

ZnO VE ZnO ESASLI SERAMİKLERDE ÇEKİRDEK  
KULLANIMI İLE MİKROYAPI KONTROLÜ

İ. Özgür ÖZER  
Yüksek Lisans Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü  
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı  
Ocak – 2004

"Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonunca kabul edilen 020234 nolu proje kapsamında desteklenmiştir."

## JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

**İ. Özgür ÖZER'in ZnO ve ZnO Esaslı Seramiklerde Çekirdek Kullanımı ile Mikroyapı Kontrolü** başlıklı **Seramik Mühendisliği** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans tezi **09/02/2004** tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Yrd. Doç. Dr. Ender SUVACI	
Üye	: Prof. Dr. Muharrem TİMUÇİN	
Üye	: Doç. Dr. Aydın DOĞAN	

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun **11.02.2004**... tarih ve **5/3**... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü  
Prof. Dr. Aliğ İFTAR  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Müdürü

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### ZnO VE ZnO ESASLI SERAMİKLERDE ÇEKİRDEK KULLANIMI İLE MİKROYAPI KONTROLÜ

İ. Özgür ÖZER

Anadolu Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd Doç. Dr. Ender SUVACI  
2004, 91 sayfa

Bu çalışmada, çekirdekle yönlendirilmiş mikroyapı tekniği (Templated Grain Growth-TGG) kullanılarak molce % 97 ZnO, % 1 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, % 0.5 TiO<sub>2</sub>, % 0.5 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, % 0.5 SnO<sub>2</sub> ve % 0.5 MnO<sub>2</sub> kompozisyonuna sahip yönlendirilmiş ZnO esaslı varistörler üretilmiştir. TGG tekniğinde kullanılan çekirdekler homojen çöktürme yöntemi ile sentezlenmişlerdir. Yaklaşık 7 µm uzunluğa ve 1 µm kalınlığa sahip c-yönünde uzamış anizotropik ZnO çekirdekleri şekillendirme prosesi sırasında, döküm yönüne paralel olacak şekilde yönlendirilmişlerdir. X-ışınları difraktometresi ve taramalı elektron mikroskobu analizleri sinterleme süresince çekirdek büyümesinin a-yönünde kristallografik ve morfolojik büyüme ile sonuçlandığını ve çekirdeklerin matris tanelerini de yönlendirerek mikroyapıyı düzenlediğini işaret etmektedir. Kompozisyonlardaki çekirdek miktarının artması, şerit döküm sırasında çekirdeklerin birbirleriyle etkileşmesi sonucu oryantasyonlarının azalmasına bağlanan, nihai ürünün yönlenme fraksiyonunda düşüşle sonuçlanmıştır. Çekirdek konsantrasyonunun artması aynı zamanda, çekirdekler arası mesafenin kısılmasına neden olarak son ürünün tane boyutunu da düşürmüştür.

**Anahtar Kelimeler:** ZnO varistör, yönlenmiş mikroyapı, çekirdekle yönlendirilmiş mikroyapı tekniği

## **ABSTRACT**

**Master of Science Thesis**

### **MICROSTRUCTURE CONTROL IN ZnO AND ZnO BASED CERAMICS VIA SEEDING**

**İ. Özgür ÖZER**

**Anadolu University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Ceramic Engineering Program**

**Supervisor: Assist. Prof. Ender SUVACI  
2004, 91 pages**

Textured ZnO based varistors in the 97 % ZnO, 1 % Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.5 % TiO<sub>2</sub>, 0.5 % Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 0.5 % SnO<sub>2</sub> and 0.5 % MnO<sub>2</sub> (each in mole) composition were produced by utilizing templated grain growth technique (TGG). The templates used in TGG process were synthesized by homogeneous precipitation method. c-axes grown anisotropic ZnO templates which were 7 µm in length and 1 µm in thickness were aligned parallel to tape casting direction during forming process. X-ray diffraction and scanning electron microscope analyses indicate that template growth results in crystallographic and morphologic texture in a-direction and templates regulate the microstructure by orienting matrix grains. Increasing the template content results in a decrease in the texture fraction caused by interactions of templates during tape casting process. Higher contents also reduce the grain size in the final microstructure due to the shorter growth distance of templates.

**Keywords:** ZnO varistor, textured microstructure, templated grain growth

## TEŞEKKÜR

Çalıőmalarım süresince desteğini ve zamanını hiçbir zaman esirgemeyen saygı değer hocam Yrd. Doç. Dr. Ender Suvacı'ya sonsuz teőekkürler. Ayrıca fikirleriyle bu çalışmaya katkıda bulunan Doç. Dr. Aydın Doğan'a ve değerli yardımları için Cem Çağlar, Nimet Arslan, Muharrem Uzun, Araő. Gör. Güray Kaya ve Öğr. Gör. Erman Üzgür'e teşekkür ederim.

# İÇİNDEKİLER

## Sayfa No

<b>ÖZET</b> .....	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ii</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>iii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>iv</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	<b>vi</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	<b>x</b>
<b>1. SUNUŞ</b> .....	<b>1</b>
<b>2. YÜKSEK VOLTAJ KORUYUCULARI</b> .....	<b>3</b>
2.1. Çinko Oksit Esaslı Varistörler .....	5
2.2. Çinko Oksit Esaslı Varistörlerin Çalışma Prensipleri .....	6
2.2.1. I. Bölge (Düşük Akım Bölgesi) .....	7
2.2.2. II. Bölge (Doğrusal Olmayan Bölge) .....	8
2.2.3. III. Bölge (Yukarıya Dönüş Bölgesi) .....	10
2.2.4. Varistörün İletim Modeli .....	11
2.3. Varistör Mikroyapısı ve Mikroyapının Özelliklere Etkisi .....	15
2.4. ZnO Esaslı Seramiklerde Sinterleme ve Mikroyapı Gelişimi .....	22
2.4.1. İkili Sistemler .....	23
2.4.2. Üçlü ve Çok Bileşenli Sistemler .....	34
2.5. Çinko Oksitin Kristal Yapısı .....	45
<b>3. YÖNLENMİŞ MİKROYAPIYA SAHİP SERAMİKLER</b> .....	<b>48</b>
3.1. Çekirdekle Yönlendirilmiş Tane Büyümesi Tekniği .....	49
3.2. Araştırmanın Amacı .....	52
<b>4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR</b> .....	<b>54</b>
4.1. Homojen Çöktürme Yöntemi ile ZnO Toz Sentezi .....	54

## İÇİNDEKİLER (DEVAMI)

	<u>Sayfa No</u>
4.2. Çamur Hazırlama ve Şerit Döküm .....	56
4.3. Bağlayıcı Giderme ve Sinterleme .....	60
4.4. Karakterizasyon .....	60
4.4.1. Yoğunluk Tayini .....	60
4.4.2. XRD Analizi .....	61
4.4.3. SEM Analizi .....	61
<b>5. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞILMASI .....</b>	<b>63</b>
5.1. Homojen Çöktürme Yöntemi ile Çinko Oksit Çekirdeklerinin Üretilmesi .....	63
5.2. Şerit Döküm ve Çekirdeklerin Yönlendirilmesi .....	68
5.3. Sinterleme ve Yönlendirilmiş Mikroyapı Oluşumu .....	72
5.4. Yönlendirilmiş Mikroyapı Oluşumuna Sinterleme Sıcaklığının Etkisi .....	76
5.5. Çekirdek Büyüme Mekanizması .....	80
5.6. Yönlendirilmiş Mikroyapı Oluşumuna Başlangıç Çekirdek Konsantrasyonunun Etkisi .....	81
<b>6. GENEL DEĞERLENDİRME .....</b>	<b>84</b>
<b>7. ÖNERİLER .....</b>	<b>85</b>
<b>8. KAYNAKLAR .....</b>	<b>86</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa No

2.1. Varistörlerin, elektronik devrelerde farklı uygulamalarla yüksek voltajı düşürme şekillerini gösteren şema .....	4
2.2. ZnO esaslı varistör üretimine ait akım şeması .....	5
2.3. ZnO esaslı varistörlere ait tipik I-V eğrisi .....	6
2.4. $\alpha$ katsayısının akıma bağlı olarak değişimi .....	8
2.5. Verici katkılarının I-V karakteristiği üzerine etkisi .....	9
2.6. $Al_2O_3$ katkılarının I-V karakteristiği üzerine etkisi .....	10
2.7. Tane sınırında potansiyel bariyer oluşum mekanizması .....	12
2.8. Voltaj altında varistör tane sınırının enerji bant diyagramı .....	14
2.9. ZnO mikroyapısında çeşitli kristal fazları, fazların kimyasal kompozisyonlarını ve yerlerini gösteren şema .....	15
2.10. ZnO mikroyapısına ait optik mikroskop resmi .....	16
2.11. (a) ZnO varistörün blok modeli ve (b) şematik mikroyapısı .....	18
2.12. Tercihli olarak ZnO tanelerini çözen perklorik asit ile ZnO'in dağlanması sonucu elde edilen taneler arası fazın SEM görüntüsü .....	19
2.13. $Bi_2O_3$ 'ün polimorfik dönüşüm diyagramı .....	20
2.14. (A) Saf ZnO, molce (B) % 0.01, (C) % 0.1, (D) % 0.5, (E) % 2.0 ve (F) % 5.0 $Bi_2O_3$ içeren ZnO numunelerine ait yoğunlaşma eğrileri .....	23
2.15. Molce (A,D) % 0.1, (B,E) % 0.5 ve (C,F) % 2.0 $Bi_2O_3$ içeren (A-C) $1000^\circ C$ ve (D-F) $1200^\circ C$ sıcaklıklarında 1 saat süreyle sinterlenmiş ZnO numunelerine ait geri yansıyan elektron görüntüleri .....	24
2.16. ZnO- $Sb_2O_3$ sistemine ait yoğunluk ölçümleri: (a) sinterleme zamanına karşı yoğunluk, (b) $Sb_2O_3$ miktarına karşı yoğunluk .....	28
2.17. $1400^\circ C$ 'de 2 saat süreyle sinterlenmiş molce (a) % 0.1, (b) % 0.5, (c) % 1.0 ve (d) % 2.0 $Sb_2O_3$ içeren ZnO numunelerine ait SEM görüntüleri .....	29

## ŞEKİLLER DİZİNİ (DEVAMI)

### Sayfa No

- 2.18. 1400°C'de sinterlenmiş (a) saf ZnO, ağırlıkça (b) % 0.29, (c) %0.58, (d) % 1.18 ve (e) % 2.38 oranlarında Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeren numunelerin mikroyapıları ..... 30
- 2.19. Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> difüzyonu ile sinterlenen ZnO numunesine ait kesitten alınmış SEM görüntüsü ..... 31
- 2.20. 1200°C'de 2 saat süreyle sinterlenmiş numunelere ait SEM görüntüleri. İlk iki görüntü (a) saf ZnO ve (b) molce % 1 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katkılı ZnO numunelerine, diğer görüntüler molce % 1 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katkılı ZnO sistemine yine molce (c) % 0.1, (d) % 0.5, (e) % 2.0 ve (f) % 10 SnO<sub>2</sub> ilavesi yapılmış numunelere aittir .....38
- 2.21. 4 saat süreyle sinterlenmiş ağırlıkça % 6 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeren ZnO numunelerine ait TiO<sub>2</sub> miktarına karşı ortalama tane boyutu grafiği..... 43
- 2.22. ZnO kristaline ait wurtzite yapısı .....46
- 2.23. Nokta hatalarına göre ZnO'in yasak bandında oluşmuş enerji düzeyleri .....46
- 3.1. Çekirdekle yönlendirilmiş tane büyümesi tekniğinde yönelme gelişiminin şematik gösterimi ..... 49
- 3.2. % 100 yönelmiş bir yapı eldesi için çekirdek boyutu ve konsantrasyonuna bağlı olarak gerekli büyüme miktarını gösteren grafik ..... 52
- 4.1. Homojen çöktürme yöntemi ile ZnO toz sentezine ait akım şeması ..... 55
- 4.2. Çalışmada kullanılan TGG prosesine ait akım şeması ..... 57
- 4.3. Şerit döküm prosesinde kullanılan modifiye edilmiş aparata ait şema ..... 59
4. 4. Şerit döküm yönünü gösterecek biçimde kesilmiş numunelere ait şema ..... 59

## ŞEKİLLER DİZİNİ (DEVAMI)

### Sayfa No

- 5.1. Homojen çöktürme sentezi süresince kaydedilen pH değerlerinin sıcaklığa karşı grafiği ..... 63
- 5.2. 0,01 M çinko nitrat ve 0,01 M HMT konsantrasyonları ile sentezlenen ZnO partiküllerine ait XRD deseni ..... 64
- 5.3. 0,01 M çinko nitrat ve 0,01 M HMT konsantrasyonları ile sentezlenen ZnO partiküllerine ait ikincil elektron görüntüleri .....64
- 5.4. Çökmenin 87°C'de başladığı 0,01 M çinko nitrat ve 0,01 M HMT konsantrasyonları ile sentezlenen ZnO partiküllerine ait SEM görüntüleri .....66
- 5.5. İletkenliği yüksek distile su kullanılarak, 0,01 M çinko nitrat ve 0,01 M HMT konsantrasyonlarında sentezlenmiş ZnO partiküllerine ait SEM görüntüleri .....67
- 5.6. Çinko oksitin elektronik yük dağılımı ..... 68
- 5.7. (a) Başlangıç ZnO tozuna ve (b) 24 saatlik öğütme süreci sonunda elde edilen çamura ait tane boyut dağılım grafikleri ..... 69
- 5.8. (a) R ve (b) 10T numunelerinin sinterleme öncesi XRD desenleri ..... 70
- 5.9. Sinterleme öncesi 5T numunesine ait SEM görüntüsü ..... 71
- 5.10. % 33 PVA ve % 4 PEG içeren numuneye ait TG analiz sonucu ..... 72
- 5.11. (a) R, (b) 5T, (c) 10T ve (d)15T numunelerine ait sinterleme sıcaklığına karşı yüzde teorik yoğunluk grafiği ..... 73
- 5.12. 1200°C sıcaklıkta 2 saat süreyle sinterlenmiş (a) R ve (b) 10T numunelerine ait ikincil elektron görüntüleri ..... 74
- 5.13. 1100°C sıcaklıkta 2 saat süreyle sinterlenmiş 10T numunesinin (a) üstten (a-yönünden) ve (b) kesitten (c-yönünden) alınmış SEM görüntüleri .....75
- 5.14. 1100°C sıcaklıkta 2 saat süreyle sinterlenmiş R, 10T-a ve 10T-c numunelerine ait XRD desenleri .....76
- 5.15. Farklı sıcaklıklarda 2 saat süreyle sinterlenmiş 10T-a ve 10T-c numunelerine ait XRD desenleri ..... 77

## ŞEKİLLER DİZİNİ (DEVAMI)

### Sayfa No

- 5.16. (A) 900°C, (B) 1000°C, (C) 1100°C ve (D) 1200°C de 2 saat süreyle sinterlenmiş 15T-a numunelerine ait SEM görüntüleri..... 78
- 5.17. 5T numunesine ait Lotgering (yönlenme fraksiyonu) faktörü değerlerinin sinterleme sıcaklığına bağlı değişimi (sinterleme süresi: 2saat) .....79
- 5.18. ZnO esaslı varistör sisteminde çekirdek büyümesinin şematik olarak gösterimi ..... 80
- 5.19. (A) 900°C, (B) 1000°C, (C) 1100°C ve (D) 1200°C'lerde 2 saat süreyle sinterlenmiş 15T-c numunelerine ait SEM görüntüleri..... 81
- 5.20. 1200°C de 2 saat süreyle sinterlenmiş (A) 5T, (B) 10T ve (C)15T numunelerine ait SEM görüntüleri.....82

## ÇİZELGELER DİZİNİ

### Sayfa No

- 2.1. Temel varistör malzemelerine ait  $\alpha$  ve çalışma voltajı değerleri ..... 11
- 2.2. Toplamda molce % 1.5 oranında katkı içeren, farklı sıcaklıklarda  
1 saat süreyle sinterlenmiş numunelerde tespit edilmiş fazlar.  
Z: ZnO, P: piroklor, B:  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, S: $\alpha$ -spinel ve  $\beta$ :  $\beta$ -spinel ..... 35

## 1. SUNUŞ

Çinko oksit esaslı varistörler, sahip oldukları doğrusal olmayan akım (I)-voltage (V) karakteristiği sayesinde elektronik devreleri ve elemanları voltage dalgalanmalarına karşı koruyan seramik malzemelerdir [1]. Doğrusal olmayan I-V özelliği basitçe, varistörün farklı voltage değerlerinde değişken direnç göstermesi olarak tanımlanabilir. Kritik bir voltage değerinden (eşik voltage) sonra, varistör direncinin önemli bir bölümünü kaybeder ve oluşan aşırı akımı kendi üzerinden geçirerek devreyi koruma görevini yerine getirir [2].

Çok kristalli çinko oksitin bu özelliği ilk kez 1960'larda Sovyetler Birliği'nde keşfedilmiştir. Ancak teknolojik öneme sahip çok bileşenli varistör sisteminin temelleri ilk olarak, 1968 yılında Japonya'da, Matsuoka ve araştırma grubu tarafından ZnO/Bi-sistemi geliştirilerek atılmış ve takip eden yıllarda da bu malzeme ticari olarak kullanılmaya başlanmıştır [3]. 1988 yılında, Japonya'da, yıldırımdan kaynaklanan voltage yükselmelerine karşı kullanılan koruyucu elemanların neredeyse tamamı ZnO esaslı varistörlerden üretilmiştir [4]. Günümüzde ise yüksek gerilim hatlarından, otomobil devrelerine kadar çok farklı yükleme koşullarının uygulandığı değişik sistemlerde kullanılan varistörlerin yarısından fazlası, sahip oldukları yüksek doğrusal olmayan özellikleri sayesinde ZnO esaslı seramiklerden yapılmaktadır [5]. Yüksek ve düşük voltage varistörleri, üretim yöntemleri ve temelde mikroyapılarıyla karakterize edilirler. Varistörün mikroyapısı, çalışma voltage'ını ve güvenilirliği belirleyen ana parametredir. Mikroyapı ayrıca, temelde tane ve tane sınırlarının elektronik yapıları tarafından kontrol edilen doğrusal olmayan özellik üzerinde de önemli bir rol oynamaktadır. Varistörün en önemli karakteristiği olan bu özellik tane ve tane sınırı arasındaki direnç farkının artması ile gelişmektedir [2].

ZnO elektronik endüstrisinde en yaygın şekilde varistör bileşeni olarak kullanılsa da sahip olduğu optoelektronik, luminesans, katalitik ve fotokimyasal özellikleriyle de bilimsel ve teknolojik anlamda öneme sahip bir malzemedir. Yarı iletken teknolojisinde kritik bir rol oynamasını temelde, sahip olduğu 3.2 eV'lük bant boşluğuna ve kolay katılabilir kristal yapısına borçludur. ZnO wurtzite tipi hegzagonal yapıda kristallenir. Zn ve O atomları arasındaki bağ tipi c-

yönünde kovalent, a-yönünde iyonik karakteristiğe sahiptir. Hekzagonal kristal yapısına ve farklı yönlerde, bağ karakteristiğindeki değişikliğe bağlı olarak ZnO tek kristali yüksek anizotropik özellikler gösterir [6]. Örneğin, tek kristalin elektriksel direnci a-yönünde 3  $\Omega$ cm iken, c-yönünde 8.1-8.2  $\Omega$ cm arasındadır [7].

Ferroelektrik, piezoelektrik, dielektrik ve optik gibi yöne bağlı özelliklerin ön plana çıktığı uygulamalarda, tek kristalin anizotropik karakteristiğinin ortalamasını sergileyen geleneksel mikroyapıya sahip seramiklerden efektif olarak faydalanılamamaktadır. Yönlendirilmiş mikroyapıya sahip seramikler ise tek kristale benzer özellikler gösterdikleri için bu tür uygulamalarda umut veren malzemelerdir. Yönlendirilmiş seramikler sıcak pres ve sıcak dövme gibi tekniklerle üretilebilirler. Ancak yüksek sıcaklıklar ve pahalı sistemler gerektiren bu teknikler ekonomik olarak verimli değildirler. Çekirdekle yönlendirilmiş tane büyümesi tekniği (Templated grain growth-TGG) yüksek yoğunlukta ve yüksek kalitede yönlendirilmiş mikroyapıya sahip malzeme üretimine imkan tanıyan pahalı olmayan bir tekniktir. Bu teknikte, büyük ve anizotropik partiküller şekillendirme sırasında ince toz matrisi içerisinde yönlendirilirler. Isıl işlem süresince bu tanelerin matris tanelerini yutarak büyümesi yönlendirilmiş mikroyapıyla sonuçlanır [8].

ZnO'in anizotropik doğasından, yönlendirilmiş mikroyapıya sahip ürün veren ince film teknolojisinde yararlanılmaktadır. Ancak literatürde, yönlendirilmiş yığınsal ZnO üzerine yapılmış araştırmalar bulunmamaktadır. Bu tez çalışmasının amacı, TGG tekniği kullanılarak yönlendirilmiş mikroyapıya sahip ZnO esaslı varistör üretimi üzerine temel bir anlayış geliştirmektir. Tezin ilk bölümünde (Bölüm 2) yüksek voltaj koruyucuları ve ZnO esaslı varistörlerin çalışma prensibi ile sinterleme ve mikroyapı gelişimi üzerine daha önce yapılmış çalışmalar incelenmektedir. Bölüm 3'te yönlendirilmiş mikroyapıya sahip seramiklerin önemi üzerinde durulmakta, TGG tekniği ana hatlarıyla anlatılmakta ve literatürün değerlendirilmesi ışığında belirlenen araştırma amacı sunulmaktadır. Bölüm 4 ve 5'de ise sırasıyla, deneysel çalışmalarla ilgili ayrıntılar ve elde edilen sonuçların değerlendirilmesi ile tartışılması yer almaktadır. Son bölümde ise genel değerlendirmeler ve ileride konuyla ilgili yapılabilecek çalışmalar için öneriler yer almaktadır.

## 2.YÜKSEK VOLTAJ KORUYUCULARI

Güç sistemleri veya elektronik cihazlar, açma/kapama sırasında meydana gelen elektrik atlamaları, insan veya objelerden statik elektriğin boşalması veya yıldırım düşmesi gibi iç ve dış etkiler nedeniyle voltaj dalgalanmalarına maruz kalabilirler. Endüstriyel cihazlar, mikrosaniyelerle ölçülen anlık bir dalgalanma sonucu normal çalışma voltajının yaklaşık 3 katı gibi bir voltaj değerine dayanabilirken, katı hal cihazlarının kullanıldığı hassas elektronik sistemler maksimum 1.5 katlık artışlarda bozunmadan kalabilirler [9].

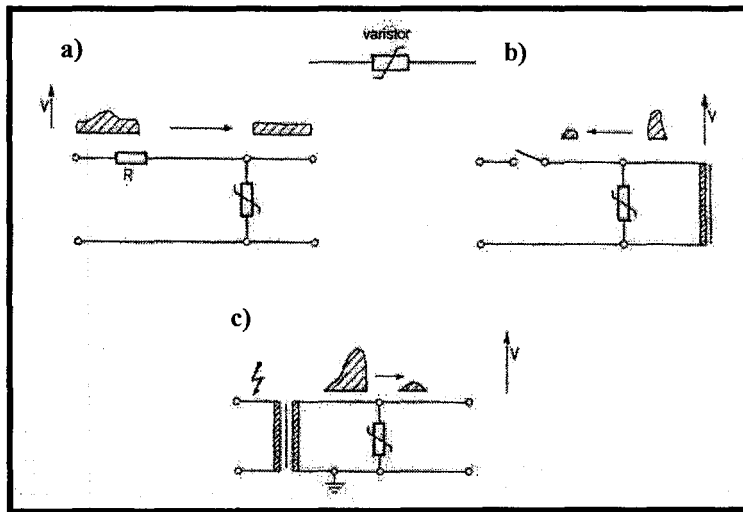
Elektrikli cihazları ve/veya elektronik devreleri voltaj dalgalanmalarına karşı korumanın en etkin ve ekonomik yöntemi, oluşacak aşırı akımın yolunu değiştirme prensibi üzerine kuruludur. Bu by-pass fonksiyonu için temelde iki tip cihaz grubu kullanılır; hava boşluğu, karbon bloğu, gaz boşaltım tüpü gibi cihazları kapsayan *crowbar* tipi koruyucular ve zener diyotları ile metal oksit varistörleri (MOV) kapsayan *clamp* tipi koruyucular [9].

Crowbar tipi cihazlar dalgalanma veya başka bir devre tarafından aktif hale getirildiklerinde aşırı akıma sifıra yakın dirençte bir yol sağlarlar. Bu gruptaki hava boşluğu koruyucuları aşırı potansiyel oluştuğunda aralarında ark oluşturabilecek kadar mesafe bulunan iki iletken yüzeyden oluşan cihazlardır. Karbon bloğu koruyucuları hava boşluğu koruyucularıyla aynı prensipte çalışır. Aralarında yaklaşık 0,08-0,1 mm kadar mesafe bulunan bir çift karbon elemandan oluşurlar. Yüzeylerin ucundaki potansiyel arttığında aşırı akım bir ark oluşturarak koruyucudan aktarılır. Gaz boşaltım tüpleri seramik bir tüp içerisinde yalıtılmış bir gaz ile iki metal elektrottan oluşur. Gaz tüpünün içinde iletimin başlaması için bir elektronun gazın iyonizasyonunu sağlamaya yetecek kadar enerji kazanması gerekir. Gazın tamamen iyonizasyonu sonucu bozunum oluşur ve tüp yüksek dirençli konumdan düşük dirençli konuma geçerek dalgalanmayı kendi üzerinden aktarır [10].

Clamp tipi cihazlar uygulanan voltaja bağlı olarak iç dirençlerini doğrusal olmayan bir şekilde değiştirirler ve böylece oluşan voltaj dalgalanmasını belli bir düzeye indirebilirler. Crowbar tipi cihazların genel avantajı yüksek yüklemelerde yorulmadan uzun süre kullanım kapasitesine sahip olmalarıdır. Clamp tipi cihazlar

daha düşük enerji absorplama kapasitesine sahiptirler ancak tepki verme süreleri daha kısadır [11].

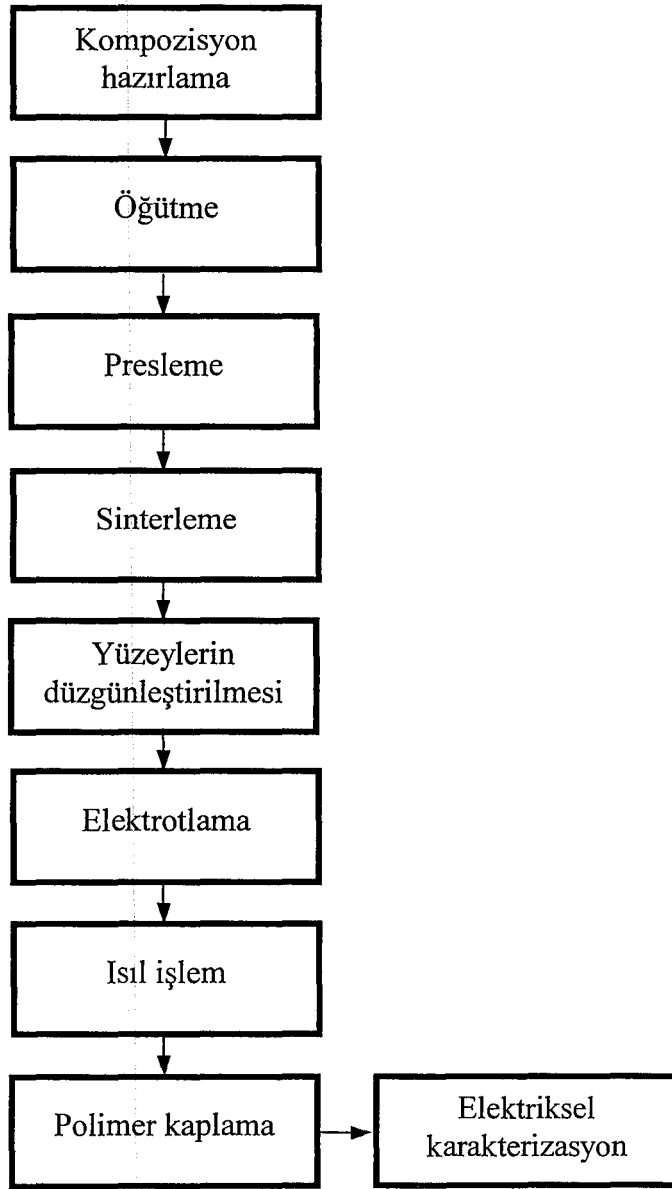
Zener diyotları, n tipi yarıiletkenin artı, p tipininse eksi kutba bağlandığı bir n-p diyotudur. Artı kutba çekilen n'in elektronları ile eksi kutba çekilen p'nin delikleri arasında geniş bir yalıtkan bölge oluşur ve akım geçmez. Gerilim bir  $V_c$  kritik değerini aşarsa valans bandından bir elektron enerji aralığını atlayıp iletim bandına geçer. Yüksek enerjiye sahip bu elektron diğer elektronlara çarparak gerekli aktivasyonu sağlar ve oluşan elektron seliyle devreden akım geçer [12]. İleri ki bölümlerde ayrıntılı olarak açıklanacak varistörler, geçici voltaj dalgalanmalarını algılayan ve sınırlandıran elektroseramik devre elemanlarıdır [2]. Bu devre elemanları paralel bağlanmış diyotlardan oluşmuş bir ağ gibi düşünülebilir. Varistörün uçlarındaki potansiyel yükseldiğinde, diyotlar toplu halde bozunuma uğrayarak varistörün net direncini düşürür ve aşırı akım varistör üzerinden iletilir [10]. Varistörler zener diyotlarından daha yüksek enerji absorplama kapasitesine sahiptirler ve hem alternatif akımda (AC) hem de doğru akımda (DC) çalışabilirler [2]. Devreye paralel veya seri şekilde bağlanabilirler. Şekil 2.1'de ki şema varistörün devreyi (a) voltaj düzenleme, (b) devre kapama ve (c) topraklama fonksiyonlarıyla koruma işlevini göstermektedir [13]. ZnO bazlı varistörler, günümüz teknolojisinde, hem yüksek hem de düşük voltajlarda çalışan cihazlarda en çok kullanılan devre koruma elemanlarıdır.



Şekil 2.1. Varistörlerin, elektronik devrelerde farklı uygulamalarla yüksek voltajı düşürme şekillerini gösteren şema [13].

## 2.1. Çinko Oksit Esaslı Varistörler

ZnO esaslı varistörler, elektronik davranışları mikroyapı ve tane sınırlarındaki elektronik yapı tarafından belirlenen çok bileşenli, kompleks ve çok kristalli seramiklerdir. Kompozisyonları üreticiden üreticiye farklılıklar gösterse de temelde % 90'ın üzerinde ZnO ile Bi, Sb, Co, Mn ve Cr gibi metallerin oksitlerini içerirler. Genelde varistörler öğütme, püskürtmeli kurutucu, presleme ve sinterleme basamaklarını içeren standart bir prosesle üretilirler (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. ZnO esaslı varistör üretimine ait akım şeması [9, 13].

Sinterleme 1000-1400°C sıcaklıkları arasında gerçekleştirilir [9]. Sinterlenmiş ürünler Ag veya Al ile elektrotlandıktan sonra tekrar 500-700°C sıcaklıkları arasında ısıl işleme tabi tutulur ve devre ayakları kaynaklanır. Son olarak çevre koşullarından koruma işlemi için polimer ile kaplanırlar [13].

## 2.2. Çinko Oksit Esaslı Varistörlerin Çalışma Prensipleri

ZnO esaslı varistörler devre koruma niteliklerini sahip oldukları simetrik fakat doğrusal olmayan akım-voltaj (I-V) karakteristikleri sayesinde kazanırlar.

