve katkısız $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ ($0 \leq x \leq 1.00$) seramik malzemelerin $1250^\circ C$ 'de 4 saat süre ile sinterlendikten sonra elde edilen X-ışınları analizleri sırasıyla Şekil 4.20. ve Şekil 4.21.'de verilmiştir.



Şekil 4.20. 1250°C’de sinterlenen Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ seramiklerin X-ışınları analizi

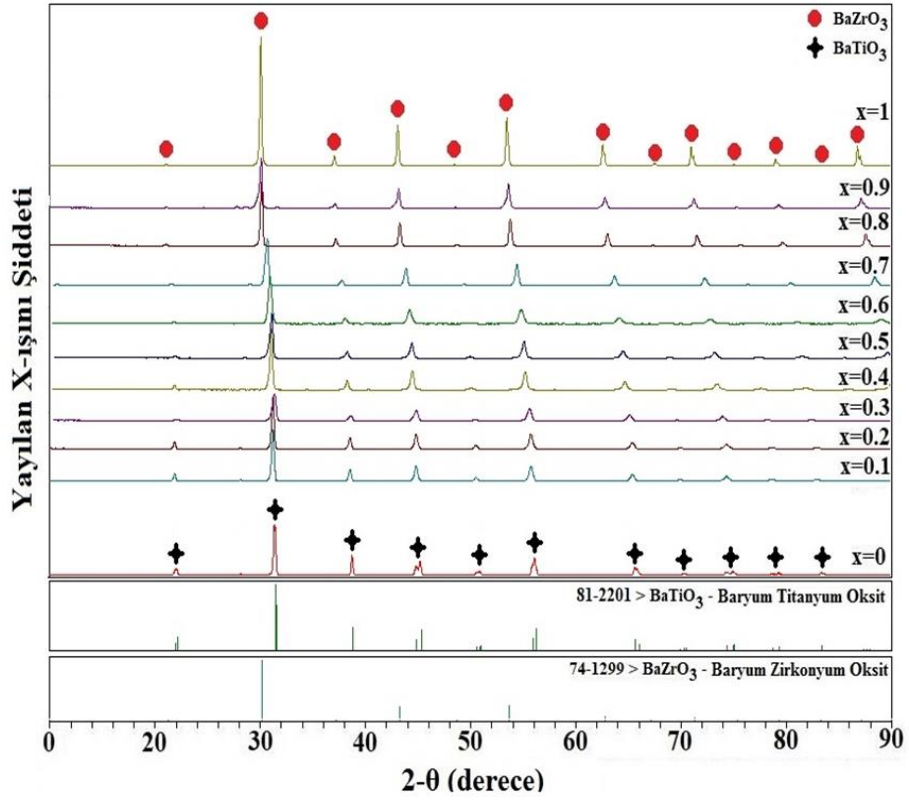


Şekil 4.21. 1250°C’de sinterlenen B₂O₃ katkılı Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ seramiklerin X-ışınları analizi

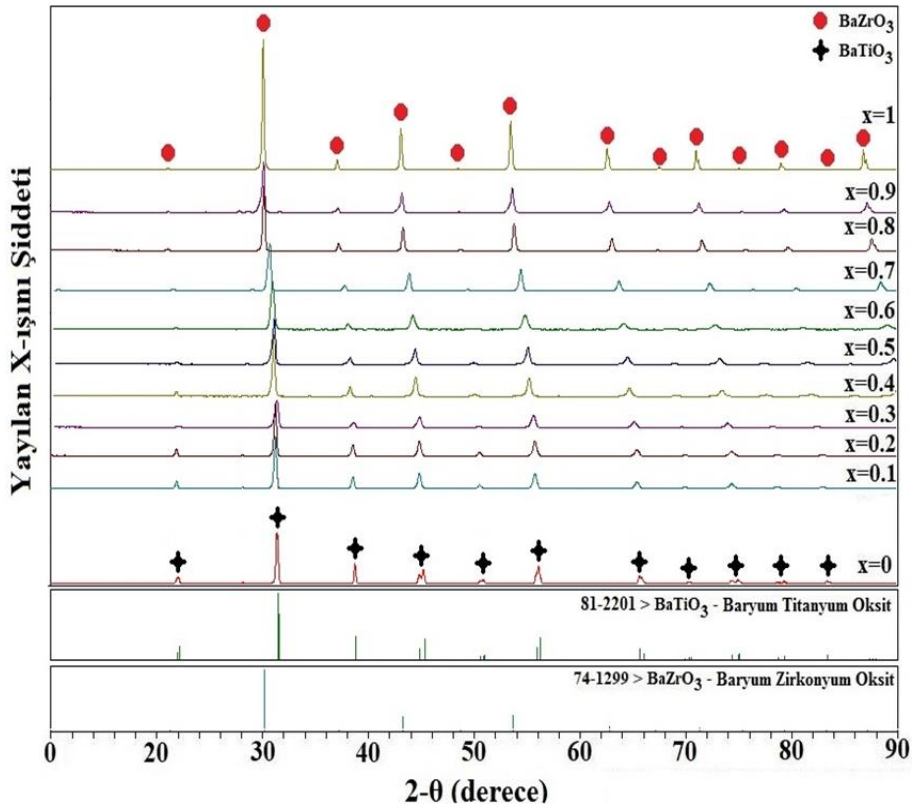
Şekil 4.20. ve Şekil 4.21.'deki X-ışınlarında tetragonal $BaTiO_3$ pikinin $x=0$ ve $x=0.1$ için oluştuğu $x=0.2$ 'den sonra tetragonalitenin hızlı bir şekilde kaybolduğu ve seramik malzemelerin tetragonal fazdan kübik faza döndüğü tespit edilmiştir. $1250^\circ C$ sıcaklıktaki sinterleme işlemlerinde hem B_2O_3 katkısız, hem de katkılı karışımların sinterleme sırasındaki termokimyasal reaksiyonların tamamlanamadığı görülmektedir. Bu sıcaklıkta perovskite fazlar oluşmaya başlasa da yeterince oluşmamış ve önemli miktarda reaksiyona girmeyen bileşenler BZT sistemde bulunmaktadır. Özellikle bu durum $x=0.2$ 'den sonra açık bir şekilde görülmektedir. Bunlar $BaCO_3$, BaO ve ZrO_2 bileşenleri olarak X-ışınları analizlerinde tespit edilmiştir.

$1350^\circ C$ 'de sinterlenen B_2O_3 katkılı ve katkısız $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ seramiklerin X-ışınları analizi: Sitokiyometrik oranlarda karıştırıldıktan sonra preslenip pellet haline gelmiş B_2O_3 katkılı ve katkısız $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ ($0 \leq x \leq 1.00$) seramik malzemelerin $1350^\circ C$ 'de 4 saat süre ile sinterlendikten sonra elde edilen X-ışınları analizleri sırasıyla Şekil 4.22. ve Şekil 4.23.'de verilmiştir.

$1350^\circ C$ sıcaklıktaki sinterleme işlemlerinden hemen sonra elde edilen X-ışınlarında ise tetragonal $BaTiO_3$ 'nin oluştuğu daha sonra artan ZrO_2 ilavesi ile birlikte tetragonalden ortorombik ve rombohedral faza dönüştüğü sırasıyla $x=0$, $x=0.1$ ve $x=0.2$ bileşimleri için tespit edilmiştir. $x=0.3$ bileşiminde rombohedral ve tetragonal fazlarının bir arada bulunduğu düşünülmektedir. Artan ZrO_2 ilavesiyle $x=0.4$ ve $x=0.4$ 'ten sonra yapıda sadece kübik fazın oluştuğu gözlemlenmiştir. Ayrıca $1350^\circ C$ 'de ki sinterleme sıcaklığında, termokimyasal reaksiyonların tamamıyla gerçekleştiği ve kalıntı fazların XRD analizlerinde görülmediği saptanmıştır. Bununla birlikte perovskite yapısında bulunan $BaTiO_3$ fazının ZrO_2 ilavesiyle 2θ değerlerinin düştüğü, yani kafeslerin distorsiyona uğrayarak kafes parametrelerini değiştirdiği de gözlemlenmiştir. ZrO_2 ilavesi arttıkça XRD diyagramında yer alan piklerin buldukları konumdan daha düşük 2θ değerlerine doğru kaydığı da tespit edilmiştir. X-ışınları piklerinde gözlemlenen bu bulguların $1450^\circ C$ sıcaklıkta sinterlenen seramik malzemeler içinde oluştuğu görülmüştür (Şekil 4.24. ve Şekil 4.25.).



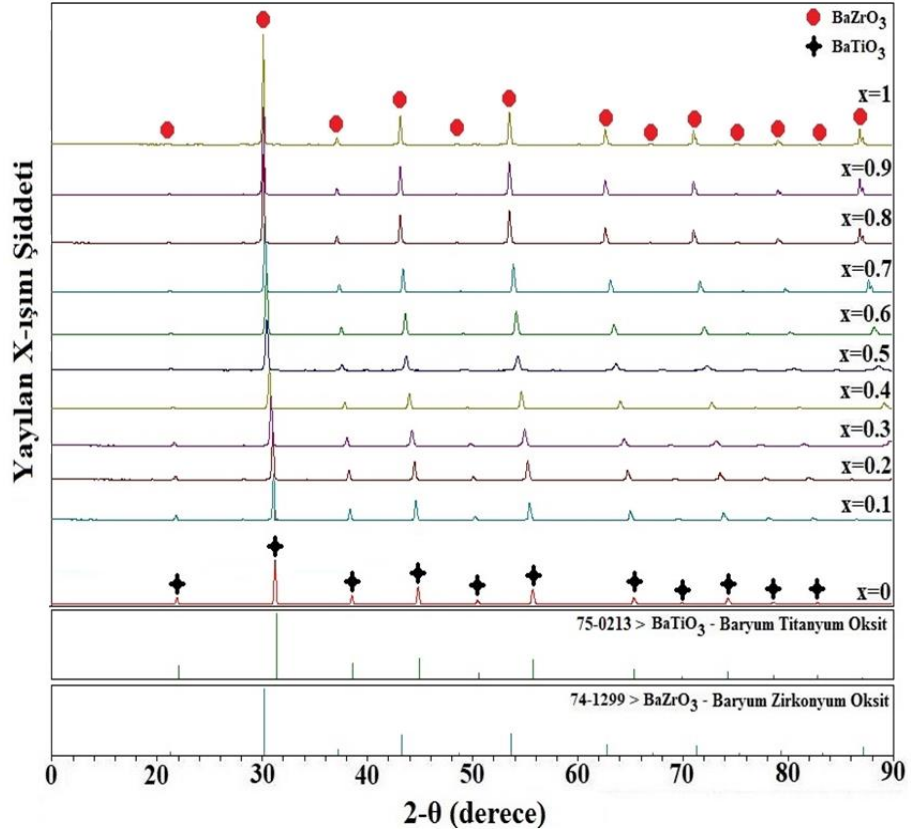
Şekil 4.22. 1350°C'de sinterlenen Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ seramiklerin X-ışınları analizi



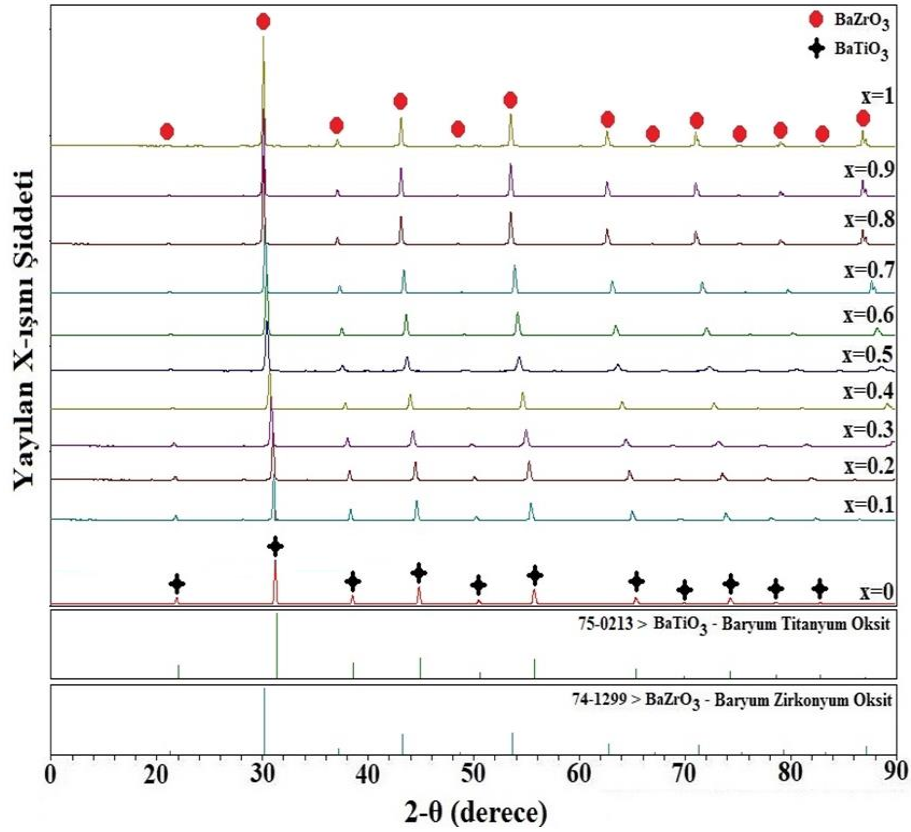
Şekil 4.23. 1350°C'de sinterlenen B₂O₃ katkılı Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ seramiklerin X-ışınları analizi

1450°C’de sinterlenen B₂O₃ katkılı ve katkısız Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ seramiklerin X-ışınları analizi: Sitokiyometrik oranlarda karıştırıldıktan sonra preslenip pellet haline gelmiş B₂O₃ katkılı ve katkısız Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ (0≤x≤1.00) seramik malzemelerin 1450°C’de 4 saat süre ile sinterlendikten sonra elde edilen X-ışınları analizleri sırasıyla Şekil 4.24. ve Şekil 4.25.’da verilmiştir.

1450°C sıcaklıktaki sinterlenen numunelerin X-ışınları analizlerinde oluşan piklerin çok daha keskin ve belirgin olduğu gözlemlenmiştir. 1450°C’deki sıcaklıkta tetragonal faz yapısı x=0.6’dan sonra kübik faza dönüşmüştür. Tüm sıcaklıklarda elde edilen X-ışınlarında baryum titanat seramiklerin içerisine ZrO₂ miktarı x=0’dan x=1’e doğru arttıkça difraksiyon piklerinin sola doğru kaydığı görülmüştür. Bu durum farklı iyonik çapa sahip Ti⁴⁺ ve Zr⁴⁺ iyonlarının baryum titanat seramiklerde latis parametresinde gerçekleştirdiği artıştan dolayı oluşmuştur.



Şekil 4.24. 1450°C’de sinterlenen Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ seramiklerin X-ışınları analizi

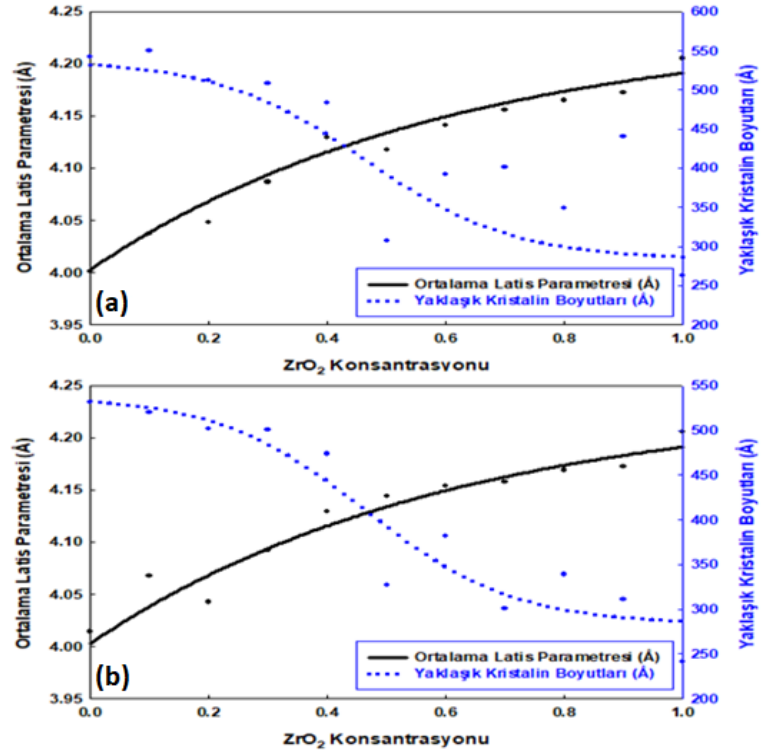


Şekil 4.25. 1450°C’de sinterlenen B₂O₃ katkılı Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ seramiklerin X-ışınları analizi

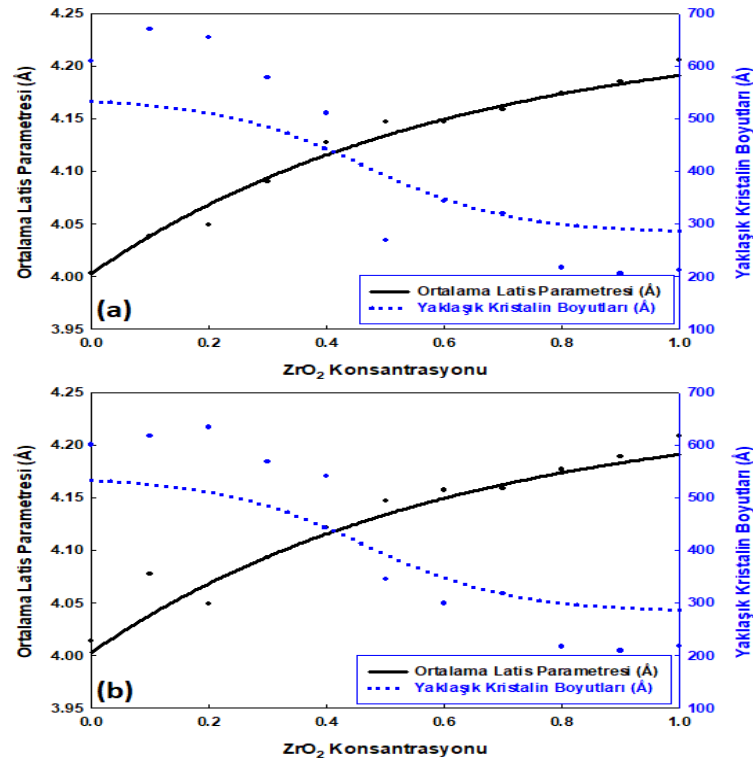
4.12. Sinterlenen Seramiklerin Latis Parametresi ve Kristalin Boyutları

Farklı sıcaklıklarda sinterlenen seramik malzemelerin kafes parametrelerindeki değişim en yüksek X ışınları piklerinden faydalanılarak (yaklaşık olarak $2\theta \approx 30^\circ, 45^\circ$ ve 56°), küçük kareler yöntemi (pseudo-voigt model) ve yaklaşık kristalin boyutları FWHM eğrilerinden Debye-Scherrer eşitlikleri kullanılarak elde edilmiştir. Bilindiği üzere Zr^{4+} iyonlarının elektronik yoğunluğu Ti^{4+} iyonlarının elektronik yoğunluğundan daha yüksektir. Bu nedenle $BaTiO_3$ içerisine farklı oranlarda ZrO_2 ilavesinin yapılması ile birim hücre hacminde genişleme meydana gelecektir. Bu durumda da seramik malzemelerin latis sabiti, Zr^{4+} iyonu (yarıçapı 0.72 \AA) ile Ti^{4+} 'ün yarıçapı 0.605 \AA) B-site ikamesine bağlı olarak artmaktadır. Zr^{4+} iyonunun yarıçapı, Ti^{4+} iyonunun yarıçapından daha yüksek olduğundan dolayı, katı-katı reaksiyon sinterlenme prosesinde perovskit fazı oluşturmak için Zr^{4+} 'ün difüzyonu için yüksek enerjilere ihtiyaç duymaktadır. Bu nedenden dolayı büyük boyutlu Zr^{4+} iyonlarının difüzyonu için daha yüksek sinterleme sıcaklıklarına gerek olacaktır. Literatürdeki [112-116] mevcut çalışmalardan da gözlemlendiği gibi artan sinterleme sıcaklığı ile elde edilen X-ışınları piklerinde d mesafesindeki artıştan dolayı daha düşük açılı taraflara doğru kaydığı gözlemlenmiştir. Sonuç olarak yapılan bu tez çalışmasında $BaTiO_3$ içerisine farklı oranlarda ZrO_2 ilavesinin yapılması ile latis parametrelerinde artış kristalin boyutlarında da azalma tespit edilmiştir. Sinterleme sıcaklığı 1250°C 'den 1450°C 'ye yükseldiğinde seramik malzemelerde tanelerin düşük sıcaklıkta sinterlenen malzemelere göre daha da büyüdüğü yapı içerisine ZrO_2 ilavesi yapıldıkça tane büyümesini durdurucu özellikte etki gösterdiği de gözlemlenmiştir. 1250°C - 1350°C ve 1450°C 'de B_2O_3 katkısı yapılarak sinterlenen seramik malzemelerin X-ışınları analizleri değerlerinden hesaplanan ortalama latis parametresi ve ortalama kristalin boyutları değerlerinin tıpkı B_2O_3 katkısız seramik malzemelerde olduğu gibi aynı tarzda değişim gösterdiği tespit edilmiştir.

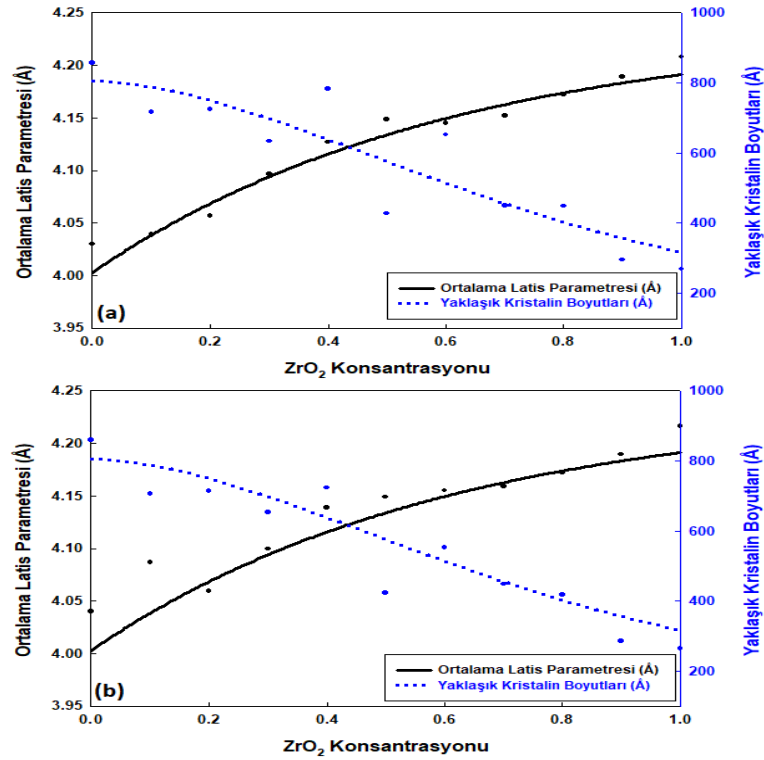
1250°C , 1350°C ve 1450°C 'de B_2O_3 katkılı ve katkısız olarak sinterlenen $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ ($0 \leq x \leq 1.00$) seramiklerin X-ışınları analizlerinden elde edilen ortalama latis parametresi ve ortalama kristalin boyutlarını gösteren grafikler sırasıyla Şekil 4.26, Şekil 4.27 ve Şekil 4.28.'de verilmiştir.



