

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ

BARYUM TİTANAT ESASLI
SERAMİKLERİN ÜRETİLMESİ VE
KARAKTERİZASYONLARI

Serkan ERSOY
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

GEBZE

2010

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ

BARYUM TİTANAT ESASLI
SERAMİKLERİN ÜRETİLMESİ VE
KARAKTERİZASYONLARI

Serkan ERSOY
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
Doç. Dr. Cihangir DURAN

GEBZE
2010

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI : Baryum Titanat Esaslı Seramiklerin Üretilmesi ve Karakterizasyonları

YAZAR : Serkan ERSOY

Tez çalışmasında EIA (ABD Elektronik Endüstrisi Birliği) standartlarındaki “ikinci sınıf dielektrik kapasitör” üretimi amaçlanmıştır. Bu bağlamda stronsiyum karbonat (SrCO_3), niobyum pentoksit (Nb_2O_5) ve kobalt oksit (CoO) katkıları tek ya da çiftler halinde kullanılarak katı hal sinterleme metodu ile BaTiO_3 esaslı seramikler üretilmiştir.

Soğuk izostatik pres kullanılarak kompakt diskler şeklinde üretilen malzemeler; 1200, 1225, 1240, 1250, 1260, 1270, 1280, 1300, 1320, 1340, 1350, 1450 ve 1455 °C’lerde 2 veya 4 saatlik ısıtma rejimiyle sinterlenmiştir. Yoğunlaşma davranışları ve faz oluşumları incelendikten sonra dielektrik karakterizasyon testlerine tâbi tutulmuşlardır. Analiz verilerinden, düşük yoğunluklu numunelerin daha yüksek dielektrik kayıplara sahip oldukları görülmektedir.

Dielektrik karakterizasyon aşamasında; oda sıcaklığında, oda sıcaklığı ile 150 °C arasında, -80 °C ile 130 °C arasında kapasitans ve dielektrik kayıp değerleri analiz edilmiştir. Analizler, istenilen özelliği veren (en fazla %2.5 dielektrik kayba sahip ve sıcaklık değişimiyle, kapasitansının oda sıcaklığındaki değerinin %15’ini aşmayan) numunelerin bir sonraki basamağa geçmesi suretiyle kademeli olarak yapılmıştır. Ayrıca histerisiz döngüleri değerlendirilmiştir.

Nb ile katkılanırılmış BaTiO_3 ’ın 1250 °C’de 2 saat sinterlenmesiyle elde edilen numunenin analiz verileri standartlarla karşılaştırılmış ve çalışma neticesinde Z7R tipi (10 ile 125 °C arasındaki kapasitans değişimi oda sıcaklığındaki kapasitans değerinin %±15’inden az ve dielektrik kaybı %2.5’ten az olan) ikinci sınıf dielektrik kapasitör üretilmiştir.

SUMMARY

TITLE OF THE THESIS : Fabricating and Characterization of Barium Titanate Based Ceramics

AUTHOR : Serkan ERSOY

In this thesis, fabricating “class two dielectric capacitor” in according to EIA (ABD Electronic Industries Alliance) standards was aimed. In this context, strontium carbonate (SrCO_3), niobium pentoxide (Nb_2O_5) and cobalt oxide (CoO) dopants were used as pairs or single in BaTiO_3 based ceramics that fabricated by solid state sintering.

Materials that prepared by using cold isostatic press as compact discs were sintered at 1200, 1225, 1240, 1250, 1260, 1270, 1280, 1300, 1320, 1340, 1350, 1450 and 1455 °C for 2 or 4 hours. Their dielectric characterizations were tested after analyzing densification behaviour and phase formation. It was observed that the low density samples has higher dielectric loss.

In the dielectric characterization stage, capacitance and dielectric loss values were analysed at the room temperature, between the room temperature and 150 °C, between -80 °C and 130 °C. Analyses were done by steps. Samples that provide intended properties (maximum dielectric loss %2.5 and the capacitance value with the changing temperature do not exceed 15% of the samples at room temperature) were passed the next analyse. Also hysteresis loops were measured.

Nb doped BaTiO_3 sample that sintered at 1250 °C for 2 hours was compared with EIA standards and as a result of this Z7R type (capacitance change % ± 15 in the temperature range from 10 °C to 125 °C and dielectric loss less than %2.5) second class dielectric capacitor was fabricated.

TEŞEKKÜR

İlk olarak, yüksek lisans süresince beni samimiyetle yönlendirerek mesleki gelişimimi sağlayan danışmanım Doç. Dr. Cihangir DURAN'a akabinde ise işlerini en başarılı şekilde yapan bütün GYTE Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü hocalarına içtenlikle teşekkür ederim.

Tez çalışması aşamasındaki yardımlarından dolayı MSE Teknoloji AR-GE mühendisi İstek ERDAĞ'a, araştırma görevlileri Ali ÖZER ve Erdem AKÇA'ya, proje asistanları Dilek TEKER, İdil AYAN, Yakup BAKIŞ'a, Kimya Mühendisliği'nden Nesrin ÖZENİR'e ve diğer bütün çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Son olarak ise, bütün uğraşlarımda olduğu gibi yüksek lisans çalışmamda da beni destekleyerek her zaman yanımda ve yardımcı olan aileme teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
KISALTMALAR ve SİMGELER DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Genel Bakış	1
1.2. Dielektrik Malzemeler ve Özellikleri	1
1.3. Elektriksel İletkenlik	4
1.4. Kapasitans	8
1.5. Dielektrik Yer Değiştirme (Dielectric Displacement)	10
1.6. Dielektrik Bozunum (Avalanche Breakdown)	10
1.7. Dielektrik Dayanım	11
1.8. Polarizasyon Mekanizmaları	12
1.8.1. Dielektrik Sabiti ve Dielektrik Kayıp	13
1.9. Polarizasyon Çevrim Kinetiği	14
1.10. Domain Yapısı	15
1.11. Histerizis Çevrimi	17
1.12. Ferroelektrik Malzemeler	19
1.12.1. Baryum Titanat (BaTiO_3)	21
1.12.2. Perovskite Kristal Yapısı (ABO_3)	24
1.13. Kapasitörler	26
1.13.1. Seramik Kapasitörler	27
1.14. Katkılı BaTiO_3	28
1.14.1. Nb ve Co Dopantlarının Etki Mekanizması	29
1.14.2. Sr Dopantının Etki Mekanizması	32
2. ÇALIŞMANIN AMACI	34

	<u>Sayfa</u>
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	35
3.1. BaTiO ₃ Sentezi	35
3.2. Dopantların Katılması	37
3.3. Üretim Süreci	38
3.4. Yoğunluk Ölçümü	38
3.5. Elektrotlama	39
3.6. Kapasitans Ölçümü	40
3.6.1. Birinci Aşama	41
3.6.2. İkinci Aşama	41
3.6.3. Üçüncü Aşama	42
3.7. Dielektrik Histerisiz Ölçümleri	43
4. SONUÇLAR ve İRDELEME	44
4.1. Faz Oluşumu	46
4.2. Yoğunlaşma	48
4.3. Histerizis Döngüleri	50
4.4. Oda Sıcaklığındaki Dielektrik Kayıp Değerleri	58
4.5. Sıcaklığa Bağlı Dielektrik Ölçümleri	60
5. GENEL SONUÇLAR ve ÖNERİLER	66
KAYNAKLAR	68
ÖZGEÇMİŞ	71

KISALTMALAR ve SİMGELER DİZİNİ

%d	: Göreceli yoğunluk
Å	: Angström (10^{-10} m)
A	: Plakaların yüzey alanı (m^2)
AC	: Alternatif akım (Alternative current)
BST	: Baryum stronsiyum titanat, (Ba, Sr)TiO ₃
C	: Kapasitans (F)
CIP	: Soğuk izostatik pres (Cold isostatic press)
d	: Yoğunluk (gr/cm^3)
DC	: Doğru akım (Direct current)
d _{teorik}	: BaTiO ₃ 'ın teorik yoğunluğu (gr/cm^3)
E	: Elektrik alanı (V/m)
E _c	: Zorlayıcı elektrik alan (Coercive electric field) (kV/cm)
EIA	: Elektronik sanayi birliği (Electronic industries alliance)
E _{max}	: Bir yönde uygulanan en yüksek elektrik alan (kV/cm)
eV	: Elektronvolt
exp	: Ekspansiyon (Exponential)
F	: Farad
h	: Saat
Hz	: Hertz
i	: Akım (A)
i _{max}	: En fazla akım (A)
J	: Akım şiddeti (A/m^2)
L	: Plakalar arası açıklık mesafesi (m)
LCR	: Endüktans, kapasitans, direnç
M	: Kütle (gr)
MLCC	: Çok katmanlı seramik kapasitör (Multi layer ceramic capacitor)
n	: Yük taşıyıcı yoğunluğu
nF	: Nanofarad
pF	: Pikofarad
PMN	: Kurşun magnezyum niobat, Pb(Mg _{1/3} Nb _{2/3})O ₃
ppm	: Milyonda bir (Parts per million)

P_r	: Kalıcı polarizasyon ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)
P_{sat}	: Doyum polarizasyonu ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)
PSN	: Kurşun skandiyum niobat, $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$
PZT	: Kurşun zirkonyum titanat, $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$
Q	: Taşınan yük (c)
rpm	: Bir dakikadaki dönme sayısı (Round per minute)
t	: Çevrim zamanı (sn)
T_c	: Curie sıcaklığı
U	: Mobilite (V/E)
V	: Sürüklenme hızı (m/s)
W	: Kondansatörün depo ettiği enerji (Joule)
x	: Gerinim
XRD	: X-ışını kırınımı (X-ray diffraction)
α	: Aktivasyon enerjisi
ϵ	: Malzemenin dielektrik geçirgenliği “Permittivity” (F/m)
ϵ_g	: Geçiş enerjisi (eV)
ϵ_r	: Malzemenin göreceli dielektrik geçirgenliği “Dielektrik sabiti (K)”
ϵ_0	: Vakumun (boşluğun) dielektrik geçirgenliği (8.85×10^{-12} F/m)
ρ	: Öz direnç (Ωm)
σ	: Elektrik iletkenliği ($1/\text{Ohm metre}$) ($\Omega\text{m})^{-1}$

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Elektrik alan etkisindeki dielektrik malzeme	2
1.2. Elektrik alan etkisindeki polar ve nonpolar malzemenin durumu	4
1.3. Bir iletken de elektriğ in akışı	5
1.4. Değiş ik malzemelerde iletkenliğ in sıcaklı ğ a g ö re değ iş imi	6
1.5. Enerji seviyeleri	7
1.6. Dielektrik malzemeye elektrik alanın tesiri	9
1.7. Polarizasyon mekanizmaları	12
1.8. Frekansın dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp üzerine etkisi	14
1.9. 180° ve 90° domain yapıları	16
1.10. 180° domain oluş umu	16
1.11. Polarizasyon-elektriksel alan d ö ng ü s ü eğ risi	17
1.12. Ferroelektrik bir kristaldeki değ iş im ve histerizis eğ risine etkileri	18
1.13. Gerinim – elektrik alan çevrimi	19
1.14. Baryum titanatın diğ er asimetrik kristal yapısına sahip olan malzemeler arasındaki yeri	20
1.15. BaO-TiO ₂ faz diyagramı	21
1.16. BaTiO ₃ ’ın histerizis eğ risinin farklı sıcaklı klardaki durumu	22
1.17. BaTiO ₃ ’ın sıcaklı ğ a bağ lı faz d ö n ü ş ü m l e r i	22
1.18. BaTiO ₃ ’ın yaş lanma eğ risi	23
1.19. BaTiO ₃ ’ta dielektrik sabiti ve gözeneklilik arasındaki bağ ınt ı	24
1.20. Histerizis ve kristal kafes	25
1.21. Perovskit yapısına Curie sıcaklı ğ ının etkisi	25
1.22. Core-shell yapısı	29
1.23. Nb katkı lı BaTiO ₃ ’ın core-shell yapısı	30
1.24. Nb katkı lı BaTiO ₃ ’ın core-shell yapıs ındaki dopant konsantrasyonu	30
1.25. Sr katkısının Curie sıcaklı ğ ını etkisi	32
1.26. Sr katkısının kafes parametresine etkisi	33
3.1. Karış ım için bilyeli değ irmen durumu	36
3.2. Kırma için bilyeli değ irmen durumu	37

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.3. Elektrotlama işleminden sonraki aşamalar	40
4.1. Numunelerin içerikleri, kalsinasyon ve sinterleme rejimleri	45
4.2. BaTiO ₃ 'ün XRD analizi	46
4.3. BaTiO ₃ 'ta kübik faz oluşumu	47
4.4. 2-1350-2 numunesinin tetragonal faz oluşumu	47
4.5. 1-1350-2 numunesine ait histerizis döngüsü	51
4.6. 4-1450-4 numunesine ait histerizis döngüsü	52
4.7. 5-1240-2 numunesine ait histerizis döngüsü	53
4.8. 5-1250-2 numunesine ait histerizis döngüsü	53
4.9. 5-1250-4 numunesine ait histerizis döngüsü	54
4.10. 5-1260-2 numunesine ait histerizis döngüsü	55
4.11. 6-1300-2 numunesine ait histerizis döngüsü	56
4.12. 2-1350-2 numunesine ait histerizis döngüsü	57
4.13. 3-1225-2 numunesine ait histerizis döngüsü	58
4.14. 1-1350-2 numunesinin sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti değişimi	61
4.15. 1-1350-2 numunesinin sıcaklığa bağlı dielektrik kayıp değişimi	61
4.16. 6-1300-2 numunesinin sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti değişimi	62
4.17. 3-1225-2 numunesinin sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti değişimi	62
4.18. 3-1250-2 numunesinin sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti değişimi	63
4.19. 3-1270-2 numunesinin sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti değişimi	63
4.20. 5-1250-2 numunesinin sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti değişimi	64
4.21. 5-1250-2 numunesinin sıcaklığa bağlı dielektrik kaybı değişimi	64
4.22. K-T eğrilerinin karşılaştırılması	65

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Bazı malzemelerin dielektrik sabitleri, özdirençleri ve dielektrik dayanımları	11
1.2. 2. ve 3. sınıf EIA dielektirik malzeme kodları	28
4.1. Numunelerin yoğunluk değerleri	48
4.2. Numunelerin dielektrik kayıp değerleri	59
4.3. Oda sıcaklığındaki numunelerin dielektrik sabitleri	60

1. GİRİŞ

1.1. Genel Bakış

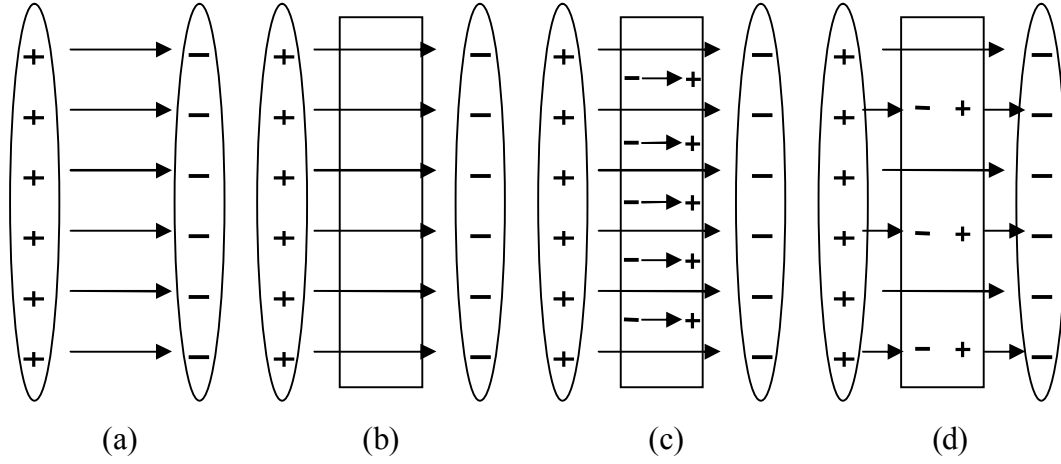
Baryum titanat (BaTiO_3) esaslı seramikler ileri teknoloji seramikleri arasında önemli ve geniş bir yere sahiptir. Çeşitli katkıların eklenmesi neticesinde elektriksel özelliklerinde düzenlemeler yapılarak farklı uygulamalar için farklı kompozisyonlar halinde kullanılmaktadırlar. Bu malzemeler, aynı alanlarda kullanılan ve nispeten daha yüksek özellikler gösteren kurşun içerikli (kurşun zirkonyum titanat “PZT”, kurşun magnezyum niobat “PMN”, vb.) rakiplerine oranla çok daha çevreci ve insan sağlığı açısından zararsızdır.

Katkılandırılmış BaTiO_3 esaslı seramiklerin üretilmesi ve akabinde karakterize edilmesi, malzemenin üretim ve kullanımının uygunluğunu anlamak açısından yararlı bir çalışmadır. Yapılan çalışmalarla dielektrik özellikleri geliştirilen bu malzemeler bazı alanlarda kurşun içeren seramiklerin yerini almaktadırlar. Dolayısıyla, BaTiO_3 esaslı seramiklerin elektriksel özelliklerinin geliştirilmesi, elektroseramik sanayinde daha az kurşun kullanılmasına imkan veren bir yaklaşımdır.

1.2. Dielektrik Malzemeler ve Özellikleri

Her hangi bir yüksüz cisim (bir iletken ya da dielektrik) elektrik alan etkisine maruz kaldığında cisim içindeki yükler daima yeniden düzenlenirler. Eğer cisim bir iletken, içerisindeki serbest elektronlar cismin içerisi eş potansiyel bölge olacak şekilde yer değiştirirler. Eğer cisim bir iletken değilse, atomların her birinde bulunan elektronlar ve pozitif çekirdekler yer değiştirirler fakat sonsuz surette hareket etmek serbestliğine sahip olmadıkları için cismin içerisi bir eş potansiyel bölge haline gelmez. Bu durumların her ikisinde de cismin net yükü sıfır kalır (iletkenin kendisinden yük alabileceği öbür cisimlerden yalıtılmış olduğu kabul edilmektedir) fakat cismin bazı bölgeleri, “indüklenen yükler” denen pozitif ya da negatif yük fazlalıklarına sahip olurlar.

Bu durumu başlangıçta yüksüz bulunan, eşit ve ters yüklere sahip iki paralel iletken arasındaki alana sokulan bir dielektrik malzeme üzerinde incelersek yük dağılımı Şekil 1.1'deki gibi olacaktır [Sears, 1972].



Şekil 1.1. Elektrik alan etkisindeki dielektrik malzeme [Sears, 1972].

Şekil 1.1.a'da iki levha arasındaki elektrik alanı görmekteyiz. Şekil 1.1.b'de ise dielektriğin araya sokulduğu ilk anı, Şekil 1.1.c'de ise dielektrik içerisinde kendi indüksiyon yükleri tarafından meydana gelen alan gösterilmiştir. Burada dielektrik içindeki alan zayıflamıştır ama sıfıra inmemiştir. Şekil 1.1.d'de bileşke alan gösterilmektedir. Pozitif levhadan çıkan kuvvet çizgilerinden bazıları dielektrik içerisine girerler, öbürleri de yüzeydeki indüklenen yükler üzerinde son bulurlar.

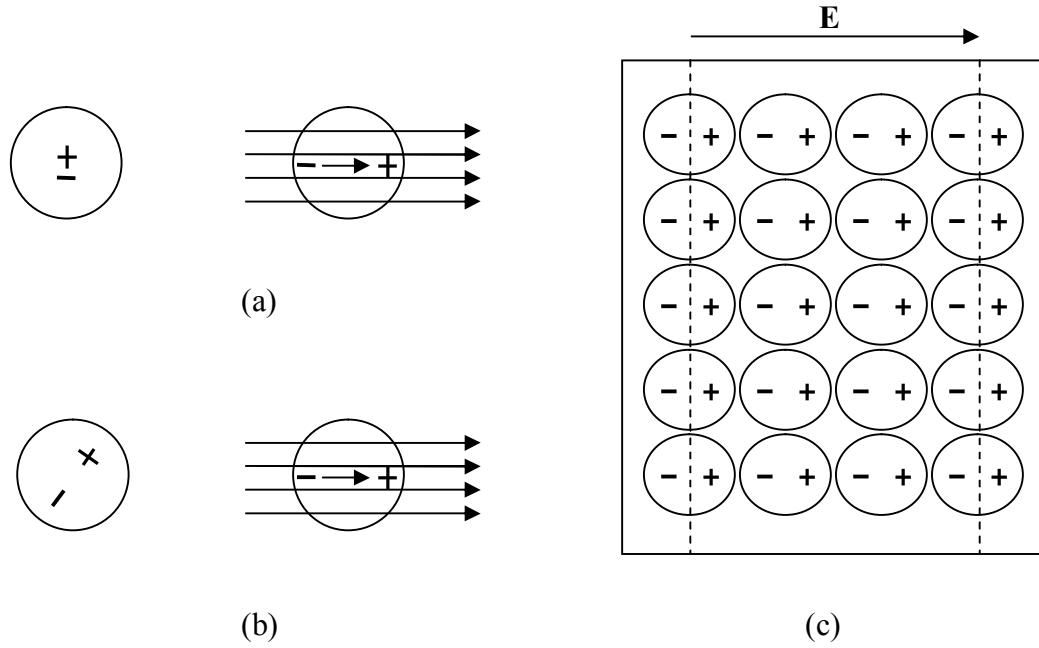
Bir dielektriğin molekül ya da atomları polar veya nonpolar olarak sınıflandırılabilir. Bir nonpolar molekül içinde protonların ve elektronların ağırlık merkezleri, normal olarak, çakışan bir moleküldür. Hâlbuki polar moleküllerde durum böyle değildir. Elektrik alanının etkisi altında, nonpolar moleküllerin yükleri yer değiştirirler. Böylece “Molekül, alan tarafından polarize hale getirilmiştir” denilebilir ve kendisine “indüklenen dipol” adı verilir. Bunun dipol momentini yüklerden birinin yükler arası uzaklıkla çarpımına eşittir. Bir elektrik alanının bir polar molekül üzerindeki etkisi onu uygulanan alan doğrultusunda yöneltmektedir. Dipol momentinin alan tarafından artırılması da mümkündür. Bir polar moleküle kararlı dipol denir.

Bir nonpolar molekül polarize olduğu zaman, yer değiştirmiş yükler üzerinde geri çağırma kuvvetleri doğar. Bunlar molekülü bir arada tutan parçacıklar arası bağlama kuvvetleridirler. Bu kuvvetler hiç değilse kısmen elektriksel kaynaklıdır fakat kaynakları ne olursa olsun yer değiştirmiş yükleri bir yayla birleşmiş olduklarından çok daha fazla bir araya çeken esnek kuvvetler olarak düşünebiliriz. Verilen bir dış alanın etkisi altında, yükler birbirinden uzaklaşırlar. Bu uzaklaşma bağlama kuvvetinin alan tarafından uygulanan kuvvete eşitlenmesiyle son bulur. Tabii olarak bağlama kuvveti bir cins molekülden öbürüne, büyüklük bakımından değişir ve verilen bir alan tarafından meydana getirilen dipol momentlerde de karşılık farklar olur.

İndüksiyondan ya da dipollerin sıralanmasıyla açığa çıkan polarizasyon, başka bir dış alan içerisine girdiğinde iç yükleri alan doğrultusunda tekrar düzenlenecektir. Böylece bütün malzemenin tek molekülleri gibi polarize olduğu kabul edilir. Polarize olmuş bir dielektriğin iç hali bir yük fazlalığı ile değil, yüklerin dielektrik malzeme içerisinde bağlı yer değiştirmeleriyle ifade edilir [Sears, 1972]. Yüklerin bağlı yer değişimleri ise atomik, iyonik, dipolar ve uzay yükleri gibi mekanizmaların biri ya da bir kaçı sayesinde polarizasyon değeri oluşturabilmektedir.

Şekil 1.2.a'da bir nonpolar molekülün, bir dış alan içerisinde indüklenmiş bir dipol halini alması gösterilmiştir. Şekil 1.2.b'de bir polar molekül ya da kararlı bir dipolün dış alan doğrultusunda yönelmesi gösterilmiştir. Şekil 1.2.c'de ise bir dielektriğin, soldan sağa doğru uygulanmış bir "E" dış alanı içerisinde, polarize olmuş molekülleri ifade edilmiştir.

Polarize olmuş nonpolar molekül (Şekil 1.2.a) elektrik alan etkisinden çıktığı zaman yükler üzerinde geri çağırma kuvvetleri oluşur ve bunun neticesinde molekül eski haline dönerek mevcut polarizasyon değerini yitirir. Polar bir molekül (Şekil 1.2.b) ise elektrik alan etkisinden kurtulduktan sonra yön ve şiddetinde biraz gevşeme mümkün olmasıyla beraber ölçülebilir bir polarizasyon değerini hâlâ barındırmaktadır. Bu davranış polar yapının asimetrik durumundan dolayı oluşmaktadır.



Şekil 1.2. Elektrik alan etkisindeki polar ve nonpolar malzemenin durumu [Sears, 1972].

1.3. Elektriksel İletkenlik

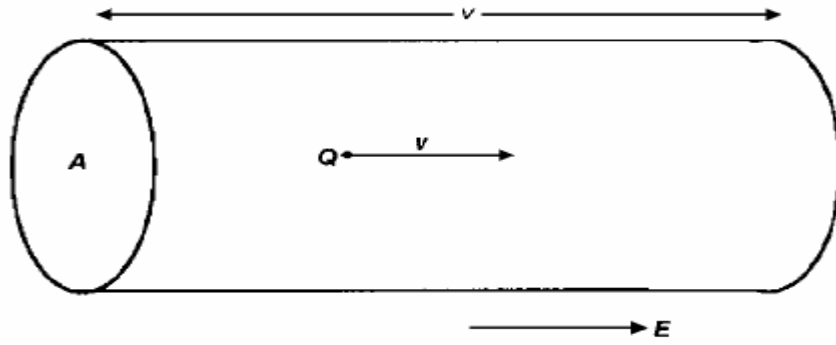
Elektrik iletkenliği bir malzemedeki elektrik akımının (yükünün) kolay ya da zor oluşunun bir ifadesidir. Elektrik yükü çeşitli taşıyıcılar vasıtasıyla iletilebilir. Şekil 1.3'te elektriğin taşınması ifade edilmiştir. Toplam dört taşıyıcı mekanizma mevcuttur ve bunlar da kendi aralarında iki gruba ayrılırlar.

