



**T.C.
MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Al KATKILI Ba(Zr,Ti)O₃ SERAMİKLERİN DİELEKTRİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Tuncay DİLSİZOĞLU

**FİZİK ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**HATAY
ARALIK-2016**



**T.C.
MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Al KATKILI Ba(Zr,Ti)O₃ SERAMİKLERİN DİELEKTRİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Tuncay DİLSİZOĞLU

FİZİK ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**HATAY
ARALIK-2016**

T.C.
MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Al KATKILI Ba(Zr,Ti)O₃ SERAMİKLERİN DİELEKTRİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Tuncay DİLSİZOĞLU

FİZİK ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Prof. Dr. İsmail Hakkı KARAHAN danışmanlığında hazırlanan bu tez 30/12/2016 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından OYBİRLİĞİ ile kabul edilmiştir.



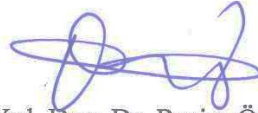
Prof. Dr. İsmail Hakkı KARAHAN

Başkan



Doç. Dr. Bünyamin ŞAHİN

Üye



Yrd. Doç. Dr. Rasim ÖZDEMİR

Üye

Kod No:

Prof. Dr. Erdal SERTKAYA
Enstitü Müdürü

Bu çalışma MKÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiştir.

Proje No: 13440

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

30.12.2016

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını ve tez üzerinde Yükseköğretim Kurulu tarafından hiçbir değişiklik yapılamayacağı için tezin bilgisayar ekranında görüntülendiğinde asıl nüsha ile aynı olması sorumluluğunun tarafıma ait olduğunu beyan ederim.

Tuncay DİLSİZOĞLU

ÖZET

Al KATKILI Ba(Zr,Ti)O₃ SERAMİKLERİN DİELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

BaZrTiO₃ seramikleri kurşun içermeyen çevreye dost malzemelerdir. Bu çalışmada Al katkılı BaTi_{0.5}(Zr_xAl_{0.5-x})O₃ (0≤x≤0.5; adım: 0.1) seramikleri ultrasonik yöntem kullanılarak modifiye edilen katıhal sentez yöntemi kullanılarak üretilmiştir.

Toz numunelerin yapılarını anlayabilmek için Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) kullanılmıştır. Toz numunelerinin fiziksel ve kimyasal analizleri XRD ve SEM yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Dielektrik ölçümler Agilent marka LCR metre kullanılarak yapılmıştır. Kapasitans (C), kayıp faktörü (*tanδ*), direnç (R) ve empedans (Z) parametreleri oda sıcaklığında 20Hz-2MHz aralığında ölçülmüştür.

Sinterlenmiş numunelerin FT-IR grafiğine bakıldığında kalsine edilmiş numunelere göre daha iyi bir sentez elde edildiği görülmektedir. S0.3 numunesinin kapasitans değeri yüksek frekanslara çıkıldıkça önce azalır sonra arttığı görülmektedir. Burada numunenin kararlı bir yapıda olmadığı söylenebilir. Al katkısının artmasıyla birlikte kayıp faktöründe de artış olmaktadır. S0.3, S0.4 ve S0.5 numunelerinin kayıp faktörleri frekansın artmasıyla azalmaktadır. Al katkısı arttıkça numunelerin direnci ve empedansında artış görülmektedir. Al katkısının artmasıyla sanal dielektrik sabiti artmaktadır.

2016, 47 sayfa

Anahtar Kelimeler: BaZrTiO₃, dielektrik, ultrasonik yöntem

ABSTRACT

INVESTIGATION OF DIELECTRIC PROPERTIES OF Al DOPED Ba(Zr,Ti)O₃ CERAMICS

BaZrTiO₃ ceramics are environmentally friendly lead-free materials. In this thesis Al doped BaTi_{0.5}(Zr_xAl_{0.5-x})O₃ ($0 \leq x \leq 0.5$; step: 0.1) ceramics were produced via solid-state reaction method by using ultrasonic method.

To be understood structure of powder samples after calcination process and sintering process was used Fourier transmission infrared spectroscopy (FT-IR). Physical and chemical analysis of powder samples were carried out by XRD and SEM. Dielectric measurements was done by Agilent brand LCR meter. Capacitance (C), loss factor ($\tan\delta$), resistance (R) and empedance (Z) parameters were measured under room temperature between 20Hz-2MHz.

When looked FT-IR graphic of sintered samples are seen better synthesis according to calcined samples. The capacitance of S0.3 sample was seen initially decrease and then increase as getting higher frequencies. It can be said here the sample isn't stable. When doping Al incrases also loss factor increase. Loss factor of S0.3, S0.4 and S0.5 samples decrease with increase frequency. The resistance of samples and also empedances were seen increase as Al content increase. Imaginary dielectric constant increase with increase Al content.

2016, 47 pages

Keywords: BaZrTiO₃, dielectric, ultrasonic method.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın her aşamasında bana destek olan bilgi, hoşgörölüğü ve katkılarını benden esirgemeyen danışman hocam Sayın Prof. Dr. İsmail Hakkı KARAHAN'a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımın esnasında derin bilgi birikimiyle beni aydınlatan Sayın Yrd. Doç. Dr. Zeki AYDIN'a ve deneylerimin analizi esnasında yardımlarından ötürü Selvin TURGUT'a teşekkürü bir borç bilirim. Çalışmalarım boyunca değerli fikirleriyle katkılarını sağlayan değerli arkadaşlarım Hasan SARIGÜL, Süleyman UZUNOĞLU ve Kadir ÖZTEKİN'e teşekkür ederim. Tüm yaşamım ve eğitim hayatım boyunca maddi ve manevi katkılarından dolayı babam Garip DİLSİZOĞLU'na ve annem Müfide DİLSİZOĞLU'na sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamın gerçekleşmesinde sağladıkları maddi kaynaklarından dolayı Mustafa Kemal Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonuna (Proje No: 13440) ve Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Kurumu'na (TÜBİTAK) (Proje No: 114F393) teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	V
ÇİZELGELER DİZİNİ	VII
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	VIII
1. GİRİŞ	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	3
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	8
3.1. Materyal	8
3.1.1. Dielektrik Özellik.....	8
3.1.2. Ferroelektrik Özellik	10
3.1.3. BaTiO ₃	11
3.1.4. BaZrTiO ₃	12
3.2. Yöntem.....	12
3.2.1. Tartım ve Ultrasonikasyon İçin Hazırlık.....	13
3.2.2. Ultrasonik İşlem	14
3.2.3. Kurutma ve Öğütme	15
3.2.4. Kalsinasyon	16
3.2.5. Pelletleme	17
3.2.6. Sinterleme	18
3.3. Ölçüm Yöntemleri.....	19
3.3.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR)	19
3.3.2. X-Işını Difraktometresi (XRD)	20
3.3.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	20
3.3.4. Dielektrik Ölçüm.....	20
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	22
4.1. FT-IR Analizi	22
4.2. XRD Analizi	24
4.3. SEM Analizi.....	27
4.4. Dielektrik Analizi.....	33
5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	40
KAYNAKLAR	43
ÖZGEÇMİŞ	47

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Perovskit malzemenin genel kristal yapısı.....	1
Şekil 3.1.	(a): Vakum ortamındaki kapasitör (b): Dielektrik malzeme yerleştirilmiş kapasitör şeması.....	9
Şekil 3.2.	Kavitasyon baloncuklarının oluşumu ve patlaması	13
Şekil 3.3.	Hassas terazi.....	14
Şekil 3.4.	Ultrasonik karıştırıcı	14
Şekil 3.5.	40 mm çaplı prob	15
Şekil 3.6.	Etüv	15
Şekil 3.7.	(a); Etüv’ de kurutulan numune (b); Agat havan	16
Şekil 3.8.	Protherm marka fırın.....	16
Şekil 3.9.	(a); Pres makinesi (b); kalıp	17
Şekil 3.10.	Pelletlenmiş numuneler.....	17
Şekil 3.11.	Carbolite marka fırın.....	18
Şekil 3.12.	Sinterlenmiş numuneler	18
Şekil 3.13.	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR)	19
Şekil 3.14.	Rigaku RINT-2000 X-ışını difraktometresi.....	20
Şekil 3.15.	LCR metre.....	21
Şekil 3.16.	Gümüş pasta ile kaplanmış numuneler	21
Şekil 4.1.	BaCO ₃ , TiO ₂ , ZrO ₂ , Al ₂ O ₃ , S0 (BaZr _{0.5} Ti _{0.5} O ₃) ve S0 (S) (Sinterlenmiş BaZr _{0.5} Ti _{0.5} O ₃) malzemelerin FT-IR analiz grafiği.....	22
Şekil 4.2.	Kalsine edilmiş S0, S0.1, S0.2, S0.3, S0.4 ve S0.5 numunelerinin FT-IR analiz grafiği.....	23
Şekil 4.3.	Sinterlenmiş S0, S0.1, S0.2, S0.3, S0.4 ve S0.5 numunelerinin FT-IR analiz grafiği.....	24
Şekil 4.4.	S0 (Kalsine edilmiş BaZr _{0.5} Ti _{0.5} O ₃) ve S0 (S) (Sinterlenmiş BaZr _{0.5} Ti _{0.5} O ₃) numunelerinin XRD analiz grafiği.....	25
Şekil 4.5.	Kalsine edilmiş S0, S0.1, S0.2, S0.3, S0.4 ve S0.5 numunelerinin XRD analiz grafiği.....	25
Şekil 4.6.	Sinterlenmiş S0, S0.1, S0.2, S0.3, S0.4 ve S0.5 numunelerinin XRD analiz grafiği.....	26
Şekil 4.7.	S0 ve S0.1 toz-pellet numunelerinin SEM görüntüleri.....	28
Şekil 4.8.	S0.2 ve S0.3 toz-pellet numunelerinin SEM görüntüleri.....	29
Şekil 4.9.	S0.4 ve S0.5 toz-pellet numunelerinin SEM görüntüleri.....	30
Şekil 4.10.	Toz numunelerin SEM görüntüleri	31
Şekil 4.11.	Pelletlerin SEM görüntüleri	32
Şekil 4.12.	S0, S0.1, S0.2, S0.3, S0.4 ve S0.5 numunelerinin kapasitans değerlerinin frekansa bağlı değişimi	33
Şekil 4.13.	S0, S0.1, S0.2, S0.3, S0.4 ve S0.5 numunelerinin dielektrik kayıp faktörünün frekansa bağlı değişimi	34

Şekil 4.14. S0, S0.1, S0.2, S0.3, S0.4 ve S0.5 numunelerinin dirençlerinin frekansa bağlı değişimi.....	35
Şekil 4.15. S0, S0.1, S0.2, S0.3, S0.4 ve S0.5 numunelerinin empedanslarının frekansa bağlı değişimi.....	37
Şekil 4.16. S0, S0.1, S0.2, S0.3, S0.4 ve S0.5 numunelerinin dielektrik sabitlerinin reel kısımları değerlerinin frekansa bağlı değişimi	38
Şekil 4.17. S0, S0.1, S0.2, S0.3, S0.4 ve S0.5 numunelerinin dielektrik sabitlerinin sanal kısımları değerlerinin frekansa bağlı değişimi	38



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. Bileşiklerin karışım oranları	8
Çizelge 4.1. Kalsine edilmiş numunelerin kristalit boyutları.....	26
Çizelge 4.2. Sinterlenmiş numunelerin kristalit boyutları	27
Çizelge 4.3. Numunelerin kapasitans değerleri.....	34
Çizelge 4.4. Numunelerin dielektrik kayıp değerleri	35
Çizelge 4.5. Numunelerin direnç değerleri	36
Çizelge 4.6. Numunelerin empedans değerleri	36
Çizelge 4.7. Numunelerin dielektrik sabitinin reel kısım değerleri	37
Çizelge 4.8. Numunelerin dielektrik sabitinin sanal kısım değerleri	39



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

C	: Kapasitans
C_0	: Vakumlu ortamdaki kapasitans
ϵ	: Dielektrik sabiti (Permitivite)
ϵ'	: Dielektrik sabitinin reel kısmı
ϵ''	: Dielektrik sabitinin sanal kısmı
ϵ_0	: Vakumlu ortamdaki dielektrik sabiti
F	: Farad
Hz	: Hertz
MHz	: Megahertz
P_s	: Kendiliğinden polarizasyon
Q	: Yük
R	: Direnç
$\tan\delta$	: Kayıp faktörü
T_c	: Curie sıcaklığı
V	: Voltaj
Z	: Empedans
Ω	: Ohm

KISALTMALAR

ABO ₃	: Perovskit yapının genel formülü
Al	: Alüminyum
Al ₂ O ₃	: Alüminyum oksit
BaCO ₃	: Baryum karbonat
BaTiO ₃	: Baryum titanat
BaZrO ₃	: Baryum zirkonat
BaZrTiO ₃	: Baryum zirkonyum titanat
BZT	: BaZrTiO ₃ 'ün kısa gösterimi
FT-IR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
S0	: BaTi _{0.5} Zr _{0.5} O ₃
S0.1	: BaTi _{0.5} Zr _{0.4} Al _{0.1} O ₃
S0.2	: BaTi _{0.5} Zr _{0.3} Al _{0.2} O ₃
S0.3	: BaTi _{0.5} Zr _{0.2} Al _{0.3} O ₃
S0.4	: BaTi _{0.5} Zr _{0.1} Al _{0.4} O ₃
S0.5	: BaTi _{0.5} Al _{0.5} O ₃
SEM	: Taramalı elektron mikroskopu
TiO ₂	: Titanyum dioksit
XRD	: X ışını difraktometresi
Zr	: Zirkonyum
ZrO ₂	: Zirkonyum dioksit

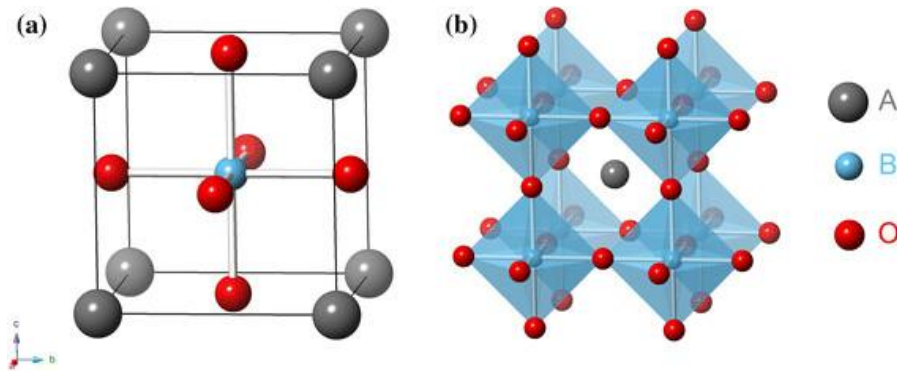
1. GİRİŞ

Seramik malzemeler, metal ve ametal elementlerin birbirlerine iyonik bağla bağlandığı inorganik malzemelerdir (Vlack, 1989). Sert, kırılğan ve yüksek ergime derecesine sahip bu malzemeler; düşük elektrik iletkenliğine ve ısı iletkenliği sahip olmalarına karşılık ısı kararlılığı yüksek olan malzemelerdir.

Seramikler, klasik (geleneksel) ve ileri teknolojik seramikler olarak iki ana gruba ayrılmaktadır (Geçkinli, 1992). Geleneksel seramikler, doğal seramik hammaddelerinden doğrudan üretilirlerken, ileri teknolojik seramikler farklı hammaddeler kullanılarak sentezlenmektedir. İleri teknolojik seramikler özellikle; hammadde, üretim yöntemleri ve mikro yapı açısından geleneksel seramiklere göre oldukça büyük farklılıklar göstermektedirler. Bunun en önemli nedeni, yapay ham maddelerin istenilen saflıkta ve istenilen oranlarda kullanılabilmesi ile istenilen fiziksel özelliklere göre üretim yönteminin seçilebilmesidir (Özkan, 1990).

Seramikler; refrakterler, bujiler, kapasitörler, sensörler, aşındırıcılar, manyetik kayıt cihazları gibi birçok geniş teknoloji alanlarında kullanılırlar (Askeland ve Phule, 2004). Bazı seramikler yarı iletkenlik, dielektrik, piezoelektrik, manyetik ve süper iletkenlik özelliklerine sahip olduklarından birçok alanda değişik amaçlar için kullanılırlar (Barsoum, 2003).

Birçok seramik malzeme perovskit yapılıdır. Perovskit yapılı malzemeler ferroelektrik ve piezoelektrik özellik gösterir. Ayrıca bu malzemeler yüksek dielektrik sabitine sahiptir. Bu nedenle; perovskit yapılı seramikler, üzerinde en çok çalışılan malzemeler olarak önemini korumaktadır (Carter ve Norton, 2007).



Şekil 1.1. Perovskit malzemenin genel kristal yapısı (Anonymous, 2016)

İdeal perovskit yapıya sahip olan bileşikler ABO_3 genel formülü ile temsil edilir ve genel olarak kristal yapısı Şekil 1.1.' de gösterildiği şekildedir. A ve B katyon, O oksijendir. A atomları köşelerde, B atomları hacim merkezinde ve oksijen atomları ise yüzey merkezinde yerleşmiştir (Lines, 1977).