Doğrusal olmayan I-V karakteristiği aşağıdaki eşitlik ile ifade edilir [14].

$$I = K.V^\alpha \quad (2.1)$$

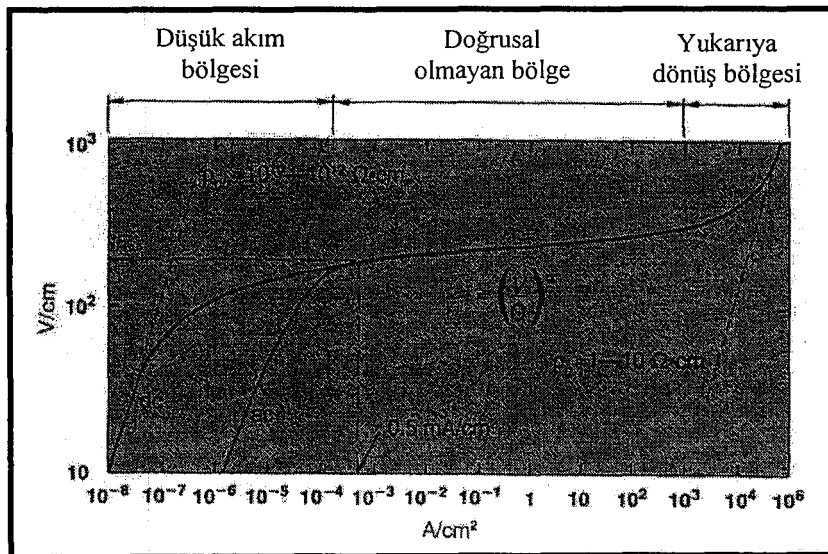
I = akım (A)

V = voltaj (V)

K = oransal sabit

$\alpha$  = doğrusal olmama katsayısı

Genel olarak I-V ilişkisi Şekil 2.3'de gösterildiği gibi 3 bölgeden oluşan bir davranış sergiler. Bu bölgeler sırasıyla düşük akım, doğrusal olmayan ve yukarıya dönüş bölgeleri olarak isimlendirilirler [2].



Şekil 2.3. ZnO esaslı varistörlere ait tipik I-V eğrisi [2].

### 2.2.1. I.Bölge (Düşük Akım Bölgesi)

ZnO tane sınırlarının direnci tarafından belirlenen bu bölgede I-V karakteristiği ohmiktir ( $<10^{-4}$  A/cm<sup>2</sup>) [2]. Düşük sızıntı akımlarının olduğu bu bölgede varistör negatif sıcaklık katsayılı (NTC) termistör gibi davranır [15]. Verilen çalışma voltajında AC akım DC akımdan yaklaşık 2 kat daha yüksektir. Aradaki fark AC voltaj uygulandığında malzemede meydana gelen dielektrik kayıp ile açıklanabilir. Sızıntı akımları, bekleme konumu altında varistörün ürettiği güç kaybını belirlediği için önemlidir. Ayrıca sızıntı akımının miktarı, varistörün fazladan ısı üretmeden kabul edebileceği bekleme konumu uygulama voltajının büyüklüğünü tayin etmektedir. Sızıntı akımı ( $I_L$ ), AC akım uygulanması durumunda kapasitif akım ( $I_C$ ) ve rezistif akımdan ( $I_R$ ) oluşur. Varistör içerisinde oluşan joule ısınmasından  $I_R$  akım sorumludur. Belli bir sıcaklıkta, varistörün uygulama voltajı altında,  $I_R$  zamanla birlikte artar. Uygulanan gerilimin ve sıcaklığın artması da  $I_R$ 'ın yükselmesine neden olur. ZnO varistörün ömrü  $I_R$  akımının büyüklüğü ile bu akımın sıcaklık, voltaj ve zamanla artmasına bağlıdır.  $I_R$  akımının, dolayısıyla varistör ısısının artması kısa devreye veya varistörün tamamen bozunumuna yol açabilir [2].

ZnO varistör doğrusal bölgeden doğrusal olmayan bölgeye geçişi gösteren bir voltaj değeri ile karakterize edilir. Varistörün bekleme konumundan çalışma konumuna geçtiği doğrusal olmayan bölgenin başlangıcı eşik voltajı olarak adlandırılır. I-V eğrisindeki geçiş keskin olmadığı için bir çok varistörde bu voltaj değerinin yerini kesin olarak belirlemek güçtür. Eşik voltajı Eşitlik 2.2'de verilen formül ile ifade edilir [2].

$$C = \frac{V}{I^{1/\alpha}} \quad (2.2)$$

Bu açıklama kullanılarak literatürde eşik voltajı çoğunlukla 1 mA'deki ( $V_1$  mA) voltaj ve bazen de 10 mA'deki ( $V_{10 \text{ mA}}$ ) voltaj olarak tanımlanır. Ancak bu tanımlamalardan hiçbiri varistör geometrisini göz önünde bulundurmaz. Bu problem, birime indirgenmiş akım ve voltaj değerleri kullanıldığında azaltılabilir.

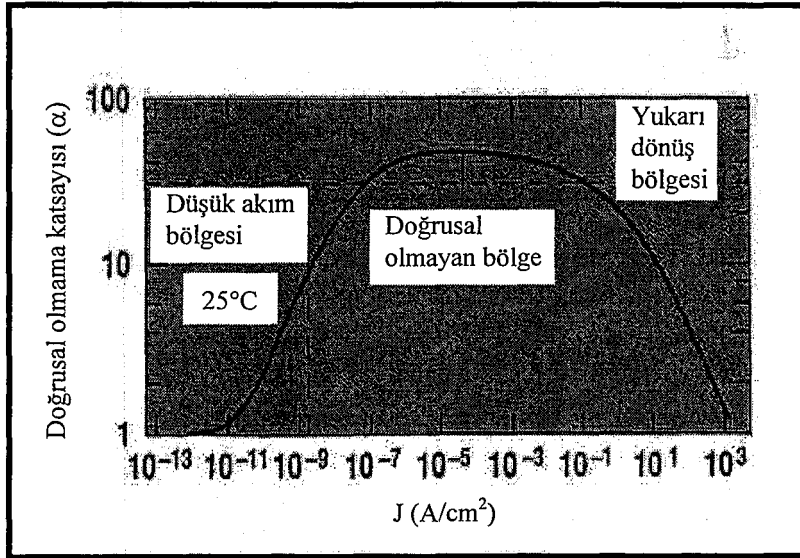
Örneğin, Gupta,  $0.5 \text{ mA / cm}^2$  akım yoğunluğunda ölçülen  $E_{0.5} \text{ V/cm}$  değerini eşik voltajı olarak tanımlamıştır [2]. Eşik voltajı temelde, Bölüm 2.3'te ayrıntılı olarak incelenecek olan tane sınırları tarafından kontrol edilir.

### 2.2.2.II.Bölge (Doğrusal Olmayan Bölge)

Voltajdaki küçük bir artışa karşı oluşan büyük miktardaki akımın iletildiği doğrusal olmayan bölge, varistörün devreyi koruma görevini yerine getirdiği bölgedir. Doğrusal olmamanın derecesi  $\alpha$  katsayısıyla tanımlanır.  $\alpha$  katsayısı II. bölge eğiminin tersi ile ifade edilir (Eşitlik 2.3) [2].

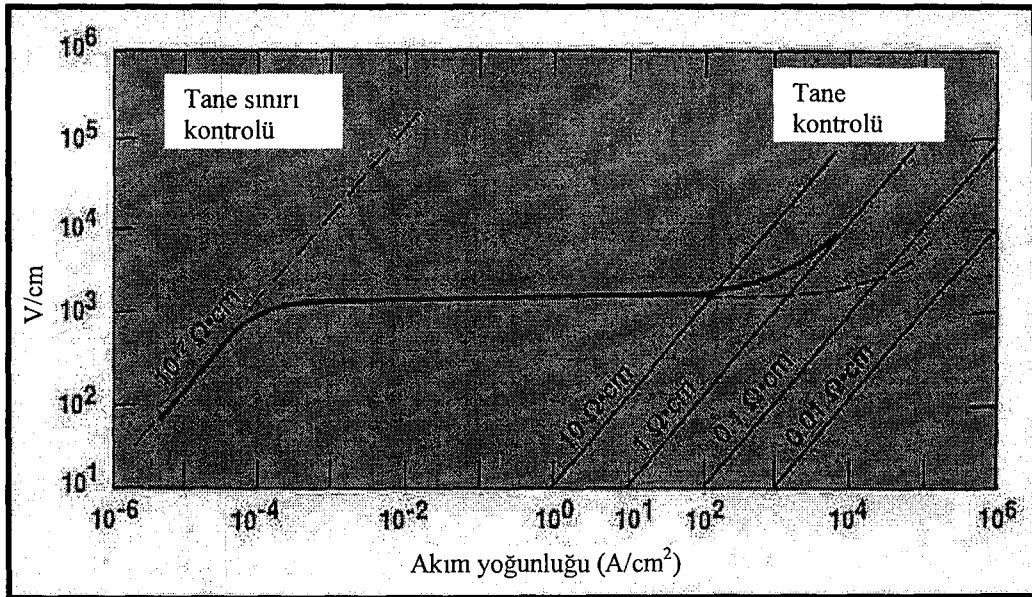
$$\alpha = \frac{d \ln I}{d \ln V} \quad (2.3)$$

II. bölge ne kadar düz ve geniş ise  $\alpha$  katsayısı o kadar yüksek ve varistör özelliği o kadar iyi olur.  $\alpha$  katsayısı akıma bağlı olarak Şekil 2.4'de görüldüğü gibi düşük akım bölgesinde artar, doğrusal olmayan bölgede maksimuma ulaşır ve yukarıya dönüş bölgesinde azalır. III. bölgedeki bu azalma, varistörün, yıldırım düşmesi gibi yüksek boşalma akımı gerektiren uygulamalarda kullanımını sınırlar [2].

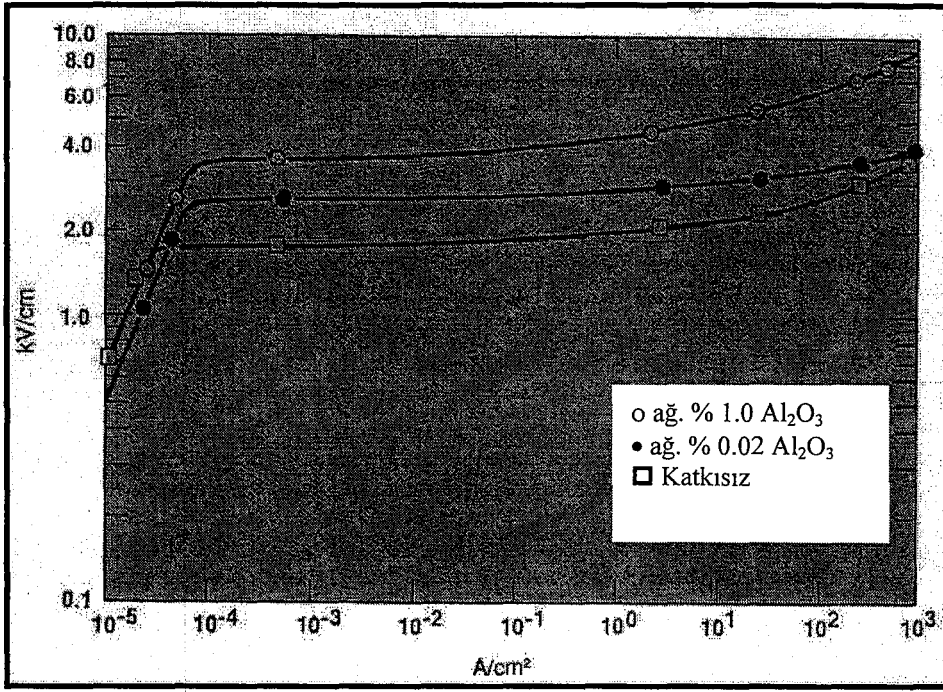


Şekil 2.4.  $\alpha$  katsayısının akıma bağlı olarak değişimi [2].

$\alpha$  katsayısı, tane ve tane sınırı dirençleri arasındaki fark arttıkça artar. Dolayısıyla uygun verici katkılarının seçimiyle tane direncinin düşürülmesi yüksek akım bölgesinde doğrusal olmayan davranışı geliştirir. Vericilerin, yukarıya dönüş bölgesinde yüksek akım direnci üzerine etkileri bir çok araştırmacı tarafından çalışılmış ve  $Al^{+3}$ ,  $Ga^{+3}$  veya  $In^{+3}$  gibi katkıların bu bölgeye geçişi geciktirdiği gösterilmiştir [2]. Tane direncinin verici ilavesi ile düşmesi, yük taşıyıcı konsantrasyonunun artmasına bağlanmaktadır [16]. Tane direncinin ve dolayısıyla verici katkılarının I-V karakteristiği üzerine etkisi Şekil 2.5'de görülmektedir. Tane direncindeki küçük bir düşüş yüksek akımda doğrusal olmama davranışını önemli ölçüde geliştirmektedir. Şekil 2.6'da  $Al^{+3}$  katkısının I-V eğrisi üzerindeki etkisi görülmektedir. Sisteme ağırlıkça % 0.02  $Al_2O_3$  eklenmesi yüksek akım bölgesini sağ tarafa taşımıştır. 0.5–750  $A/cm^2$  aralığındaki akımda katkısız sistemde  $\alpha \approx 16$  iken (tane direnci 0.76  $\Omega.cm$ ) ağırlıkça % 0.02  $Al_2O_3$  katkısı ile  $\alpha \approx 32$  (tane direnci 0.18  $\Omega.cm$ ) değerine yükselmiştir [2].



Şekil 2.5. Verici katkıların I-V karakteristiği üzerine etkisi [2].



Şekil 2.6. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katkılarının I-V karakteristiği üzerine etkisi [2].

Miyamoto ve ark. [17], farklı Al<sup>+3</sup> konsantrasyonlarının I-V üzerine etkisini inceledikleri çalışmalarında 0-50 ppm arası Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> konsantrasyonlarında bile  $\alpha$ 'nın arttığını gözlemlemişlerdir. Kutty ve Ezhilvalavan [16], Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> ilavesinin, ZnO esaslı varistörün yukarıya dönüş bölgesi üzerindeki etkisinin sadece tane direncinin düşürülmesi ile değil tane sınırları ara yüzeylerindeki elektron kapanı yoğunluğunun ve derinliğinin artması ile de sağlandığını göstermişlerdir.

### 2.2.3.III.Bölge (Yukarıya Dönüş Bölgesi)

Bu bölgede ( $>10^3$  A/cm<sup>2</sup>) I-V karakteristiği tekrar doğrusaldır. I. bölgeye benzer şekilde voltaj akımla doğrusal olmayan bölgede olduğundan daha hızlı artış gösterir. Bu bölge mikroyapıdaki ZnO tanelerinin direnci tarafından kontrol edilir. Yukarıda değinildiği üzere Al<sup>+3</sup> ve Ga<sup>+3</sup> gibi ZnO tanelerinin direncini etkileyen katkıları bu bölge üzerinde önemli bir etkiye sahiptir [2].

Şekil 2.3’de görülen eğrinin her üç bölgesi de varistör özelliği üzerinde önemli bir rol oynar. Ancak katkılı ZnO’nun günümüzde en yaygın varistör malzemesi olarak kullanılmasının sebebi sahip olduğu yüksek  $\alpha$  değeri ve geniş bir voltaj aralığında kullanılabilme kapasitesidir. ZnO’yu çekici kılan bir başka özellik I. bölgede sabit uygulama voltajı altında güç kaybının düşük olmasıdır. Çizelge 2.1’de farklı varistör malzemelerinin  $\alpha$  değerleri ve kullandıkları voltaj aralığı verilmiştir [18].

**Çizelge 2.1.** Temel varistör malzemelerine ait  $\alpha$  ve çalışma voltajı değerleri [18].

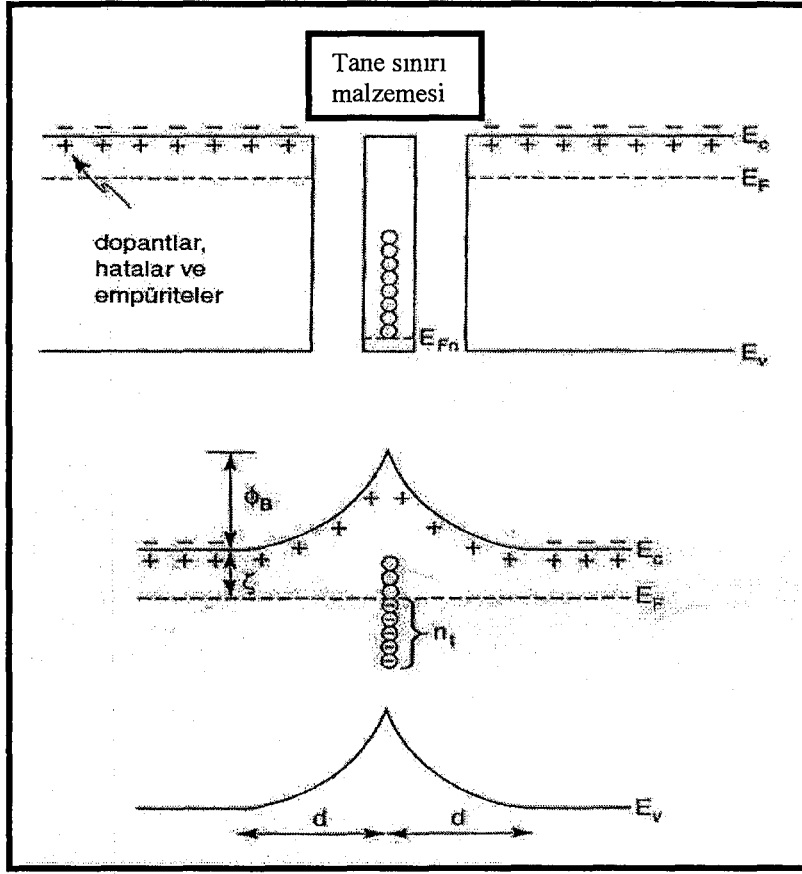
Malzeme	$\alpha$	Voltaj (V)
SiC, TiO <sub>2</sub>	3-7	1-20
ZnO (disk)	25-100	50-100
ZnO (çok katmanlı)	25-50	4-20
Silisyum, germanyum	6-15	0.1-5

#### 2.2.4. Varistörün İletim Modeli

Yukarıda anlatılan bariyer voltajının oluşumu ve doğrusal olmama davranışı varistörlerin iletim modeli açıklanarak daha net bir şekilde anlaşılabilir. Varistör hareketinin temelini oluşturan olgu; akım-voltaj karakteristiklerinin tane sınırlarındaki elektrostatik engeller tarafından kontrol ediliyor olmalarıdır. Pike engelin kökenini, iki benzer yarı iletken taneyi bir tane sınırı katmanıyla bir araya getirdiği model ile açıklamıştır (Şekil 2.7) [1].

Bu modele göre tane sınırı ve taneleri oluşturan malzeme aynı yarı iletken oluşmaktadır. Ancak tane sınırı hatalar ve katkılar içerdiğinden dolayı Fermi enerji düzeyi diğer iki taneninkinden farklılık göstermektedir. Termodinamik dengeye gelmek amacıyla elektronlar, her bir elektron için Gibbs serbest enerjisi eşitleninceye kadar hata ve katkıların tutulduğu yer olan tane sınırına doğru hareket ederler. Bu dengenin sonucunda, arkalarında sınırın her iki yanında pozitif yüklü verici bölgeler bırakarak hapis olmuş elektronlar, tane

sınırında negatif yüklü bir katman oluştururlar. Dolayısıyla sınırda bir elektrostatik alan meydana gelir.



Şekil 2.7. Tane sınırında potansiyel bariyer oluşum mekanizması [1].

Yüklerin rastlantısal doğalarının ihmal edilebileceği düşünüldüğünde ve tane sınırı yük yoğunluğu ( $\rho(x)$ ) bilindiği durumda potansiyel engelin büyüklüğü ( $\phi(x)$ ) Poisson denklemi çözülerek hesaplanabilir (Eşitlik 2.4) [1].

$$\frac{d^2}{dx^2} \phi(x) = \frac{\rho(x)}{\epsilon \epsilon_0} \quad (2.4)$$

$\epsilon$  = relatif geçirgenlik

$\epsilon_0$  = boşluğun geçirgenliği

Poisson denkleminin çözümü ile bariyer yüksekliği ( $\phi_B$ ) ve boşaltma bölgesinin genişliği ( $d$ ) hesaplanabilir [1].

$$\phi_B(V=0) = \frac{e^2 n_i^2}{8\epsilon\epsilon_0 n_0} = \frac{Q_i^2}{8\epsilon\epsilon_0 n_0} \quad (2.5)$$

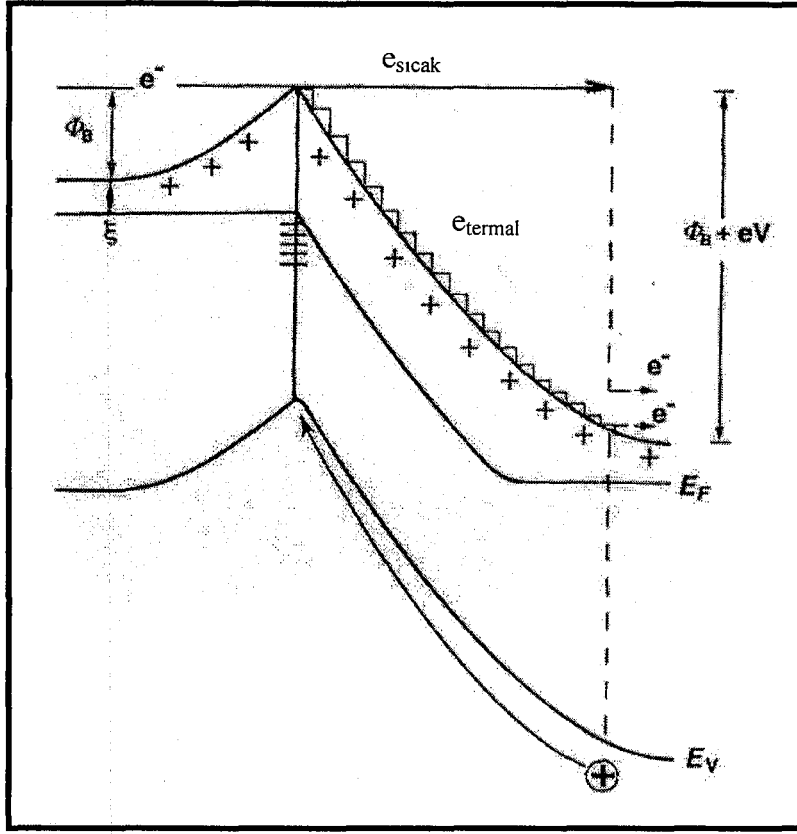
$$d = \frac{Q_i}{2n_0} \approx \left( \frac{\epsilon\phi_B}{n_0} \right)^{1/2}$$

$n_i$  = tane sınırında tutulmuş yükün alansal yoğunluğu

$n_0$  = tanelerdeki taşıyıcı konsantrasyonu

Bariyer yüksekliği uygulanan voltaja ve ara yüzey durumundaki enerji dağılımına bağlıdır. Eşitlik 2.5'de görüldüğü gibi bariyer yüksekliği tane iletkenliği arttıkça düşmektedir. Dolayısıyla iletkenliğin çok yüksek olduğu durumlarda bariyer çökmektedir. Eğer tane iletkenliği çok düşük ise bu durumda da bariyer oluşmaz. Fermi seviyesinin çok düşük olduğu durumlarda da bant boşluğundaki bölgeler doldurulamaz. Ayrıca tane ve tane sınırları ard arda olduğundan direnç çok yüksek olursa genel iletkenlik kullanım için yetersiz kalır [1]. ZnO varistörlerde çifte Schottky bariyerinin yüksekliği yaklaşık 0.7 eV'tur [2].

Elektronlara dayalı olarak oluşturulan bu tanımlama, tane sınırlarındaki düşük voltajlarda varistörün gösterdiği yüksek doğrusal olmayan davranışı ve ZnO'nun bant boşluğu üzerindeki bariyer voltajını tam olarak açıklamaya yetmemektedir. ZnO varistörlerin bu iki önemli karakteristiğine ilişkin birçok araştırma yapılmıştır. Ancak 1982'de Pike'ın yaptığı çalışmaya değin tutarlı bir tablo ortaya çıkamamıştır. Pike, tane sınırı bölgesine yüksek elektrik alanı uygulandığında, boşaltma bölgesinde yüksek enerjili elektronlar tarafından azınlık yük taşıyıcılarının oluşturulduğunu göstermiştir. Bu denge dışı durum Şekil 2.8'de şematik olarak gösterilmiştir. Çok yüksek elektrik alanlarının altında engeli geçen bazı elektronlar yeterli kinetik enerjiyi kazanarak boşaltma bölgesindeki valans ve akseptör bölgelerinin etkili iyonizasyonu ile azınlık taşıyıcısı oluşturabilirler [1].



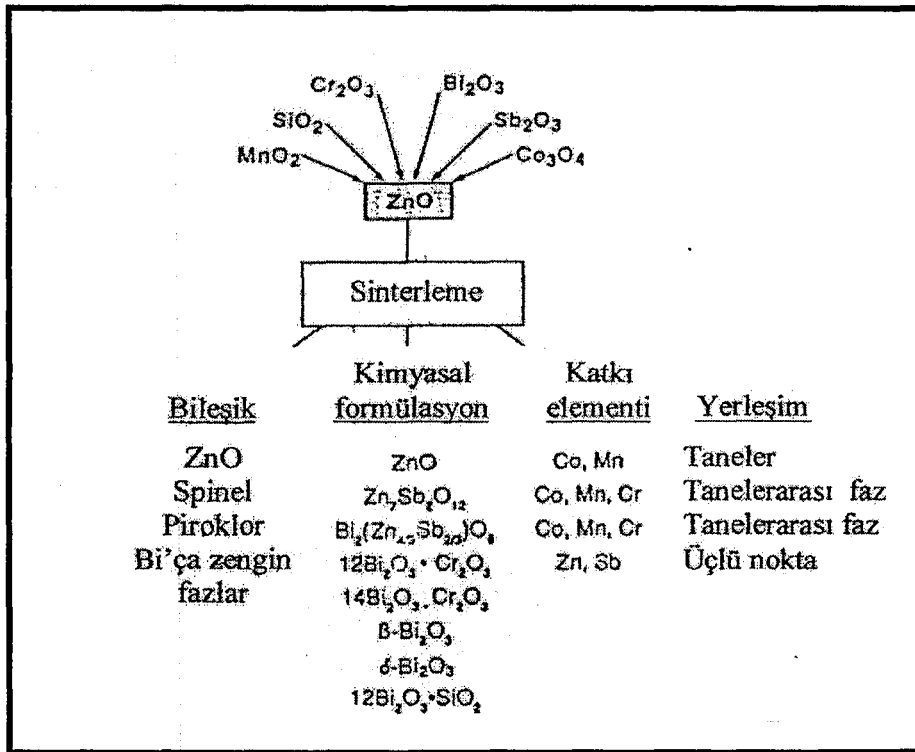
Şekil 2.8. Voltaj altında varistör tane sınırının enerji bant diyagramı [1].

Azınlık taşıyıcıları-delikler, tane sınırındaki elektrostatik alan ve hapis olmuş negatif yüklerin etkisi ile tane sınırına tekrar difüze olurlar. Bu süreç sırasında potansiyel bariyer azaltılır ve böylece bariyerden geçen elektron akımı artırılır. Bu etkin iyonizasyon süreci, tane sınırı boyunca gerçekleşen elektron taşınmasında yüksek seviyede doğrusal olmayan davranış sağlar ve yüksek  $\alpha$  katsayılarıyla sonuçlanır. Bu spesifik mekanizma Bölüm 2’de anlatılan zener diyotlarının çalışma mekanizmasıyla aynı olmasa da, özünde “çığ etkisi” prosesi olarak tanımlanabilir [1].

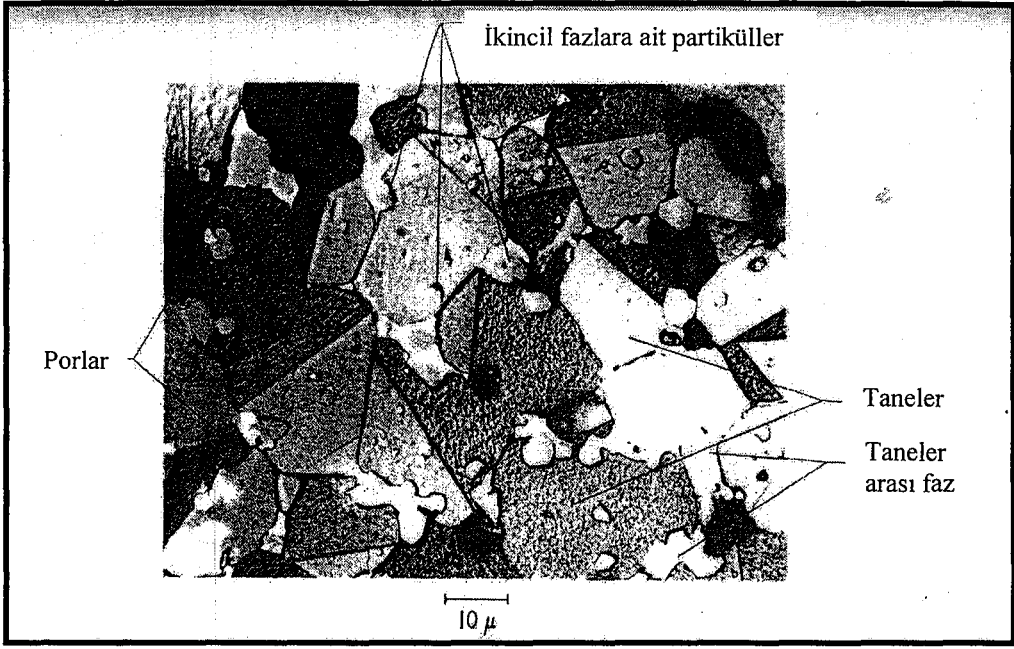
Bu çifte Schottky bariyer modelinin bir eksikliği de sadece tek bir tane sınırı boyunca gerçekleşen elektron taşınmasını tasvir etmesidir. Ancak varistörler, her biri farklı özelliklerde bir çok tane sınırı bulunduran çok kristalli malzemelerdir. Bu da akımın varistörün tüm kesitinde homojen olarak akmamasıyla sonuçlanır. Bunun sebebi tek bir tane sınırında oluşan potansiyelin tüm varistöre uygulanan potansiyele doğrusal olarak bağımlı olmamasıdır [1].

### 2.3. Varistör Mikroyapısı ve Mikroyapının Özelliklere Etkisi

ZnO varistörler, mikroyapısal ve kimyasal olarak oldukça karmaşık bir yapıya sahiptirler. Varistörler, kullanım koşullarına göre farklı kompozisyonlar gösterse de malzeme, temel yapı taşının ZnO taneleri olduğu, üçlü noktalarda bizmutça zengin ikincil fazın bulunduğu tipik bir sıvı faz sinterlemesiyle üretilmiş mikroyapı görüntüsüne sahiptir. Bunların ötesinde mikroyapıda bir veya daha fazla tipte spinel bulunabilir. Kompozisyona bağlı olarak ZnO tanelerinde ikizlenmeler ve az miktarda piroklor fazda oluşabilir [1]. Mikroyapıda gelişen fazlar Şekil 2.9' da şematik olarak gösterilmiştir [2]. Şekil 2.10'da ise mikroyapının optik mikroskop görüntüsü sunulmuştur [9].



Şekil 2.9. ZnO mikroyapısında çeşitli kristal fazları, fazların kimyasal kompozisyonlarını ve yerlerini gösteren şema [2].



Şekil 2.10. ZnO mikroyapısına ait optik mikroskop görüntüsü [1].