Şekil 4.26. 1250°C'de sinterlenen Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ seramiklerin ortalama latis parametresine karşı ortalama kristalin boyutları grafiği (a) B₂O₃ katkısız, (b) B₂O₃ katkılı



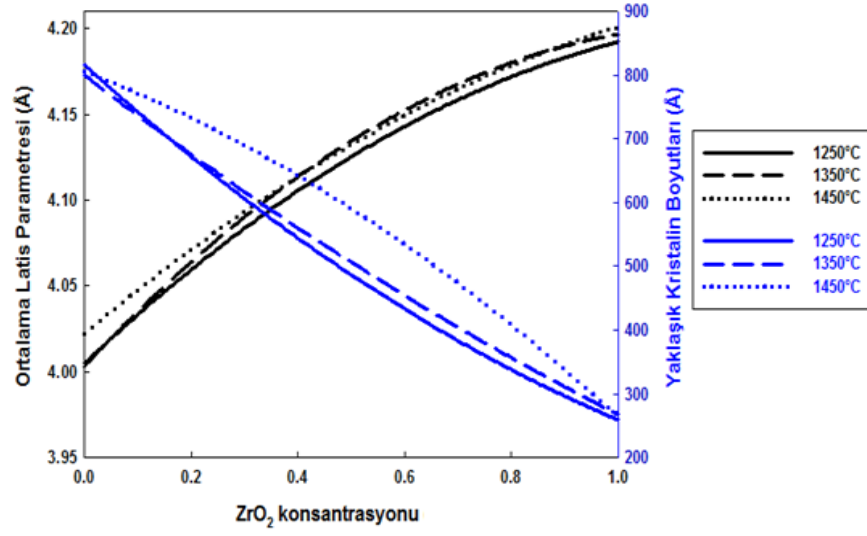
Şekil 4.27. 1350°C'de sinterlenen Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ seramiklerin ortalama latis parametresine karşı ortalama kristalin boyutları grafiği. (a) B₂O₃ katkısız, (b) B₂O₃ katkılı



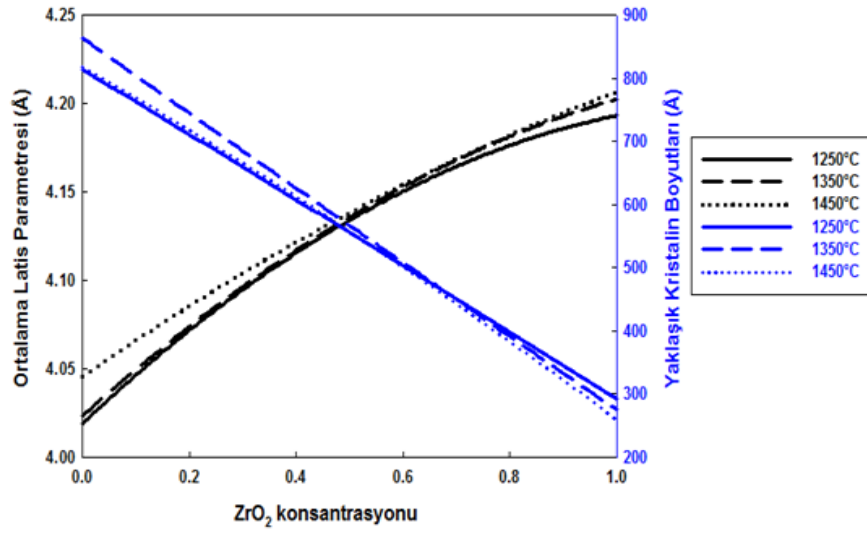
Şekil 4.28. 1450°C’de sinterlenen Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ seramiklerin ortalama latis parametresine karşı ortalama kristalin boyutları grafiği. (a) B₂O₃ katkısız, (b) B₂O₃ katkılı

1250°C, 1350°C ve 1450°C’de B₂O₃ katkılı ve katkısız olarak 4 saat süre ile sinterlenen Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ (0 ≤ x ≤ 1.00) seramiklerin ZrO₂ miktarına karşı ortalama latis parametresi ve ortalama kristalin boyutlarını tek bir grafikte gösteren grafikler Şekil 4.29.’da ve Şekil 4.30.’da verilmiştir.

Hem B₂O₃ katkılı hem de katkısız perovskit seramik malzemeler için artan ZrO₂ katkısıyla kristalin boyutları küçülürken, latis parametrelerinin artış gözterdiği Şekil 4.26., Şekil 4.27. ve Şekil 4.28.’de açık bir şekilde görülmektedir. Ortalama olarak latis parametresindeki artış %5,22 nispetine kadar çıkarken, oluşan kristalin boyutları %68,18 oranına kadar düşüş göstermiştir.



Şekil 4.29. 1250°C, 1350°C ve 1450°C'de sinterlenen Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ seramiklerin ortalama latis parametresine karşı ortalama kristalin boyutları grafiği

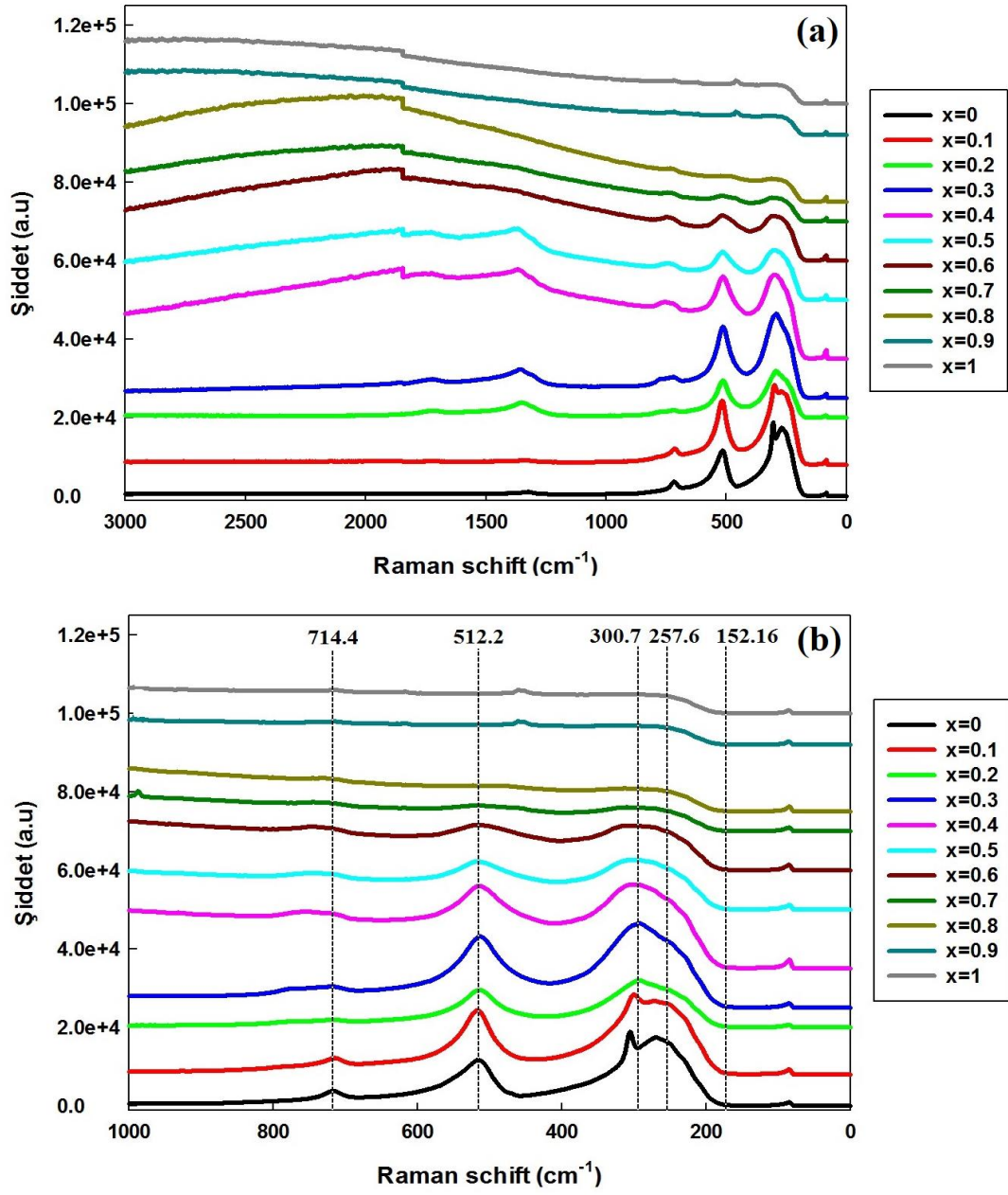


Şekil 4.30. 1250°C, 1350°C ve 1450°C'de sinterlenen B₂O₃ katkılı Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ seramiklerin ortalama latis parametresine karşı ortalama kristalin boyutları grafiği

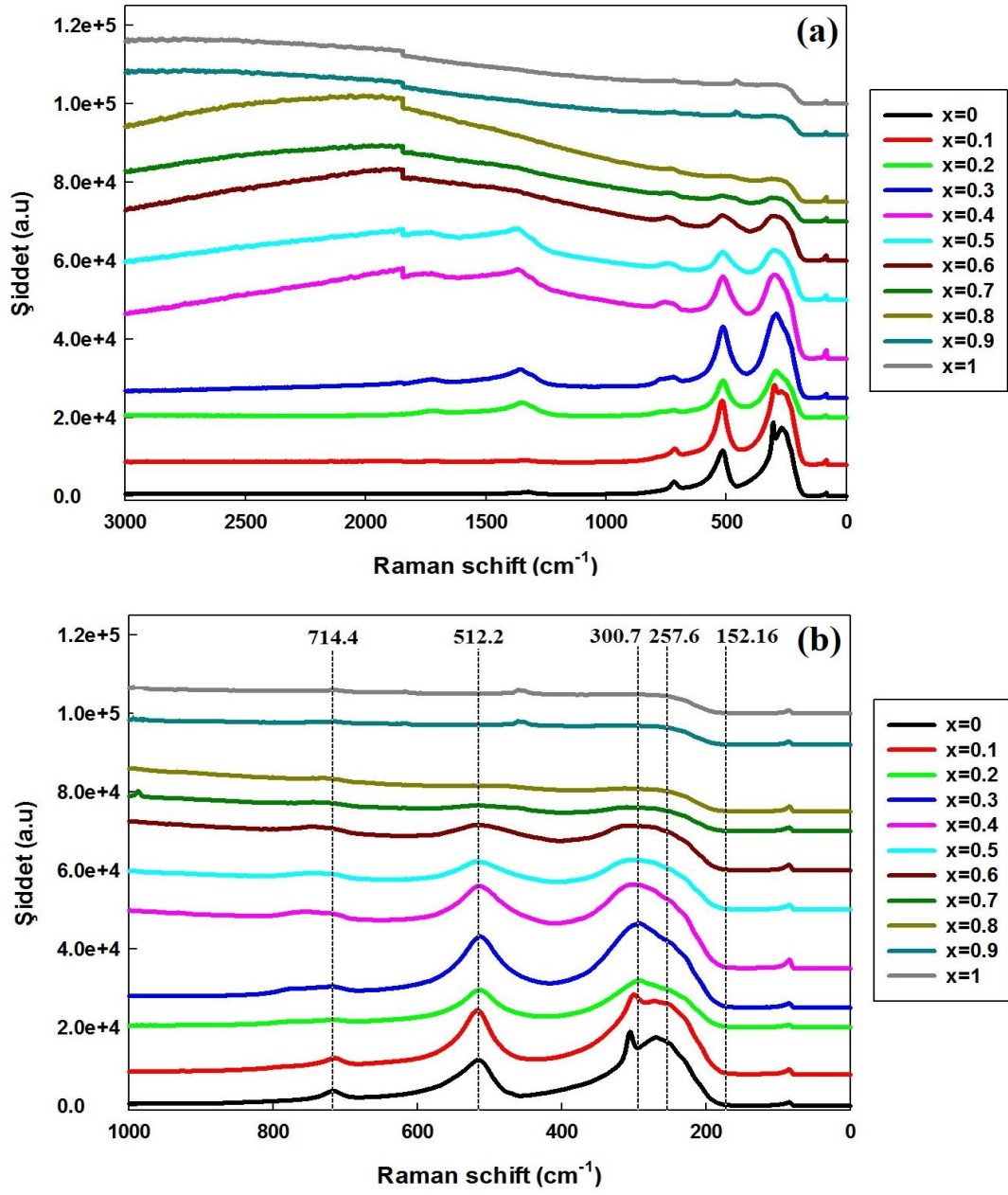
4.13. Sinterlenen $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ Seramiklerin Raman Analizleri

1250°C, 1350°C ve 1450°C'de (B_2O_3 katkısı ve B_2O_3 katkılı) 4 saat süre ile sinterlenen $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ ($0 \leq x \leq 1.00$) seramik malzemelerin Raman spektroskopisi analizleri yapılmıştır. Nükleer bölge grubu analizine göre, tetragonal $P4mm$ (C_{4v}^1) kristal simetrisinin Raman aktif titreşimi $3A_1 + B_1 + 4E$ ile temsil edilmektedir. Uzun menzilli elektrostatik kuvvetler, enlemesine ve uzunlamasına titreşimlere sebep olur ki, bu da bölünmüş Raman aktif titreşimleri $3[A_1 (TO) + A_1 (LO)] + B_1 + 4[E(TO) + E(LO)]$ ile temsil edilir. Detaylı titreşimlerin oluşumu kaydedilen spektrumlarda gösterilmiştir (Raman spektralarında (b) ile ifade edilen detaylı bant aralıkları). Oluşan $BaTiO_3$ fazı Raman saçılması ile tespit edilmiştir. Oluşan Raman spektrasındaki bantlar $250, 520$ ve 720 cm^{-1} civarındadır ve keskin bir şekilde zirve yapan pik 306 cm^{-1} civarındadır. Öte yandan, kübik $Pm3m$ (O_h^1) simetrisinin tüm titreşimleri, Ramanın aktif normal modlarını içermeyen $3F_{1u} + F_{2u}$ ile temsil edilir. Raman aktif modlarında, $BaTiO_3$ polimorf malzemelerinde genel olarak Ti atomlarının pozisyonuyla ilişkili lokal bozukluktan kaynaklanabilecek 250 ve 520 cm^{-1} civarında geniş bantlar gösterir. Bununla birlikte, kübik ve tetragonal $BaTiO_3$ için Raman saçılım özellikleri yaklaşık olarak $297, 523$ ve 720 cm^{-1} 'de gözlenebilir. Yüksek nisbi yoğunluğu sahip $BaTiO_3$ tozların Raman spektralarında oluşturduğu band aralığı 720 cm^{-1} 'de oluşmuştur. Sinterlenen $Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$ seramik malzemelerin Raman spektroskopisi analizlerinde ZrO_2 ilavesi ile oluşan bantların daha geniş bir hal aldığı ve sıcaklık arttıkça daha düzgün piklerin oluştuğu gözlemlenmiştir. İlave edilen düşük miktarlardaki B_2O_3 'in Raman spektralarında bariz değişiklikler oluşturmadığı tespit edilmiştir.

1250°C'de sinterlenen B_2O_3 katkılı ve katkısız $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ seramiklerin Raman spektroskopisi analizleri: 1250°C'de B_2O_3 katkılı ve katkısız olarak sinterlenen $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ ($0 \leq x \leq 1.00$) seramiklerin Raman spektroskopisi analizleri yapılmıştır. Şekil 4.31. (B_2O_3 katkısız) ve Şekil 4.32.'de (B_2O_3 katkılı) elde edilen $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ seramiklere ait Raman spektroskopi analizleri $0-3000 \text{ cm}^{-1}$ bant aralıklarında verilmiştir. Şekil 4.31.(b) ve Şekil 4.32. (b)'de ise Raman spektroskopisine ait detaylı bant aralıkları belirtilmiştir.

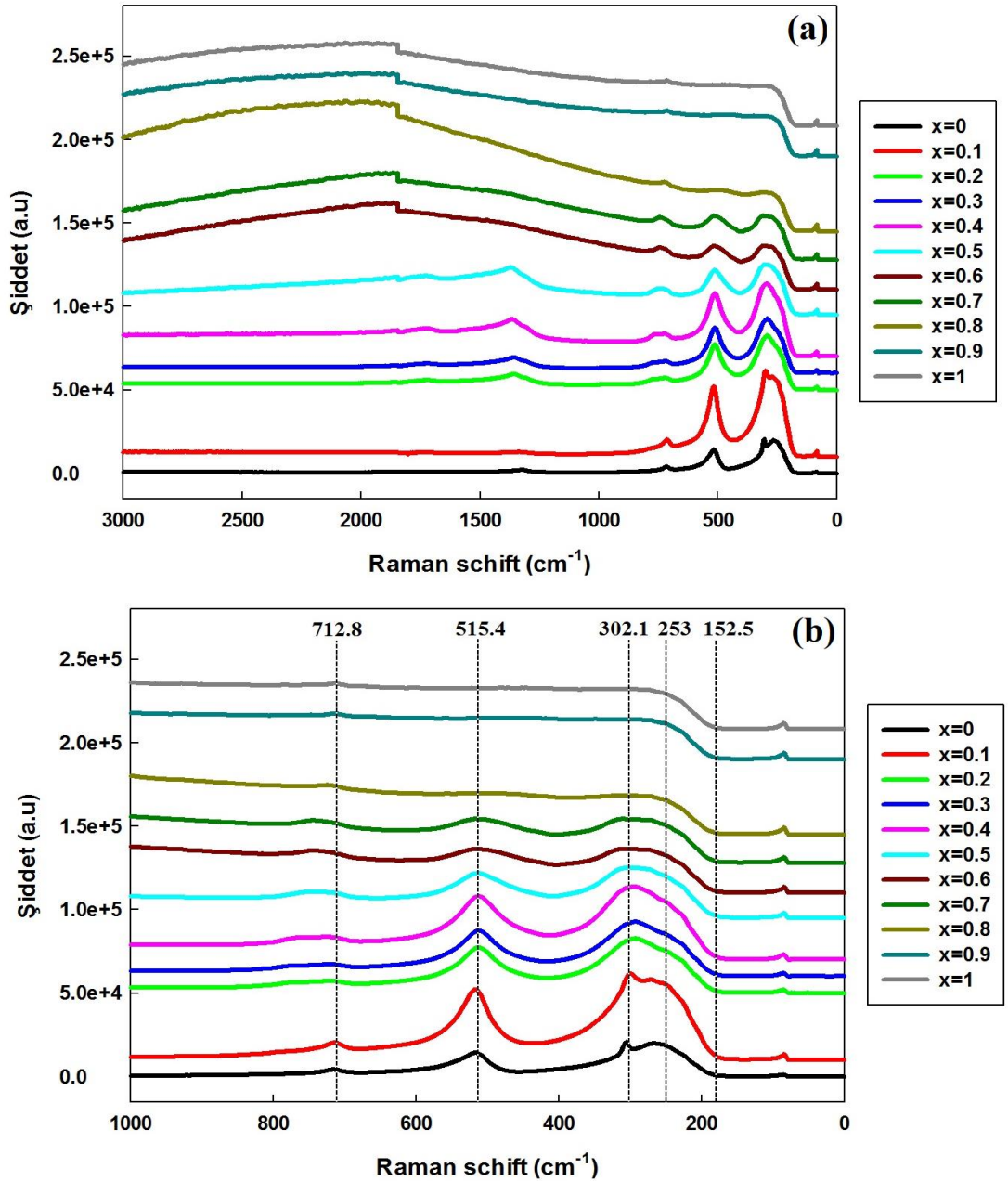


Şekil 4.31. 1250°C’de sinterlenen Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ seramiklerin Raman spektroskopisi analizleri
(a) 0-3000cm⁻¹ bant aralıkları, (b) 0-1000cm⁻¹ bant aralıkları

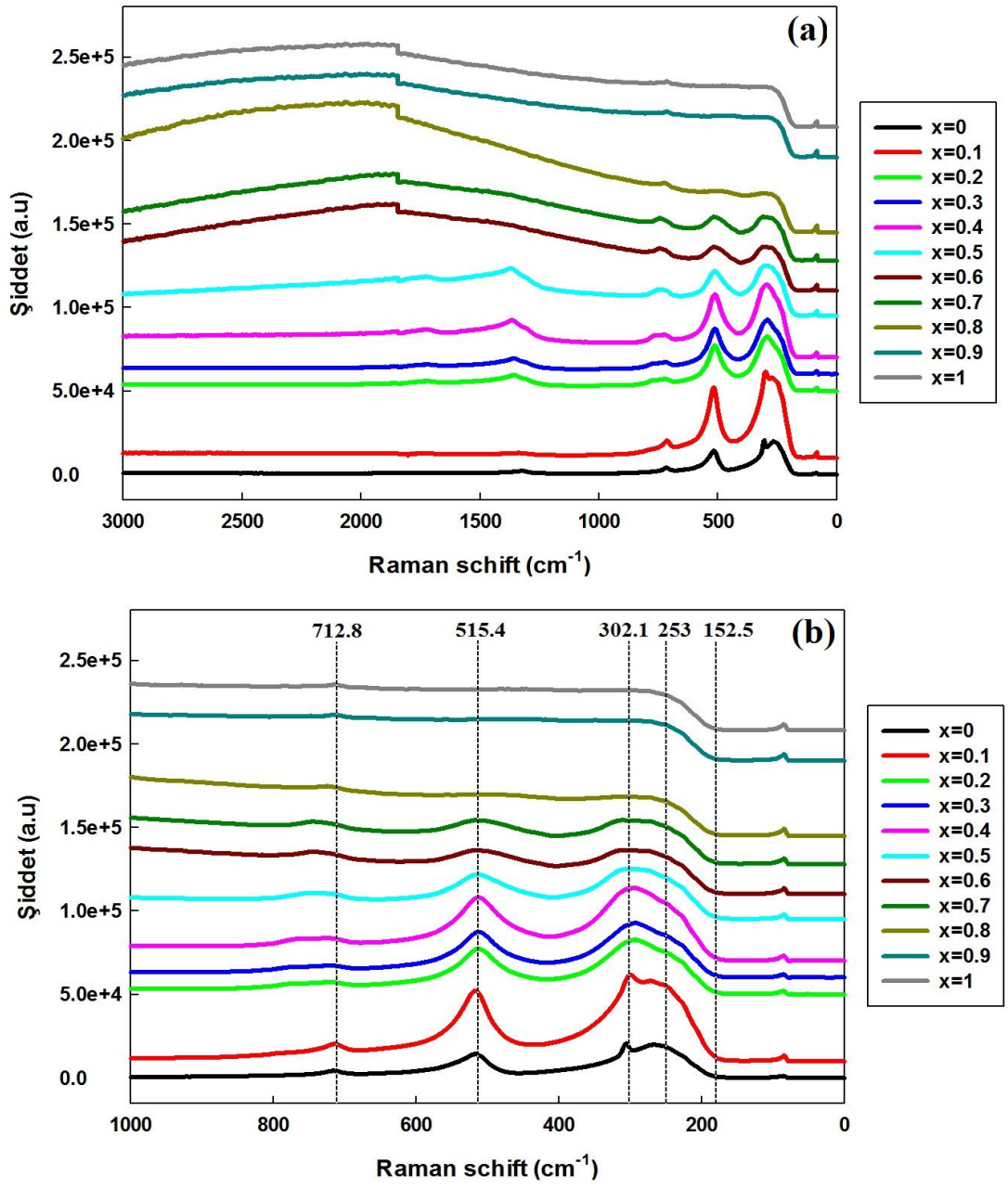


Şekil 4.32. 1250°C 'de sinterlenen B_2O_3 katkılı $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ seramiklerin Raman spektroskopisi analizleri
(a) $0\text{-}3000\text{cm}^{-1}$ bant aralıkları, (b) $0\text{-}1000\text{cm}^{-1}$ bant aralıkları

1350°C’de sinterlenen B₂O₃ katkılı ve katkısız Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ seramiklerin Raman spektroskopisi analizleri: 1350°C’de B₂O₃ katkılı ve katkısız olarak sinterlenen Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ (0≤x≤1.00) seramiklerin Raman spektroskopisi analizleri yapılmıştır. Şekil 4.33. (B₂O₃ katkısız) ve Şekil 4.34.’de (B₂O₃ katkılı) elde edilen Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O₃ seramiklere ait Raman spektroskopisi analizleri 0-3000cm⁻¹ bant aralıklarında verilmiştir. Şekil 4.33.(b) ve Şekil 4.34. (b)’de ise Raman spektroskopisine ait detaylı bant aralıkları belirtilmiştir.