Dielektrik ve yalıtkanlar yüksek elektrik direnci olan malzemeler olarak tanımlanır (Moulson ve Herbert, 2003). Dışarıdan bir elektrik alan uygulandığı zaman, malzeme uygulanan bu elektrik alanın etkisiyle enerji depolayabiliyorsa bu malzeme dielektrik malzemedir. Bu malzemeler, bir elektrik alan uygulandığında elektrik akımını iletmemelerine rağmen, maruz kaldıkları elektrik alanından etkilenirler. Bu tür bir malzeme içerisindeki yüklerin dengesinde hafif bir değişikliğe sebep olan elektrik alan; malzeme içerisindeki yükleri bir elektrik dipol formuna dönüştürür yani malzeme içerisinde elektriksel bir kutuplanma meydana getirir (Richerson, 2006). Uygulanan elektrik alana zıt yüklerden oluşan bu kutuplanmış yükler plakalardaki toplam etkin voltaj farkını azalttığından kapasitör daha fazla yük depolayabilmektedir.

Bu çalışmada farklı oranlarda Al katkılı $BaZrTiO_3$ seramik tozları ultrasonik yöntem kullanılarak modifiye edilen katıhal sentez yöntemi ile $BaZrTiO_3$ seramiğinin dielektrik özelliklerinin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Üretilen numunelerin safsızlığı Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) ve tozların kristal yapıları X ışını kırınımı (XRD) analizi kullanılarak yapılmıştır. Tozların ve pelletlerin yüzey görüntüleri Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizi yardımıyla incelenmiştir. Numunelerin dielektrik özellikleri, oda sıcaklığında 20Hz-2MHz frekans aralığında hassas LCR metre kullanılarak incelenmiştir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Huang ve ark. (2006), kurşunsuz $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ($x=0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3$) ferroelektrik seramiklerini geleneksel seramik tekniği ile üretmişlerdir. Sinterleme işlemini hava ortamında 2-4 saat 1200°C ' de yapmışlardır. Numunelerin kristal yapılarını, dielektrik ve ferroelektrik özelliklerini incelemişlerdir. Oda sıcaklığında permitivitenin $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT) katkısı arttıkça azaldığını bulmuşlardır. Curie sıcaklığı (T_c) sadece 0.1 molden daha az BNT katkısı için çok az değiştiğini ve en yüksek T_c (yaklaşık 150°C) 0.2 mol BNT katkısı için elde edildiğini gözlemlemişlerdir.

Thanaboonsombut ve ark. (2007), $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (BZT; $x=0, 0.02, 0.05$ ve 0.08) seramiklerini geleneksel oksit karışım metodunu kullanarak hazırlamışlardır. BZT seramiklerinin ferroelektrik özelliklerini incelemişlerdir. Zr' un %0.05 mol ve %0.08 mol katkıları ile BZT numunelerinin artık kutuplanmaları sırasıyla $25\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ve $30\mu\text{C}/\text{cm}^2$ olduğunu bulmuşlardır.

Zhai ve ark. (2007), $\text{BaZr}_{0.35}\text{Ti}_{0.65}\text{O}_3$ seramiklerini B_2O_3 ve Li_2O yardımıyla sıvı faz sinterleme kullanarak nispeten düşük sinterleme sıcaklığında geleneksel seramik işlemi ile üretmişlerdir. BZT seramiklerinin dielektrik özelliklerini uygulanan dc elektrik alan altında dielektrik özellikleri üzerine önemi olması dolayısıyla araştırmışlardır. Uygulanan dc elektrik alan altında sıcaklık-bağımlı dielektrik sabiti Curie sıcaklığının çok az değiştiğini ve piklerin bastırılıp genişlediğini göstermiştir.

Kumar ve ark. (2007) çalışmalarında sol-gel metodu ile sentezlenen $x=0, 0.20$ ve 0.30 gibi değişen Zr eklemeleri ile Zr katkılı $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ seramiklerinin yapısal, dielektrik ve ferroelektrik özelliklerini sunmuştur. XRD, Zr katkısının artması ile sistematik pikin değiştiğini göstermiştir. Kutuplanma ve elektrik alan Zr katkısının artması ile artık kutuplanmada azalma olduğu belirlenmiştir.

Thakur ve ark. (2008), $(\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_3$ (BCZT)) bulk seramiklerini geleneksel yöntem ve mikrodalga sinterleme yöntemini kullanarak dielektrik özellikleri üzerine karşılaştırmalı çalışma yapmışlardır. Yüksek yoğunluk seramik malzemeleri mikrodalga sinterli numuneler için (cycle time) devir süresi 4 saatte elde etmişlerdir. Geleneksel yöntem için aynı malzemenin üretilmesi 22 saatte olmuştur. Numunelerin dielektrik özelliklerini 100Hz-100kHz frekans aralığında sıcaklığın bir fonksiyonu

olarak ölçmüşlerdir. Relaksör davranışı her iki tip numunede de gözlemlemişlerdir. Dielektrik sabitinin pik değerlerinin geleneksel yöntemle üretilen ile karşılaştırdıklarında mikrodalga sinterli numunenin pik değerini daha yüksek ve dielektrik kaybı daha düşük bulmuşlardır.

Cai ve ark. (2009), saf ve alüminyum (Al) katkılı $\text{BaZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ seramiklerini geleneksel katı-hal sentez yöntemini kullanarak hazırlamıştır. Sonuçlar Al iyonlarının katı çözeltinin perovskit yapısı devam eden birim hücreye girdiğini göstermiştir. Al katkısı Curie sıcaklığını değiştirmiştir. Al katkılı BZT seramiklerinin dielektrik kaybı saf BZT seramiklerinkinden daha yüksek olduğu bulunmuştur.

Cai ve ark. (2011), hafniyum (Hf) katkılı $\text{BaZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ seramiklerini geleneksel katı-hal sentez yöntemini kullanarak hazırlamışlardır. Hf katkılı BZT seramikleri dağınık faz geçişi ile ferroelektrik özelliklere sahip olduğu bulunmuştur. Hf katkısı arttıkça artık kutuplanmanın maksimuma artmaya başladığı ve sonra azaldığı belirlenmiştir.

Li ve ark. (2011), kurşunsuz $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$ ($x=0.05-0.40$) (BCZT) seramiklerini katı-hal sentez yöntemi ile hazırlamışlardır. XRD sonuçları, $0.05 \leq x \leq 0.25$ aralığındaki kompozisyonlardaki numunelerin saf perovskit yapıda olduğunu göstermiştir ve oda sıcaklığı yakınlarında ortorombikten tetragonal faza (polymorphic) çok biçimli faz geçişi olmuştur. İki fazlı yapı $x \geq 0.30$ da belirlenmiş ve dielektrik pikleri genişlemeye başlamıştır. Dielektrik sabitinin Ca katkısının artmasıyla azaldığını belirlemişlerdir.

Bongkarn ve ark. (2012), yüksek kaliteli $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (BZT, $0.025 \leq x \leq 0.150$, step=0.025) seramiklerini yanma (combustion) tekniğini kullanarak hazırlamışlardır. Saf malzemeleri $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ ile karıştırmışlar ve 1000°C ' de kalsine edip 1375°C ' de sinterlemişlerdir. $x=0.025$ ' li $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})$ için seramikler oda sıcaklığında ortorombik yapı sergilemiştir. Kristal yapının Zr katkısı arttıkça sırasıyla rombohedral, tetragonal ve kübik faza dönüştüğünü belirtmişlerdir.

Thanachayanont ve ark. (2012), sol-jel yöntemi ile hazırlanan $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ($x=0, 0.05, 0.10, 0.15$ ve 0.20) seramiklerinin kristal yapılarını X-ışını kırınımını (XRD) kullanarak Rietveld analizi ve yakınsak ışın elektron kırınımı (CBED) kullanarak araştırmışlardır. BZT tozlarının morfolojisini geçirimli elektron mikroskobu (TEM) kullanarak araştırmışlardır. Zr içeriğinin arttıkça, hem c hem de a latis sabitlerinin

aşamalı olarak arttığını bulmuşlardır. Tetragonallığın (c/a), oksit karışım metodu (mixed oxide method) ile hazırlanan BZT tozları için önceden raporlanan $x=0.20$ değerinden daha küçük olan yaklaşık $x=0.15$ değerine düştüğünü belirlemişlerdir.

Raibagkar ve ark. (2013), nominal kompozisyon $(\text{Ba}_{1-x}\text{Pr}_x)(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ($x=0.1$ ve 0.2) ile praseodim (Pr) katkılı baryum zirkonyum titanat seramiklerini katı-hal sentez yöntemi ile sentezlemişlerdir. İlk incelemelerden sonra tane büyüklüğündeki artış ve mikroyapı üzerine Pr iyonlarının etkisi görülmüştür. İletim mekanizmaları ile kimyasal kompozisyonlarının etkisini ilişkilendirmek için farklı AC elektriksel parametreler tanımlamışlardır. Numunenin frekansa bağımlı tanjant kaybı her iki seramik için de daha azdır. Sıcaklık bağımlılığı sonuçları seramikteki Pr katkısı arttıkça dielektrik parametreleri ve öz direncin arttığını göstermiştir.

Kim ve ark. (2013), BaTiO_3 ve Al katkılı BaTiO_3 seramiklerinin ferroelektrik ve piezoelektrik özelliklerini araştırmışlardır. Piezoelektrik sabiti (d_{33}), hem statik hem dinamik zorlanma değerlerinin Al katkısı ile arttığı belirtilmiştir. Ayrıca dielektrik sabiti değerlerinin arttığını ve hem dielektrik kayıp faktörü hem de kaçak akımın azaldığını, Curie sıcaklığının Al katkılı örnek için daha düşük sıcaklığa (121°C ' den 113°C ' ye) değiştiğini belirlemişlerdir. Al katkılı BaTiO_3 ' ün ayarlanabilir piezoelektrik ve ferroelektrik özelliklerine sahip olduğunu vurgulamışlardır.

Zhu ve ark. (2013), CuO katkılı $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$ (BZT) seramiklerini geleneksel katıhal sentez yöntemini kullanarak hazırlamışlardır. Bu seramiklerin yapı ve elektriksel özelliklerini incelemişlerdir. CuO' in küçük bir miktarının sinterleme sıcaklığını önemli bir şekilde daha düşük yapabildiğini ve onların mikroyapılarını saf BZT' den daha yoğun yaptığını bulmuşlardır. 1250°C ' de sinterlenen %1.2 mol CuO' lı seramikler mükemmel piezoelektrik özellikler göstermişlerdir.

Sun ve ark. (2013), $x=0.05$ ' lı $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ' ın yoğun seramiklerini mikrodalga sinterleme ile hazırlamışlardır ve tozları geleneksel hidrotermal yöntem ile sentezlemişlerdir. Mikrodalga sinterleme hava ortamında (0.5h, 1h, 1.5h ve 2h) farklı emme süreleri (soaking times) için $1260-1300^\circ\text{C}$ ' de gerçekleştirilmiş ve hidrotermal işlem 10 saat 180°C ' de yapılmıştır. Dielektrik ve ferroelektrik özelliklerinin tane büyüklüğü üzerine emme süresinin etkisini araştırmışlardır. XRD analizleri sentezli bileşiklerin ikincil bir faz olmadan oluştuğunu göstermiştir. Seramikler, 1s 30dk emme süresinde maksimum bir yoğunluk göstermiş ve SEM görüntülerinden emme süresinin

artması ile seramiklerin tane büyüklükleri belirlenmiştir.

Zak ve ark. (2014), $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr})\text{O}_3$ seramiklerinin dielektrik ve ferroelektrik özelliklerini $0 \leq x \leq 0.2$ kompozisyonları için araştırmışlardır. Nanotozları homojen bileşikler elde etmek için sol-gel yöntemini kullanarak sentezlemişlerdir. X-ışını kırınım modelleri hazırlanmış nanotozların kübik yapıya sahip olduğunu göstermiştir. Nanotozları pellet şekline getirmişlerdir. Pelletleri 1250 , 1300 ve 1350°C ' de sinterlemişlerdir. Sonuçlar Zr katkılı numunelerin permitivitelерinde önemli bir artış olduğunu göstermiştir. Numunenin $x=0.05$ değeri için en iyi dielektrik özellik ve ferroelektrik davranış gösterdiğini belirlemişlerdir.

Ghosh ve ark. (2014), nadir toprak elementi samaryum (Sm) katkılı baryum zirkonyum titanat $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sm}_{2x/3})(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ ($x=0.00, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10$) seramiklerini katı-hal sentez yöntemini kullanarak hazırlamışlardır. Malzemelerin yapısal ve mikro yapı özelliklerini sırasıyla XRD ve SEM' i kullanarak incelemişlerdir. Katkılı seramiklerin mikro yapılarının gözenekli ve düzensiz şekle sahip olduğunu bulmuşlardır. Dielektrik özelliklerinin sıcaklık bağımlılığını $1 \text{ kHz}-1 \text{ MHz}$ frekans aralığında incelemişlerdir. Morfolojinin gözenek ve yığılma türleri $x=0.06$ ve üzerindeki Sm katkısında gözlenmiştir, Sm katkısındaki artış ile daha sert yapıda malzeme elde edildiğini gözlemlemişlerdir.

Mahesh ve ark. (2014), nano boyutlu zirkonyum katkılı baryum titanatı $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.15}\text{Ti}_{0.85})\text{O}_3$ yüksek enerjili bilye öğütme yöntemini kullanarak sentezlemişlerdir. Kalsine edilmiş tozları soğuk izostatik presleme ile pellet haline getirmişlerdir. Herhangi bir ikincil piki olmayan saf perovskit BZT fazı yaklaşık %98 göreceli yoğunluk ile sinterli numuneler için gözlenmiştir. BZT seramikleri yüksek permitivite (~ 14000) ve düşük dielektrik kaybı ($< 2\%$) sergilemiştir.

Badapanda ve ark. (2015), $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3$ genel formüle sahip stronsiyum (Sr) katkılı baryum zirkonyum titanat seramiklerini katı-hal ve yüksek enerjili bilye öğütme yöntemi ile hazırlamışlardır. X ışını kırınımı (XRD) ve Ritveld analizi tüm kompozisyonların tek faz simetriye sahip olduğunu göstermiştir. Yapı $x=0.3$ stronsiyum katkısı ile ortorombikten tetragonale değişmiştir ve daha fazla katkı ile kübik yapıya dönüşmüştür. Taramalı elektron mikroskobu (SEM), tane boyutunun stronsiyum katkısındaki artış ile azaldığını göstermişlerdir. Geçiş sıcaklığı ve dielektrik sabiti Sr katkısındaki artış ile azaldığını belirlemişlerdir.

Sun ve ark. (2016), CuO katkılı $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ (BZT20) seramiklerini katı-hal sentez yöntemi ile hazırlamışlardır ve CuO' in mikroyapı, dielektrik özellikler ve faz geçişi üzerine etkilerini araştırmışlardır. Ortalama tane boyutu ve dielektrik sabiti CuO katkısının artmasıyla artmıştır. %1 mol CuO katkılı BZT20 numuneleri 1310°C' de sinterlenmiş olup mükemmel dielektrik özellik ve daha düşük yayılma gücü olduğunu $\epsilon_m=21371$ ve $\gamma=1.87$ göstermiştir. Bu sonuçlardan B-yerindeki Cu iyonlarının düzensiz dağılım ile açıklamışlardır.

Ouyang ve ark. (2016), $\text{Ba}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Zr}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}_3$ (BSZT, $x=0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) perovskit seramiklerini katı-hal sentez yöntemini kullanarak sentezlemişlerdir. Zr katkısı %5 olduğunda ve sinterleme sıcaklığı 1400°C' de, BSZT seramikleri en iyi elektromekanik performans gösterdiğini belirtmişlerdir. Bu malzemelerin $\sim 121 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ artık kutuplanma, yüksek dielektrik sabiti ($\epsilon_{\text{rpeak}} \approx 12.600$, $\epsilon_{\text{rRT}} \approx 3500$) ve mükemmel dielektrik bir yönelime ($d_{33} \approx 355 \text{ pC/N}$) sahip olduğunu göstermişlerdir. Bu seramiklerin Curie sıcaklığının yaklaşık 100°C olduğunu belirtmişlerdir. BSZT seramiklerinin ileri elektromekanik özelliklerini $\text{Ba}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{TiO}_3$ (BST) ile karşılaştırdıklarında tolerans faktörün optimizasyonu ve ferroelektrik çok biçimli faz geçişi sıcaklığı (TPPT) ile açıklamışlardır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Al katkılı $\text{BaTi}_{0.5}(\text{Zr}_x\text{Al}_{0.5-x})\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$; adım: 0.1) seramikleri ultrasonik yöntemi ile modifiye edilmiş katıhal sentez yöntemi kullanılarak üretilmiştir.

3.1. Materyal

Başlangıç materyalleri Alfa Aesar marka %99.8 saflıkta BaCO_3 , Alfa Aesar marka %99.6 saflıkta TiO_2 , Acros marka %98.5 saflıkta ZrO_2 ve Sigma-Aldrich marka %99.5 saflıkta Al_2O_3 tozları kullanılmıştır.