Elektronik taşıyıcılar:

- Elektronlar
- Elektron boşlukları

İyonik taşıyıcılar:

- İyonlar
- İyon boşlukları



Şekil 1.3. Bir iletkende elektriğin akışı [Moulson and Herbert, 2003].

Taşınan elektriğin akım şiddet yoğunluğu Eşitlik 1.1’de ifade edilmiştir.

$$J = n.Q.V \quad (1.1)$$

J : Akım şiddeti veya yoğunluğu (A/m^2)

n : Yük taşıyıcı yoğunluğu

Q : Taşınan yük (c)

V : Sürüklenme hızı (m/s)

Sürüklenme hızı da Eşitlik 1.2’de verilmiştir.

$$V = U.E \quad (1.2)$$

U : Mobilite (V/E)

E : Elektrik alanı (V/m)

$$J = \sigma.E \quad (1.3)$$

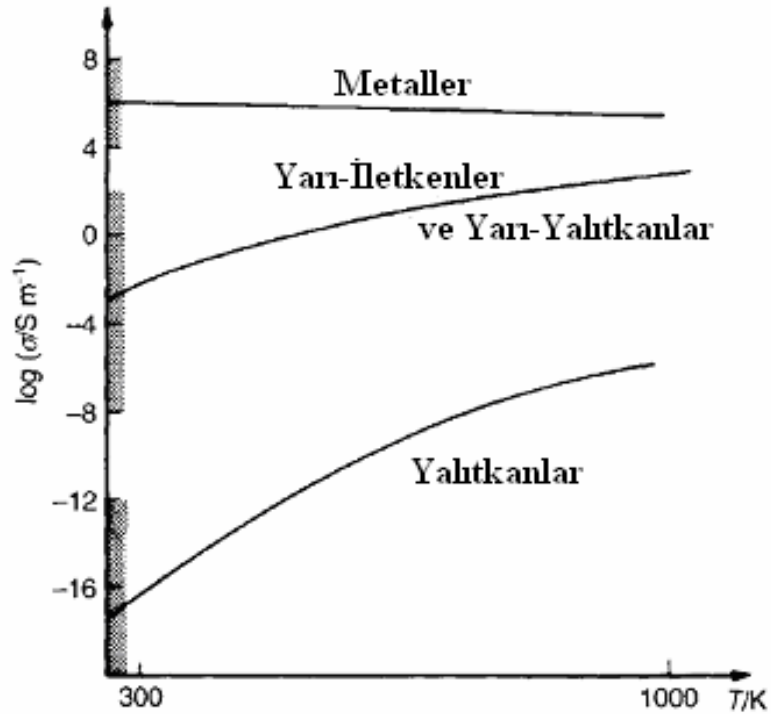
$$\sigma = n.Q.U \quad (1.4)$$

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \quad (1.5)$$

σ : Elektrik iletkenliği (1/Ohm metre) $(\Omega m)^{-1}$

ρ : Öz direnç (Ωm)

Şekil 1.4. metaller, yarı-iletkenler ve yalıtkan malzemelerde iletkenliğin sıcaklığa göre değişimini göstermektedir.



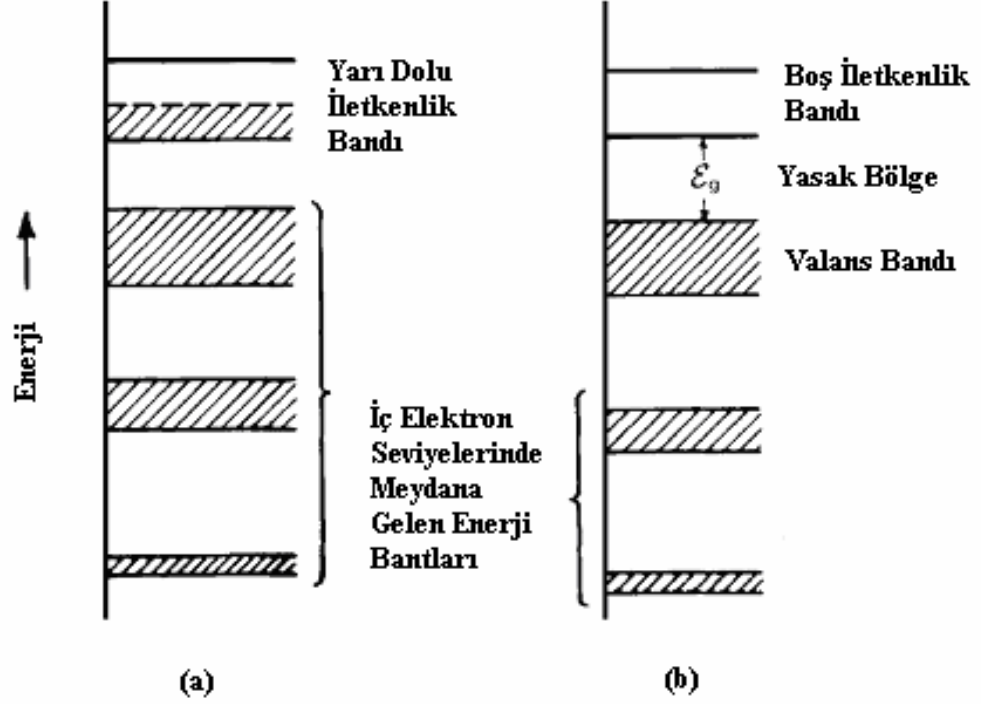
Şekil 1.4. Değişik malzemelerde iletkenliğin sıcaklığa göre değişimi [Moulson and Herbert, 2003].

İletkenliğin bağlı olduğu parametreler:

- İzotropi ve anizotropi
- Sıcaklık
- Taşıyıcı türü (elektronik / iyonik)

Şekil 1.4'te görüldüğü gibi metallerde sıcaklık arttıkça iletkenlik azalmaktadır. Bunun sebebi metalik bağ yapan metallerin serbest elektron miktarının fazla olmasıdır. Isı enerjisiyle beraber bu elektronlar titreşimlerini arttırarak mobilitelerini düşürürler. Bunun sonucunda da bünyede elektrik iletimini sağlayacak olan elektronların iletimi zorlaşır. Seramiklerde ise iyonik ya da kovalent bağ yapısı olduğundan serbest elektron bulunmaz dolayısıyla durum tersinedir. Bu sebepten, ancak alınan ısı enerjisiyle hareketlilik kazanıp, iletkenlik bandına geçebilen elektronlar iletkenliğe yardımcı olurlar.

Genel olarak seramik bir bünyede sıcaklık artışıyla beraber iletkenlik de artmaktadır. Şekil 1.5'te farklı yapıdaki malzemelerin enerji seviyeleri verilmiştir. Şekil 1.5.a metalik bir malzemedir, Şekil 1.5.b ise yarı-iletken veya yalıtkan bir malzemedir.



Şekil 1.5. Enerji seviyeleri [Moulson and Herbert, 2003].

“ ϵ_g ” geçiş enerjisidir. Başka bir ifadeyle, iletkenlik bandının valans bandına enerji cinsinden uzaklığının bir ifadesidir. Bu enerji, kesin değerler olmamasına rağmen:

- Yarı iletkenlerde $\epsilon_g < 3 \text{ eV}$
- Yalıtkanlarda $\epsilon_g > 3 \text{ eV}$

olarak kabul edilir.

Yarı iletken veya yalıtkanlar için, elektronlarının termal veya optik yolla enerji kazandırılmasıyla valans bandından iletkenlik bandına geçişleri sağlanabilir. Ayrıca geçiş enerjisi ne kadar düşükse iletkenliği sağlamak o kadar kolay, yani verilmesi gereken enerji o kadar az olacaktır [Moulson and Herbert, 2003].

1.4. Kapasitans

Kapasitans ya da kapasite (C) yük depolama kabiliyetinin bir ifadesidir. İletken plakaların geometrisine ve plakalar arasındaki malzemenin özelliklerine bağlıdır. Plakalar üzerinde oluşan yük, voltaj kaldırıldıktan sonra da kalıcıdır. Eşitlik 1.6’da kapasitans formülü ile Eşitlik 1.7’de göreceli dielektrik sabiti formülleri verilmiştir.

$$C = \frac{\epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot A}{L} = \frac{\epsilon \cdot A}{L} \quad (1.6)$$

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = \frac{C}{C_{vac}} \quad (1.7)$$

ϵ : Plakalar arasındaki malzemenin dielektrik geçirgenliği “Permittivity” (F/m)

ϵ_0 : Vakumun (boşluğun) dielektrik geçirgenliği (8.85×10^{-12} F/m)

ϵ_r : Plakalar arasındaki malzemenin göreceli dielektrik geçirgenliği “Dielektrik sabiti” (F/m)

C : Kapasitans (coulomb/volt = farad) (F)

C_{vac} : Vakumun kapasitans değeri (F)

A : Plakaların yüzey alanı (m^2)

L : Plakalar arası açıklık mesafesi (m)

Vakumun dielektrik sabiti “1” dir. Gazların çoğunun dielektrik sabitleri buna yakındır. Taşınan yük, kapasitans ve voltaj arasındaki ilişki de Eşitlik 1.8’de verilmiştir.

$$Q = C.V \quad (1.8)$$

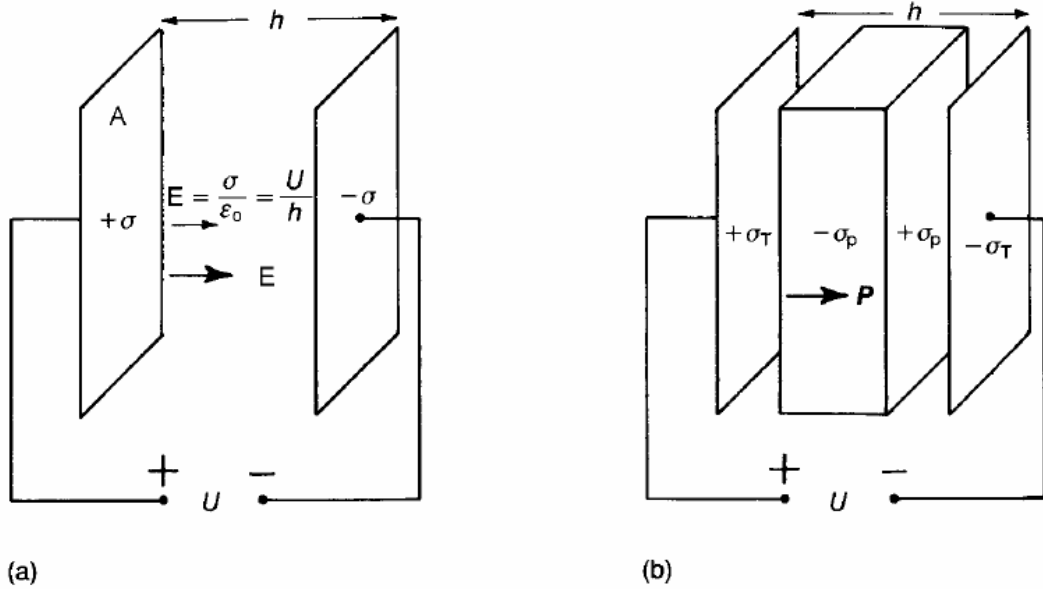
Q : Toplam yük (coulomb)

V : Uygulanan potansiyel fark (V)

Paralel konumlandırılmış iki iletken plakaya voltaj uygulandığında:

- İletken plakalar artı ve eksi olarak yüklenir.
- Plakalar arasında bir elektrik alan oluşur.

Elektrik enerjisi verilmiş iletken plakalar arasında dielektrik malzeme yokken ortamda sadece elektrik alanın mevcut olduğu Şekil 1.6.a'da ifade edilmiştir. Şekil 1.6.b'de ise elektrik alana giren dielektrik malzemenin elektriksel alan doğrultusundaki polarizasyonu görülmektedir.



Şekil 1.6. Dielektrik malzemeye elektrik alanın tesiri [Moulson and Herbert, 2003].

Eşitlik 1.9'da uygulanan voltaj ve plakalar arası mesafenin oluşan elektriksel alanla ilişkisi ifade edilmiştir.

$$E = \frac{U}{h} \quad (1.9)$$

U : Uygulanan voltaj (V)

h : İletken plakalar arasındaki mesafe (m)

E : Elektriksel alan (V/m)

Şekil 1.6'daki gibi, iki iletken plaka arasındaki boşluk bir dielektrik malzeme ile değiştirilirse kapasitans çok büyük bir artış gösterecektir. Kapasitans özelliğinden faydalanılarak elektrik yükünü depolayan sistemler geliştirilmiştir. Bu sistemlere genel olarak “kapasitör” denmektedir. BaTiO₃ gibi kapasitansı yüksek seramikler başlıca kapasitör malzemeleridir. Mümkün olduğu kadar yüksek dielektrik sabiti istenen parametrelerdendir. Kapasitörler elektronik devrelerin en temel elemanlarından [Moulson and Herbert, 2003].

1.5. Dielektrik Yer Değiştirme (Dielectric Displacement)

Birbirine paralel iki iletkenle kaplı bir dielektrik malzemeden oluşan kapasitör yapı, bir elektrik alan tesirinde iken iletken plakaların (elektrotların) yüzeyinde oluşan toplam elektrik yükü yoğunluğu “dielektrik yer değiştirme (D)” olarak ifade edilir. Eşitlik 1.10'da D'nin bağlı olduğu parametreler ifade edilmiştir. Burada “P” malzemenin polarizasyon değeridir.

$$D = \varepsilon_0 . E + P \quad (1.10)$$

Dielektrik ayrışmada depolanan toplam yük yoğunluğunun vakuma kıyasla büyük ölçüde artışı polarizasyonun katkısı sayesinde. Bu da yüksek polarizasyon gösteren dielektrik malzeme seçimini önemli kılmaktadır [Askeland, 2002].

1.6. Dielektrik Bozunum (Avalanche Breakdown)

Dielektrik malzemelere uygulanan yüksek elektrik alanı kritik bir değerin üzerine çıktığı zaman ($>10^8$ V/m) malzemenin elektronlarının enerji seviyesini arttırarak iletkenlik bandı seviyesinde elektronların bulunmasına neden olur. Bu hızlanmış elektronlarda diğer elektronları iyonize ederler. “Avalanche Prosesi” denen ve elektron kaçağına neden olan bu durum dielektrik malzemelerin yalıtkan özelliğini olumsuz etkilemektedir. Bu bozunumun gerçekleşmesi için gerekli olan

kritik dielektrik değerine ise “dielektrik dayanım” denir ve volt/metre olarak ifade edilir [Ersoy, 2007].

1.7. Dielektrik Dayanım

Yüksek voltajlar kondansatörün bozulmasına ve boşalmasına neden olur. Voltajın kırılması veya dielektrik dayanımı, dielektrik sabitine ilave olarak düşünülmelidir. Dielektrik dayanım, plakalar arasında devam ettirilebilen en yüksek elektrik alanıdır.

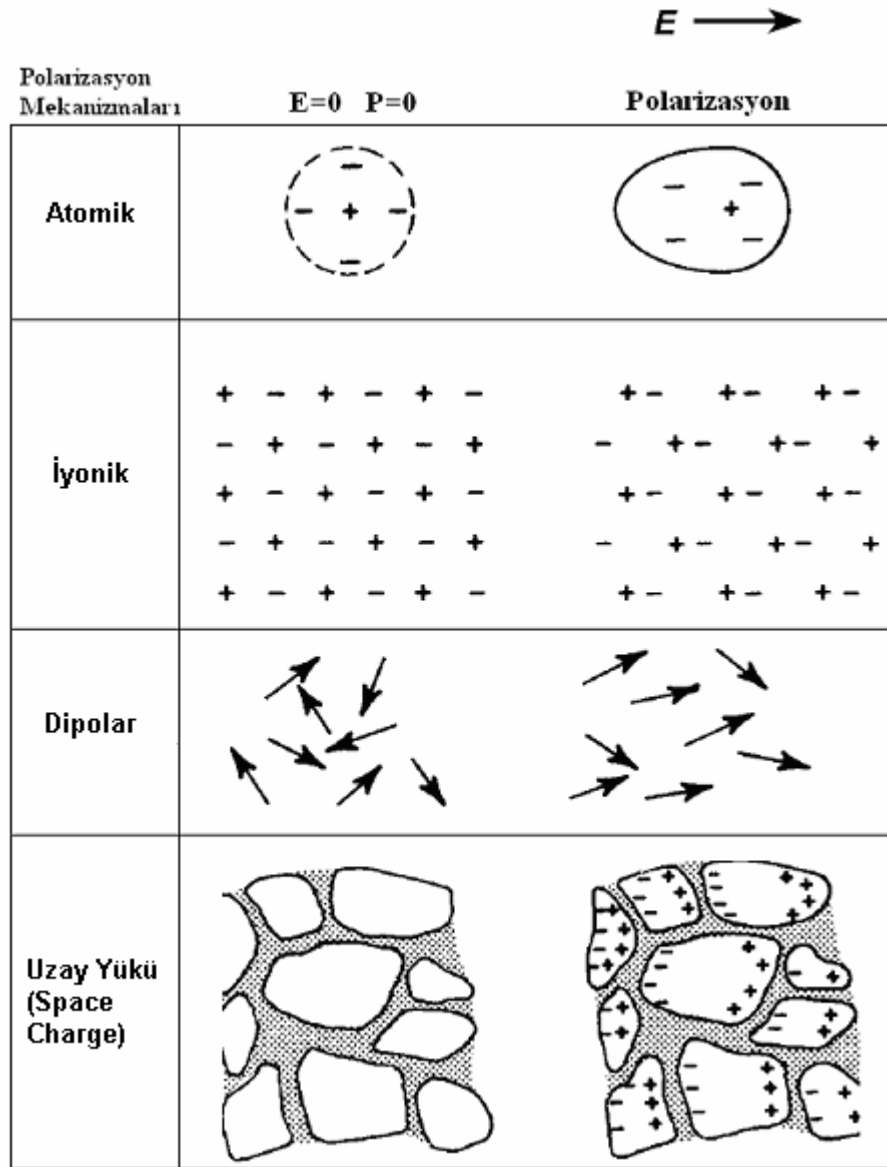
Dielektrik dayanım bu nedenle “C” ve “Q” üzerinde yüksek bir sınır koyar. Yoğun bir alanda, büyük yükleri depolama yeteneğinde küçük bir kondansatör üretmek için yüksek bir dielektrik dayanımına ve dielektrik sabitine sahip bir malzeme seçmek gerekir. Tipik malzemeler için dielektrik dayanımı ve dielektrik sabitleri Çizelge 1.1’de sunulmuştur [Askeland, 2002].

Çizelge 1.1. Bazı malzemelerin dielektrik sabitleri, öz dirençleri ve dielektrik dayanımları [Askeland, 2002].

Malzeme	Dielektrik sabit			Özdirenç (VA ⁻¹ m)	Dielektrik dayanım (Vm ⁻¹) X 10 ⁶
	60 devir s ⁻¹	10 ⁶ devir s ⁻¹	10 ⁸ devir s ⁻¹		
Fenol-formaldehit	7.5	4.7	4.3	10 ¹⁰	12
Polietilen	2.3	2.3	2.3	10 ¹³ -10 ¹⁶	20
Teflon	2.1	2.1	2.1	10 ¹⁶	
Polistren	2.5	2.5	2.5	10 ¹⁴	20
Polivinil klorür (Amorf)	7				40
Polivinil klorür (cam)	3.4	3.4			
Naylon		3.3	3.2		
Lastik	4	3.2	3.1		20
Epoksi		3.6	3.3		
Parafin mumu		2.3	2.3	10 ¹³ -10 ¹⁷	10
Ergiyik silika	3.8	3.8	3.8	10 ⁹ -10 ¹⁰	10
Ergiyik kuvars		3.9			
Soda-kireç cam	7	7		10 ¹³	10
Payreks cam	4.3	4		10 ¹⁴	14
Alumina	9	6.5		10 ⁹ -10 ¹²	6
Baryum titanat		3000		10 ⁶ -10 ¹³	12
TiO ₂		14-110		10 ¹¹ -10 ¹⁶	8
Mika		7		10 ¹¹	40
Su		78.3		10 ¹²	
Gaz		1.0006-1.02		10 ¹¹	
Vakum		1			

1.8. Polarizasyon Mekanizmaları

Polarizasyon, elektrik alan etkisiyle malzemedeki yüklerin tekrar düzenlenmesi ile orataya çıkan vektörel bir büyüklüktür. Bu yükler, tekrar düzenlenme esnasında dahil oldukları mekanizmanın imkan verdiği ölçüde hareket ederek birbirlerinden uzaklaşırlar. Şekil 1.7’de elektriksel alan etkisinde polarizasyon mekanizmalarının nasıl çalıştığı ifade edilmiştir [Moulson and Herbert, 2003]. Polarizasyon dört temel mekanizma ile gerçekleşir. Bunlar; atomik (elektronik), iyonik, dipolar ve uzay yükü (space charge) mekanizmalarıdır. Malzemenin yapısına bağlı olarak bu mekanizmalardan biri, bir kaç ya da hepsi aynı anda gerçekleşebilmektedir.



Şekil 1.7. Polarizasyon mekanizmaları [Moulson and Herbert, 2003].

1.8.1. Dielektrik Sabiti ve Dielektrik Kayıp

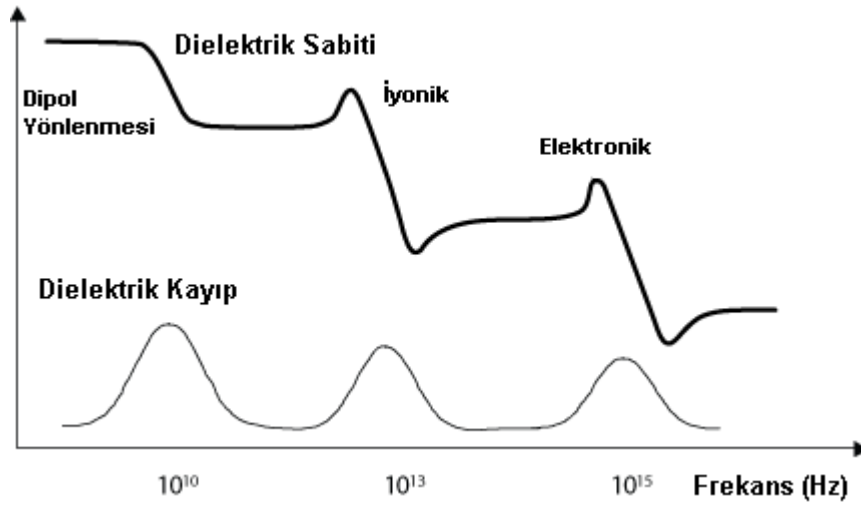
Geçirgenlik ya da dielektrik sabiti (ϵ) piezoelektrik bir seramik için her birim elektrik alan başına dielektrik yer değişiminin bir ifadesidir. Göreceli dielektrik sabiti (K), ϵ ile orantılıdır ve seramik malzemenin depolayabileceği elektriksel yükü ifade eder. Vakum ortamının dielektrik geçirgenliği ise “ ϵ_0 ” olarak ifade edilir ($\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$ farad/metre).

“ ϵ_{ij}^T ” sabit gerilimdeki, “ ϵ_{ij}^S ” ise sabit gerinimdeki geçirgenliktir. ϵ ’un ilk alt simgesi (i) dielektriksel yer değişimini işaret etmektedir. İkincisi (j) ise elektrik alanın yönünü ifade etmektedir.

ϵ_{11}^T : Dielektrik yer değişimi için geçirgenlik, elektriksel alan yönü 1 (seramik malzemenin polarizasyon yönüne dik) sabit gerilim altında.

ϵ_{33}^S : Dielektrik yer değişimi için geçirgenlik, elektriksel alan yönü 3 (seramik malzemenin polarizasyon yönüne paralel) sabit gerinim altında [Ersoy, 2007].

K bir çok çevresel etkenden etkilenir. Sıcaklık ve frekans bu parametrelerin başında yer alır. Bu sebeple K değeri belirtildiği zaman sıcaklık ve frekans mutlaka belirtilmelidir. Şekil 1.8’de dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp değerlerinin (sabit oda sıcaklığında) değişen frekanslardaki değerleri verilmiştir. Artan frekans değerleriyle polarizasyon mekanizmaları teker teker etkilerini kaybetmektedirler. Fakat elektronik polarizasyon her frekansta 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. Son olarak Şekil 1.8’de dipol yönlenmesi mekanizmasından başlandığına dikkat edilmelidir. Daha düşük frekanslarda aktif olan uzay yükü mekanizması grafikte belirtilmemiştir.



Şekil 1.8. Frekansın dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp üzerine etkisi.

Alternatif bir elektriksel alanda bir dielektrik malzeme kutuplaştığında bir miktar enerji ısı olarak kaybolur. Her tersine devir sırasında kısmi enerji kaybı dielektrik kayıptır. Enerji kayıpları öncelikle iki faktörden kaynaklanır:

- Akım sızması
- Kutup çifti sürtünmesi

Akım sızmasından dolayı gerçekleşen kayıplar elektriksel direnç yüksekse azdır. Kutup çifti sürtünmesi, organik moleküllerde olduğu gibi kutup çiftlerinin yeniden yönlendirilmesi zor olduğunda olur [Askeland, 2002].

1.9. Polarizasyon Çevrim Kinetiği

İlk kez Merz tarafından BaTiO_3 tek kristalleriyle yapılan detaylı bir çalışmayla ortaya konmuştur. Ölçümü, bir ferroelektrik kristale farklı güçte elektrik alan uygulanıp her bir elektrik alana karşılık kritik çevrim zamanı ölçülerek yapılmaktadır. Genel olarak uygulanan elektriksel alan miktarı arttıkça çevrim zamanının azalması beklenir.