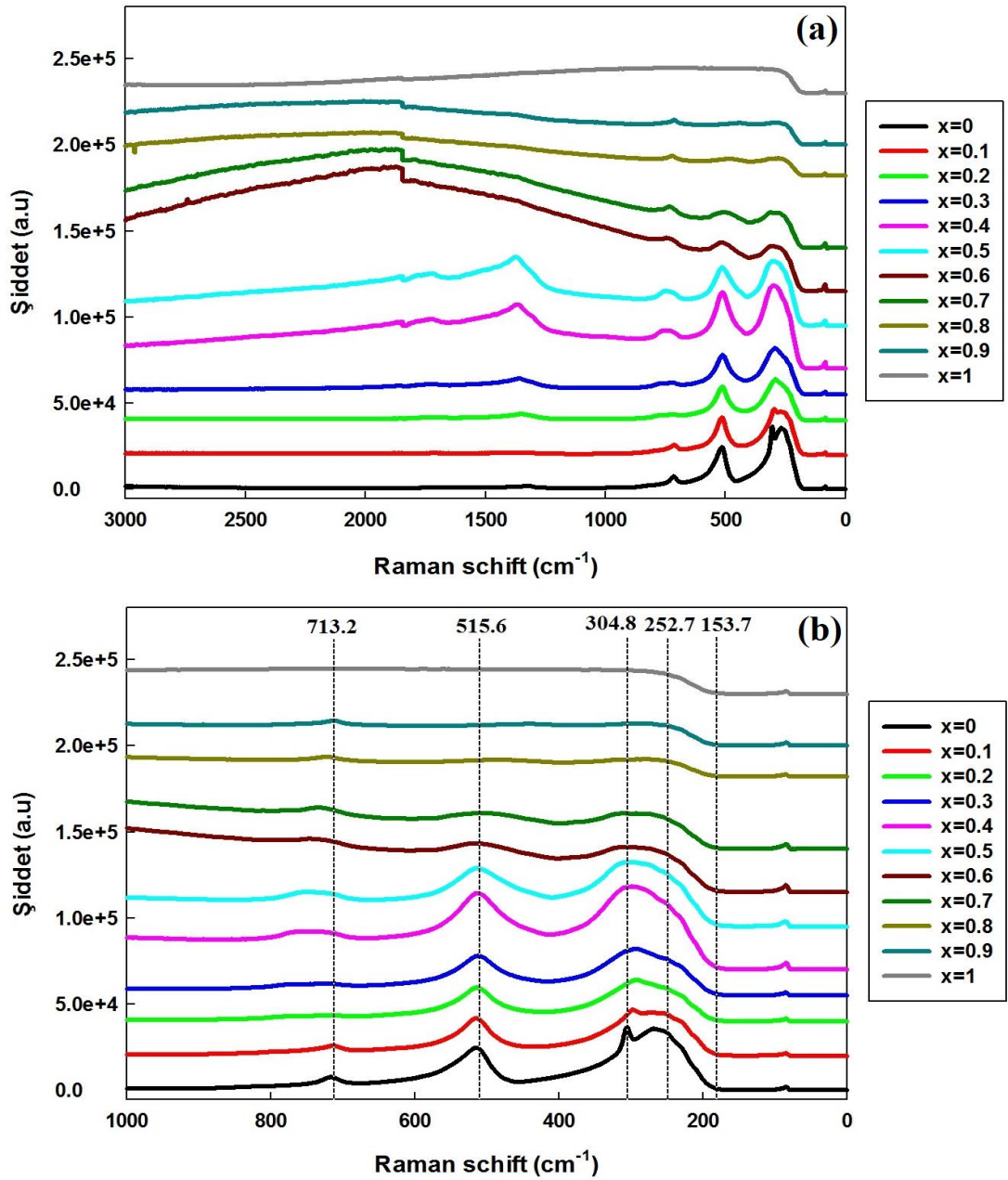


Şekil 4.33. 1350°C’de sinterlenen Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ seramiklerin Raman spektroskopisi analizleri (a) 0-3000cm⁻¹ bant aralıkları, (b) 0-1000cm⁻¹ bant aralıkları

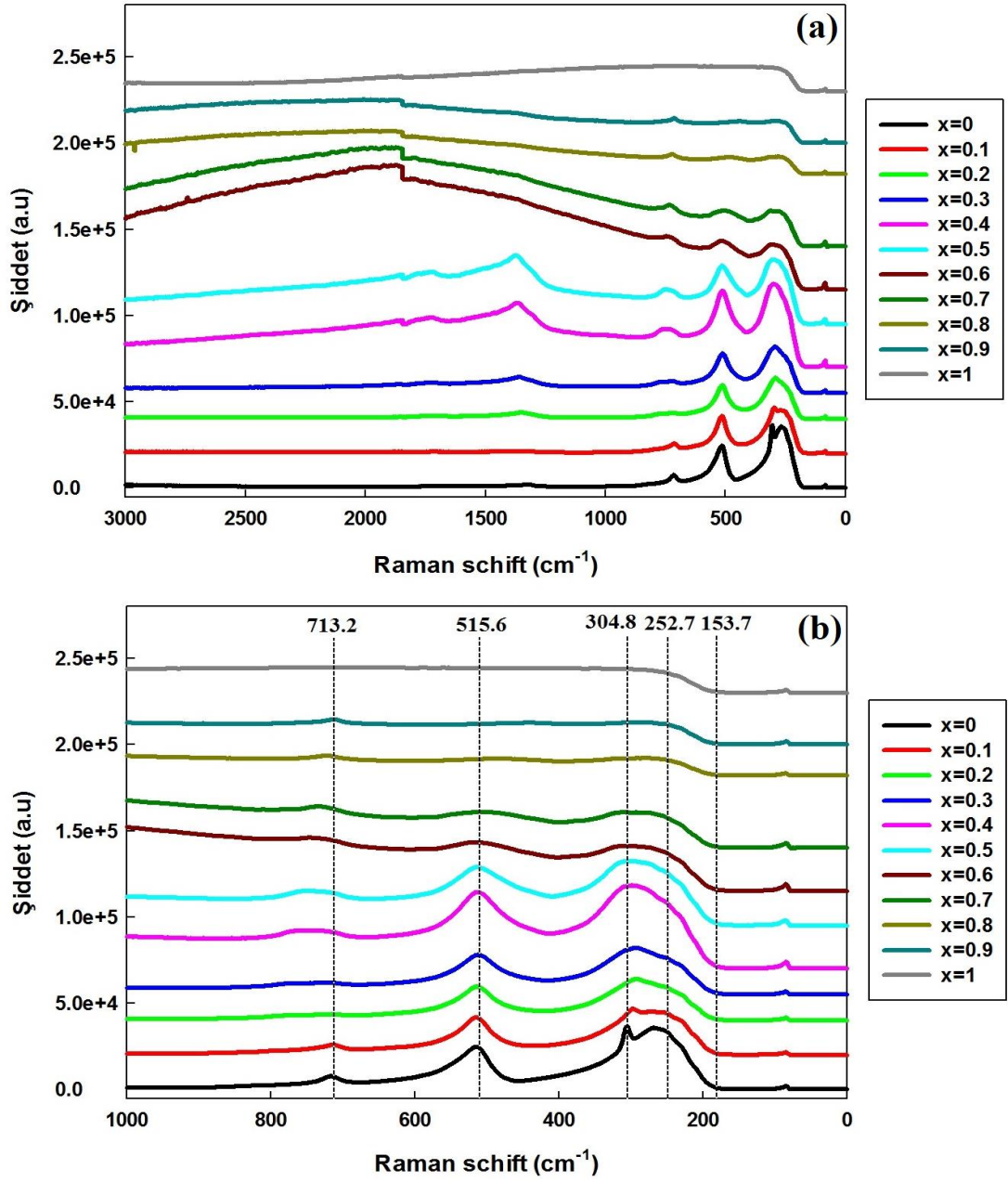


Şekil 4.34. 1350°C 'de sinterlenen B_2O_3 katkılı $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ seramiklerin Raman spektroskopisi analizleri (a) $0\text{-}3000\text{cm}^{-1}$ bant aralıkları, (b) $0\text{-}1000\text{cm}^{-1}$ bant aralıkları

1450°C’de sinterlenen B₂O₃ katkılı ve katkısız Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ seramiklerin Raman spektroskopisi analizleri: 1450°C’de B₂O₃ katkılı ve katkısız olarak sinterlenen Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ (0≤x≤1.00) seramiklerin Raman spektroskopisi analizleri yapılmıştır. Şekil 4.35. (B₂O₃ katkısız) ve Şekil 4.36.’da (B₂O₃ katkılı) elde edilen Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O₃ seramiklere ait Raman spektroskopisi analizleri 0-3000cm⁻¹ bant aralıklarında verilmiştir. Şekil 4.35.(b) ve Şekil 4.36. (b)’de ise Raman spektroskopisine ait detaylı bant aralıkları belirtilmiştir.



Şekil 4.35. 1450°C’de sinterlenen Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ seramiklerin Raman spektroskopisi analizleri (a) 0-3000cm⁻¹ bant aralıkları, (b) 0-1000cm⁻¹ bant aralıkları



Şekil 4.36. 1450°C’de sinterlenen B_2O_3 katkılı $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ seramiklerin Raman spektroskopisi analizleri (a) 0-3000 cm^{-1} bant aralıkları, (b) 0-1000 cm^{-1} bant aralıkları

4.14. Sinterlenen $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ Seramiklerin SEM Fotoğrafları

Farklı sıcaklıklarda sinterlenen ve B_2O_3 katkılı ve katkısız olarak hazırlanan $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ ($0 \leq x \leq 1.00$) seramik malzemeler literatüre uygun prosedürde metalografik olarak hazırlanmış ve termal olarak dağıldıktan sonra mikroyapı görüntüleri elde edilmiştir.

Yapılan incelemeler sonucunda farklı sıcaklık ve katkılarla sinterlenen numunelerin mikroyapı görüntülerinde, farklı kompozit karakterlerde yapıların kontrast farklılıkları oluşturduğu görülmektedir. Bu durum özellikle numunelerin yüksek büyütme fotoğraflarında çok daha açık bir şekilde görülmektedir.

$1250^\circ C$ 'de üretilen numunelerin mikroyapıları incelendiğinde yapı içerisinde $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ ($x=0$, $x=0.1$ ve $x=0.2$ hariç) beyaz renkli fazların çok fazla olduğu bu yapıların sinterlenmeden kalan ZrO_2 fazları olduğu görülmüştür. Düşük miktarlarda B_2O_3 ilavesinde kısmen $1250^\circ C$ 'de sinterlenen numunelere etki ettiği fakat ZrO_2 miktarı %20 molden fazla ilave edildiğinde sinterleme işleminin aynı şekilde tam olarak gerçekleşmediği görülmüştür.

Sinterleme sıcaklığının artışının $1350^\circ C$ 'ye çıkmasıyla $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ seramiklerde $x=0.4$ 'e kadar sinterlenme safhalarının tamamlandığı B_2O_3 ilavesi ile sinterleme işleminde $x=0.5$ 'ten sonra sinterlenmeden kalan ZrO_2 miktarının tekrar fazla miktarda olduğu ve yapı içerisinde boşlukların giderilemediği gözlemlenmiştir.

$1450^\circ C$ 'de sinterlenen numuneler için sıcaklık artışıyla birlikte $1250^\circ C$ ve $1350^\circ C$ 'ye göre sinterlenme prosesinin çok daha iyi gerçekleştiği, elde edilen gözenek miktarlarının ve göreceli yoğunluk değerleri ile de mikroyapı fotoğraflarının uyumlu sonuçlar oluşturduğu kanısına varılmıştır. $1450^\circ C$ 'de sinterlenen ve içerisine $x=0.6$ 'ya kadar ZrO_2 ilavesi yapılan numunelerde yoğunlaşmanın çok daha iyi olduğu $1450^\circ C$ 'de B_2O_3 ilavesi ile elde edilen numunelerde ise $x=0.7$ 'den sonra seramik tozlarının birbirine tutunduğu ve ancak sinterlenme safhasında boyun vermeye başladığı gözlemlenmiştir.

Sinterleme sıcaklığının artmasıyla ve B_2O_3 ilavesi ile yapı içerisindeki boşlukların azaldığı ve ilave edilen katkılardan dolayı herhangi bir camsı fazın oluşumuna sebebiyet vermeden sinter ve yoğunlaşma işleminin meydana geldiği görülmektedir.

Makro seviyede gözle yapılan incelemelerde de elde edilen seramik yapılar kompakt görülmesine rağmen mikro seviyede incelemelerde (optik, SEM ve FEG-SEM incelemelerinde) üretilen numunelerin sinterlebilirliği için düşük sıcaklıkların yeterli olmadığı saptanmıştır. $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ seramiklerde ZrO_2 (x) içeriğindeki artış ile birlikte ortalama tane boyutunda bir düşüş vardır. Artan ZrO_2 içeriği ile birlikte meydana gelen tane boyutundaki düşüşün Ti^{4+} iyonuna göre daha büyük bir iyonik yarıçapa sahip Zr^{4+} iyonunun daha yavaş difüzyonundan kaynaklandığı söylenebilir. Bahsedilen bu durum sinterlenen $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ seramiklerde ZrO_2 ilavesi ile düşük tane büyüme hızlarına sebep olmuştur [116]. Elde edilen mikroyapı fotoğrafları incelendiğinde ZrO_2 ilavesinin düşük oranlarda yapıldığı $Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$ seramiklerde (x=0.1, x=0.2 için) tane boyutunu saf $BaTiO_3$ 'e göre az miktarda da olsa artmış olduğu fakat daha sonra artan ZrO_2 miktarı ile tane boyutlarında düşüş meydana geldiği görülmüştür.

1250°C'de sinterlenen B_2O_3 katkılı ve katkısız $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ seramiklerin SEM görüntüleri: 1250°C'de B_2O_3 katkılı ve katkısız olarak sinterlenen $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ ($0 \leq x \leq 1.00$) seramiklerin SEM görüntüleri Şekil 4.37. ve Şekil 4.38.'de verilmiştir. 1250°C'de B_2O_3 katkılı ve katkısız olarak sinterlenen seramiklerin SEM fotoğrafları analizlerinde 1250°C'nin x=0.2 değerinden sonra sinterleme olayının tam olarak gerçekleşmediği Zr içeriğinden dolayı sinterlenen seramik malzemelerin daha yüksek sinterleme sıcaklıklarına gereksinim duydukları tespit edilmiştir. x=0.2 değerinden sonra elde edilen mikroyapı fotoğraflarına ayrıntılı bir biçimde bakıldığında küçük tane boyutuna sahip olan tozların düşük miktarlarda boyun vermeye çalıştığı fakat sinterleme sıcaklığının yetersiz olmasından dolayı seramik malzemelerin tam olarak sinterlenemediği kanısına varılmıştır. Yapılan B_2O_3 ilavesi ile sinterleme işlemi sonrasında görünür yoğunluk değerlerinde bir miktar artış kayıt edilmiş, yapı içerisinde gözenekli yapının özellikle yüksek miktarlardaki Zr içeriği ile birlikte arttığı gözlemlenmiştir.

Yapılan literatür çalışmalarında ZrO_2 ilaveli $BaTiO_3$ seramiklerin içerisinde B_2O_3 ilavesinin sinterleme sıcaklığını düşürdüğü fakat yüksek oranlarda B_2O_3 ilavesi yapıldığında ($>0,5\%$) B_2O_3 'in tane sınırlarında birikmesinden dolayı dielektrik özelliklerini düşürdüğü belirtilmiştir. Ayrıca sinterleme esnasında $1250^\circ C$ 'de yeterli bekleme süresine ulaşmadığı durumlarda seramik esaslı malzemelerde yapıyı tam olarak terk etmediği ve oluşabilecek camsı faz oluşumundan dolayı elektriksel özellikler üzerine olumsuz etkiler yarattığı bilinmektedir. Yapılan tez çalışması kapsamında düşük miktarlarda ilave edilen ZrO_2 içeriğinde B_2O_3 'in sinterleme sıcaklığına, gözenek miktarı değerlerine ve göreceli yoğunluk değerlerine olumlu katkısı gözlemlenmiştir.

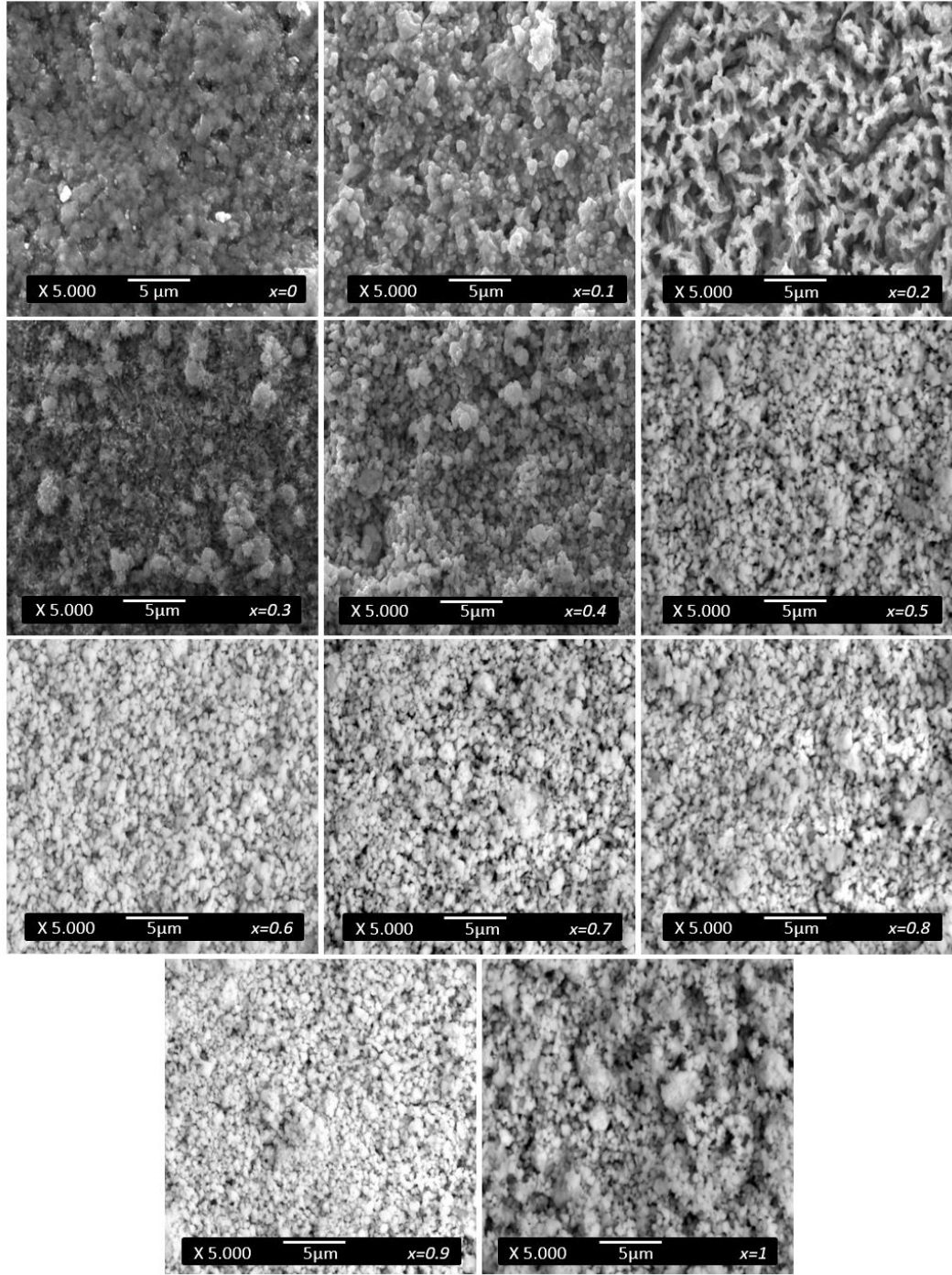
$1350^\circ C$ 'de sinterlenen B_2O_3 katkılı ve katkısız $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ seramiklerin SEM görüntüleri: $1350^\circ C$ 'de B_2O_3 katkılı ve katkısız olarak sinterlenen $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ ($0 \leq x \leq 1.00$) seramiklerin SEM görüntüleri Şekil 4.39. ve Şekil 4.40.'da verilmiştir.

$1450^\circ C$ 'de sinterlenen B_2O_3 katkılı ve katkısız $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ seramiklerin SEM görüntüleri: $1450^\circ C$ 'de B_2O_3 katkılı ve katkısız olarak sinterlenen $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ ($0 \leq x \leq 1.00$) seramiklerin SEM görüntüleri Şekil 4.41. ve Şekil 4.42.'de verilmiştir.

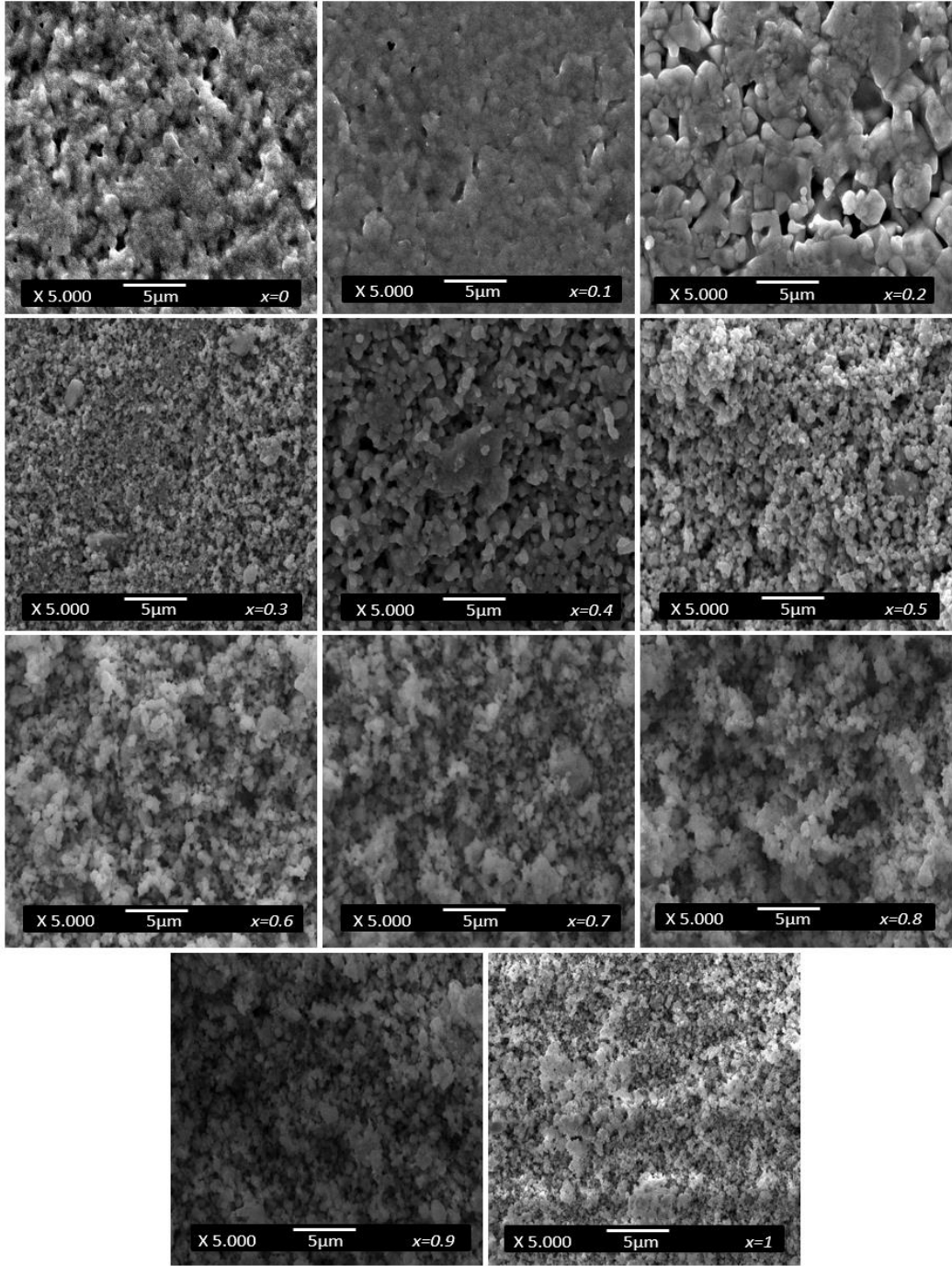
$1350^\circ C$ 'de ve $1450^\circ C$ 'de B_2O_3 katkılı ve katkısız olarak sinterlenen seramiklerin SEM fotoğrafları incelendiğinde elde edilen seramik numunelerin $1250^\circ C$ 'de sinterlenen seramiklere göre çok daha iyi sonuçlar verdiği tespit edilmiştir. Sinterleme sıcaklığının artmasıyla birlikte düşük mol oranlarında ilave edilen ZrO_2 yapı içerisinde çok daha iyi çözülmüş fakat $40\%-50\%$ molden sonra yoğun numuneler elde edilememiştir. Bu durum hem yüksek ergime sıcaklığına sahip zirkonyum oksit baryum titanat içerisinde yeterince difüze olamamasından ve katı – katı çözelti formunun oluşması için daha yüksek sıcaklıklara gereksinim duyulmasından kaynaklanmaktadır. Tespit edilen diğer bir durum ise; $1450^\circ C$ 'de yapılan sinterlemelerde oluşan tane yapısının $1250^\circ C$ ve $1350^\circ C$ 'de yapılan sıcaklıklara göre çok daha büyük olduğu sinterleme esnasında tüm kompozisyonlar için tane boyutunun arttığı görülmüştür. Tane boyutundaki bu artış tane sınırı hareketliliğinden dolayı kaynaklanmaktadır. BZT seramiklerin üretiminde kullanılan

öğütülmüş mikron altı boyutundaki tozların içerisinde bulunan nano boyuttaki tozların varlığı tane sınırı hareketliliğini arttırmış ve bu durum yüksek sıcaklıklarda tane büyümesi şeklinde ortaya çıkmış olabilir. 1450°C'de BZT seramiklerin kısmende olsa ergime noktasına yaklaşan bir sıcaklık olduğundan dolayı artan difüzyon sonucunda kütle taşınımı neticesinde yoğunluk artışı çok daha fazla olmuştur. 1250°C ve 1350°C'de sinterlenen BZT seramiklerin mikroyapı fotoğraflarında yapı içerisindeki tanelerin 1450°C'de sinterlenen numunelere göre daha küçük ve daha boşluklu olduğu görülmektedir. Sinterleme sıcaklığının 1450°C'de artmasıyla beraber tanelerin çok daha uniform hale geldiğini ve ortalama tane boyutu sayısının arttığı görülmektedir. BZT seramikler içerisindeki tanelerin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak büyümesi şu şekilde açıklanabilir;