### ZnO Taneleri

Varistör mikroyapısının temel birimi ZnO taneleridir. Sinterleme süresince çeşitli kimyasal elementler, tane sınırına yakın bölgelerin yüksek dirence ( $\rho_{gb} \approx 10^{10} - 10^{12} \Omega\text{cm}$ ) ve tane içinin yüksek iletkenliğe ( $\rho_g \approx 0.1 - 10 \Omega\text{cm}$ ) sahip olmasını sağlayacak şekilde dağılırlar. Tane sınırından taneye doğru dirençteki ani düşüş 50 ile 100 nm'lik bir bölgede gerçekleşir. Böylece, her tane sınırında, tane sınırının iki tarafında da komşu tanelere doğru ilerleyen bir boşaltma bölgesi gelişir. Bu bölgelerdeki elektronlar tüketildiği için, dışarıdan bir voltaj uygulandığında tane sınırları boyunca voltajın düştüğü görülür. Bu bariyer voltajı olarak bilinir ve her bir tane sınırı için 2-4 V arası değerler alır [9,2]. Sinterlenmiş bünyenin makroskopik bariyer voltajı iki elektrot arasındaki tane sayısı ile belirlenir (Eşitlik 2.6) [14].

$$V_{th} = V_{gb} \times N_g \quad (2.6)$$

$V_{th}$  = bariyer voltajı

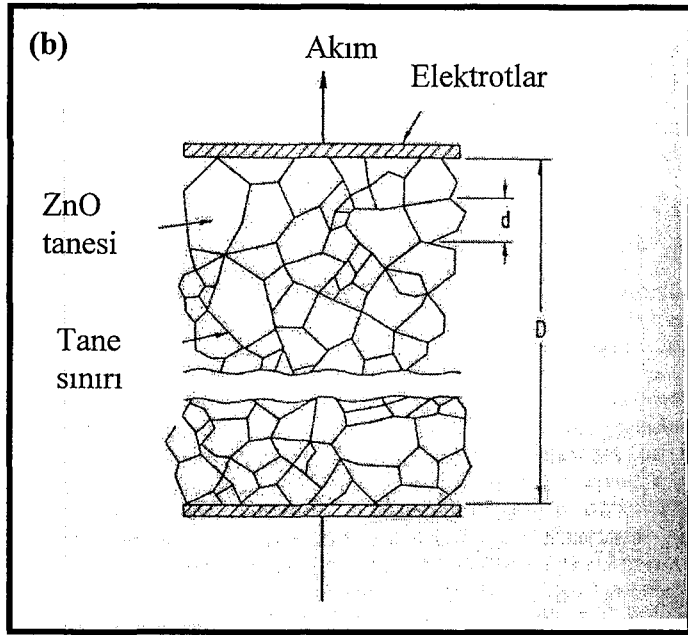
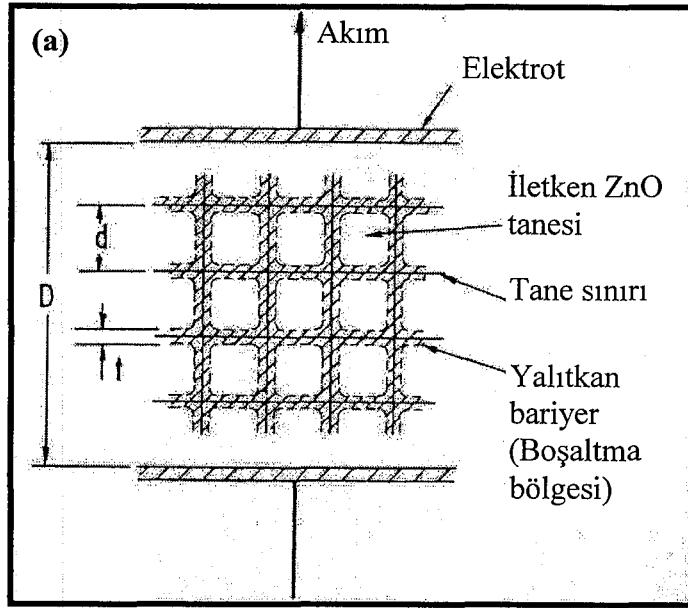
$V_{gb}$  = tane sınırı bariyer voltajı

$N_g$  = tane sayısı

Eşitliğe göre, örneğin; 12 V'luk bariyer voltajına sahip bir varistörün elektrotları arasında sadece birkaç tane bulunabilir. Varistör devre koruma işlevi sırasında yüksek miktarlarda enerji absorplayacağından dolayı hacmi yüksek tutulmak istenir. İnce kesite sahip bu varistörlerde yüksek hacim malzemenin çapı artırılarak elde edilir. Bu geometriye sahip bir varistörün mekanik mukavemeti oldukça düşüktür. Mikroyapıda tane büyümesi sağlamak elektrotlar arasındaki tane sayısını azaltacağı için kalınlığın yüksek tutulmasına imkan tanır. Bu nedenle düşük bariyer voltajına sahip varistörlerin üretiminde, sinterleme sıcaklığının ve/veya süresinin artırıldığı ve tane büyümesi sağlayacak ilavelerin kullanıldığı bir süreç izlenir [1]. Sinterleme sıcaklığının ve/veya süresinin artırıldığı ısı rejimlerin uygulanması yapıdan  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 'ün uzaklaşmasına ve ilişkili olarak elektriksel özelliklerin negatif yönde etkilenmesine yol açabilir. Sinterleme sıcaklığı yükseltilmeden aşırı tane büyümesinin sağlanmasında alternatif bir yol çekirdek kullanımı olarak görülmektedir [1,19].

Yüksek elektrotlama yüzeyine imkan veren şerit döküm yöntemi de düşük eşik voltajına sahip varistörlerin üretiminde kullanılmaktadır. Bu yöntemle üretilen varistörde bozunum voltajı malzeme kalınlığına değil dielektrik kalınlığa bağlıdır. Oldukça ince katmanların elektrotlanması, mikroyapıda daha küçük ve homojen tanelerin oluşturulmasına imkan tanıyarak daha yüksek elektriksel performansta varistörlerin üretimini sağlar [20].

Varistörün elektriksel özelliklerinin hesaplanmasında blok modeli kullanılır (Şekil 2.11 (a)). Ancak bu modelle hesaplanan bariyer voltajı varistörün gerçek bariyer voltajından daha düşüktür. Bunun sebebi elektrik akımının gerçek mikroyapıda görülen, elektrotlar arasında birkaç bariyerin bulunduğu en kolay yolu izlemesidir (Şekil 2.11 (b)) [9].



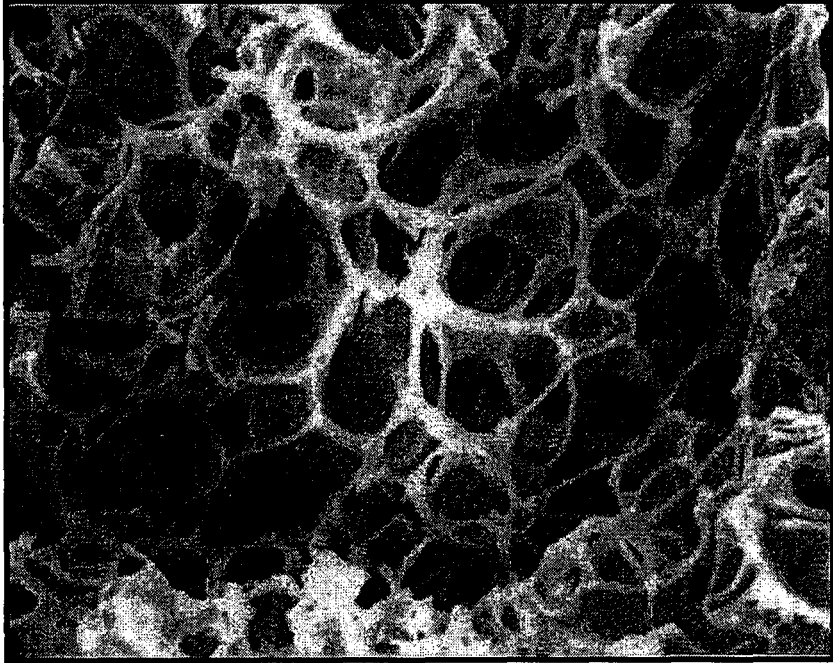
Şekil 2.11. (a) ZnO varistörün blok modeli ve (b) şematik mikroyapısı [9].

### Bizmut Fazları

ZnO bazlı seramik malzemelerde doğrusal olmayan davranış ilk kez Matsuoka tarafından ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> iki bileşenli sisteminde bulunmuştur. ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> faz diyagramına göre bu iki bileşen birbirleri içerisinde çözünmemektedir [13]. Pr, Ba ve Nd gibi yüksek iyonik çapa sahip elementlerin oksitleri diğer varistör yapıcı

bileşenlerdir [13,21]. En yüksek varistör etkisi Bi veya Pr'un kullanıldığı sistemlerde görülmüştür. Ancak ticari olarak kullanılan varistör yapıcı bileşen  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 'tir.  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , sistemde ZnO tanelerini katkılan iyonları taşıyarak tane sınırlarında bir potansiyel bariyer oluşturur. Doğrusal olmayan davranış  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  mol oranının en az % 0.1 olduğu durumlarda gözlenmektedir. Ancak sadece  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ilavesiyle  $\alpha$  10 değerini aşmamaktadır [4]. Varistörün performansı genelde geçiş metal elementlerinden olan Co, Mn ve Ni gibi katkılar kullanılarak artırılmaktadır. Bu yolla  $\alpha$  katsayısı 40 değerine kadar çıkabilmektedir [2].

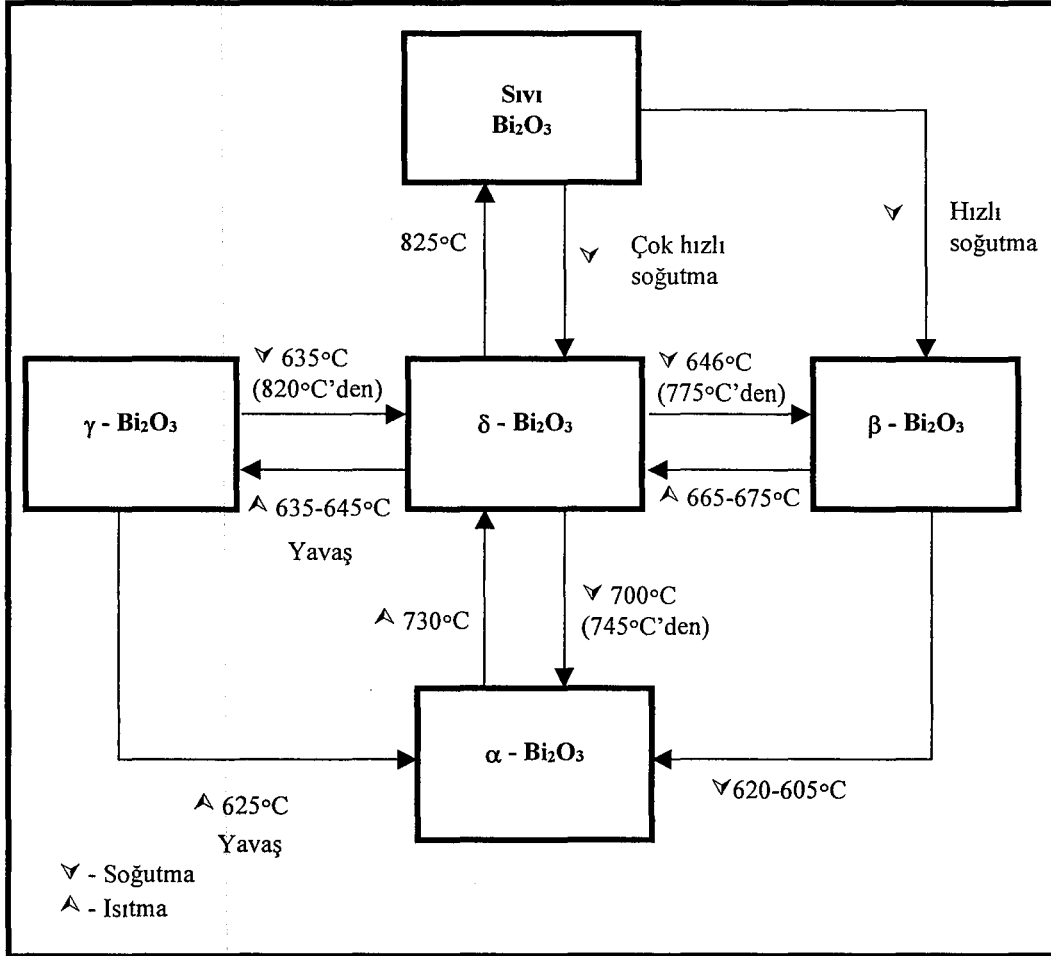
Şekil 2.12 mikroyapının, tercihli olarak ZnO tanelerini çözen perklorik asit ile dağlanması sonucu ortaya çıkan üçlü ve dörtlü noktalarda bağlantılı ve tüm mikroyapı boyunca sürekli olan bizmutça zengin sıvı fazı göstermektedir [1].



Şekil 2.12. Tercihli olarak ZnO tanelerini çözen perklorik asit ile ZnO'nin dağlanması sonucu elde edilen taneler arası fazın SEM görüntüsü [1].

Bu topoloji tavlama prosesinde yapıya oksijen difüzyonunu sağlayan en önemli birim olarak görülmektedir.  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  polimorflarının saf  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  sıvısından kristalleşme sıralarının ve dönüşüm sıcaklıklarının tümü bilinmesine rağmen,

bizmutça zengin fazın Zn, Sb ve Co gibi birçok çözünmüş bileşenler içermesi bu dönüşüm koşullarının değişmesine yol açar. Saf  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 'in polimorfik dönüşüm diyagramı Şekil 2.13'de verilmiştir [13].



Şekil 2.13.  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 'in polimorfik dönüşüm diyagramı [13].

$\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  fazı varistör yapısında sıkça oluşan bir fazdır. En hızlı oksijen iletimlerinden birine sahip olan bu faz tavlama sırasında varistörün kararlılığını artırır. Ayrıca  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  fazına dönüşüm sırasında Sb, Co ve Ni gibi çözünmüş elementler tekrar ortama verilir [1].

Bir varistör seramiğinin ısıl işlemi süresince dört temel aşamadan bahsedilir. İlk aşamada kompaktın ısıtılması ile sıvı faz oluşur. Zamana, sıcaklığa ve formülasyona bağlı olarak piroklor ve spinel gibi fazlar bu aşamada gelişirler. Ancak bu basamaktaki temel proses katkılarının sıvı fazda çözülmesidir. Çözülme

prosesi ikinci basamakta da devam eder. Sıvı faz sinterlemesinin olduğu bu basamakta katkılar homojen bir dağılım sağlayacak şekilde ZnO tanelerine difüze olurlar. Aynı zamanda mikroyapıda tane büyümesi meydana gelir. Soğutma sürecinin başladığı üçüncü aşama, bizmutça zengin sıvı fazdan ikincil fazların kristalleşmesini ve sıvı fazın tane sınırlarından üçlü noktalara çekilmeye başlamasını içerir. Tane sınırlarında potansiyel bariyerlerin oluşması ve mikroyapıdaki temel değişimler bu aşamada gerçekleşir. Eğer malzeme sinterleme sıcaklığından hızlı bir şekilde soğutulursa bizmutça zengin faz üçlü noktalara çekilmeye fırsat bulamaz ve tanelerin yüzeylerini kaplar. Bu durumda varistör davranışı gözlenmez. Yavaş soğutma esnasında sıvı fazın ıslatma açısı giderek yükselir ve bizmutça zengin faz geride bizmut ve diğer büyük iyonlardan oluşan bir segragasyon tabakası bırakarak üçlü noktalar çekilir. Elektriksel özelliklerin gelişimi dördüncü aşama olan 700-450°C sonrasında başlayan soğutma sürecinde devam eder. Bu aşama sinterleme sonrası tavlama prosesi ile de gerçekleştirilebilir. Tavlama basamağı varistörün doğrusal olmayan davranışını ve yorulmaya karşı kararlılığını artırır [1].

Inada, ZnO varistör sisteminde Bi, Sb, Co, Mn ve Cr katkılarının miktarlarına ve sinterleme sıcaklığına bağlı olarak gelişen fazları incelediği çalışmada farklı Bi fazlarının doğrusal olmayan davranış üzerindeki etkilerini göstermiştir. Inada, mikroyapıda ZnO ve spinel fazlarının yanında dört farklı Bi fazını gözlemlemiştir.  $12\text{Bi}_2\text{O}_3.\text{Cr}_2\text{O}_3$  bileşiminde  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  fazı (B),  $14\text{Bi}_2\text{O}_3.\text{Cr}_2\text{O}_3$  bileşiminde C fazı, büyük miktarda Zn ve az miktarda Sb bileşeni çözen  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  fazı (D) ve  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{ZnO} - \text{Sb}_2\text{O}_3$  sisteminde oluşan yine  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  fazı (B'). Inada bu dört farklı fazın sinterleme sıcaklığı arttıkça  $B \rightarrow C \rightarrow D$  veya  $D+B'$  dönüşümünü gerçekleştirdiğini ve doğrusal olmayan özelliğin geliştiğini göstermiştir [22].

### *Piroklor ve Spinel Fazları*

Çok bileşenli standart kompozisyonda bir varistörün sinterlenmesinde  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , ZnO ve  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ile 700°C üzerinde reaksiyona girerek spinel ( $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ ) ve piroklor ( $\text{Zn}_2\text{Bi}_3\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ ) fazlarını oluşturur. Sinterleme süresince  $\text{Zn}_2\text{Bi}_3\text{Sb}_3\text{O}_{14}$

piroklor fazı bizmutça zengin sıvı fazı ve  $Zn_7Sb_2O_{12}$  spinel fazı oluşturur. Piroklor faz üçlü noktalarda ve bazı durumlarda ZnO taneleri etrafında bulunur. Yüksek sıcaklıkta spinel fazına dönüşen piroklor faz, soğutma sırasında sistemde bulunan katkılara bağlı olarak tekrar oluşmayabilir. Örneğin  $\alpha$ -spinel polimorfu Cr, Co ve Mn ilaveleri ile kararlı hale getirilerek soğutma sırasında piroklor fazı oluşumu engellenebilir [4,23,24]. Piroklor fazı taneler arasında sürekli bir faz olmadığı için doğrusal olmayan davranış üzerinde bir etki sergilememektedir. Isıtma sırasında bizmutça zengin fazı kullandığından yoğunlaşmayı geciktirir. Ayrıca soğuma sırasında spinel ve  $Bi_2O_3$ , piroklor vermek üzere reaksiyona girerse sistemdeki  $Bi_2O_3$  miktarı azalacağından elektriksel özellikler negatif yönde etkilenebilir [23].

Belirli miktarlarda Cr, Mn, Co ve Ni içeren spinel, mikroyapıda düzgün yüzeyli oktahedral kristaller olarak gözlenir. Spinel fazlar çoğunlukla tane sınırlarına yerleşerek tane sınırı hareketini önleme ve iyon difüzyonunu yavaşlatma mekanizmalarıyla tane büyümesini engeller. Böylece yüksek bariyer voltajına sahip ince taneli varistörlerin üretiminde elektriksel özellikleri dolaylı olarak etkiler [24].

#### **2.4. ZnO Esaslı Seramiklerde Sinterleme ve Mikroyapı Gelişimi**

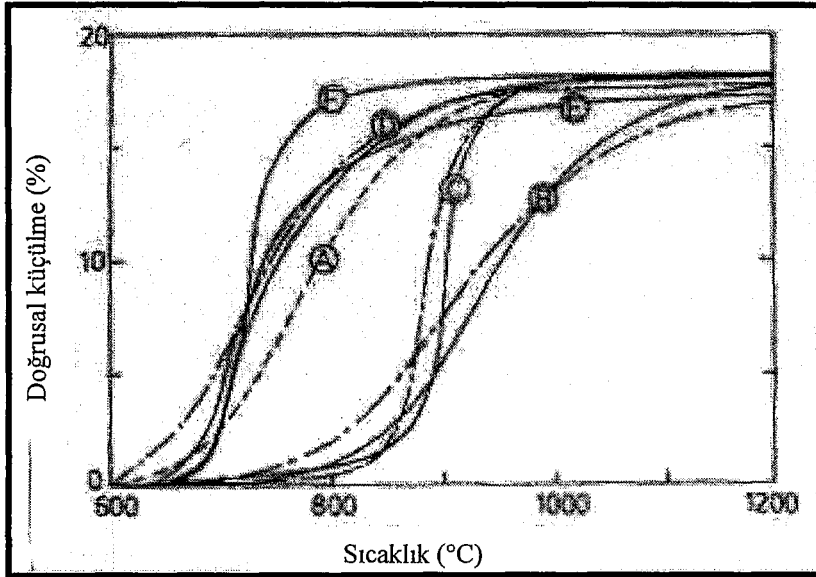
Çinko oksit esaslı seramiklerde eklenen ilavelerin sinterleme davranışı ve mikroyapı gelişimi üzerine etkilerini daha iyi anlayabilmek için sistemleri tek tek ele alarak incelemek gerekmektedir. Çünkü ilavelerin etkileri buldukları kompozisyona bağlı olarak farklılıklar gösterebilmektedir. ZnO esaslı varistörlerde bir çok farklı varistör yapıcı bileşen kullanılmasına karşın (Bi, Pr, Nd, Ba) ticari olarak en yaygın şekilde kullanılan bileşen  $Bi_2O_3$ 'tir [13,4]. Bu nedenle bu bölümde, ticari kompozisyonlarda kullanılan diğer bileşenlerin (Sb, Cr, Co, Mn, Sn, Ti metallerinin oksitleri gibi) sadece ZnO'le oluşturdukları ikili sistemlerinin yanında ZnO- $Bi_2O_3$  sistemi içerisindeki etkileri de incelenecektir.

## 2.4.1. İkili Sistemler

### ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Sistemi

ZnO esaslı varistörlerde doğrusal olmayan I-V karakteristiği gösteren en basit yapı ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sistemidir. Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'in, sıvı faz sinterlemesi, yapı içerisine oksijen taşınımı ve varistörün elektriksel özellikleri gibi kriterlerden sorumlu olan ana bileşen olması, bu bileşeni mikroyapı çalışmalarında incelenmesi gereken en önemli katkı haline getirmektedir [1].

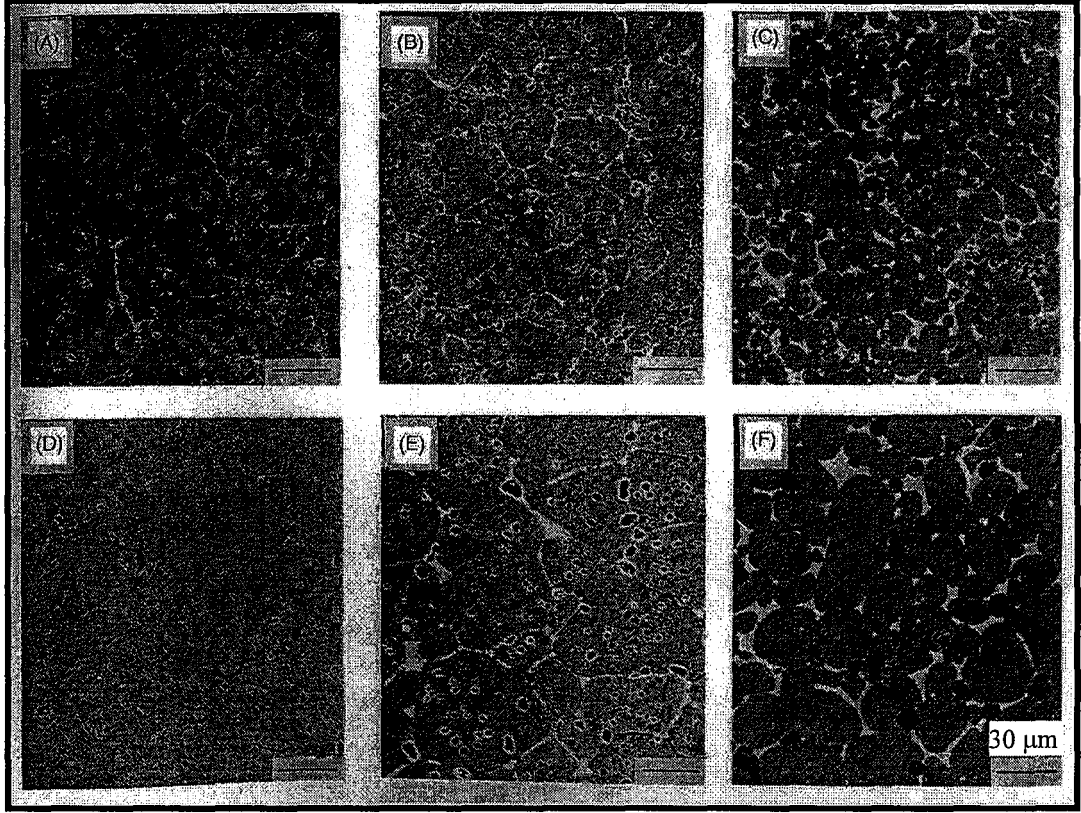
Kim ve ark. [25], Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katkılı ZnO'te, molce % 0.01-2.0 arasında değişen farklı Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> konsantrasyonlarının yoğunlaşma ve mikroyapı gelişimi üzerine etkilerini incelemiştir. Şekil 2.14'de sabit ısıtma hızında, farklı oranlarda Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katkısının yoğunlaşma eğrileri üzerine etkisi görülmektedir [25].



**Şekil 2.14.** (A) Saf ZnO, molce (B) % 0.01, (C) % 0.1, (D) % 0.5, (E) % 2.0 ve (F) % 5.0 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeren ZnO numunelerine ait yoğunlaşma eğrileri [25].

Yoğunlaşma eğrileri, sinterlemenin % 0.1 oranına kadar geciktiğini ve % 0.5 oranından sonra hızlandığını göstermektedir. % 0.1'e kadar olan katkılarda yoğunlaşmadaki gecikme, ZnO partikülleri yüzeyine segrege olan bizmutun

sinterleme sırasında boyun oluşumunu engellemesine bağlanmıştır. % 0.5 üzerindeki katkılarda ise sıvı faz oluşumu sinterlemeyi hızlandırmaktadır. Şekil 2.15’de, 1000°C ve 1200°C sıcaklıklarda sinterlenmiş numunelere ait SEM görüntüleri sunulmuştur [25].



**Şekil 2.15.** Molce (A,D) % 0.1, (B,E) % 0.5 ve (C,F) % 2.0 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeren (A-C) 1000°C ve (D-F) 1200°C sıcaklıklarında 1 saat süreyle sinterlenmiş ZnO numunelerine ait geri yansıyan elektron görüntüleri [25].

Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş, aynı Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> konsantrasyonuna sahip numunelerde tane boyutu dışında mikroyapı özelliklerinde bir farklılık görülmemektedir. % 0.1 ve % 0.5 mol Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeren numunelerde porlar genelde tane içindeyken % 2 mol Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeren sistemde tane sınırlarında büyük porlar bulunmaktadır. SEM görüntüleri, tane boyutunun % 0.5 mol Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katkısına kadar arttığını göstermektedir. Ancak bu miktardan sonra artan Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ilavesi tane boyutunun düşmesi ve aynı zamanda yoğunluğun azalması ile sonuçlanmaktadır.

Katkı miktarının, porların konumuna ve tane büyümesi üzerine etkileri sıvı faz sinterlemesi sırasındaki mikroyapı gelişimi temel alınarak açıklanmıştır.  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , sinterlemenin ilk kademesinde ergimekte ve ZnO taneleri arasına çekilerek bir sıvı faz köprüsü oluşturmaktadır. Sinterlemenin orta kademesinde sıvı faz tane sınırlarında olduğu gibi üçlü ve dörtlü noktalara dağılmaktadır. Sıvı faz, malzeme taşınımı desteklemekte ve bunun sonucunda yoğunlaşma ve tane büyümesi gerçekleşmektedir. Sinterlemenin son kademesinde düşük tane sınırı enerjisine sahip tanelerden oluşan bir iskelet yapı oluşmaktadır [25].

İki tane arasına sızan sıvı faz, eğer içindeki konsantrasyon gradyanı yüksek ise porların tane sınırlarından ayrılarak tane içine hapis olmalarına neden olan yüksek tane sınırı hareketini doğurmaktadır. % 0.5 mol oranından düşük  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  katkısı içeren numunelerde mikroyapı gelişimi bu mekanizmayla açıklanabilir. İskelet yapı oluşuktan sonra tane büyümesi çözünme-çökme prosesiyle ilerlemektedir. Bu noktada ZnO tane sınırlarının mobilitesi, porların sıvı faz ile taneler arasına yerleşme eğiliminden dolayı azalır. Bu mekanizma % 0.2 mol oranında  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  içeren numunelerin mikroyapısını açıklamaktadır. Ayrıca artan sıvı faz miktarı ile malzeme taşınım mesafesinin artması tane boyutunu düşürmektedir. Artan  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  konsantrasyonu ile yoğunluktaki düşüş ise tane içlerinde ve tane sınırlarında kalan por miktarının artmasına bağlanmıştır [25].

Dey ve Bradt [26], ağırlıkça % 3-12 arasında farklı konsantrasyonlarda  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  katkısının mikroyapı üzerine etkilerini incelemiş ve Kim ve ark. [25] ile benzer bulgulara ulaşmışlardır. Çalışma sonuçları artan  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  konsantrasyonu ile ZnO tane büyümesinin yavaşladığını göstermektedir. Bu eğilim farklı  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  konsantrasyonlarında tane büyümesi hızını kontrol eden mekanizmanın değişmesi ile açıklanmıştır. Dey ve Bradt tarafından yapılan kinetik çalışmaları, düşük konsantrasyonlarda tane büyümesi hızını kontrol eden basamağın çözünme-çökme prosesi, artan konsantrasyonlarda ise sıvı faz içerisinden difüzyon mekanizması olduğunu göstermiştir. Çalışma sonuçları, nihai mikroyapıdaki porozite miktarının  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  konsantrasyonu ve sinterleme sıcaklığının yükselmesiyle birlikte arttığını göstermektedir. Porozitedeki artış, yüksek buhar basıncına sahip  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 'in sinterleme sıcaklığının artması ile sistemden daha fazla uzaklaşmasına bağlanmıştır [26].

$\text{Bi}_2\text{O}_3$  buharlaşması, difüzyon kinetiğini, dolayısıyla tane büyümesi ile oksijen taşınımını etkileyen ve elektriksel özellikleri belirleyen sıvı fazın kompozisyonunun değişmesine neden olacağından kontrol edilmesi gereken önemli bir parametredir [27]. Han ve Kim,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  buharlaşmasını kontrol etmek ve porozite miktarını azaltmak için sinterlemeyi toz yatağı kullanarak gerçekleştirmiş ve yoğunluğun arttığını göstermişlerdir. Bu çalışmada ZnO tozları önceden  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ile karıştırılmak yerine saf halde preslenmiş ve alümina kroze içinde ZnO- $\text{Bi}_2\text{O}_3$  toz kompozisyonuyla temasta bulunmayacak şekilde yerleştirilmiştir. Sinterleme süresince toz yatağından  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  buharlaşarak ZnO toz kompaktına transfer olmuştur. Elde edilen numunenin mikroyapısı geleneksel yöntemle sinterlenen ZnO- $\text{Bi}_2\text{O}_3$  sisteminin mikroyapısıyla karşılaştırılmıştır. ZnO- $\text{Bi}_2\text{O}_3$  sistemi  $700^\circ\text{C}$ 'de büyük ve izole porların oluşmasına yol açan hızlı bir yoğunlaşma göstermiştir. Bu porlar sinterlemenin ilerleyen kademelerinde büyümüşlerdir. ZnO kompaktı  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  atmosferinde sinterlendiğinde yoğunlaşma, ZnO- $\text{Bi}_2\text{O}_3$  sistemine göre daha düşük sıcaklıkta başlamış ancak çok daha yavaş bir şekilde ilerlemiştir. Bu sayede hızlı yoğunlaşmayla oluşacak büyük ve izole porların oluşumu engellenmiştir. Oluşan küçük boyuttaki izole porlar sıvı faz sinterlemesinin ilerleyen kademelerinde azalmıştır [28].