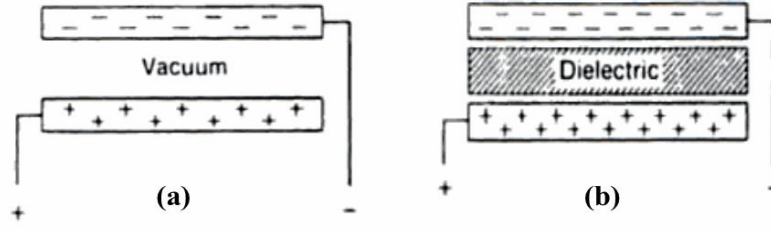
Çizelge 3.1. Bileşiklerin karışım oranları

Adlandırma	Bileşiklerin Karışım Oranları (Mol)				Ürün
	BaCO_3	TiO_2	ZrO_2	Al_2O_3	
S0	1	0.5	0.5	0	$\text{BaTi}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_3$
S0.1	1	0.5	0.4	0.1	$\text{BaTi}_{0.5}\text{Zr}_{0.4}\text{Al}_{0.1}\text{O}_3$
S0.2	1	0.5	0.3	0.2	$\text{BaTi}_{0.5}\text{Zr}_{0.3}\text{Al}_{0.2}\text{O}_3$
S0.3	1	0.5	0.2	0.3	$\text{BaTi}_{0.5}\text{Zr}_{0.2}\text{Al}_{0.3}\text{O}_3$
S0.4	1	0.5	0.1	0.4	$\text{BaTi}_{0.5}\text{Zr}_{0.1}\text{Al}_{0.4}\text{O}_3$
S0.5	1	0.5	0	0.5	$\text{BaTi}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_3$

3.1.1. Dielektrik Özellik

Dielektrik malzemelerin kutuplanması ve kutuplanma mekanizmaları genellikle Şekil 3.1.'de gösterilen kapasitör yapısı ile incelenir.

Bir kapasitörün kapasitans değeri (C) malzemenin yük depolama yeteneğinin bir ölçüsü olarak tanımlanır. Bir kapasitöre voltaj uygulandığında, bir plaka pozitif yük ile yüklenirken diğer plaka negatif yük ile yüklenir. Buna bağlı olarak elektrik alan pozitiften negatife doğru yönelir (Callister, 2000). Kapasitör üzerinde depolanan yük ile plakalar arasında uygulanan potansiyel farkına bağlı olarak bir malzemenin kapasitans değeri Denklem 3.1 ile tanımlanır.



Şekil 3.1.(a): Vakum ortamındaki kapasitör (b): Dielektrik malzeme yerleştirilmiş kapasitör şeması (Hatırnaz, 2010).

$$C = Q/V \quad (3.1)$$

C : Kapasitans,

Q : Depolanan yük,

V : Uygulanan voltaj

Şematik gösterimi Şekil 3.1.' de verilen; aralarında d uzaklığı bulunan ve A yüzey alanına sahip arasında herhangi bir dielektrik malzeme bulunmayan paralel plakalı bir kondansatörün kapasitans değeri Denklem 3.2 şeklinde elde edilir;

$$C_0 = (\epsilon_0 A)/d \quad (3.2)$$

C_0 : Plakalar arasında boşluk bulunan kapasitörün kapasitansı

ϵ_0 : Boşluğun dielektrik sabiti (8.85×10^{-12} Farad/m)

A : Kapasitörün plaka alanı

d : Kapasitörün iki plakası arasındaki mesafe

Plakaları arasında dielektrik bir malzeme bulunan bir kapasitörün dielektrik sabiti reel ve sanal olmak üzere iki kısımdan oluşan kompleks bir sayı ile temsil edilir ve “ ϵ^* ” şeklinde gösterilir.

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (3.3)$$

ϵ^* : Kompleks dielektrik sabiti

ϵ' : Dielektrik sabitinin reel kısmı

ϵ'' : Dielektrik sabitinin sanal kısmı

$$i = \sqrt{-1}$$

Dielektrik sabitinin reel kısmı ϵ' , malzemenin içerisinde ne kadar büyüklükte bir enerjinin depolanabileceğinin bir ölçüsünü verir. Dielektrik sabitinin sanal kısmı ϵ'' ise malzeme içindeki kayıpların miktarının bir ölçüsünü verir ve “kayıp faktörü” olarak ifade edilir.

Bir kapasitörün plakaları arasına bir dielektrik malzeme konulduğunda kapasitans değeri reel dielektrik sabiti kadar artar. Dielektrik malzeme ile yapılan bir kapasitörün kapasitans değeri;

$$C = \epsilon' C_0 = (\epsilon' \epsilon_0 A)/d \quad (3.4)$$

bağıntısıyla verilir. Dielektrik sabitinin reel ve sanal kısmı ölçülen C ve $\tan\delta$ değerleri kullanılarak Denklem 3.5 ve Denklem 3.6 ile hesaplanır.

$$\epsilon' = C/C_0 \quad (3.5)$$

$$\epsilon'' = \epsilon' \tan\delta \quad (3.6)$$

$\tan\delta$: Kayıp faktörü.

Dielektrik sabiti sıcaklık, nem ve basınç değişimi ile uygulanan elektrik alanın ya da malzeme üzerine etkiyen diğer elektromanyetik alanların frekansından etkilenir (Richerson, 2006).

3.1.2. Ferroelektrik Özellik

Ferroelektrik, Minnesota Üniversitesi'nde çalışan Joseph Valasek (1897-1993) tarafından 1920' de Washington' da 'Amerikan Fizik Toplumu' toplantısında 'Rochelle tuzundaki piezoelektrik ve buna bağlı olaylar' çalışmasında duyurulmuştur (Cady, 1946; Valasek, 1971; Fousek, 1994). Rochelle tuzu, tıbbi amaçlar için (Fransa) La Rochelle' de bir eczacı olan Elie Seignette (1632-1689) tarafından 1665' te hazırlanan suda çözülebilen bir bileşiktir (Cady, 1946; Valasek, 1971; Bush, 1987).

Ferroelektrik, dielektrik malzemelerin en etkileyici özelliklerindendir. Tek ve polikristal katılarda ferroelektrik özelliğin görülebilmesi için tersinir kendinden polarizasyona sahip olmaları gerekmektedir. Kendinden polarizasyon, uygulanan

elektrik alan kaldırıldığında polarizasyon değerinin sıfır olmaması olarak tanımlanabilir. Tersinir ise, zıt yönde uygulanan elektrik alan ile kendinden polarizasyon yönünün ters yönde değişmesidir (Kao, 2004).

Ferroelektrik özellik, bazı kristallerin bir kritik sıcaklığın (T_c : Curie sıcaklığı) altına soğutulduğunda kendiliğinden polarizasyon (P_s) göstermesi olarak tanımlanır. Kendiliğinden oluşan polarizasyon dışarıdan bir elektrik alana maruz kaldığında yön değiştirebilir (Valasek, 1921). Ferroelektrik malzemelerin en önemli iki özelliği vardır. Bunlar; kendinden polarizasyon ve elektrik alan altında polarizasyonun ters çevrilebilir olmasıdır (Kong ve ark, 2008).

3.1.3. BaTiO₃

1857’ de Pierre ve Jacques Curie tarafından quartz kristalde piezoelektriğin keşfinden beri dünyada araştırmacılar, dikkatlerini piezoelektrik ve ters piezoelektrik etkisine dayalı sensör ve aktüatör uygulamaları ile enerjiyi koparmak için kullanabilen yeni piezoelektrik malzemelerin icadına odaklandılar. Kurşun bazlı malzemeler mükemmel piezoelektrik özellikler göstermeleri nedeniyle sensörler ve aktüatörler için yıllardır kullanılmaktadır (Haertling, 1999). Ancak kurşun bazlı malzemelerin toksik olmaları nedeniyle çevreye verdikleri zararlar göz önüne alındığında kullanımları ile ilgili birçok kısıtlama bulunmaktadır ve bu kısıtlamalar zamanla artmaktadır. Bu yüzden dikkatler kurşunlu malzemelere alternatif olabilecek kurşunsuz malzemeleri geliştirmek için odaklanmıştır (Liu ve Ren, 2009).

Kurşunsuz ferroelektrik seramik grubundan baryum titanat çevreye dost bir malzemedir (Hennings, 1987). Baryum titanat (BaTiO₃), spesifik özelliklerinden dolayı 60 yıldır kritik bir öneme sahip olan perovskit yapılı ferroelektrik bir malzemedir (Jona ve Shirane, 1993; Moulson ve Herbert, 2003).

Ferroelektrik özellikleri nedeniyle teknolojik uygulamalarda, mükemmel dielektrik özelliklerinden dolayı mikroelektronik ve optoelektronik uygulamalarında kullanım potansiyeli oldukça yüksek olması nedeniyle BaTiO₃; sadece temel araştırmalar için değil aynı zamanda uygulamalar için de dikkat çekici araştırmaların yapıldığı bir malzemedir (Wu ve Takei, 1976; Parker ve Tasch, 1990). Düşük frekanslarda baryum titanat (BaTiO₃) yüksek dielektrik kaybına sahiptir. Bu nedenle,

dielektrik kaybını azaltmak için zirkonyum oksit (ZrO_2) katkılanır (Kuang ve ark, 2009).

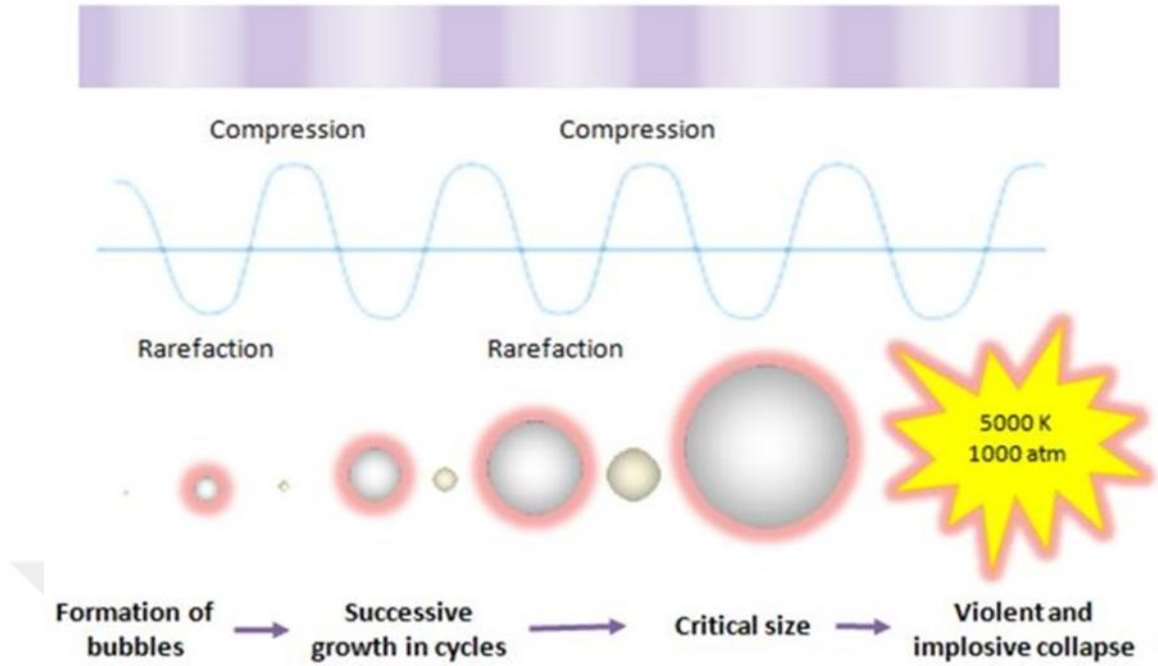
3.1.4. $BaZrTiO_3$

Baryum titanat bazlı seramiklerin önemli bir üyesi olan baryum zirkonyum titanat ($BaZrTiO_3$) yüksek voltaj direnci içeren önemli elektriksel özelliklerinden dolayı dikkate değer bir malzemedir (Raibagkar ve ark, 2013). Düşük frekanslarda dielektrik kaybını azaltmak için zirkonyum oksit (ZrO_2) eklenir (Kuang ve ark, 2009). $BaTiO_3$ ve $BaZrO_3$ gibi iki perovskit latisten türediği için birçok araştırmacı $BaTiO_3$ ' a zirkonyumun (Zr) eklenmesinden sonra elektriksel ve dielektrik özelliklerinin iyileştiğini göstermiştir (Raibagkar ve ark, 2013). $BaZrTiO_3$ 'ın dielektrik ve ferroelektrik özellikleri zirkonyum ilavesinin miktarına bağlıdır (Stajonavic ve ark, 2002; Ginet ve ark, 2007; Tick ve ark, 2008).

Son zamanlarda, birçok çalışmada $BaZrTiO_3$ malzemelerinin mikroyapı ve dielektrik özelliklerinin araştırılması üzerine odaklanılmıştır. $BaZrTiO_3$ malzemelerinin mikroyapı ve dielektrik özelliklerinin iyileştirilmesi için yapıya yapılan katkının etkisi yoğun bir şekilde çalışılmaktadır (Cai, 2009).

3.2. Yöntem

Ultrases, sıvı bir ortam boyunca geçtiğinde sıvıda mekanik titreşim meydana getirir. Bu etkiye ilave olarak, ultrases sıvı içerisinde akustik akış üretir. Sıvı ortam normal koşullar altında dağılmış mikro/nano boyutta gaz baloncukları içerir, bu gaz baloncukları ultrasesin etkisi ile büyür ve patlar (Şekil 3.2.). Bir ultrasonik alan altındaki mikrobaloncukların büyüme ve patlama olayı akustik kaviteasyon olarak bilinir (Ashokkumar, 2010). Kaviteasyon olayında baloncukların patlaması çok kısa sürede yüksek basınç ve yoğun yerel sıcaklıklar üretir. Çok baloncuklu saf su ortamında kaviteasyon baloncuklarının patlaması yaklaşık 1000 atm basınç, yaklaşık 5000 K etkili sıcaklığa sahip sıcak noktalar (hot spots) üretir. Bu süreçte patlama noktasında ısınma ve soğuma oranı yaklaşık $10^{10} Ks^{-1}$ dir (Crum 1994; Putterman 1995).



Şekil 3.2. Kaviteasyon baloncuklarının oluşumu ve patlaması (Kendall, 2013).

Awati ve ark. (2003) nanoparçacıklar hazırlamada geleneksel yöntem üzerine sonikasyonun avantajlarını araştırmışlardır. Ses dalgalarının kullanılmasının nanoparçacıkların dağılımının daha düzenli yaptığı, daha yüksek yüzey alanı oluşturduğu, daha iyi termal denge sağladığı ve saflığının daha iyi bulunduğunu göstermişlerdir. Bu özellikler kimyasal ve fiziksel birçok işlemde oldukça büyük avantajlar sağlamaktadır.

Ultrasonik yöntemi ile modifiye edilmiş katıhal sentez yöntemi kullanılarak üretilen Al katkılı $\text{BaTi}_{0.5}(\text{Zr}_x\text{Al}_{0.5-x})\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$; adım: 0.1) seramiklerinin üretim basamakları:

3.2.1. Tartım ve Ultrasonikasyon İçin Hazırlık

Numunelerin üretiminde kullanılan tozlar virgülden sonra 4 hane hassasiyetine sahip Şekil 3.3.' te gösterilen laboratuvar tipi hassas terazi (Precise, İsviçre) kullanılarak stokiyometrik oranlarda tartılmıştır. Tartım işleminden sonra tozlar 150 ml' lik behere konulup 60 ml saf su eklenmiştir. Hazırlanan numuneye ultrasonik işlem uygulanmıştır.



Şekil 3.3. Hassas terazi

3.2.2. Ultrasonik İşlem

Beher içerisinde saf su ortamında hazırlanan numunelerin her birisine ayrı ayrı ultrasonik karıştırıcı (Hielscher UP200S, Almanya) (Şekil 3.4.) kullanılarak kesikli devirde (Cycle=0.5) 3 saat boyunca ultrasonik işlem uygulanmıştır.



Şekil 3.4. Ultrasonik karıştırıcı

Bu işlem prob çapı 40 mm olan prob (Şekil 3.5.) ile gerçekleştirilmiştir. Ultrasonik işlemi sırasında sıvının buharlaşmasından dolayı saat başı 20 ml saf su ilavesi yapılmıştır.



Şekil 3.5. 40 mm çaplı prob

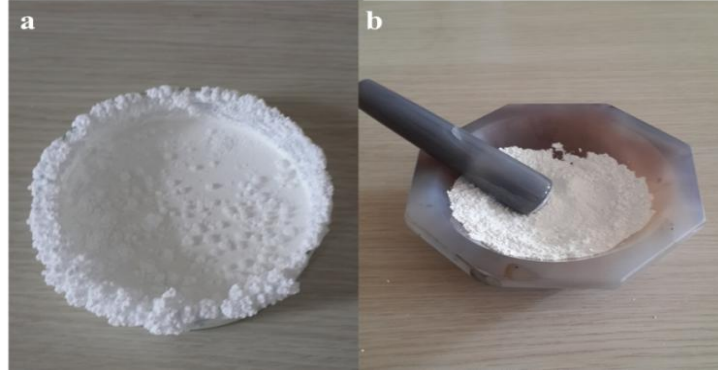
3.2.3. Kurutma ve Öğütme

Ultrasonik işlem uygulanmış olan sulu çözeltiler Etüv' de (Şekil 3.6.) 70°C' de 16 saat bekletilerek kurutulmuştur.



Şekil 3.6. Etüv

Kurutulan numuneler (Şekil 3.7.(a)) oluşan topaklanmalardan dolayı agat havanda (Şekil 3.7. (b)) öğütülmüştür.