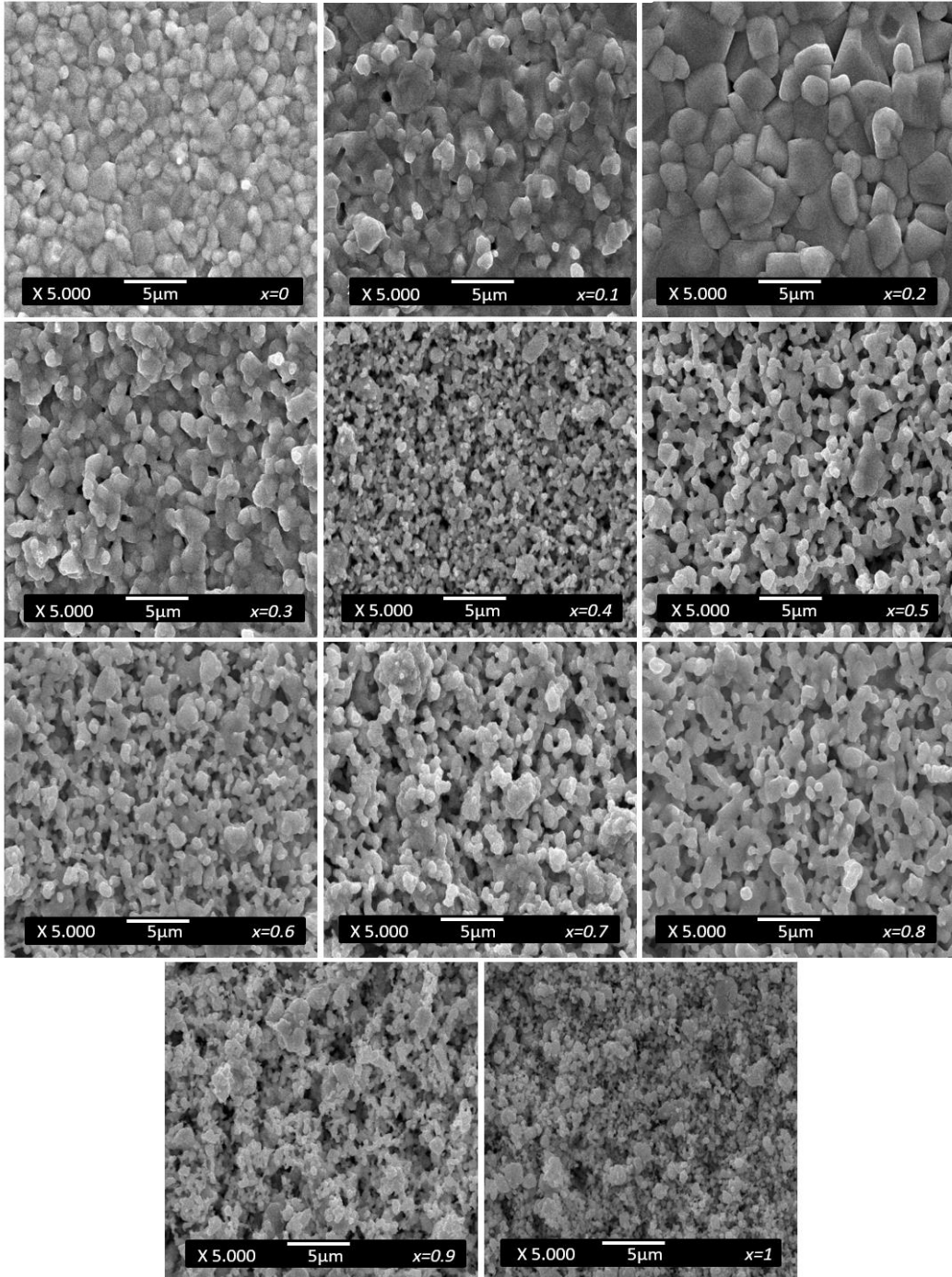
Yüksek sıcaklıkta sıkıştırılmış bir tozun yoğunlaşması için temel itici güç, yüzey serbest enerjisindeki değişimdir. Yüksek yüzey alanlı çok küçük taneler, yüksek yüzey serbest enerjisine sahiptirler ve böylece birbirleriyle bağlanarak yüzey alanlarını azaltmak için güçlü bir termodinamik itme gücüne sahiptirler. Tane büyümesinde itici güç veya tane büyüme hızı tane çapı ile ters orantılıdır ve bu durum toplam tane sınırı alanlarını azaltır. Tane boyutundaki artış seramik malzemelerde gözenek oluşumunu düşürür. SEM fotoğraflarına bakıldığı zaman 1250°C-1350°C-1450°C sıcaklıklarda yapılan sinterleme işlemleri için üç proses gerçekleşmiştir. Bu prosesler sırasıyla toparlanma, yeniden kristalleşme ve tane büyümesidir [118-124].



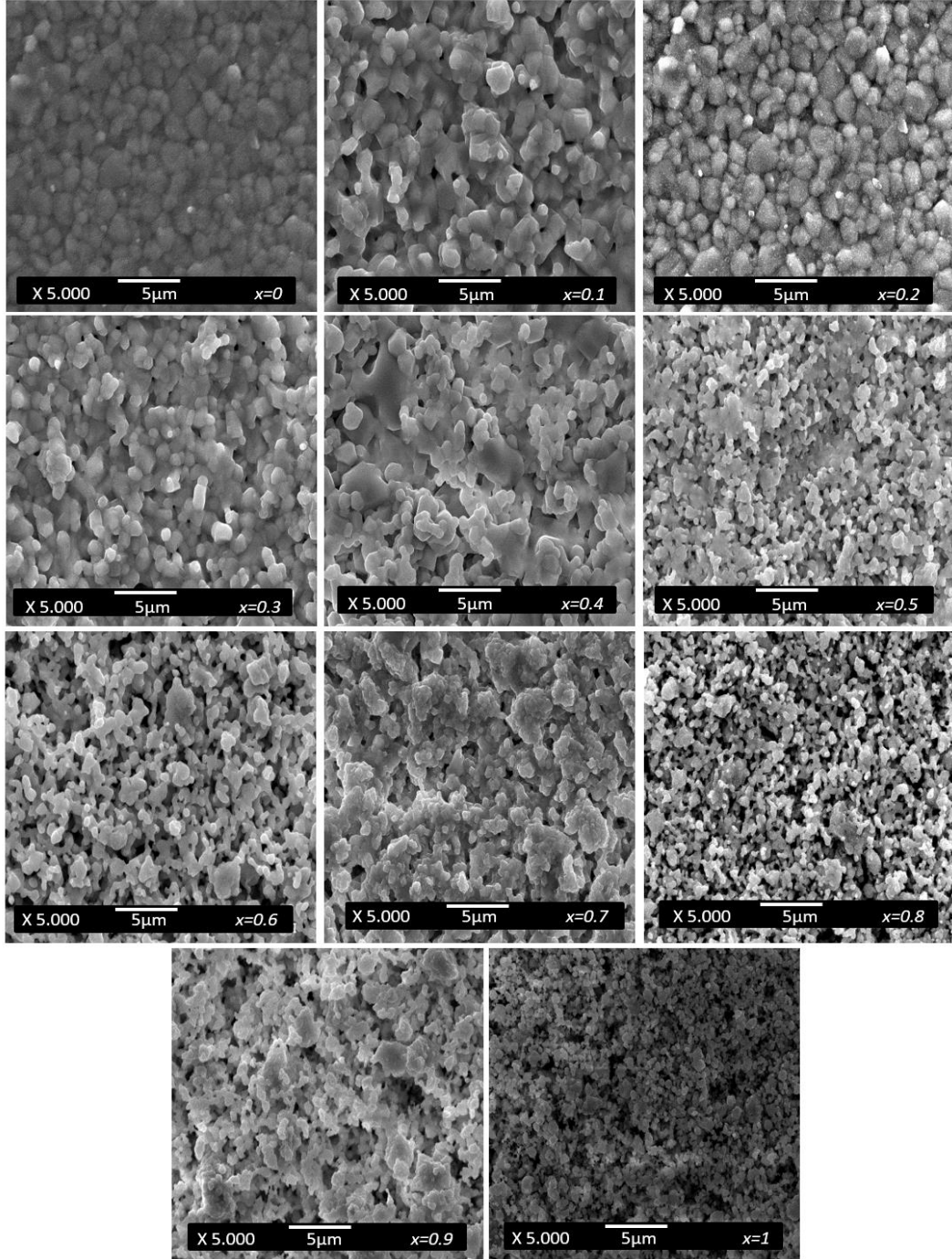
Şekil 4.37. 1250°C’de sinterlenen Ba(ZrxTi1-x)O3 seramiklerin SEM görüntüleri



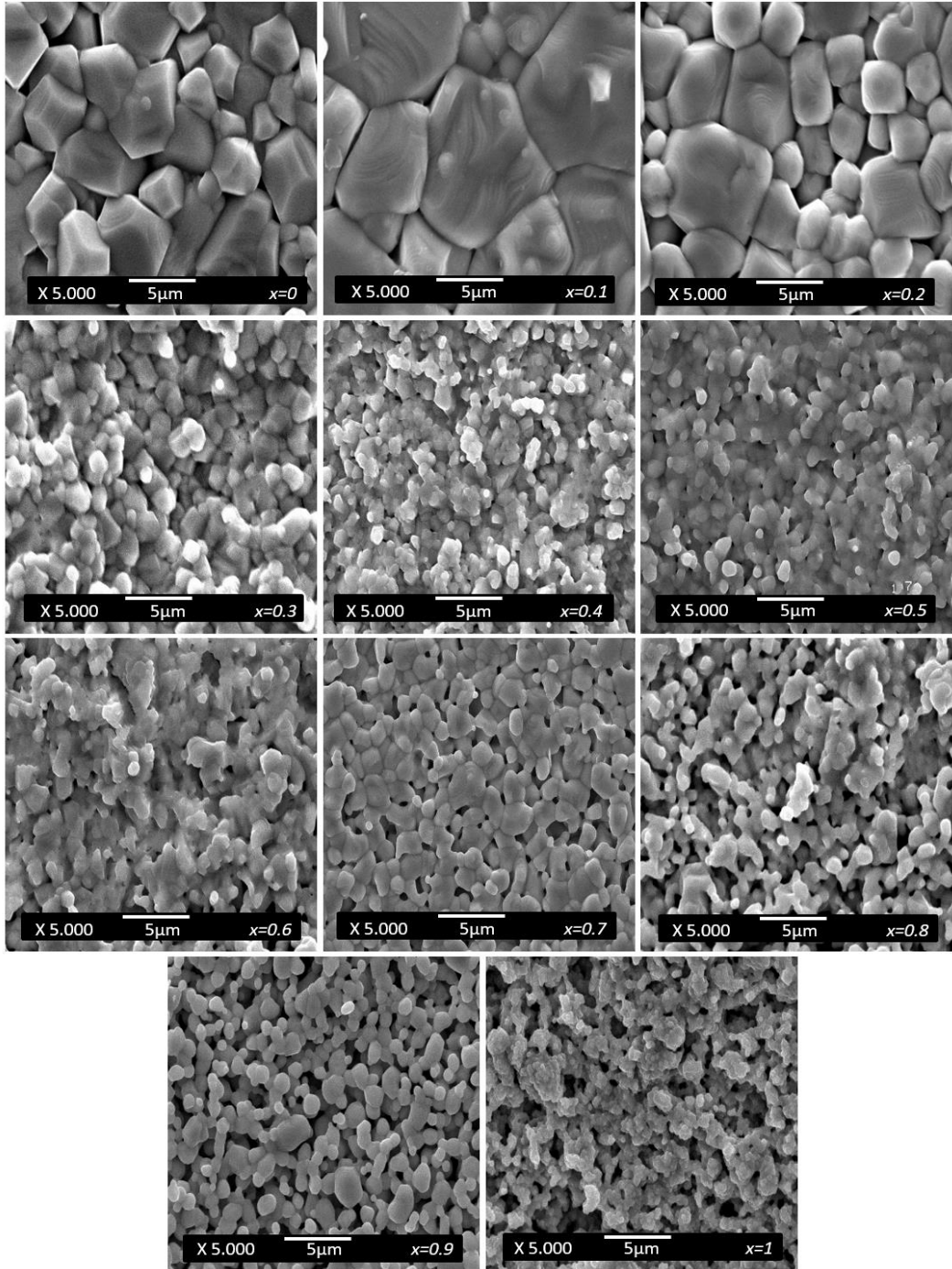
Şekil 4.38. 1250°C’de sinterlenen B₂O₃ katkılı Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ seramiklerin SEM görüntüleri



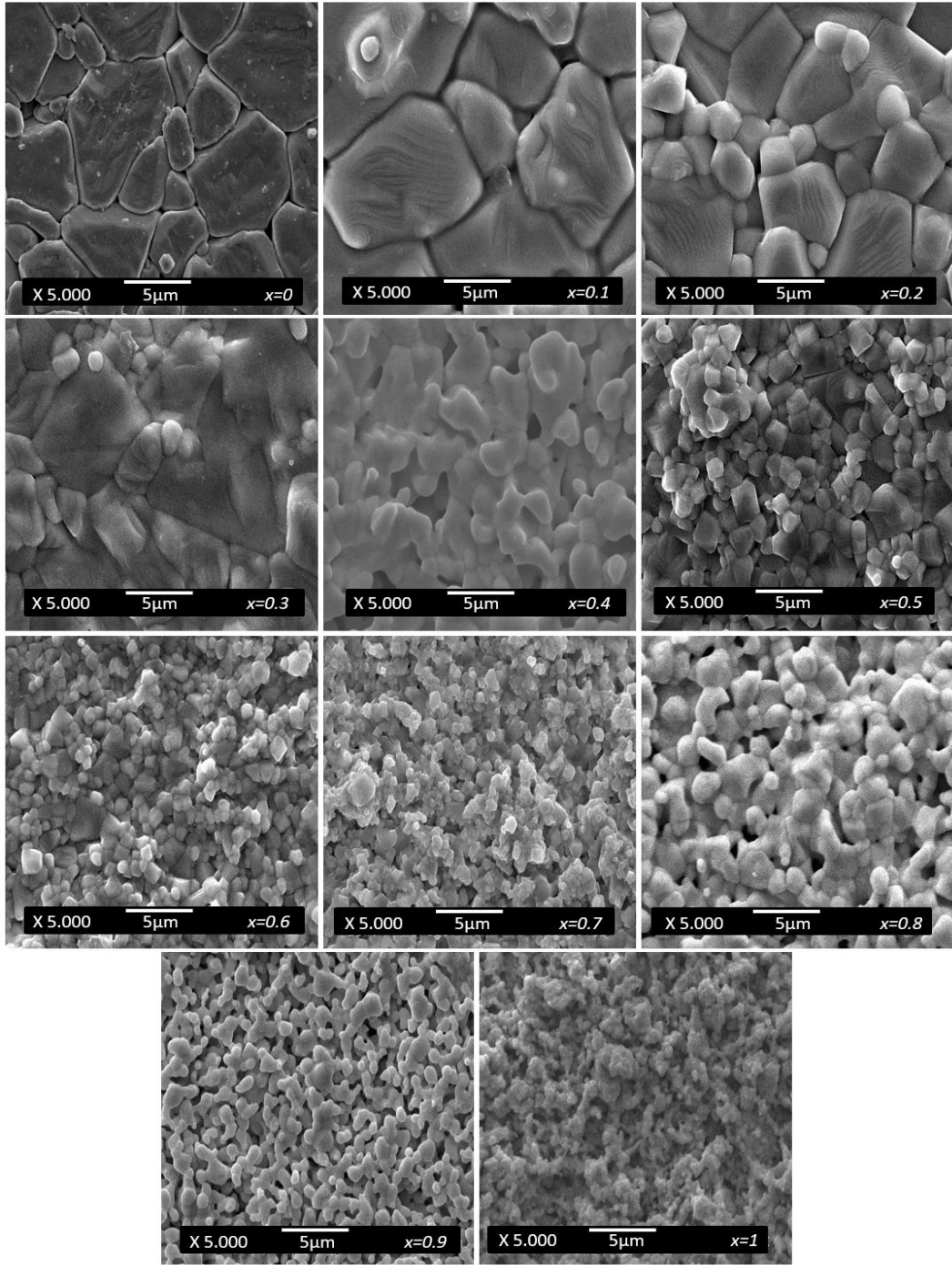
Şekil 4.39. 1350°C’de sinterlenen Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ seramiklerin SEM görüntüleri



Şekil 4.40. 1350°C’de sinterlenen B₂O₃ katkılı Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ seramiklerin SEM görüntüleri



Şekil 4.41. 1450°C’de sinterlenen Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ seramiklerin SEM görüntüleri



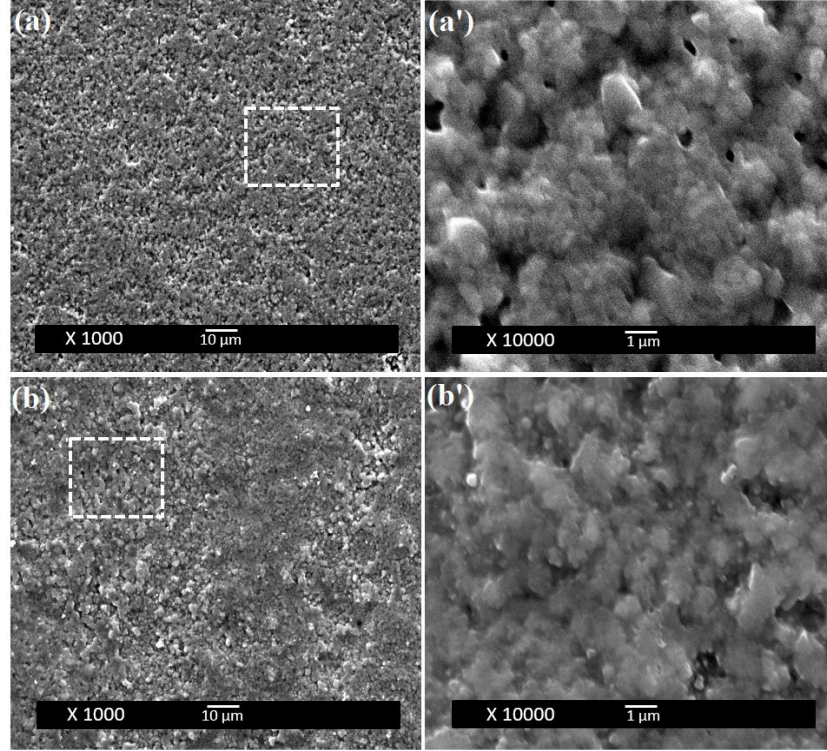
Şekil 4.42. 1450°C’de sinterlenen B₂O₃ katkılı Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ seramiklerin SEM görüntüleri

Farklı sıcaklıklarda sinterlenen $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ seramik malzemelerin sinterleme sıcaklığına, B_2O_3 katkısına ve özellikle ZrO_2 miktarına bağlı olarak mikroyapıda meydana gelen değişimlerin detaylı bir şekilde anlaşılması için $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ ($x=0$ ve $x=1$) seramiklerin yüksek büyütmelelerde çekilen mikroyapı fotoğrafları aşağıda verilmiştir. $1250^\circ C$ 'de B_2O_3 katkılı ve katkısız olarak sinterlenen $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ ($x=0$ ve $x=1$) seramiklerin SEM görüntüleri Şekil 4.43. ve Şekil 4.44.'de verilmiştir. (a) ile kodlanan fotoğrafların tümü B_2O_3 katkısız, (b) ile kodlanan fotoğrafların tümü B_2O_3 katkılı bileşimlerdir. Verilen tüm SEM görüntülerinde a' ve b' şeklinde ifade edilen fotoğraflar düşük büyütmelelerdeki ($\times 1000$) görüntülerde çizgili kare şeklinde belirtilen bölgenin yüksek büyütmelelerdeki ($\times 10000$) görüntüleridir.

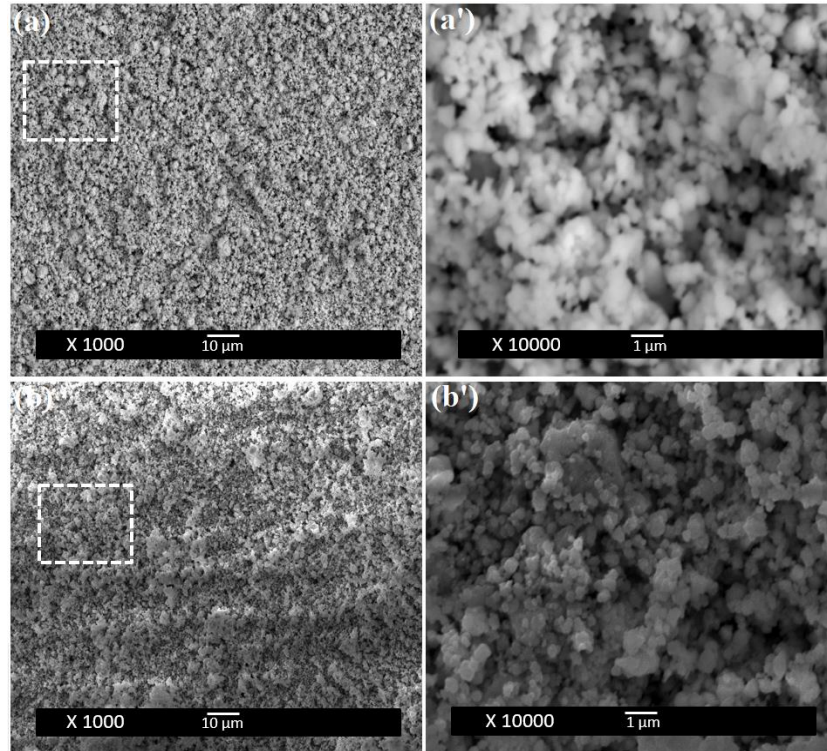
Şekilden de görüldüğü üzere sinterlemenin büyük büyütmelelerde önemli ölçüde gerçekleşmeye başladığı ve kompakt yapının B_2O_3 katkılı tozlarda çok daha belirgin olarak gerçekleştiği görülmektedir. Bununla birlikte gözeneklerin her iki toz karışımında da görülmesinin yanında katkısız tozlarda sinterlemenin oluşmasında büyük problemlerin olduğu görülmüştür.

$1350^\circ C$ 'de B_2O_3 katkılı ve katkısız olarak sinterlenen $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ ($x=0$ ve $x=1$) seramiklerin SEM görüntüleri Şekil 4.45. ve Şekil 4.46.'da verilmiştir. $1350^\circ C$ 'de sinterlenen numunelerde sinterlemenin büyük ölçüde gerçekleşmiş olmasının yanında B_2O_3 katkılı tozlardan üretilen numunenin mikroyapısında tipik tane yapısının oluşumu gözlenirken, katkısız tozlardan üretilen numunenin mikroyapısında çok ince tane boyutlu çok da kompakt olmayan tane yapısından kısmen uzak bir mikroyapıda sinterleme gerçekleşmiştir.

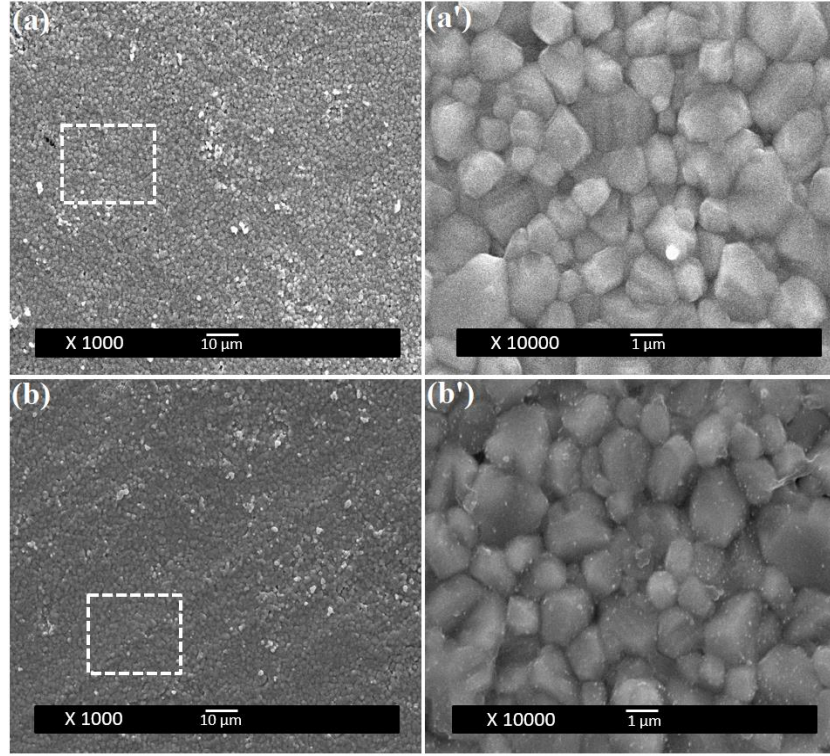
$1450^\circ C$ 'de B_2O_3 katkılı ve katkısız olarak sinterlenen $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ ($x=0$ ve $x=1$) seramiklerin SEM görüntüleri Şekil 4.47. ve Şekil 4.48.'de verilmiştir. $1450^\circ C$ sıcaklıkta gerçekleştirilen sinterleme işlemlerinde hem katkılı hem de katkısız tozların tane yapısını sergilediği ve perovskit yapısının tipik mikroyapısının oluştuğu görülmektedir. Ancak katkısız olan mikroyapılarda tane boyutunun küçük gözenek miktarının fazla olduğu da tespit edilmiştir.