Rubia ve ark.[27]  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  kaybını, kompaktın yüzey alanı (S)/hacim (V) oranının fonksiyonu olarak incelemişlerdir. Numunenin atmosferle temas halinde olan yüzey alanı arttıkça  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  kaybı da artmaktadır. Çalışma sonuçları en yüksek yüzey alanına sahip numunenin,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  kaybının yüksek olması nedeniyle, en düşük varistör özelliğine sahip olduğunu göstermektedir. Numune içerisine oksijen transferi de yüzey alanıyla doğru orantılı olarak değişmektedir. Bu nedenle Rubia ve ark. çalışma temelini buharlaşma ve difüzyonu göz önünde bulundurarak optimum yüzey alanını belirleme üzerine kurmuşlardır. Çalışma sonuçları  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  buharlaşmasının kompaktın geometrisi ile kontrol edilebileceğini göstermektedir [27].

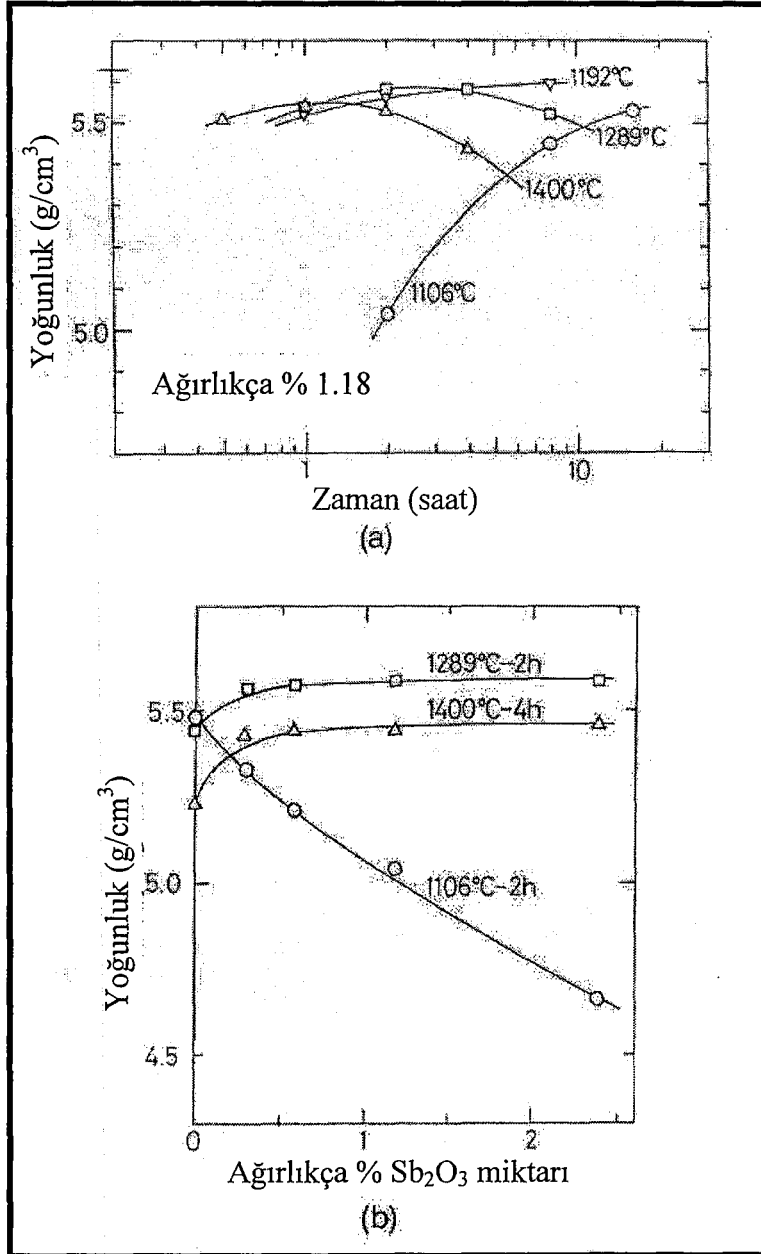
## ZnO-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Sistemi

Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO esaslı yüksek voltaj varistörlerinde temelde tane büyümesi kontrolü için kullanılan sabit bir bileşendir. Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ilavesinin tane büyümesini yavaşlatması genellikle spinel oluşumu ile ZnO tane sınırı hareketini güçleştirilmesi veya ZnO tane yüzeylerinde antimonca zengin bir film tabakası oluşturması ile açıklanmaktadır. Genelde, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> konsantrasyonunun artması daha fazla spinel tanesi oluşumu ve bağlantılı olarak daha küçük tane yapısına sahip mikroyapı eldesiyle sonuçlanır. Konsantrasyondan bağımsız olarak Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ilavesi mikroyapıdaki ZnO tanelerinde ikizlenen tane sınırı oluşturur [29].

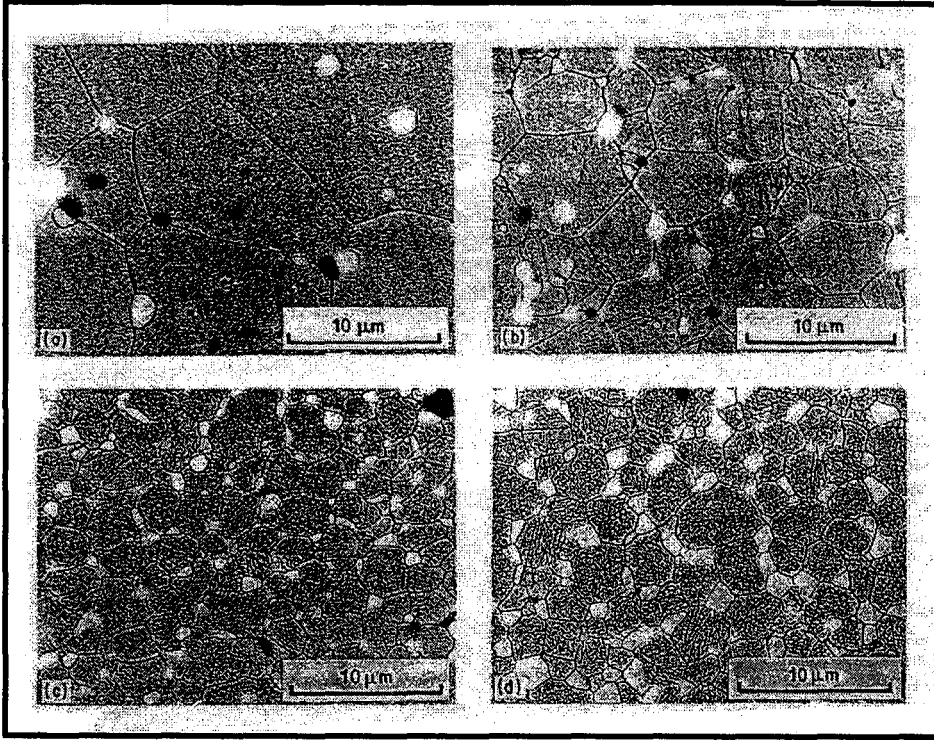
Senda ve Bradt [30], ağırlıkça % 0.29 ile % 2.38 arasında değişen oranlarda Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ilavesinin ZnO sisteminde tane büyümesi üzerine etkisini incelemişlerdir. 1106°C ve 1400°C arasında değişen sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin mikroyapıları ZnO ve ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sistemlerinin mikroyapıları ile karşılaştırılmıştır. Şekil 2.16 (a)'da ağırlıkça % 1.18 oranında Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeren sistemin zamana bağlı olarak yoğunlaşma grafiği sunulmuştur. Bu kompozisyon 1106°C sıcaklıkta 16 saat sonunda hala yoğunlaşmaya devam etmektedir. Aynı sinterleme koşullarında saf ZnO'nun % 98 teorik yoğunluğa ulaşması sinterlemenin Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ilavesi ile geciktirildiğini göstermektedir. 1192°C'de yoğunlaşma hızlı bir şekilde artmakta ve yaklaşık % 100 teorik yoğunluğa ulaşılmaktadır. 1289°C ve 1400°C'lerde sinterleme süresinin uzatılması yoğunluğun düşmesiyle sonuçlanmaktadır. Benzer yoğunluk düşüşü ZnO ve ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sistemlerinde gözlenmektedir [30].

Şekil 2.16 (b)'de üç farklı sıcaklıkta sinterlenmiş numunelerin Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarına bağlı olarak yoğunluklarındaki değişim gösterilmiştir. 1106°C'de 2 saat süreyle sinterlenmiş numunede yoğunluk artan Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ilavesiyle doğrusal bir şekilde düşmektedir [30]. Bu sonuç Kim ve ark. [31] tarafından yapılan çalışmayla uyum içerisindedir. Kim, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ilavesi ile sinterlenen numunelerde saf ZnO'ya göre daha yüksek yoğunluk elde edildiğini ancak artan Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ilavesi ile yoğunluğun düştüğünü göstermiştir. Molce % 0.1, 0.5, 1.0 ve 2.0 oranlarında Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile katkılanan numunelerde yoğunluktaki düşüş % 0.5 ilavesinden sonra gözlenmiştir. % 0.5 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ilavesine kadar olan katkılarda oluşan spinel faz, tane

sınırı hareketini yavaşlatmada etkisiz kalmakta ve tane sınırları tarafından süpürülen porlar yoğunluğun, daha yüksek  $Sb_2O_3$  konsantrasyonlarına göre düşük kalmasına neden olmaktadır. Şekil 2.17'de  $1400^\circ C$ 'de 2 saat süreyle sintirlenmiş farklı oranlarda  $Sb_2O_3$  katkısı içeren numunelerin SEM görüntülerinde tane içerisinde kalan poroziteler görülmektedir [31].



Şekil 2.16. ZnO-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sistemine ait yoğunluk ölçümleri: (a) sintirleme zamanına karşı yoğunluk, (b) Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarına karşı yoğunluk [30].

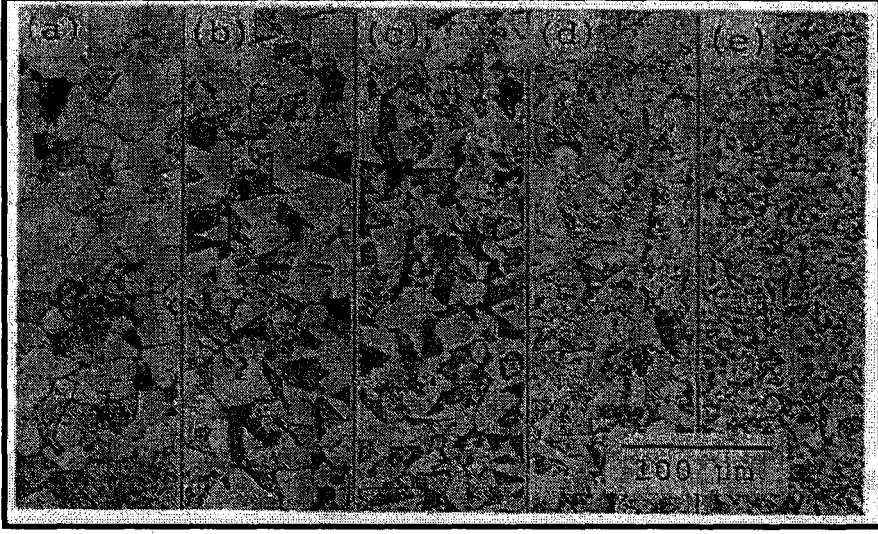


**Şekil 2.17.** 1400°C’de 2 saat süreyle sinterlenmiş molce (a) % 0.1, (b) % 0.5, (c) % 1.0 ve (d) % 2.0 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeren ZnO numunelerine ait SEM görüntüleri [31].

Asokan ve ark. da [32] benzer çalışmalarında, 1100-1300°C aralığında sinterleme yaptıkları Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katkılı ZnO numunelerinde artan Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarı ile yoğunluğun düştüğünü göstermişlerdir. Senda ve Bradt [30], Asokan tarafından yapılan bu çalışmada ZnO-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> numunelerinin yoğunluklarının 5.0 g/cm<sup>3</sup>’ün altında olduğuna, bu nedenle sinterlemenin devam edebileceğine dikkat çekmişlerdir. Bu grup yukarıda anlatılan kendi çalışmalarında maksimum yoğunluğa (5.20 g/cm<sup>3</sup>) 1192°C’de 8 saatlik sinterleme süresiyle ulaşmışlardır. Bu sinterleme rejiminde yoğunluk artan Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> miktarı ile yükselmiştir. Şekil 2.16 (b)’de görüldüğü gibi 1400°C’de 4 saat ve 1289°C’de 2 saat sinterlenen numunelerde de Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ilavesi ile birlikte yoğunluklar artmıştır [30].

1400°C’de 1 saat süreyle sinterlenmiş saf ZnO ve ZnO-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sistemine ait SEM görüntüleri Şekil 2.18’de sunulmuştur. ZnO tane boyutunun dışında

mikroyapı özellikleri, sinterleme sıcaklığı ve  $Sb_2O_3$  içeriğinden bağımsız olarak benzerlik göstermektedir.

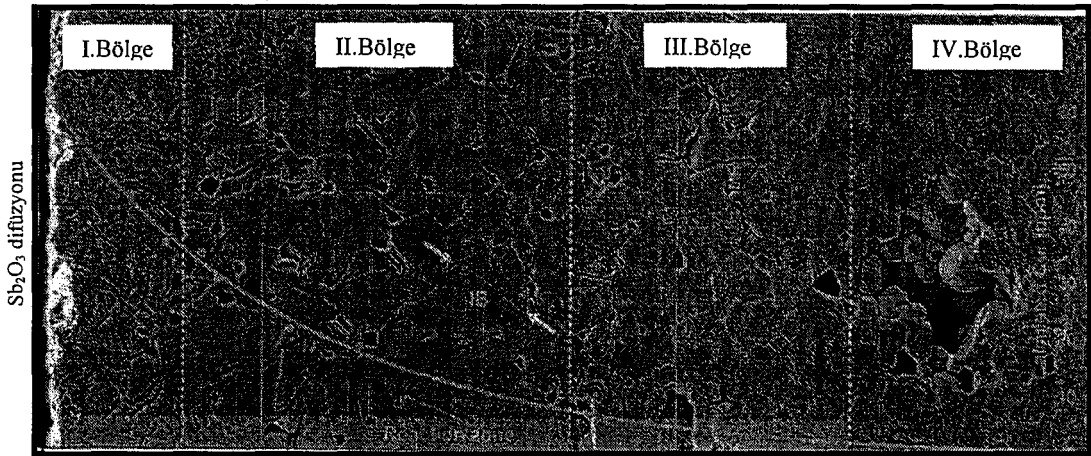


**Şekil 2.18.** 1400°C’de sinterlenmiş (a) saf ZnO, ağırlıkça (b) % 0.29, (c) %0.58, (d) % 1.18 ve (e) % 2.38 oranlarında  $Sb_2O_3$  içeren numunelerin mikroyapıları [30].

$Sb_2O_3$  miktarındaki artışın daha küçük ZnO taneleri ile sonuçlandığı SEM görüntülerinden görülmektedir. Ayrıca  $Sb_2O_3$  katkılı numunelerde ikizlenmeler mikroyapının geneline hakimken saf ZnO’da baskın bir ikizlenme oluşumu gözlenmemektedir. Senda ve Bradt,  $Sb_2O_3$  katkısının tane büyümesini engellemesini spinel fazın oluşumu yanında ikizlenen tane sınırlarının gelişimine de bağlamışlardır.  $Sb_2O_3$  ilavesi ile oluşan  $Zn_7Sb_2O_{12}$  spinel fazı XRD analizi ile tespit edilmiş ve bu fazın tane sınırları ile üçlü noktalara yerleştiği SEM analizi ile gösterilmiştir. Sistemde tane büyümesini engelleyen baskın mekanizmanın, tane sınırlarına yerleşen spinel partiküllerinin tane sınırı hareketini yavaşlatması olarak açıklanmıştır. İkinci mekanizma ise tane sınırı hareketinin ikizlenen tane sınırı oluşumu ile yavaşladığı başka bir proses olarak düşünülmüştür [30].

ZnO- $Sb_2O_3$  sistemi mikroyapısında spinel gelişimiyle ve ikizlenen veya *inversion* tane sınırı oluşumlarıyla tane büyümesinin yavaşladığı genel olarak kabul görmüş bir olgudur. Ancak Daneu ve ark. [29], ZnO’ya spinel

oluşturmayacak kadar düşük  $Sb_2O_3$  ilavelerinde anormal tane büyümesi için uygun koşulların sağlanabileceğini göstermişlerdir. Çalışmada molce % 0.1  $Sb_2O_3$  içeren ve katkısız ZnO peletleri alümina kroze içerisinde ısıtılarak tutularak  $Sb_2O_3$ 'ün ZnO içerisine difüze olması sağlanmıştır. Isıl işlem sonunda elde edilen numunenin kesitinden alınan SEM görüntüsü Şekil 2.19'da sunulmuştur. I. bölgede her biri *inversion* sınırı içeren küçük taneler görülmektedir. II. bölgede tane boyutu artmakta ve taneler *inversion* sınırı göstermeye devam etmektedir. III. bölgede tane boyutu küçülmeye başlamaktadır ve bu bölgede *inversion* sınırı içermeyen taneler görülmektedir. IV. bölgede *inversion* sınırları tamamen kaybolmaktadır. Bölgelerin hiç birinde spinel oluşumuna rastlanmamıştır [29].



Şekil 2.19.  $Sb_2O_3$  difüzyonu ile sinterlenen ZnO numunesine ait kesitten alınmış SEM görüntüsü [29].

*Inversion* sınırları ile tane büyümesi kontrolü daha önce aynı grup tarafından  $SnO_2$  katkılı ZnO sisteminde de gösterilmiştir [33]. Bu proses ile mikroyapı kontrolü iki basamak ile açıklanmıştır. Spinel oluşum sıcaklığının altında, tane büyümesinin başlangıcında bazı ZnO taneleri üzerinde *inversion* sınırları oluşmaktadır. *Inversion* sınırı içeren ZnO taneleri diğer tanelerden daha hızlı büyüme eğilimindedirler. Bu taneler anizotropik ve anormal tane büyümesi için çekirdek gibi davranmaktadırlar. İlk kademede taneler birbirlerini durduruncaya kadar anizotropik olarak büyümekte ve bu aşamadan sonraki ikinci kademede kalınlaşarak dairesel yakın bir şekil almaktadırlar. Daneu ve ark. [29]

nihai tane boyutunun sistemde oluşacak çekirdek sayısı ile ters orantılı olduğunu öne sürmüşlerdir. Bu yaklaşım, çalışma sonunda elde edilen mikroyapıyı açıklayabilmektedir. Yüzeğe yakın bölgede  $Sb_2O_3$  konsantrasyonunun yüksek oluşu daha fazla çekirdek dolayısıyla daha küçük tane boyutu ile sonuçlanmaktadır. Numunenin orta bölgelerinde  $Sb_2O_3$  konsantrasyonunun azalması çekirdek sayısını azaltmakta ve bu sayede daha büyük tane boyutu elde edilebilmektedir [29].

$Sb_2O_3$  yüksek buhar basıncı nedeniyle sinterleme sırasında yapı içerisinde hızlıca dağılabilmektedir. Bu nedenle  $Sb_2O_3$  katkılı sistemlerde bir çok tanede *inversion* sınırı oluşmaktadır. Benzer konsantrasyonlarda  $TiO_2$  ve  $SnO_2$  gibi daha az uçucu bileşenlerin olduğu sistemlerde sinterleme sonucunda daha büyük nihai tane boyutuna ulaşılmaktadır. Bu durumun sebebi  $TiO_2$  ve  $SnO_2$ 'nin sistemde daha yavaş dağılmasıyla *inversion* sınırına sahip tanelerin sayısının azalmasına bağlanmaktadır. Dane ve ark.  $\approx 30$  ppm'e kadar  $Sb_2O_3$  katkısının anormal tane büyümesi ile sonuçlandığını, bu miktardan sonra çekirdek sayısının artmasıyla tane boyutunun küçüldüğünü göstermişlerdir [29].

## ZnO-BaO Sistemi

ZnO-BaO esaslı seramik malzemelerin doğrusal olmayan I-V karakteristiği ( $\alpha \cong 14$ ) ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sistemininkine ( $\alpha \cong 10$ ) üstünlük göstermektedir. Ancak BaO'in sudaki yüksek çözünürlüğü, bu sistemi neme karşı hassas hale getirmekte ve ticari kullanımını sınırlandırmaktadır [34,35]. BaO'in ZnO esaslı varistörlerde mikroyapı üzerine etkileri, sağladığı yüksek elektriksel performansa rağmen detaylı olarak çalışılmamıştır.

Fan ve Freer [34], molce % 0.39 ile 2.33 arasında değişen oranlarda BaO katkısının ZnO mikroyapısı üzerine etkilerini incelemişlerdir. Çalışma bulguları belli bir sinterleme sıcaklığı için yoğunluğun, artan BaO miktarı ile düştüğünü göstermektedir. Sabit BaO konsantrasyonunda ise en yüksek yoğunluklara 1100°C'de ulaşılmış ve bu sıcaklıktan sonra yoğunluğun düştüğü gözlenmiştir. Bu eğilim, 1300°C'ye kadar artan sıcaklıkla yoğunluğun yükseldiği saf ZnO numunesinden farklıdır. Fan ve Freer ulaştıkları yoğunluk değerlerine göre ZnO-

BaO sisteminde optimum sinterleme sıcaklığını 1100°C olarak belirlemişlerdir. 1300°C'de 1 saat süreyle sinterlenmiş saf ZnO ve molce % 2.33 BaO ilaveli ZnO numunelerinin mikroyapıları karşılaştırıldığında, katkılı ZnO'in ortalama tane boyutunun ( $55 \pm 6\mu\text{m}$ ) saf ZnO'in ortalama tane boyutundan üç kat büyük olduğu görülmüştür. BaO ilaveli mikroyapılarda gözlemlenen tane büyümesi sıvı fazın varlığına bağlanmıştır [34].

Çalışma sonunda elde edilen numunelerin I-V karakteristikleri incelenmiş ve tüm katkı düzeylerinde en düşük  $\alpha$ 'nın 1100°C'nin altında sinterlenen numunelerde olduğu gözlenmiştir. Bu sıcaklıktan sonra  $\alpha$  değeri 1300°C'ye kadar yükselmiş ve 1400°C'de bir düşüş sergilemiştir. Yazarlar, yüksek  $\alpha$  değerlerine ulaşmak için sinterleme sıcaklığının 1200°C ve katkı ilavesinin molce % 0.78 oranı üzerinde tutulması gerektiğini göstermişlerdir. BaO ilavesi % 0.78'in altına düştüğünde  $\alpha$  değerinde azalma gözlenmiş ve bu durum katkı miktarının tane sınırlarında uygun Schottky bariyerini oluşturacak düzeyde olmamasına bağlanmıştır [34].

### **ZnO-MnO Sistemi**

ZnO esaslı varistörlerde Mn katkısının elektriksel özellikler üzerine etkisi detaylı şekilde çalışılmış ve bu katkının tane sınırlarındaki hata kimyasını etkileyerek doğrusal olmayan akım-voltaj karakteristiğini önemli ölçüde geliştirdiği gösterilmiştir [36].

Han ve ark. [36], 1100°C, 1200°C ve 1300°C sıcaklıklarda 10-480 dakika aralığında sinterledikleri farklı oranlarda Mn katkısı içeren numunelerde mikroyapı gelişimini incelemişlerdir. Çalışma sonuçları, Mn katkısının ZnO tane büyümesini hızlandırdığını göstermektedir. Bu etki artan Mn katkısı ile yükselmektedir. Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş numunelerde anormal tane büyümesi gözlenmemiştir [36].

Çalışmada yapılan XRD ve SEM analizleri sonucunda numunelerin hiçbirinde ikincil bir faza rastlanmamıştır. Yapılan direnç ölçümleri Mn katkısının tane sınırı direncini artırırken tane üzerinde bir etkisi olmadığını göstermiştir. Bu sonuç, XRD analizleri ile ikincil bir faz saptanmamasına rağmen fazla Mn'nin

tane sınırına yerleştiğini göstermektedir. Tane sınırındaki Mn, nanometre seviyesinde  $ZnMnO_3$  tipinde ikincil bir faz olarak veya Mn'ca zengin amorf bir film şeklinde bulunabilir. Yazarlar Mn katkısı ile tane büyümesinin artmasını oluşan bu fazla difüzyonun hızlanmasına bağlamışlardır [36].

Aynı grup tarafından Mn katkılı ZnO sisteminin elektriksel özellikleri incelenmiş ve katkılı numunelerde  $\alpha$ 'nın üzerinde  $\alpha$  değerleri bulunmuştur [37].

### **ZnO-CoO ve ZnO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Sistemleri**

Asokan ve ark. [32],  $Nb_2O_5$ ,  $Bi_2O_3$ ,  $Sb_2O_3$ , CoO,  $Cr_2O_3$ ,  $MnO_2$ , NiO ve  $Al_2O_3$  katkılarının ikili, üçlü ve çok bileşenli kompozisyonlarını kullanarak ZnO sisteminde tane boyutu ve yoğunlaşma üzerine etkilerini incelemişlerdir. ZnO'in, yüksek ergime noktasına sahip CoO veya  $Cr_2O_3$  ile katkılanması durumunda, yoğunlaşmanın katı hal sinterlemesi ile gerçekleştiği düşünülmektedir. Bu grup, ZnO'in ağırlıkça % 5 oranında CoO veya  $Cr_2O_3$  ile katkılanmasının, düşük sinterleme çekmesi, düşük yoğunluk ve küçük tane boyutu ile kanıtlanan sinterleme etkinliğinin azalması ile sonuçlandığını göstermiştir. Ağırlıkça %1 CoO ve % 1  $Cr_2O_3$  içeren,  $1200^\circ C$ 'de sinterlenmiş ZnO numunelerin yoğunlukları sırası ile 4.5 ve  $4.1 \text{ g/cm}^3$  olarak bulunmuştur. Bu değerler saf ZnO'in teorik yoğunluğunun sırası ile % 80 ve % 73'ü kadardır [32].

### **2.4.2.Üçlü ve Çok Bileşenli Sistemler**

#### **ZnO- $Bi_2O_3$ - $Sb_2O_3$ Sistemi**

ZnO- $Bi_2O_3$ - $Sb_2O_3$  üçlü sistemi, çok bileşenli (Bi ve Sb yanında Co, Cr, Mn, Sn gibi metallerin oksitlerini de içeren sistemler) varistör mikroyapısında gözlenen fazların temelini oluşturan sistem olduğu için tek başına ayrıntılı olarak incelenmesi gereken bir yapıdır. Diğer oksitlerin ilavesi oluşan fazların kararlı oldukları sıcaklıkları değiştirirse de temelde mikroyapıda aynı fazlar görülür.

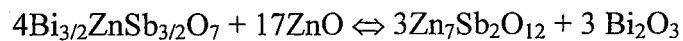
Kim ve ark. [38], ZnO- $Bi_2O_3$ - $Sb_2O_3$  üçlü sisteminde molce % 0.75-3.0 arasında değişen katkı miktarlarında Sb/Bi oksit oranının mikroyapı üzerindeki

etkilerini incelemişler ve yoğunlaşmanın katkı miktarına değil Sb/Bi oksit oranına bağlı olduğunu göstermişlerdir. Belirtilen katkı miktarlarında 0.5, 1.0 ve 2.0 Sb/Bi oranları çalışılmıştır. Saf ZnO'ya Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ilavesinin yoğunlaştırmayı geciktirdiği ve Sb/Bi oranındaki artışın yoğunlaşmanın başladığı sıcaklığı yükselttiği görülmüştür. Molce % 1 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeren ZnO'ya % 0.5 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ilavesi yoğunlaşmayı geciktirmekte ve molce % 1 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeren ZnO'ya % 0.5 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ilavesi yoğunlaşmayı hızlandırmaktadır. 900°C'de yapılan sinterlemede Sb/Bi oranını 0.5 olduğu numunede sinterleme küçülmesi hızlıken, oranın 1.0 ve 2.0 olduğu numunelerde küçülme daha yavaştır. Sinterleme sıcaklığının 1000°C'ye çıkması Sb/Bi oranını 1'den büyük olduğu numunelerde de yoğunlaşmayı hızlandırmıştır. Yazarlar, sıcaklıkla birlikte Sb/Bi oranına bağlı olarak değişen yoğunlaşma davranışını sistemde oluşan fazları inceleyerek açıklamışlardır. Çizelge 2.2'de, farklı Sb/Bi oranlarında katkı içeren, değişik sıcaklıklarda sinterlenmiş numunelerde tespit edilmiş fazlar sunulmuştur [38].

**Çizelge 2.2.** Toplamda molce % 1.5 oranında katkı içeren, farklı sıcaklıklarda 1 saat süreyle sinterlenmiş numunelerde tespit edilmiş fazlar. Z: ZnO, P: piroklor, B: β-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, S:α-spinel ve β: β-spinel [38].

Sb/Bi	Sıcaklık (°C)					
	700	900	1000	1100	1200	1300
0.5	Z + P + B			Z + P + B + S		Z + B + S
1.0	Z + P		Z + P + B + β		Z + B + β	
2.0	Z + P + S					

Piroklor fazı ısıtmanın 700°C'ye kadar ki bölümünde oluşmakta ve 950°C'de aşağıdaki reaksiyonla spinel ve Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fazlarına dönüşmektedir [38].



Sb/Bi oranı arttıkça oluşan spinel fazın miktarı artmaktadır. Oranın 2.0 olduğu numunede piroklor kompozisyonunda harcanmayan fazla  $Sb_2O_3$ ,  $900^\circ C$ 'nin üzerinde ZnO ile reaksiyona girerek spinel oluşturmaktadır. Sıvı faz, Sb/Bi oranının 0.5 olduğu numunede  $750^\circ C$  civarında fazla  $Bi_2O_3$  tarafından ve oranın 1.0 ile 2.0 olduğu numunelerde piroklor fazın dekompozisyonu ile meydana gelmektedir [38].

Yoğunlaşma davranışı piroklor ve sıvı fazın oluşumlarıyla yakından ilgilidir. ZnO- $Bi_2O_3$  sistemine  $Sb_2O_3$  ilavesi tane sınırlarını tutan piroklor faz oluşturarak yoğunlaşmayı geciktirirken ZnO- $Sb_2O_3$  sistemine  $Bi_2O_3$  ilavesi sıvı faz oluşturarak yoğunlaşmayı hızlandırmaktadır. Sıvı faz, sadece malzeme taşınımını hızlandırması ile değil aynı zamanda piroklor taneleri tarafından oluşan stresi azaltması ile de yoğunlaşma üzerine etki etmektedir. Sistemde sıvı fazın oluşum sıcaklığını Sb/Bi oranı belirlemektedir.  $900^\circ C$  ve  $1000^\circ C$ 'lerde Sb/Bi oranını 1.0 ve 2.0 olduğu numunelerdeki ani yoğunluk artışı piroklor fazın dekompoze olarak sıvı fazı arttırmasına bağlanmıştır [38].

$1000^\circ C$ 'de 1 saat süreyle sinterlenmiş farklı Sb/Bi içeriğine sahip numunelerin mikroyapıları incelendiğinde ZnO taneleri yanında, taneler arası ve tane içine hapis olmuş fazlar görülmektedir. Tane içerisinde kalmış ikincil fazların miktarı Sb/Bi oranı arttıkça azalmaktadır. Sb/Bi oranını 0.5 olduğu numunede,  $750^\circ C$ 'de oluşan sıvı faz tane sınırı hareketini hızlandırmıştır. Piroklor fazı, hareketinin tane sınırı hareketinden yavaş olması nedeniyle tane içlerine hapis olmuştur. Sb/Bi oranının 2.0 olduğu numunede ZnO ve  $Sb_2O_3$  bileşenleri arasındaki reaksiyonla oluşan büyük miktardaki spinel fazı tane sınırı hareketini yavaşlatarak tane içerisinde partiküllerin kalmasını engellemiştir. Sb/Bi oranını 1.0 olduğu numunede  $900^\circ C$ 'de sadece piroklor ve sıvı faz bulunmaktadır. Tane sınırı hareketi piroklor faz tarafından yavaşlatılsa da,  $1000^\circ C$ 'de piroklorun bozunmasıyla oluşan sıvı faz sonucu bazı taneler hızlı olarak büyümüşlerdir [38].