Polarizasyon çevrimi sırasında elektriksel alanın yön değiştirmesi anında oluşan akım pikleri en fazla akımı (maksimum akımı) vermektedir. Hem çevrim sırasında oluşan akım hem de çevrim zamanı uygulanan elektriksel alan miktarına bağlı olarak değişir. Bu değişimler Eşitlik 1.11 ve 1.12 ile gösterilen formüllerdeki eksponensiyel fonksiyonlarıyla ifade edilmiştir.

$$i_{\max} = i_{\infty} \cdot \exp\left(-\frac{\alpha}{E}\right) \quad (1.11)$$

$$t_s = t_{\infty} \cdot \exp\left(\frac{\alpha}{E}\right) \quad (1.12)$$

i : Akım (A)

$i_{\max}$: En fazla akım (A)

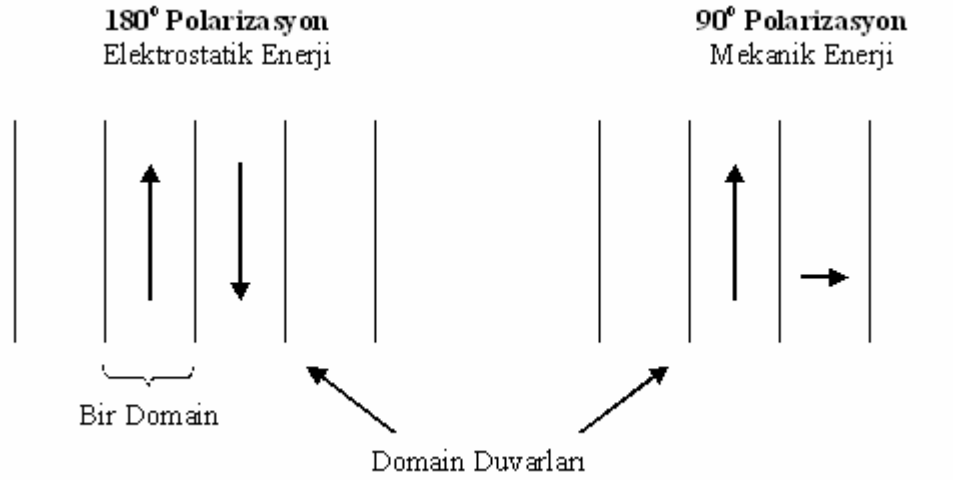
t : Çevrim zamanı (sn)

α : Aktivasyon enerjisi (polarizasyon çevrimi için gerekli enerji)

Eğer elektriksel alan sonsuz değerine sahipse oluşan akım “ i_{∞} ” olarak ifade edilir. Ayrıca unutulmamalıdır ki aktivasyon enerjisi sıcaklığa da bağlı bir parametredir [Askeland, 2002].

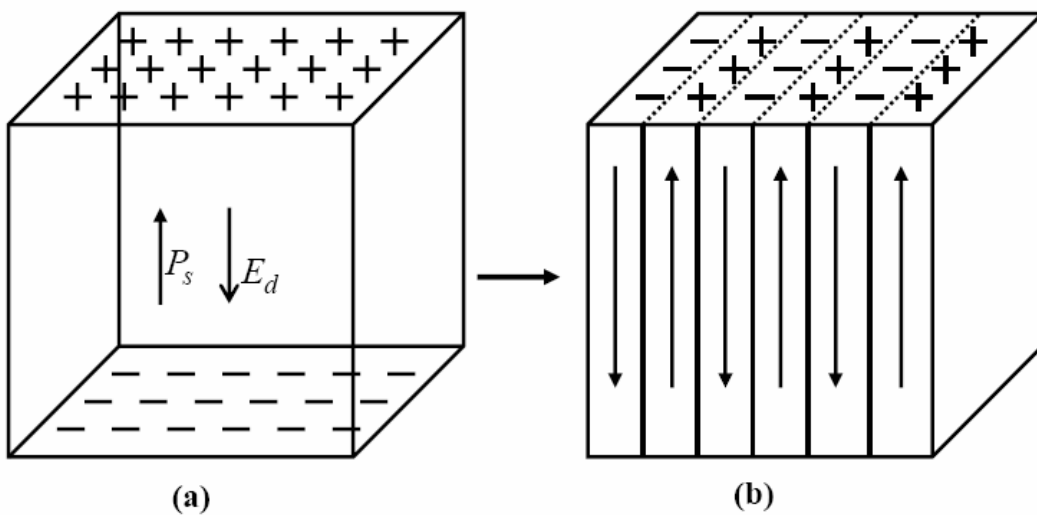
1.10. Domain Yapısı

Domainler mikroskobik büyüklükte 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. Bu işleme kutuplama (poling) denir ve bu işlemten sonra maksimum polarizasyon elde edilir. Şekil 1.9’da 180° ve 90°’lik domain yapıları gösterilmektedir.



Şekil 1.9. 180° ve 90° domain yapıları.

180° ayrılmış dipoller elektriksel etki neticesinde, 90° ayrılmış olan dipoller ise mekanik etki sonucu oluşmaktadır. Böylece yapıda mekanik yahut 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 gereksinimimiz olacaktır. Şekil 1.10.a'da yüzey yükleri görülmektedir. Şekil 1.10.b'de ise elektrostatik enerjiyi en az seviyeye indirmek için sistemin oluşturduğu 180° domainler görülmektedir.

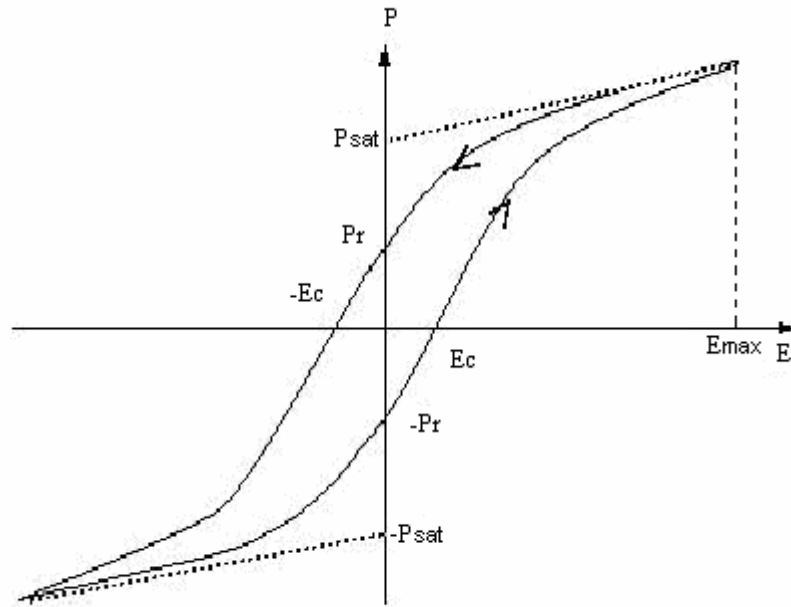


Şekil 1.10. 180° domain oluşumu.

Domain oluşumu yapısal kusurlara, gerilmeye, elektrik geçişine, sıcaklığa ve T_C 'ye ne kadar yakın olup olmadığına bağlıdır. Malzeme T_C noktasına yaklaştıkça domain çevrimi daha kolay gerçekleşmektedir [Moulson and Herbert, 2003].

1.11. Histerizis Çevrimi

Dikey bileşeni polarizasyon, yatay bileşeni ise elektrik alandır. Ferroelektrik özellik gösteren bir malzemenin elektrik alana maruz bırakıldığında izlediği yoldur. Malzemede zamanla yorulma gözlemlendiğinde şeklin polarizasyon değerleri her iki doğrultuda da azalır. Şekil 1.11'de polarizasyon-elektiriksel alan döngüsü eğrisi ifade edilmiştir.



Şekil 1.11. Polarizasyon-elektiriksel alan döngüsü eğrisi.

P_{sat} : Doyum polarizasyonu ($\mu C/cm^2$)

P_r : Kalıcı polarizasyon ($\mu C/cm^2$)

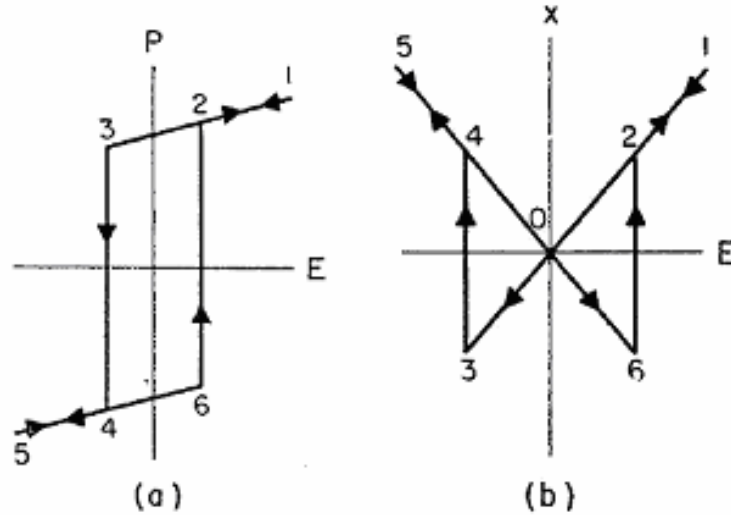
E_{max} : Bir yönde uygulanan en yüksek elektrik alan (kV/cm)

E_c : Zorlayıcı (coercive) elektrik alan (kV/cm)

“ $E_{\max}$ ” uygulandığında ve ortadan kaldırıldığında, bu elektrik alan etkisi sonucunda oluşmuş olan polarizasyon ortadan kalkmayıp, kalıcı polarizasyon denilen (P_r) bir miktarda polarizasyonu geride bırakır. Eğer bu kalıcı polarizasyonun da sıfırlanması istenirse önceden uygulanan elektrik alan değerinin tersi yönünde bir kritik elektrik alan uygulanması gerekmektedir. Bu kritik alan ise zorlayıcı elektrik alan (E_c) olarak ifade edilmektedir. Kısaca, zorlayıcı elektrik alan, yönlenmiş polarizasyonu sıfırlayan elektrik alan değeridir.

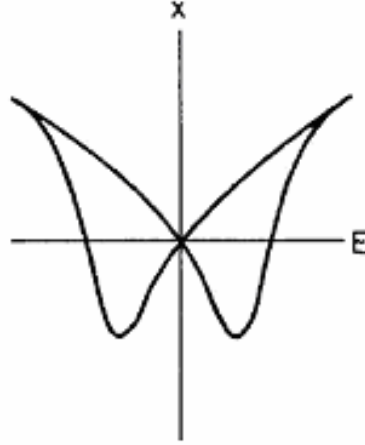
Elektrik alan vektörünün yönünün değişmesine bağlı olarak belli bir kritik değerde polarizasyon yön değiştirirken oluşan gerininin yönü de değişecektir. Bu olaya “piezoelektrik gerinim çevirimi” denir [Askeland, 2002].

Şekil 1.12’de ferroelektrik bir kristaldeki elektrik alan-gerinim değişiminin histerizis eğrisine etkileri incelenmektedir. Şekil 1.12.a polarizasyon (P) ve elektrik alan (E), Şekil 1.12.b gerinim (x) ve elektrik alan (E) eksenlerinden oluşmuştur. Bu iki şekil de ideal bir tek kristal ferroelektrik yapı için ifade edilmiştir. Şekil 1.12’deki sayılar, elektrik alan etkisiyle P ya da x ’deki değişimin “1” noktasında başladıktan sonra izlediği yolu sırasıyla ifade etmektedir.



Şekil 1.12. Ferroelektrik bir kristaldeki değişim ve histerizis eğrisine etkileri [Moulson and Herbert, 2003].

Şekil 1.13. gerçek gerinim – elektrik alan çevrimini ifade etmektedir. Burada görüldüğü üzere gerçek bir malzemenin çizdiği histerizis eğrisinde keskin köşeler bulunmaz. Değerlerin yön değiştirdiği geçiş bölgelerinde daha yumuşak köşeler gözlemlenir [Moulson and Herbert, 2003].

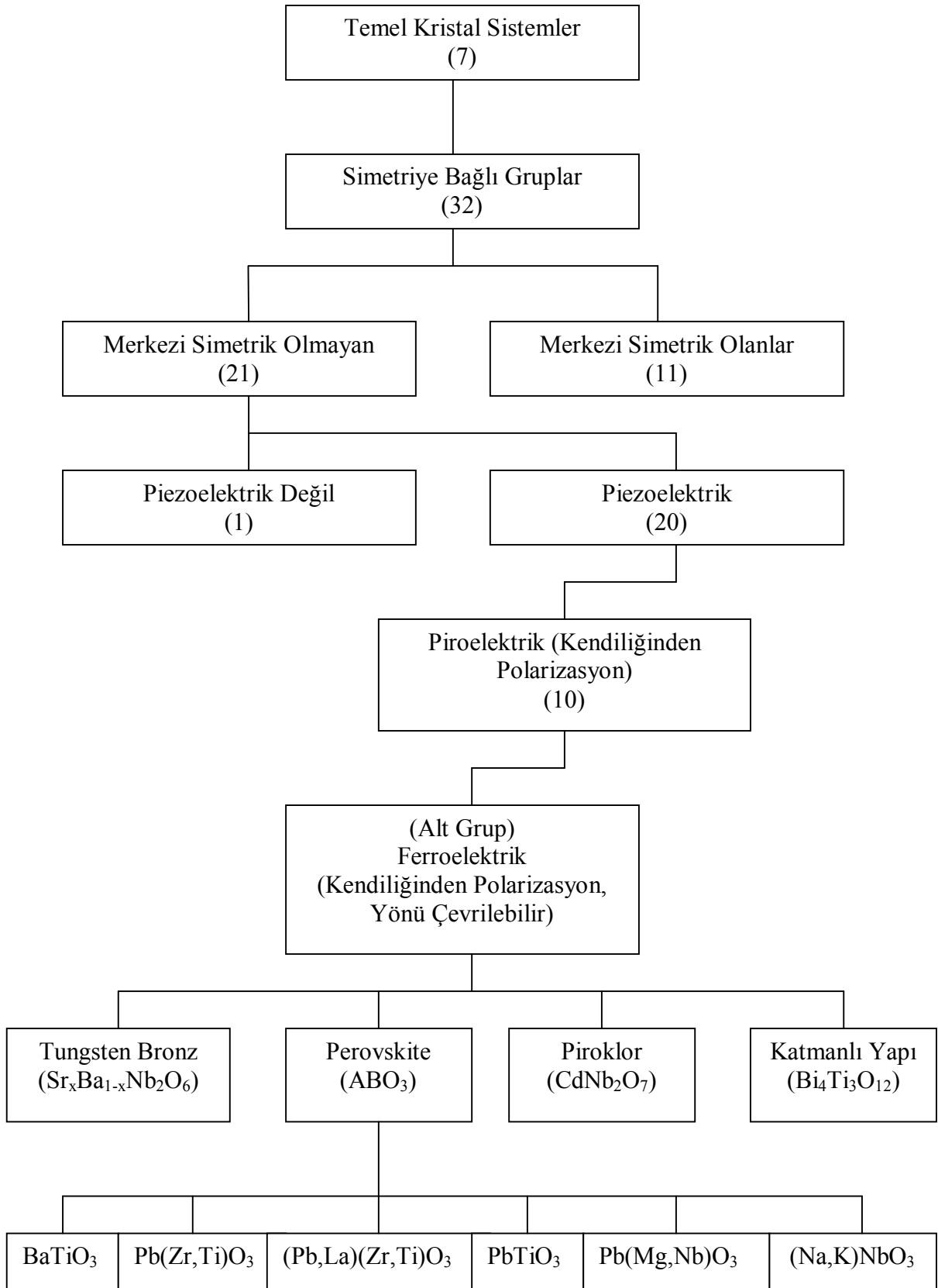


Şekil 1.13. Gerinim – elektrik alan çevrimi [Moulson and Herbert, 2003].

1.12. Ferroelektrik Malzemeler

Ferroelektrik malzemeler aynı zamanda piezoelektrik ve piroelektrik özellikler de gösterirler. Zaten asıl olarak piezoelektrik malzemenin özel bir hâlidirler. Şekil 1.14'te BaTiO_3 'ün diğer asimetrik kristal yapısına sahip olan malzemeler arasındaki yeri ifade edilmiştir [Ergun ve ark., 2006]. Burada 7 temel kristal sisteminden oluşan 32 nokta grubu simetrisi mevcuttur. Bu nokta grupları da simetri merkezine sahip olanlar ve olmayanlar olarak ikiye ayrılmaktadırlar. 21 asimetrik nokta grubundan 20 tanesi ise piezoelektrik özellik göstermektedir.

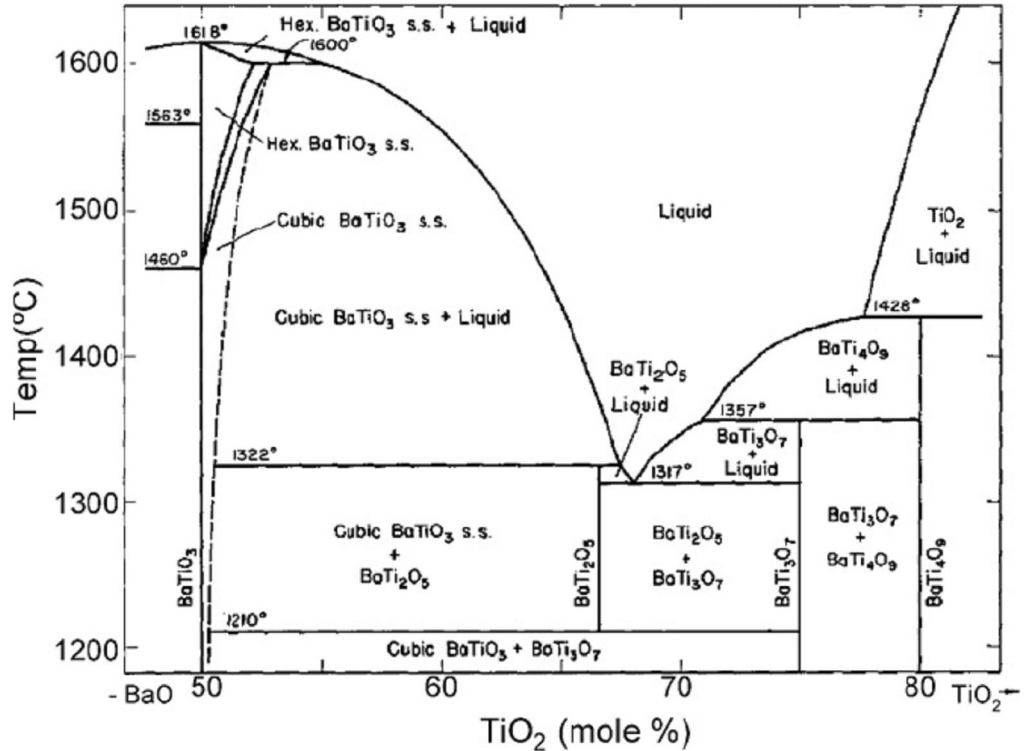
Piezoelektrik malzemelerde polarizasyon gerilim ya da gerinimle ortaya çıkarken piroelektrik malzemelerde bu mekanizmalara ek olarak ısı ve ışık enerjisiyle polarizasyon da mevcuttur. Ferroelektrik özellikte ise bu gibi yollarla oluşan polarizasyon değerleri elektrik alan etkisiyle tekrar tekrar istenilen doğrultuda yönlendirilebilmektedir. Perovskit yapısına sahip olan malzemelerden BaTiO_3 ise en yaygın kullanılan ferroelektrik malzemelerdendir.



Şekil 1.14. Baryum titanatın diğer asimetrik kristal yapısına sahip olan malzemeler arasındaki yeri [Ergun ve ark., 2006].

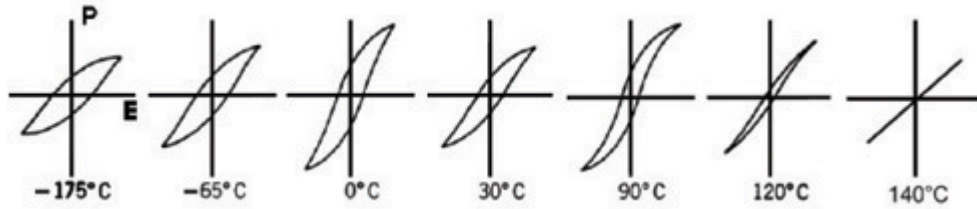
1.12.1. Baryum Titanat (BaTiO_3)

BaTiO_3 geliştirilen ilk yapay piezoelektrik seramik malzemesidir. Erime sıcaklığı 1618°C 'dir. Yüksek dielektrik sabiti (25°C 'de 1350-1600), piezoelektrik, piroelektrik ve ferroelektrik özellikleri nedeniyle elektronik sanayinde kullanılır. Curie sıcaklığı yaklaşık 120°C olarak verilmiştir. BaTiO_3 bünyeler, seramik sahasında, diğer malzemelerde bulunmayan özellikler göstermektedir. Bünye esas olarak baryum karbonat (BaCO_3) ve titanyum dioksitten (TiO_2) teşekkül etmekte 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°C arasında değişir. % 0.05-5 oranları arasında magnezyum titanat, kalsiyum titanat veya magnezyum florit ilavesi ile sinterleme özellikleri iyileştirilebilmektedir. Floritler termal şok direncini artırıcı yönde etki eder ayrıca magnezyum da dielektrik özelliklerini iyileştirir [Ersoy, 2007]. Şekil 1.15'te 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 [Bell, 2008].



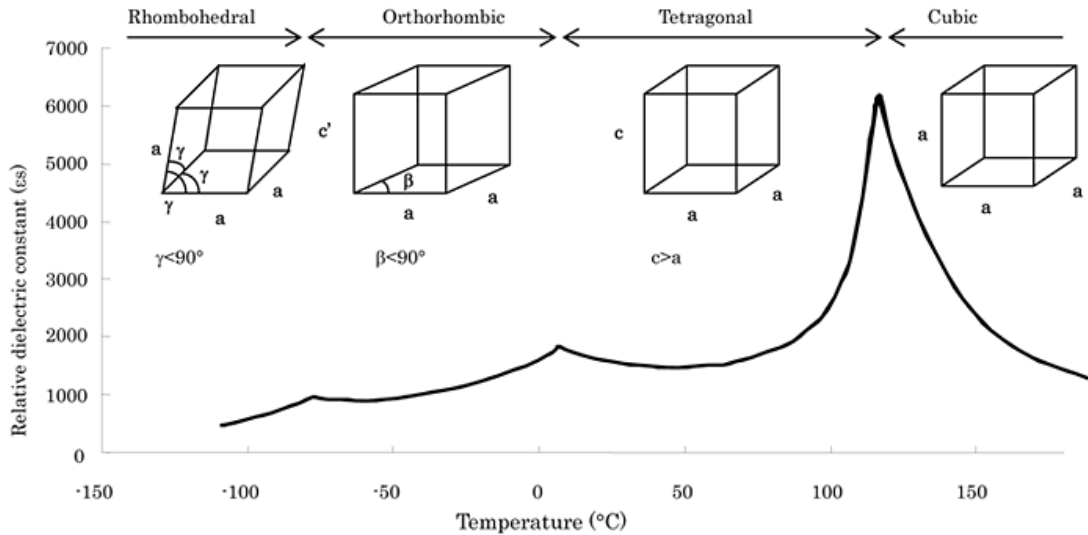
Şekil 1.15. BaO - TiO_2 faz diyagramı [Bell, 2008].

BaTiO_3 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 1.16. sıcaklık değişiminin BaTiO_3 'ın histerizis eğrisi üzerindeki etkisini göstermektedir. Malzeme 140°C 'de paraelektriktir ve hiç bir polarizasyon değeri göstermez. Bu sıcaklığın altında ise polarizasyon değerleri değişmektedir. BaTiO_3 'ın sıcaklığa bağlı faz dönüşümü ve göreceli dielektrik sabiti değerleri ise Şekil 1.17'de ifade edilmiştir. Şekil 1.16. ve Şekil 1.17. karşılaştırmalı olarak incelendiğinde sıcaklığın polarizasyona etkisi net olarak görülmektedir.



Şekil 1.16. BaTiO_3 'ın histerizis eğrisinin farklı sıcaklıklardaki durumu

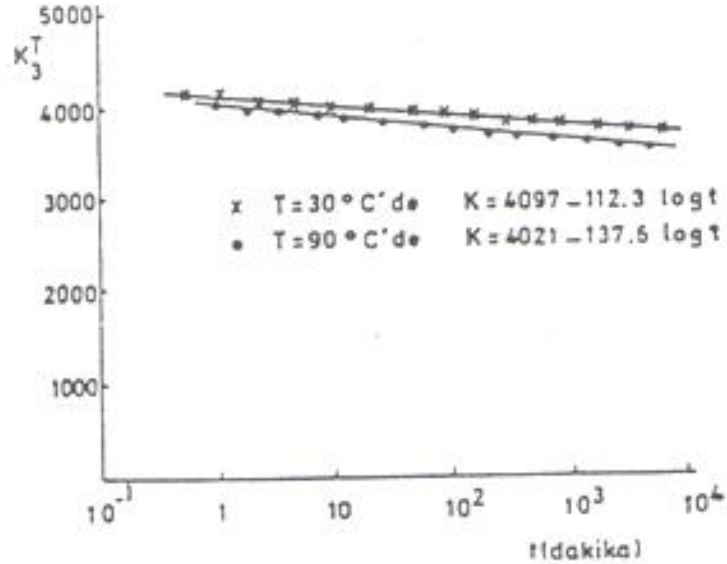
[Kingery et al., 1975].



Şekil 1.17. BaTiO_3 'ın sıcaklığa bağlı faz dönüşümleri.

Piezoelektrik malzemelerde kutuplamadan sonra dielektrik sabiti değeri zamanla azalır, bu olaya yaşlanma (aging) adı verilir. Dielektrik sabitine ilaveten piezoelektrik parametreler ve elektromekanik bağlaşma faktöründe de zamanla

orantılı bir azalma görülür. Bu azalmalar logaritmik olduğundan yaşlanma eğrileri yarı logaritmik grafikler olarak çizilir. Şekil 1.18’de örnek olarak, BaTiO_3 ’a ait bir yaşlanma eğrisi verilmiştir.