Şekil 3.7. (a); Etüv’ de kurutulan numune (b); Agat havan

3.2.4. Kalsinasyon

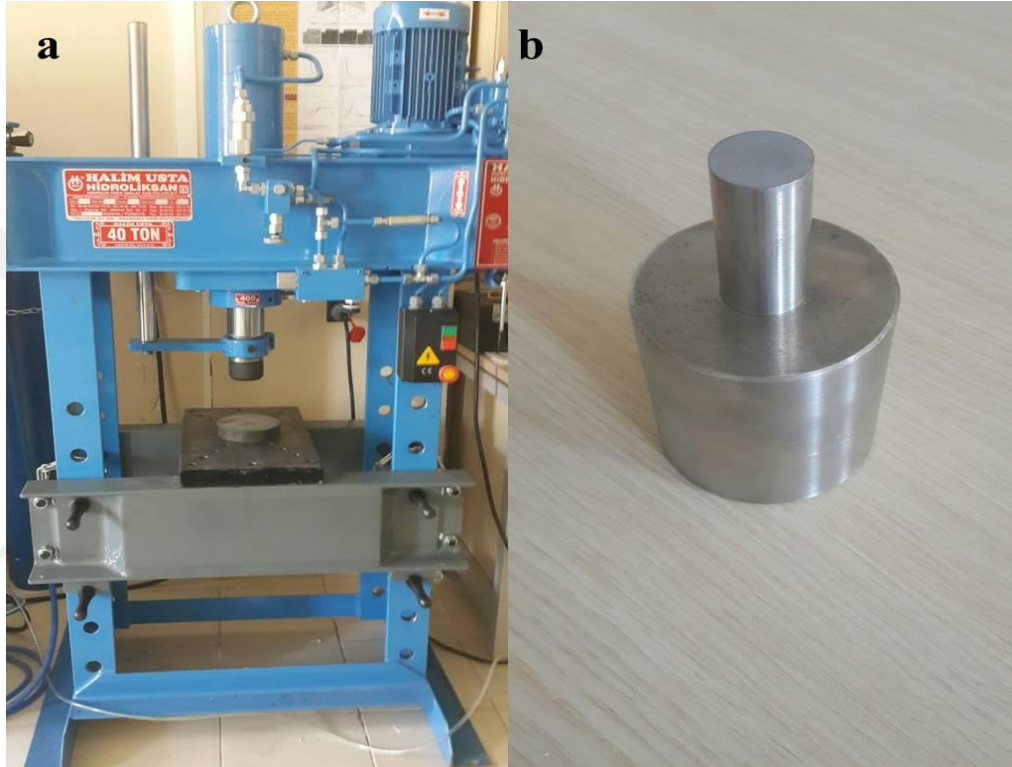
Kalsinasyon işlemi fırın (Şekil 3.8.) (Protherm, Türkiye) kullanılarak 4 saat boyunca 1000°C’ de yapılmıştır. Kalsine edilmiş tozlar tekrar ultrasonik işlemde geçirilmiştir. (İkinci kez uygulanan ultrasonik işlem ilk uygulanan ultrasonik işlemle aynı şartlarda gerçekleştirilmiştir.) İkinci kez ultrasonik işlem uygulanmış tozlar Etüv’ de 70°C’ de 16 saat bekletilerek kurutulmuş ve topaklanmalardan dolayı agat havanda öğütülmüştür.



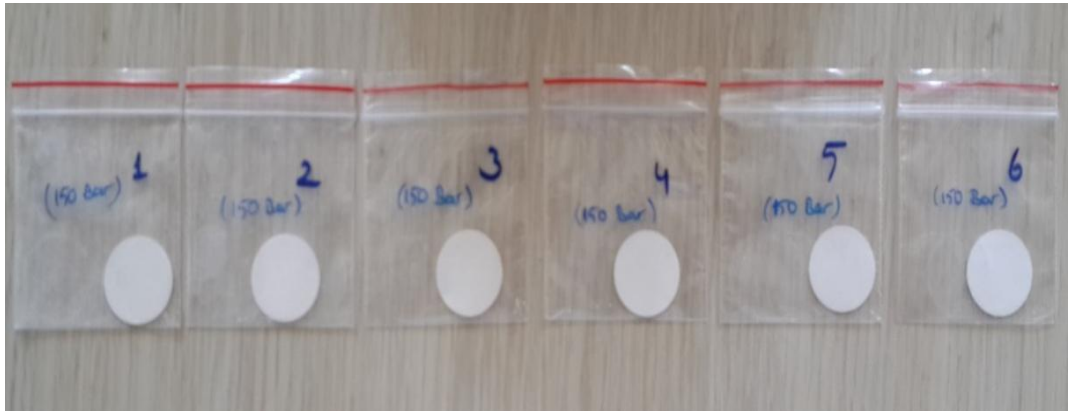
Şekil 3.8. Protherm marka fırın

3.2.5. Pelletleme

Tozların dielektrik ve ferroelektrik ölçümlerinin alınabilmesi için tozlar pres makinesi (Şekil 3.9. (a)) (Halim Usta, Türkiye) ve kalıp (Şekil 3.9. (b)) yardımı ile 150 bar yükü 15 saniye yük altında bırakılarak preslenip pellet haline (Şekil 3.10.) getirilmiştir.



Şekil 3.9. (a); Pres makinesi (b); kalıp



Şekil 3.10. Pelletlenmiş numuneler

3.2.6. Sinterleme

Pellet haline getirilen numuneler yüksek sıcaklık fırınında (Şekil 3.11.) (Carbolite, Almanya) 4 saat süre boyunca 1500°C’ de sinterlenmiştir. Sinterlenen numuneler Şekil 3.12.’de gösterilmiştir.



Şekil 3.11. Carbolite marka fırın



Şekil 3.12. Sinterlenmiş numuneler

3.3. Ölçüm Yöntemleri

Numunelerin temel moleküler özellikleri hakkında bilgi almak için Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) kullanılmıştır. X ışını difraktometresi (X-Ray Diffractometer) tozların kristal yapılarını analiz etmek için kullanılmıştır. Numunelerin morfolojik özellikleri Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope) yardımıyla analiz edilmiştir. Dielektrik ölçümler hassas LCR metre kullanılarak alınmıştır.

3.3.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR)

Kalsinasyon işlemi ve sinterleme işlemi sonrası numunelerin yapılarını, sentezlenip sentezlenmediğini belirlemek için FT-IR (Şekil 3.13.) analizleri yapılmıştır.



Şekil 3.13. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR)

3.3.2. X-Işını Difraktometresi (XRD)

Kalsinasyon işlemi uygulanan numunelerin kristal yapılarını incelemek amacıyla toz numunelerin XRD analizleri yapılmıştır. XRD analizi Rigaku RINT-2000 X-Işını Difraktometresi (Şekil 3.14.) ile $5^{\circ} < 2\theta < 90^{\circ}$ aralığında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.14. Rigaku RINT-2000 X-ışını difraktometresi

3.3.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Farklı katkı oranlarında üretilen tozların morfolojik yapısını belirlemek amacıyla Mustafa Kemal Üniversitesi MARGEM laboratuvarında bulunan “JEOL” marka JSM 5500LV model SEM kullanılarak farklı büyütme oranlarında tozların görüntüleri alınmıştır.

3.3.4. Dielektrik Ölçüm

Numunelerin dielektrik özellikleri, 20 Hz-2 MHz frekans aralığına sahip Agilent marka hassas LCR metre (Şekil 3.15.) kullanılarak incelenmiştir. Dielektrik ölçümlerin

The image shows an Agilent E4980A Impedance Analyzer, a precision instrument used for measuring the impedance of various components. The device features a color LCD screen displaying the measured capacitance $C_p = -2.906413 \mu F$. The screen also shows various test parameters such as FREQ (1.500 MHz), LEVEL (1.0 V), and SENS (10.00113 nA). The front panel includes a numeric keypad, function keys, and a rotary switch for selecting different measurement modes. A small probe is connected to the input terminals on the right side of the device.

1
(150 Bar)

2
(150 Bar)

3
(150 Bar)

4
(150 Bar)

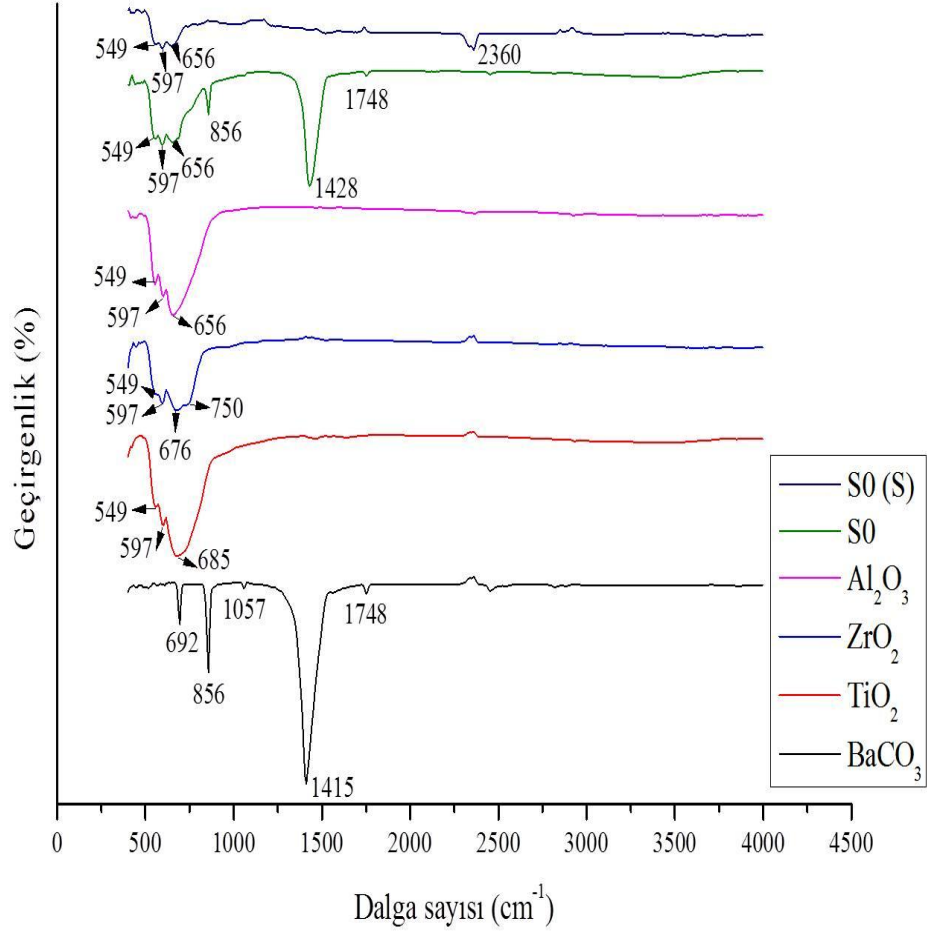
5
(150 Bar)

6
(150 Bar)

21

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

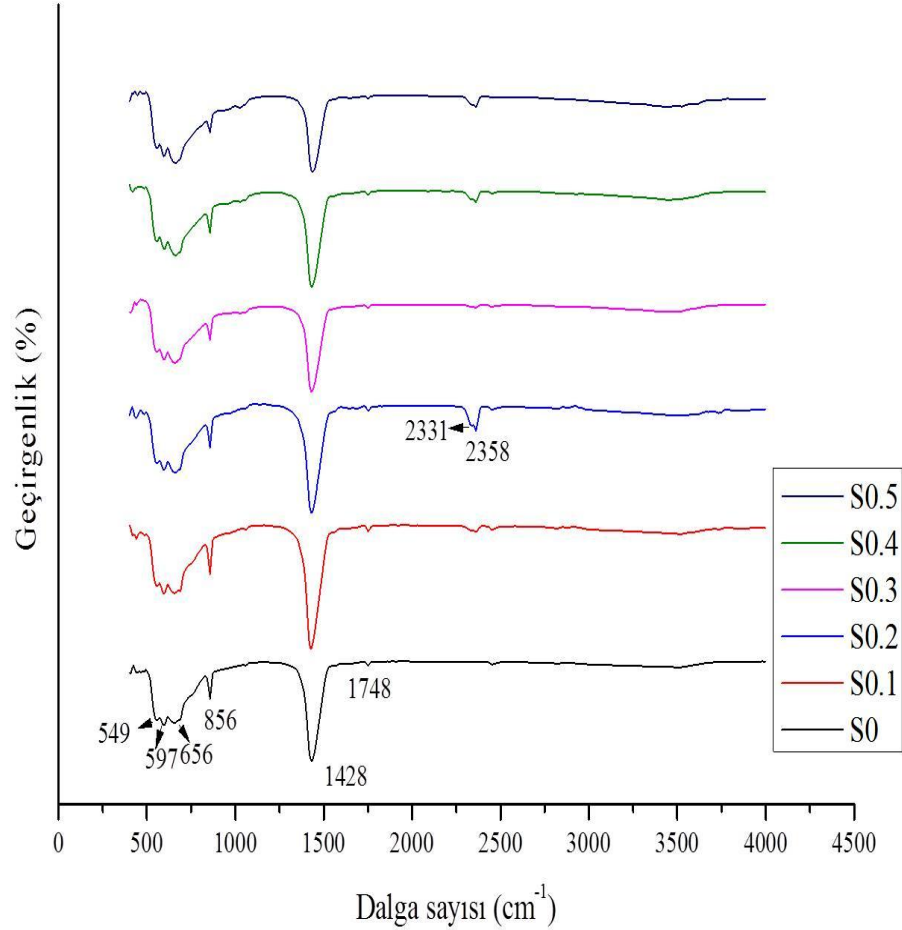
4.1. FT-IR Analizi



Şekil 4.1. BaCO₃, TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃, S0 (BaZr_{0.5}Ti_{0.5}O₃) ve S0 (S) (Sinterlenmiş BaZr_{0.5}Ti_{0.5}O₃) malzemelerin FT-IR analiz grafiği

Herhangi bir işlem uygulanmayan BaCO₃, TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃ tozlarının ve S0 ve sinterlenmiş S0 (S) tozlarının FT-IR analiz grafikleri Şekil 4.1.' de verilmiştir. S0 numunesinin 856, 1428 ve 1748 değerli pikleri BaCO₃' ın 856, 1415 ve 1748 değerlikli pikleri ile aynı ve yakın değerlere sahip olduğu görülmektedir. Bu değerlerin varlığı S0 numunesinin içindeki BaCO₃' ın yeterince çözeltiye girmediğini göstermektedir. S0 (S) eğrisine bakıldığında 856, 1428 ve 1748 piklerinin yok olduğu görülmektedir.

Sinterleme işlemi uygulandıktan sonra numunedeki BaCO_3 ' ın çözeltiye girdiği anlaşılmaktadır.

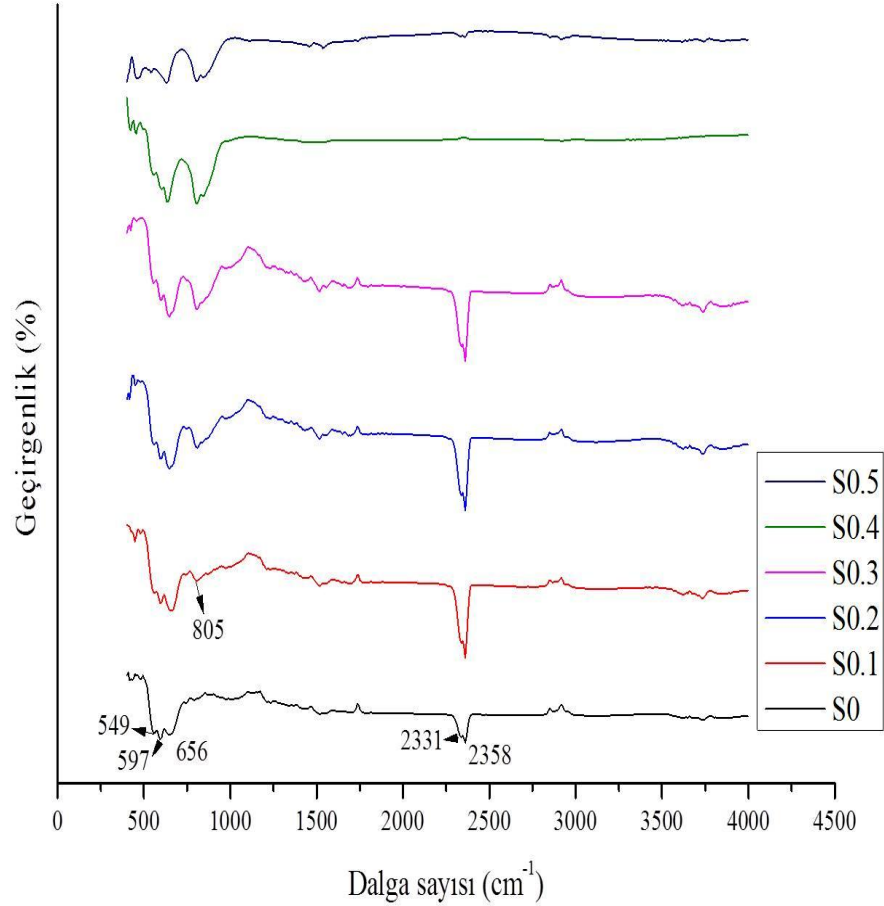


Şekil 4.2. Kalsine edilmiş S0, S0.1, S0.2, S0.3, S0.4 ve S0.5 numunelerinin FT-IR analiz grafiği

Kalsinasyon işlemi sonrası S0, S0.1, S0.2, S0.3, S0.4 ve S0.5 seramiklerinin FT-IR analiz grafikleri Şekil 4.2.' de gösterilmiştir. S0, S0.1, S0.2, S0.3, S0.4 ve S0.5 numunelerinde 856, 1428 ve 1748 pikleri görülmektedir. Yukarıda da bahsedildiği gibi, bu piklerin varlığı BaCO_3 ' ın çözeltiye girmediğini göstermektedir. Al_2O_3 katkısı arttıkça 1428 pikinin küçüldüğü görülmektedir.