ZnO- $Bi_2O_3$ - $Sb_2O_3$  üçlü sisteminde mikroyapının Sb/Bi oranı tarafından kontrol edildiğini Ezhilvalavan ve Kutty farklı değerlilikteki Sb ilavesinin doğrusal olmayan davranış üzerine etkisini inceledikleri çalışmalarında da gösterilmiştir [39].

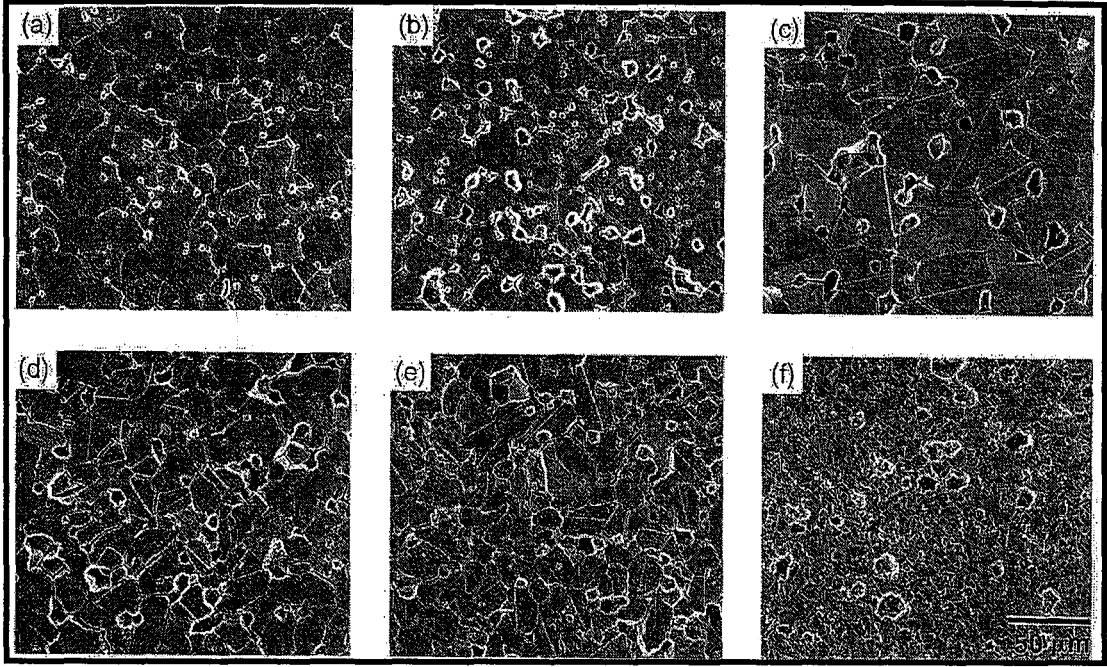
## ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> Sistemi

SnO<sub>2</sub> katkısının ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sisteminde varistör özelliklerini geliştirdiği Viswanath ve ark. tarafından gösterilmiştir [40]. Ancak literatürde bu katkının mikroyapı üzerine etkileri kapsamlı olarak incelenmemiştir. Daneu ve ark. [29] tarafından yapılan, ZnO-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sisteminde Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katkısının mikroyapı üzerine etkilerini inceleyen çalışmadan önceki bölümde bahsedilmiştir. Aynı grup tarafından, farklı oranlarda SnO<sub>2</sub> katkısının ZnO-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sisteminin mikroyapısına etkilerini inceleyen benzer bir çalışma yapılmış ve SnO<sub>2</sub> ilavesinin tane büyümesi üzerine etkileri, oluşan ikincil fazlar ve yine *inversion* sınırlarına bağlanarak açıklanmıştır [33].

Çalışma sonunda ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> üçlü sisteminde ZnO taneleri yanında spinel, piroklor ve sıvı faz tespit edilmiştir. Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> tarafından oluşturulan Bi<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> piroklor fazı 1000-1100°C arası aşağıdaki reaksiyona göre sıvı faz ve spinel faz oluşturmaktadır [33].



Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> spinel fazı fazla SnO<sub>2</sub> ile reaksiyona giren ZnO tarafından direk olarak oluşturulabilmektedir. SnO<sub>2</sub> katkısının yoğunlaşma üzerine etkisi, sıcaklık ve Bi/Sn oranı tarafından belirlenen ikincil fazların oluşumuyla açıklanmıştır. Sonuçların yorumlanması ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bölümünde anlatılan Kim ve ark. [38] tarafından yapılan çalışmayla uyum içerisindedir. Bi/Sn oranını 1'den büyük olduğu durumlarda yoğunlaşma sıvı faz tarafından hızlandırılmakta, oranın 1'den küçük olduğu durumlarda ise piroklor fazı tarafından yavaşlatılmaktadır. 1000°C'nin üzerinde piroklorun bozunmasıyla açığa çıkan sıvı faz yoğunlaşmayı tekrar hızlandırmaktadır. Şekil 2.20'de saf, molce % 1 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ilaveli ve farklı oranlarda SnO<sub>2</sub> katkılı ZnO numunelerine ait mikroyapı görüntüleri sunulmuştur. SEM resimlerinden görüldüğü gibi az miktardaki SnO<sub>2</sub> katkısı tane büyümesini hızlandırmakta fakat artan ilaveleri ters yönde etki yapmaktadır.



**Şekil 2.20.** 1200°C'de 2 saat süreyle sinterlenmiş numunelere ait SEM görüntüleri. İlk iki görüntü (a) saf ZnO ve (b) molce % 1 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katkılı ZnO numunelerine, diğer görüntüler molce % 1 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katkılı ZnO sistemine yine molce (c) % 0.1, (d) % 0.5, (e) % 2.0 ve (f) % 10 SnO<sub>2</sub> ilavesi yapılmış numunelere aittir [33].

SnO<sub>2</sub> ilavesinin tane büyümesine etkisi ikincil fazlar ve bu ilavenin oluşturduğu *inversion* sınırı ile açıklanmıştır. *Inversion* sınırlarının etkisi daha önceki bölümde açıklanmıştı. SnO<sub>2</sub> katkısının düşük olduğu durumlarda *inversion* sınırına sahip tane sayısı azalmakta ve az miktarda oluşan ikincil fazlar, hızlı büyüme isteğinde olan bu taneleri tutamamaktadır. Dolayısıyla SnO<sub>2</sub> konsantrasyonunun düşük olduğu durumlarda (molce % 0.2) tane büyümesi *inversion* sınırlarıyla kontrol edilmektedir. SnO<sub>2</sub> miktarın artması ile birlikte çekirdek miktarı artmakta (*inversion* sınırına sahip olan taneler) ve mikroyapıdaki tane boyutu küçülmektedir. Ancak artan SnO<sub>2</sub> konsantrasyonuyla spinel fazın artması da tane boyutu üzerinde önemli bir etki yaratmaktadır [33].

## SnO<sub>2</sub> İçeren Çok Bileşenli Sistemler

Önceki bölümlerde sunulduğu gibi ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> sistemleri sinterleme ve mikroyapı gelişimleri bakımından büyük benzerlikler taşımaktadır. Bernik ve Daneu [41] bu benzerlikten yola çıkarak, molce % 96.2 ZnO, % 2.8 (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> + Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> + NiO + Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) + % 1 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sisteminde Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'i, SnO<sub>2</sub> ile sistematik olarak yer değiştirip mikroyapısal ve elektriksel özelliklerdeki değişimi incelemiştir. Sadece Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeren sistemde Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> tipi spinel ve sadece SnO<sub>2</sub> içeren sistemde Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> tipi spinel faz gözlenmiştir. Her iki tipte belli oranlarda çözünmüş Cr, Mn, Ni ve Co içermektedir. SnO<sub>2</sub>'nin Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile yer değiştirdiği sistemlerde spinel faz kompozisyondaki orana bağlı olarak her iki oksitin katyonlarını da içermektedir. SnO<sub>2</sub> katkısının % 50-70 arası olduğu numunelerde eser miktarda piroklor fazı da tespit edilmiştir. Spinele benzer olarak bu faz da her iki oksitin katyonunu ve çözünmüş olarak diğer metal katyonlarını içermektedir. Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeren numunede Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'çe zengin faz,  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> olarak kararlıyken artan SnO<sub>2</sub> miktarı ile  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'e dönüşmektedir. Çalışma sonuçları Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün değişen miktarlarda SnO<sub>2</sub> ile yer değiştirilmesinin fazlarda küçük değişiklikler yaratmasına rağmen sinterleme ve mikroyapı gelişiminde bir fark göstermediğini ortaya koymuştur. Yapılan elektriksel karakterizasyon SnO<sub>2</sub> ilavesinin, varistörün doğrusal olmayan özelliğinde bir değişiklik yaratmadığını göstermektedir. Tüm numuneler için  $\alpha$  değeri 40 civarındadır. Ancak SnO<sub>2</sub> ilavesi arttıkça eşik voltajında bir düşüş ve sızıntı akımında bir artış gözlenmiştir. Numunelerin kapasitans-voltaj ölçümleri, SnO<sub>2</sub> ilavesindeki artışın, bariyer yüksekliğini ( $\phi_B$ ) değiştirmemekle birlikte, sızıntı akımının artmasına yol açan verici ve ara yüzey bölgelerinin yoğunluklarını arttırdığını göstermiştir. Artan SnO<sub>2</sub> ilavesi ile birlikte boşaltma bölgesi genişliğinin 30'dan 15 nm'ye kadar düştüğü gözlenmiştir [41].

Anastasiou ve ark. [42] SnO<sub>2</sub>'nin mikroyapı ve elektriksel özellikler üzerine etkilerini ZnO, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sisteminde, ZnO'in sistematik olarak SnO<sub>2</sub> ile yer değiştirilmesiyle incelemiştir ve artan SnO<sub>2</sub> miktarı ile sistemde baskın hale geçen spinel fazın tane boyutunu düşürdüğünü gözlemlemiştir. Elektriksel ölçümler sonucu  $\alpha$  değerinin molce % 15'e kadar

SnO<sub>2</sub> ilavesinden bağımsız olduğunu fakat bu orandan sonra artan SnO<sub>2</sub> miktarı ile yükseldiğini tespit etmişlerdir. En yüksek  $\alpha$  değerine (32) molce % 20 SnO<sub>2</sub> içeren ve 1200°C'de sinterlenen numunede ulaşılmıştır [42].

### **ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CoO**

ZnO esaslı varistör sistemine CoO ilavesinin elektriksel özellikleri önemli ölçüde geliştirdiği bilinmektedir. ZnO'le uyumlu bir kristal yapıya sahip olması nedeniyle CoO, kullanılan diğer metal oksitlere nazaran önemli bir yere sahiptir.

Günay ve ark. [43], ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sisteminde, ZnO'in ağırlıkça % 0, 2 ve 4 CoO ile yer değiştirilmesine bağlı olarak tane büyümesi kinetiğini incelemişlerdir. 1000-1300°C sıcaklıkları arasında sinterlenen tüm numunelerde kompozisyondan bağımsız olarak sadece ZnO ve  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fazına rastlanmıştır. Bu sonuç CoO'in ZnO ile katı-katı çözelti yapmasına bağlanmıştır. Artan sinterleme sıcaklığı ve zamanı ile tüm numunelerde yoğunluk düşmüştür. Yoğunluktaki düşüş sıcaklığın yükselmesiyle birlikte artan Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kaybı ve taneler içerisine hapis olan porlarla açıklanmıştır. CoO konsantrasyonunun Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> buharlaşması üzerine bir etkiye bulunmadığı görülmüştür. Çalışma sonunda analiz edilen mikroyapılar ZnO'le ağırlıkça % 0-4 arası yer değiştirilen CoO'in tane büyümesi üzerinde belirgin bir etki yapmadığını göstermiştir [43].

### **CoO İçeren Çok Bileşenli Sistemler**

Miralles ve ark. [44] tarafından ZnO, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO sisteminde ZnO'in molce % 0-2 arası CoO ile yer değiştirmesi sonucu elektriksel özelliklerde meydana gelen değişim incelenmiştir. Bu çalışma da Günay ve ark'nın. [43] bulgularına paralel olarak, farklı CoO konsantrasyonlarının tane büyümesi üzerinde önemli bir etki yapmadığını göstermektedir. Elektriksel karakterizasyon sonucu CoO konsantrasyonunun artırılmasıyla birlikte  $\alpha$  değerinin yükseldiği tespit edilmiştir (molce % 2 CoO ilavesinde  $\alpha$  24 olarak ölçülmüştür). CoO miktarının artmasıyla birlikte elektriksel özelliklerin iyileşmesi ani iyonizasyon olasılığının ve boşluk konsantrasyonunu artmasına bağlanmıştır [44].

## Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> İçeren Çok Bileşenli Sistemler

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO esaslı varistörlerde temel olarak elektriksel performansı ve güvenilirliği arttırmak için kullanılır. Matsuoka Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'in mikroyapıda ikincil fazların oluşumunu önemli ölçüde etkilediğini, ZnO taneleri içerisinde çözüldüğünü ve soğutma sırasında tane sınırlarına segregasyon olduğunu bildirmiştir [45].

Cho ve ark. [45], Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'in ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sisteminde mikroyapı gelişimi üzerine etkilerini incelemişlerdir. Molce % 98 ZnO, % 1 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve % 1 (Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sisteminde Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'in Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile kısmi veya tamamen yer değiştirmesi sonucu mikroyapıda daha ince taneler gözlenmiştir. Dolayısıyla tane büyümesini yavaşlatmada Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'in Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ten daha etkin olduğu sonucuna varılmıştır. Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeren sistemlerde α-spinel (Zn<sub>7</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub>), piroklor ve δ-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fazları tespit edilmiştir. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içermeyen numunelerde α-spinel yanında β-spinel varlığı da tespit edilmiştir. Cr'un α-spinel içerisinde çözüldüğü ve soğuma sırasında bu fazı kararlı hale getirdiği düşünülmektedir. Çalışmada sıvı fazın kontak açısı ile sürekliliği incelenmiş ve Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeren numunelerde içermeyenlere göre ıslatma açısının daha geniş ve sürekliliğinin daha az olduğu gözlenmiştir. Bu sonuç Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeren numunelerde sıvı fazın ıslatma kabiliyetinin düştüğünü göstermektedir. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ilavesinin tane büyümesini Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> göre daha fazla yavaşlatması sıvı faz davranışının değişmesine ve α-spinelin β-spinelden daha etkin tane sınırı hareketi engelleme kabiliyetine bağlanmıştır [45].

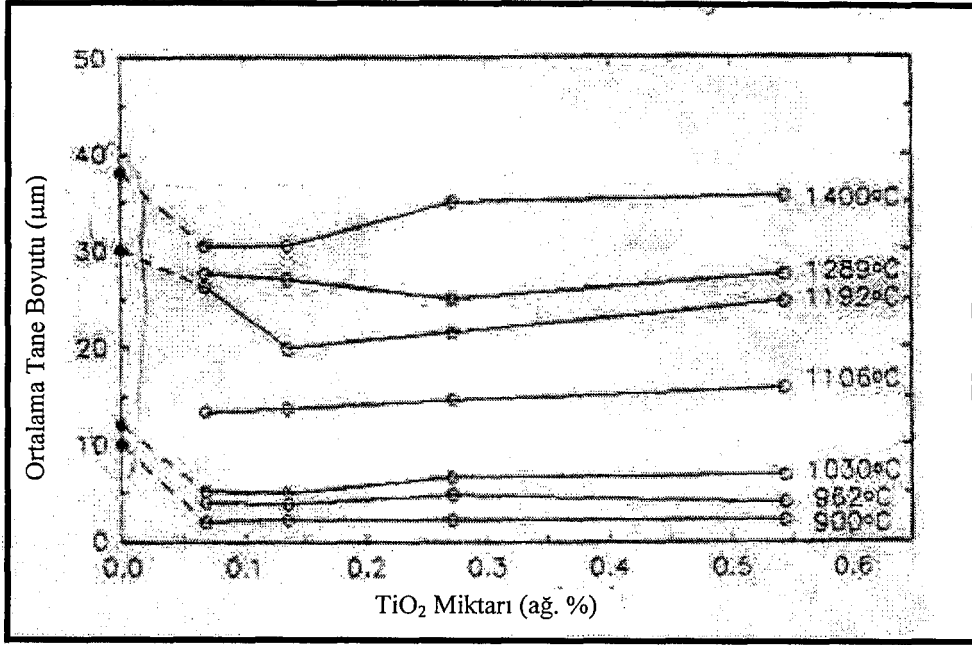
## ZnO- Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> Sistemi

TiO<sub>2</sub>, tane büyümesini hızlandırıcı etkisi nedeniyle iri taneli mikroyapıya sahip düşük voltaj varistörlerinde kullanılan temel bileşendir. TiO<sub>2</sub> ilavesinin ZnO tane sınırlarında Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> spinel fazı oluşturduğu bilinmektedir. Buna rağmen bu ilavenin sisteme eklenmesi tane büyümesini arttırmaktadır. Suzuki ve Bradt, [46] aşağıda değinilen, farklı ilavelerin ZnO mikroyapısı üzerine etkilerini inceleyen daha önceki çalışmaları irdelemiş ve spinel oluşturan katkıların farklı mekanizmalarla tane büyümesini etkilediğini görmüşlerdir.

Nunes ve Bradt [47], ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sistemine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katkısının etkilerini araştırmışlar ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün ZnO ile reaksiyonu sonucu oluşan spinel fazın tane sınırı hareketini engelleyerek tane büyümesini yavaşlattığını görmüşlerdir. Aynı mekanizmanın Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ilavesi ile sağlandığına daha önce değinilmişti. Aynı grup, ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ağırlıkça % 6) sistemine sistematik olarak Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ekleyerek mikroyapı gelişimini incelemişlerdir. Bu çalışmanın sonuçları Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>'in düşük ilavelerinin (ağırlıkça % 0.05) tane büyümesini yavaşlattığını, % 0.1–0.2 arası hızlandırdığını ve % 0.2 üzeri tekrar yavaşlattığını göstermektedir. Düşük ilavelerde ZnO tane boyutundaki azalma, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> katkısının sıvı fazın ıslatma yeteneğini negatif olarak etkilemesine bağlanmıştır. İlavenin % 0.1-0.2 arasına çekilmesi, Zn<sup>+2</sup> difüzyonunu arttıran katı-katı çözelti oluşmasına yol açmış ve böylece tane büyümesi hızlanmıştır. Bu noktadan sonra artan ilaveler Zn<sub>3</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>8</sub> spinel fazı oluşturarak tane büyümesini tekrar yavaşlatmıştır [48].

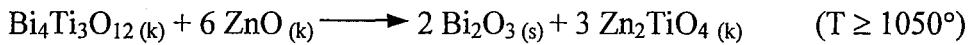
Trontelj ve ark. [49], TiO<sub>2</sub> ilavesinin spinel oluşmasına rağmen tane büyümesini hızlandırdığını bildirmişlerdir. Peigney ve ark. da [50] ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sisteminde TiO<sub>2</sub>'nin aynı etkiyi yarattığını doğrulamışlardır. Sung ve Kim [51], ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MnO sistemine TiO<sub>2</sub> ilavesinin, sıvı fazın reaktivitesini arttırarak tane büyümesini hızlandırdığını göstermişlerdir.

Suzuki ve Bradt [46], bu çalışmalardan yola çıkarak TiO<sub>2</sub>'nin hangi mekanizmalarla tane büyümesini etkilediğini incelemişlerdir. Çalışmalarında, ağırlıkça % 6 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeren ZnO sistemine yine ağırlıkça % 0.068-0.55 arası TiO<sub>2</sub> ilave etmişler ve numuneleri 900-1400°C arası sinterlemişlerdir. Şekil 2.21'de 4 saat süreyle farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş numunelerde TiO<sub>2</sub> ilavesine bağlı olarak ortalama tane boyutu grafiği sunulmuştur. Tane boyutunun TiO<sub>2</sub>'nin ilk ilavelerinde düştüğü daha sonra artan ilave miktarıyla birlikte yükseldiği görülmektedir. Bu durumun sebebi, yukarıda bahsedilen Nunes ve Bradt'in [48] çalışmalarına paralel olarak sıvı fazın ıslatma yeteneğinin azalmasına bağlanmıştır. Grafik ayrıca, sinterleme sıcaklığının 1030°C'den 1106°C'ye yükseldiğinde ZnO tane boyutunda anormal bir artış olduğunu göstermektedir. Bu sonuç, ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sisteminde TiO<sub>2</sub> ilavesinin mikroyapı üzerine etkisinin iki farklı bölgeyle incelenmesi gerektiğini ortaya çıkarmıştır [46].



**Şekil 2.21.** 4 saat süreyle sinterlenmiş ağırlıkça % 6 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içeren ZnO numunelerine ait TiO<sub>2</sub> miktarına karşı ortalama tane boyutu grafiği [46].

Sung ve Kim [51], sıvı faz sinterlemesinin ilk kademesinde TiO<sub>2</sub>'nin Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile reaksiyona girerek Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> fazı oluşturduğunu ve yaklaşık 1050°C'de bu fazın ZnO ile reaksiyonu sonucu spinel ve sıvı fazın oluştuğunu göstermişler ve aşağıdaki reaksiyonları önermişlerdir.



Suzuki ve Bradt [46] yaptıkları aktivasyon enerjisi analizinde, 1050°C'nin altında ZnO tane büyümesini kontrol eden mekanizmanın, ZnO'in, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ça zengin sıvı faz boyunca difüzyonu olduğunu göstermişlerdir. TiO<sub>2</sub> maksimum ilavesinde tamamen Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ile reaksiyona girse bile kalan sıvı faz miktarının bu mekanizma için yeterli olduğu düşünülmektedir. 1050°C'nin üzerinde tane büyümesi hızını kontrol eden mekanizma spinel partiküllerinin tane sınırı hareketini yavaşlatması olduğu gösterilmiştir. TiO<sub>2</sub> ilavesi ile artan spinel

partiküllerine rağmen tane boyutunun büyümesi, sıvı faz reaktivitesinin  $\text{TiO}_2$  miktarı ile yükselmesine bağlanmıştır [46].

### **$\text{TiO}_2$ İçeren Çok Bileşenli Sistemler**

Zhang ve ark. [52] çok bileşenli ZnO varistör sisteminde ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ )  $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3$  oranının mikroyapı üzerine etkisini incelemişlerdir.  $1200^\circ\text{C}$ 'de 2 saat süreyle sinterlenen numunelerde  $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3$  oranının 2'den 5'e yükselmesiyle ortalama tane boyutunun  $20\ \mu\text{m}$ 'den  $40\ \mu\text{m}$ 'ye yükseldiği ve ikizlenen tane sınırlarının azaldığı gözlenmiştir.  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  ilavesinin tane boyutunu küçülterek eşik voltajını yükseltmesi yanında sızıntı akımını azalttığı ve doğrusal olmayan davranışı geliştirdiği bilinmektedir. Bu çalışma sonucunda,  $\text{TiO}_2$  bileşenli kompozisyonun belli oranlarda  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  ile katkılanmasının ( $\text{Ti}/\text{Sb} = 5$ ) uygun elektriksel özelliklere sahip düşük voltaj varistörleri üretiminde kullanılabileceği gösterilmiştir [52].

Sung ve Kim [53], ZnO- $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -MnO sisteminde  $\text{TiO}_2$  ilavesinin anizotropik tane büyümesine yol açtığını bildirmişlerdir. Çalışmada yapılan TEM analizleri ZnO tanelerinin anizotropik büyüme yönünün  $[10\bar{1}0]$  ve  $[\bar{2}110]$  yönleri olduğunu göstermiştir. Bu yönler prizmatik düzlem ailesine dik yönlerdir. ZnO'nin prizmatik düzlemlerinin büyüme eğilimi, Perkins'in öne sürdüğü, belli düzlemlerin diğerlerine nazaran gösterdiği tercihli atomik dizilime ve Trontelj'in tarafından bildirilen, sistemde  $\text{TiO}_2$  varlığıyla oluşan yüksek reaktivitede bir sıvı fazın bulunmasına bağlanmıştır [53].

Eda ve ark. [19],  $\text{TiO}_2$  ve  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  içeren iki ayrı varistör kompozisyonuna ZnO çekirdekleri ekleyerek yüksek sinterleme sıcaklığı ve süresine ihtiyaç duymadan iri tane boyutuna sahip düşük voltaj varistörleri üretilebileceğini göstermişlerdir. Çekirdekler, molce % 0.5  $\text{BaCO}_3$  içeren ZnO peletlerinin  $1400^\circ\text{C}$ 'de sinterlenmesi ve bu işlem sonunda tane sınırlarına çöken BaO'nin sıcak suda çözünmesi ile elde edilmiştir. 63-105  $\mu\text{m}$  arası boyutlara sahip çekirdekler Sb-sistemine eklendiğinde,  $1300^\circ\text{C}$ 'de 2 saat süreyle sinterlenmiş numunelerin mikroyapısında, 500  $\mu\text{m}$ 'lik boyutlara sahip anormal büyümüş tanelerin yanında 20-60  $\mu\text{m}$  arasında küçük ZnO taneleri gözlenmiştir. Sb-sisteminde elde edilen

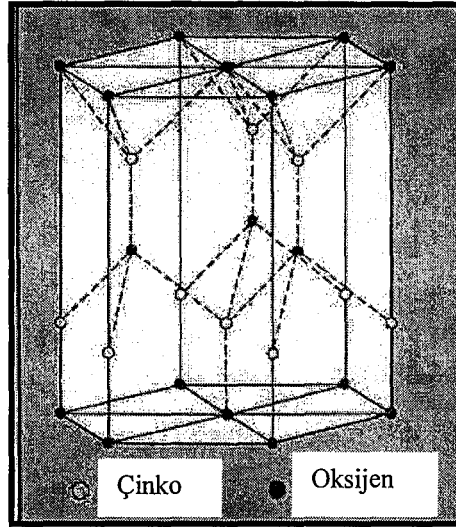
homojen olmayan tane boyutunun engellenmesi için tane büyümesini hızlandırıcı etkiye sahip Ti-sistemi kullanılmıştır. Ti-sisteminde anormal tane büyümesi homojen bir mikroyapıyla elde edilebilmiştir. Sisteme eklenen çekirdek miktarı arttıkça tane boyutunun küçüldüğü gözlenmiş ve bu durum birbirlerini durduruncaya kadar büyüyen çekirdek partiküllerinin sayılarının artmasıyla büyüme mesafesinin azalmasına bağlanmıştır. Ağırlıkça % 8-16 arası çekirdek ilavesinde homojenlik açısından en uygun mikroyapılar elde edilmiştir. Ti-sisteminde eşik voltajı çekirdek ilavesi ile 64 V/mm'den 6 V/mm'ye ve Sb-sisteminde 127 V/mm'den 20 V/mm'ye düşmüştür. Her iki sistemde de maksimum  $\alpha$  değerinin 24 civarında olduğu görülmüştür [19].

Bu çalışmaların sonunda ilginç olan bir nokta da Eda ve ark.'nın [19], iğnemsiz veya plaka şekilli ZnO çekirdek taneleri üretilirse ve matris tozuna eklenirse bu çekirdeklerin tek yönlü preste yönlendirilebileceklerini belirtmiş olmalarıdır. Isıl işlem süresince büyüyen bu çekirdeklerin, yönlendirilmiş bir mikroyapı oluşumunu sağlayabileceklerini ve böylece ZnO'in anizotropik özelliklerinden faydalanmanın mümkün olacağını önermişlerdir. Buna ek olarak Eda ve ark., bu metodun perovskit yapıya sahip elektroseramiklerde de kullanılabileceğini yazmışlardır [19].

## 2.5. Çinko Oksitinin Kristal Yapısı

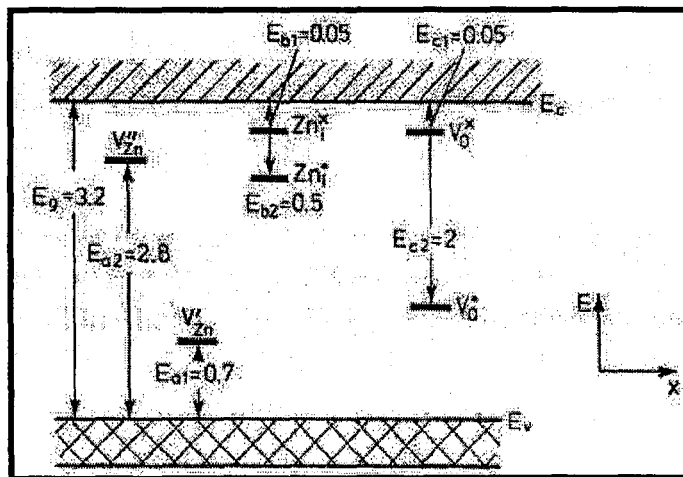
ZnO günümüz yarıiletken teknolojisinde en sık kullanılan malzemelerden biri olmasını temelde elektronik bant boşluğu aralığına ve kristal yapısına borçludur. ZnO,  $a = 3.2495 \text{ \AA}$  ve  $c = 5.2069 \text{ \AA}$  latis parametrelerine sahip wurtzit yapısında bir malzemedir [13]. Oksijen atomları hekzagonal sıkı paket tipinde dizilirken, Zn atomları tetrahedral boşlukların yarısını doldurur. ZnO kristali oktahedral boşlukların tamamının ve tetrahedral boşlukların yarısının dolu olduğu nispeten açık bir yapıya sahiptir (Şekil 2.22). Dolayısıyla, varistörlerde olduğu gibi ZnO latisinin katkılanması kolaydır. Açık yapı, hatalar ve difüzyon mekanizmaları üzerinde de etkilidir. ZnO'da ki en sık hata yapısı n-tipi yarıiletkenliği sağlayan açık arayer bölgelerinde bulunan fazla metaldir ( $\text{Zn}_{1+x}\text{O}$ ) [13,2].  $x$ 'in değeri sıcaklık ve oksijen kısmi basıncına bağlı olarak değişir. Oksijen kısmi basıncının düşmesi veya sıcaklığın artması  $x$  değerini artırır. Oldukça zor

olsada yüksek oksijen kısmi basınçlarında p-tipi yarıiletken elde etmek mümkündür [13].



Şekil 2.22. ZnO kristaline ait wurtzite yapısı [2].

ZnO'in elektronik bant boşluğu aralığı 3.2 eV'tur. Şekil 2.23'de, yapıda nokta hatalarının bulunmasıyla yasak bantta oluşan her bir enerji düzeyinin pozisyonları verilmiştir. Ara yer Zn atomları ve O boşluklarının verici düzeyleri pozisyonlarının enerji bakımından eşit oldukları görülmektedir [13].



Şekil 2.23. Nokta hatalarına göre ZnO'in yasak bandında oluşmuş enerji düzeyleri [13].

Zn ve O atomları tetrahedral yapıda bağ kurarlar. Bu durumda her bir Zn ve O atomları arasındaki bağ uzunluğunun eşit olması beklenir. Ancak yapılan TEM analizleri, kristal yapıda c-yönünde dizilmiş atomlar arasındaki bağ uzunluğunun, a-yönünde dizilmişler arasındakinden daha kısa olduğunu göstermiştir. Bu durum a-yönünde iyonik bağ kuran Zn ve O atomlarının c-yönünde kovalent bağ karakteristiğine sahip olmasıyla açıklanmıştır [6]. ZnO tek kristali, hekzagonal kristal yapısına ve a- ile c-yönlerindeki kimyasal bağ karakteristiği farkına bağlı olarak yüksek anizotropik özellikler göstermektedir. Örneğin, oda sıcaklığındaki elektriksel direnci a-yönünde  $3 \Omega\text{cm}$  iken, c-yönünde  $8.1-8.2 \Omega\text{cm}$  arasındadır [7] .