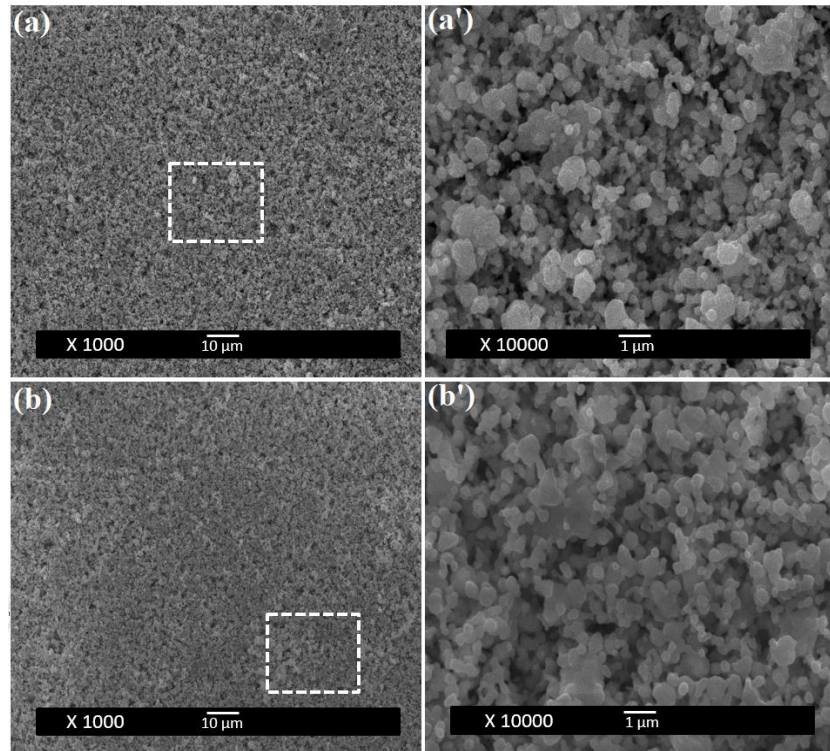
Şekil 4.43. 1250°C’de sinterlenen $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ ($x=0$) seramiklerin SEM görüntüleri



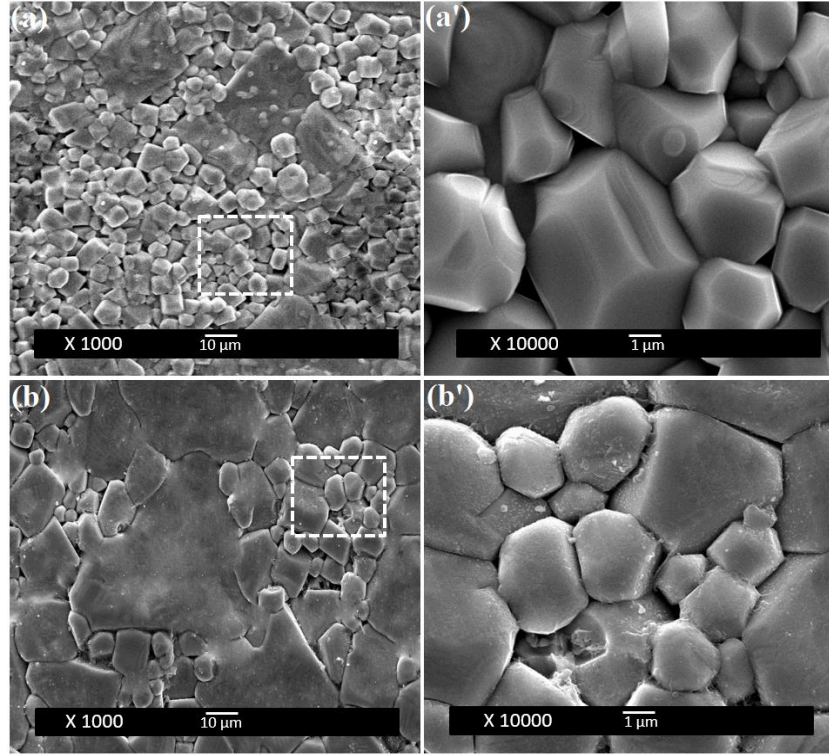
Şekil 4.44. 1250°C’de sinterlenen $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ ($x=1$) seramiklerin SEM görüntüleri



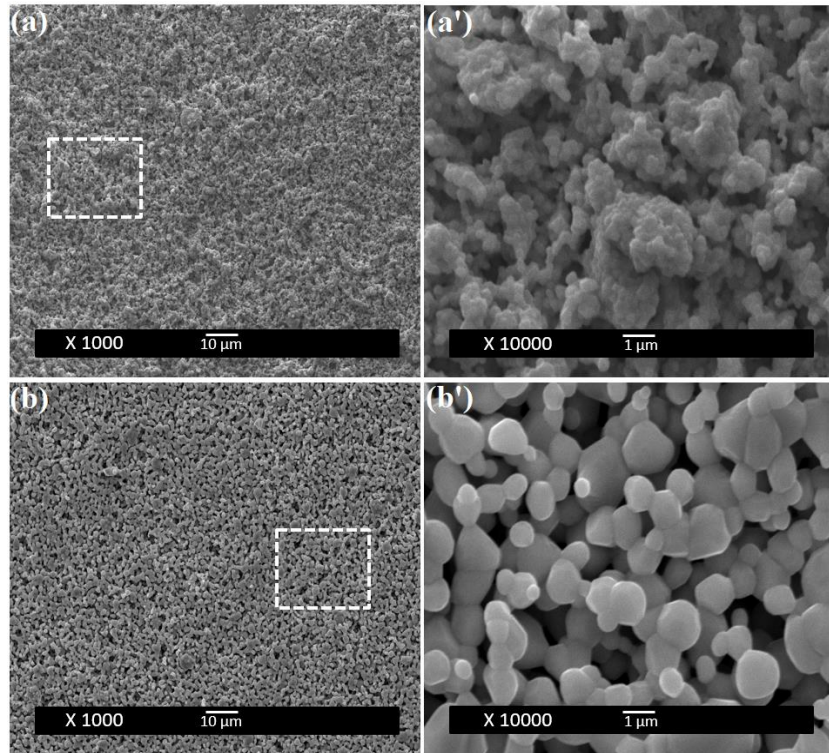
Şekil 4.45. 1350°C’de sinterlenen $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ ($x=0$) seramiklerin SEM görüntüleri



Şekil 4.46. 1350°C’de sinterlenen $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ ($x=1$) seramiklerin SEM görüntüleri



Şekil 4.47. 1450°C’de sinterlenen $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ ($x=0$) seramiklerin SEM görüntüleri



Şekil 4.48. 1450°C’de sinterlenen $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ ($x=1$) seramiklerin SEM görüntüleri

4.15. Sinterlenen $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ Seramiklerin EDS Analizleri

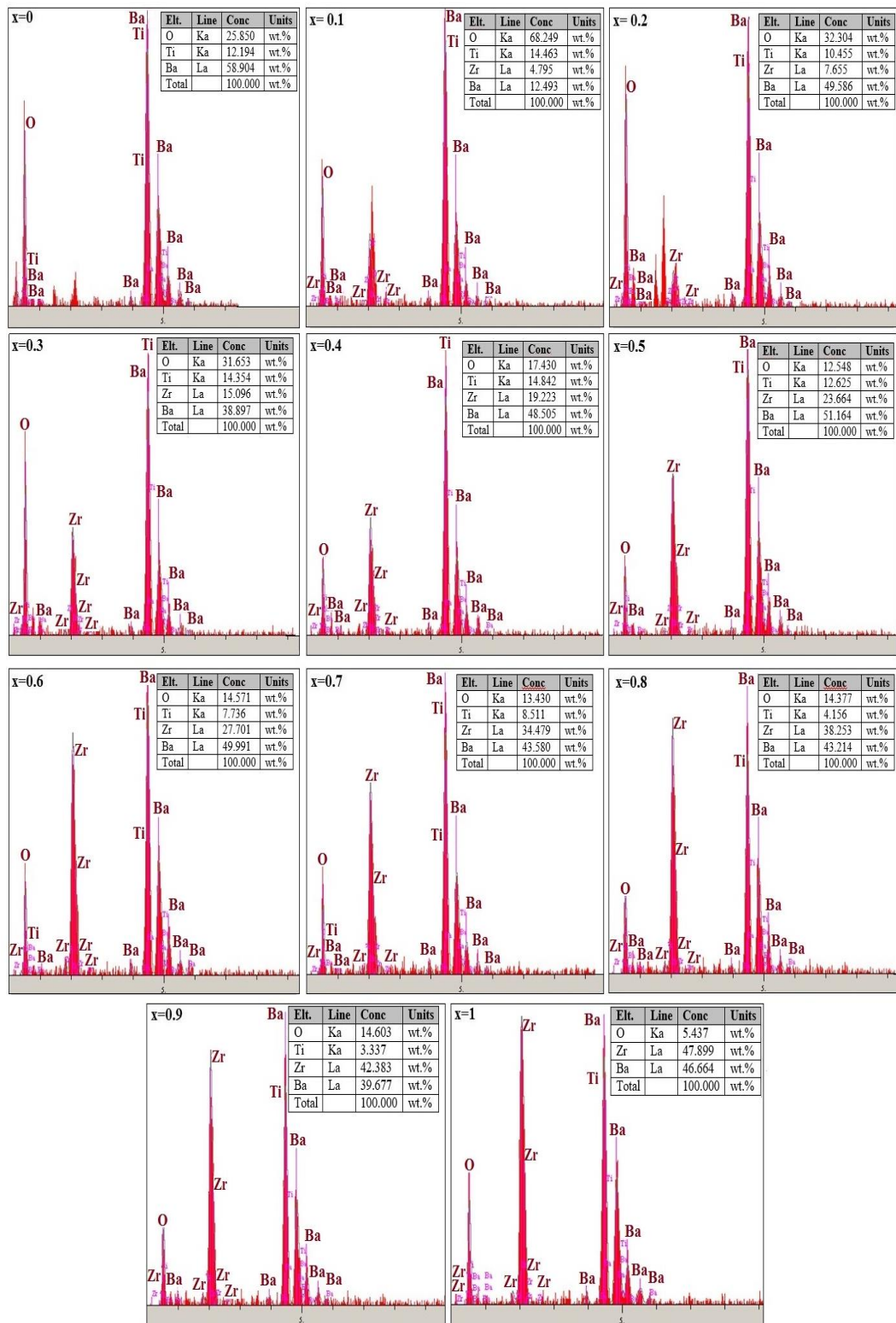
Farklı sıcaklıklarda sinterlenen ve B_2O_3 katkılı ve katkısız olarak hazırlanan $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ ($0 \leq x \leq 1.00$) seramik malzemeler literatüre uygun prosedürde metalografik olarak hazırlanmış ve SEM fotoğrafları çekilmiştir. Taramalı elektron mikroskobu enerji dispersif spektrometresi analizi (EDS) ile kullanılarak elementel analizleri yapılmıştır.

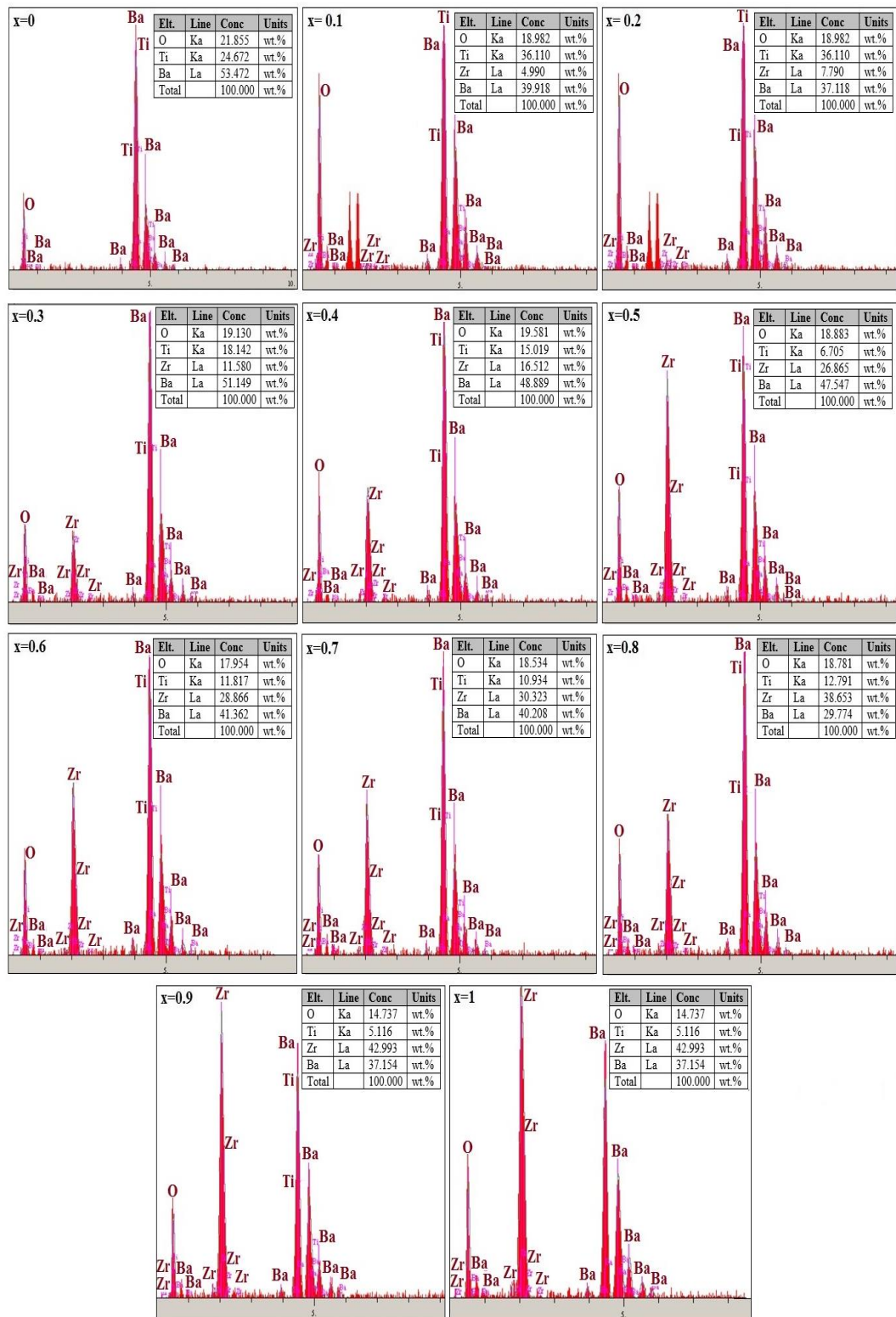
EDS analizleri elde edilen sonuçların en güvenilir sonuçları vermesi açısından mümkün olduğunca çok yüksek büyütmeleme ihtiyacı duyulmadan düşük büyütmeleme çekilen fotoğraflardan gerçekleştirilmiştir. EDS analizlerinde numuneden kaynaklanan X-ışınları yarıiletken dedektörler tarafından algılanır ve iletkenlik bandına geçen elektronlar, elektrik sinyallerine dönüştürülür. Elde edilen spektrallarda, numune içindeki elementlerin yüzdeleri, elementlerin piklerinin altındaki alanlarla orantılıdır.

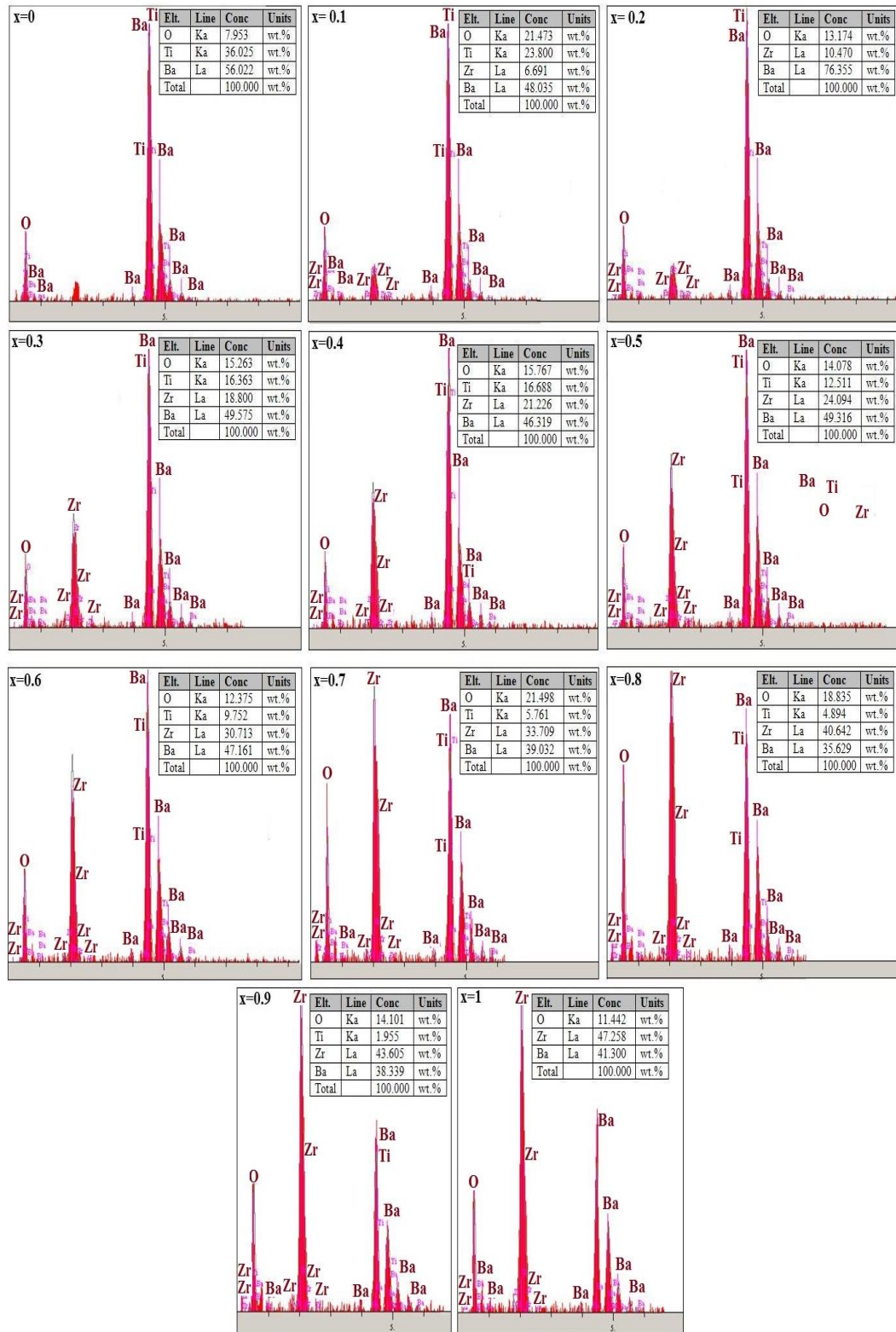
Üretilen $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ seramik malzemelerin EDS spektralları incelendiğinde sitokiyometrik olarak karıştırılan bileşim oranlarının sinterleme sonrasında elde edilen oranlar ile son derece uyumlu olduğu tespit edilmiştir.

EDS analizlerinde elde edilen spektrallarda atom numarası küçük olan hafif elementlerin analizleri elementlerin düşük foton enerjilerinden dolayı çok güçtür. Bu tez çalışmasında üretilen ve karakterizasyonu yapılan $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ seramiklerin içerisindeki düşük B_2O_3 (%0,5) miktarından dolayı EDS analizlerinde B elementi açık bir şekilde pik oluşturmamıştır. Bu yüzden B_2O_3 katkılı olan seramik malzemelerin EDS analizlerine yer verilmemiştir.

1250°C-1350°C ve 1450°C’de sinterlenen ve yukarıda SEM fotoğrafları verilen $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ ($0 \leq x \leq 1.00$) seramiklerin EDS analizleri görüntüleri Şekil 4.49., Şekil 4.50. ve Şekil 4.51’de verilmiştir.

Şekil 4.49. 1250°C'de sinterlenen $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ seramiklerin EDS analizleri

Şekil 4.50. 1350°C 'de sinterlenen $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ seramiklerin EDS analizleri

Şekil 4.51. 1450°C 'de sinterlenen $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ seramiklerin EDS analizleri

4.16. Sinterlenen $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ Seramiklerin Oda Sıcaklığındaki Dielektrik Sabiti ve Dielektrik Kayıp Değerleri

Farklı sıcaklıklarda sinterlenen ve B_2O_3 katkılı ve katkısız olarak hazırlanan tek fazlı perovskit yapısına sahip $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ seramiklerin elektrotlama işlemi yapıldıktan sonra oda sıcaklığındaki dielektrik sabit ve dielektrik kayıp değerleri ölçülmüştür.

Yapılan incelemeler sonucunda farklı sıcaklık ve katkılarla sinterlenen seramik malzemelerin X-ışınları analizlerinde, yoğunluk-gözenek değerlerinde ve SEM fotoğraflarındaki analizlerinden yola çıkarak, düşük yoğunluğa sahip olan numunelerin elektriksel ölçümleri yapılamamıştır. B_2O_3 katkılı olan numunelerin fiziksel özelliklerinin katkısızlara göre iyi olmasından dolayı daha iyi sonuçlar verdiği tespit edilmiştir.

Yapılan tez kapsamında üretilen $BaZr_xTi_{1-x}O_3$ seramiklerde %40-%50 mol ZrO_2 ilavesi ile elektriksel özelliklerin ölçümün tam olarak yapılamaması ve dielektriksel kayıpların %2.5 değerlerinin üzerinde olması nedeniyle üretilen $BaZr_xTi_{1-x}O_3$ seramiklerin $x=0-0.5$ aralığındaki değerleri verilmiştir.

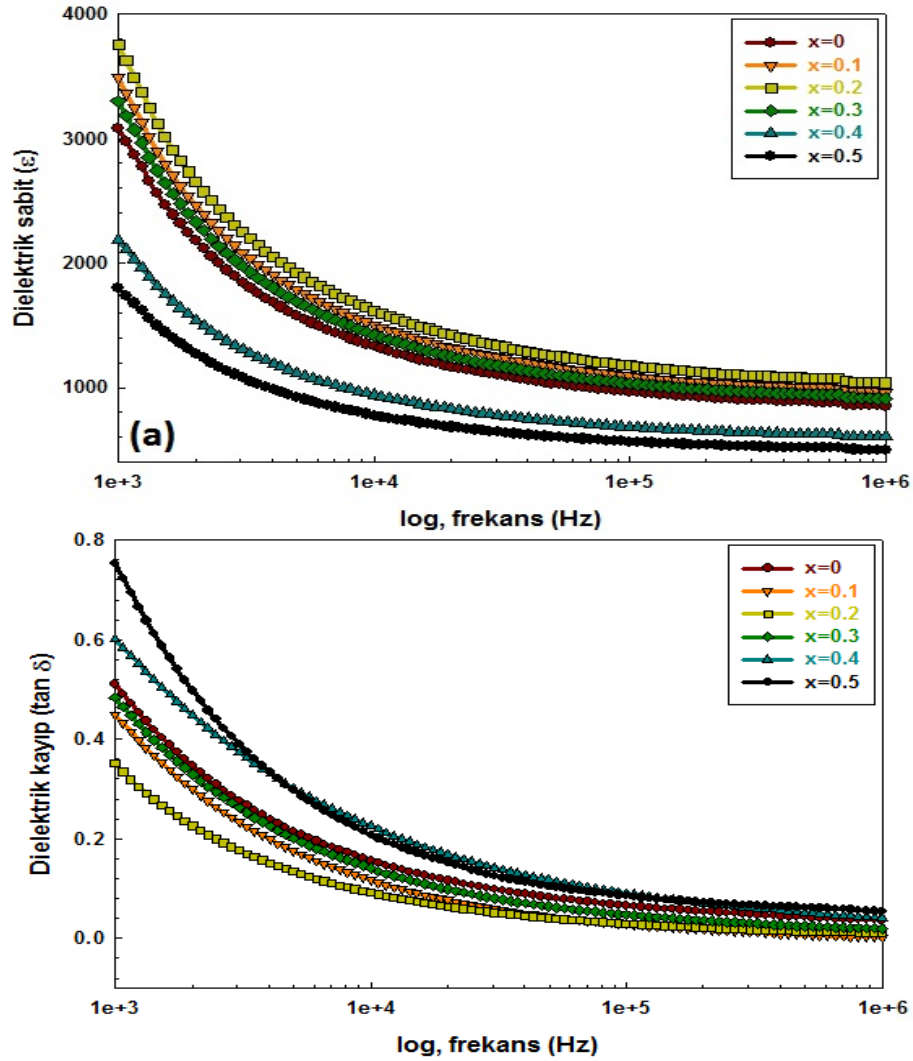
Ayrıca; seramik malzemeler içerisinde bulunan gözenekli yapı mevcut enerjinin dağılmasına sebebiyet vereceğinden dolayı dielektrik özellikler yüksek miktarlarda Zr içeriği olan seramik numunelerde bozulmuş, düşük yoğunluk ve yüksek gözeneklilik miktarlarına sahip seramik malzemelerin dielektriksel özellikleri kayıt edilememiştir.