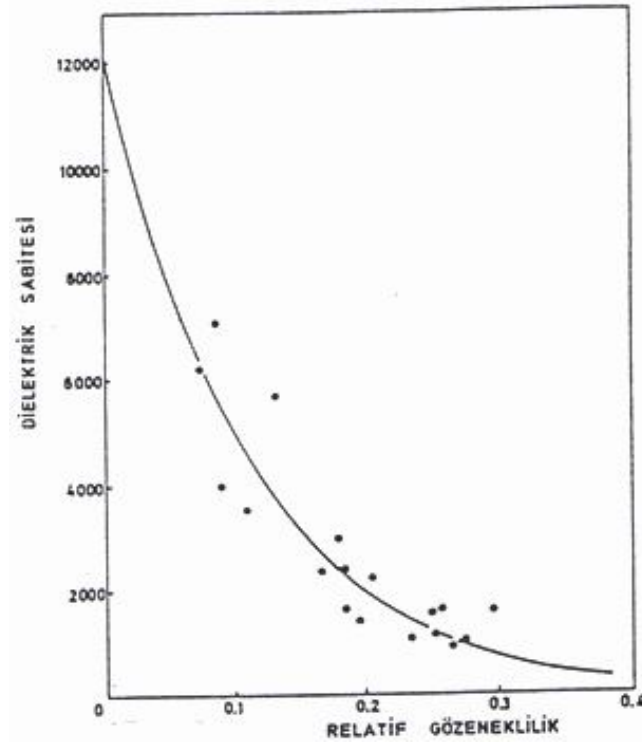


Şekil 1.18. BaTiO_3 ’ın yaşlanma eğrisi [Kingery et al., 1975].

Baryum titanat, BaTiO_3 - SrTiO_3 kompozisyonu ile de kullanılabilir. Stronsiyum titanat, düşük güç faktöründe yüksek frekanslıdır. Stronsiyum titanatın Curie sıcaklığı yaklaşık 110°K (-160°C) kadardır. Kristal kafes parametrelerinin $a=3.9051 \text{ \AA}$ ’dan $a=3.9002 \text{ \AA}$ ’a değişmesiyle dielektrik sabiti 200-360 civarında değişir [Kulagin and Dojilovic, 1999].

Bazı durumlarda BaTiO_3 bünyeye CaSnO_3 ilave edilir. Bu da Curie sıcaklığında düşürücü etkiye neden olur. Ayrıca silika, magnezya, demir oksit ve aşırı titanyum, BaTiO_3 ’ın piezoelektrik özelliklerini düşürür.

Yüksek dielektrik sabitine sahip BaTiO_3 üretimi için olabildiğince düşük gözeneklilik sağlanmalıdır. Çünkü porozite sayesinde bünye hava ihtiva eder. Böylece malzemenin dielektrik sabitinde düşüş olur. Ayrıca yüzeydeki porozite elektrot temas yüzeylerini azaltacağından elektriksel uygulamaların verimini düşürmektedir. Şekil 1.19. BaTiO_3 ’ta dielektrik sabiti ve gözeneklilik arasındaki bağıntıyı göstermektedir [Ersoy, 2007].



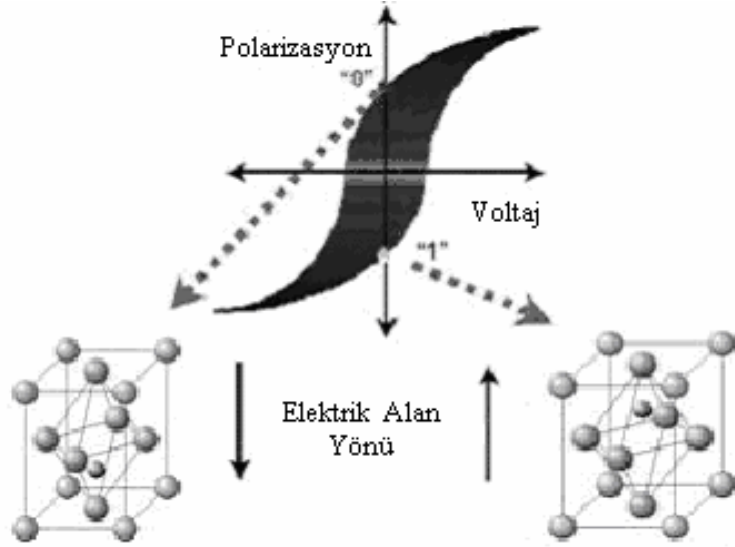
Şekil 1.19. BaTiO₃'ta dielektrik sabiti ve gözeneklilik arasındaki bağıntı [Ersoy, 2007].

Saf BaTiO₃, kimyasal ve mekanik kararlılığının yanında oda sıcaklığının üzerinde ferroelektrik özellik göstermesi ve daha önemlisi polikristal formunda kolaylıkla üretilebilmesi endüstriyel uygulama bakımından büyük önem taşır. Ayrıca kurşun içermemesi de sağlık açısından önemli bir tercih sebebidir.

1.12.2. Perovskite Kristal Yapısı (ABO₃)

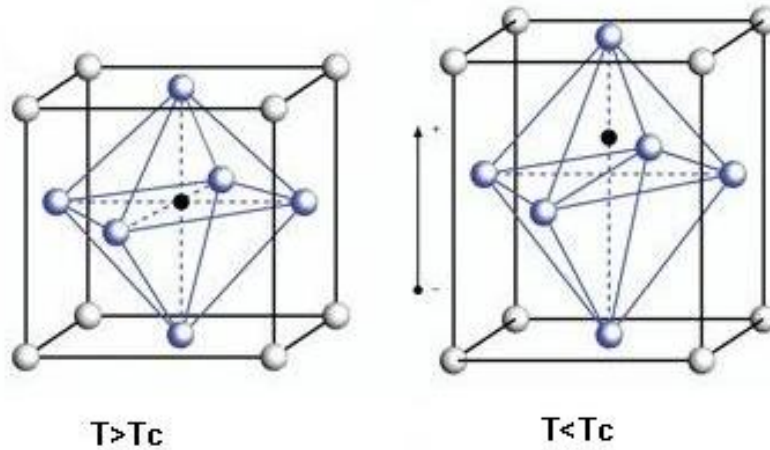
Perovskit, kalsiyum titanatın (CaTiO₃) mineral adıdır. ABO₃ perovskit yapılı seramikler piroelektrik, ferroelektrik ve piezoelektrik özellikleri ile kullanım olanakları bulmaktadırlar [Ersoy, 2007]. Kullanılabilir özellik gösteren perovskit yapı asimetrik bir kristal yapıya sahiptir. Merkezdeki atom alınan enerji doğrultusunda yönlendirilerek kristalin ferroelektrik özellik gösterebilmesini sağlar. Bu sayede belirli bir polarizasyon değeri elde edilir.

Şekil 1.20’de elektrik alan etkisindeki ferroelektrik malzemenin “Perovskite kristal yapısı” ve “Histerizis çevirimi” gösterilmektedir. Merkezdeki atomun elektrik alan etkisinde yönelmesi çevrim üzerinde noktalarla ifade edilmiştir.



Şekil 1.20. Histerizis ve kristal kafes.

Bir perovskit yapının simetrik veya asimetric olma durumu, malzemenin Curie sıcaklığının üstünde veya altında olması ile ilgilidir. Bu kritik sıcaklığın üstünde kristal kafes simetrik bir hal alarak herhangi bir polarizasyon değeri vermediği için yapı hiçbir okunabilir bir polarizasyon göstermeyecektir. Perovskit yapısına “Curie sıcaklığı”nın etkisi Şekil 1.21’de gösterilmiştir. Bu özel yapının paraelektrik olan kübik ($T > T_C$) şekli ile polarizasyon gözlemlenen tetragonal ($T < T_C$) şekli ifade edilmiştir.



Şekil 1.21. Perovskit yapısına Curie sıcaklığının etkisi.

Curie sıcaklığının altına düşüldüğünde merkezdeki titanyum atomu tek eksende hareket ederek kendiliğinden polarizasyona uğrar. Bu geçiş aralığında malzemenin domain yapısı da oluşur. Saf BaTiO₃ için 120 °C Curie sıcaklığıdır. Eğer 5 °C'nin altına inilirse yapı ortorombik bir hal almakta ve kristal kafes [011] doğrultusunda deformasyona uğramaktadır. 5 ile 120 °C arasında tetragonal yapı mevcuttur. -90 °C'nin altında ise rombohedral yapı oluşmaktadır [Ersoy, 2007].

Kübik yapıda polarizasyon	P _S	0	> T _C = 120 °C
Tetragonal yapıda	“	P _S [001]	5 < T < 120 °C
Ortorombik yapıda	“	P _S [011]	-90 < T < 5 °C
Rombohedral yapıda	“	P _S [111]	T < -90 °C

1.13. 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 entegre elektronik devrelerin vazgeçilmez elemanlarındandır. Kondansatör üretiminde yaygın olarak seramik, kağıt, mika ve elektrolit gibi malzemeler kullanılmaktadır.

Bu elemanların sabit bir kapasiteye sahip olanları olduğu gibi değişken kapasiteye sahip olanları da vardır (Variable Capacitors). Bu tip kondansatörler sabit ve hareketli plakalardan oluşurlar. 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 edilir.

Boyutları ve çalışma frekansları da doğru kullanımları açısından önemlidir. Bir kondansatörün depo edebileceği enerji değeri Eşitlik 1.13'te gösterilmiştir [Güven ve ark., 1998].

$$W = \frac{1}{2} \cdot C \cdot U^2 \quad (1.13)$$

W : Kondansatörün depo ettiği enerji (Joule)

U : Kondansatörün gerilimi (Volt)

C : Kapasitans (F)

1.13.1. Seramik Kapasitörler

Seramik kapasitörlerin dielektrik sabiti 100 ile 100.000 arası değişirken frekans aralığı da 300 MHz'ten 1 kHz'e kadar değişiklik gösterebilir. Genel olarak iki grupta incelenirler:

- 1) Elektrik devrelerindeki sıcaklık ayarlaması içindir. Bunlar TiO_2 esaslı malzemelerdir.
- 2) Yüksek dielektrik sabitine sahip malzemelerdir. BaTiO_3 ya da $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ esaslıdır.

Bu dielektrik malzemeler de dört temel sınıfa ayrılırlar:

1.Sınıf: Yüksek “Q” (elektrik alan etkisiyle tetiklenen gerinim) ve düşük dielektrik sabitine ($K < 100$) sahiptirler. Kapasitans toleransları ± 30 ppm kadardır.

2.Sınıf: Orta değerli dielektrik sabitleri ($K = \pm 3.000$) vardır. “X7R” gibi kapasitans toleransları $\pm 15\%$ olan malzemeler bu sınıfa girmektedirler. Yaşlanma davranışları, zaman ve voltaj gibi parametrelerinin bilinmesiyle hesaplanabilir.

3.Sınıf: Yüksek dielektrik sabitleri ($K = \pm 10.000$) vardır. “Z5U” ve “Z5V” gibi malzemeler bu gruba dahildirler. Kapasitans toleransları $\%20-50$ aralığındadır ve bu sınıflandırmadaki değerleri “T, U, V” ile sınırlıdır.

4.Sınıf: Bariyer tabakalı kapasitörler. Dielektrik sabitleri çok yüksektir ($K=20.000-100.000$) [Uchino, 2000 ve E.C.A., 2002].

Çizelge 1.2’de seramik kapasitörler için Amerika Birleşik Devletleri EIA (Elektronik Endüstrisi Birliği) standartları verilmiştir.

Çizelge 1.2. 2. ve 3. sınıf EIA dielektrik malzeme kodları [Hahn et al., 2007].

Sıcaklık Alt Sınırı		Sıcaklık Üst Sınırı		Kapasitans Toleransı	
X	-55 °C	4	+65 °C	A	±1.0%
Y	-30 °C	5	+85 °C	B	±1.5%
Z	+10 °C	6	+105 °C	C	±2.2%
		7	+125 °C	D	±3.3%
		8	+150 °C	E	±4.7%
		9	+200 °C	F	±7.5%
				P	±10%
				R	±15%
				S	±22%
				T	+22% / -33%
				U	+22% / -56%
				V	+22% / -82%

1.14. Katkılı BaTiO₃

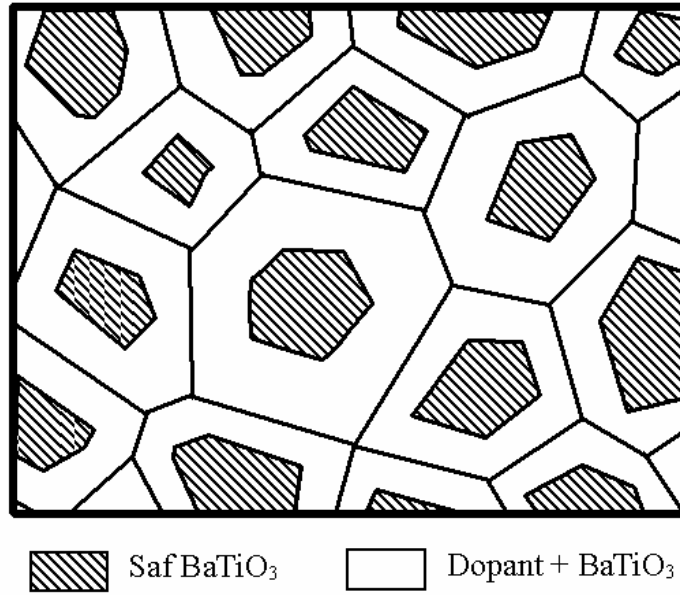
Saf BaTiO₃’ın özellikleri çeşitli dopantlarla (katkılarla) değiştirilebilir. Doğru dopant seçimi ve kontrollü bir üretim süreci bize malzemenin Curie sıcaklığını, dielektrik sabiti ya da sıcaklığa bağlı kapasitans değişimi gibi kullanım parametrelerini kontrol edebilme imkanı verir. Böylece arzu edilen değerlere ulaşılmasıyla doğru orantılı olarak malzemenin kullanılabilirliği arttırılmış olacaktır.

Kullanılan dopantlardan bazıları; CaCO₃, SrCO₃, ZnO, P₂O₅, SiO₂, Nb₂O₃, CoO, Co₂O₃, Y₂O₃, MgO, Li₂CO₃ [Cheng and Shen, 2007], [Caballero et al., 1991], [Yang et al., 2004], [Li et al., 2001].

Bu dopantlar tek başlarına kullanıldıkları gibi iki veya üçlü gruplar halinde de kullanılabilirler.

1.14.1. Nb ve Co Dopantlarının Etki Mekanizması

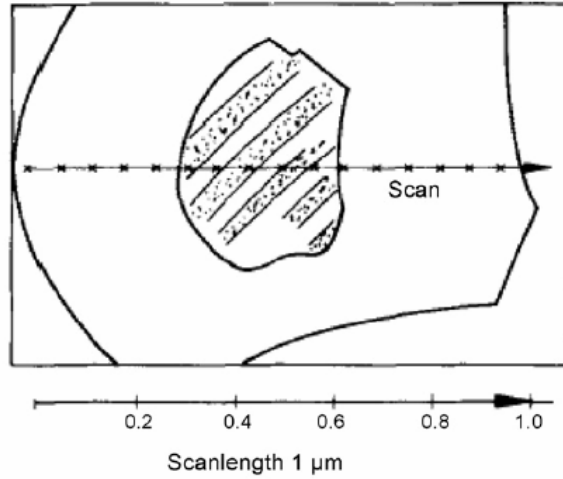
Seramik kapasitörün Curie sıcaklığı civarındaki kapasitans değişiminin daha yumuşak olmasını sağlayan yapı matris taneleri içindeki homojen olmayan kimyasal dağılımdan ibarettir. Bu matris taneleri ferroelektrik özellik gösteren çekirdek (core) ve ferroelektrik özellik göstermeyen kabuk (shell) bölgelerinden oluşmuştur. Bu özel yapı “core-shell” yapısı olarak adlandırılır. İdeal bir core-shell yapısında çekirdek katkı maddesi ile reaksiyona girmemiş saf BaTiO_3 ’tan oluşurken, kabuk ise reaksiyona girmiş BaTiO_3 ’tan oluşmaktadır. Şekil 1.22’de ideal core-shell yapısı görülmektedir. Burada taranmış bölgeler çekirdek, çevrelerindeki yapı ise kabuktur. Gerçekte kabuk ile çekirdek arasındaki kompozisyon ayrımı bu kadar keskin değildir. Katkı elementinin difüzyon miktarına göre kabuktan çekirdeğe doğru katkı konsantrasyonu azalır. Böylece çekirdek hiç ya da çok düşük bir katkı konsantrasyonuna sahip olurken kabuk bölgesi ise en yüksek katkı konsantrasyonuna sahiptir.



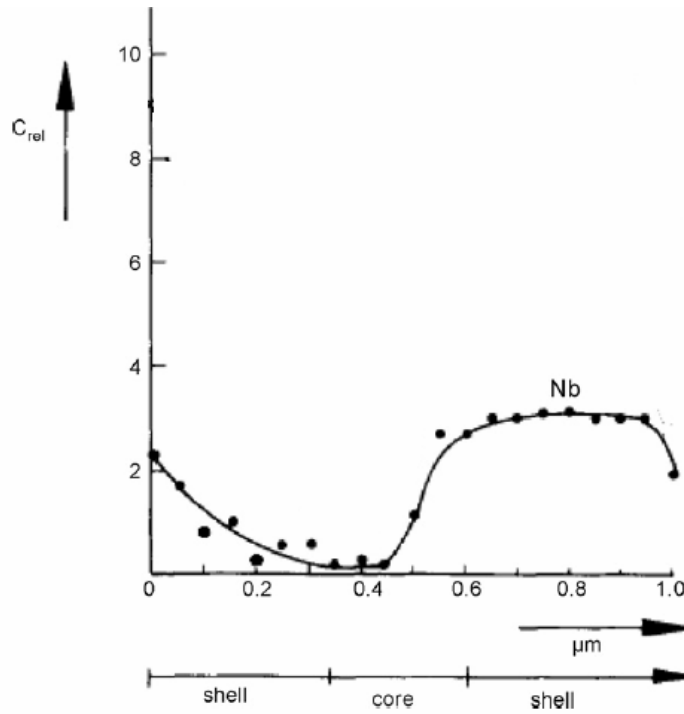
Şekil 1.22. Core-shell yapısı.

Şekil 1.23’de ise Nb ile katkılanmış BaTiO_3 ’ın core-shell yapısı görülmektedir. Şekil 1.24. ile beraber değerlendirildiğinde kabuk ve çekirdek bölgelerindeki dopant konsantrasyonları da anlaşılmaktadır. Gerçek bir core-shell oluşumunun daha iyi anlaşılması açısından incelediğimiz Şekil 1.23. ve Şekil 1.24’te

dopantın difüzyon oranının kabuk ve çekirdek bölgelerini belirlediği görülmektedir. Çekirdek bölgesinde en aza inen Nb konsantrasyonu, kabuk bölgesine doğru artarak, en yüksek seviyesine kabuk bölgesinde ulaşmaktadır. Burada dikkat edilmesi gereken hususlardan biri de konsantrasyon dağılımının ideal yapıdaki gibi düzenli olmadığıdır. Çekirdek bölgesinde, 0.4 ile 0.6 μm arasında ciddi bir Nb artışı görülmektedir.

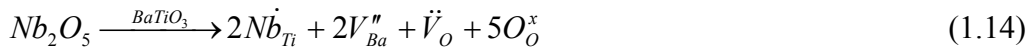


Şekil 1.23. Nb katkılı BaTiO_3 'ün core-shell yapısı [Bell, 2008].

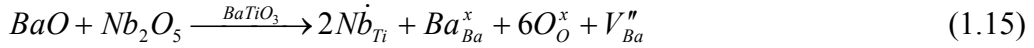


Şekil 1.24. Nb katkılı BaTiO_3 'ün core-shell yapısındaki dopant konsantrasyonu [Bell, 2008].

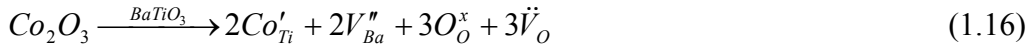
BaTiO₃-Nb₂O₅-Co₂O₃ sistemindeki “Nb” ve “Co” elementleri bünyede farklı etkiler göstermektedir. Nb elementi donör (verici) bir özellik gösterir. Konsantrasyonu arttığında ise yapıda baryum atomu boşluğu (V_{Ba}'') ya da titanyum atomu boşluğu (V_{Ti}''') oluşturabilir. Bu da kristal kafes yapısını bozarak iç stres oluşmasına neden olur. Nb₂O₅ katkısının sistem üzerindeki etkisini noktasal hata notasyonu ile ifade edersek durum Eşitlik 1.14 ve Eşitlik 1.15’te gösterildiği gibi olacaktır. Bu mekanizma, dielektrik sabiti – sıcaklık grafiğinde değişikliğe yol açar ve düşük sıcaklıklarda dielektrik sabiti artırır.



ya da



Co ise acceptor (alıcı) bir katkı elementidir ayrıca düşük valanslı ve küçük çaplıdır (1.67 Å). Oluşan V_{Ba}'' ve V_{Ti}''' boşluklarını dengeleyerek kristal içi bozunumu ve dolayısıyla iç stresi azaltır. Bu da yüksek derecelerde dielektrik sabiti artışına neden olmaktadır. Bünyede Co₂O₃ dopantının neden olduğu değişiklikler Eşitlik 1.16 ve Eşitlik 1.17’de verilmiştir.



ya da



Co kristal kafesteki şekil değişikliğini azaltarak Nb⁵⁺ katyonundan kaynaklanan iç stresi azaltacaktır. Bu da yüksek sıcaklık derecelerindeki dielektrik sabitini artmasına neden olmaktadır.

Nb₂O₅ ve Co₂O₃ dopant çifti olarak kullanıldığında, Ti⁴⁺ atomu yerine geçerler. Ti⁴⁺ atomu yerine geçen bu kompozit katyon $[Nb_{2/3}^{5+} Co_{1/3}^{2+}]^{4+}$ yapısındadır. Bu donör ve acceptordan oluşan dopant çifti, core-shell yapısını ortaya çıkaran, kimyasal olarak homojen olmayan bölgeleri oluşturmaktadır. Sistemin dielektrik özellikleri Nb ve Co elementlerinin difüzyonu ile doğrudan ilişkilidir [Longtu et al., 2001].

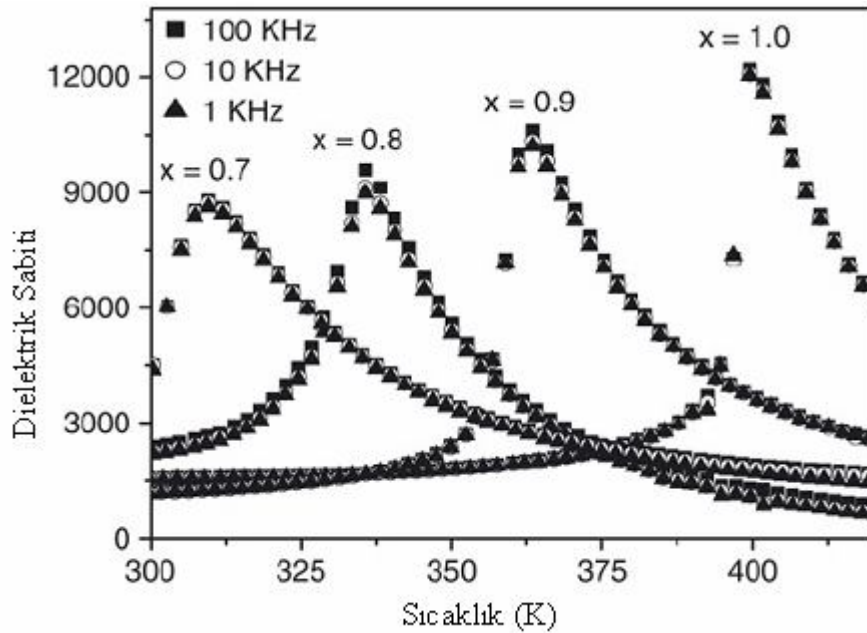
1.14.2. Sr Dopantının Etki Mekanizması

Sr dopantı, BaTiO₃ malzemede $Sr_{Ti}'' - \ddot{V}_O$ hata çifti oluşumuna sebep olmaktadır. Eşitlik 1.18’de bu hata çifti oluşumu ifade edilmiştir.



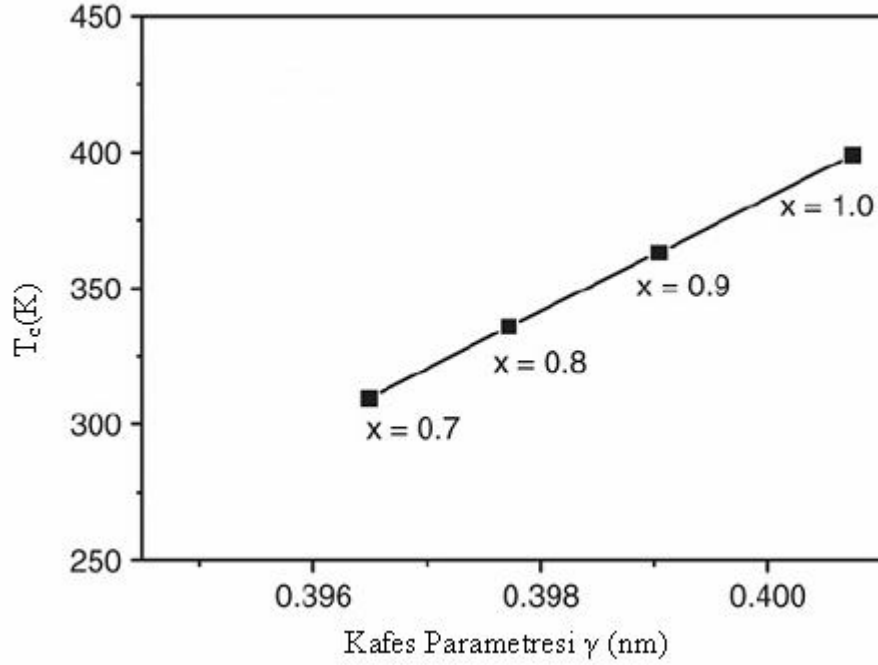
Sr ile katkılandırılan BaTiO₃ seramiklerinin (Ba_xSr_{1-x}TiO₃) Curie derecesi şiddetli bir şekilde azalmaktadır. Bu azalma Sr miktarının artmasına bağlı olarak doğrusal bir şekilde gerçekleşir. Buna ek olarak (Ba, Sr)TiO₃ yapısında Sr konsantrasyonunun artmasıyla birim hücre hacmi de azalmaktadır.