Bölüm 2.2.2'de doğrusal olmayan özelliğin tane ve tane sınırı dirençleri arasındaki farkın artmasıyla yükseldiğinden bahsedilmiş ve yüksek akım bölgesinde  $\alpha$  katsayısını arttırmak için, ZnO tane direncinin Al katkılanmasıyla düşürüldüğü çalışmalara değinilmişti. Bu bilgilere dayanarak, yönlendirilmiş bir mikroyapının, ZnO esaslı varistörün elektriksel performansı üzerinde, ZnO tek kristalinin gösterdiği yüksek anizotropik elektriksel özelliklere bağlı olarak, önemli bir etki yaratacağı söylenebilir.

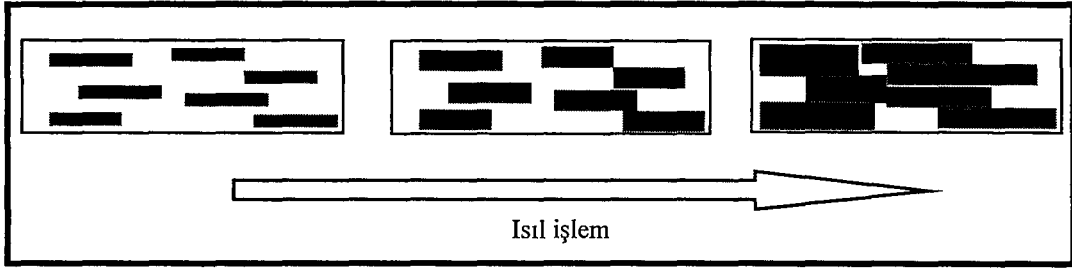
### 3. YÖNLENMİŞ MİKROYAPIYA SAHİP SERAMİKLER

Anizotropinin önemli bir rol oynadığı piezoelektrik, mekanik, manyetik ve süper iletkenlik gibi malzeme özelliklerinin geliştirilmesinde yönlendirilmiş yapıya sahip seramikler önemli bir yere sahiptir. Yönlenme, tanelerin morfolojik ve/veya kristallografik olarak ortak oryantasyonlarını içerebilir. Ancak mikroyapıda yönlendirilmiş tane gelişimini sağlayacak süreç anizotropik kristal yapısı ile ilişkili olduğundan, morfolojik ve kristallografik yönlenme çoğunlukla birlikte gözlenir. Birçok sistemde ortak oryantasyon fiber yönlenme “fiber texture” olarak adlandırılan tek bir yönde gelişim ile gerçekleşir. Ortak oryantasyonun iki ekseninde de sağlanması durumunda tabakasal yönlenme “sheet texture” olarak adlandırılan yapılar ortaya çıkar ve bu tür sistemler aynı kompozisyonun tek kristali ile hemen hemen aynı özellikleri taşırlar [54].

Yönlendirilmiş mikroyapıya sahip seramik malzemeler, anizotropik partiküllerin istenen yönde mekanik, elektriksel veya manyetik kuvvetlerin kullanıldığı farklı metotlarla rotasyonları sonucu üretilebilmektedirler [54]. Başlangıç tozunun sadece büyük anizotropik partiküllerden oluştuğu bu tür sistemlerde yönlenme elde edilmesine rağmen yüksek yoğunluklara çıkılamamaktır. Bu nedenle bu tür teknikler yoğunlaşma için sıcak presleme yöntemine ihtiyaç duymaktadır. Yönlenme, sıcak presleme veya sıcak dövme sırasında tanelerin rotasyonu ve deformasyonu ile de elde edilebilmektedir. Ancak bu tür yöntemler pahalı tekniklerdir [55].

Çekirdekle yönlendirilmiş tane büyümesi tekniği (Templated Grain Growth-TGG), yüksek kalitede yönlendirilmiş mikroyapıların yüksek yoğunluklar ile edilmesine imkan tanıyan pahalı olmayan bir tekniktir. Bu teknikte büyük anizotropik partiküller (çekirdekler) ince ve eş eksenli matris taneleri içerisinde dağıtırlar. Çekirdek partikülleri sistemde homojen bir şekilde dağıtıldıktan sonra şekillendirme sırasında yönlendirilirler (Şekil 3.1). Çekirdeklerin şerit döküm veya ekstrüzyon gibi prosesler esnasında kayma kuvvetleriyle yönlendirilebilmeleri için anizotropik morfolojide olmaları gerekmektedir. Isıl rejim sırasında büyük, anizotropik partiküller tercihli olarak gelişirken sistemde aynı oryantasyona sahip malzeme miktarı da artar. Bu anlamda anizotropik

partiküller kristallografik yönelme gelişimi için çekirdek görevi üstlenirler. Anizotropik tane büyümesi ile gelişen bu tür sistemlerde kristallografik yönelmenin yanında genelde morfolojik yönelmede gözlenir [54-57].



Şekil 3.1. Çekirdekle yönlendirilmiş tane büyümesi tekniğinde yönelme gelişiminin şematik gösterimi [54].

### 3.1. Çekirdekle Yönlendirilmiş Tane Büyümesi Tekniği

Çekirdekle yönlendirilmiş tane büyümesi tekniği ile yönelmiş bir malzeme eldesi için bazı kriterlerin sağlanması gerekir. Çekirdek partiküllerinin büyümesi temelde aşağıdaki parametrelere bağlıdır:

- Çekirdek partiküllerinin matris malzemesine göre termal ve kristallografik özellikleri,
- Büyüme için uygun termodinamik koşulların sağlanması
- Uygun çekirdek büyüme kinetiğinin sağlanması.

Büyümenin miktarı ve buna bağlı olarak yönelmenin derecesi çekirdek sayısı, boyutu ve dağılımı ile ilişkilidir. Yönelmenin kalitesi çekirdek partiküllerinin şekillendirme sırasında ilk oryantasyonlarıyla yakından ilişkilidir [54].

Isıl rejim sırasında mikroyapıdaki büyük anizotropik taneler, tane sınırı yüzey enerjisini düşürmek için küçük taneleri yutarak gelişirler. Çekirdek ile matris kompozisyonu aynı olduğunda, TGG tekniğindeki mikroyapı gelişimi anormal tane büyümesi prosesi olarak tanımlanabilir [54]. Çekirdekler ve matris aynı kompozisyonda olmak zorunda değildirler [58,59]. Çekirdek büyümesi kristal büyümesi proseslerinden biri gibi düşünülebilir. Çekirdek partikülleri,

minimum gerekli koşulları sağladığında (benzer kristal yapı ve < % 15 latis parametresi uyumu) epitaksial büyüme için çekirdekleştirici gibi davranabilir. Çekirdekler için bir diğer önemli koşul yüzeylerinde büyümenin başladığı sıcaklığa kadar gerekli termal kararlılığı sağlayabilmeleridir. Büyüme bir kez başladıktan sonra, çekirdekte, matris malzemesine kristallografik olarak benzediği için katı-katı çözelti oluşturarak çözünme meydana gelebilir.

Matris başlangıç tozu nihai ürünün fazını sağlayacak ise anizotropik partiküller, çekirdeklenme bölgeleri gibi davranır ve matris tozunun faz dönüşümünü sağlarlar. Çekirdeklerin faz dönüşümü için gerekli reaksiyonu ve büyüme için gerekli bölgeleri sağladığı bu teknik reaktif çekirdekle yönlendirilmiş tane büyümesi tekniği (RTGG) olarak adlandırılır. Bu teknikte, çekirdeklerin eklendiği sistem, çekirdekle aynı kristallografik yönelmeye sahiptir dolayısıyla yönelmiş malzemenin efektif hacmi yoğunlaşma öncesinde TGG tekniğinde olduğundan daha fazladır. Çekirdeklerin yönlendirilmesinde şekil anizotropisi, yönlendirmenin kayma kuvvetleri ile yapılmadığı tekniklerde gerekli değildir [54,60,61].

Çekirdek büyümesi için itici güç, sıvı fazda matris tanelerinin çözünürlüğü ( $S_m$ ) ile çekirdeklerin çözünürlüğü ( $S_t$ ) arasındaki farklılık ile sağlanır. Çözünürlük farkı matris taneleri ile çekirdek partiküllerinin yüzey eğriliği farkından doğar. Aşırı doymunluk aşağıda verilen Gibbs-Thomson eşitliği ile belirlenebilir (Eşitlik 3.1).

$$\Delta S = \frac{2S_0M}{\rho RT} \left( \frac{\sigma_m}{r} - \frac{\sigma_t}{R} \right) \quad (3.1)$$

$r$  = matris tozunun ortalama tane boyutu

$R$  = ortalama çekirdek çapı

$\sigma_m$  = matris tanelerinin ortalama yüzey enerjileri

$\sigma_t$  = çekirdek partiküllerinin büyüyen yüzlerinin yüzey enerjisi

Bir sıvı faz varlığı olmadan TGG tekniği kullanmak mümkündür. Ancak sinterlemenin sınırlanması ve yavaş katı hal difüzyon prosesleri tekniğin uygulanabilirliğini azaltır [54].

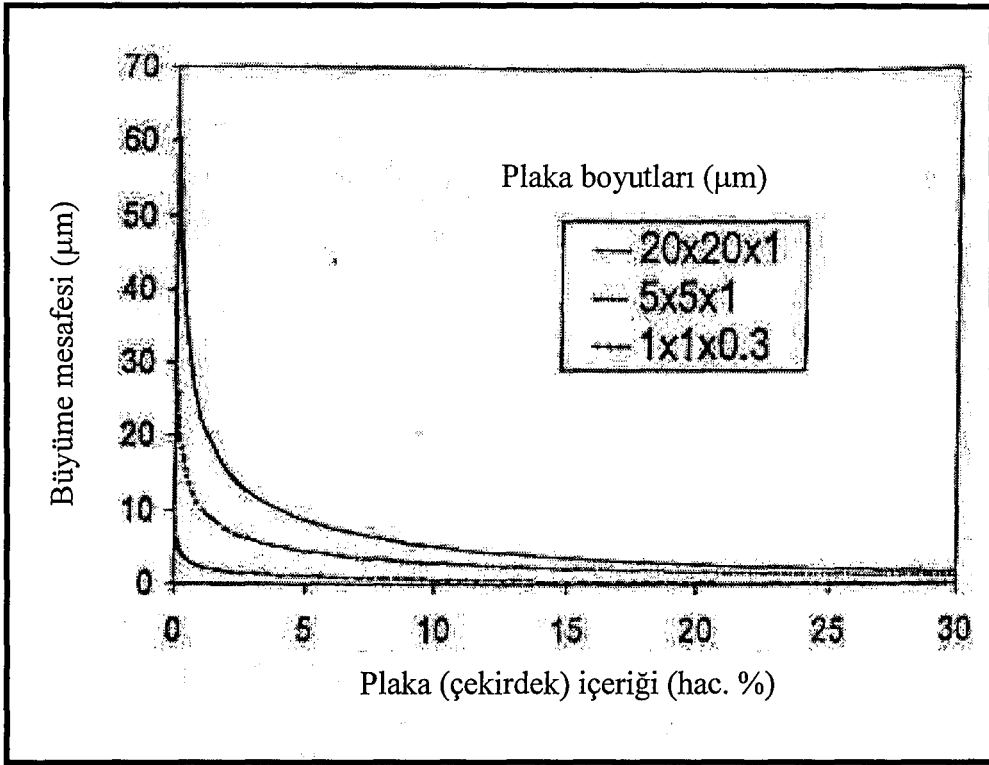
Anizotropik kristal sistemlerinde, yüksek yüzey enerjisine sahip düzlemlerin büyüme hızı nispeten daha hızlıdır. Bu büyüme anizotropisi, uygun termodinamik koşulların sağlanması için büyüyen yüzeyin boyutlarının matris tanesi boyutlarından daha büyük olması gerektiği anlamına gelir. Matris tane büyümesi termodinamik itici güç etkisini azaltarak çekirdek büyümesini engelleyebilir. Dolayısıyla matris taneleri ile çekirdekler arasında boyut farkı ne kadar büyükse daha fazla çekirdek büyümesi meydana gelir. Çekirdek büyümesini sürekli kılmak için çekirdek ile matris taneleri arasındaki boyut oranının  $\approx 1.5$  olması gerektiği gösterilmiştir [55].

Çekirdek büyümesinin başlaması için malzemenin önce yoğunlaştırılması gerekmektedir. Porlar tane sınırlarını tuttuğu için belirgin büyüme, yoğunluk % 92'i aşana kadar gerçekleşmez. Çekirdekler matris tanelerine göre daha büyük boyutta oldukları için sinterlemeyi sınırlandırabilirler. Bu nedenle sistemdeki gerilimleri azaltmak ve büyümeyi hızlandırmak için sıvı faz kullanılır. Çekirdek büyümesi teorik yoğunluğun % 95'i aşması ile hızlanır [55,56].

Hızlı büyüme taneler birbirini engelleyinceye kadar devam eder. Daha sonra matris taneleri tamamen harcanıncaya kadar veya termodinamik itici gücü ortadan kalkacak boyuta ulaşıncaya kadar, hızlı büyüme yönüne dik yönde yavaş büyüme gerçekleşir [54].

Yönlenmenin derecesi çekirdeklerin büyümesi ile doğrudan orantılıdır. Çekirdek büyümesiyle %100 yönlenmiş mikroyapı elde etmek için gerekli büyüme miktarı, yüzeyden yüzeye uzaklıkların her yerde aynı olduğu dikdörtgen latis içerisinde dağıtılmış dikdörtgen çekirdeklerin bulunduğu bir model ile hesaplanabilir. Şekil 3.2'de % 100 yönlenmiş bir yapı eldesi için çekirdek boyutu ve konsantrasyonuna bağlı olarak gerekli büyüme miktarı görülmektedir. Hacimce % 5 çekirdek eklendiği durumda 10  $\mu\text{m}$ 'den daha kısa bir büyüme %100 yönlenme sağlamaktadır. Şekilde daha küçük boyuttaki çekirdekler için daha az büyümenin yeterli olduğu görülmektedir. Ancak büyüme termodinamiğini negatif yönde etkileyeceği için çekirdek boyutu çok fazla azaltılamaz. Diğer taraftan

düşük konsantrasyonda çekirdek kullanımı % 100 yönlümenin sağlanabilmesi için önemli miktarda bir büyüme gerektirmektedir. TGG'de gelişigüzel dağıtılmış çekirdek partikülleri kullanıldığı için büyüyen tanelerin etkileşmesi % 100 yönlü yapı üretilmesini sınırlandırabilmektedir. Bu nedenle, hacimce % 10'un üzerinde çekirdek kullanımı, şekillendirme sırasında çekirdek etkileşimlerinden dolayı oryantasyonu negatif yönde etkileyerek yönlüme kalitesini düşürebilmektedir [54].



Şekil 3.2. % 100 yönlü bir yapı eldesi için çekirdek boyutu ve konsantrasyonuna bağlı olarak gerekli büyüme miktarını gösteren grafik [54].

### 3.2. Araştırmanın Amacı

Literatürde sunulan bilgilerin ışığı altında, yönlendirilmiş mikroyapıya sahip ZnO esaslı varistörlerin, ZnO tek kristalinin anizotropik özelliklerine bağlı olarak yüksek elektriksel performans potansiyeline sahip olabilecekleri

söylenebilir. Bu çalışmanın amacı çekirdekle yönlendirilmiş mikroyapı tekniği (TGG) kullanılarak yönlendirilmiş mikroyapıya sahip ZnO esaslı varistör üretimi üzerine temel bir anlayış geliştirmektir.

## 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 4.1. Homojen Çöktürme Yöntemi ile ZnO Toz Sentezi

Bu çalışmada, TGG tekniğinde kullanılan ZnO çekirdekleri, Sakka ve ark. tarafından yapılan çalışma temel alınarak, homojen çöktürme yöntemi ile sentezlendi [62]. Senteze ait akım şeması Şekil 4.1'de sunulmaktadır. Deneysel çalışmalarda, çinkonitrathekzahidratın ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , Merck) 0,01 M'lık sabit başlangıç çözeltilerine karşılık 0,01-0,0125 M aralığında heksametilentetramin (HMT,  $C_6H_{12}N_4$ , Merck) konsantrasyonları kullanıldı.

Hazırlanan 0,01 M'lık 600 ml  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  çözeltisinin pH değeri ölçüldü ve % 5'lik nitrik asit ( $HNO_3$ ) ilavesi ile bu değer  $pH = 2$  noktasına çekildi. pH ölçümlerinde ISFET türü pH metre<sup>1</sup> tercih edildi. Çözelti manyetik karıştırıcıda<sup>2</sup>  $\approx 600$  rpm'de karıştırılırken sıcaklığı da artırıldı. Çözeltinin sıcaklığı 70°C'ye ulaştığında HMT ilavesi yapıldı ve sıcaklık 90°C'ye kadar arttırılarak bu noktada sabit kalması sağlandı. 90°C'de, HMT'nin aktifleşerek pH'ı yükseltmesi ile birlikte çekirdeklenmenin başladığını işaret eden renk değişimi gözlemlendi. Renk değişiminin gözlenmesinden sonra çözelti 1.5 saat daha aynı sıcaklıkta karıştırıldı. Bu süre sonunda elde edilen süspansiyon karıştırılmaya devam edilerek oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Sentezlenen partiküller, süspansiyonun 3500 rpm'de 5 dakika santrifüj edilmesi ile çöktürüldü. Santrifüj basamağı, tozların istenmeyen iyonlardan arındırılabilmesi için 5 kere distile su değiştirilerek tekrarlandı ve 5. yıkama sonunda partiküller deney tüplerine aktarılarak 90°C'lik etüvde kurutuldu. Kurutulan tozların faz analizi x-ışınları difraktometresinde<sup>3</sup>  $Cu K\alpha_1$  ışınları kullanılarak yapıldı. Tozların ortalama tane boyutu, tane boyut dağılımı ve morfolojileri taramalı elektron mikroskobunda<sup>4</sup> ikincil elektron görüntü alma tekniği kullanılarak incelendi.

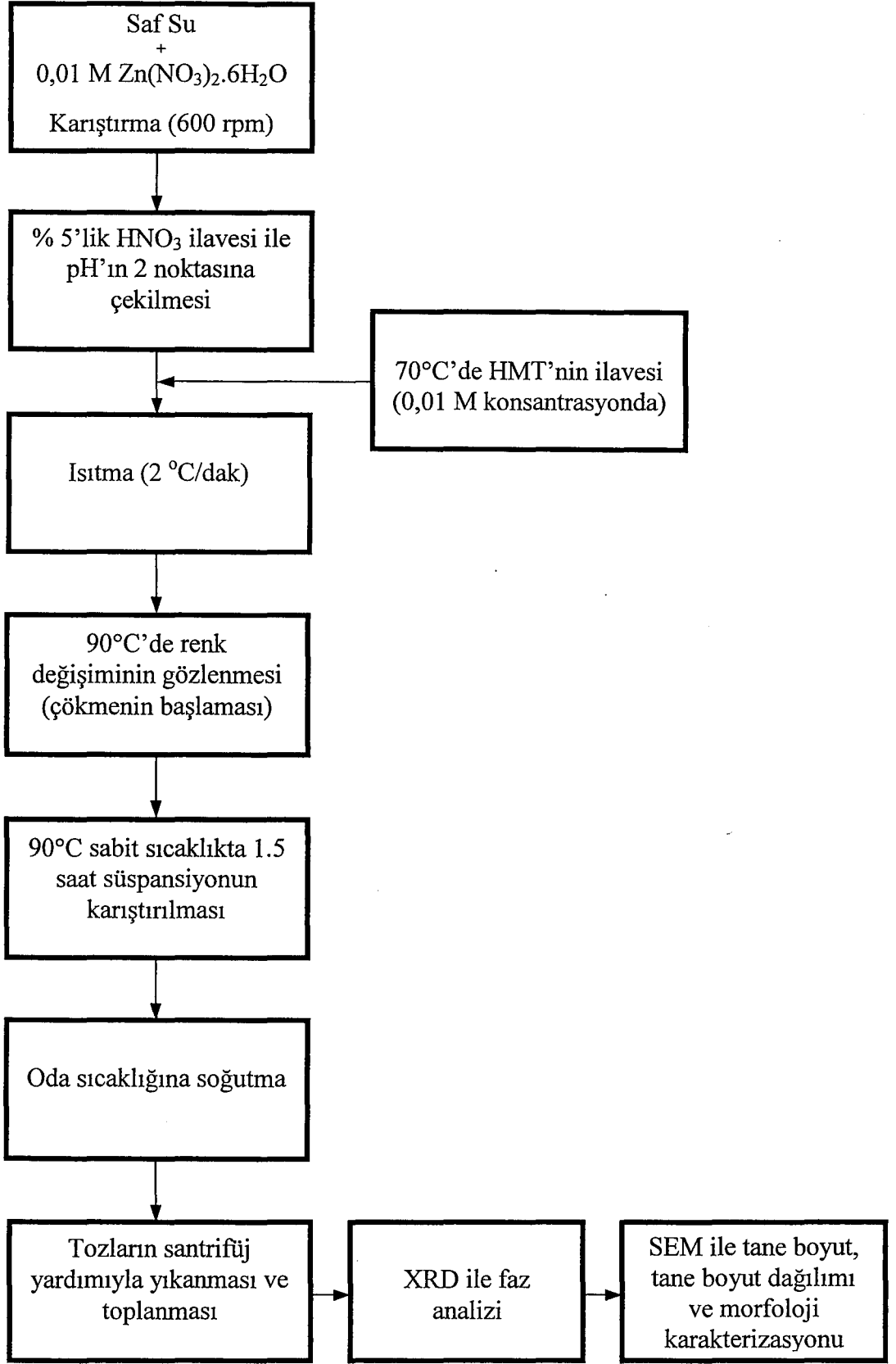
---

<sup>1</sup> Sentron-Argus ISFET pH metre [Hot-line serisi probu (-5 - 105°C, pH = 0 - 14) ile], A.B.D

<sup>2</sup> Thermolyne-Cimarec 2 manyetik karıştırıcı, A.B.D

<sup>3</sup> Rigaku-Rint 2200 XRD, Nagoya, Japonya

<sup>4</sup> CamScan 4 SEM, Cambridge, İngiltere



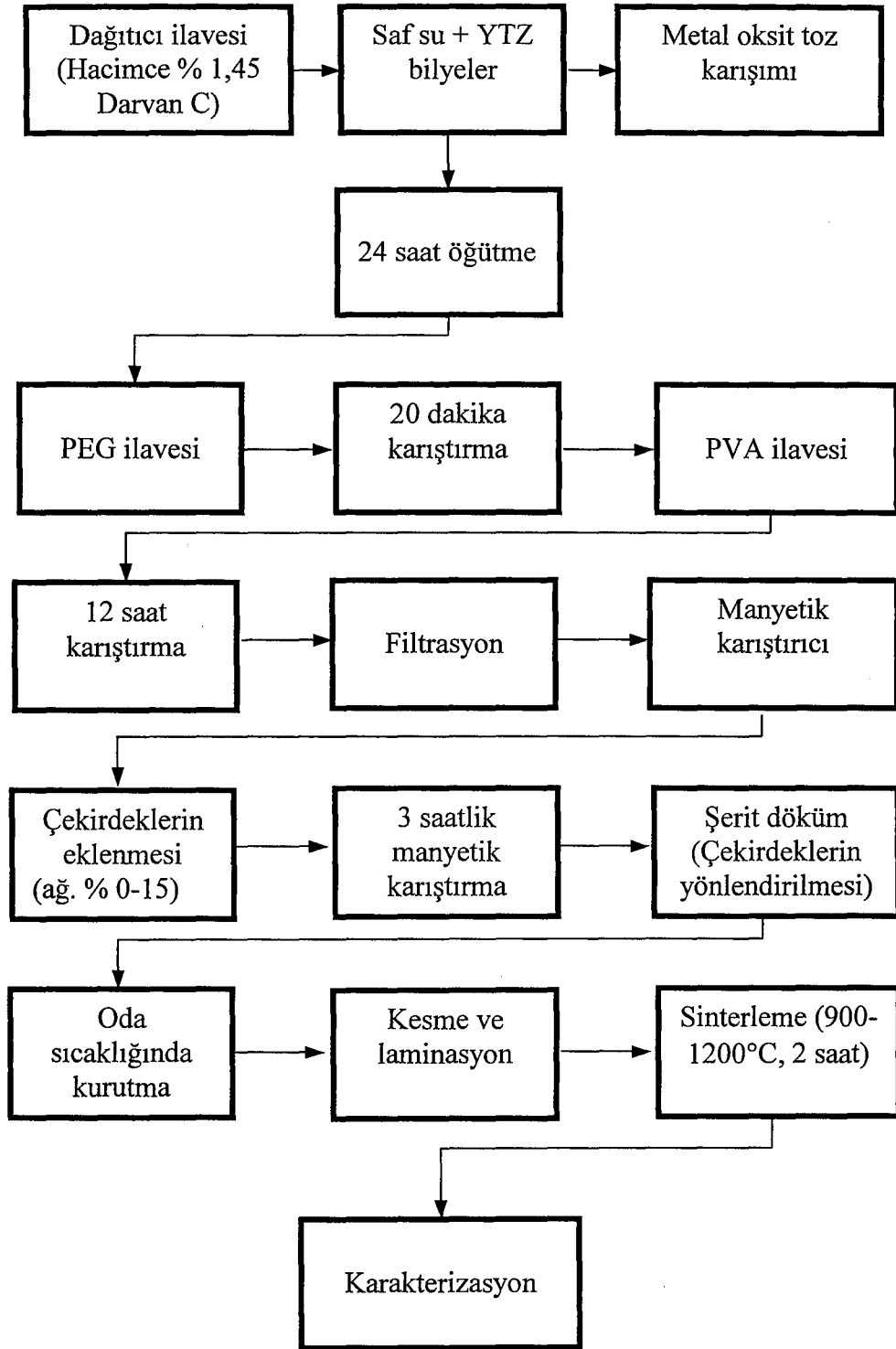
Şekil 4.1. Homojen çöktürme yöntemi ile ZnO toz sentezine ait akım şeması.

## 4.2. Çamur Hazırlama ve Şerit Döküm

Bu çalışmada, yüksek kimyasal saflığa sahip (>%99) metal oksit tozları ile hazırlanan molce % 97 ZnO (Merck), % 1 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Johnson Matthey Catalog Company), % 0.5 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Merck), % 0.5 SnO<sub>2</sub> (Merck), % 0.5 TiO<sub>2</sub> (Merck) ve % 0.5 MnO<sub>2</sub> (Merck) içeren bir varistör kompozisyonu kullanıldı. İlerleyen bölümde bahsedilecek olan ZnO çekirdeklerinin kullanıldığı durumlarda, çekirdek miktarı kadar ticari ZnO tozu ilk karışımdan çıkartılarak kompozisyon hazırlandı.

Öncelikle, bu kompozisyonlara sahip şerit döküm çamuru için optimum bağlayıcı miktarı (dağıtıcı ve katı miktarı sabit tutularak) tayin edildi. Çamurdaki bağlayıcı oranını belirleme aşamasında döküm çamurunun viskozitesi, dökümden sonra tozların bir arada tutularak şeridin bir bütün halinde altlıktan ayrılması ve bağlayıcı giderme aşamasında numunelerde kabarma, delaminasyon gibi hataların meydana gelmemesi esasları göz önünde bulunduruldu. Optimum bağlayıcı miktarının belirlenmesi amacı ile katı bazda hacimce % 20–45 aralığında farklı oranlarda bağlayıcı içeren çamurlar hazırlandı. Bağlayıcı oranı belirlendikten sonra şeride kesilme ve presleme kademelerinde gerekli olan elastikiyetin kazandırılması için uygun plastikleştirici miktarı saptandı. Bu amaçla katı bazda hacimce % 2–8 arasında farklı oranlarda plastikleştirici içeren çamurlar hazırlandı. Çalışmalarımız için uygun çamur kompozisyonu belirlendikten sonra çekirdek içermeyen ve ağırlıkça % 5, % 10, % 15 çekirdek içeren dört farklı şerit döküm çamuru hazırlandı (çekirdek içermeyen numunelere R kodu, ağırlıkça % 5, % 10 ve % 15 çekirdek içeren numunelere ise sırasıyla 5T, 10T ve 15T kodları verilmiştir).

Şekil 4.2’de bu çalışmada yürütülen tüm üretim süreçlerini gösteren bir akım şeması sunulmaktadır. Tozların öğütülmesi ve karıştırılması çamur öğütme değirmeninin ortasına yerleştirilen 100 ml’lik plastik şişelerde gerçekleştirildi. Uygun bir karıştırma için plastik şişenin 2/3 hacmi itriya stabilize zirkonya (YTZ) bilyeler ve bilyeler arasında kalan boşlukta hacimce % 33 katı ihtiva eden süspansiyon için ayrıldı.



Şekil 4.2. Çalışmada kullanılan TGG prosesine ait akım şeması.

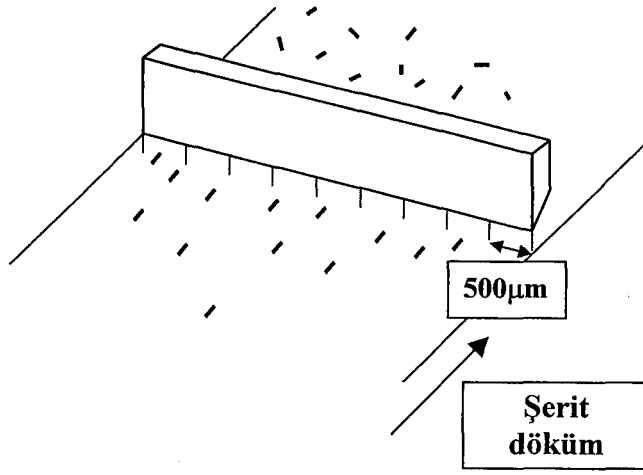
YTZ bilyeler plastik şişeye doldurulduktan sonra gerekli miktarda saf su ilavesi yapıldı ve çamurda hacimce % 1,45 oranını sağlayacak dağıtıcı suya eklendi. Dağıtıcı olarak % 25'lik amonyum polimetakrilat (Darvan C, R.T. Vanderbilt Company, Inc.) solüsyonu kullanıldı. Daha sonra, tartılan tozlar plastik şişeye ilave edilerek şişe çamur öğütme değirmenine yerleştirildi ve 24 saat süreyle çevrildi. Öğütme işlemi sonunda değirmenden bir miktar numune alınıp tane boyut analizi<sup>5</sup> yapıldı.

Süspansiyona, 24 saatlik öğütme basamağı sonunda ilk olarak plastikleştirici ilavesi yapıldı. Plastikleştirici olarak polietilenglikol (PEG, Fluka 3000) kullanıldı. PEG, soğuk suda çözünürlüğü yeterli olduğu için katı bazda ilave edildi. Daha sonra çamur 20 dakika daha çevrilip bağlayıcı ilavesi yapıldı. Şerit döküm çamurunda bağlayıcı olarak kullanılan polivinilalkol (PVA, Merck 72000), ağırlıkça  $\approx$  % 12.5'lik solüsyon şeklinde uygulandı. PVA solüsyonu, distile suyun manyetik karıştırıcıda 80°C'ye kadar ısıtılıp, tartımı alınan PVA'nın küçük miktarlarda bu suda çözülmesi ile hazırlandı. Daha sonra solüsyon yine karıştırılarak oda sıcaklığına soğutuldu. Hazırlanan PVA solüsyonu değirmene ilave edilerek çamur 12 saat süreyle tekrar karıştırıldı. 12 saat sonunda değirmenden alınan çamur süzülüp bilyelerden ayrıldıktan sonra büyük hava kabarcıklarının eliminasyonu amacı ile 104  $\mu$ m'lik elekten filtre edildi. Filtre edilen çamur daha sonra manyetik karıştırıcıya alındı.