1250°C’de sinterlenen B_2O_3 katkılı ve katkısız $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ seramiklerin dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp değerleri: 1250°C’de B_2O_3 katkılı ve katkısız olarak sinterlenen $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ seramiklerin dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp değerleri Tablo 4.1 ve Tablo 4.2’de, frekansa karşı dielektrik sabiti (ϵ) grafikleri Şekil 4.52. ve Şekil 4.53.’de grafikleri verilmiştir.

Şekil 4.52. ve Şekil 4.53 incelendiğinde BaTiO₃ seramiklerin içerisine % 20 mol ZrO₂ ilavesi yapıldığında elde edilen dielektrik sabiti değeri maksimuma ulaşmıştır. B₂O₃ katkılı numunelerde de aynı durum söz konusudur. Yapı içerisinde B₂O₃ miktarının artmasından dolayı gözenek miktarının düşmesi ve görünür yoğunluğun artması ile daha verimli sonuçlar elde edilmiştir. BZT seramiklere ilave edilen ZrO₂ miktarının artmasıyla tetragonal yapıda olan BaTiO₃ seramiklerin içerisinde ZrO₂ artışına bağlı olarak monoklinik zirkonyum oksit fazları gözlemlenmiş ve Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O₃ (x=0-0.3) seramiklerde dielektriksel özellikler x=0.2 değerinden sonra düşmüştür. Yapı içerisinde çözünmeden kalan monoklinik fazların varlığı artan gözeneklilik miktarıyla birlikte dielektrik özelliklerde olumsuz sonuçlar yaratmıştır.

1350°C'de sinterlenen B₂O₃ katkılı ve katkısız Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ seramiklerin dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp değerleri: 1350°C'de B₂O₃ katkılı ve katkısız olarak sinterlenen Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ seramiklerin dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp değerleri Tablo 4.3 ve Tablo 4.4'de, frekansa karşı dielektrik sabiti (ε) grafikleri Şekil 4.54. ve Şekil 4.55.'de grafikleri verilmiştir.

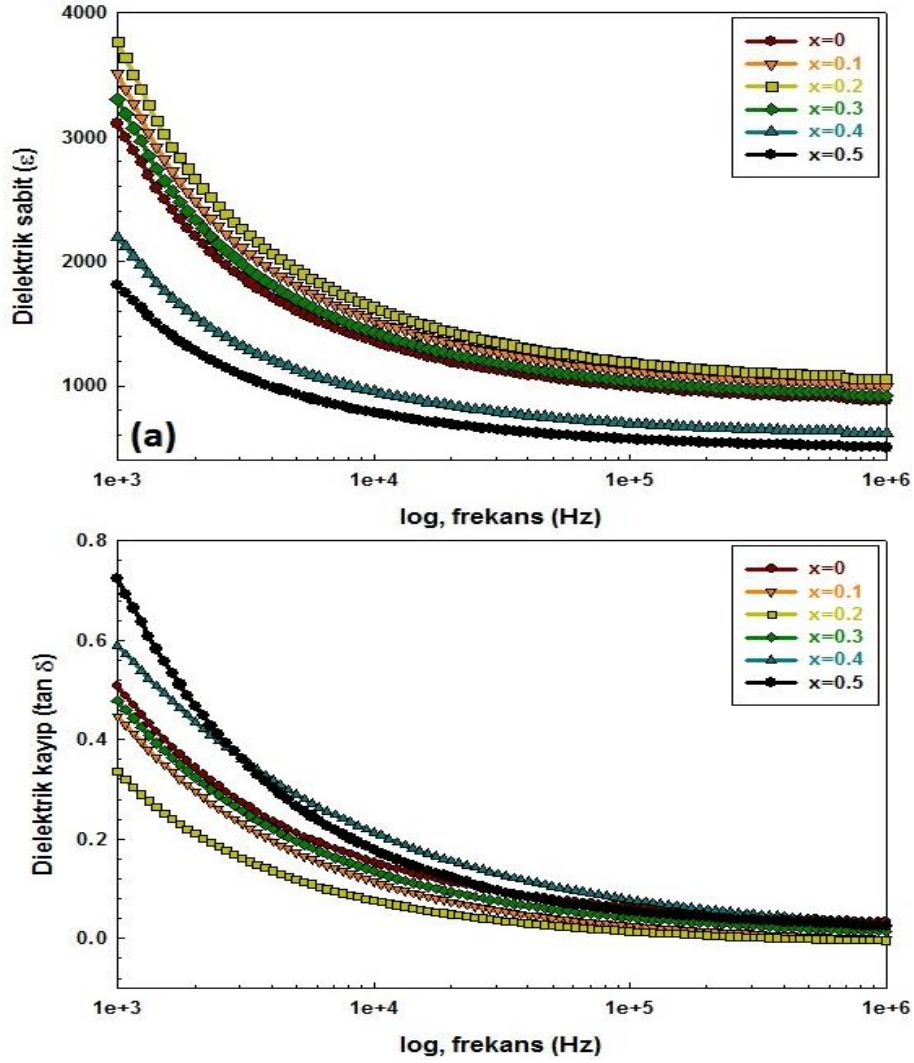
1450°C'de sinterlenen B₂O₃ katkılı ve katkısız Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ seramiklerin dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp değerleri: 1450°C'de B₂O₃ katkılı ve katkısız olarak sinterlenen Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ seramiklerin dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp değerleri Tablo 4.5 ve Tablo 4.6'de, frekansa karşı dielektrik sabiti (ε) grafikleri Şekil 4.56. ve Şekil 4.57.'de grafikleri verilmiştir.



Şekil 4.54. 1350°C’de sinterlenen B₂O₃ katkısız Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ (x=0-0.5) esaslı seramiklerin (a) dielektrik sabiti ve (b) dielektrik kayıp grafikleri

Tablo 4.3. 1350°C’de sinterlenen B₂O₃ katkısız Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ (x=0-0.5) esaslı seramiklerin dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp değerleri

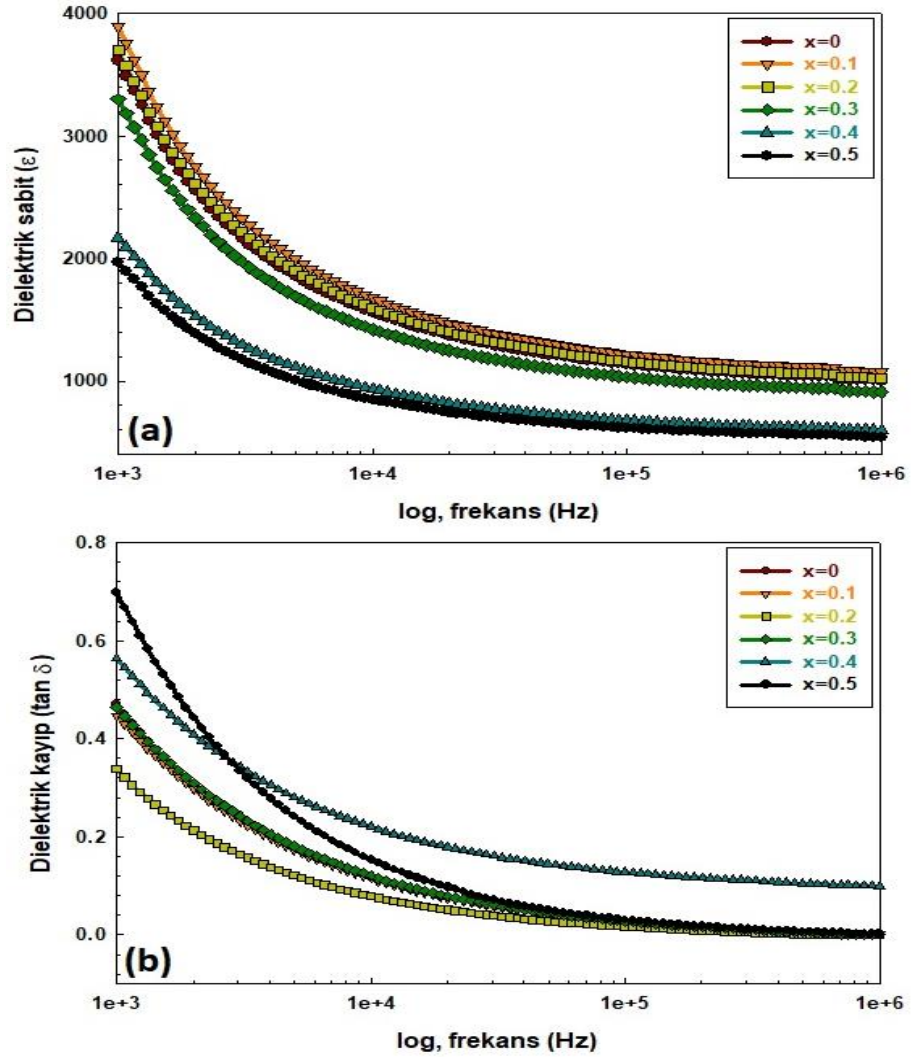
BZT seramikler	Dielektrik sabit (ε _r)				Dielektrik kayıp (tan δ)			
	1kHz	10kHz	100kHz	1MHz	1kHz	10kHz	100kHz	1MHz
BaTiO ₃	3082	1328	965	851	0,51	0,15	0,06	0,03
Ba(Ti _{0,9} Zr _{0,1})O ₃	3487	1503	1092	963	0,44	0,11	0,02	0,002
Ba(Ti _{0,8} Zr _{0,2})O ₃	3754	1618	1175	1037	0,35	0,09	0,02	0,001
Ba(Ti _{0,7} Zr _{0,3})O ₃	3297	1421	1032	911	0,48	0,14	0,04	0,01
Ba(Ti _{0,6} Zr _{0,4})O ₃	2181	940	683	602	0,6	0,22	0,09	0,04
Ba(Ti _{0,6} Zr _{0,5})O ₃	1802	776	564	497	0,75	0,2	0,08	0,05



Şekil 4.55. 1350°C’de sinterlenen B₂O₃ katkılı Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ (x=0-0.5) esaslı seramiklerin (a) dielektrik sabiti ve (b) dielektrik kayıp grafikleri

Tablo 4.4. 1350°C’de sinterlenen B₂O₃ katkılı Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ (x=0-0.5) esaslı seramiklerin dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp değerleri

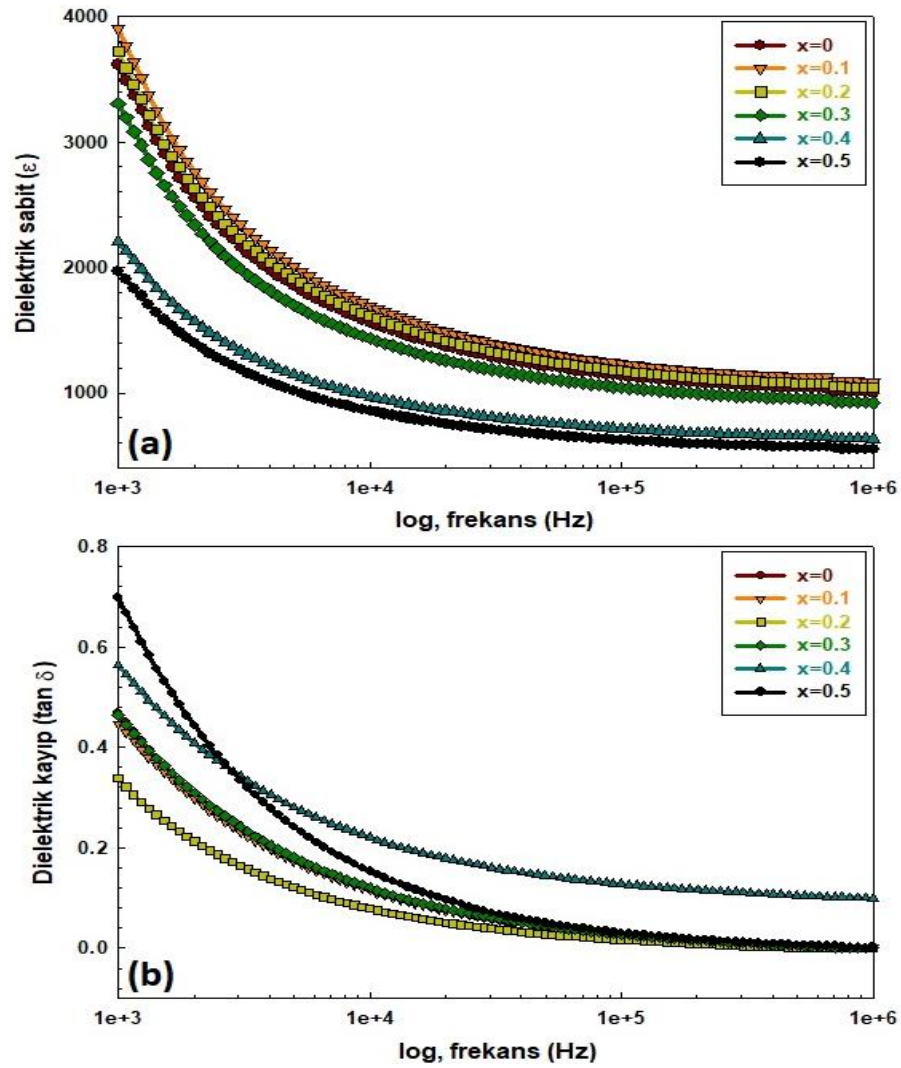
BZT seramikler	Dielektrik sabit (ε _r)				Dielektrik kayıp (tan δ)			
	1kHz	10kHz	100kHz	1MHz	1kHz	10kHz	100kHz	1MHz
BaTiO ₃	3107	1354	990	876	0,50	0,15	0,06	0,03
Ba(Ti _{0,9} Zr _{0,1})O ₃	3509	1525	1114	985	0,44	0,11	0,02	0,01
Ba(Ti _{0,8} Zr _{0,2})O ₃	3765	1629	1186	1048	0,33	0,07	0,01	0,01
Ba(Ti _{0,7} Zr _{0,3})O ₃	3302	1426	1037	916	0,47	0,13	0,04	0,01
Ba(Ti _{0,6} Zr _{0,4})O ₃	2193	952	695	614	0,58	0,21	0,07	0,04
Ba(Ti _{0,6} Zr _{0,5})O ₃	1807	782	569	503	0,70	0,15	0,05	0,02



Şekil 4.56. 1450°C’de sinterlenen B₂O₃ katkısız Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ (x=0-0.5) seramiklerin (a) dielektrik sabiti ve (b) dielektrik kayıp grafikleri

Tablo 4.5. 1450°C’de sinterlenen B₂O₃ katkısız Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ (x=0-0.5) esaslı seramiklerin dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp değerleri

BZT seramikler	Dielektrik sabit (ε _r)				Dielektrik kayıp (tan δ)			
	1kHz	10kHz	100kHz	1MHz	1kHz	10kHz	100kHz	1MHz
BaTiO ₃	3614	1558	1132	998	0,47	0,11	0,02	0,02
Ba(Ti _{0,9} Zr _{0,1})O ₃	3890	1667	1218	1074	0,44	0,10	0,02	0,01
Ba(Ti _{0,8} Zr _{0,2})O ₃	3702	1596	1159	1022	0,33	0,07	0,01	0,01
Ba(Ti _{0,7} Zr _{0,3})O ₃	3297	1421	1032	911	0,46	0,12	0,02	0,01
Ba(Ti _{0,6} Zr _{0,4})O ₃	2168	935	679	599	0,56	0,22	0,12	0,09
Ba(Ti _{0,6} Zr _{0,5})O ₃	1964	846	615	542	0,69	0,15	0,3	0,02



Şekil 4.57. 1450°C’de sinterlenen B₂O₃ katkılı Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O₃ (x=0-0.5) esaslı seramiklerin (a) dielektrik sabiti ve (b) dielektrik kayıp grafikleri

Tablo 4.6. 1450°C’de sinterlenen B₂O₃ katkılı Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O₃ (x=0-0.5) esaslı seramiklerin dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp değerleri

BZT seramikler	Dielektrik sabit (ε _r)				Dielektrik kayıp (tan δ)			
	1kHz	10kHz	100kHz	1MHz	1kHz	10kHz	100kHz	1MHz
BaTiO ₃	3615	1558	1132	998	0,46	0,11	0,02	0,01
Ba(Ti _{0,9} Zr _{0,1})O ₃	3904	1691	1232	1088	0,44	0,11	0,02	0,01
Ba(Ti _{0,8} Zr _{0,2})O ₃	3718	1612	1175	1038	0,33	0,07	0,01	0,01
Ba(Ti _{0,7} Zr _{0,3})O ₃	3308	1432	1043	922	0,46	0,12	0,02	0,01
Ba(Ti _{0,6} Zr _{0,4})O ₃	2203	970	714	634	0,56	0,22	0,12	0,1
Ba(Ti _{0,6} Zr _{0,5})O ₃	1972	854	623	550	0,69	0,15	0,03	0,02

Şekil 4.54. ve Şekil 4.55. incelendiğinde saf baryum titanata kıyasla farklı oranlarda ($x=0.1, 0.2, 0.3$ ve 0.4) ilave edilen ZrO_2 miktarı ile birlikte oda sıcaklığında ölçülen dielektrik sabiti değerlerinin arttığı tespit edilmiştir. $1350^\circ C$ 'de sinterlendikten sonra tetragonal faz yapısında elde edilen $Ba(Zr_xTi_{1-x}O_3)$ ($x=0$), seramiklerde $x=0.1$ durumunda, tetragonal fazın ortorombik faza, $x=0.2$ olduğu durumlarda da rombohedral faza dönüşmesinden dolayı dielektrik sabitindeki değerler katkısız $BaTiO_3$ seramiklere göre çok daha yüksek değerlerde elde edilmiştir. Aynı durum B_2O_3 katkılı seramik numuneler içinde geçerlidir.

Ferroelektrik özelliklerin geliştirilmesinde BZT seramiklerde oluşan rombohedral faz çok önemli bir rol oynamaktadır. Seramik yapı içerisinde göreceli geçirgenlik değeri rombohedral fazın varlığından dolayı artmaktadır. BZT seramiklerde Zr miktarı % 10 mol'den az olduğu durumlarda, BZT seramikler normal ferroelektrik davranış gösterirler ve dielektriksel davranışları kübikten tetragonale (T_c), tetragonalen ortorombike (T_2) ve ortorombikten rombohedrale (T_3) geçişler ile alakalıdır. %27 mol ZrO_2 ilavesi yapılan BZT seramiklerde tipik difüze paralelektrik-ferroelektrik faz geçişi meydana gelir. BZT seramik kompozisyonlarında Zr açısından zengin bölgeler tipik relaksör davranışları sergilerken, artan frekansla birlikte kübik-tetragonal dönüşüm (T_c) daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir.

Dielektrik özellikleri ölçülen, $1350^\circ C$ 'de sinterlenmiş BZT seramiklerin dielektrik sabiti değerleri $x=0.4$ ve $x=0.5$ olduğu durumlarda düşmeye başlamış en küçük değer $x=0.5$ için elde edilmiştir. Bu durum yapı içerisine % 30 mol'den fazla ZrO_2 eklendiği durumda tetragonalitenin kaybolduğu ve elektriksel özelliklerin negatif yönde etkilendiği şeklinde açıklanabilir. Tablo 4.3 ve Tablo 4.4'de $1350^\circ C$ 'de sinterlenen B_2O_3 katkılı ve katkısız $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ ($x=0-0.3$) seramiklerin dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp değerleri ayrıntılı bir biçimde verilmiştir.

Şekil 4.56. ve Şekil 4.57 incelendiğinde 1450°C’de sinterlenen BZT seramiklerin dielektrik özellikleri 1250°C ve 1350°C’de sinterlenen seramiklere göre çok daha iyi sonuçlar vermiştir. Artan sinterleme sıcaklığı ile birlikte daha homojen hale gelen mikroyapı ve yüksek tane boyutuna sahip BZT seramiklerde tetragonal fazın varlığı artan sinterleme sıcaklığı ile birlikte daha belirgin hale gelmiş ve bu durum dielektrik özellikleri geliştirmiştir. Özellikle B₂O₃ katkılı BZT seramiklerde dielektrik sabiti değerleri tüm bileşimlere göre en yüksek değerlerde elde edilmiştir. x=0-0.5 bileşimleri için çok daha yoğun, gözenek oranı düşük BZT seramiklerin elde edilmesi aynı zamanda da yüksek tane boyutuna sahip yapılar dielektriksel özelliklerin gelişmesine yardımcı olmuştur. Artan sinterleme sıcaklığı ve tane boyutunun artması ile elde edilen yüksek dielektriksel sabiti değerleri şu şekilde açıklanabilir;

Seramik yapı içerisindeki ferroelektrik domainleri değiştirmek için enerji bariyerlerinin kırılmasını gerekliliği ve tane boyutu arttığı durumda enerji bariyerlerinin azaldığı bilinmektedir. Aynı zamanda ferroelektrik domainlerde tersinir polarizasyonun gerçekleşmesi, büyük tanelere sahip ferroelektrik seramiklerde küçük taneli ferroelektrik seramiklere göre çok daha kolaydır. Polarizasyonun tane sınırlarına etkisi iki durum ile açıklanabilir.

- a. Tane sınırları düşük geçirgenlik bölgeleridir. Başka bir deyişle tane sınırlarında polarizasyon ya düşük miktarlarda gerçekleşir ya da hiç gerçekleşmez.
- b. Tane sınırındaki alan yükleri, tane yüzeyindeki polarizasyon yüküne engel olur ve tane yüzeylerinde herhangi bir yük taşınımı olmaz. Bu durumda tane yüzeylerinde polarizasyon devam etmez ve polarizasyon azalır. Yapı içerisinde tane boyutu düştüğü durumda da tane sınırlarının sayısı artar ve sonuç olarak kalıcı polarizasyon tane boyutu arttıkça artacaktır [118].

Yüksek sinterleme sıcaklığı esnasında Zr⁴⁺ iyonlarının BaTiO₃ latis içerisine homojen bir şekilde difüze olduğu söylenebilir. Bu durumun BZT seramiklerde domain yapılarına olumlu yönde katkıları olmuştur. Sinterleme süresinin seramik yapı içerisinde kristalizasyon için yeterli olduğu elde edilen mikroyapı fotoğrafları ve

spektral analizlerden de görülmektedir. 1450°C’de sinterlenen BZT seramiklerde küçük tane boyutuna sahip olan bileşimler ($x=0.5-1$ aralığında) içerisinde 90°-domainlerin olabileceği fakat yüksek tane boyutuna sahip BZT seramiklerde ($x=0-0.5$) 90° ferroelektrik domainlerin bulunmadığı düşünülmektedir. Genel olarak bilinen tane sınırlarındaki strain enerjinin, tanelerdeki enerjiden yüksek olmasından dolayı bu durumun ortaya çıktığı söylenebilir. Çünkü, küçük tane boyutna sahip BZT seramiklerdeki strain enerji, büyük tane boyutuna sahip BZT seramiklere göre çok daha yüksektir. Büyük taneli BZT seramiklerdeki başlıca, birincil enerji depolarizasyon enerjisidir. Ayrıca küçük taneye sahip BZT seramikler depolarizasyon enerjisi ve strain enerjilerini 90° ve 180°’lik ferroelektrik domainler oluşturarak düşürebilir. Fakat, büyük taneli BZT seramikler bu enerjilerini ancak 180° ferroelektrik domainler oluşturarak düşürebilir [119].

Oda sıcaklığında yapılan dielektriksel ölçümler sonucunda elde edilen bulguların literatür ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Literatürde de konuyla alakalı yapılan en son çalışmalar BZT seramiklerin elektriksel özelliklerini geliştirici ve oluşan fazları detaylı olarak açıklamaya yönelik çalışmalardır. Baryum zirkonyum titanat seramiklere ait elektriksel özellikleri inceleyen Moura ve ark. [120], Zr miktarının BZT seramiklerde kristal yapıyı ve elektriksel özellikleri güçlü bir şekilde değiştirdiğini gözlemlemiştir. BZT seramiklerin içerisine ilave ettikleri % 10 mol ZrO_2 ilavesi ile kristal yapının ortorombike dönüştüğünü 10 molün üzerinde ilave yapıldığında ortorombik yapının rombohedral dönüşüğünü rapor etmişlerdir.