Şekil 1.25’te değişik miktarlardaki Sr katkısının Curie sıcaklığına etkisi verilmiştir. Dielektrik sabitlerinin pik yaptığı noktalar o kompozisyonun Curie sıcaklığını vermektedir. Dielektrik sabitini hesaplamak için kullanılan kapasitans ölçümleri 1 kHz, 10 kHz ve 100 kHz’lik frekanslarda yapılmıştır.



Şekil 1.25. Sr katkısının Curie sıcaklığını etkisi [Cheng and Shen, 2007].

Sr katkısı aynı zamanda kristal kafes yapısını çarpıtarak c/a oranında artışa ve bünye içinde stres oluşmasına neden olur. Şekil 1.26’da değişik Curie sıcaklıklarına sahip olan bünyelerin kafes parametrelerinin (γ) değişimi görülmektedir.



Şekil 1.26. Sr katkısının kafes parametresine etkisi [Cheng and Shen, 2007].

Kafes parametresini hesaplamak için kullanılan formül Eşitlik 1.19’da verilmiştir. Eşitlikte kullanılan “a” ve “c” birim hücrenin kafes sabitleridir.

$$\gamma = \sqrt[3]{a^2 \cdot c} \quad (1.19)$$

Curie derecesinin değişimiyle kafes parametresi değişimi arasındaki ilişki de Eşitlik 1.20’de verilmiştir [Cheng and Shen, 2007].

$$Sabit = \frac{dT_c}{d\gamma} \quad (1.20)$$

2. ÇALIŞMANIN AMACI

BaTiO₃ esaslı seramikler bir çok uygulamada kullanılmaktadır. Bu alanlar, kapasitörler, aktüatörler, piroelektrik uygulamalarını kapsamaktadır. Bu çalışmada küresel olarak kabul gören bir standart olan “ABD Elektronik Endüstrisi Birliği” standartlarındaki “ikinci sınıf dielektrik kapasitör” kategorisine giren ve çalışma sıcaklığındaki kapasitans değişimi oda sıcaklığındaki kapasitans değerinin en fazla %±15’i kadar değişen malzeme üretimi amaçlanmıştır. Bu sebeple değişik miktarlarda farklı dopantlar (Nb₂O₅, CoO ve SrCO₃) kullanılarak katı hal sentezleme yöntemi ile BaTiO₃ esaslı seramik tozları sentezlenmiş, dielektrik ve piezoelektrik özellikleri incelenmiştir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

BaTiO₃ oluşumu homojen karışımdan sonra yine toz halinde kalsine etmek suretiyle yapılmıştır. Daha sonra ise şekillendirilen numuneler katı hal sinterleme yoluyla sinterlenmiştir. Dopantlar ise çeşitli aşamalarda eklenerek denemeler yapılmıştır. Çalışma sırasında kullanılan tozlar ve özellikleri şöyledir:

Baryum titanat için;

BaCO₃: M=197.34 g/mol Saflık: %99 (Riedel-de Haën)

TiO₂ : M=79.9 g/mol Saflık: %99 (Merck)

Dopantlar için;

Na₂CO₃: M=105.99 g/mol (Merck)

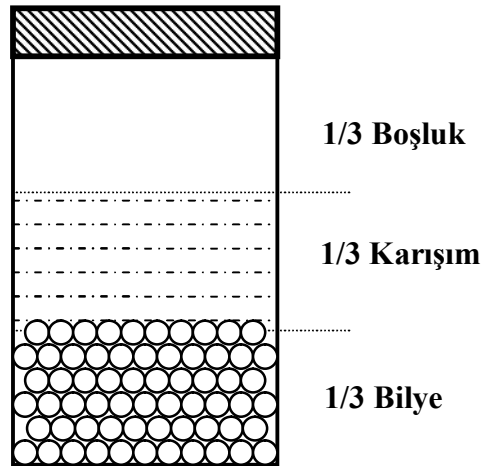
Nb₂O₅ : M=265.809 g/mol Saflık: %99.5 (Merck)

SrCO₃ : M=147.63 g/mol Saflık: %99 Ba %1 (Alfa Aesar)

CoO : M=74.93 g/mol (BDH Chemicals Ltd.)

3.1. BaTiO₃ Sentezi

Uygun miktarları hesaplanan baryum karbonat (BaCO₃) ve titanyum dioksit (TiO₂) hassas terazide tartıldıktan sonra toplam hacme uygun bir bilyeli karıştırma kabına koyulmuştur. Bu aşamada verimli bir karışım için kabın 1/3'ü boş bırakılmalıdır. Bilye miktarı ise yine kap hacminin 1/3'ü kadar olmalıdır. Şekil 3.1'de bu durum ifade edilmiştir.

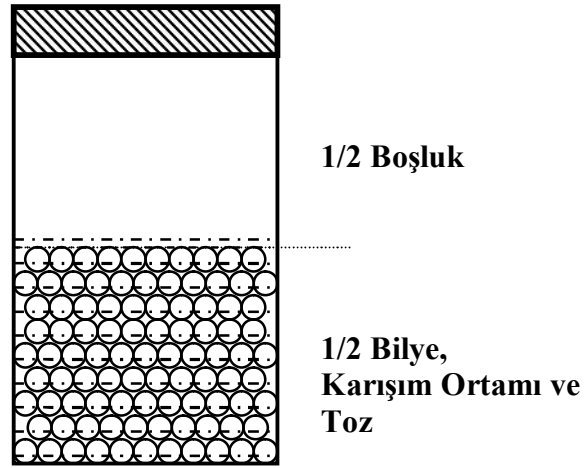


Şekil 3.1. Karışım için bilyeli değirmen durumu.

Karışım ya da kırma işlemlerinde 3 mm çapında zirkonya bilyeler, karıştırma ortamı olarak da izopropanol veya etanol kullanılmıştır. Bazı çalışmalarda dopantlar bu aşamada karışıma eklenerek beraber homojenize edilmiştir. Silindirik karıştırma kabı yaklaşık 200 rpm ile dönen merdanelerin üzerine yerleştirilerek 12 saatten az olmamak koşuluyla karıştırılmıştır. Karıştırma zamanı ve oranlar homojenizasyon açısından önemlidir.

Karıştırma süresinin tamamlanmasından sonra, karışım bilyelerden arındırılarak manyetik karıştırıcıya aktarılmıştır. Manyetik karıştırıcıda kontrollü olarak yapılan sıvı uzaklaştırma işleminden sonra yaklaşık 24 saat ve 60 °C’de etüvde kurutulmuştur. Kurutma işlemi neticesinde topaklanma oluşmaktadır. Bu sebeple etüvden alınan toz agat havan içinde kabaca bir kırma işleminden geçirilmiştir.

Homojen BaCO_3 ve TiO_2 karışımından BaTiO_3 eldesi için kalsinasyon rejimi 900 °C’de 4 saat olarak uygulanmıştır. Isıtma hızı 5 °C/dk ve soğuma hızı 10 °C/dk’dır. Elde edilen BaTiO_3 tozları arasında, kalsinasyon işlemi sonucunda düşük mukavemetli bağlar oluşmaktadır. Oluşan bağların kırılması için tekrar kırma işlemi uygulanmıştır. Kırma kabı içindeki bilye, toz ve sıvı oranları karışım için hazırlanandan farklıdır. Şekil 3.2’de kırma için bilyeli değirmen durumu görülmektedir.



Şekil 3.2. Kırma için bilyeli değirmen durumu.

Şekil 3.2’de belirtilen oranlar dışındaki, kuru toz elde edilmesine kadar izlenen yol ve yöntemler karıştırma işleminden sonra izlenenler ile aynıdır. Üretilen tozun faz oluşumlarını kontrol etmek amacıyla, Rigaku marka XRD cihazı kullanılarak, X-ışını kırınımı analizi yapılmıştır.

3.2. Dopantların Katılması

Kullanılacak dopantlar iki farklı aşamada eklenebilir:

- 1) BaCO_3 ve TiO_2 karışımıyla beraber
- 2) Kalsinasyon sonucunda elde edilen BaTiO_3 ile beraber

Bir numaralı yol izlendiğinde homojenizasyon çeşitli aşamalardaki karışımlar neticesinde sağlanır. İkinci yolda ise tekrar bir karıştırma işlemine ihtiyaç duyulmaktadır. Toz daha önce de ifade edilen yöntemle karıştırılır, kurutulur ve kullanıma hazır hale getirilir.

Dopant miktarları çok az olduğu için dikkatli tartılması son derece önemlidir. Ayrıca karışım sonrası homojenizasyon sağlanamazsa sinterlenmiş bünye üzerinde lekeler gözlemlenebilir. Bu farklı bölgeler düzgün “core-shell” oluşumuna imkan tanımadıkları için elektriksel özelliklerimizi olumsuz yönde etkilemektedirler.

3.3. Üretim Süreci

Şekillendirilecek toz 0.7'şer gramlık miktarlar halinde tartılmış ve 12 mm çapında silindirik çelik kalıp kullanmak suretiyle el ile sıkıştırılmıştır. Elde edilen gevşek kompaktlar lateks içine yerleştirilerek havası alındıktan sonra soğuk izostatik prese (CIP) yerleştirilmiştir. Yaklaşık 700 bar civarında 5 dk beklemek suretiyle sıkıştırılan kompaktların soğuk izostatik prestan alınmasıyla şekillendirme işlemi tamamlanmıştır.

Şekillendirilmesi tamamlanan kompaktlar, alümina bir altlık üzerine koyularak üstüne yine alümina olan bir pota kapatılmıştır. Bu yöntem, ısıtım işlemi sırasında dışardan her hangi bir kirliliğin karışmaması için uygulanmıştır. Daha sonra fırına yerleştirilen kompaktlar çeşitli sıcaklık ve zaman parametrelerinde sinterlenmişlerdir. Zaman olarak 2 veya 4 saatlik bekleme süreleri kullanılmıştır. Sıcaklık olarak ise; 1200, 1225, 1240, 1250, 1260, 1270, 1280, 1300, 1320, 1340, 1350, 1450, 1455 °C'ler tercih edilmiştir.

Sinterlenen numunelerin yüzeylerindeki pürüzlülüğü gidermek ve elektrotlamaya hazır bir hale getirmek için zımparalama işlemi önemlidir. XRD analizi yapılacak numune yine zımparalama işleminden sonra analize yollanmıştır. Ayrıca yoğunluk ölçümü de zımparalama-parlatma işleminden sonra yapılmıştır. İşlem, numune yüzey durumu ve sertliğini göz önüne alarak 400-600-800-1200-2000 numaralı SiC zımparalar kullanılarak yapılmıştır.

3.4. Yoğunluk Ölçümü

Arşimet tekniği kullanılmıştır. Yoğunluk ölçümüne başlanmadan önce numune içinde bir miktar etanol ihtiva eden bir beher içinde ultrasonik temizleyiciye koyularak yaklaşık 3 dk boyunca ultrasonik titreşime maruz bırakılmıştır. Böylece yüzeyi temizlenen numuneler kurutma işlemine alınmışlardır. Bu teknik uygulanırken kuru numune ağırlığı için numune bir gün etüvde yaklaşık 60 °C'de bekletilerek tartılmıştır. Su içinde askıda numune ağırlığı ölçümü için de beher içine

bir miktar saf su ile koyulan numune 5 dk vakum ortamında bırakılarak içindeki gözeneklere suyun girmesi sağlanmıştır. Nemli numune ağırlığı ölçümü ise askıda ölçüm yapıldıktan sonra nemli bez ile numunenin yüzey nemliliği hafifçe alınmak suretiyle gerçekleştirilmiştir. Kullandığımız sıvı su olduğu için $d_s=1 \text{ gr/cm}^3$ olarak alınmıştır. Kullanılan formül eşitlik 3.1’de verilmiştir.

$$d = \frac{M_K}{M_N - M_A} \cdot d_s \quad (3.1.)$$

- d : Yoğunluk (gr/cm^3)
 d_s : Sıvının yoğunluğu (gr/cm^3)
M : Kütle (gr)
 M_K : Kuru numunenin ağırlığı (gr)
 M_N : Nemli numunenin ağırlığı (gr)
 M_A : Askıdaki numunenin ağırlığı (gr)

Eşitlik 3.2’de ise Eşitlik 3.1’den elde edilen yoğunluk değeri kullanılarak yüzde yoğunluk hesaplanmıştır. $d_{\text{teorik}}= 6.02 \text{ gr/cm}^3$ olarak alınmıştır [Anton and et al., 2005].

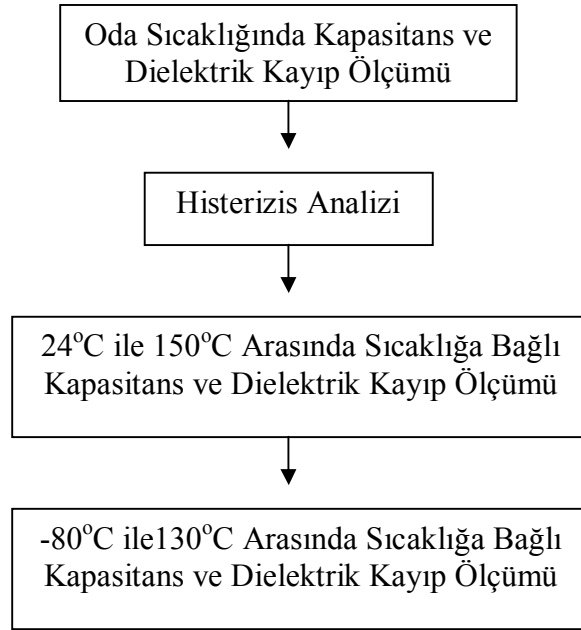
$$\%d = \frac{d_{\text{numune}}}{d_{\text{teorik}}} \cdot 100 \quad (3.2.)$$

- %d : Göreceli yoğunluk
 d_{numune} : Numunenin yoğunluğu (gr/cm^3)
 d_{teorik} : BaTiO_3 ’ın teorik yoğunluğu (gr/cm^3)

3.5. Elektrotlama

Numunenin elektriksel karakterizasyon tayini için düzgün elektrotlama son derece önemlidir. Bu noktada amacımız numuneye homojen olarak elektrik akımı uygulayabileceğimiz iletken yüzeylerin oluşturulmasıdır. Numunelerin hepsinde elektrot olarak gümüş kullanılmıştır.

Yoğunluk ölçümünden sonra yine etüve koyularak kurutulan numune aseton veya etanol kullanılarak ultrasonik titreşim vasıtasıyla temizlenip kurutulmuştur. Daha sonra bir miktar gümüş pasta, fırça yardımıyla, her iki yüzeye ikişer kat olmak üzere sürülmüştür. Sürülen her kat sonrasında satıh fön yardımıyla kurutulmuştur. Bu aşamada katların ince ve düzgün olmasına dikkat edilmiştir. Son olarak bu yüzeyler arasında yani numunenin kenarlarında kalan gümüş pasta da temizlenerek iki elektrot arasındaki muhtemel kısa devre oluşumu engellenmiştir. Hazırlanan numuneler alümina altlık üzerinde fırına yerleştirilmiş ve 850 °C’de 30 dakika beklemek suretiyle ısıtılma işlemine tâbi tutulmuşlardır. Isıl işlemin iniş çıkış rejimi daha önce de belirtildiği gibi 5 °C/dk ile çıkış ve 10 °C/dk ile iniş olarak ayarlanmıştır. Şekil 3.3’te elektrotlama işleminden sonraki aşamalar sırasıyla verilmiştir.



Şekil 3.3. Elektrotlama işleminden sonraki aşamalar.

3.6. Kapasitans Ölçümü

Kapasitans ölçümleri üç aşamada yapılmıştır. Her aşamada ve bütün sıcaklık noktalarındaki kapasitansa bağlı olarak değişen dielektrik sabiti değerleri hesaplanmıştır. Eşitlik 3.3’te kapasitans hesaplama formülü verilmiştir.

$$C = \frac{\epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot A}{L} \quad (3.3)$$

Numunelerin 1 kHz, 10 kHz ve bazılarının da 100 kHz frekanslarında kapasitans ve dielektrik kayıp değerleri analiz edilmiştir. Bütün bu analizlerdeki kapasitans ve dielektrik kayıp değerlerini ölçmek için “Hioki 3532-50 LCR HiTester” marka cihaz kullanılmıştır.

3.6.1. Birinci Aşama

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 anlaşılan kayıp değerleri çalışmamız açısından son derece önemlidir. Sadece dielektrik kayıp değerleri %2.5’ten az olanlar ikinci aşamaya geçirilmiştir.

3.6.2. İkinci Aşama

İkinci aşamada oda sıcaklığından 150 °C’ye kadar dielektrik kayıp ve kapasitans ölçümleri yapılmıştır. Numunenin sıcaklığını yükseltmek için “Delta Desing 9023” marka fırın kullanılmıştır. Fırın içindeki yalıtkan yatağa yerleştirilen numunelerin LCR metre ile irtibatı gümüş plaka ve tellerle sağlanmıştır. Tellerin fırından dışarı çıktığı noktalar hem ısısal hem de elektriksel olarak yalıtılmışlardır.

Fırın üzerinde biri dijital biri de analog olmak üzere iki adet ve farklı noktalarda sıcaklık ölçüm cihazı mevcuttur. Fakat daha verimli sonuç almak için fırın içerisinde numuneye en yakın noktaya bir prob yerleştirilmiş ve probun girdiği delik sıcaklık kaybına karşı izole edilmiştir. Fırındaki sıcaklık ölçüm sistemiyle bizim dışardan sisteme dahil ettiğimiz sıcaklık ölçüm cihazı karşılaştırıldığında yaklaşık 2 °C’lik fark olduğu tespit edilmiştir.

Ölçümler ortalama 2-5 °C aralıklarla ve el kontrolüyle yapılmıştır. Analize başlamadan önce her iki elektrotun temas ettiği gümüş teller kısıdevre testinden geçirilmiştir. Her sıcaklık noktası için 1 kHz, 10 kHz ve 100 kHz frekanslarındaki kapasitans ve dielektrik kayıp değerleri not edilmiştir. Elde edilen kapasitans değişimi grafiği değerlendirilerek kapasitans değişimi oda sıcaklığı noktasının %15'inden az olanlar üçüncü aşamaya geçirilmişlerdir.

3.6.3. Üçüncü Aşama

Üçüncü aşamada ise -80 °C ile 130 °C arasında dielektrik kayıp ve kapasitans değerleri analiz edilmiştir. Bu sistemde yine aynı LCR metre cihazı kullanılmakla birlikte sistemin diğer bütün bileşenleri değişmiştir. Isıl işlem için soğuktan sığağa kontrollü bir biçimde ısıtma yapabilen “kreostat (cryostat)” cihazı kullanılmıştır. Cihazın ısı kontrolü için de “Lakeshore” cihazı kullanılmıştır. Kreostat içindeki havanın alınması içinse sisteme 10^{-3} milibar'lık vakum sağlayan bir vakum cihazı bağlanmıştır. Uygulanan vakum kreostatın ısı yalıtkanlığını sağlamak amaçlıdır. Ölçüm aşamasında, numune kreostat içine yerleştirildikten sonra kablo çıkışları tekrar kontrol edilerek lakeshore bağlantısı yapılmıştır. Daha sonra ise vakum cihazı sisteme bağlanarak kreostat içi vakum değeri 10^{-3} milibar'a getirilmiştir. Son olarak LCR metreden numuneye giden kabloların kalibrasyonu yapılarak sistem hazır hale getirilmiştir.

Sıvı azotun sisteme beslenmesinden sonra lakeshore -80 °C'ye ayarlanmış ve ısıtma hızı bilgisi girilip sistemin -80 °C'lik sıcaklık noktasına gelmesi beklenmiştir. Ölçüm 2 °C'de bir 100 kHz, 10 kHz, 1 kHz ve bu frekanslarda numunenin kapasitanslarıyla dielektrik kayıplarını ölçmek suretiyle yapılmıştır. Elde edilen kapasitans değerlerinden dielektrik sabiti grafikleri çıkartılmıştır. Bu analiz sonucunda çizilen grafik neticesinde malzemenin sınıflandırılması ABD elektronik endüstrisi birliği standartlarına göre yapılmıştır.

3.7. Dielektrik Histerizis Ölçümleri

Analizler “Precision High Voltage Interface”, “Precision Materials Analyzer” ve “Trek 610D High Voltage Amplifier/Controller” cihazları kullanılarak yapılmıştır. Sistem bilgisayar kontrolündedir. Genel olarak 5 kV/cm’den 35 kV/cm’ye kadar, bazı numunelerde ise 5 kV/cm’den 45 kV/cm’ye kadar ölçüm yapılarak elektrik alan/polarizasyon histerizis grafikleri çıkartılmıştır. Ölçümlerden önce cihaz kalibrasyonu yapılmıştır. Ölçüm frekansı saf BaTiO₃ numune (1-1350-2) için 1 Hz diğer numuneler için de 10 Hz olarak ayarlanmıştır.

4. SONUÇLAR ve İRDELEME

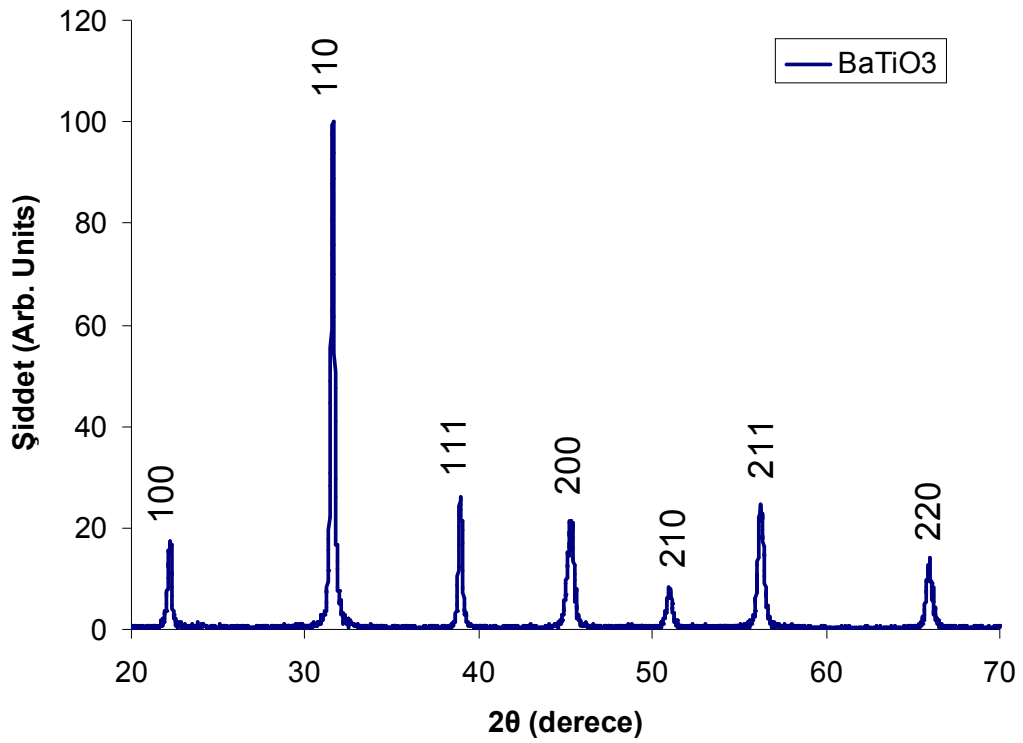
Bu başlık altında, Şekil 4.1’de listelenen numunelerin ölçüm sonuçları değerlendirilmiştir. Aynı şartlarda, iki ya da üçlü olarak, üretilen numunelerden bir tanesi seçilmiştir. Şekil 4.1’de numunelerin içerikleri, kalsinasyon ve sinterleme rejimleri görülmektedir. Numune adlarının ilk bölümü toz numarasını, ikinci bölümü sinterleme derecesini ($^{\circ}\text{C}$) ve üçüncü bölümü ise sinterleme süresini (saat) belirtir. Örnek olarak, 1-1350-2 numunesinde, 1 rakamı Toz 1’in kullanıldığını, 1350 sayısı sinterleme sıcaklığını, 2 rakamı ise sinterleme zamanını temsil etmektedir.