Sinterlenmiş S0, S0.1, S0.2, S0.3, S0.4 ve S0.5 seramiklerinin FT-IR analiz grafikleri Şekil 4.3.' te gösterilmiştir. Malzemeye Al_2O_3 katkısı 805 değerlikli pikin

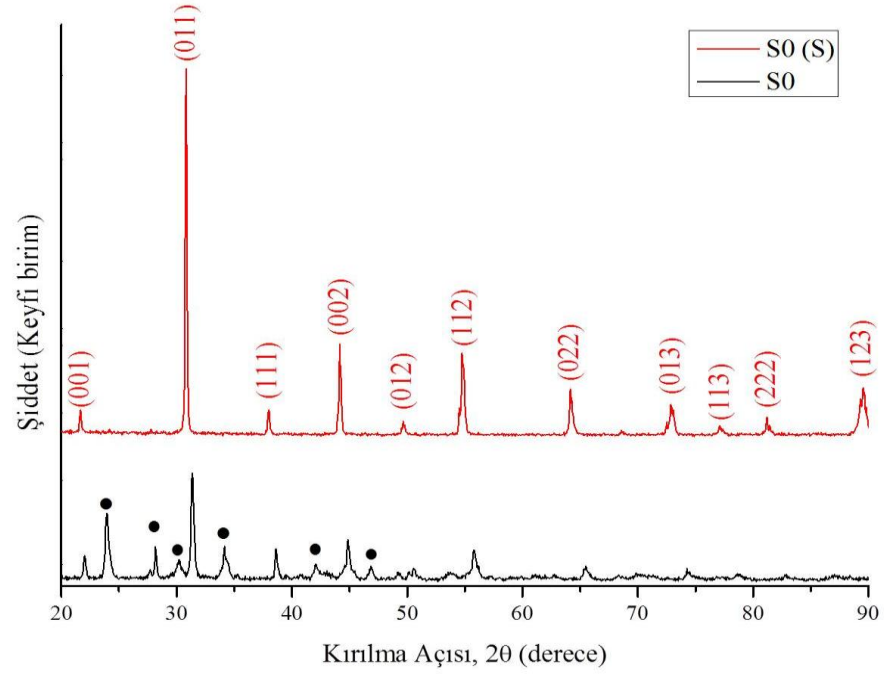
oluşmasına sebep olmuştur. S0, S0.1, S0.2 ve S0.3 numunelerinde 2331 ve 2358 pikleri oluşmuştur. S0.4 ve S0.5 numuneleri için böyle bir durum söz konusu değildir.



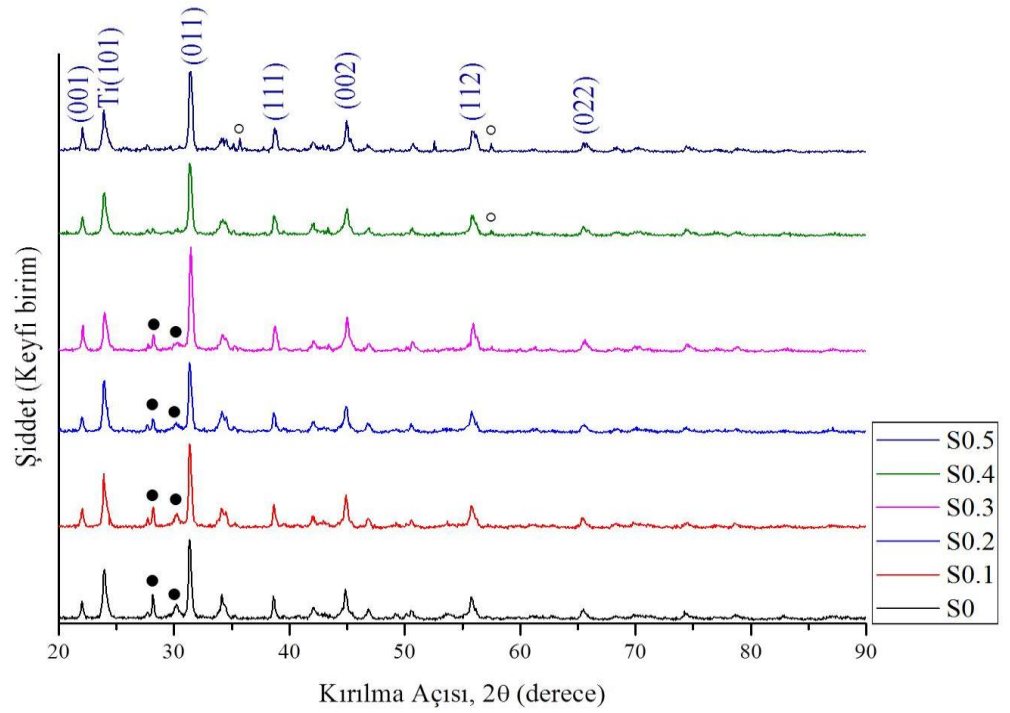
Şekil 4.3. Sinterlenmiş S0, S0.1, S0.2, S0.3, S0.4 ve S0.5 numunelerinin FT-IR analiz grafiği

4.2. XRD Analizi

Kalsine edilmiş $\text{BaZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ ve sinterlenmiş $\text{BaZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ numunelerinin XRD analiz grafiği Şekil 4.4.' te verilmiştir. Sinterlenmemiş numunede (S0) BaCO_3 ($2\theta = 30, 34, 42, 47$ pikleri) TiO_2 ($2\theta = 23$ piki) ve ZrO_2 ($2\theta = 28$ piki) görülmektedir. Sinterlenmiş numunede (S0 (S)) bu pikler yok olmuştur. Sinterleme işlemi ile numunenin daha homojen olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 4.4. S0 (Kalsine edilmiş $\text{BaZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$) ve S0 (S) (Sinterlenmiş $\text{BaZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$) numunelerinin XRD analiz grafiği

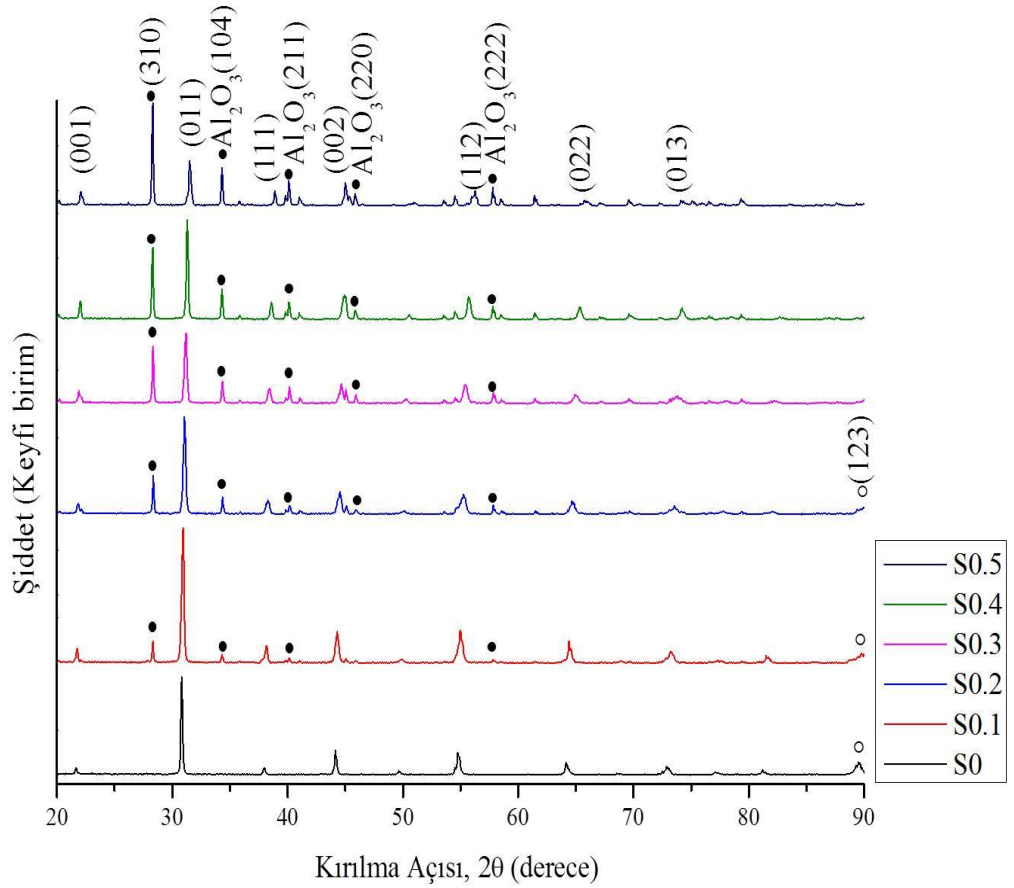


Şekil 4.5. Kalsine edilmiş S0, S0.1, S0.2, S0.3, S0.4 ve S0.5 numunelerinin XRD analiz grafiği

Çizelge 4.1. Kalsine edilmiş numunelerin kristalit boyutları

Numune Adı	Kristalit Boyutu (nm)
S0	25.78
S0.1	24.22
S0.2	23.46
S0.3	24.86
S0.4	20.70
S0.5	20.98

Kalsine işlemi sonrası S0, S0.1, S0.2, S0.3, S0.4 ve S0.5 numunelerinin XRD analiz grafikleri Şekil 4.5.' te gösterilmiştir. $2\theta=28$ ve 30 pikleri Al_2O_3 katkısı arttıkça yok olmuştur. Al_2O_3 katkısı arttıkça $2\theta=35$ ve 57 piklerinin oluştuğu görülmektedir.



Şekil 4.6. Sinterlenmiş S0, S0.1, S0.2, S0.3, S0.4 ve S0.5 numunelerinin XRD analiz grafiği

Sinterlenmiş S0, S0.1, S0.2, S0.3, S0.4 ve S0.5 numunelerin XRD analiz grafikleri Şekil 4.6.' da gösterilmiştir. S0.1'de $2\theta=28$, 34, 40, 45 ve 57 piklerinin oluştuğu görülmektedir. Al_2O_3 katkısı arttıkça (S0.2, S0.3, S0.4, S0.5) piklerin şiddetlerinin arttığı rahatlıkla görülmektedir. Numunedeki Zr oranı azaldıkça ($2\theta=89$) (123) pikinin şiddeti azalmaktadır (S0, S0.1, S0.2) ve S0.3, S0.4, S0.5 numunelerinde ($2\theta=89$) (123) piki yok olmuştur. Al katkısı arttıkça $2\theta=28$ pikinin şiddeti artmıştır. S0 numunesinin ortalama kristalit boyutu 36.22 nm iken S0.5 numunesinin ortalama kristalit boyutu 33.65 nm civarına küçüldüğü hesaplanmıştır. Al_2O_3 katkısının kristalit boyutunu küçültmesi literatürdeki çalışma ile de gözlenmektedir (Cai, 2009).

Çizelge 4.2. Sinterlenmiş numunelerin kristalit boyutları

Numune Adı	Kristalit Boyutu (nm)
S0	36.22
S0.1	34.16
S0.2	34.11
S0.3	33.82
S0.4	33.81
S0.5	33.65

Numunelerin kristalit boyutu Debye-Scherrer eşitliğinden (Denklem 4.1) yararlanılarak hesaplanmıştır (Das, 2014).

$$D = (0.94\lambda / \beta \cos\theta) \quad (4.1)$$

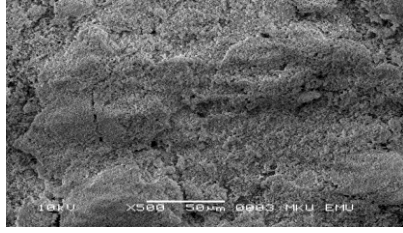
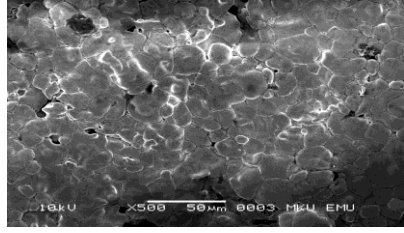
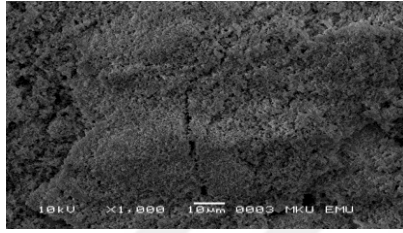
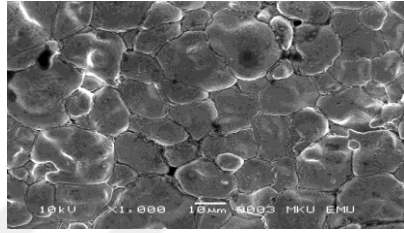
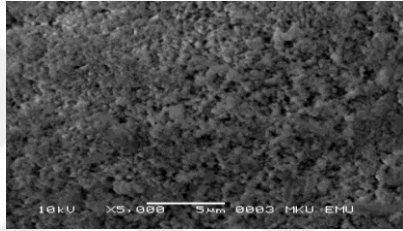
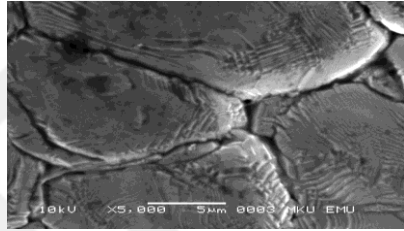
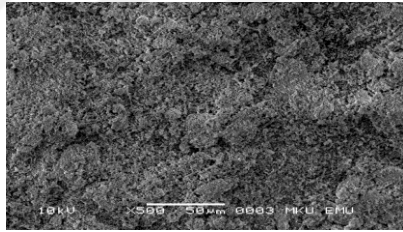
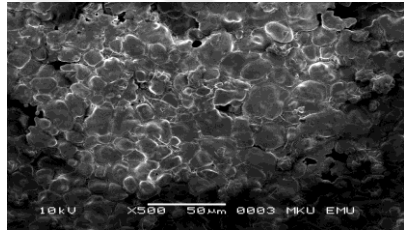
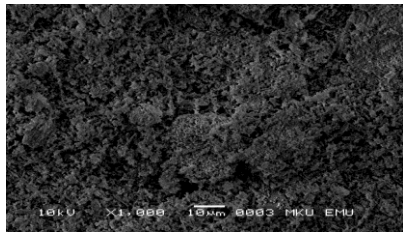
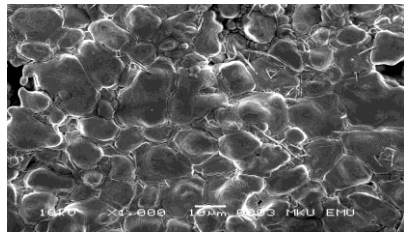
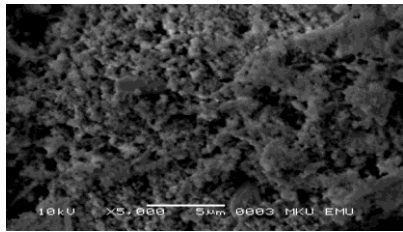
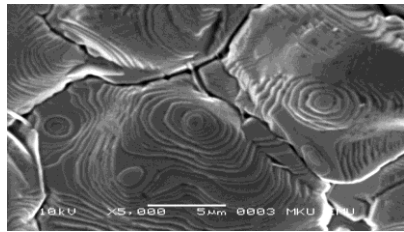
β : Yarı yükseklikteki tam genişlik (FWHM)