Bootchanont ve ark. [121] BZT seramiklerde $0.2 \leq x \leq 0.35$ olduğu durumlarda yapı içerisinde baryum titanat, baryum zirkonyum titanat ve baryum zirkonat fazlarının bulunduğunu, tetragonal baryum titanat fazının % 30 mol ZrO_2 ilavesi ile ortadan kaybolduğunu ve elektriksel özelliklerin olumsuz etkilendiğini ifade etmişlerdir.

Julphunthong ve ark. [122] $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ seramiklerin faz oluşumlarını, elektriksel özelliklerini incelemişler ve $BaTiO_3$ içerisine $0.025 \leq x \leq 0.150$ aralığında ZrO_2 ilavesi yapmışlardır. Seramik tozları 1000°C’de 2 saat kalsine olduktan sonra 1375°C’de 2 saat süreyle sinterlenmiştir. Sinterleme sonucunda oluşan fazları ve Zr ilavesinin elektriksel özellikleri üzerine etkilerini araştırmışlardır. Yapılan X-ışınları

analizlerinde yapı içerisine Zr ilavesi yapıldıkça d mesafesinin arttığını ve oluşan piklerin sola doğru kaydığını tespit etmişlerdir. 0.025 mol ZrO₂ ilavesi yapılan numunelerde ortorombik faz oluştuğu ve % 5 mol ZrO₂ ilavesi yapıldığında çift pik oluşumlarının tek pike döndüğünü ifade etmişlerdir. % 10 mol ZrO₂ ilavesi ile BZT seramiklerin tetragonal faz yapısında oluştukları ve piklerin düzensiz bir simetride olduğunu rapor etmişlerdir. % 10 mol ZrO₂ ilavesi yapıldığında dielektrik sabitini değerininin $\epsilon_r = 16540$ değerine ulaştığını, % 12 mole çıktığında bu değer $\epsilon_r = 19600$ olduğunu ve % 15 mol ZrO₂ ilavesi yapıldığında bu değer $\epsilon_r = 16600$ değerine düştüğünü ifade etmişlerdir. % 12 mol ZrO₂ ilavesi yapıldığında elektrik sabitin en yüksek değere ulaştığını ve bu durumun tetragonal fazın artan dielektrik sabitine artan yönde katkı sağladığını göstermiştir. % 15 mol ZrO₂ ilavesi ile dielektrik sabitindeki düşüş tetragonal fazın kübik faza dönüşmesi ile açıklanabileceğini rapor etmişlerdir.

Singh ve ark. [123] yapmış oldukları çalışmada genel formülü Ba(Zr_xTi_{1-x}O₃) ($x=0.0, 0.1, 0.2, 0.3$) olan ZrO₂ katkılı BaTiO₃ seramik tozlarını 700°C'de 2 saat kalsine etmişlerdir. Daha sonra elde edilen seramik tozlar 1300°C'de 4 saat süre ile sinterlemişlerdir. Sinterlenen numunelerde oluşan fazları ve elektriksel özelliklerini incelediklerinde kristalin boyutlarının ZrO₂ miktarının artmasıyla birlikte düştüğünü tespit etmişlerdir. Saf BaTiO₃ seramiklerin tetragonal fazda olduğunu bulmuşlar, içerisine ZrO₂ miktarının ilavesiyle fazın tetragonalden ortorombik faza, ortorombik fazdan tetragonal faza dönüştüklerini tespit etmişlerdir. Oda sıcaklığında ölçülen dielektrik sabiti değerlerinde $x=0.1$ olan seramiklerin dielektrik sabit değerlerini yaklaşık olarak $\epsilon_r = 2200$ aralığında bulmuşlardır. Ayrıca faz geçiş sıcaklığının sistematik olarak ZrO₂ ilavesi ile düştüğünü rapor etmişlerdir.

Yapılan deneysel çalışmalarda Zr⁴⁺ iyonlarının Ti⁴⁺ iyonlarına göre kimyasal olarak daha kararlı olmasından dolayı BZT seramiklerin içerisine ilave oksit olarak eklendiği, ayrıca Ti-site alanına Zr ilavesi ile Curie sıcaklığının düşürülmesi en etkili yöntem olarak ifade edilmektedir. Zr⁴⁺ iyonlarının BaTiO₃ seramiklerin içerisine ilavesi ile rombohedralden ortorombike ve ortorombikten tetragonal faz geçiş sıcaklığını artıran bir etki yaratmaktadır. Fakat tetragonalden kübik faz geçiş sıcaklığını (T_c) düşürür. $x \leq 0.15$ ve %15 mol ZrO₂'in altında ilave edildiğinde

seramik yapı içerisinde meydana gelen durum literatürde farklı farklı görüşler olarak yer almaktadır.

Nanokorn ve ark. [124] yaptıkları çalışmada, $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ (BZT; $x = 0, 0.02, 0.05$ ve 0.08) seramiklerin içerisine farklı oranlarda ZrO_2 ilavesi yapmışlar ve katı-katı reaksiyon yöntemiyle seramik numuneleri üretmişlerdir. $1400^\circ C$ 'de 2 saat yaptıkları sinterleme sonucunda yapı içerisine ilave edilen düşük miktarlardaki Zr miktarının ($< \% 8$ mol) bulk yoğunluğa önemli ölçüde etki ettiğini ve gözenek miktarı düşük, perovskite yapıda tetragonal faz yapısına sahip BZT seramikleri ürettiklerini rapor etmişlerdir. Sıcaklığa bağlı olarak yapılan elektriksel ölçümlerde Zr miktarı $\% 0-5$ mol aralığında iken geçiş sıcaklığının tetragonalden ortorombik yapıya geçtiğini ifade etmişlerdir. Mahesh ve ark. [125] yapmış oldukları çalışmada ZrO_2 'in, $BaTiO_3$ seramikleri içerisine ilavesi ile sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişimlerini gözlemlemişler ve mikroyapısal olarak analizlerini gerçekleştirmişlerdir. $Ba(Zr_{0.15}Ti_{0.85})O_3$ seramik tozlarını $1200^\circ C$ 'de 2 saat kalsine ettikten sonra 1400 ve $1450^\circ C$ 'de 5 saat süre ile sinterlemişlerdir. $1400^\circ C$ 'de sinterlenen numunelerde rombohedral fazın varlığını ve $1450^\circ C$ 'de sinterlenen numunelerde rombohedral ve kübik faz yapısının birlikte bulunduğunu ifade etmişlerdir. Elde edilen numunelerin elektriksel ölçümlerinde gözenekliliğin dielektrik sabiti değerlerini olumsuz yönde etkilediğini ve $\tan \delta$ değerlerinin özellikle yüksek sıcaklıklarda büyük oranlarda düştüğünü ifade etmişlerdir.

Tüm sıcaklıklarda ($1250^\circ C-1350^\circ C-1450^\circ C$) elde edilen dielektrik sabiti ve dielektrik kayıplarındaki değerlerde dielektrik sabit (ϵ) ve dielektrik kayıp ($\tan\delta$) değerlerinin artan frekans değerleri ile düştüğü gözlemlenmektedir. Bu durum uzay şarj polarizasyonu ve Maxwell Wagner arayüz polarizasyonundan kaynaklı olarak gerçekleşmiştir. Dielektrikteki düşüş, kutuplaşma olayının hareketsiz, durağan olması nedeniyle elektrik alanının uygulanması anında gerçekleşmemesi gerçeğinden kaynaklanır. Alternatif elektrik alanına verilen gecikmiş tepki, dielektrik sabitinde kayıp ve gerilime neden olur. Düşük frekanslarda ise bütün polarizasyon mekanizmaları devreye girer. Geniş gevşeme zaman aralığına sahip olan bu polarizasyonlar daha yüksek frekanslarda sisteme yanıt vermeyi durdurur ve dolayısıyla dielektrik sabiti azalır. Dielektrik sabitin frekansla olan davranışını

incelerken; düşük frekanslarda uzay yükü polarizasyonundan gelen katkı maksimumdur. Uzay yükü polarizasyonu doğal olarak oksijen boşlukları nedeniyle tane sınırlarında düzenli olmayan şarj birikimi ile alakalıdır. Tane sınırlarında düzgün olmayan şarj birikimleri kutuplar (dipoller) arasında tepki vermez. Bu durumda da dielektrik sabit azalır. Benzer tip frekansa bağlı dielektrik davranışlar birçok ferroelektrik malzemede bulunur [126-127]. Yüksek frekanslı bölgelerde ZrO_2 katkılı $BaTiO_3$ seramik malzemelerin dielektrik sabiti frekans arttıkça azalır. Elektriksel ölçümleri yapılan numunelerde düşük frekanslarda ki yüksek dielektrik kayıpları, tane sınırlarında düzgün olmayan şarj birikiminin varlığı nedeniyle oluşmaktadır. Dielektrik kayıplarla alakalı iki mekanizme doğrudan olarak ilişkilidir. Bunlardan bir tanesi; a. direnç kayıpları, diğeri ise b. gevşeme kayıplarıdır.

Direnç kaybı durumunda, mevcut enerji seramik malzeme içerisindeki hareketli yükler tarafından tüketilir. Gevşeme kayıp mekanizmalarında dipollerin yani kutupların gevşemesi enerjiyi dağıtır [128]. Dielektrik kayıp değerleri ($\tan\delta$) zirkonyum oksit içeriğindeki artış ile birlikte azalan bir eğilim gösterir. Dielektrik sabiti (ϵ'), dielektrik kayıp (ϵ''), kayıp açısı ($\tan\delta$) ve AC elektriksel iletkenlik (σ_{ac}) değerleri sıcaklık artmasıyla artmaktadır. Sıcaklık arttıkça, latis içerisinde kusurlar ve düzensizlikler oluşur. İyonlar ve elektronların hareketliliği (mobilitesi) artar. Tüm etkenlerin sistem üzerindeki etkisi, sıcaklıkta bir artış ile ϵ' , ϵ'' ve $\tan\delta$ değerlerinde bir artış vermektir. Bu durum seramik yapı içerisinde iyonların sıçraması ve elektronların kontrasyonlarının artmasından meydana gelen uzay yükü polarizasyonu etkisi nedeniyle olabilir. Ayrıca, sıcaklıktaki artma, elektronik polarizasyonda biraz artışa ve bu sayede de dielektrik malzemenin ϵ' ve ϵ'' değerlerinde bir artışa sebep olur. Yani dielektrik malzemenin ϵ' ve ϵ'' değerlerinde bir artma, yapı içerisindeki moleküllerin sıcaklıkla genişlemesinden kaynaklanır. Sıcaklık artarsa, elektron ve iyonların sayısı üstel olarak artar ve bunun sonucunda daha fazla uzay yükü polarizasyonu meydana gelir ve bu da dielektrik sabiti ϵ'' 'nde hızlı bir artışa sebep olur [129-130].

BÖLÜM 5. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yapılan tez çalışmasında $Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$ (BZT) seramikler, $0 \leq x \leq 1.00$ bileşim aralıklarında geleneksel üretim yöntemiyle başarılı bir şekilde farklı sıcaklıklarda ($1250^\circ C$, $1350^\circ C$ ve $1450^\circ C$) üretilmiştir. $Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$ seramiklere B_2O_3 , sinterleme prosesine yardımcı bir oksit ilavesi olarak eklenmiş ve değişen ZrO_2 ilavesinin BZT seramiklere olan etkileri araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıda olduğu gibi belirtilmiştir;

- Başlangıç seramik tozlarının DSC ve TGA analizleri ile $Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$ seramiklerin reaksiyon mekanizmaları tanımlanmış ve en uygun kalsinasyon sıcaklığının $1000^\circ C$ olduğu görülmüştür.
- $Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$, ($0 \leq x \leq 1.00$) seramiklerin üretimi için hazırlanan seramik tozlarının X-ışınları analizlerinde bütün bileşimlerin kübik fazda olduğu anlaşılmıştır.
- Sitokiyometrik olarak belirlenen kompozisyonlardaki başlangıç seramik tozlarının tane boyut analizleri BET analizleri ile gerçekleştirilmiştir ve $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ ($0 \leq x \leq 1.00$) tozlarının spesifik yüzey alanlarının $3.1338 - 3.9752 \text{ m}^2/\text{g}$ aralığında, ölçülen gözenek hacim değerlerinin $0.011 - 0.012 \text{ cm}^3/\text{g}$ aralığında olduğu tespit edilmiştir.
- $Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$, ($0 \leq x \leq 1.00$) seramik tozlarının Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) ve Raman Spektroskopisi analizleri ile kendilerine özgü kimyasal içerikleri, bağ yapıları ve kendilerine has özellikler taşıdığı literatür ile uyumlu olarak bulunmuştur.

- $Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$, ($0 \leq x \leq 1.00$) seramik başlangıç tozlarının mikroyapısal karakterizasyonu ve granülasyon sonunda oluşan toz morfolojisi SEM fotoğraflarıyla incelenmiş ve mevcut bileşimlerin sitokiyometrik oranların EDS analizleri ile uyduğu görülmüştür.
- Farklı sıcaklıklarda sinterlenen $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ ($0 \leq x \leq 1.00$) seramiklerin sinterleme sıcaklığı arttıkça ($1250^\circ C$ 'den $1450^\circ C$ 'ye) daha yoğun ve gözenek miktarı düşük bir forma kavuştuğu ayrıca B_2O_3 ilavesinin sinterlemeye yardımcı olarak daha yoğun ve gözeneksiz malzeme üretimine olanak verdiği görülmüştür. En düşük göreceli yoğunluk ve en fazla toplam gözeneklilik değerleri $1250^\circ C$ 'de 4 saat süreyle sinterleme işlemine tabi tutulan numunelerde ($x=0.3$ 'ten sonra) gözlemlenmiştir. En iyi elde edilen değerler ise $1450^\circ C$ 'de ($x=0-0.5$ aralığında) B_2O_3 ilaveli seramikler için belirlenmiştir.
- $1250^\circ C-1350^\circ C$ ve $1450^\circ C$ 'de 4 saat sinterlendikten sonra elde edilen BZT seramiklerin perovskit kristal yapısına sahip olduğu görülmüştür. $1250^\circ C$ 'de $Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$, ($0 \leq x \leq 1.00$) üretilen seramiklerin X-ışınları analizlerinde tetragonal $BaTiO_3$ pikinin $x=0$ ve $x=0.1$ için olduğu $x=0.2$ 'den sonra tetragonalitenin hızlı bir şekilde kaybolduğu ve kübik faz oluşumu ortaya çıkmıştır. $1350^\circ C$ 'de tetragonal $BaTiO_3$ 'nın ($x=0$) artan ZrO_2 ilavesi ile birlikte tetragonalden ortorombik ($x=0.1$) ve rombohedral faza ($x=0.3$) dönüştüğü daha sonra sadece kübik ($x=0.4$ 'ten sonra) fazın olduğu bulunmuştur. $1450^\circ C$ 'de oluşan tetragonal kristal yapısının $x=0.5$ 'ten sonra kaybolduğu ve oluşan piklerin düşük sıcaklıklara göre çok daha keskin ve belirgin bir hal aldığı artan sıcaklık ile yaklaşık kristalin boyutlarının arttığı tespit edilmiştir.
- Tüm sıcaklıklarda elde edilen X-ışınlarında $BaTiO_3$ seramiklerin içerisine ilave edilen ZrO_2 miktarı $x=0$ 'dan $x=1$ 'e doğru arttıkça, farklı iyonik çapa sahip Zr^{4+} ve Ti^{4+} iyonlarından dolayı difraksiyon pikleri sola doğru kaymıştır.

- Hem B_2O_3 katkılı hem de katkısız perovskit $Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O_3$, ($0 \leq x \leq 1.00$) seramik malzemeler için artan ZrO_2 katkısıyla kristalin boyutları küçülürken, latis parametrelerinin artış açık bir şekilde tespit edilmiştir.
- Sinterleme sonucunda oluşan kübik ve tetragonal $BaTiO_3$ kristal yapısı için seramiklerin karakteristik özelliklerinin 297, 523 ve 720 cm^{-1} bant aralıklarında olduğu Raman Spektroskopisiyle bulunmuştur. Yüksek nisbi yoğunluğu sahip $BaTiO_3$ tozların Raman spektralarında oluşturduğu band aralığı literatürle uyumlu olarak 720 cm^{-1} bant aralığında tespit edilmiştir.
- 1250°C’de üretilen numunelerin mikroyapıları incelendiğinde yapı içerisinde $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ $x=0$, $x=0.1$ ve $x=0.2$ hariç) sinterlenmeden kalan ZrO_2 fazları görülmüştür. Düşük miktarlarda B_2O_3 ilavesinin kısmen 1250°C’de sinterlenen numunelere etki ettiği fakat ZrO_2 miktarı $x=0.2$ ’den fazla ilave edildiğinde sinterleme işleminin aynı şekilde tam olarak gerçekleşmediği anlaşılmıştır.
- Sinterleme sıcaklığının 1350°C’ye çıkmasıyla $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ seramiklerde $x=0.4$ ’e kadar sinterlenme safhalarının tamamlandığı, B_2O_3 ilavesi ile sinterleme işleminde $x=0.5$ ’ten sonra sinterlenmeden kalan ZrO_2 miktarının tekrar fazla miktarda olduğu ve yapı içerisinde boşlukların kaldığı görülmüştür.
- 1450°C’de sinterlenen ve içerisine $x=0.6$ ’ya kadar ZrO_2 ilavesi yapılan $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ seramiklerde yoğunlaşmanın çok daha iyi olduğu, 1450°C’de B_2O_3 ilavesi ile elde edilen numunelerde ise $x=0.6-0.7$ ’den sonra seramik tozlarının sinterlenmediği ve yapı içerisinde fazla miktarda olan ZrO_2 ’nin $BaTiO_3$ içerisine difüzyonu için yüksek sıcaklıklara ihtiyaç olduğu kanısına varılmıştır. Tüm sıcaklıklarda elde edilen numunelerin SEM ve EDS analizlerinde yapı içerisinde herhangi bir B_2O_3 ile ilgili faza ya da camsı faz oluşuma rastlanmamıştır.

- Farklı sıcaklıklarda sinterlenen ve B_2O_3 katkılı ve katkısız olarak hazırlanan tek fazlı perovskit yapısına sahip $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ seramiklerin oda sıcaklığında yapılan dielektriksel ölçümlerinde B_2O_3 katkılı olan numunelerin daha iyi sonuçlar verdiği tespit edilmiştir. BZT seramiklerde $x=0.5$ 'ten sonra sinterleme işleminin tam olarak gerçekleşmemesi ve fazla gözenek miktarlarından dolayı dielektriksel ölçümlerinden bir sonuç alınamamıştır.
- $1250^\circ C$ 'de sinterlenen B_2O_3 katkılı BZT seramiklerin içerisine %20 mol ZrO_2 ilavesi yapıldığında elde edilen dielektrik sabiti değeri ($\epsilon_r=3146$) maksimuma ulaşmıştır ve dielektriksel özellikler $x=0.2$ değerinden sonra düşmüştür.
- Dielektriksel özellikleri ölçülen $1350^\circ C$ 'de sinterlenmiş BZT seramiklerinin dielektrik sabiti değerleri $1250^\circ C$ 'de ölçülen değerlerden daha yüksek olarak ölçülmüştür ve $x=0.4$ ve $x=0.5$ olduğu durumlarda dielektrik sabiti değerleri düşmüştür.
- $1450^\circ C$ 'de sinterlenen BZT seramiklerin dielektriksel özellikleri $1250^\circ C$ ve $1350^\circ C$ 'de sinterlenen seramiklere göre çok daha iyi sonuçlar vermiştir. Artan sinterleme sıcaklığı ile birlikte daha homojen hale gelen mikroyapı ve yüksek tane boyutuna sahip BZT seramiklerde tetragonal fazın varlığı artan sinterleme sıcaklığı ile birlikte daha belirgin hale gelmiş ve en yüksek dielektrik sabiti değeri B_2O_3 katkılı $x=0.1$ için $\epsilon_r= 3904$ olarak ölçülmüştür.

Yapılan çalışmalar ve sonuçlar neticesinde $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ seramiklerin elektriksel özellikleri B_2O_3 katkısı ve değişen ZrO_2 miktarı ile değişmiştir. Elde edilen sonuçları göz önünde bulundurarak;

- BZT seramiklerin düşük miktarlardaki ZrO_2 katkısına daha iyi sonuçlar verdiği düşünülürse başlangıç karışımları daha düşük mol oranlarında tutularak yapılacak deneylerde yüksek dielektrik sabitine sahip BZT seramikler üretilebilir.
- Başlangıç karışım tozlarının ilk etapta nano toz boyutunda üretilmesi açısından gezegensel değirmen ile öğütülerek nano tozlar ile üretim yapılabilir. Üretilen tozlar farklı sinterleme koşullarında (CIP-HIP) yapılarak daha gözeneksiz ve daha yoğun BZT seramikler elde edilebilir.
- BZT seramiklere yapılan oksit ilaveleri değiştirilerek, farklı oksit katkılarının etkileri incelenebilir. Sinterleme sıcaklığı ve değişik sinterleme süreleri optimize edilebilir.
- Üretilen BZT seramiklerin dielektriksel ölçümleri sıcaklığı bağlı olarak yapıp, faz dönüşümleri daha detaylı bir şekilde ortaya konabilir. Ayrıca dielektriksel ölçümlerin yanı sıra ferroelektrik özellikleride detaylı bir şekilde gözlemlenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Richerson, D. W., Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing, and Use in Design, Second Edition. Marcel Dekker, Inc., 200-728, 1992.
- [2] Segal D., Chemical Synthesis of Advanced Ceramic Materials, Cambridge University Press, 1.Cilt. 10-30, 1991.
- [3] Sears F. W., Fizik Prensipleri II Elektrik ve Manyetizma, M.I.T. 150-425, 1972.
- [4] Rosenberg H. M., The Solid State, Oxford University press Inc., Third Edition. 1988.
- [5] Allison, M., Metrology and Analysis of Nano-particulate Barium Titanate Dielectric Material. Kansas University, Department of Electrical and Computer Engineering, MSc. Thesis, 2007.
- [6] Rose, R. M., Shepard L. A., Wulff, J., The Structure and Properties of Materials, Wiley Eastern private limited, 1971.
- [7] Moulson A. J., Herbert J. M., Electroceramics Materials, Properties, Applications, Second Edition. John Wiley & Sons, Ltd, 339-410, 2003.
- [8] Ersoy, S., Ferroelektrik bellek seramikleri ve özellikleri. Afyonkarahisar Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi, 2007.
- [9] Askeland, D. R., Fulay, P.P., Wendelin J. W., The Science and Engineering of Materials, Sixth Edition. Publisher, Global Engineering, 7, 19-755, 2010.
- [10] Bernard J., Piezoelectric Ceramics, First Edition. Academic Press, Elsevier, 1-378, 1971.
- [11] Fabio, B., Fiorentini V., Vanderbilt, D., Spontaneous polarization and piezoelectric constants of III-V nitrides. Phys. Rev. B, 56 (16), 10-24, 1997.

- [12] Soloviev A.N., Oganesyanyan P.A., Lupeiko T.G., Kirillova E.V., Chang S.H., Yang C.D., Modeling of non-uniform polarization. *Advan. Mater.*, 175, 639-650, 2016.
- [13] Choi, M., Uchino, K., Hennig, E., Polarization orientation dependence of piezoelectric losses in soft lead Zirconate-Titanate ceramic *Electroceram.* 1, 1-7, 2017.
- [14] Haertling, G. H., Ferroelectric ceramics: History and technology. *J. Am. Ceram. Soc.*, (82), 797–818, 1999.
- [15] Gonzalo, J. A., Jiménez B., Ferroelectricity: The Fundamentals Collection. John Wiley & Sons, 150-190, 2008.
- [16] Nikulin N., Fundamentals of Electrical Materials, Mir Publishers, Moscow, 1988.
- [17] Kolthoum I. Othman, Omar A. A., Abdelal, M. M., ElSayed A., Hassan A. A., Effects of barium borate addition on the properties of Barium Titanate. *Int. J. Advan. Eng. Sci. Techn.*, 144-156, 2010.
- [18] Dekker A. J., Solid State Physics, Third Edition, The Macmillan press ltd, 200-375, 1958.
- [19] Lines M. E., Glass A. M., Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials, Clarendon Press, Oxford, 1977.
- [20] Landauer, R., Electrostatic considerations in BaTiO₃ domain formation during polarization reversal, *J. Appl. Phys.*, (28), 214-227, 1957.
- [21] <https://www.coursehero.com/sitemap/schools/251-Caltech/courses/2029800-chemistry120/>, Erişim Tarihi: 18.05.2017.
- [22] Rault J. E., Menteş T. O., Locatelli A., Barrett N., Reversible switching of in-plane polarized ferroelectric domains in BaTiO₃ (001) with very low energy electrons. *Sci. Rep.*, 30 (4), 1-7 2014.
- [23] Fatuzzo E., Merz W. J., Ferroelectricity, First Edition. North Holland Pub.Co, 1967.
- [24] Pearson G. L., Feldmann W. L., Powder-pattern techniques for delineating ferroelectric domain structures. *J. Phys. Chem. Solids.*, 9 (28) 1958.
- [25] Furuhashi Y., Toriyama K., New liquid-crystal method for revealing ferroelectric domains, *Appl. Phys. Lett.* 23 (7), 361-362, 1973.