<u>Toz 1</u> İçerik: BaCO₃, TiO₂ <u>%mol Oranları</u> 100 BaTiO₃	→ Kalsinasyon 900 °C 4 saat	<table><tr><th>Numune Adı</th><th>Sinterleme Rejimi</th></tr><tr><td>1-1350-2</td><td>1350 °C – 2 h</td></tr></table>	Numune Adı	Sinterleme Rejimi	1-1350-2	1350 °C – 2 h								
Numune Adı	Sinterleme Rejimi													
1-1350-2	1350 °C – 2 h													
<u>Toz 2</u> İçerik: BaTiO₃, Nb₂O₅, CoO <u>%mol Oranları</u> 98.63 BaTiO₃ 1.04 Nb₂O₅ 0.34 CoO	Reaktif → Sinterleme	<table><tr><td>2-1300-2</td><td>1300 °C – 2 h</td></tr><tr><td>2-1350-2</td><td>1350 °C – 2 h</td></tr></table>	2-1300-2	1300 °C – 2 h	2-1350-2	1350 °C – 2 h								
2-1300-2	1300 °C – 2 h													
2-1350-2	1350 °C – 2 h													
<u>Toz 3</u> İçerik: BaCO₃, TiO₂, Nb₂O₅, CoO <u>%mol Oranları</u> 97.88 BaTiO₃ 1.22 Nb₂O₅ 0.9 CoO	→ Kalsinasyon 1150 °C 2 saat	<table><tr><td>3-1200-2</td><td>1200 °C – 2 h</td></tr><tr><td>3-1200-4</td><td>1200 °C – 4 h</td></tr><tr><td>3-1225-2</td><td>1225 °C – 2 h</td></tr><tr><td>3-1250-2</td><td>1250 °C – 2 h</td></tr><tr><td>3-1270-2</td><td>1270 °C – 2 h</td></tr><tr><td>3-1300-2</td><td>1300 °C – 2 h</td></tr></table>	3-1200-2	1200 °C – 2 h	3-1200-4	1200 °C – 4 h	3-1225-2	1225 °C – 2 h	3-1250-2	1250 °C – 2 h	3-1270-2	1270 °C – 2 h	3-1300-2	1300 °C – 2 h
3-1200-2	1200 °C – 2 h													
3-1200-4	1200 °C – 4 h													
3-1225-2	1225 °C – 2 h													
3-1250-2	1250 °C – 2 h													
3-1270-2	1270 °C – 2 h													
3-1300-2	1300 °C – 2 h													
<u>Toz 4</u> İçerik: BaCO₃, TiO₂, SrCO₃ <u>%mol Oranları</u> 90 BaTiO₃ 10 SrTiO₃	→ Kalsinasyon 1000 °C 2 saat	<table><tr><td>4-1450-4</td><td>1450 °C – 4 h</td></tr><tr><td>4-1455-4</td><td>1455 °C – 4 h</td></tr></table>	4-1450-4	1450 °C – 4 h	4-1455-4	1455 °C – 4 h								
4-1450-4	1450 °C – 4 h													
4-1455-4	1455 °C – 4 h													
<u>Toz 5</u> İçerik: BaTiO₃, Nb₂O₅ <u>%mol Oranları</u> 99.12 BaTiO₃ 0.88 Nb₂O₅	Reaktif → Sinterleme	<table><tr><td>5-1240-2</td><td>1240 °C – 2 h</td></tr><tr><td>5-1250-2</td><td>1250 °C – 2 h</td></tr><tr><td>5-1250-4</td><td>1250 °C – 4 h</td></tr><tr><td>5-1260-2</td><td>1260 °C – 2 h</td></tr></table>	5-1240-2	1240 °C – 2 h	5-1250-2	1250 °C – 2 h	5-1250-4	1250 °C – 4 h	5-1260-2	1260 °C – 2 h				
5-1240-2	1240 °C – 2 h													
5-1250-2	1250 °C – 2 h													
5-1250-4	1250 °C – 4 h													
5-1260-2	1260 °C – 2 h													
<u>Toz 6</u> İçerik: BaCO₃, TiO₂, Nb₂O₅, CoO <u>%mol Oranları</u> 97.03 BaTiO₃ 0.94 Nb₂O₅ 2.03 CoO	→ Kalsinasyon 1000 °C 2 saat	<table><tr><td>6-1280-2</td><td>1280 °C – 2 h</td></tr><tr><td>6-1300-2</td><td>1300 °C – 2 h</td></tr><tr><td>6-1340-2</td><td>1340 °C – 2 h</td></tr></table>	6-1280-2	1280 °C – 2 h	6-1300-2	1300 °C – 2 h	6-1340-2	1340 °C – 2 h						
6-1280-2	1280 °C – 2 h													
6-1300-2	1300 °C – 2 h													
6-1340-2	1340 °C – 2 h													

Şekil 4.1. Numunelerin içerikleri, kalsinasyon ve sinterleme rejimleri.

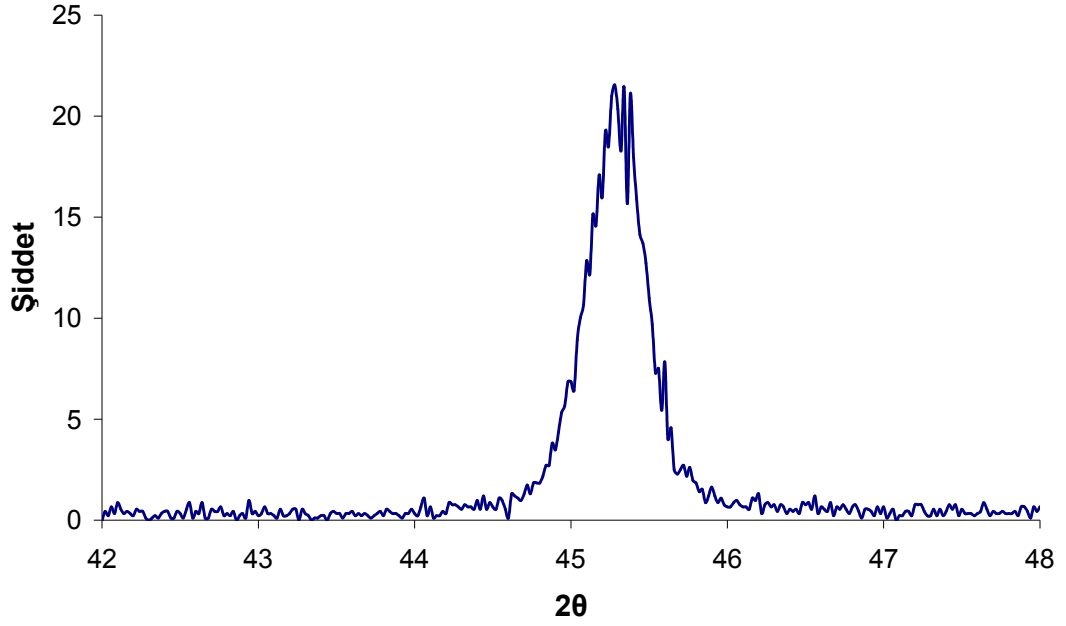
4.1. Faz Oluşumu

Şekil 4.2’de 900 °C’de 4 saatlik kalsinasyon sonucu elde edilen BaTiO₃’a ait X-ışını kırınımı (XRD) görülmektedir. Çalışma sırasında BaTiO₃ oluşturmak için üretilen bütün toz karışımları aynı ısıtma rejimiyle kalsine edilmiştir. (Bkz. 3.1. BaTiO₃ Sentezi)



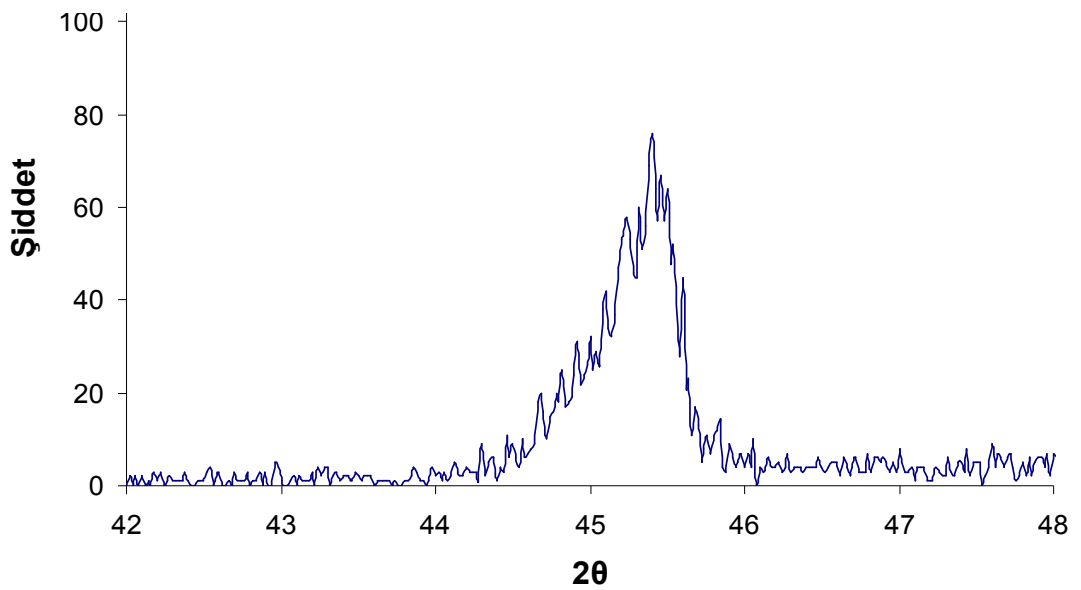
Şekil 4.2. BaTiO₃’ın XRD analizi.

Analiz neticesindeki piklerin literatürdeki BaTiO₃’ın X-ışını kırınımıyla karşılaştırmalı olarak incelenmesiyle BaTiO₃ oluşumu kesinlik kazanmıştır (JCPDS kart numarası: 05-0626). Ayrıca bu kompozisyonun kristal yapısını anlamak için 2θ açısının 45° olduğu bölge Şekil 4.3’te incelenmiş ve tek pik olduğu görülmüştür. Böylece kalsinasyon neticesinde elde edilen BaTiO₃ tozunun kübik fazda olduğu anlaşılmıştır. Sinterleme işleminden sonra ise tetragonal faz oluşumu gözlenmektedir. Sinterlenmiş numune örneği için 2-1350-2 numunesi seçilmiştir.



Şekil 4.3. BaTiO₃'ta kübik faz oluşumu.

Şekil 4.4'te 2-1350-2 numunesindeki tetragonal faz oluşumu görülmektedir. Tetragonal fazın karakteristik özelliklerinden biri 2θ açısının 45° olduğu bölgede piklerin görülmesidir. Bu pikler (200) ve (002) düzleminde yansıyan ışınlar neticesinde oluşurlar [Hotta et al., 2008]. Bu numunede ise pik ayrışmasının net olarak gözlenememesinin sebebi dopant etkisiyle oluşan core-shell yapısındaki paraelektrik kabuk fazından kaynaklanmaktadır. Şekil 4.3. ile karşılaştırıldığında sağa doğru kayma ve sola doğru bir miktar boyun oluşumu görülmektedir.



Şekil 4.4 2-1350-2 numunesinin tetragonal faz oluşumu.

4.2. Yoğunlaşma

Çizelge 4.1’de numunelerin yoğunluk değerleri verilmiştir. Farklı kompozisyona sahip olan numune ya da numune grupları yatay çizgiler ile ayrılmıştır. Her grup içinde yoğunlaşma davranışları iyi olanlar kalın yazılarak belirtilmiştir. Göreceli yoğunluk hesaplaması ise literatürdeki saf BaTiO_3 ’ın yoğunluk değeriyle karşılaştırmak suretiyle hesaplanmıştır (Bkz. 3.4. Yoğunluk Ölçümü). Çizelgedeki yoğunlaşma davranışları değerlendirilirken parantez içinde her grup toz için yüzde mol oranları verilmiştir.

Çizelge 4.1. Numunelerin yoğunluk değerleri.

Numune Adı	Yoğunluk (gr/cm³)	Göreceli Yoğunluk
1-1350-2	5.4	%90
2-1300-2	5.23	%87
2-1350-2	5.64	%94
3-1200-2	4.3	%72
3-1200-4	4.73	%79
3-1225-2	5.71	%95
3-1250-2	5.58	%93
3-1270-2	5.28	%88
3-1300-2	5.56	%95
4-1450-4	5.63	%94
4-1455-4	5.6	%93
5-1240-2	4.93	%82
5-1250-2	5.52	%92
5-1250-4	5.84	%97
5-1260-2	5.8	%96
6-1280-2	5.94	%99
6-1300-2	5.45	%91
6-1340-2	5.42	%90

Toz 1 (100 BaTiO₃) kompozisyonundaki 1-1350-2 numunesinin sinterleme sıcaklığına yakın derecelerde sinterlenen katkılandırılmış numuneler daha iyi yoğunluk değerleri göstermektedirler. Bu davranışın, kullanılan katkıların sinterleme sıcaklığını düşürücü etkisinden dolayı olduğu düşünülmektedir. Literatürde fazladan TiO₂ ilavesiyle 1300-1350 °C civarında yoğun numuneler elde edilmiştir. Ayrıca literatürde nanometre mertebesindeki daha küçük boyutlu tozlar kullanılmıştır [Anton and et al., 2005]. Bizim çalışmamızda ise fazladan TiO₂ ilavesi yapılmayıp nanometrik tozlar kullanılmadığı için yoğunluk değerleri düşük çıkmıştır.

Toz 2 (98.63 BaTiO₃, 1.04 Nb₂O₅, 0.34 CoO) kompozisyonundaki numunelerden 2-1350-2 numunesinin 50 °C'lik sıcaklık artışıyla daha iyi bir yoğunluk değerine sahip olduğu görülmektedir.

Toz 3 (97.88 BaTiO₃, 1.22 Nb₂O₅, 0.9 CoO) kompozisyonunda 3-1225-2 numunesinin en iyi yoğunlaşmaya sahip olduğu görülmektedir. Dolayısıyla bu kompozisyondaki optimum sinterleme rejiminin 1225 °C'de 2 saat olduğu anlaşılmaktadır. 3-1250-2 ile 3-1270-2 numunelerinde ise sinterleme rejimlerinin etkisiyle kapalı gözeneklerindeki gaz basıncı oluşumunun şişme yaratarak yoğunlukta azalmaya neden olduğu düşünülmektedir. 3-1300-2 numunesinde ergime noktasına yaklaşılmasıyla artan difüzyon sonucu oluşan kütle taşınımı neticesinde yoğunluk artışı gözlenmektedir.

Toz 4 (90 BaTiO₃, 10 SrTiO₃) kompozisyonundaki numuneler için optimum sinterleme rejiminin 1450 °C'de 4 saat olduğu görülmektedir. Bu numunelerin içeriğindeki SrTiO₃'ın ergime derecesi (2080 °C) BaTiO₃'tan (1620 °C) yüksek olduğundan dolayı sinterleme dereceleri diğerlerine oranla daha fazladır.

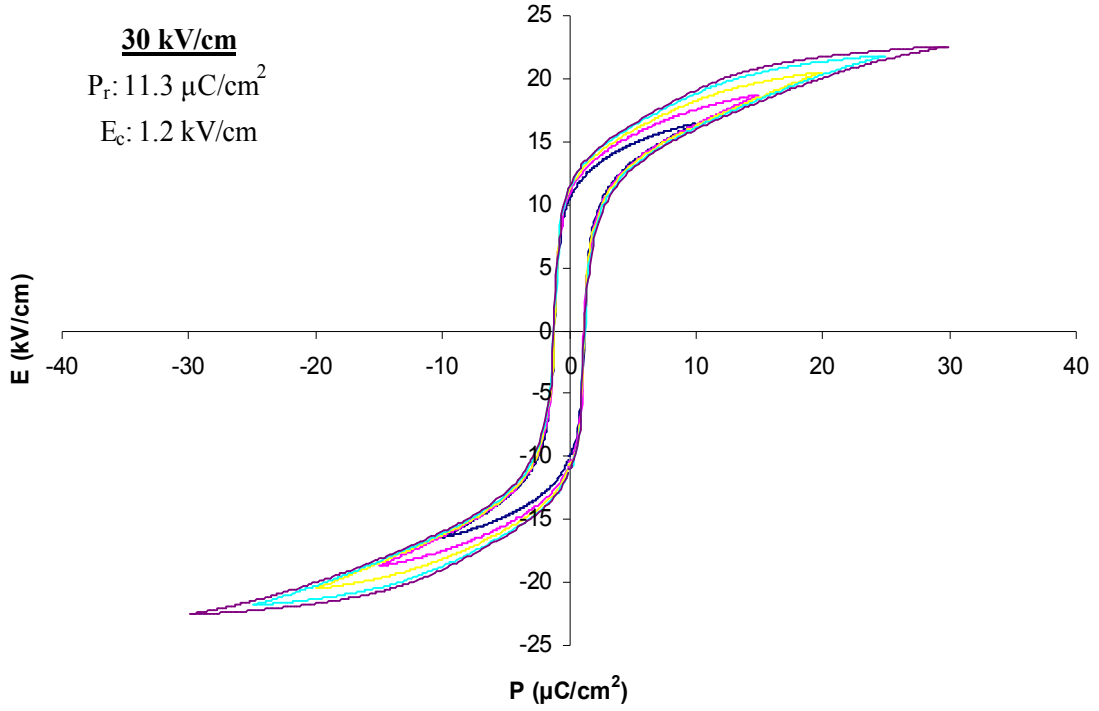
Toz 5 (99.12 BaTiO₃, 0.88 Nb₂O₅) kompozisyonundaki numunelerin optimum sinterleme rejimi 1250 °C'de 4 saattir. Sadece 5-1240-2 numunesi 10 °C daha düşük sıcaklıkta sinterlendiği için yeterli yoğunluk seviyesine ulaşamamıştır.

Toz 6 (97.03 BaTiO₃, 0.94 Nb₂O₅, 2.03 CoO) kompozisyonunda en iyi yoğunluk değeri 6-1280-2 numunesinde görülmektedir. Dolayısıyla 1280 °C’de 2 saat bu sistem için iyi bir sinterleme rejimidir. Numune 6-1300-2 ve 6-1340-2’de ise sıcaklık artışıyla birlikte numune içi gaz basıncın artması nedeniyle yoğunluk düşüşü olduğu düşünülmektedir. Diğer bir sebep de tane büyümesi sebebiyle boşlukların oluşma ihtimalidir. Bu noktada mikroyapı analizi yapılarak gözenek yapılarının incelenmesi daha sağlıklı bir değerlendirme imkanı verecektir.

4.3. Histerizis Döngüleri

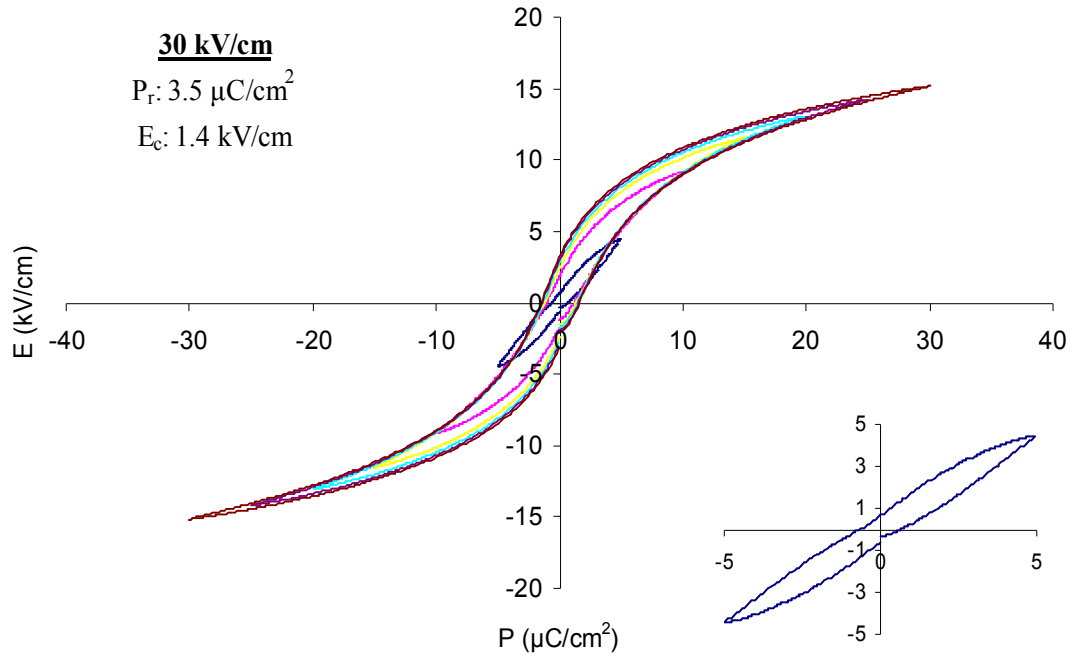
Ölçümler 5 kV/cm, 10 kV/cm, 15 kV/cm, 20 kV/cm, 25 kV/cm ve 30 kV/cm değerlerinde yapılmıştır. Ayrıca ölçüm öncesi kutuplama işlemi uygulanmadığından kalıcı polarizasyon değerlerinde genel olarak düşük değerler gözlemlenmiştir. Buna ek olarak bütün numuneler polikristal formunda üretildiklerinden histerizis döngüleri daha yatay çıkmıştır dolayısıyla bu da kalıcı polarizasyon değerinde azalmaya ve zorlayıcı elektrik alan değerinde bir miktar artmaya neden olmuştur. Grafik değerlendirmelerinde her grup toz için yüzde mol oranları parantez içinde belirtilmiştir.

Şekil 4.5’te saf BaTiO₃’ın histerizis döngüsü verilmiştir. BaTiO₃’ın literatürdeki kalıcı (remanent) polarizasyon (P_r) değeri 20 µC/cm² ve zorlayıcı (coersive) alan (E_c) değeri 10 kV/cm olarak belirtilmiştir [Sharma, 1998]. Numune 1-1350-2 ile kıyaslandığında farkın üretim şartlarından kaynaklandığı düşünülmektedir çünkü bu numunelerin yoğunlaşma dereceleri %90 civarındadır. Son olarak Şekil 4.5’teki zorlayıcı alan ve polarizasyon değerleri incelendiğinde, düşük bir zorlayıcı alan etkisiyle domainlerin rahatça yönlendirilerek polarizasyon oluşturduğu görülmektedir.



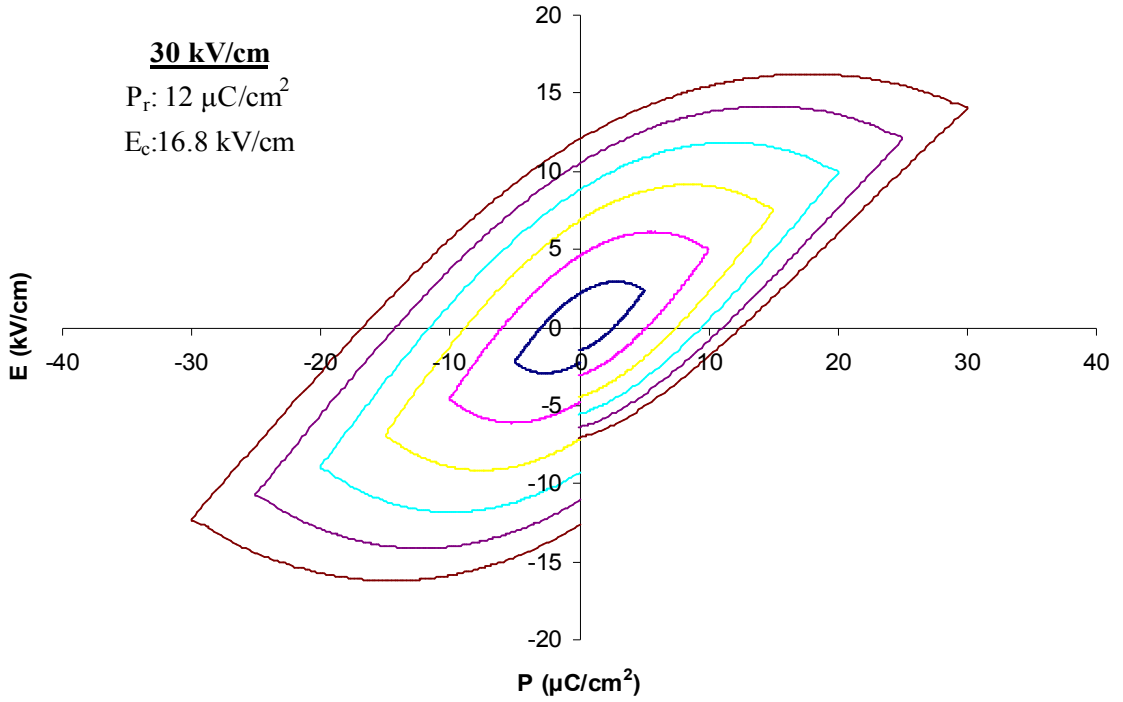
Şekil 4.5. 1-1350-2 numunesine ait histerizis döngüsü.

Şekil 4.6’da Toz 4 (90 BaTiO₃, 10 SrTiO₃) kompozisyonunda 4-1450-4 numunesine ait histerizis döngüsü verilmiştir. SrO katkısı, yapıda ($Sr_{Ti}'' - \dot{V}_O$) hata çiftini oluşturarak numunenin sert karakterli olmasını sağlamaktadır (Bkz.1.14.2. Sr Dopantının Etki Mekanizması). Literatürdeki BST ((Ba, Sr)TiO₃)’ın P_r değeri $5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ve E_c değeri yaklaşık $2 \text{ kV}/\text{cm}$ olarak verilmiştir [Cheng and Shen, 2007]. 4-1450-4 numunesinde bu değerlere yaklaşıldığı görülmektedir. Ayrıca Şekil 4.6’nın sağ alt köşesindeki $5 \text{ kV}/\text{cm}$ ’lik histerizis döngüsünde orijin etrafındaki basıklıktan numunenin sert karakterli olduğu anlaşılmaktadır. Bu numune için $5 \text{ kV}/\text{cm}$ ’lik elektrik alan domainlerin zor döndüğü bir değerdir. Bu değer üzerindeki ölçümlerde domainlerin daha rahat dönerek P_r değerinde artışa sebep olduğu görülmektedir.



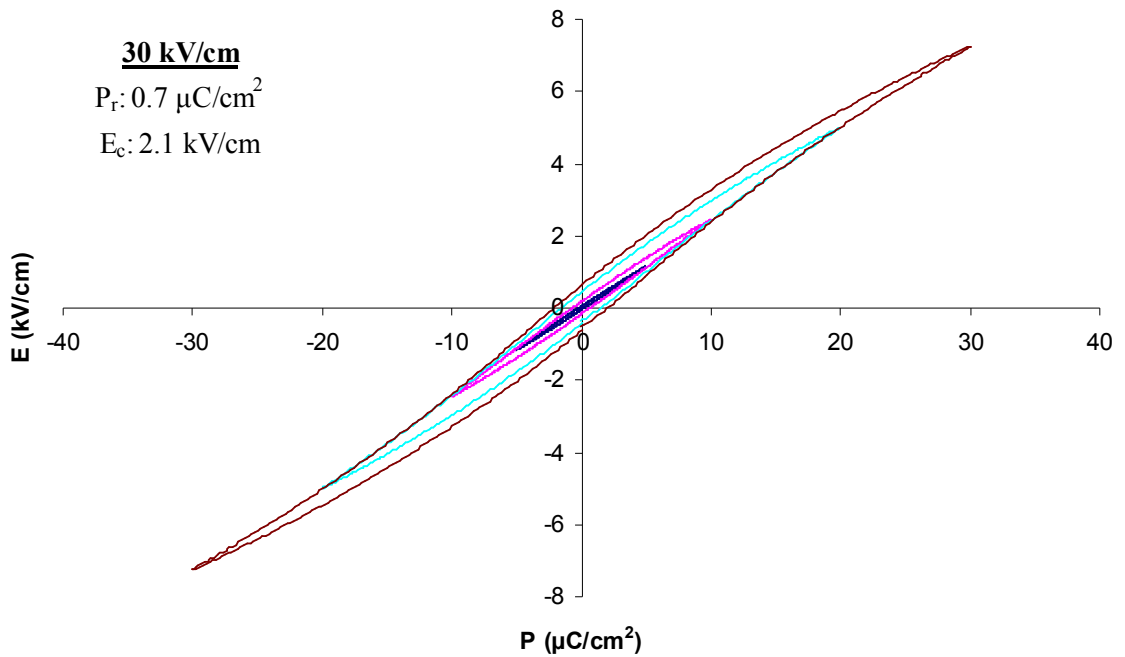
Şekil 4.6. 4-1450-4 numunesine ait histerizis döngüsü.