θ : Kırılma açısı

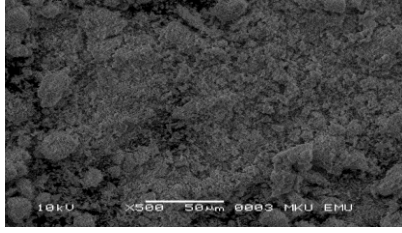
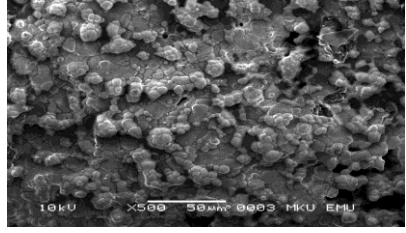
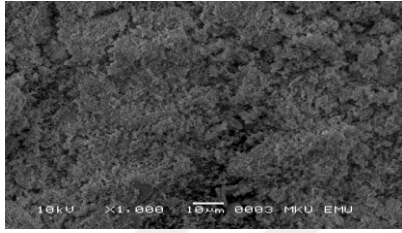
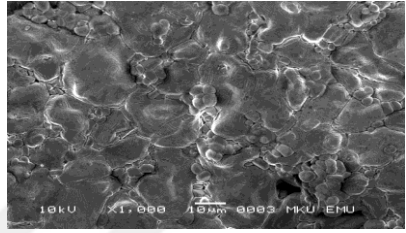
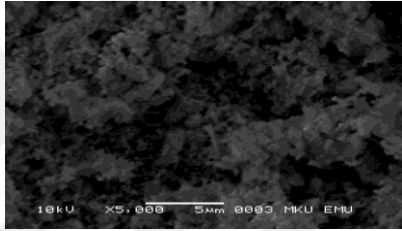
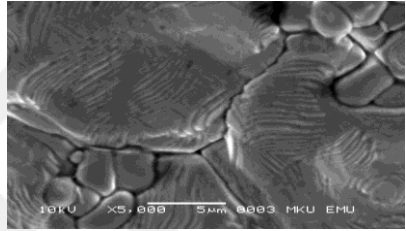
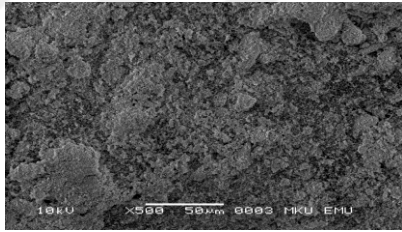
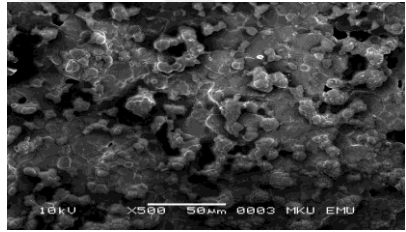
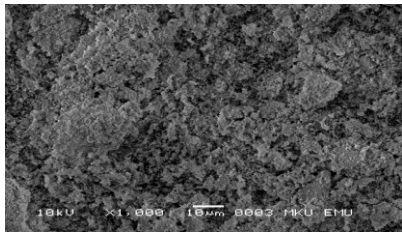
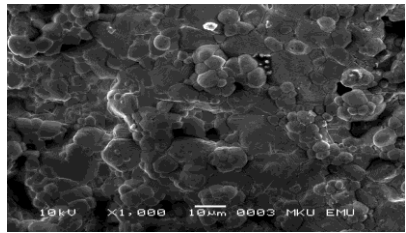
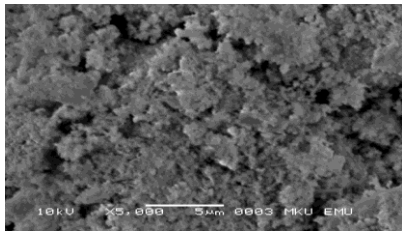
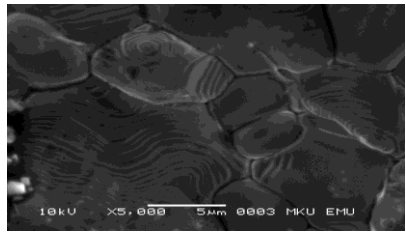
D : Kristalit boyutu

4.3. SEM Analizi

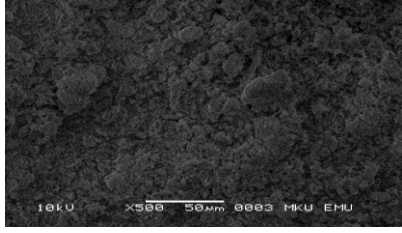
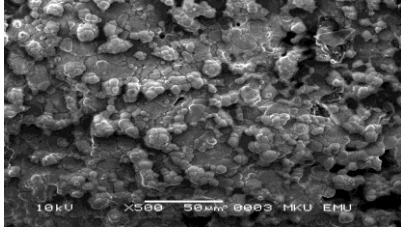
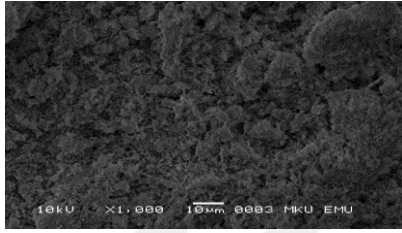
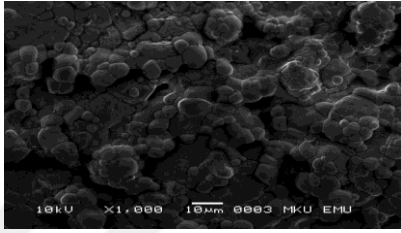
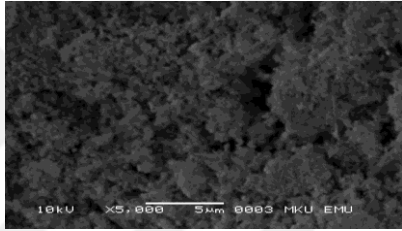
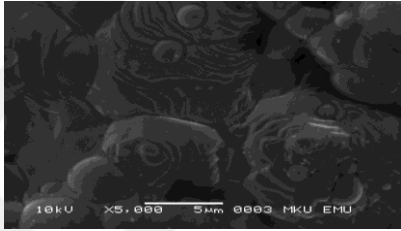
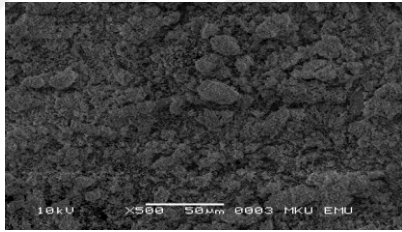
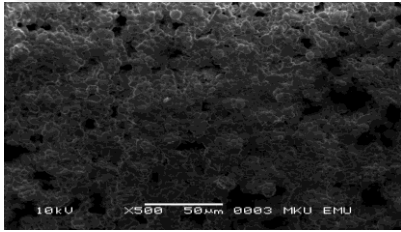
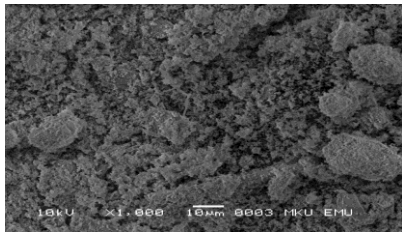
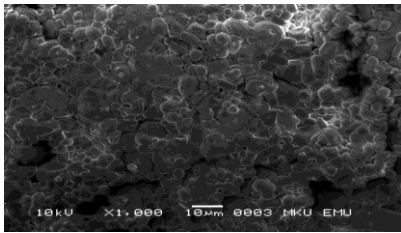
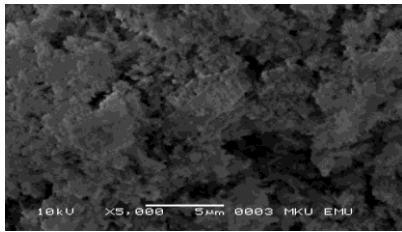
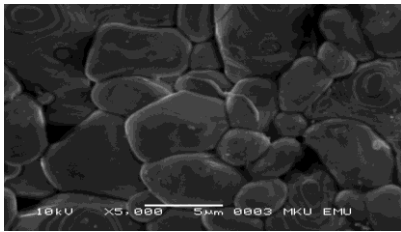
Şekil 4.7., Şekil 4.8. ve Şekil 4.9.' da verilen toz numunelerine kalsinasyon işlemi uygulanmıştır. Pelletler ise sinterleme işlemine tabii tutulmuştur. Al_2O_3 katkısı arttıkça tane boyutlarının küçüldüğü SEM görüntülerinden rahatlıkla görülebilmektedir.

Numune	Büyütme Oranı	Toz	Pellet
S0	x500		
	x1000		
	x5000		
S0.1	x500		
	x1000		
	x5000		

Şekil 4.7. S0 ve S0.1 toz-pellet numunelerinin SEM görüntüleri

Numune	Büyütme Oranı	Toz	Pellet
S0.2	x500		
	x1000		
	x5000		
S0.3	x500		
	x1000		
	x5000		

Şekil 4.8. S0.2 ve S0.3 toz-pellet numunelerinin SEM görüntüleri

Numune	Büyütme Oranı	Toz	Pellet
S0.4	x500		
	x1000		
	x5000		
S0.5	x500		
	x1000		
	x5000		

Şekil 4.9. S0.4 ve S0.5 toz-pellet numunelerinin SEM görüntüleri

Toz Numune	x1000	x5000
S0		
S0.1		
S0.2		
S0.3		
S0.4		
S0.5		

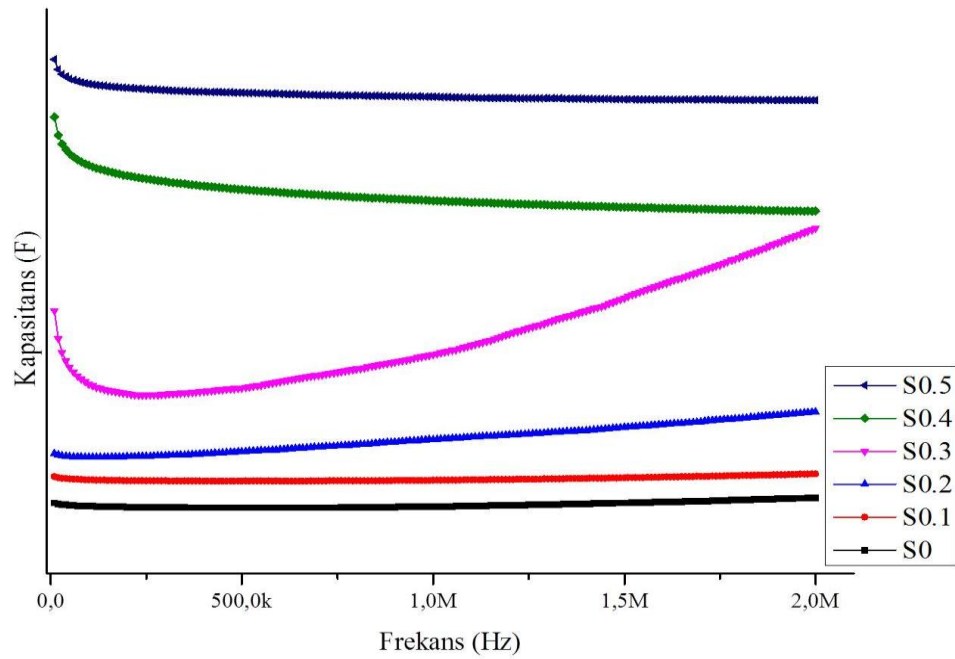
Şekil 4.10. Toz numunelerin SEM görüntüleri

Pellet	x1000	x5000
S0		
S0.1		
S0.2		
S0.3		
S0.4		
S0.5		

Şekil 4.11. Pelletlerin SEM görüntüleri

Kalsine edilmiş toz numunelerin SEM görüntüleri Şekil 4.10.' da verilmiştir. Sinterlenmiş pelletlerin SEM görüntüleri Şekil 4.11.' de verilmiştir. S0 numunesinin SEM görüntülerine bakıldığında grain duvarları arasında boşlukların bulunduğu görülmektedir. Al_2O_3 katkısının artmasıyla bu boşlukların yok olduğu saptanmıştır. Al_2O_3 katkısı tane büyüklüğünü azaltmıştır. Cai (2009) Al_2O_3 ' in eklenmesiyle kristalit boyutunun sınırlandırılabilirdiğini ifade etmiştir.

4.4. Dielektrik Analizi

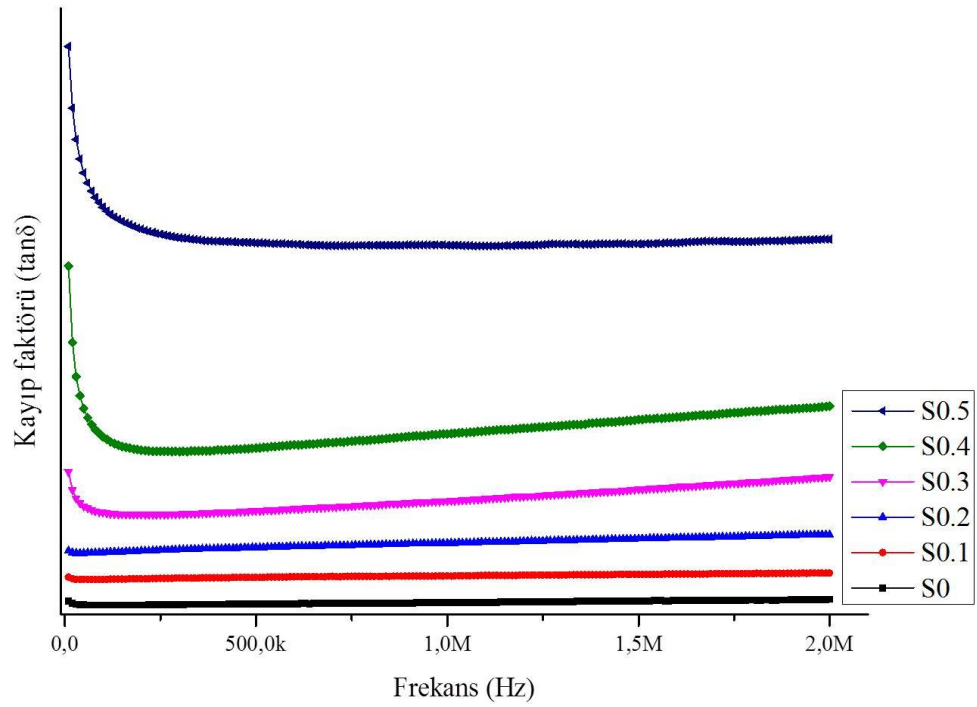


Şekil 4.12. S0, S0.1, S0.2, S0.3, S0.4 ve S0.5 numunelerinin kapasitans değerlerinin frekansa bağlı değişimi

S0, S0.1, S0.2, S0.3, S0.4 ve S0.5 numunelerinin kapasitanslarının frekansa göre değişimleri Şekil 4.12.' de verilmiştir. S0 numunesinin 1kHz' deki kapasitans değeri $6.37 \times 10^{-10} \text{F}$ iken S0.5 numunesinin kapasitans değeri $2.49 \times 10^{-10} \text{F}$ bandına düşmüştür. S0, S0.1 ve S0.2 numunelerinin kapasitans değerleri yüksek frekanslara çıkıldıkça bir miktar artmaktadır. S0.4 ve S0.5 numunelerinin kapasitans değerleri yüksek frekanslara çıkıldıkça azalmaktadır. S0.3 numunesinin kapasitans değeri frekans değerinin artması ile birlikte önce azalırken sonra artmaktadır.

Çizelge 4.3. Numunelerin kapasitans değerleri

Numune	1kHz	1MHz	2MHz
S0	6.37×10^{-10} F	6.35×10^{-10} F	6.40×10^{-10} F
S0.1	5.62×10^{-10} F	5.60×10^{-10} F	5.64×10^{-10} F
S0.2	8.41×10^{-10} F	8.48×10^{-10} F	8.63×10^{-10} F
S0.3	2.16×10^{-9} F	2.14×10^{-9} F	2.21×10^{-9} F
S0.4	4.36×10^{-10} F	3.91×10^{-10} F	3.86×10^{-10} F
S0.5	2.49×10^{-10} F	2.29×10^{-10} F	2.28×10^{-10} F



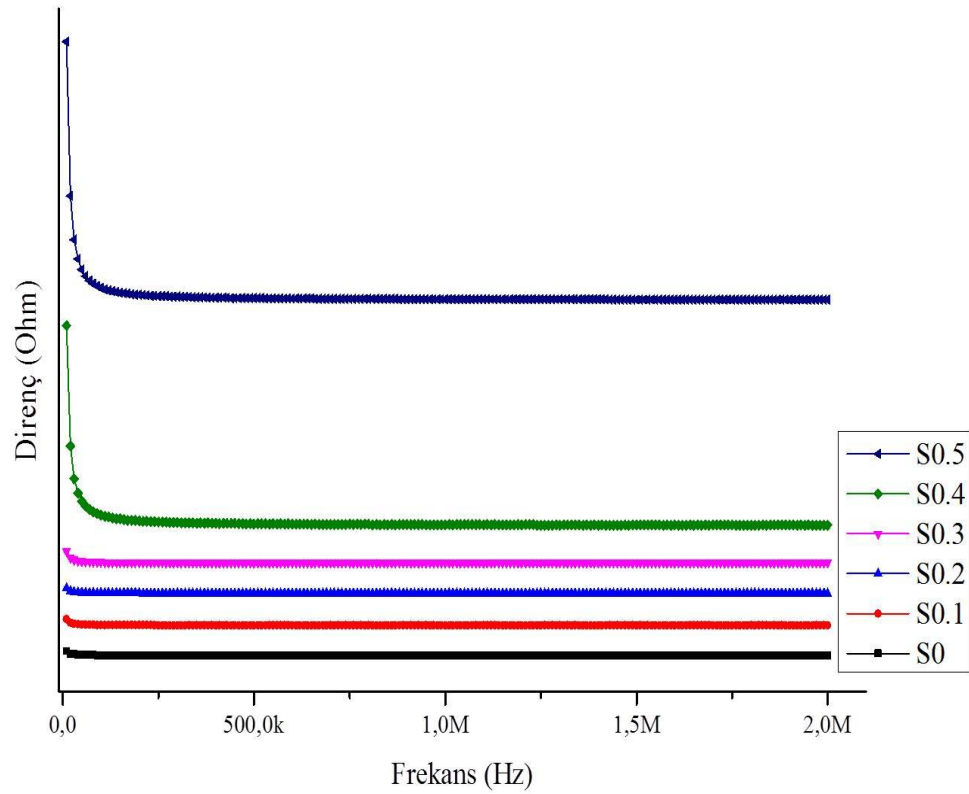
Şekil 4.13. S0, S0.1, S0.2, S0.3, S0.4 ve S0.5 numunelerinin dielektrik kayıp faktörünün frekansa bağlı değişimi

S0, S0.1, S0.2, S0.3, S0.4 ve S0.5 numunelerinin dielektrik kayıplarının frekansa göre değişimi Şekil 4.13.' te gösterilmiştir. Al_2O_3 katkısının artmasıyla dielektrik kayıp artmaktadır. S0 ve S0.1 numunelerinin dielektrik kayıpları frekansın artmasıyla neredeyse aynı kalmaktadır. S0.2 numunesinin dielektrik kayıp faktörü frekansın artması ile bir miktar artarken S0.3, S0.4 ve S0.5 numunelerinin dielektrik kayıpları frekansın artmasıyla azalmaktadır. 1kHz' de S0 numunesinin dielektrik kayıp değeri

~0.003 iken S0.5 numunesinin dielektrik kayıp değeri ~0.060 değerine çıkmıştır. Bu sonuç literatürle uyumlu çıkmıştır (Cai, 2009).