Çekirdekler, karıştırma sırasında 90  $\mu$ m'lik elekten geçirilerek çamurlara eklendi. Daha sonra bu çamurlar ve çekirdek içermeyen çamur küçük hava kabarcıklarının sistemden uzaklaştırılması amacı ile 3 saat süreyle daha manyetik karıştırıcıda karıştırıldılar. Hazırlanan çamurlar bir şerit döküm aparatı ile şekillendirildiler. Şerit döküm aparatının bıçağı 400  $\mu$ m yüksekliğe ayarlanarak bıçak önüne 0.5 mm aralıklarla dizili iğnelerden oluşmuş bir tarak yerleştirildi (Şekil 4.3). Cam altlık üzerine konan aparatın içine çamur döküldü ve  $\approx$  40 cm/s hızla döküm gerçekleştirildi. Elde edilen şeritler ortamdan herhangi bir kirlilik gelmemesi amacı ile cam bir kabin içerisinde oda sıcaklığında kurutuldu.

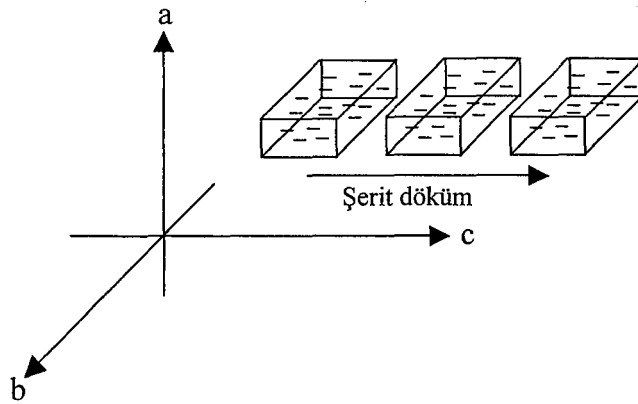
---

<sup>5</sup> Malvern-Mastersizer Hydro 2000G



**Şekil 4.3.** Şerit döküm prosesinde kullanılan modifiye edilmiş aparata ait şema.

Kurutulan şeritler 3 x 1.5 mm boyutlarında dikdörtgen parçalar halinde kesildiler ve 12 katman üst üste konularak laminasyon işlemi için hazır hale getirildiler. Presleme öncesi kalıplar ısıtıcı üzerinde  $\approx 80^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar ısıtıldılar. Kalıpların sıcaklığı pirometre yardımı ile ölçüldü. Hazırlanan 12 katmanlık şeritler 25 MPa basınçta tek eksenli presle preslendiler. Bağlayıcı giderme öncesinde 3 x 1.5 mm boyutlarındaki dikdörtgen numuneler şerit döküm yönünü gösterecek biçimde küçük dikdörtgen parçalar halinde kesilerek kodlandılar. İlerleyen bölümlerde kullanılacak kodlamalarda, çekirdek miktarını belirten kodun yanına sinterleme sıcaklığının yazıldığı ve üzerinde durulan yönü gösteren harfin konulduğu kısaltmalar kullanılmıştır. Örneğin ağırlıkça % 5 çekirdek içeren  $1100^{\circ}\text{C}$ 'de sinterlenmiş numunenin c-yönünden bahsedilirken 5T1100c kodlaması kullanılacaktır. Şekil 4.4'de, şerit döküm yönüne paralel ve dik doğrultular gösterilmektedir.



**Şekil 4.4.** Şerit döküm yönünü gösterecek biçimde kesilmiş numunelere ait şema.

### 4.3. Bağlayıcı Giderme ve Sinterleme

Bağlayıcı giderme rejimi, ham numunelerin TG analizi<sup>6</sup> sonucuna göre belirlendi. Numuneler alümina krozedde, platinyum altlık üzerinde fırına<sup>7</sup> verildi. Fırın, 1°C/dk ile 700°C'ye ısıtıldı ve bu sıcaklıkta 30 dakika beklendikten sonra kapatılarak oda sıcaklığına soğutuldu. Bağlayıcıları uzaklaştırılmış R, 5T, 10T ve 15T kodlu numune gruplarından her bir sinterleme sıcaklığı için dörder numune seçildi. Sinterleme 900°C, 1000°C, 1100°C ve 1200°C sıcaklıklarında 2 saat süre ile gerçekleştirildi. Sinterleme sıcaklığına 5°C/dk ile çıkıldı ve 2 saatlik sinterleme süresi sonunda oda sıcaklığına 10°C/dk ile soğutma yapıldı. Sinterleme süreci ağzı kapalı alümina krozedde, platinyum altlık üzerinde gerçekleştirildi.

### 4.4. Karakterizasyon

#### 4.4.1. Yoğunluk Tayini

Sinterlenmiş numunelerin yığinsal yoğunlukları Arşimet metodu kullanılarak Eşitlik 1'de verilen formül ile hesaplandı.

$$\rho = [W_1 / (W_3 - W_2)] \times \rho_{su} \quad (4.1)$$

$\rho$  = yığinsal yoğunluk

$W_1$  = kuru ağırlık

$W_2$  = su içerisinde askıdaki ağırlık

$W_3$  = su emmiş ağırlık

Numuneler, kuru ağırlıkları alındıktan sonra porlardaki havanın atılması amacıyla 1 saat süreyle kaynar su içerisinde bekletildiler. Daha sonra Arşimet terazisi ile su içerisinde askıdaki ağırlıklar tartıldı. Su emmiş ağırlıklar nemli bir bezle numune üzerindeki fazla su silindikten sonra alındı.

<sup>6</sup> Linseis-Thermowaage L 81

<sup>7</sup> Protherm, 1350°C, Ankara, Türkiye

#### 4.4.2. XRD Analizi

Sinterlenmiş numunelerin kristallografik olarak yönlenme fraksiyonunun belirlenmesi için x-ışınları tabanlı yarı kantitatif bir yöntem olan Lotgering faktörü hesaplaması kullanıldı (Eşitlik 4.2) [63].

$$f = (p - p_0) / (1 - p_0) \quad (4.2)$$

f = oryantasyon fraksiyonu

p = yönlendirilmiş numunedeki (00l) pikleri şiddetlerinin tüm piklerin şiddet toplamına oranı [ $p = \sum (00l) / \sum (hkl)$ ]

p<sub>0</sub> = yönlendirilmemiş numunedeki (00l) pikleri şiddetlerinin tüm piklerin şiddet toplamına oranı [ $p_0 = \sum (00l) / \sum (hkl)$ ]

XRD analizleri x-ışınları difraktometresi cihazında Cu K $\alpha_1$  ışınları kullanılarak gerçekleştirildi. Analizler 30 - 70° açıları arasında 2°/dk hız ile yapıldı.

Yönlendirilmiş numunelerdeki oryantasyon fraksiyonu hem a-yönünden (şerit döküm yönüne dik) hem de c-yönünden (şerit döküm yönüne paralel) XRD analizleri yapılarak hesaplandı. c-yönünde yapılan XRD çekimlerinde tek bir numunenin kalınlığı gürültülü bir çekime neden olacağından, 3 numune a-yüzeylerinden birleştirilerek kullanıldı. Numunelerin düzgün bir şekilde birleştirilebilmesi için her bir numunenin alt ve üst kesitleri 600 gridlik parlatma kağıdı kullanılarak birbirine paralel hale getirildi. p<sub>0</sub> değerleri R kodlu numunelerin XRD analizlerinden hesaplandı.

#### 4.4.3. SEM Analizi

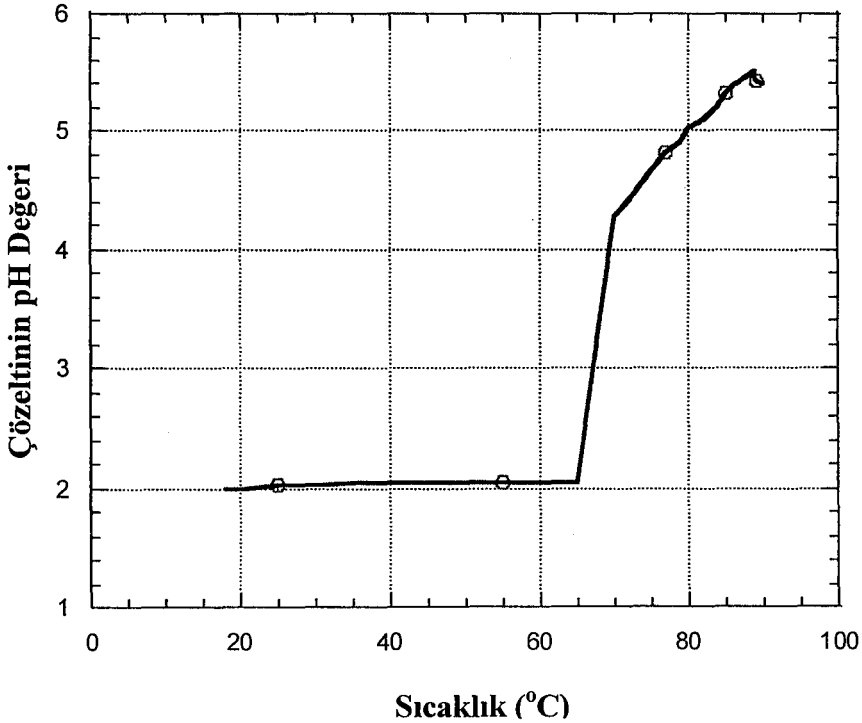
Ham şeritlerde çekirdeklerin yönlenme kalitesi ve sinterlenmiş numunelerde mikroyapı gelişimi taramalı elektron mikroskobu ile incelendi. R, 5T, 10T ve 15T kodlu numune gruplarından dört farklı sıcaklıkta sinterlenmiş numunelerin SEM analizleri a- ve c-yönlerinden yapıldı. Sinterlenmiş numuneler

parlatma işleminden önce bakalit kalıba alındılar. Parlatma işlemi sırasıyla 2000 ve 2400 gridlik parlatma kağıtları ile 6 ve 3  $\mu\text{m}$ 'lik elmas kolloidler kullanılarak gerçekleştirildi. Bakalit kalıptan çıkarılan numuneler sinterleme sıcaklıklarının 100°C altı bir sıcaklıkta 30 dakika süre ile termal dağlama işlemine tabi tutuldular. Ham numuneler ve dağlanmış numuneler altın ile kaplanarak iletken hale getirildikten sonra taramalı elektron mikroskobunda ikincil elektron görüntü alma tekniği ile karakterize edildiler.

## 5. DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞILMASI

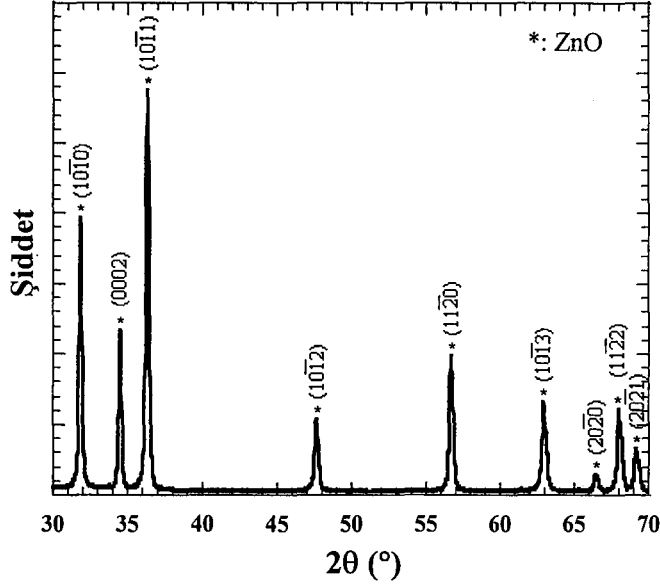
### 5.1. Homojen Çöktürme Yöntemi ile Çinko Oksit Çekirdeklerin Üretilmesi

Homojen çöktürme sentezi süresince kaydedilen pH değerlerinin sıcaklığa karşı çizilen grafiği Şekil 5.1'de sunulmuştur. Grafik, % 5 lik  $\text{HNO}_3$  ilavesi ile pH değerinin 2'ye düşürüldükten sonraki değişimleri göstermektedir. Bu grafiğin çizildiği sentez için distile suyun pH değeri 4,9 ve  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ilavesinden sonra kaydedilen pH değeri 4,8'dir. Solüsyonun pH değeri grafikte görüldüğü gibi 20-70°C arasında küçük bir artış göstermekte, 70°C'de HMT ilavesi ile ani olarak 4,3 değerine çıkmakta ve 90°C'ye kadar 5,5 değerine ulaşmaktadır. Bu pH değerinde sentezin başladığını işaret eden renk değişimi gözlenmiştir. Renk değişimi sonrasında başlatılan 1.5 saatlik reaksiyon süresi içerisinde pH değeri 5,4 civarında sabit kalmıştır. Bu da 90°C ye ulaşıldığında HMT'nin hemen hemen tümünün çözülmüş olduğunu önermektedir.



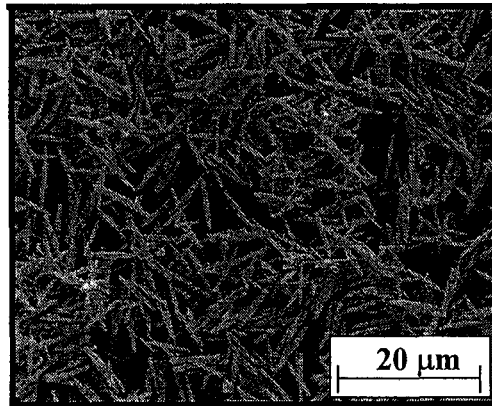
Şekil 5.1. Homojen çöktürme sentezi süresince kaydedilen pH değerlerinin sıcaklığa karşı grafiği.

Sentezlenen tozlara ait XRD analizi Şekil 5.2’de sunulmuştur. Difraksiyon desenlerinde görülen tüm pikler ZnO’ya aittir. Bu sonuç, çalışmadaki sentez şartlarının saf ZnO tozunun oluşumu için uygun olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.2. 0,01 M çinko nitrat ve 0,01 M HMT konsantrasyonları ile sentezlenen ZnO partiküllerine ait XRD deseni.

Tozların SEM görüntüleri Şekil 5.3’te verilmiştir. SEM resimlerinden görüldüğü gibi tozlar ortalama 7 µm uzunluğa ve 1 µm kalınlığa sahip, aspekt oranları yaklaşık 7 olan iğnemsî şekilli tanelerdir. ZnO’in hekzagonal kristal yapısı, iğnemsî veya çubuksu tanelerin c-yönünde büyümüş bir yapıya sahip olduklarını göstermektedir.

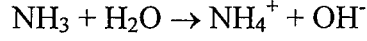
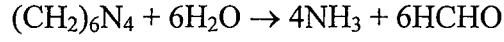


Şekil 5.3. 0,01 M çinko nitrat ve 0,01 M HMT konsantrasyonları ile sentezlenen ZnO partiküllerine ait SEM görüntüleri.

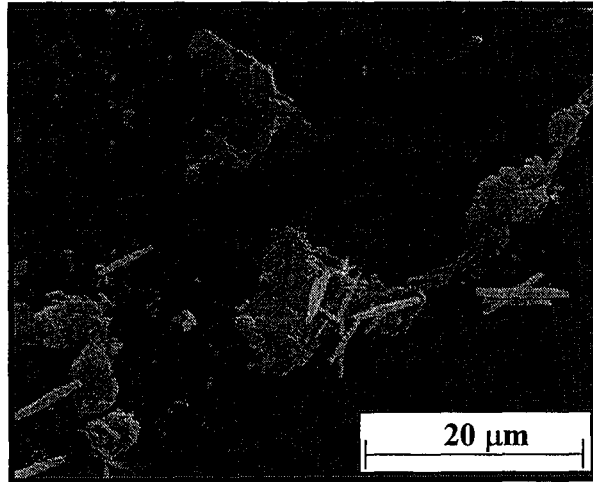
TGG tekniğinde çekirdek olarak kullanılmak üzere sentezlenmek istenen anizotropik partiküllerin boyutları konusunda, şekillendirme sırasında yönlendirilebilme ve şerit döküm çamurunda askıda kalabilme özellikleri göz önünde bulundurulmuştur. Park ve ark. [64],  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  viskerlerini  $\text{Si}_3\text{N}_4$  içerisinde yönlendirdikleri çalışmalarında aspekt oranı yüksek partiküllerin daha iyi yönlendirilebildiğini göstermişlerdir. Proses basamakları ötesinde, varistör mikroyapısında aşırı büyük tane boyutunun sızıntı akımını yükseltmesi,  $\alpha'$ 'yı negatif yönde etkilemesi ve özellikle ticari üretimlerde önemli olan mekanik mukavemeti azaltması esasları da dikkate alınmıştır.

Sakka ve ark. [62] tarafından yapılan sentezlerde çinko nitrat ve HMT konsantrasyonları ile çöktürülen tozların tane boyutunun ters orantılı olduğu bulgusuna varılmıştır. Sonuçlar, konsantrasyonun düşmesi ile çekirdek sayısının azalması böylece çekirdek başına düşen büyüme miktarının yükselmesi ve büyüme için ortalama serbest yolun artmasına bağlanmıştır. Bu grup tarafından 0,01 M çinko nitrat ile 0,01 M HMT konsantrasyonlarında sentezlenen ZnO partiküllerinin ortalama tane boyutu 7  $\mu\text{m}$ 'dur. Bu çalışmada da sentez için aynı çinko nitrat ve HMT konsantrasyonları seçilmiştir. Ancak sentez koşullarının solüsyonda bulunan yabancı iyonlara karşı çok hassas olması, kullanılan distile suyun değiştirildiği bazı denemeler için çökmenin meydana gelmemesi bazıları için ise daha düşük sıcaklıklarda ( $\sim 87^\circ\text{C}$ ) çökme başlamasına neden olmuştur. Çökmenin olmadığı denemelerde HMT konsantrasyonu 0,01 – 0,0125 M değerleri arasında değiştirilerek sentezler gerçekleştirilmiştir. Sakka ve ark. [62] tarafından yapılan çalışmalarda  $85^\circ\text{C}$  ve  $90^\circ\text{C}$  sıcaklıklarda sentezler yapılmış ve  $85^\circ\text{C}$ 'de daha büyük tane boyutuna sahip partiküller elde edildiği gözlenmiştir. Bu çalışmada sentez başlangıç sıcaklığı değişiminin tane boyutu üzerinde belirgin bir etkisi gözlenememiştir. Bunun sebebi sıcaklık değişim aralığının küçük olması olabilir. Farklı sıcaklıklarda aynı konsantrasyonlarla gerçekleştirilen iki sentezden, yüksek sıcaklıkta yürütülen sentezde aşırı doygunluk noktası daha yüksek olacağı için daha az çekirdeklenme meydana gelmesi dolayısıyla daha büyük tane boyutuna sahip partiküllerin çöktürülmesi beklenirdi. Ancak aşağıda verilen reaksiyonla aktifleşen HMT'nin çözünürlüğü sıcaklıkla birlikte artmaktadır [62]. Bu şekilde pH'ın daha yüksek noktalara taşınması, eğer

HMT'nin çözünme hızı, tepkime hızını kontrol eden basamak ise tane boyutunun küçülmesine neden olabilir.

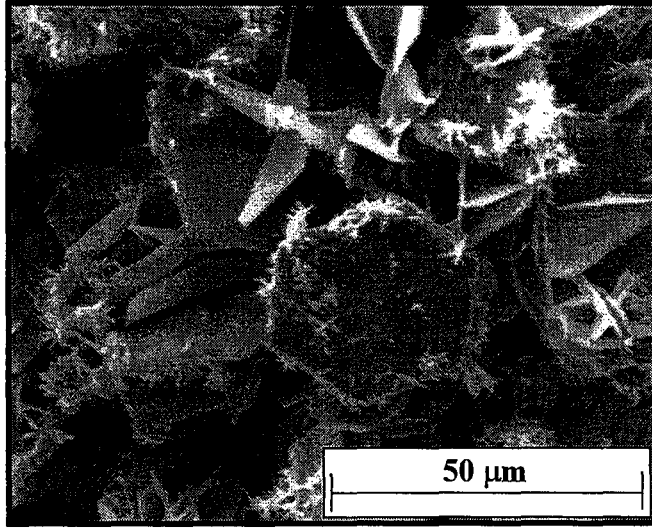


Sentezlerin küçük sıcaklık farklarıyla başlamasının tane boyutu üzerine etkisi gözlenmese de düşük sıcaklıklarda çöktürülen tozlar arasında şekilsiz tanelerin varlığı dikkat çekmektedir (Şekil 5.4). Ürünün genelini temsil etmese de bu partiküllerin oluşumu yabancı iyonların varlığıyla veya çökme hızının değişmesiyle açıklanabilir. Hızlı reaksiyonlar büyüme esnasında çözeltinin yapı içerisinde hapis olmasına ve düzensiz kristaller oluşmasına neden olabilir. Distile suyun değiştirilmesiyle ortaya çıkan bu durumda başlangıç pH'ı fazla asit ilavesi ile daha düşük bir değere çekilerek sentez başlangıcı daha yüksek sıcaklığa taşınmıştır. Şekil 5.1'de görüldüğü gibi HMT ilavesi solüsyonun pH'ını ani bir şekilde yükseltmektedir. Başlangıç solüsyonunun pH'ı 2,00 noktasına çekilerek HMT ilavesi sırasında direk çökme olması engellenmekte ve sentez daha yüksek sıcaklıklara taşınarak daha iyi bir morfoloji kontrolü sağlanmaktadır.



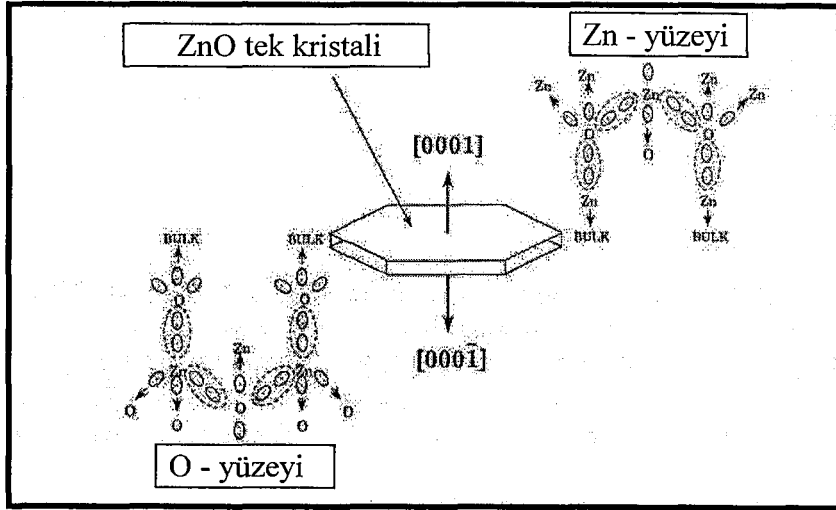
**Şekil 5.4.** Çökmenin 87°C'de başladığı 0,01 M çinko nitrat ve 0,01 M HMT konsantrasyonları ile sentezlenen ZnO partiküllerine ait SEM görüntüleri.

Sentezler süresince kullanılan distile su kalitesinin değişmesi tüm diğer parametreler sabit tutulmasına rağmen tane morfolojisini de etkilemiştir. Distile suyun kalitesi iletkenlik ölçümleri yapılarak tespit edilmiştir. Şekil 5.5’de 0,01 M çinko nitrat ve 0,01 M HMT konsantrasyonları ile sentezlenmiş plaka şekilli partiküllerin SEM görüntüsü sunulmuştur. Tane morfolojisindeki bu tür değişimler, genelde iletkenliği yüksek olan distile su kullanıldığında ortaya çıkmıştır.



**Şekil 5.5.** İletkenliği yüksek distile su kullanılarak, 0,01 M çinko nitrat ve 0,01 M HMT konsantrasyonlarında sentezlenmiş ZnO partiküllerine ait SEM görüntüleri.

ZnO kristali Şekil 5.6’da görüldüğü gibi zıt bazal düzlemlerinde farklı yüke sahiptir.  $Zn^{+2}$  iyonlarınca zengin (0001) düzlemi pozitif iken  $O^{-2}$  iyonlarınca zengin (000 $\bar{1}$ ) düzlemi negatif yüklüdür. Distile suyun değişmesiyle sistemde bulunabilecek anyon ve katyon konsantrasyonunun artması, bazal düzlemlerin zehirlenmesine ve böylece partiküllerin prizmatik düzlemlerinin daha hızlı büyümesine yol açabileceği düşünülmektedir.



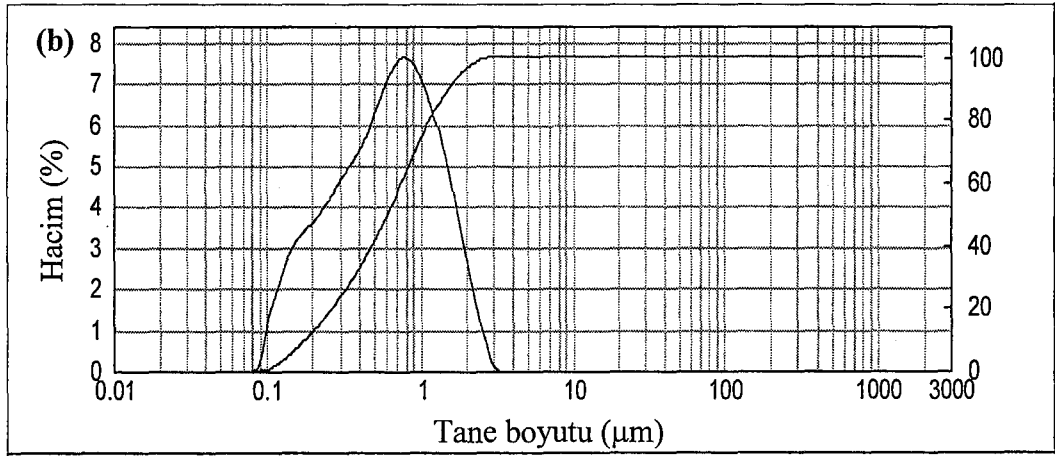
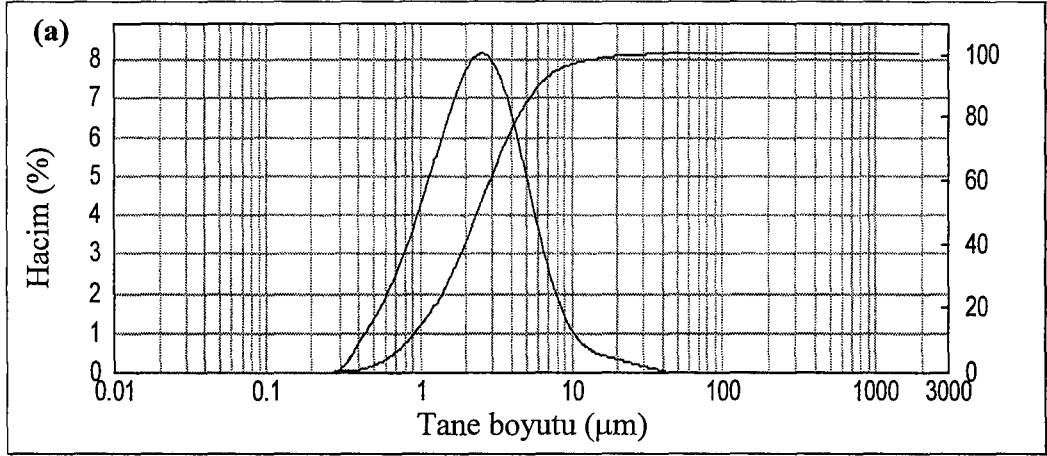
Şekil 5.6. Çinko oksitin elektronik yük dağılımı.

## 5.2. Şerit Döküm ve Çekirdeklerin Yönlendirilmesi

Başlangıç ZnO tozuna ve 24 saatlik öğütme süreci sonunda değirmenden alınan çamura ait tane boyut analizi sonuçları Şekil 5.7 (a) ve (b)'de verilmiştir. Kompozisyonun hacimce yaklaşık % 95'i ZnO tozuna ait olduğu için başlangıç çamuru yerine ZnO tozunun tane boyut dağılımı alınmıştır. Şekil 5.7 (a) da görüldüğü üzere başlangıç ZnO tozunun ortalama tane boyutu  $2 \mu\text{m}$ 'nin üzerindedir. 24 saatlik öğütme sonunda ortalama tane boyutu  $0,6 \mu\text{m}$ 'ye düşürülmüştür (Şekil 5.7 (b)).

Sinterleme ve tane büyümesi için itici güç tozların yüzey enerjilerini azaltma eğilimidir. Matris tozu ne kadar ince olursa çekirdeklerle aralarındaki yüzey eğriliği farkı dolayısıyla da yüzey enerjisi farkı o kadar yüksek olur. Yüzey enerjisindeki farkın büyüklüğü, çekirdeklerle yönlendirilmiş tane büyümesi süresince çekirdeğin büyüme kinetiğini belirler. Suvacı ve Messing [55] alümina sisteminde çekirdek büyümesi için uygun termodinamik koşulların, çekirdek kalınlığının matris tane boyutuna oranının 1.5'dan büyük olduğu durumlarda sağlandığını göstermişlerdir. Bu çalışmada da tozların öğütülme süreci matris tane boyutunun mikroyapı gelişimi üzerine etkileri göz önünde bulundurularak gerçekleştirilmiştir. Büyüme yönlerinin boyutu  $7 \mu\text{m}$  olan çekirdeklerle, ortalama

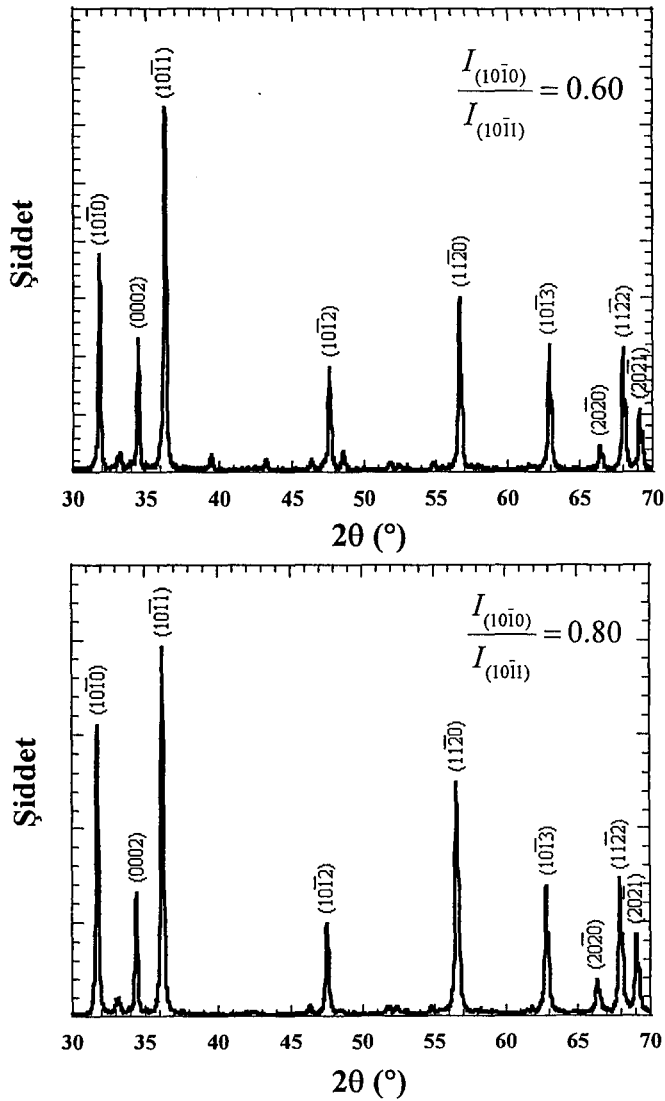
tane boyutu  $0.6 \mu\text{m}$  olan matris tozu arasındaki oran 11 civarındadır. Dolayısıyla ısıtma işlemi süresince çekirdek büyümesi için uygun termodinamik koşulların sağlandığı söylenebilir.