Şekil 4.7., Şekil 4.8., Şekil 4.9. ve Şekil 4.10'da Toz 5 (99.12 BaTiO₃, 0.88 Nb₂O₅) kompozisyonundaki 5-1240-2, 5-1250-2, 5-1250-4, 5-1260-2 numunelerinin histerizis döngüleri verilmiştir. Şekil 4.7'deki eğride 5-1240-2 numunesinin yüksek P_r ve E_c değeri gösterdiği görülmektedir. Bunun düşük yoğunlaşma (%82) ve buna bağlı iletkenlik (uzay yükleri) artışından dolayı olduğu düşünülmektedir.



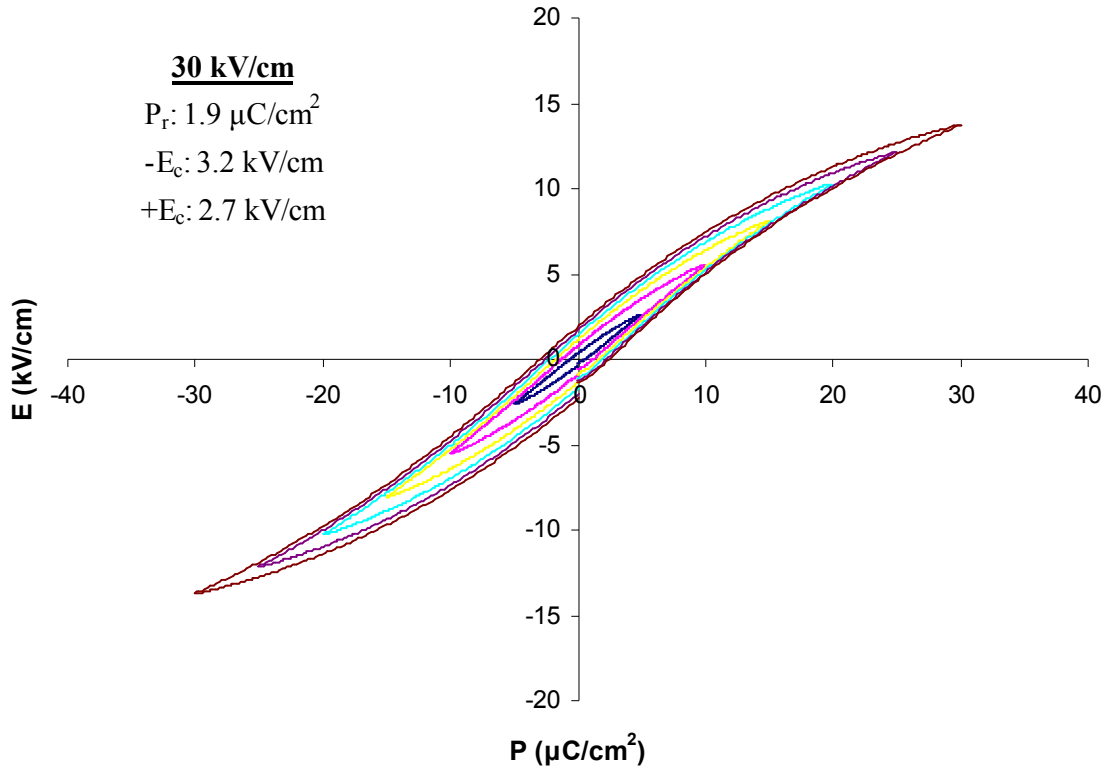
Şekil 4.7. 5-1240-2 numunesine ait histerizis döngüsü.

Şekil 4.8’deki 5-1250-2 numunesinde düşük bir P_r değeri görülmektedir. Buna karşılık yüksek E_c değeri numunenin sert karakterli olduğunu göstermektedir. Dolayısıyla domainleri döndürmek için fazla güç harcanması gerekmektedir. Bu toz grubundaki en düşük dielektrik kayıp değeri (%1.17 @ 1 kHz) bu numunenindir.

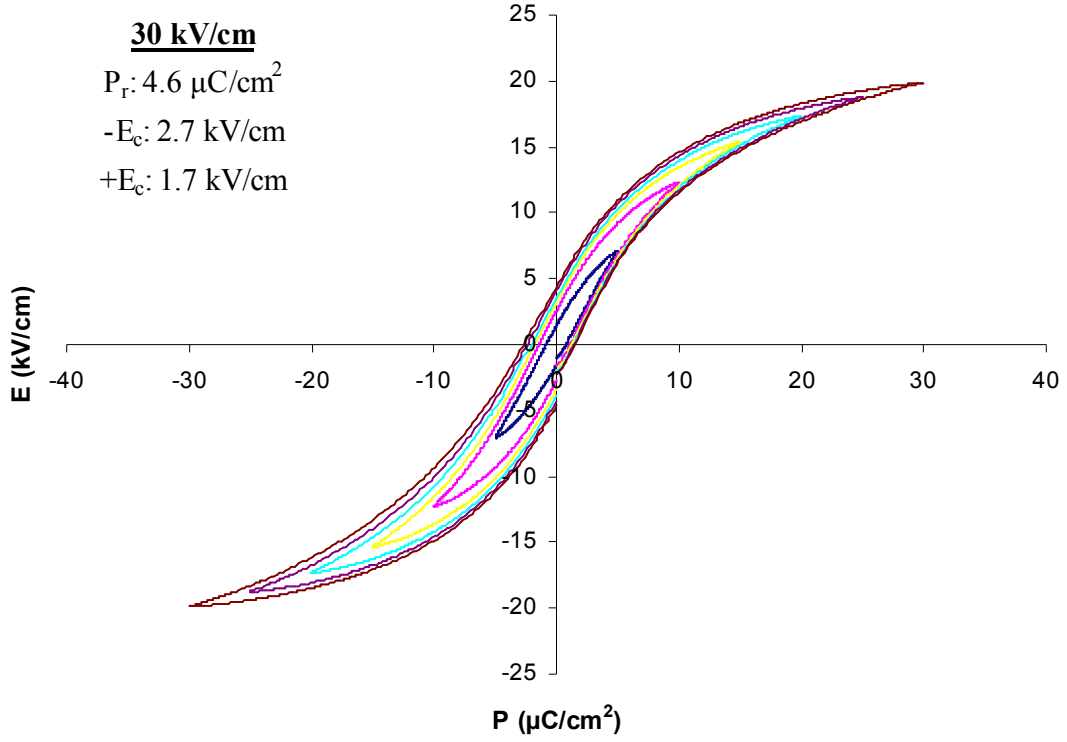


Şekil 4.8. 5-1250-2 numunesine ait histerizis döngüsü.

Şekil 4.9. ve Şekil 4.10'da $-E_c$ ile $+E_c$ değerlerinin eşit olmadığı görülmektedir. Bu numunelerde oluşan iç alan (internal field) neticesinde domain çevrimi bir miktar engellenerek çevrimin negatiftaki yarısında büyümeye neden olmaktadır. E_c değerlerinin farklı çıkması; uygulanan dış alan ile dipollerin hepsinin dış alan yönünde çevrilememesi sonucunda, numunenin içerisinde belirli yönde kitlenen dipollerden dolayı bir iç alan meydana gelmesi ile oluşmaktadır. Bu duruma noktasal hatalar sebep olmaktadır.

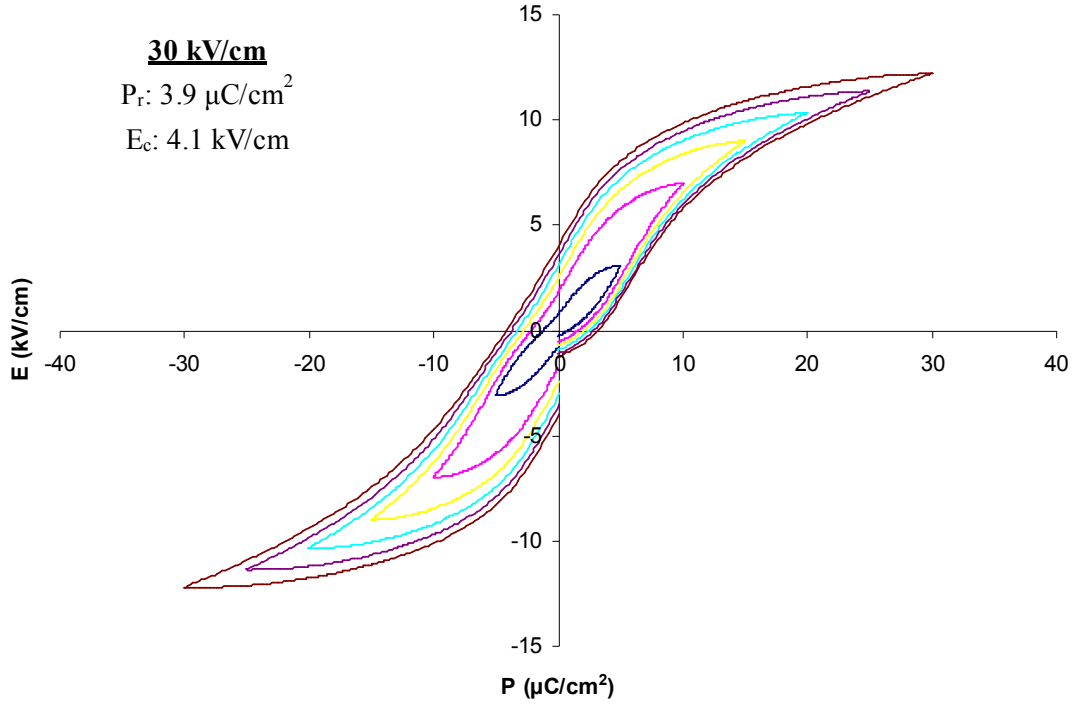


Şekil 4.9. 5-1250-4 numunesine ait histerizis döngüsü.



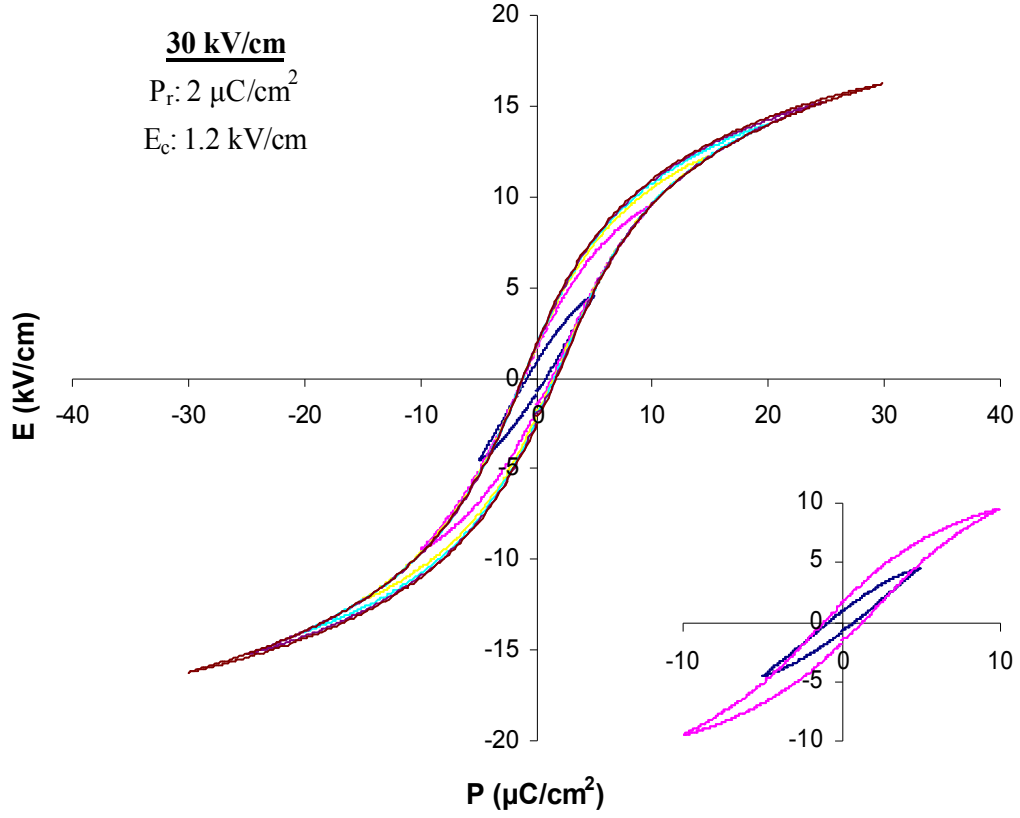
Şekil 4.10. 5-1260-2 numunesine ait histerizis döngüsü.

Şekil 4.11’de Toz 6 (97.03 BaTiO₃, 0.94 Nb₂O₅, 2.03 CoO) kompozisyonuna sahip 6-1300-2 numunesinin histerizis döngüsü verilmiştir. 5 ve 10 kV/cm’lerdeki zor dönen domain yapısı elektrik alan değeri artıkça daha kolay olmakta ve polarizasyon değerinde az bir artış gözlemlenmektedir. Numune sert karakterlidir. Bunun sebebi yine noktasal hataların sebep olduğu, dipollerin zor çevrildiği durumdan dolayıdır.



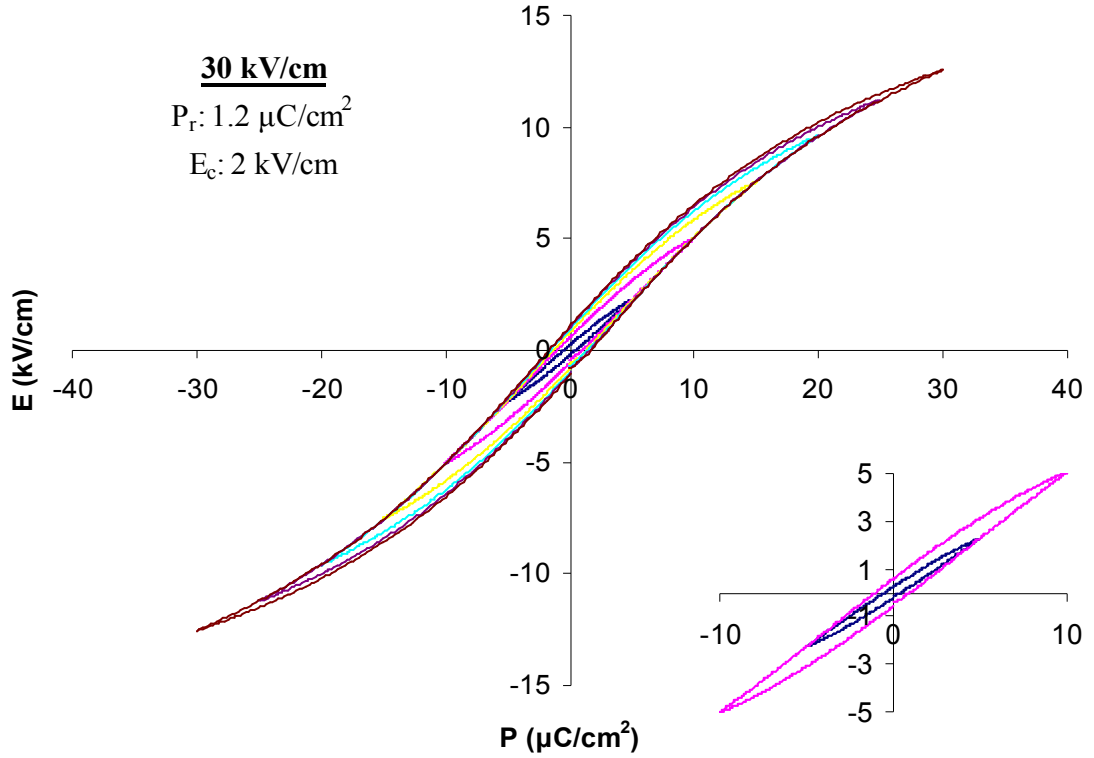
Şekil 4.11. 6-1300-2 numunesine ait histerizis döngüsü.

Şekil 4.12., Toz 2 (98.63 BaTiO₃, 1.04 Nb₂O₅, 0.34 CoO) kompozisyonundaki 2-1350-2 numunesinin histerizis döngüsünü göstermektedir. Şekil 4.5. ile karşılaştırıldığında, eğrilerin daha yassı olduğu yani P_r 'lerin azaldığı görülmektedir. Yapıda oluşan $Co_{Ti}'' - \dot{V}_O$ hata çiftinin hareketliliği yüksek olduğundan elektrik alan etkisinde oksijen boşlukları yer değiştirerek domain duvarlarında birikmektedirler. Böylece domain hareketini engelleyen bu hata çifti, polarizasyon değerinde de düşmeye neden olmaktadır.



Şekil 4.12. 2-1350-2 numunesine ait histerizis döngüsü.

Şekil 4.13'te Toz 3 (97.88 BaTiO₃, 1.22 Nb₂O₅, 0.9 CoO) kompozisyonundaki 3-1225-2 numunesine ait histerizis döngüsü verilmiştir. Sert karakterli olan bu numunenin 5 ve 10 kV/cm'lerdeki histerizis döngüleri şeklin sağ alt köşesinde verilmiştir.



Şekil 4.13. 3-1225-2 numunesine ait histerizis döngüsü.

Genel olarak %89 ile %95 arasında yoğunluk değerleri olan numunelerin sert karakterli olduğu gözlemlenmiştir. %96'nın üstündeki değerlerde ise oluşan iç alan (internal field) neticesinde domainlerin dönüşünün engellendiği (domain pinning) görülmektedir. %82'den az yoğunluk değerlerinde de düşük yoğunluktan dolayı iletkenliğin artarak döngülerde şişmeye sebep olduğu saptanmıştır.

4.4. Oda Sıcaklığındaki Dielektrik Kayıp Değerleri

Çizelge 4.2'de numunelerin yaklaşık 25 °C olan oda sıcaklığındaki dielektrik kayıp değerleri yüzde olarak verilmiştir. Dielektrik kayıpları en fazla %2.5 olanlar sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti değişimi testlerine alınmıştır. Bu sınır, EIA standartlarına göre, üretmeyi amaçladığımız kapasitörün standartları doğrultusunda belirlenmiştir.

Çizelge 4.2. Numunelerin dielektrik kayıp değerleri.

Numune Adı	Yüzde Dielektrik Kayıp		
	1 kHz	10 kHz	100 kHz
1-1350-2	1.3	1.27	1.65
2-1300-2	3.1	3.1	-
2-1350-2	2.8	2.8	-
3-1200-2	11.4	11.4	-
3-1200-4	13.2	13.2	-
3-1225-2	2.25	2.25	-
3-1250-2	1.9	1.9	-
3-1270-2	1.6	1.6	-
3-1300-2	2.75	2.75	-
4-1450-4	2.45	3.1	1.98
4-1455-4	3	3	-
5-1240-2	23	8.16	2.81
5-1250-2	1.17	1.3	1.6
5-1250-4	3.3	2.5	2.5
5-1260-2	0.78	19	-
6-1280-2	1.4	0.65	0.43
6-1300-2	1.3	0.7	0.45
6-1340-2	2.6	0.74	0.32

Yüzde dielektrik kayıpları %2.5'in altında olanların hepsi %89'dan daha yüksek yoğunluk değerlerine sahip numunelerdir. En fazla dielektrik kayıp ise %82'lik yoğunlaşma değerine sahip olan 5-1240-2 numunesine aittir. Buradan yola çıkarak, genel olarak yoğunlaşmayla doğru orantılı olarak dielektrik kaybın azaldığı anlaşılmaktadır.

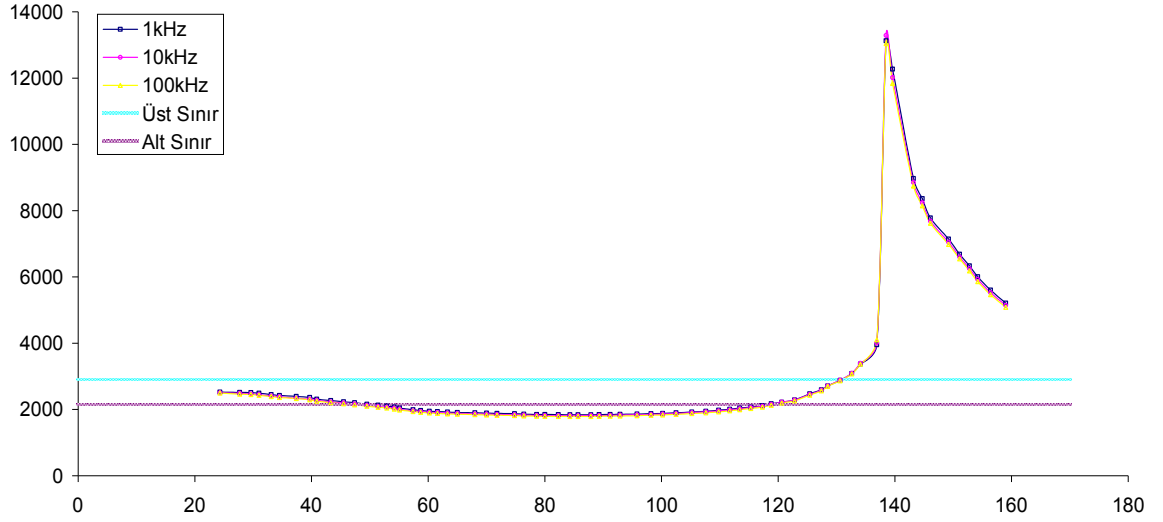
4.5. Sıcaklığa Bağlı Dielektrik Ölçümleri

Seramik kapasitörler için oda sıcaklığındaki dielektrik sabiti değerleri önemlidir. Bu değerler bize malzemelerin kapasiteleri hakkında fikir verir. Çizelge 4.3'te dielektrik kayıp değerleri en fazla %2.5 olan (oda sıcaklığındaki) numunelerin 1 kHz, 10 kHz ve 100 kHz frekanslarındaki dielektrik sabitleri verilmiştir. Ayrıca yüzde mol oranları da belirtilmiştir.

Çizelge 4.3. Oda sıcaklığındaki numunelerin dielektrik sabitleri.

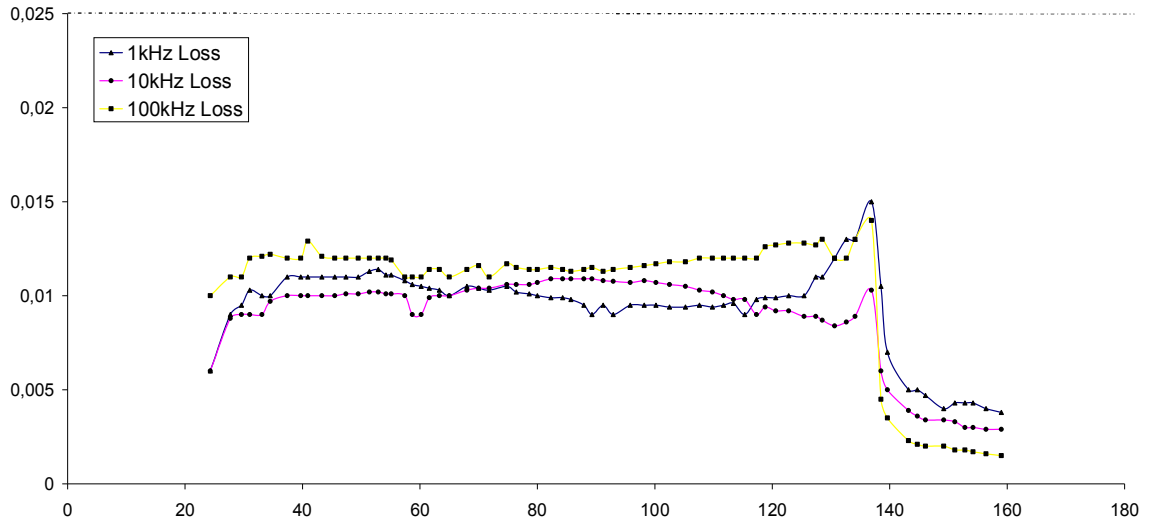
%mol Oranları	Numune Adı	Dielektrik Sabiti		
		1 kHz	10 kHz	100 kHz
100 BaTiO ₃	1-1350-2	2327	2268	2220
90 BaTiO ₃ , 10 SrTiO ₃	4-1450-4	1975	1891	1810
99.12 BaTiO ₃ , 0.88 Nb ₂ O ₅	5-1250-2	2212	2168	2124
97.03 BaTiO ₃ , 0.94 Nb ₂ O ₅ , 2.03 CoO	6-1280-2	2803	2746	2721
“	6-1300-2	2244	2211	2191
“	6-1340-2	2321	2276	2260
97.88 BaTiO ₃ , 1.22 Nb ₂ O ₅ , 0.9 CoO	3-1225-2	3382	3281	-
“	3-1250-2	3111	3020	-
“	3-1270-2	2772	2698	-

Bu aşamadaki numunelerin, frekans ve sıcaklığa bağlı olarak dielektrik ölçümleri yapılmıştır. Oda sıcaklığından 150-160 °C'ye kadar değerlendirilen numunelerden kapasitans değişimleri belirli sınırlar içinde bulunanlar -80 °C'den 130 °C'ye kadar tekrar bir kapasitans değişimi analizine tabî tutulmuşlardır. Grafiklerdeki alt ve üst sınırlar, oda sıcaklığındaki dielektrik sabiti değerlerinin %15'lik değişimini ifade edecek şekilde ve 1 kHz değerleri temel alınarak çizilmiştir. Referans olarak kullandığımız BaTiO₃ numune haricinde, sınır dışına çıkan numunelerin sıcaklığa bağlı dielektrik kayıp değişimi grafiği verilmemiştir. Şekil 4.14 saf BaTiO₃'a ait grafik (1-1350-2). 50 °C'de sınır dışına çıkan malzeme, 140 °C'ye gelindiğinde ise Curie sıcaklığına ulaşmıştır. Burada dikey eksen dielektrik sabiti, yatay eksen ise sıcaklıktır (°C).