Çizelge 4.4. Numunelerin dielektrik kayıp değerleri

Numune	1kHz	1MHz	2MHz
S0	0.003	0.002	0.003
S0.1	0.003	0.003	0.004
S0.2	0.003	0.005	0.006
S0.3	0.020	0.014	0.019
S0.4	0.070	0.037	0.042
S0.5	0.060	0.020	0.021



Şekil 4.14. S0, S0.1, S0.2, S0.3, S0.4 ve S0.5 numunelerinin dirençlerinin frekansa bağlı değişimi

S0, S0.1, S0.2, S0.3, S0.4 ve S0.5 numunelerinin dirençlerinin frekansla değişimi

Şekil 4.14.' te gösterilmiştir. Al_2O_3 katkısının artması ile dirençte ciddi bir artış gözlenmektedir. Düşük frekanslarda S0 numunesinin direnci $\sim 61\Omega$ civarlarındayken S0.5 numunesinin direnci $\sim 3594\Omega$ civarlarındadır. Yüksek frekansta (2MHz) S0 numunesinin direnci $\sim 0.359\Omega$ iken S0.5 numunesinin direnci $\sim 7.099\Omega$ değerine çıktığı görülmektedir. Yüksek frekanslara çıkıldıkça tüm numunelerin direnci azalmaktadır.

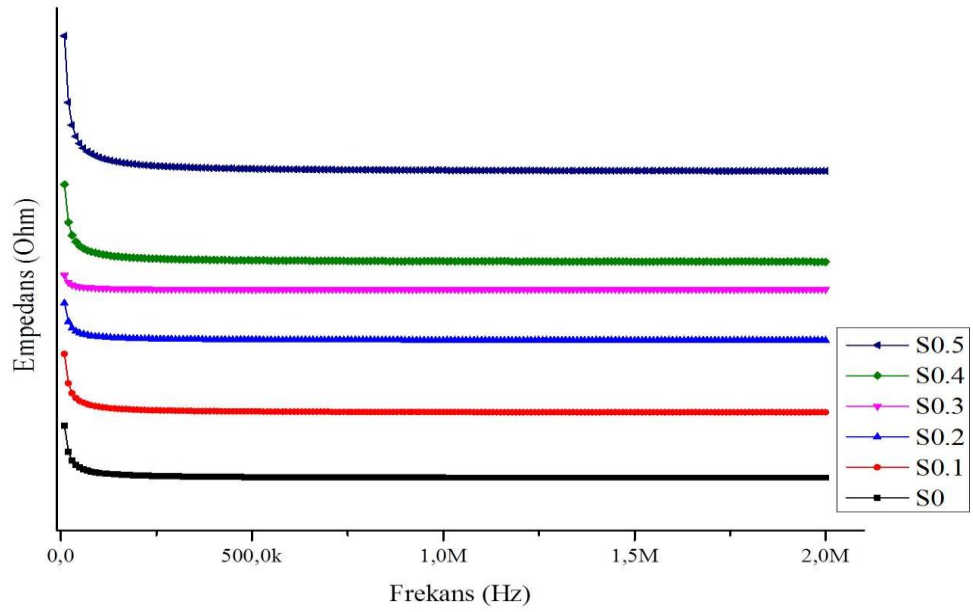
Çizelge 4.5. Numunelerin direnç değerleri

Numune	1kHz	1MHz	2MHz
S0	61.248 Ω	0.566 Ω	0.359 Ω
S0.1	85.744 Ω	0.846 Ω	0.498 Ω
S0.2	69.717 Ω	0.928 Ω	0.611 Ω
S0.3	164.441 Ω	1.128 Ω	0.719 Ω
S0.4	2786.150 Ω	14.642 Ω	8.518 Ω
S0.5	3594.820 Ω	13.016 Ω	7.099 Ω

S0, S0.1, S0.2, S0.3, S0.4 ve S0.5 numunelerinin empedanslarının frekansla değişimi Şekil 4.15' te gösterilmiştir. Al_2O_3 katkısı arttıkça empedansta ciddi bir artış gözlenmektedir. Düşük frekanslarda S0 numunesinin empedans değeri $\sim 25k\Omega$ iken S0.5 numunesinin empedans değeri $\sim 65k\Omega$ civarlarındadır. Yüksek frekansta (2MHz) S0 numunesinin empedans değeri $\sim 124\Omega$ iken S0.5 numunesinin empedansı $\sim 353\Omega$ değerindedir. Tüm numunelerinin empedansları düşük frekanslarda yüksek değerlerde iken frekansın artması ile empedanslarda azalma meydana gelmektedir.

Çizelge 4.6. Numunelerin empedans değerleri

Numune	1kHz	1MHz	2MHz
S0	24961 Ω	250 Ω	124 Ω
S0.1	28181 Ω	283 Ω	140 Ω
S0.2	17951 Ω	180 Ω	89 Ω
S0.3	6906 Ω	71 Ω	35 Ω
S0.4	37084 Ω	414 Ω	209 Ω
S0.5	65048 Ω	703 Ω	353 Ω

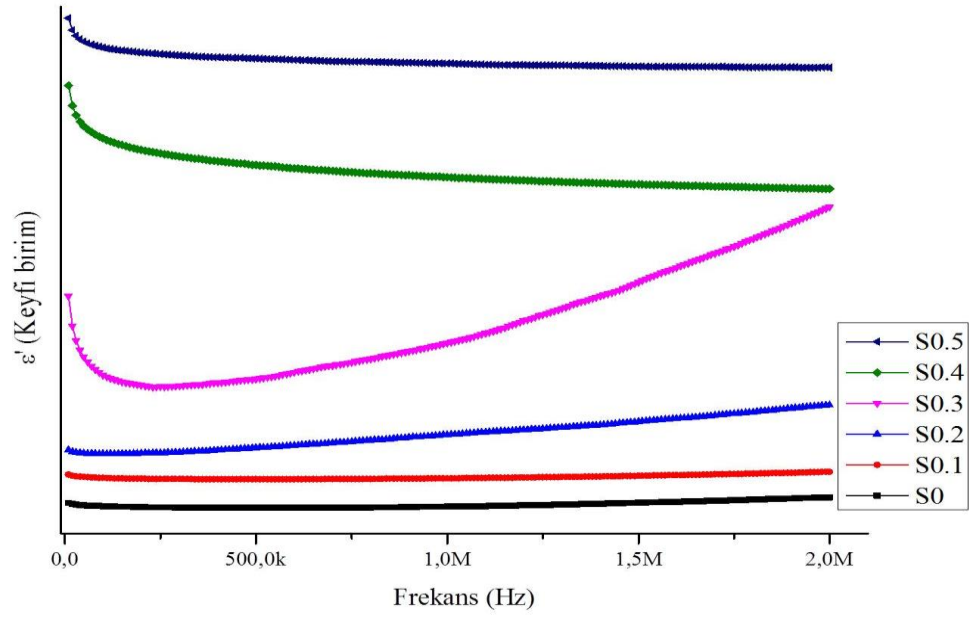


Şekil 4.15. S0, S0.1, S0.2, S0.3, S0.4 ve S0.5 numunelerinin empedanslarının frekansa bağlı değişimi

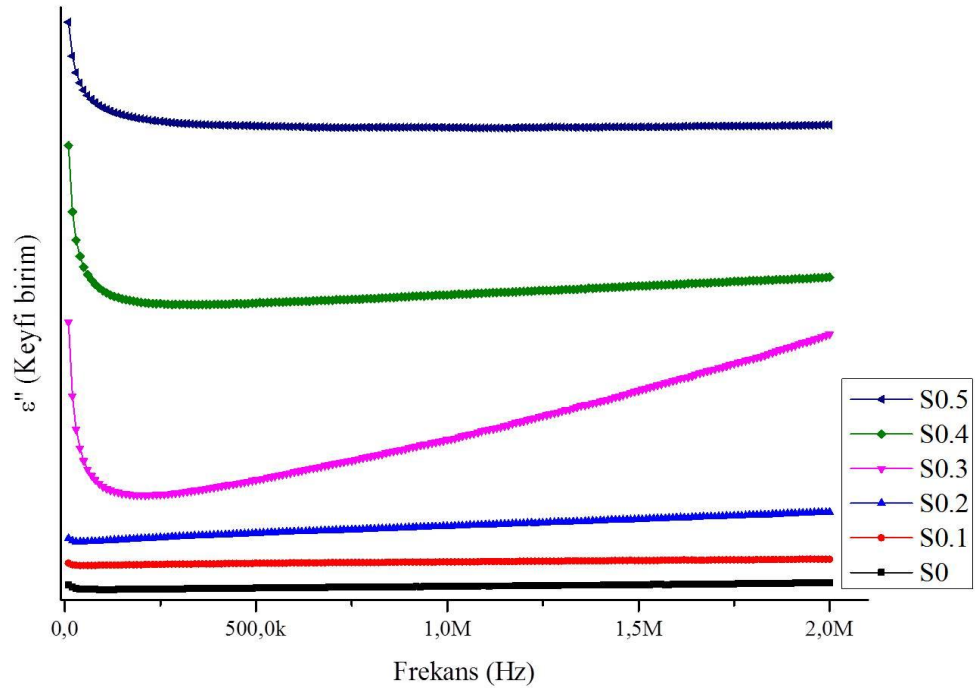
S0, S0.1, S0.2, S0.3, S0.4 ve S0.5 numunelerinin frekansa göre dielektrik sabitlerinin reel kısımlarının değerlerindeki değişim Şekil 4.16.’ dan görülmektedir. Yüksek frekanslara çıkıldıkça S0 ve S0.1 numunelerinin dielektrik sabiti değerlerinin neredeyse sabit kaldığı görülmektedir. S0.2 numunesinin dielektrik sabiti değeri artmaktadır. S0.3 numunesinin dielektrik sabiti değeri yüksek frekanslara çıkıldıkça önce azalır sonra artmaktadır. S0.4 ve S0.5 numunelerinin dielektrik sabiti değerlerinde yüksek frekanslara çıkıldıkça azalma olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.7. Numunelerin dielektrik sabitinin reel kısım değerleri

Numune	1kHz	1MHz	2MHz
S0	245.805	245.096	246.870
S0.1	205.688	204.989	206.224
S0.2	324.403	327.290	332.941
S0.3	832.898	823.978	849.808
S0.4	170.582	153.181	150.971
S0.5	108.559	99.938	99.179



Şekil 4.16. S0, S0.1, S0.2, S0.3, S0.4 ve S0.5 numunelerinin dielektrik sabitlerinin reel kısımları değerlerinin frekansa bağlı değişimi



Şekil 4.17. S0, S0.1, S0.2, S0.3, S0.4 ve S0.5 numunelerinin dielektrik sabitlerinin sanal kısımları değerlerinin frekansa bağlı değişimi

Çizelge 4.8. Numunelerin dielektrik sabitinin sanal kısım değerleri

Numune	1kHz	1MHz	2MHz
S0	0.642	0.559	0.718
S0.1	0.559	0.607	0.727
S0.2	1.082	1.597	2.193
S0.3	16.925	11.955	16.401
S0.4	11.925	5.620	6.361
S0.5	6.458	2.009	2.109

S0, S0.1, S0.2, S0.3, S0.4 ve S0.5 numunelerinin dielektrik sabitlerinin sanal kısımları değerlerinin frekansın değişimine ait grafik Şekil 4.17.' de verilmiştir. S0, S0.1 ve S0.2 numunelerinin dielektrik sabitlerinin sanal kısım değerleri yüksek frekanslara çıkıldıkça artmaktadır. S0.4 ve S0.5 numunelerinin dielektrik sabitlerinin sanal kısım değerleri yüksek frekanslara çıkıldıkça azalmaktadır. S0.3 numunesinin dielektrik sabitinin sanal kısmının değeri yüksek frekanslara çıkıldıkça önce azalıp sonra artmaktadır genel olarak değeri düşmüştür. S0.3 numunesinin 1 kHz frekansında ϵ'' değeri 16.925 iken 2 MHz' de bu değer 16.401' e düşmüştür. 1 kHz frekans değerindeki dielektrik sabitinin sanal kısım değerleri S0 numunesinde 0.642 iken S0.5 numunesinde 6.458 değerine çıkmıştır. 2 MHz frekans değerinde S0 numunesi 0.718 iken S0.5 numunesinde 2.109 değerine çıkıldığı ölçülmüştür.

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında Al katkılı $\text{BaTi}_{0.5}(\text{Zr}_x\text{Al}_{0.5-x})\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$; adım: 0.1) seramikleri ultrasonik metod ile modifiye edilen katıhal sentez yöntemi ile üretildi. Al katkılı seramiklerin yapısal değişimleri ile morfolojik ve dielektrik özellikleri incelendi.

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) kullanılarak numunelerin yapısı ve safsızlıkları hassas bir şekilde araştırıldı. Kalsinasyon sonrası BaCO_3 kalıntısı gözlenirken, sinterlenmiş numunelerde BaCO_3 kalıntısı gözlenmemiştir. Yani sinterlenmiş numunelerde kimyasal reaksiyonların tamamlandığı açıkça görülmektedir. Bu sonuç, üretilen seramik tozlarının kristal yapılarını incelemek için kullanılan X-ışını difraktometresi (XRD) ile de doğrulanmıştır. Kalsinasyon işlemi ve sinterleme işlemi sonrası toz numunelerin XRD analizleri alındı. Kalsine işlemi ve sinterleme işlemi sonrası numunelerin grafikleri karşılaştırıldığında sinterleme işlemi yapıldıktan sonraki numunelerin tam olarak sentezlendiği anlaşıldı. Al_2O_3 katkısı arttıkça (S0.2, S0.3, S0.4, S0.5) piklerin şiddetlerinin arttığı (Şekil 4.6.) görüldü. Numunedeki Zr oranı azaldıkça ($2\theta=89$) (123) pikinin şiddeti azalmaktadır ve S0.3, S0.4, S0.5 numunelerinde ($2\theta=89$) (123) pikinin yok olduğu belirlendi. Al_2O_3 katkısı arttıkça $2\theta=28$ pikinin şiddeti arttığı gözlemlendi (Şekil 4.6.). Numunelerin morfolojik özellikleri taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile incelendi. Toz numunelerinin SEM görüntüleri incelendiğinde partiküller arası boşlukların Al_2O_3 katkısı ile daha yoğun bir hale geldiği görülmektedir (Şekil 4.10.). Pelletlerin SEM görüntüleri incelendiğinde S0 numunesinde taneler arası boşlukların olduğu görülmektedir. Al_2O_3 katkısı ile taneler arası boşluğun azaldığı ve tane boyutunun küçüldüğü görülmektedir.

Kapasitans malzeme içerisinde dielektrik kutuplamanın bir ölçüsüdür. Kapasitansın düşük frekans bölgesinde yüksek bir değerden başlaması buradaki kapasitansa katkı yapan kutuplanma mekanizmalarının yani dielektrik kutuplanmaların daha fazla olduğunu göstermektedir. Yüksek frekanslara gidildikçe bazı kutuplanma mekanizmaları frekansa ayak uyduramadığı için kutuplanmaya katkı sağlamamaktadır.