- [26] Wallace C. A., The display of twinning in lithium niobate X-ray diffraction topography. *J. Appl. Cryst.* (3), 546-547, 1970.
- [27] Safari A., Panda R. K., Janas V. F., *Ferroelectricity: Materials, Characteristics & Applications*. *Key Eng. Mater.*, (35), 122-124, 1996.
- [28] D. Damjanovic, *Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics*. *Rep. Prog. Phys.* 61, 1267-1321, 1998.
- [29] Irzaman, I., Darvina Y., Arifin P., Budiman M., Barmawi M., Lattice constants analysis of tantalum oxide doped lead zirconium titanate ceramic by delphi program. *Indian J. Phys.*, 16, (2), 47-52, 2016.
- [30] Hinterstein M., Rouquette J., Haines J., Papet P.H., Glaum J., Knapp M., Eckert J., Hoffman M., Structural contribution to the ferroelectric fatigue in lead zirconate titanate ceramics. *Phys. Rev. B*, (90), 1-7, 2014.
- [31] Tong S., Ma B., Narayanan M., Liu S., Koritala R., Balachandran U., Shi D., Lead lanthanum zirconate titanate ceramic thin films for energy storage. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5 (4), 1474-1480, 2013.
- [32] K. C., *Electronstriction in the lead magnesium niobate-lead titanate-barium titanate system*, University of Missouri--Rolla, Materials Science and Engineering, M.S. in Ceramic Engineering, 1997.
- [33] Collaboration: Authors and editors of the volumes III/17H-17I-41E. 2000. Ternary Compounds, Organic Semiconductors, BaTiO₃ Melting Point, Density, Heat Capacity. 41E, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, 1-3.
- [34] Selvaraj, M., Venkatachalapathy, V., Mayandi, J., Karazhanov, S., Pearce, J. M., Preparation of meta-stable phases of barium titanate by sol-hydrothermal method. *AIP Adv.*, 5 (11): 117-119, 2015.
- [35] Qi, J. Q., Chen, W. P., Wang, Y., Chan, H. W., Li, L. T., Dielectric properties of barium titanate ceramics doped by B₂O₃ vapor. *J. Appl. Phys.*, 96, 6937-6939, 2004.
- [36] Qi, J. Q., Wang, Q. Z., Wu, Y. L., Li, L. T., Enhancement of positive temperature coefficient resistance effect of BaTiO₃-based semiconducting ceramics caused by B₂O₃ vapor dopants. *Solid State Commun.*, 120, 505-508, 2001.
- [37] Qi, J. Q. Y. Wang, W. P. Chen, H. L. W. Chan, Effect of B₂O₃ vapor doping on the lattice parameter and electrical properties in BaTiO₃ ceramics, *J. Appl. Phys.*, 42, 1516-1518. 2003.

- [38] Bell A. J., *Ferroelectrics: The role of ceramic science and engineering*. J. Eur. Ceram. Soc., 28, 1307–1317, 2008.
- [39] Desheng F., Mitsuru, I., 2015. Role of Ca off-Centering in Tuning Ferroelectric Phase Transitions in Ba(Zr,Ti)O₃ System. Chapter 5, InTech publication, Rijeka, 2015.
- [40] Lee, S.-K., Choi, G.J, Hwang, U.Y, Koo, K.-K, Park, T.J., Effect of molar ratio of KOH to Ti-isopropoxide on the formation of BaTiO₃ powders by hydrothermal method. *Mater. Lett.*, 57 2201-2207, 2003.
- [41] Wu, L., Chure, M.C., Wu, K.K., Chang, W.C., Yang, M.J., Liu, W.K., Wu, M.J., Dielectric properties of barium titanate ceramics with different materials powder size, *Ceram. Int.*, 35, 957-960, 2009.
- [42] Prakash, D., Sharma, B. P., Rama Mohan, T. R., Gopalan, P., Flux additions in barium titanate: overview and prospects. *J. Solid State Chem.*, 155, 86-95, 2000.
- [43] Yuan, Y., Zhang, S., You, W., Preparation of BaTiO₃-based X7R ceramics with high dielectric constant by nanometer oxides doping method. *Mater. Lett.*, 58, 1959-1963, 2004.
- [44] Kong, L. B., Ma, J., Huang, H., Zhang, R. F., Que, W. X., Barium titanate derived from mechanochemically activated powders. *J. Alloys Compd.*, 337, 226-230, 2002.
- [45] Pavlović, V. P., Stojanovic, B. D., Pavlović, V. B., Marinkovic-Stanojevic, Z., Živković, L., Ristić, M. M., Synthesis of BaTiO₃ from a mechanically activated BaCO₃-TiO₂ system. *Sci. Sinter.*, 40, 21-26, 2008.
- [46] Nicolić, M. V., Pavlović, V. P., Pavlović, V. B., Ristić, M. M., Analysis of early-stage sintering mechanisms of mechanically activated BaTiO₃. *Sci. Sinter.*, 38, 239-244, 2006.
- [47] Wu, L., Chure, M-C., Wu, K-K., Chang, W-C., Yang, M-J., Liu, W-K., Wu, M-J., Dielectric properties of barium titanate ceramics with different materials powder size. *Ceram. Int.*, 35, 957-960, 2009.
- [48] H. Xu, L. Gao, Hydrothermal synthesis of high-purity BaTiO₃ powders: control of powder phase and size, sintering density, and dielectric properties, *Materials Letters*, 58 (2004) 1582-1586.

- [49] Lee, S.-K., Choi, G.-J, Hwang, U.-Y., Koo, K.-K, Park, T.-J., Effect of molar ratio of KOH to Ti-isopropoxide on the formation of BaTiO₃ powders by hydrothermal method. *Mater. Lett.*, 57, 2201-2207, 2003.
- [50] Moon, J., Suvaci, E., Morrone, A., Costantino, S. A., Adair, J. H., Formation mechanisms and morphological changes during the hydrothermal synthesis of BaTiO₃ particles from a chemically modified, amorphous titanium (hydrous) oxide precursor. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 23, 2153-2156, 2003.
- [51] Lisoni, J. G., Lei, C. H., Hoffmann, T., Fuenzalida, V. M., Hydrothermal growth of BaTiO₃ on TiO₂ single crystals. *Surf. Sci.*, 515, 431-440, 2002.
- [52] Harizanov, O., Harizanova, A., Ivanova, T., Formation and characterization of sol-gel barium titanate, *Mater. Sci. Eng., B*, 106, 191-195, 2004.
- [53] Li, W., Xu, Z., Chu, R., Fu, P., Hao, J., Structure and electrical properties of BaTiO₃ prepared by sol-gel process. *J. Alloys Compd.*, 02, (137), 1-18, 2009.
- [54] Dixit, A., Majumder, S. B., Savvinov, A., Katiyar, R. S., Guo, R., Bhalla, A. S., Investigations on the sol-gel derived barium zirconium titanate thin films. *Mater. Lett.*, 56, 933-940, 2002.
- [55] Silvàn, M. M., Cobas, L.F., M-Palma, R. J., Velez, M. H., Duart, J.M.M., BaTiO₃ thin films obtained by sol-gel spin coating. *Surf. Coat. Technol.*, 151-152, 118-121, 2002.
- [56] Vitanov, P., Harizanova, A., Ivanova, T., Velkov, D., Raytcheva. Z., Deposition, structure evolution and dielectric properties of BaTiO₃ and Ba_xSr_{1-x}TiO₃ thin films prepared by the sol-gel method. *Vacuum*, 69, 371-377, 2003.
- [57] Xu, R., Shen, M., Ge, S., Gan, Z., Cao, W., Dielectric enhancement of sol-gel derived BaTiO₃/SrTiO₃ multilayered thin films. *Thin Solid Films*, 406, 113-117, 2002.
- [58] Yoon, D.H., Zhang, J., Lee B.I., Dielectric constant and mixing model of BaTiO₃ composite thick films. *Materials Research Bulletin*, 38, 765-772, 2003.
- [59] Yao, K., Zhu, W., Barium titanate glass-ceramic thin films for integrated high-dielectric media. *Thin Solid Films*, 408, 11-14, 2002.

- [60] Thiagarajan K., Moorthy, V. K., Studies on sintering of barium titanate derived from $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: correlation between powder characteristics, sintering and dielectric properties. *T. Indian Ceram. Soc.*, 37, (2), 56-64, 1988.
- [61] Torres, C.M.S., Ribeiro, C.A., Zorel, H.E., BaTiO_3 obtained through metallic stearate precursors. *Mater. Lett.*, 57, 1805-1809, 2003.
- [62] Peng, Z., Chen, Y., Preparation of BaTiO_3 nanoparticles in aqueous solutions. *Microelectron. Eng.*, 66, 102-106, 2003.
- [63] George, C. N., Thomas, J. K., Kumar, H.P., Suresh, M. K., Kumar, V. R., S. Wariar, P. R., Jose, R., Koshy, J., Characterization, sintering and dielectric properties of nanocrystalline barium titanate synthesized through a modified combustion process. *Mater. Charac.*, 60, 322-326, 2009.
- [64] S-Seveyrat, L., Hajjaji, A., Emziane, Y., Guiffard, B., Guyomar, D., Re-investigation of synthesis of BaTiO_3 by conventional solid-state reaction and oxalate coprecipitation route for piezoelectric applications. *Ceram. Int.*, 33, 35-40, 2007.
- [65] Duran, P., Gutierrez, D., Tartaj, J., Moure, C., Densification behaviour, microstructure development and dielectric properties of pure BaTiO_3 prepared by thermal decomposition of (Ba,Ti)-citrate polyester resins. *Ceram. Int.*, 28, 283-292, 2002.
- [66] Park M.-B., Cho, N.-H., Chemical and structural features of the grain boundaries in semiconducting BaTiO_3 ceramics prepared from surface-coated powders. *Solid State Ionics*, 154-155, 407-412, 2002.
- [67] Park, M.-B., Kim, C.-D., Lee, S.-K., Cho, N.-H., Phase transition and dielectric characteristics of nano-grained BaTiO_3 ceramics synthesized from surface-coated nano-powders. *Appl. Surf. Sci.*, 190, 416-421, 2002.
- [68] S., Gong, Z., Zhiping, D., Zhou, Y., Hu, Preparation of BaTiO_3 -based chip thermistors by gelcasting approach. *Mater. Sci. Eng.*, B, 99, 408-41, 2003.
- [69] J. M., Saldaña, B., Mullier, G. A., Schneider, Preparation of BaTiO_3 single crystals using the modified SiO_2 -exaggerated grain growth method. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 22, 681-688, 2002.
- [70] B., Li, X., Wang, L., Li, H. X. Zhou, X. H. Liu, Zhang, Y., Q. Xi., Deng, X., Dielectric properties of fine-grained BaTiO_3 prepared by Spark-plasma-sintering. *Mater. Chemist. Phys.*, 83, 23-28, 2004.

- [71] Thakur, O. P., Feteira, A., Kundys, B., Sinclair, D.C., Influence of attrition milling on the electrical properties of undoped-BaTiO₃. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 27, 2577-2589, 2007.
- [72] B. D. Stojanovic, C. R. Foschini, V. B. Pavlovic, V. M. Pavlovic, V. Pejovic, J. A. Varela, Electrical properties of screen-printed BaTiO₃ thick films. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24, 1467-1471, 2004.
- [73] Lee, S., Son, T., Yun, J., Kwon, H., Messing, G. L., B., Jun, Preparation of BaTiO₃ nanoparticles by combustion spray pyrolysis. *Mater. Lett.*, 58, 2932-2936, 2004.
- [74] Park, Y., Kim, H., Dielectric temperature characteristics of cerium-modified barium titanate based ceramic with core-shell grain structure. *J. Am. Ceram. Soc.* 80 (1), 106-112, 1997.
- [75] Wang, X., Chan, H.L.W., Choy, C-L., Piezoelectric and dielectric properties of CeO₂-added (Bi_{0.5}Na_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}TiO₃ lead-free ceramics. *Solid State Commun.* 125, 395-399, 2003.
- [76] Stojanovic, B. D., Foschini, C. R., Zaghete, M. A., Veira, F.O.S., Size effect on structure and dielectric properties of Nb-doped barium titanate. *J. Mater. Process. Technol.*, 143-144, 802-806, 2003.
- [77] Benlahrache, T., Benhamla, N., Achour, S., Dielectric properties of BaTiO₃-NaNbO₃ composites. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24, 1493-1496, 2004.
- [78] Fisher, J., Lee, B.-K., Brancquart, A., Choi, S.-Y., Kang, S.J. L., Effect of Al₂O₃ dopant on abnormal grain growth in BaTiO₃. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 25, 2033-2036, 2005.
- [79] Chen, H., Yang, C., Fu, C., Shi, J., Zhang, J., Leng, W., Microstructure and dielectric properties of BaZr_xTi_{1-x}O₃ ceramics. *J Mater Sci: Mater. Electron*, 19, 379-382, 2008.
- [80] Ciomaga, C., Viviani, M., Buscaglia, M. T., Buscaglia, V., Mitoseriu, Stancu, A., Nanni, P., Preparation and characterisation of the Ba(Zr,Ti)O₃ ceramics with relaxor properties. *J. Euro. Cer. Soc.*, 27, 4061-4064, 2007.
- [81] Qi, J. Q., Zhu, Q., Wang, Y. L., Wu, Y. J., Li, L. T., Enhancement of positive temperature coefficient resistance effect of BaTiO₃-based semiconducting ceramics caused by B₂O₃ vapor dopants. *Solid State Commun*, 120, 505-508, 2001.

- [82] Qi, J.Q., Wang, Y., Chen, W. P., Chan, H.L.W., Effect of B₂O₃ vapor doping on the lattice parameter and electrical properties in BaTiO₃ ceramics. *J. Appl. Phys.*, 42, 1516-1518, 2003.
- [83] Qi, J.Q., Chen, W.P., Wang, H.Y., Li, L.T., Chan, H.L.W., Low temperature sintering behavior of B₂O₃ vapor in BaTiO₃-based PTCR thermistors. *Sens. Actuators, A* 116, 215-218, 2004.
- [84] <http://www.ilkerunal.com/wp-content/uploads/2014/09/hafta1.pdf>., Erişim Tarihi: 22.05.2017.
- [85] http://www.elektrikde.com/isi_kontrol_ve_%c3%961%c3%87%c3%9cm_elemanlari.html., Erişim Tarihi: 18.05.2017.
- [86] Yang, W.-C., Hu, C.-T., Lin, I.-N., Effect of Y₂O₃/MgO co-doping on the electrical properties of base-metal-electroded BaTiO₃ materials. *J. Euro. Cer. Soc.*, 24 1479-1483, 2004.
- [87] Lin, C. H., Huang, C.Y., Chang, J. Y., Increasing the conductivity of photorefractive BaTiO₃ single crystals by doping Ru. *Appl. Surf. Sci.*, 208-209, 340-344, 2003.
- [88] Wang, X., Gu, M., Yang, B., Zhu, S., Cao, W., Hall effect and dielectric properties of Mn-doped barium titanate. *Microelectron. Eng.*, 66, 855-859, 2003.
- [89] Tangsritrakul, J., Yimnirun, R., Effects of Manganese addition on phase formation, and Microstructure of Barium Titanate Ceramics. *Chiang Mai J. Sci.*, 37, (1), 2010, 165-169.
- [90] Madeswaran, S., Giridharan, N.V., Varatharajan, R., Ravi, G., Jayavel, R., Effect of rhodium doping on the growth and characteristics of BaTiO₃ single crystals grown by step-cooling method. *J.Cryst. Growth.*, 266, 481-486, 2004.
- [91] Li, Y., Yao, X., Zhang, L., High permittivity neodymium-doped barium titanate sintered in pure nitrogen. *Ceram. Int.*, 30, 1325-1328, 2004.
- [92] Langhammer, H. T., Müller, T., Böttcher, R., Abicht, H-P., Crystal structure and related properties of copper-doped barium titanate ceramics. *Solid State Sciences*, 5, 965-971, 2003.
- [93] Li, Z.C., Bergman, B., Electrical properties and ageing characteristics of BaTiO₃ ceramics doped by single dopants. *J. Euro. Cer. Soc.*, 25, 441-445, 2005.

- [94] Dawber, M., Rabe, K.M., Scott, J.F., Physics of thin-film ferroelectric oxides. *Reviews of Modern Physics*, 77, (4), 1083-1087, 2005.
- [95] Ramesh, R. Spaldin, N.A, Multiferroics: Progress and prospects in thin films. *Nat. Mater.*, 6, (1), 21-27, 2007.
- [96] Güven M.E., Martı İ.B., Coşkun İ., *Elektroteknik*, 1. Cilt. MEB Basımevi Eskişehir, 3-40, 1998.
- [97] Electronic Components Industry Association (ECIA), Electronic Components Association “Ceramic Dielectric Capacitors Classes I, II, III and IV - Part I: Characteristics and Requirements. ECIA publishing house, 1-40, 2002.
- [98] Uchino K., *Ferroelectric Devices*, 2. Edition. Taylor & Francis group, Crc press, 100-367, 2000.
- [99] Panda, R., Kaskel, N. S., Synthesis and characterization of high surface area molybdenum nitride *J. Mater. Sci.*, 41, (8), 2465-2470, 2006.
- [100] <http://particle.dk/methods-analytical-laboratory/surface-area-bet-2/>, Erişim Tarihi: 25.07.2017.
- [101] Kılıç, G.B., Karahan, A.G., Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy and its usage in identification of lactic acid bacteria, *Gıda* 35 (6), 445-452, 2010.
- [102] <http://www.analyticalspectroscopy.net/ap3-5.htm>, Erişim Tarihi: 18.05.2017.
- [103] Kılıç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H. 2000. Raman Spektroskopisi, Enstrümantal Analiz İlkeleri, Bilim Yayıncılık, Eds. Skoog D. A., Holler F. J. and Nieman T. A., Saunders College Publishing, 429-444.
- [104] Ergüt, Ş. 1994. Seyitömer termik santral atık uçucu küllerinin sinterleşme karakterizasyonu. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi.
- [105] Yılmaz, Ş. 1997. Volkanik bazalt kayaçlarından cam-seramik malzeme üretim koşullarının araştırılması ve özelliklerinin incelenmesi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Doktora Tezi.
- [106] <https://www.iso.org/standard/18617.html>, Erişim Tarihi: 18.05.2017.

- [107] Teh, Y.C., Ala'eddin, A., Saif, P. P., Sol-Gel synthesis and characterization of $Ba_{1-x}Gd_xTiO_{3+\delta}$ thin films on SiO_2/Si substrates using spin-coating technique, *Mater. Sci., (Medžiagotyra)*, 23, (1), 14-21, 2017.
- [108] Stojanovic, B.D., Simoes, A.Z., Paiva-Santos, C.O., Jovalekic, C., Mitic, V.V., Varela, J.A., Mechanochemical synthesis of barium titanate. *J. Europ. Ceram. Soc.*, 25, 1985-1989, 2005.
- [109] Cernea, M., Monnereau, O., Llewellyn, P., Tortet, L., Galassi, C., Sol-gel synthesis and characterization of Ce doped- $BaTiO_3$. *J. Europ. Ceram. Soc.*, 26 (15), 3241-3246, 2006.
- [110] Keshri (Shaw), S., Joshi, L., Rout, S.K., Influence of BTO phase on structural, magnetic and electrical properties of LCMO, *J. Alloys Comp.*, 485 (1-2) 501-506, 2009.
- [111] Ashiri, R., Detailed FT-IR spectroscopy characterization and thermal analysis of synthesis of barium titanate nanoscale particles through a newly developed process, *Vib. Spectrosc.*, 66, 24-29, 2013.
- [112] Seeharaj, P., Pasupong P., Charoonsuk T., Kim-Lohsoontorn, P., Vittayakorn, N., Phase formation, microstructure, and densification of yttrium doped barium zirconate prepared by the sonochemical method, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 13 (1) 200–208, 2016.
- [113] Şimşek, G. 2011. Alkali ve kurşun alkali sırların yapısının Raman spektroskopisi ile karakterizasyonu. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, Doktora Tezi.
- [114] Pontes, F. M., Escote, M. T., Escudeiro, C. C., Leite, E. R., Longo, E., Chiquito, A. J., Pizani P. S., Varela, J. A., Characterization of $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$ thin films obtained by a soft chemical spin-coating technique, *J. Appl. Phys.* 96, 4386, 2004.
- [115] Ostos, C., Mestres, L., Martínez-Sarrión, M. L., Garcı, J. E., Albareda, A., Perez R., Synthesis and characterization of A-site deficient rare-earth doped $BaZr_xTi_{1-x}O_3$ perovskite-type compounds, *Solid State Sci.* 11, 1016, 2009.
- [116] Jha, P. A., Jha, A. K., Effect of sintering temperature on the grain growth and electrical properties of barium zirconate titanate ferroelectric ceramics, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 24, 1511, 2013.

- [117] Shiratori, Y., Pithan, C., Dornseiffer J., Waser R., Raman scattering studies on nanocrystalline BaTiO₃ Part II – consolidated polycrystalline ceramics, *J. Raman Spectrosc.* 38, 1300–1306, 2007.
- [118] Mudinepalli, V.R., FENG, L., Chin, W., Murty B.S., Effect of grain size on dielectric and ferroelectric properties of nanostructured Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃ ceramics, *J. Adv. Ceram.*, 4, 46–53, 2015.
- [119] Cai, W., Fu, C., Gao, J., Chen H., Effects of grain size on domain structure and ferroelectric properties of barium zirconate titanate ceramics, *J. Alloys Compd.*, 480, 870-873, 2009.
- [120] Moura, F., Simoes, A.Z., Stojanovic, B.D., Zaghete M.A., Longo, E., Varela J.A., Dielectric and ferroelectric characteristics of barium zirconate titanate ceramics prepared from mixed oxide method, *J. Alloys Compd.* 462, 129–134, 2008.
- [121] Bootchanont, A., Jutimoosik, J., Chandarak, S., Unruan, M., Rujirawat, S., Yimnirun, R., Guo, R., Bhalla A., Investigation of local structure in BaTiO₃–BaZrO₃ system by synchrotron X-ray absorption spectroscopy, *Ceram. Int.*, 39, S579–S582, 2013.
- [122] Julphunthong, P., Chootin, S., Bongkarn, T., Phase formation and electrical properties of Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ ceramics synthesized through a novel combustion technique, *Ceram. Int.*, 39, 415–419, 2013.
- [123] Singh, H.H., Deepak S.A., Basantakumar S.H., Dielectric and electrical properties of barium zirconate titanate ceramics, *Int. J. Eng. Technol. Manag. Appl. Sci.*, 5, 178-184, 2017.
- [124] Nanakorn, N., Jalupoom, P., Vaneesorn, N., Thanaboonsombut A., Dielectric and ferroelectric properties of Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ ceramics, *Ceram. Int.*, 34, 779–782, 2008.
- [125] Mahesh, M. L. V., Bhanu Prasad V.V., James, A. R., Effect of sintering temperature on the microstructure and electrical properties of zirconium doped barium titanate ceramics, *J. Mater. Sci: Mater. Electron.*, 24, 4684–4692, 2013.
- [126] Uchino, K., Nomura, S., Critical exponents of the dielectric constants in diffused-phase-transition crystals, *Ferroelectrics.* 44, 55-61, 1982.
- [127] Mazon, T., Zaghete, M.A., Varela, J.A., Longo, E., Barium strontium titanate nanocrystalline thin films prepared by soft chemical method, *J. European. Ceram. Soc.* 27, 3799-3082, 2007.

- [128] Wang, J., Zhang, T., Xiang, J., Zhang, B., High-tunability and low-leakage current of the polycrystalline compositionally graded (Ba,Sr)TiO₃ thin films derived by a sol–gel process, *Mater. Chem and Phys*, 108, 445-448, 2008.
- [129] Jha, P. A., Jha, A. K., Effect of sintering temperature on the grain growth and electrical properties of barium zirconate titanate ferroelectric ceramics, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 24, 1511, 2013.
- [130] Chelkowski A., *Dielectric Physics*, PWN + Elsevier Scientific Pub. Co., First Edition. 1980.

ÖZGEÇMİŞ

Kerim Emre ÖKSÜZ, 28.05.1984'de Gelibolu'da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Gelibolu'da tamamladı. 2001 yılında Gelibolu Anadolu Lisesi'nden mezun oldu. 2003 yılında başladığı Cumhuriyet Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nü 2007 yılında bitirdi. 2007 yılında Cumhuriyet Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisans eğitimine başladı. 2010 yılında Cumhuriyet Üniversitesi'nde araştırma görevlisi olarak çalışmaya başladı akabinde doktora eğitimine Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde devam etti. Halen Cumhuriyet Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Malzeme A.B.D'da araştırma görevlisi olarak görev yapmaktadır.