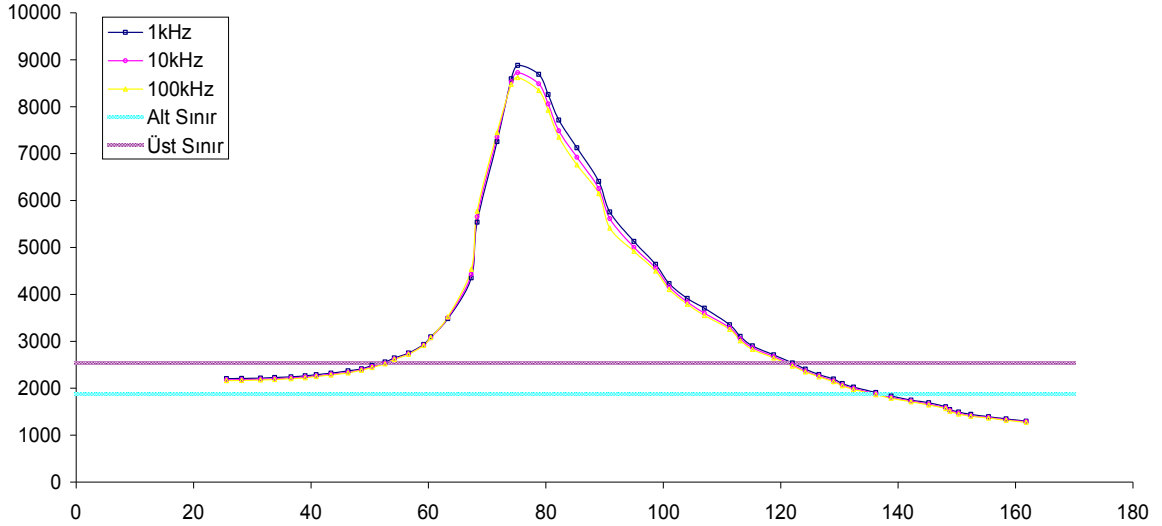
Şekil 4.14. 1-1350-2 numunesinin sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti değişimi.

Şekil 4.15. ise BaTiO_3 'a ait sıcaklığa bağlı dielektrik kayıp değişimi görülmektedir. T_C noktasında ani bir dielektrik kayıp düşüşüne uğrayan malzemenin oda sıcaklığından 160 °C'ye kadar %2.5'lik sınır içinde olduğu görülmektedir. Grafiğin dikey eksenini yüzde kayıp değeri, yatay eksenini ise sıcaklıktır (°C).



Şekil 4.15. 1-1350-2 numunesinin sıcaklığa bağlı dielektrik kayıp değişimi.

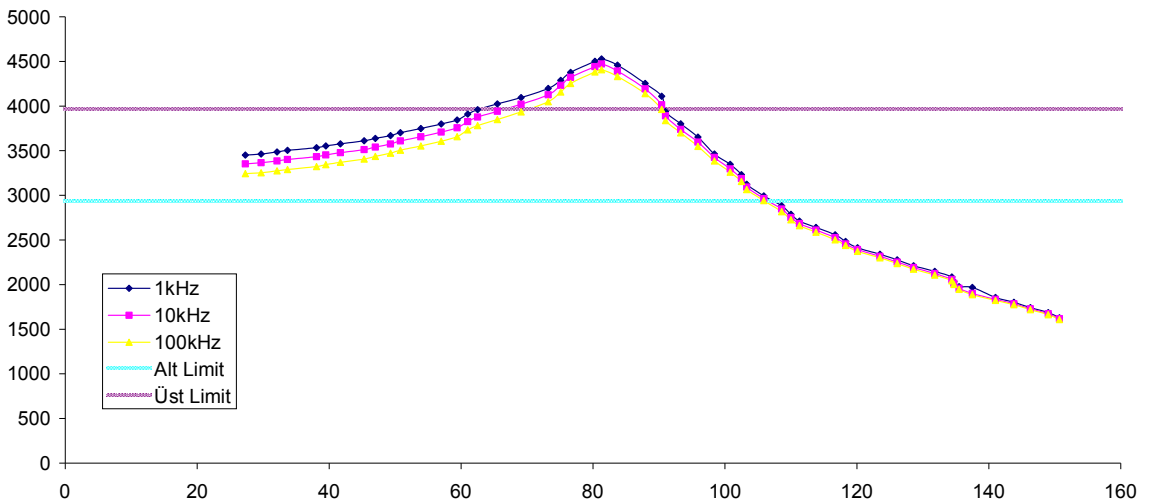
Şekil 4.16'da 55 °C civarında sınır dışına çıkan numunenin T_C noktası ise 80 °C civarındadır. Katkılandırılmış numuneler içindeki en sert T_C geçişi bu numuneye aittir. Bu davranışın core-shell yapısındaki çekirdek kısmın fazlalığından olduğu düşünülmektedir.



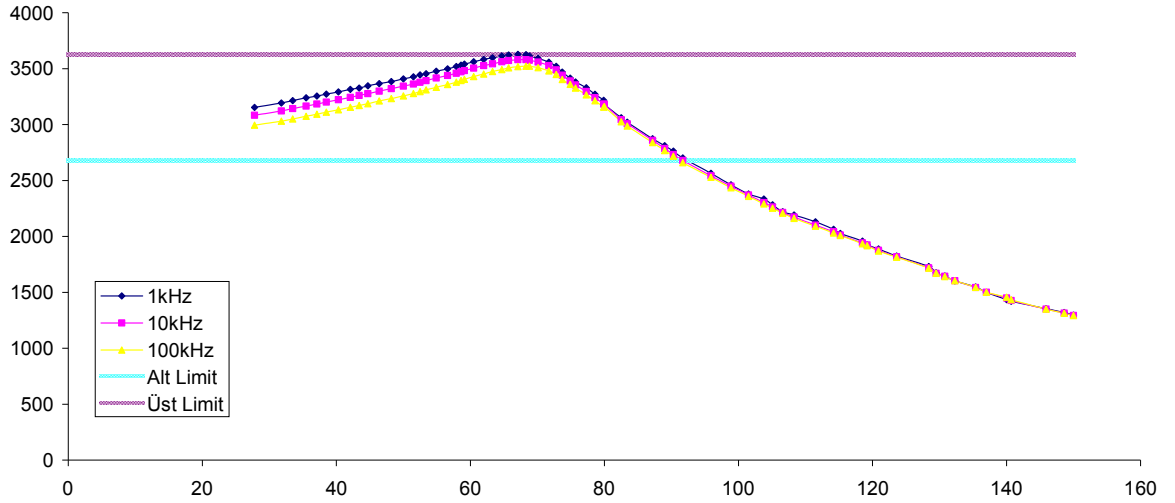
Şekil 4.16. 6-1300-2 numunesinin sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti değişimi.

Şekil 4.17., Şekil 4.18. ve Şekil 4.19'daki grafiklerin üçünde de keskin bir T_C geçişi yoktur. Bu da diğer tozlara oranla en yüksek Nb_2O_5 miktarını içeren Toz 3'ün core-shell yapısındaki kabuk (shell) oluşumunu arttırdığını göstermektedir.

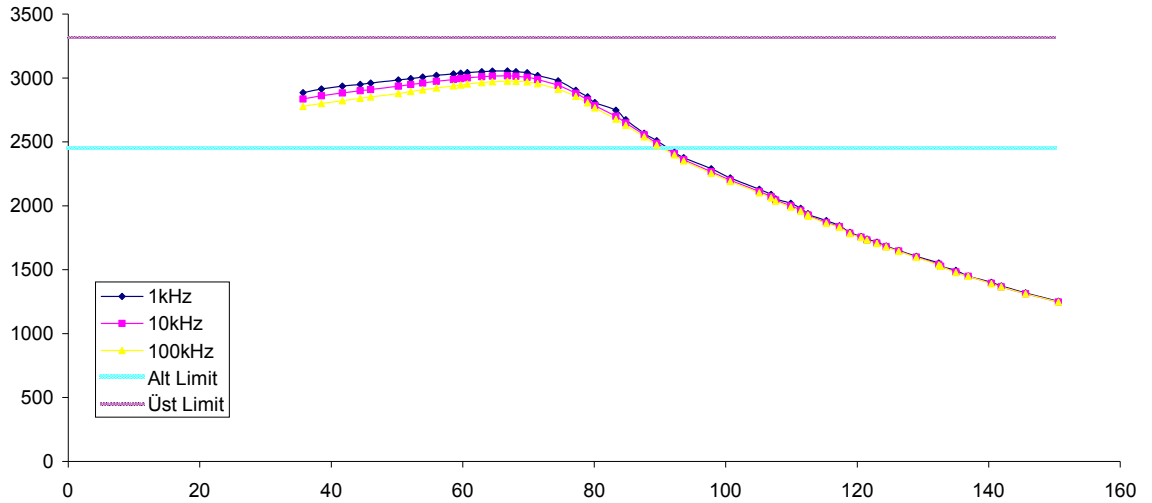
Şekil 4.17'de numune yaklaşık 65 °C'de sınır dışına çıkmaktadır ve bir miktar relaksör davranış göstermektedir. T_C noktası ise 80 °C civarındadır. Şekil 4.18'de numune 93 °C civarında sınır dışına çıkmaktadır. Şekil 4.19'da numune 95 °C civarında sınır dışına çıkmaktadır. T_C 'ye yaklaşırken dielektrik sabitin yavaş artmasının sebebi core-shell yapısıdır.



Şekil 4.17. 3-1225-2 numunesinin sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti değişimi.

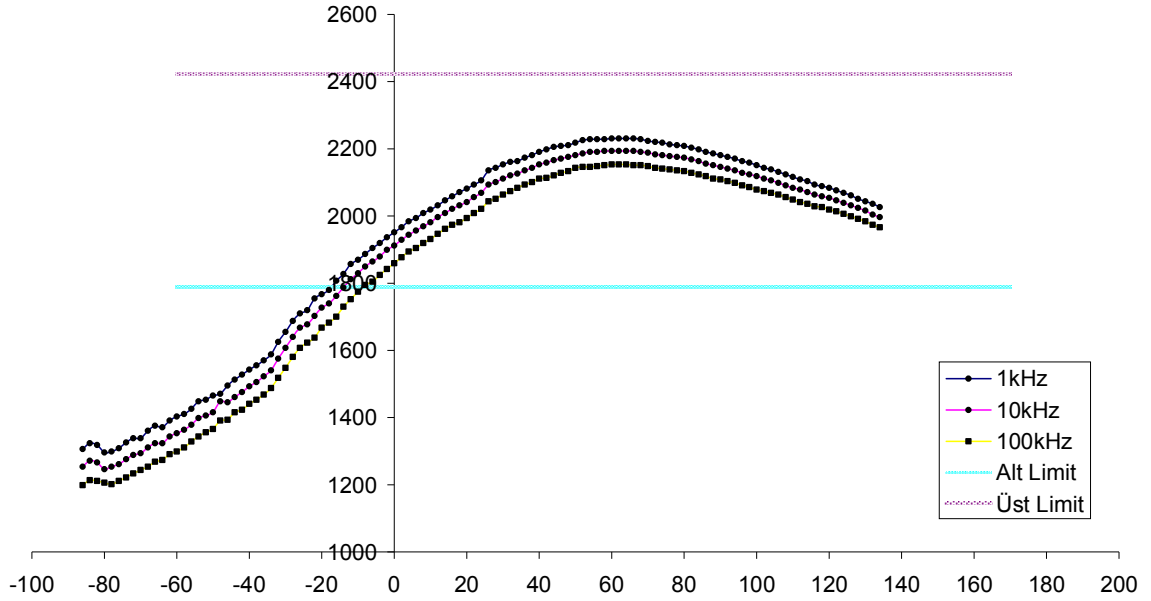


Şekil 4.18. 3-1250-2 numunesinin sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti değişimi.



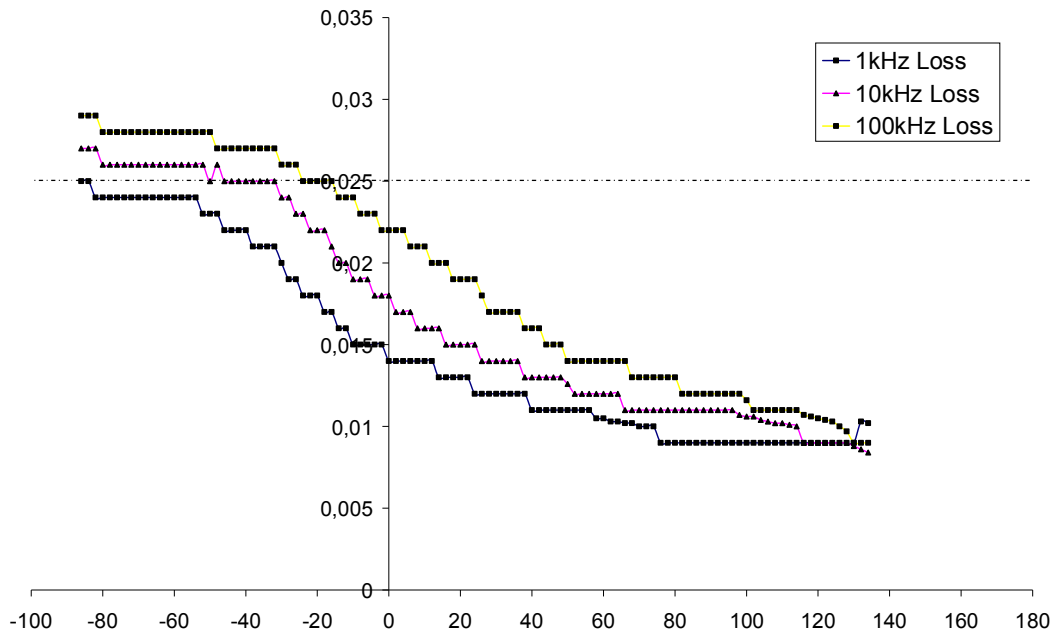
Şekil 4.19. 3-1270-2 numunesinin sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti değişimi.

Şekil 4.20’de 5-1250-2 numunesinin çizdiği grafik görülmektedir. -18 °C’de sınır dışına çıkan numune 135 °C’de hâlâ %15’lik kapasitans değişimi sınırlarının içinde bulunmaktadır. Düzgün core-shell oluşumu sayesinde, T_C bölgesinde ani bir değişim yerine hafif bir dalgalanma gözlemlenmektedir. EIA standartlarına göre bu numune değerlendirildiğinde Z7R özelliklerini fazlasıyla sağladığı görülmektedir.



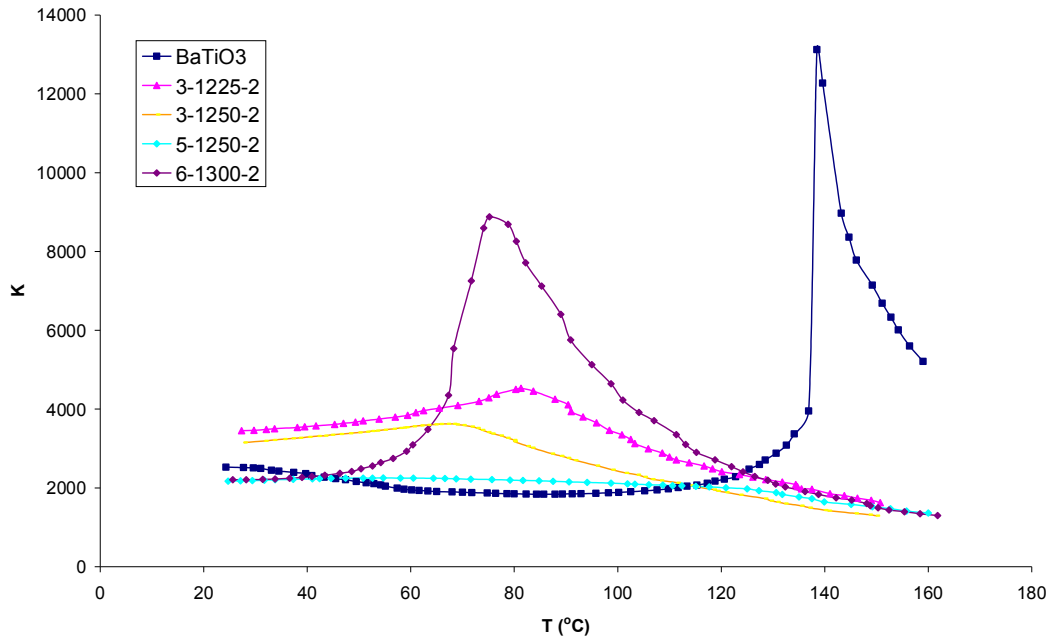
Şekil 4.20. 5-1250-2 numunesinin sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti değişimi.

Şekil 4.21’de ise 5-1250-2 numunesinin sıcaklığa bağlı dielektrik kaybı değişimi görülmektedir. 1 kHz için -25 °C’de, 10 kHz için -46 °C’de sınır içine giren dielektrik kayıp değeri 135 °C’ye kadar düşerek sınır içinde kalmaktadır. 100 kHz frekansında ise tüm ölçüm sıcaklıklarında sınır içinde yer almaktadır.



Şekil 4.21. 5-1250-2 numunesinin sıcaklığa bağlı dielektrik kaybı değişimi.

Şekil 4.22’de çeşitli numunelerin 1kHz’deki K-T (dielektrik sabiti – sıcaklık) eğrilerinin karşılaştırılması verilmiştir. Grafikte bütün dopantların T_C noktasını düşürdüğü görülmektedir. Dopant difüzyonu sayesinde oluşan core-shell yapılarında tek bir T_C noktası yerine bir sürü T_C noktası bulunmaktadır. Grafiklerde görülen T_C bölgeleri ise bu noktaların bir ortalaması şeklindedir. Dolayısıyla katkısız $BaTiO_3$ ’taki gibi tek ve ani bir geçiş yerine, katkılı numunelerin tümünde daha yumuşak bir geçiş görülmektedir.



Şekil 4.22. K-T eğrilerinin karşılaştırılması.

5. GENEL SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Yapılan tez çalışmasında BaTiO₃ ve Nb, Sr, Nb - Co katkılı BaTiO₃ sistemler katı hal sinterleme metoduyla üretilmiştir. Elde edilen numunelerin elektronik karakterizasyonu yapılmıştır. Karakterizasyon neticesinde Nb katkılı BaTiO₃'tan teşekkül eden numune 5-1250-2'nin, EIA seramik kapasitör standartları incelendiğinde Z7R özellikler gösterdiği tespit edilmiştir.

Toz sentezi aşamasında, %15 kapasitans toleransına sahip 2. sınıf seramik kapasitör üretimi için; 900 °C'de 4 saat kalsine edilmiş BaTiO₃'ın Nb ile katkılanırılmasının uygun olduğu anlaşılmıştır.

Çalışma kapsamında saf BaTiO₃ dahil 6 farklı toz kompozisyonuna ait neticeler verilerek incelenmiştir. Her toz grubu için çeşitli sinterleme rejimleri denenerek %90-99 arası göreceli yoğunluk değerlerine ulaşılmıştır. Göreceli yoğunlukları %91'in üstündeki numunelerin daha iyi elektronik özellikler gösterdiği ve bu numunelerin dielektrik kayıplarının, düşük yoğunluklu numunelerin (<%82) dielektrik kayıplarından daha az olduğu görülmüştür.

Histerizis döngüleri incelendiğinde genelde bütün numunelerin sert karakterli olduğu anlaşılmıştır. Düşük yoğunluğa sahip numunenin nispeten daha yüksek iletkenlik davranışı gösterdiği dielektrik kayıp değerlerine ek olarak histerizis döngüleriyle de saptanmıştır. Core-shell yapısı yüzünden, ferroelektrik özellik gösteren taneler paraelektrik bir faz tarafından sarılmıştır. Bu da polarizasyon değerinin düşmesine neden olmaktadır. Ayrıca domainlerin daha zor dönmesini sağlaması yapının sert karakterli olmasında rol oynamaktadır.

Numunelerin sıcaklığa bağlı dielektrik sabiti değişimleri incelendiğinde; kullanılan bütün dopantların T_C'yi düşürdüğü görülmektedir. Ayrıca oluşan core-shell yapısının K-T grafiklerindeki T_C geçiş bölgesinde daha yumuşak bir eğriye sebep olduğu anlaşılmıştır. Bu core-shell yapısının, tane içindeki değişik bölgelerdeki farklı dopant difüzyonu miktarından dolayı her bölgenin kendine has T_C değeri oluşturmasına yol açarak keskin T_C geçişlerini engellemesinden

kaynaklanmaktadır. Dolayısıyla malzemenin T_C noktası bütün bu bölgelerdeki değerlerin bir ortalaması olarak, K-T grafiklerinde daha yumuşak bir geçişe neden olmaktadır.

Bu tez konusunda yapılabilecek ileriki çalışmalar:

Malzemenin çalışma sıcaklığında mümkün olan en az kapasitans değişimi istenir. Fakat bu sistemle üretilen $BaTiO_3$ esaslı kapasitörlerin kapasitans değişimi toleransı genellikle oda sıcaklığının %15'i kadardır. Bu sebeple malzemenin -55 °C'ye kadar olan kapasitans değişimi %15'in altına çekilmeye çalışılarak X7R özellik gösteren malzeme eldesi amaçlanabilir. -55 °C istenebilecek en düşük çalışma sıcaklığıdır. Ayrıca yapılacak mikroyapı analizleri tane yapısını anlamak açısından faydalı olacaktır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

1. Li W., Qi J., Wang Y., Li L., Gui Z. “Doping Behaviors of Nb₂O₅ and Co₂O₃ in Temperature Stable BaTiO₃ Based Ceramics” Materials Letters 57 1-5, 2002
2. Sears F. W. “Fizik Prensipleri II Elektrik ve Manyetizma” M.I.T., 1972
3. Moulson A. J. and Herbert J. M. “Electroceramics Second Edition Materials, Properties, Applications” İngiltere, 2003
4. Askeland D. R. “The Science and Engineering of Materials” Missouri-Rolla Üniversitesi, 2002
5. Ergun C., Yilmaz S., Özdemir E., Gül Ö., Kalenderli Ö. “Piezoelectric Materials And Their Applications” 11th International Materials Symposium, April 19-21, Denizli/Türkiye, 2006
6. Ersoy S. “Ferroelektrik Bellek Seramikleri ve Özellikleri” Afyonkarahisar Kocatepe Üniversitesi, Lisans Tezi, 2007
7. Bell A. J. “Ferroelectrics: The Role of Ceramic Science and Engineering” Institute for Materials Research, University of Leeds, Journal of the European Ceramic Society 28 1307–1317, 2008
8. Kulagin N., Dojcilovic J. “Strontium Titanate: Valency of Ti⁴⁺ and Dielectrical Properties of Doped Single Crystals” Physica B 269 49-59, 1999
9. Sharma H. B. K. “Thin Solid Films” The Australian National University, Canberra 330 178-182, 1998
10. E.C.A., Electronic Components Association “Ceramic Dielectric Capacitors Classes I, II, III and IV - Part I: Characteristics and Requirements” 2002

11. Uchino K. "Ferroelectric Devices" The Pennsylvania State University, 2000
12. Longtu Li, Renzheng Chen, Xiaohui Wang and Zhilun Gui, "Study on Structure and Properties of X7R Ceramics Based on BaTiO₃ with High Dielectric Constants" 825-828, 2001
13. Güven M.E., Martı İ.B., Coşkun İ. "Elektroteknik" Anadolu Üniversitesi Basımevi Eskişehir, 1998
14. Yalçın C., Apaydın E. "Fiziğin Temelleri 2" ODTÜ Fizik Bölümü, Ankara, 2002
15. Cheng X., Shen M. "Enhanced Spontaneous Polarization in Sr and Ca Co-Doped BaTiO₃ Ceramics" Solid State Communications, 141 587–590, 2007
16. Caballero A.C., Fernandez J.F., Moure C., Duran P. and Fierro J.L.G. "Dopant Distribution and Grain Growth Control in BaTiO₃ Ceramics Doped with ZnO-SiO₂-P₂O₅" Journal of the European Ceramic Society 17 1223-1230, 1991
17. Yang W., Hu C., Lin I. "Effect of Y₂O₃/MgO Co-Doping on the Electrical Properties of Base-Metal-Electroded BaTiO₃ Materials" Journal of the European Ceramic Society 24 1479–1483, 2004
18. Li Q., Qi J., Wang Y., Gui Z., Li L. "Improvement of Temperature-Stable BaTiO₃-Based Dielectrics by Addition of Li₂CO₃ and Co₂O₃" Journal of the European Ceramic Society 21 2217–2220, 2001
19. Kingery W.D., Bowen H.K., Uhlmann D.R. "Introduction to Ceramics (Second Edition)" Massachusetts Institute of Technology, 1975
20. Hotta Y., Tsunekawa K., Duran C., Sato K., Nagaoka T., Watari K. "Low-Temperature Sintering of BaTiO₃ Powders Prepared by a Hydrothermal Process with Ball Milling System" Materials Science and Engineering, A 475 57 – 61, 2008

21. Hahn R., Randall M., Paulsen J. "The Battle for Maximum Volumetric Efficiency – Part 1: when Technologies Compete, Customers Win" Electronics components, assemblies and materials association, Europe Symposium p. 63-73, 2007
22. Polotai A., Breece K., Dickey E., and Randall C. "A Novel Approach to Sintering Nanocrystalline Barium Titanate Ceramics" The American Ceramic Society, 88 [11] 3008–3012, 2005

ÖZGEÇMİŞ

Serkan ERSOY 1984 yılında İstanbul’da doğdu. Lise eğitimini Maçka Akif Tuncel Anadolu Meslek Lisesi Plastik Sanatlar Bölümü’nde tamamladı. 2002 yılında İstanbul Üniversitesi Cam Seramik Bölümü’nde başladığı ön lisansını 2004’te bitirerek dikey geçiş ile Afyonkarahisar Kocatepe Üniversitesi Seramik Mühendisliği Bölümü’ne geçti. Lisans eğitimi sırasında Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü’ne dönüşen programda fark derslerini tamamlayarak 2007 yılında Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü’nden mezun oldu. Son olarak ise 2007 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümünde yüksek lisans öğrenimine başladı.