Malzeme içerisindeki farklı mikroyapılar, dipolar yapılar, arayüzeylerde biriken yükler ve atomun elektronlarının uygulanan elektrik alana bağlı olarak pozisyonlarındaki değişiklik başlıca kutuplanmayı oluşturan mekanizmalardır. Malzeme içerisinde başlıca 4 kutuplanma mekanizması oluşmaktadır: I) arayüzey yük kutuplanması, II) dipolar

kutuplanma, III) iyonik kutuplanma ve IV) elektronik kutuplanma. Düşük frekanslarda bu kutuplanma tiplerinin tamamı oluşur. Yüksek frekanslarda bazı kutuplanma mekanizmaları uygulanan frekansı takip edemediği için kutuplanmaya katkıda bulunmaz. Dolayısı ile kutuplanmaya bağlı olarak değişen kapasitans ve dielektrik sabiti düşük frekanslarda yüksek olurken yüksek frekanslarda sabit bir değere yaklaşır. Elektrik alan uygulandığında atomun yapısındaki elektronlar çekirdekten hafif uzaklaşarak elektronik kutuplanma oluşturur. Uygulanan elektrik alanın frekansı düşük olduğunda elektronlar elektrik alanına bağlı olarak yeniden yönelim elde edecek zamanı bulabilirler. Yüksek frekanslarda ise elektronlar alanın frekansını takip ederek yeniden yönelebilecek zamanı bulamazlar. Ayrıca arayüzeylerde birikerek yükler arayüzey yük kutuplanmasını oluşturarak kutuplanmaya katkı sağlayan serbest elektrolar da düşük frekanslarda yeniden yönelim sağlayabilecek zamanı bulabilirken, yüksek frekanslardaki değişimi takip edemez. Bu kutuplanmalar yüksek frekanslarda ortadan kalktığından yüksek frekanslarda dipolar ve iyonik kutuplanmalar gözlenir. Bu kutuplanmalar genellikle frekansa bağıllık göstermez (Kim, 2009; Khan, 2014).

Malzemenin kayıp, direnç ve empedans parametreleri malzeme içerisindeki safsızlık, porozite, homojenlik ile yapıyı oluşturan taneciklerin (grainlerin) büyüklükleri ve arayüzeylerine bağlıdır. Safsızlık ve homojenlik durumuna bağlı olarak sinterleme sonrası yapıyı oluşturan taneciklerin oluşumu da farklı olacaktır. Homojen ve saf olarak sentezlenmiş malzemelerdeki tanecik boyutunun değişimi çok fazla değildir. Buna karşılık heterojen ve safsızlığı fazla olan yapıların taneciklerinde normal ve anormal büyüklükler birlikte olacaktır. Bu ise uygulanan elektrik alanın farklı bölgelerde farklı oluşmasına neden olacaktır. Malzeme içerisindeki elektronik denge sağlanmaya çalışılacağı için fazladan enerji harcanması gerekecektir. Buna ilaveten; yapı poroz, safsızlığı yüksek ve heterojen bir yapı ise elektrotlardan veya malzeme içerisinde bağlanmamış olan yüklerden bir kısmı malzemeyi boydan boya geçebilir ve sızıntı akımı oluşturarak kayıp miktarını artırır (Yang, 1995).

Numunelerin dielektrik özellikleri, Agilent marka hassas LCR metre kullanılarak 20Hz-2MHz frekans aralığında incelendi (Şekil 4.12-4.17). Al_2O_3 katkısının artmasıyla tüm numunelerin kayıp faktörü, direnç, empedans değerleri artmıştır. S0.3 hariç tüm numunelerde kapasitans, kayıp faktörü, direnç, empedans ve dielektrik sabiti değeri düşük frekanslarda büyük bir değerden başlayarak hızla azalmış ve 100kHz sonrasında

sabit bir değere yaklaşmıştır. S0.3 numunesinin ise yüksek bir değerden başlayarak 100kHz kadar hızla azalırken, 100kHz sonrasında frekans değerinin artması ile birlikte tekrar artmıştır. Bu sonuçlar S0.3 numunesi dışındaki tüm numunelerin kararlı bir yapıda olduğunu göstermektedir. S0.3 numunesinin kapasitans, kayıp faktörü ve dielektrik sabitinde görülen yüksek frekanslardaki artış yapıda kapasitans artışı ve kayıplara neden olan mekanizmaların varlığını göstermektedir. Kapasitans artışı ile birlikte kayıplarda da bir artışın gözlenmesi malzemede kayıplara neden olan bir iyon akışının olduğunu göstermektedir. Yapının heterojen olması, safsızlıklar, tanecik büyüklüklerinin birbirinden oldukça farklı olması gibi nedenlerle arayüzeyde oluşan potansiyel farklarını kullanan iyonların hareketi bu tür bir kayba neden olabilir.

Al_2O_3 katkısının artmasıyla direnç, empedans ve dielektrik kayıp değerlerinin arttığı sonucuna varıldı. Bundan sonraki çalışmalarda farklı elementler kullanılarak dielektrik kayıp daha da azaltılabilir. Öğütme süreleri artırılarak dielektrik özelliklerine etkisi incelenebilir. Dielektrik özellikleri üzerine prob çaplarının etkileri ayrıca araştırılabilecek konulardandır.

KAYNAKLAR

- Anonymous, 2016. https://www.researchgate.net/figure/278049529_fig5_Figure-12-2-Schematic-plot-of-ABO3-perovskite-structure-a-lattice-and-b-polyhedrons. Erişim tarihi: 27.07.2016
- Ashokkumar, M., 2010. The characterization of acoustic cavitation bubbles-an overview. **Ultrasonics Sonochemistry**, 18: 864-872.
- Askeland, D.R. and Phule, P.P., 2004. Essentials of materials science and engineering. **Tsinghua University Press**, 448, Republic of China.
- Awati, P.S., Awate, S.V., Shah, P.P., Ramaswamy, V., 2003. Photocatalytic decomposition of methylene blue using nanocrystalline anatase titania prepared by ultrasonic technique, **Catal. Commun.**, 4: 393-400.
- Badapanda, T., Sarangi, S., Behera, B., Parida, S., Saha, S., Sinha, T.P., Ranjan, R., Sahoo, P.K., 2015. Optical and dielectric study of strontium modified barium zirconium titanate ceramic prepared by high energy ball milling. **Journal of Alloys and Compounds**, 645: 586-596.
- Barsoum, M.W., 2003. Fundamentals of ceramics. **CRC Press**, 624, New York.
- Bongkarn, T., Julphunthong, P., Chootin, S., 2012. Phase formation and electrical properties of Ba(ZrxTi1-x)O3 ceramics synthesized through a novel combustion technique. **Ceramics International**, 39: 415-419.
- Bush, G., 1987. Early history of ferroelectricity. **Ferroelectrics**, 74: 267.
- Cady, W.G., 1946. Piezoelectricity. **McGraw-Hill**, New York.
- Cai, W., Fu, C., Gao, J., Lin, Z., Deng, X., 2011. Effect of hafnium on the microstructure, dielectric and ferroelectric properties of Ba[Zr0.2Ti0.8]O3 ceramics. **Ceramics International**, 38: 3367-3375.
- Cai, W., Fu, C., Gao, J., Deng, X., 2009. Dielectric properties, microstructure and diffuse transition of Al-doped Ba(Zr0.2Ti0.8)O3 ceramics. **J Mater Sci: Mater Electron**, 21: 769-803.
- Callister, W.D., 2000. (W. Anderson, Editör). Fundamentals of materials science and engineering. **Von Hoffmann Press.**, 99, United States of America.
- Carter, C.B. and Norton, M.G., 2007. Ceramic materials science and engineering, **Springer**, New York.
- Ciomaga, C., Viviani, M., Buscaglia, M.T. et al., 2007. Preparation and characterisation of the Ba(Zr,Ti)O3 ceramics with relaxor properties. **J. Eur. Ceram. Soc.**, 27: 4061–4064.
- Crum, L. A., 1994. Sonoluminescence. **Phys. Today**, 47: 22.
- Das, D., Praveen, J.P., Kumar, K., James, A.R., Karthik, T., Asthana, S., 2014. Large piezoelectric strain observed in sol-gel derived BZT-BCT ceramics. **Current Applied Physics**, 14: 396-402.
- Fousek, J., 1994. Ferroelectricity newsletter proceedings of ISAF '94 (R. K. Pandey, M. Liu, and A. Safari, eds.). **University Park, PA**, p.1, Monterey.
- Geçkinli, A.E., 1992. İleri teknoloji malzemeleri, **İ.T.Ü. Kimya-Metalurji Fakültesi Matbaası**, 1-56, İstanbul.

- Ghosh, S.K., Ganguly, M., Rout, S.K., Sinha, T.P., 2014. Structural and dielectric relaxor properties of A-site deficient samarium-doped $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sm}_{2x/3})(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_3)$ ceramics. **J Mater Sci.**, 49: 5441-5453.
- Ginet, P., Lucat, C., M  nil, F., 2007. Modelling and characterizing a screen-printed metallic electrothermal microactuator. **Appl. Ceram. Technol.**, 4: 423–427.
- Haertling, G.H., 1999. Ferroelectric ceramics: history and technology, **J. Am. Ceram. Soc.**, 82: 797–818.
- Hatirnaz, N.B., 2010. Synthesis and dielectric properties of ZnNb_2O_6 microwave dielectric ceramic by sol-gel combustion method, 31.
- Hennings, D., Int J., 1987. Barium titanate based ceramic materials for dielectric use. **High Technol. Ceram.**, 3: 91-111.
- Huang, Y., Gao, L., Hu, Y. and Du, H., 2006. Dielectric and ferroelectric properties of $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ ceramics. **Ceramics International**, 33: 1001-1046.
- Jona, F., Shirane, G., 1993. Ferroelectric crystals, **Dover Publications Inc.**, 402 New York.
- Kao, K.C., 2004. Dielectric phenomena in solids: With emphasis on physical concepts of electronic processes, **Elsevier**, 573, United States of America.
- Kendall, G., 2016. <http://blogs.nottingham.ac.uk/malaysiaknowledgetransfer/2013/06/25/what-is-pharmaceutical-nanoemulsion/>. Erişim tarihi: 20.07.2016
- Khan, M.H., Pal, S., Bose, E., 2014. Frequency-dependent dielectric permittivity and electric modulus studies and an empirical scaling in $(100-x)\text{BaTiO}_3/(x)\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ composites, **Appl. Phys. A.**, 118: 907–912.
- Kim, Y., Hyun, J., Kim, H., Lee, J., Yun, M., Noh, S., Ahn, Y.H., 2009. Microstructural characterization and dielectric properties of barium titanate solid solutions with donor dopants, **Korean Chem. Soc.**, 30: 1267. http://ocean.kisti.re.kr/download/volume/chemical/JCGMCS/2009/v30n6/JCGMCS_2009_v30n6_1267.pdf (accessed January 31, 2016).
- Kim, Y.S., Ali, A.I., Ahn, C.W., 2013. Enhancement of piezoelectric and ferroelectric properties of BaTiO_3 ceramics by aluminum doping. **Ceramics International**, 39: 6623-6629.
- Kong, L.B., Zhang, T.S., Ma, J., Boey, F., 2008. Progress in synthesis of ferroelectric ceramic materials via high-energy mechanochemical technique, **Progress in Materials Science**, 53: 207–322.
- Kuang, S.J., Tang, X.G., Li, L.Y., et al., 2009. Influence of Zr dopant on the dielectric properties and Curie temperatures of $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.12$) ceramics. **Scripta Mater.**, 61: 68-71.
- Kumar, M., Garg, A., Kumar, R., Bhatnagar, M.C., 2007. Structural, dielectric and ferroelectric study of $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ceramics prepared by the sol-gel method. **Physica B**, 403: 1819-1823.

- Li, W., Xu, Z., Chu, R., Fu, P., Zang, G., 2011. Structural and dielectric properties in the $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$ ceramics. **Current Applied Physics**, 12: 748-751.
- Lines, M.E., Glass, A.M., 1977. Principles and applications of ferroelectrics and related materials. **Oxford Pres.**, 663, New York.
- Mahajan, S., Thakur, O.P., Bhattacharya, D.K., 2009. Study of structural and electrical properties of conventional furnace and microwave sintered $\text{BaZr}_{0.10}\text{Ti}_{0.90}\text{O}_3$ ceramics. **J. Am. Ceram. Soc.**, 92: 416–423.
- Mahesh, M.L.V., Prasad, V.V.B., James, A.R., 2014. Enhanced dielectric and ferroelectric properties of lead-free $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.15}\text{Ti}_{0.85})\text{O}_3$ ceramics compacted by cold isostatic pressing. **Journal of Alloys and Compounds**, 611: 43-49.
- Moulson, A.J., Herbert, J.M., 2003. Electroceramics, second ed., **John Wiley&Sons Ltd.**, 244, England.
- Moura, F., Simoes, A.Z., Cavalcante, L.S. et al., 2008. Ferroelectric and dielectric properties of vanadium-doped $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10})\text{O}_3$ ceramics. **J. Alloy. Compd.**, 466: L15–L18.
- Ouyang, J., Li, Y., Cheng, H., Xu, H., Zhang, Y., Yan, P., Huang, T., Wang, C., Hu, Z., 2016. Electromechanical properties of $(\text{BaSr})(\text{ZrTi})\text{O}_3$ ceramics. **Ceramics International**, 42: 10191-10196.
- Özkan, O.T., 1990. Seramik I-II Lisans Ders Notları. **İ.T.Ü. Sakarya Mühendislik Fakültesi Metalurji Mühendislik Bölümü**, Sakarya, Türkiye.
- Parker, L.H., Tasch, A.F., 1990. Ferroelectric materials for 64 Mb and 256 Mb DRAMs. **IEEE Circuits Devices Mag.**, 6: 17-26.
- Putterman, S.J., 1995. Sonoluminescence: Sound into light. **Scient. Am.**, 46.
- Raibagkar, R.L., Sagar, R., Madolappa, S., Sharanappa, N., 2013. Synthesis, structure and electrical studies of praseodymium doped barium zirconium titanate. **Materials Chemistry and Physics**, 140: 119-125.
- Richerson, D.W., 2006. Modern ceramic engineering: properties, processing and use in design. **CRC Press**, 323, United States.
- Stojanovic, B.D., Foschini, C.R., Pavlovic, V.B., Pavlovic, V.M., Pejovic, V., Varela, J.A.V., (2002). Barium titanate screen-printed thick films. **Ceram. Int.**, 28: 293–298.
- Sun, Z., Pu, Y., Dong, Z., Hu, Y., Liu, X., Wang, P., 2013. The effects of soaking time on the grain growth, dielectric and ferroelectric properties of $\text{BaTi}_{0.95}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_3$ ceramics prepared by microwave sintering. **Vacuum**, 101: 228-232.
- Sun, Z., Li, L., Zheng, H., Luo, L., 2016. Dielectric properties and diffuse phase transition behavior of CuO-doped lead-free $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ceramics. **Ceramics International**, 42: 12246-12252
- Thakur, O.P., Mahajan, S., Bhattacharya, D.K., Sreenivas, K., 2008. A comparative study of $\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_3$ relaxor ceramics prepared by conventional and microwave sintering techniques. **Materials Chemistry and Physics**, 112: 858-862.

- Thanaboonsombut, A., Nanakorn, N., Jalupoom, P., Vaneesorn, N., 2007. Dielectric and ferroelectric properties of Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ ceramics. **Ceramics International**, 34: 779-782.
- Thanachayanont, C., Yordsri, V., Kijamnajsuk, S., Binhayeeniyi, N., Muensit, N., 2012. Microstructural investigation of sol-gel BZT powders. **Materials Letters**, 82: 205-207.
- Tick, T., Peränti, J., Jantunen, H., Uusimäki, A., 2008. Screen printed low-sintering-temperature barium strontium titanate (BST) thick films. **J. Eur. Ceram. Soc.**, 28: 837-842.
- Valasek, J., 1921. Piezo-electric and allied phenomena in rochelle salt. **Phys. Rev.**, 17: 475.
- Valasek, J., 1971. The early history of ferroelectricity. **Ferroelectrics**, 2: 239-244
- Vlack, V., 1989. Elements of materials science and engineering, **The University of Michigan, Addison-Wesley Publishing Company**, 380, USA.
- Wenfeng, L., Xiaobing, R., 2009. Large piezoelectric effect in Pb-free ceramics, **Phys. Rev. Lett.**, 103: 257602–257604.
- Wu, S.Y., Takei, K.J., Francombe, M.H., 1976. Optical switching characteristics of epitaxial bismuth titanate films for matrix-addressed displays. **Ferroelectrics**, 10: 209-213.
- Yang, S., Wu, J., 1995. Effects of Nb₂O₅ in (Ba, Bi, Nb)-added TiO₂ ceramic varistors, **J. Mater. Res.**, 10: 345–352. <http://journals.cambridge.org/production/action/cjoGetFulltext?fulltextid=8158953> (accessed January 31, 2016).
- Zak, A.K., Aghayan, M., Behdani, M., Hashim, A.M., 2014. Sol–gel combustion synthesis of Zr-doped BaTiO₃ nanopowders and ceramics: Dielectric and ferroelectric studies. **Ceramics International**, 40: 16141-16146.
- Zhai, J., Chou, X., Sun, J., Yao, X., 2007. Preparation and dielectric properties of B₂O₃-Li₂O-doped BaZr_{0.35}Ti_{0.65}O₃ ceramics sintered at a low temperature. **Ceramics International**, 34: 911-915.
- Zhu, X., Liang, D., Zhu, J., Xiao, D., 2013. Effects of CuO addition on the structure and electrical properties of low temperature sintered Ba(Zr,Ti)O₃ lead-free piezoelectric ceramics. **Ceramics International**, 40: 2285-2592.

ÖZGEÇMİŞ

Tuncay DİLSİZOĞLU, 1990 yılında Hatay’da doğdu. İlköğretim eğitimini Anayazı Köyü İlköğretim Okulu’nda ve ortaöğretimini Fevzi Çakmak Lisesi’nde tamamladı. Mustafa Kemal Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü’nden 2013 yılında mezun oldu. Aynı yıl Mustafa Kemal Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü’nde Yüksek Lisans öğrenimine başladı. Halen bu bölümde öğrenimine devam etmektedir.