**Şekil 5.7.** (a) Başlangıç ZnO tozuna ve (b) 24 saatlik öğütme süreci sonunda elde edilen çamura ait tane boyut dağılım grafikleri.

Döküm çamuru kompozisyonundaki organik ilavelerin miktarı nitel değerlendirilmeler yapılarak belirlenmiştir. Uygun bağlayıcı ve plastikleştirici oranları saptanırken ham ürün özelliklerine bakılarak karar verilmiş ve oranların bağlayıcı için hacimce % 30–35, plastikleştirici için % 4-7 aralığında olması gerektiği saptanmıştır.

Uygun çamur bileşimi belirlendikten sonra Bölüm 5.2’de anlatılan süreç ile hazırlanan R, 5T, 10T ve 15T çamurları şekillendirilmiştir. Şerit döküm süresince çekirdeklerin yönelme dereceleri ham numunelerin XRD (Şekil 5.8) ve SEM (Şekil 5.9) analizleri ile değerlendirilmiştir. Şekil 5.8’de sunulan R ve 10T ham numunelerine ait XRD desenlerindeki  $(10\bar{1}0)$  pik şiddetlerinin en yüksek şiddetli  $(10\bar{1}1)$  piklerin şiddetlerine oranları sırası ile 0.6 ve 0.8’dir. Bu oranlar karşılaştırıldığında 10T numunesindeki oranda yaklaşık % 30’luk bir artış görülmektedir. Çekirdek içeren numunenin  $(10\bar{1}0)$  pik şiddetindeki artışın c-yönünde oryantasyon üzerine bir fikir vermeyeceği açıktır. Ancak  $(10\bar{1}0)$  pik şiddetindeki göreceli artış, çekirdeklerin a-yönüne dik olacak şekilde dizildiklerini kalitatif olarak önermektedir.



Şekil 5.8. (a) R ve (b) 10T numunelerinin sinterleme öncesi XRD desenleri.

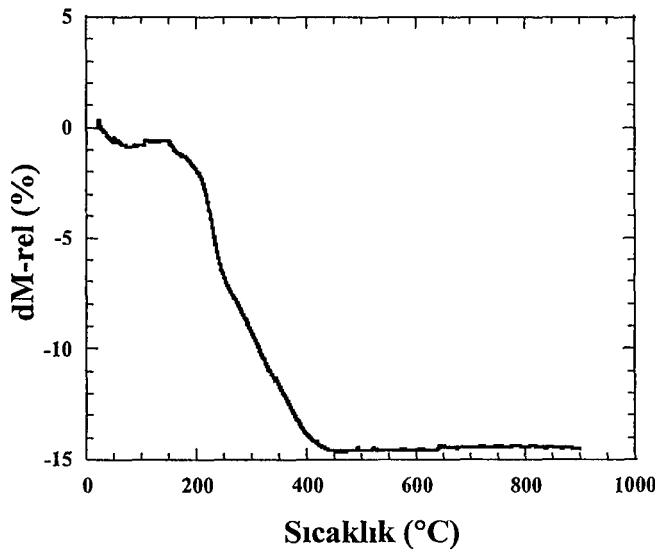


sonuçlar, bıçak yüksekliğini dşurmenin şerit kalınlığı boyunca daha homojen bir yönlenme sağlanabileceğini göstermiştir [67].

Bu çalışmada bıçak yüksekliği 400  $\mu\text{m}$ 'ye ayarlanarak 40 cm/s hızla döküm gerçekleştirilmiştir. Farklı bıçak yükseklikleri veya farklı döküm hızlarından kaynaklanan kayma kuvveti değişimlerinin oryantasyon üzerine etkisi incelenmemiştir. Ancak kullanılan bıçak yüksekliği ve döküm hızı parametreleri literatürle uyumlu olacak şekilde seçilmiştir [68]. XRD ve SEM analiz sonuçları da çekirdeklerin yönlenmesini sağlamak açısından bu seçimin doğru olduğunu göstermektedir.

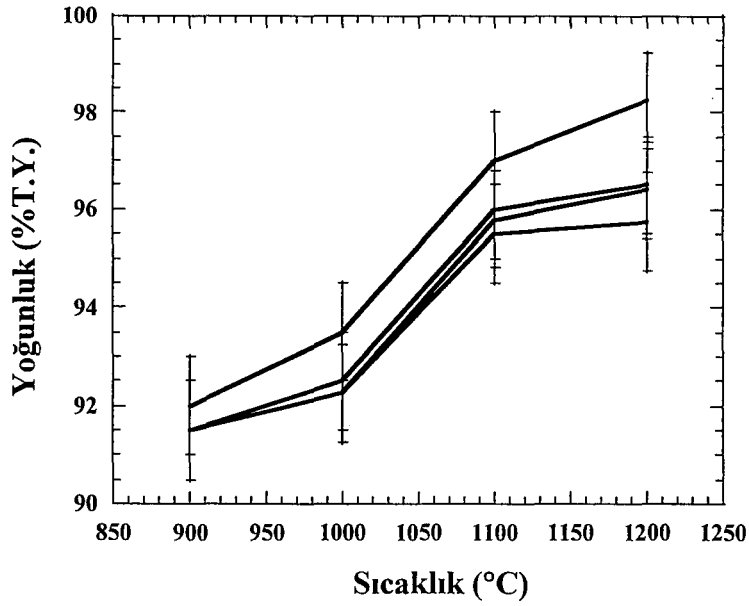
### 5.3. Sinterleme ve Yönlenmiş Mikroyapı Oluşumu

Bağlayıcı giderme rejimi ham şeritlerin TG analiz verileri değerlendirilerek saptanmıştır. Ham numunenin 2°C/dk ile çekilen TG analizi sonucu şekil 5.10'da sunulmuştur. Analiz sonucuna göre organikler yaklaşık 450°C öncesinde bünyeden tamamen ayrılmaktadır. Sadece PVA (M.A = 72000) içeren numunelerde bu sıcaklığın daha yüksek olması beklenebilir. Diğer taraftan plastikleştirici içeren numunelerde bağlayıcı giderme sürecinin daha düşük sıcaklıklarda tamamlandığı bilinmektedir. Analiz tek bir katman için yapılmıştır. 12 katmanlık preslenmiş numunelerde bağlayıcı giderme prosesinin güvenle yapılabilmesi için ısıl rejim 700°C'ye 1°C/dk ile çıkılarak uygulanmıştır.



şekil 5.10. %33 PVA ve %4 PEG içeren numuneye ait TG analiz sonucu.

Şekil 5.11’de R, 5T, 10T ve 15T numunelerinin sinterleme sıcaklığına karşı teorik yoğunluk değişim grafiği verilmiştir. Grafikte tüm numunelerin teorik yoğunluğunun her bir sinterleme sıcaklığı için % 90’ın üzerinde olduğu görülmektedir. En yüksek yoğunluk değerlerine R kodlu numunelerde ulaşılmıştır. 5T, 10T ve 15T kodlu numunelerde yoğunluk daha düşük olmasına rağmen çekirdek ihtiva etmeyen numunelerle büyük farklılıklar görülmemektedir.



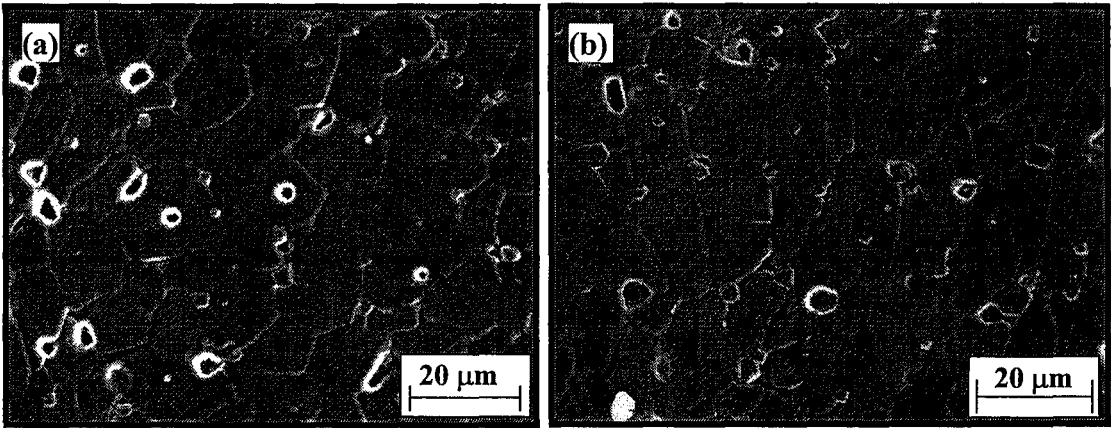
Şekil 5.11. (a) R, (b) 5T, (c) 10T ve (d)15T numunelerine ait sinterleme sıcaklığına karşı yüzde teorik yoğunluk grafiği.

Suvacı ve ark. [56], TGG tekniği ile üretilen alüminada yönelme gelişimini inceledikleri çalışmalarında belirgin çekirdek büyümesinin %90 teorik yoğunluğa ulaşıldıktan sonra başladığını göstermiştir. Bu kritik yoğunluk değerinden önce gerçekleşen sınırlı ölçüde çekirdek büyümesi, anizotropik partiküllerin homojen bir şekilde ıslatılmayışı ve tane sınırlarının porlar tarafından tutulmasına bağlanmıştır [56]. Şekil 5.11’de görüldüğü üzere, sinterlenmiş tüm numunelerin yoğunlukları bu kritik değer üzerindedir ve bu çalışmada bahsedilen tüm sinterleme şartları tane büyümesi için uygundur.

Yoğunlukların nispeten yüksek oluşu ve 5T, 10T, 15T ile R numuneleri arasındaki yoğunluk farkının çok yüksek olmayışı, çekirdek varlığının sinterlemeyi sınırlandırmadığını da göstermektedir. Carisey ve ark. [68],

$Al_2O_3$ 'nın katı hal sinterlemesinde kullanılan plaka şekilli çekirdeklerin sinterlemeyi sınırlandırdığını göstermişlerdir. Matris ile çekirdek arasındaki tane boyutu farkı nedeniyle matris taneleri daha hızlı sinterlenmekte ve bunun sonucu olarak çekirdeklerle ayrılarak temas yüzeylerini kaybetmektedirler. Bu nedenle çekirdek içeren sistemlerin katı faz sinterlenmesi sınırlanabilmektedir. Üretilen numunelerde bu tür bir etki gözlenmemesi sistemde bulunan sıvı fazın bütün sistemi ıslatarak homojen bir sinterleme ortamı sağlamasına bağlanabilir. Suvacı ve ark. daha önce, TGG ile üretilen alümina sisteminde sıvı fazın sinterleme sırasındaki oluşacak gerilmeleri azalttığını ve homojen sinterlenme sağladığını göstermişlerdir [56].

Şekil 5.12'de  $1200^\circ C$ 'de sinterlenmiş R ve 10T numunelerinin ikincil elektron görüntüleri yer almaktadır. R numunesi mikroyapısında, çoğunluğu,  $15 \mu m$ 'nin üzerinde benzer tanelerin oluşturduğu,  $5-20 \mu m$  boyutları arasında taneler bulunmaktadır. Tane içlerinde, ikili ve üçlü noktalarda porlar ile spinel partiküllerine ait olduğu düşünülen parlatmadan kaynaklanan tane çıkmaları ve ZnO tanelerinde ikizlenmeler göze çarpmaktadır. Çekirdek içermeyen bu numunenin mikroyapısında da anizotropik büyümüş taneler bulunmaktadır.



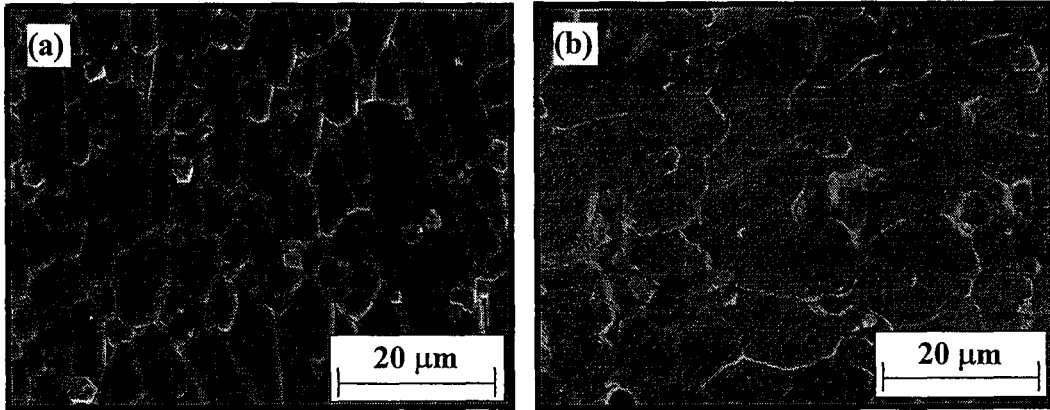
Şekil 5.12.  $1200^\circ C$  sıcaklıkta 2 saat süreyle sinterlenmiş (a) R ve (b) 10T numunelerine ait ikincil elektron görüntüleri.

Bölüm 2.4.2'de de bahsedildiği gibi  $TiO_2$  ilavesinin anizotropik tane büyümesine neden olduğu bilinmektedir. Trontelj,  $TiO_2$  ilavesinin bu etkisini reaktif bir sıvı faz varlığında tane büyümesi olayına dayandırmıştır. Trontelj'in

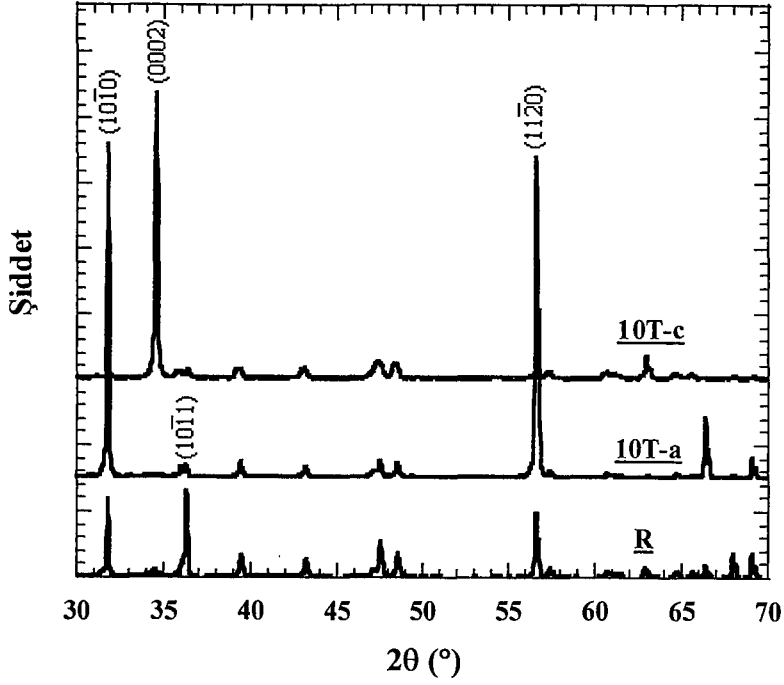
açıklamasına göre  $TiO_2$ ,  $Bi_2O_3$  eriyiği içinde çözünmekte ve sıvı fazın reaktivitesini yükseltmektedir. Reaktivitedeki artış prizmatik düzlemlerin büyüme hızını arttırmaktadır ve bunun sonucu olarak anizotropik tane büyümesi gözlenmektedir.  $TiO_2$ 'nin olmadığı sistemlerde, ZnO tanelerinin ara yüzey enerjilerinin birbirinden çok farklı olmadığı dolayısıyla prizmatik düzlemlerin diğerlerine göre daha hızlı büyümediği düşünülmektedir [69].

10T numunesinin SEM görüntüsünde (Şekil 5.12 (b)) 30–40  $\mu m$  arası uzunluk ve 15  $\mu m$  üzeri kalınlığa sahip yönelmiş taneler ve  $\approx 5 \mu m$  boyutlarında matris taneleri görülmektedir. Çekirdek olarak c-yönünde uzamış partiküllerin kullanılmasına ve bu partiküllerin şerit döküm yönüne paralel olarak yönlendirilmesine rağmen mikroyapıda a-yönünde uzamış tanelerin bulunması dikkat çekmektedir. Matris tanelerinin de şerit döküm yönüne dik olarak büyümeleri çekirdeklerin sadece kendilerinin değil matris tanelerini de yönlendirerek yapıyı düzenlediğini göstermektedir.

Şekil 5.13'de 1100°C sıcaklıkta 2 saat süreyle sinterlenmiş 10T numunesinin a- ve c-yönlerinden alınmış ikincil elektron görüntüleri ve Şekil 5.14 de aynı yönlerden alınmış XRD analizleri ile R numunesinin XRD analizi karşılaştırması sunulmuştur. a-yönünde 10-30  $\mu m$  arası uzamış taneler ve c-yönünde 10-20  $\mu m$  arası eş eksenli taneler görülmektedir.



**Şekil 5.13.** 1100°C sıcaklıkta 2 saat süreyle sinterlenmiş 10T numunesinin (a) üstten (a-yönünden) ve (b) kesitten (c-yönünden) alınmış SEM görüntüleri.



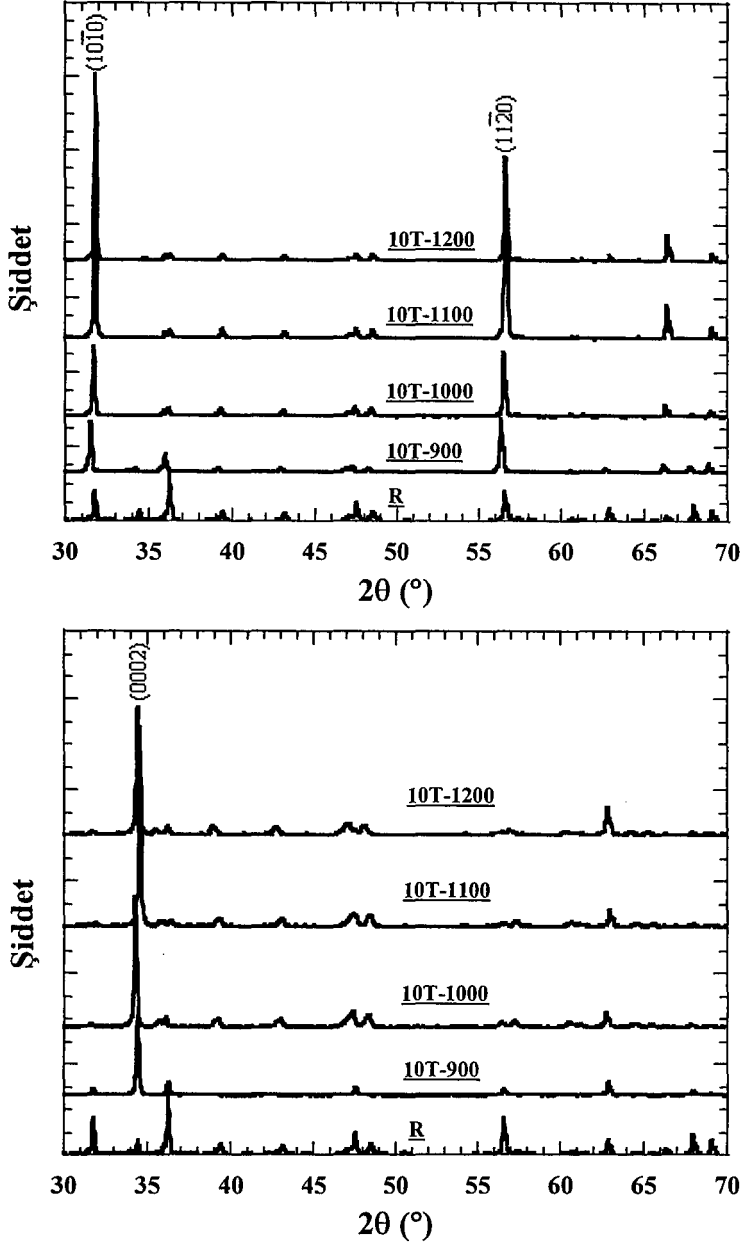
**Şekil 5.14.** 1100°C sıcaklıkta 2 saat süreyle sinterlenmiş R, 10T-a ve 10T-c numunelerine ait XRD desenleri.

R1100 ve 10T1100-c numunelerinin XRD sonuçları karşılaştırıldığında, 10T numunesinin (0002) pik şiddetinin artarken diğer pik şiddetlerinin azaldığı görülmektedir. Aynı durum 10T1100-a numunesinin (10 $\bar{1}$ 0) ve (11 $\bar{2}$ 0) prizmatik düzlemleri içinde gözlenmektedir. XRD desenlerinde görülen yöne bağlı olarak pik şiddetlerindeki artış ve SEM görüntüleri, ısı işlem süresince çekirdek büyümesinin mikroyapıda kristalografik ve morfolojik yönelme ile sonuçlandığını göstermektedir. Oluşan yönelmenin özellikle c-yöntünde kontrol edilebilir olması fiber yönelmesini önermektedir.

#### 5.4. Yönlendirilmiş Mikroyapı Oluşumuna Sinterleme Sıcaklığının Etkisi

Yönlendirilen sıcaklığa bağlı olarak değişimi farklı rejimlerde sinterlenen numunelerin XRD sonuçları değerlendirilerek incelenmiştir (Şekil 5.15). 10T-a numunesinde (10 $\bar{1}$ 0) ile (11 $\bar{2}$ 0) ve 10T-c numunesinde (0002) düzlemlerine ait piklerin şiddetlerinin artan sıcaklık ile yükselmesi yönelmenin sinterleme sıcaklığı ile arttığını göstermektedir. Sinterleme sıcaklığı arttıkça çekirdekler

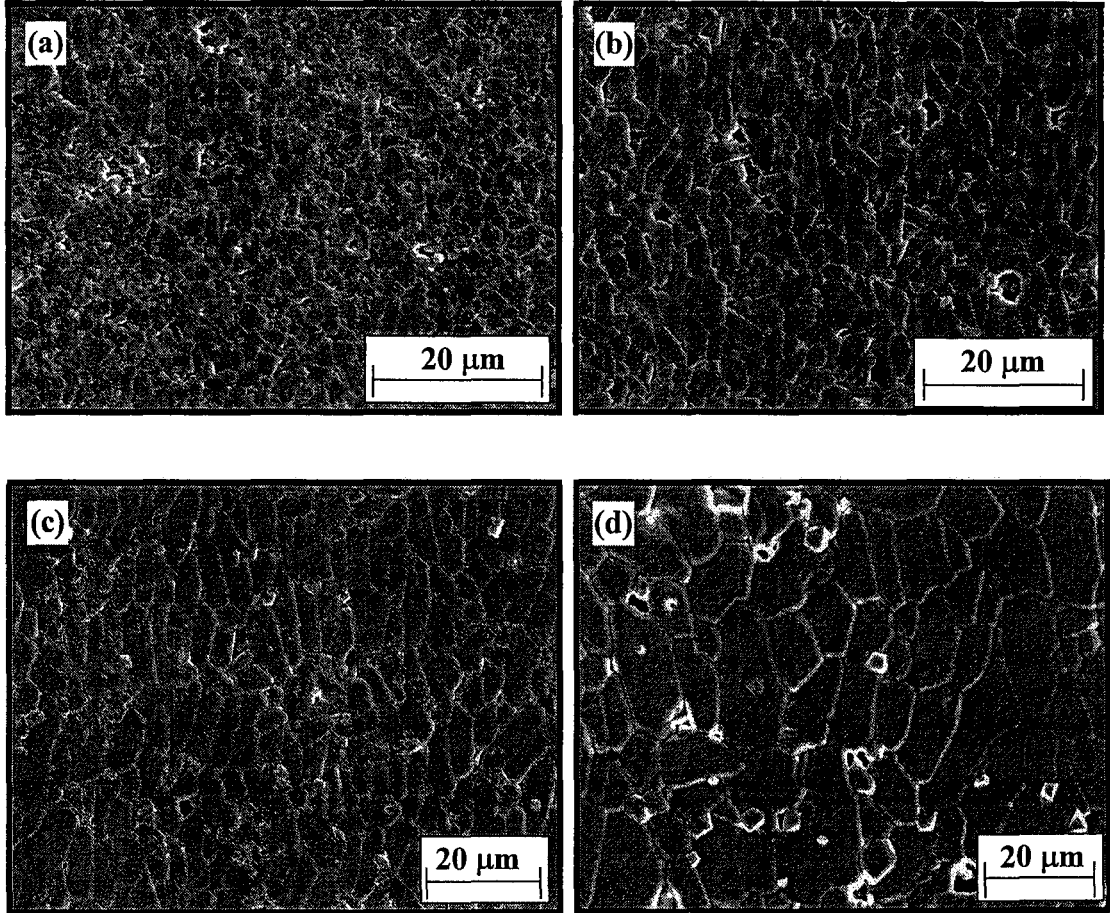
tarafından harcanan matris taneleri de artmaktadır. Bu nedenle sıcaklık artışı mikroyapıda yönelmenin artması ile sonuçlanmaktadır.



**Şekil 5.15.** Farklı sıcaklıklarda 2 saat süreyle sinterlenmiş 10T-a ve 10T-c numunelerine ait XRD desenleri.

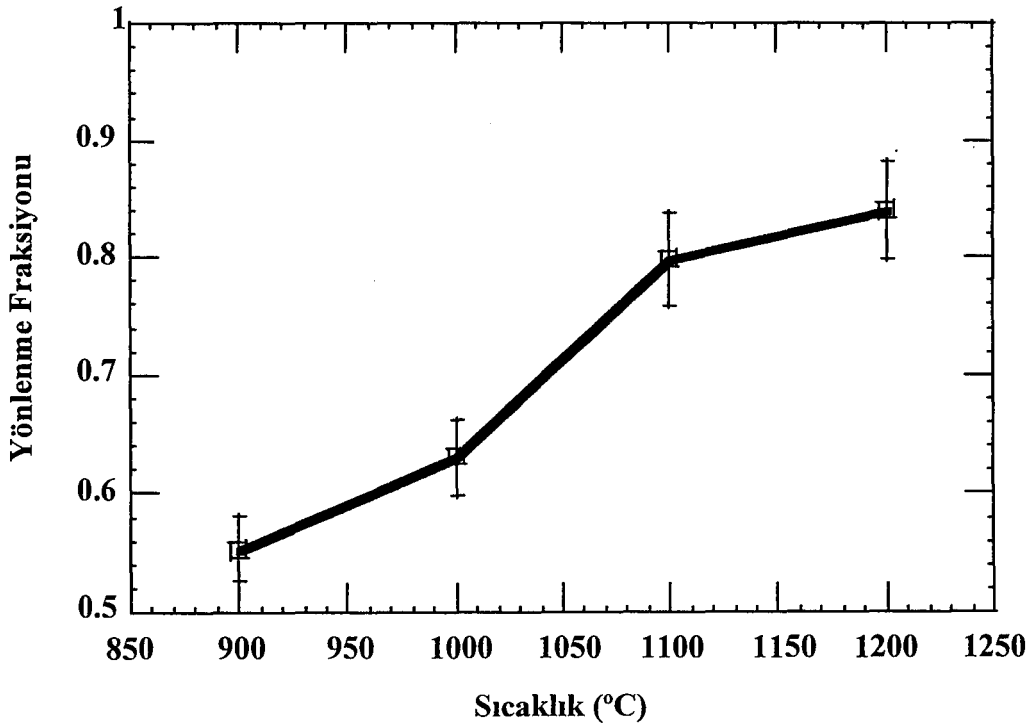
Şekil 5.16'da sunulan farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş 15T-a numunesine ait SEM görüntülerindeki mikroyapı gelişimi bu XRD sonuçlarını desteklemektedir. 900°C, 1000°C, 1100°C ve 1200°C sıcaklıklarda sinterlenmiş

numunelerde anizotropik tanelerin ortalama tane boyutları sırasıyla 4 x 3  $\mu\text{m}$ , 6 x 3  $\mu\text{m}$ , 13 x 4  $\mu\text{m}$  ve 25 x 9  $\mu\text{m}$ 'dir. Sinterleme sıcaklığının 1000°C'den 1100°C'ye çıkmasıyla tane boyutunda belirgin bir farklılık görülmektedir. Tane boyutundaki önemli artış Suzuki ve Bradt'in [46], farklı  $\text{TiO}_2$  konsantrasyonlarının mikroyapı gelişimi üzerine etkilerini araştırdıkları çalışma sonuçları ile benzerlik göstermektedir. Yazarlar bu durumu düşük sıcaklıkta oluşan  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  fazının, 1050°C üzerinde dekompoze olarak  $\text{Zn}_2\text{TiO}_4$  spinel ve  $\text{Bi}_2\text{O}_3(s)$  fazlarını oluşturmasıyla sıvı fazın karakterinin değişmesine bağlamışlardır. SEM görüntüleri ayrıca, sıcaklık artışıyla matris tanelerinin azaldığını ve yönlendirilmiş tanelerin baskın hale geldiğini göstermektedir.



**Şekil 5.16.** (A) 900°C, (B) 1000°C, (C) 1100°C ve (D) 1200°C de 2 saat süreyle sinterlenmiş 15T-a numunelerine ait SEM görüntüleri.

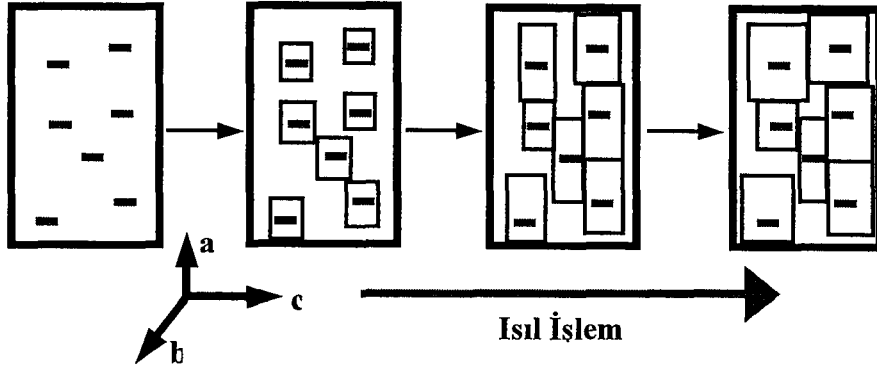
Aynı numuneye ait Lotgering faktörü hesaplamaları da yönlenme fraksiyonunun sıcaklık ile birlikte arttığını doğrulamaktadır. 5T numunesinin sıcaklığına bağlı olarak yönlenme fraksiyonunu gösteren grafik Şekil 5.17’de sunulmuştur. Lotgering faktörü 0 ile 1 arasında değerler alır. Tamamen yönlenmiş numunede Lotgering faktörü 1 iken yönlenmemiş geleneksel mikroyapıya sahip malzemenin Lotgering faktörü 0’dır. Grafikten görüldüğü gibi Lotgering faktörünün sıcaklık artışıyla birlikte artması yukarıda da bahsedildiği gibi sinterleme sıcaklığı artışıyla mikroyapıdaki yönlenmenin arttığını göstermektedir. 10T ve 15T numunelerinin yönlenme fraksiyonları da sıcaklıkla benzer davranış göstermektedir. Ancak bu numunelerin her ikisinde de elde edilen maksimum Lotgering faktörü 0.68 civarındadır. Çekirdek miktarı arttıkça yönlenme fraksiyonundaki azalma, şekillendirme sırasında, yüksek konsantrasyonda çekirdek içeren çamurun çekirdek etkileşimlerinden dolayı iyi yönlendirilememesine bağlanabilir.



Şekil 5.17. 5T numunesine ait Lotgering (yönlenme fraksiyonu) faktörü değerlerinin sinterleme sıcaklığına bağlı değişimi (sinterleme süresi:2saat).

## 5.5. Çekirdek Büyüme Mekanizması

Mikroyapılarda tanelerin a-yönünde geliştikleri dikkat çekmektedir. ZnO bazlı varistör sisteminde çekirdeklerin anizotropik büyümeleri Şekil 5.18’de sunulan şema ile tasvir edilebilir.

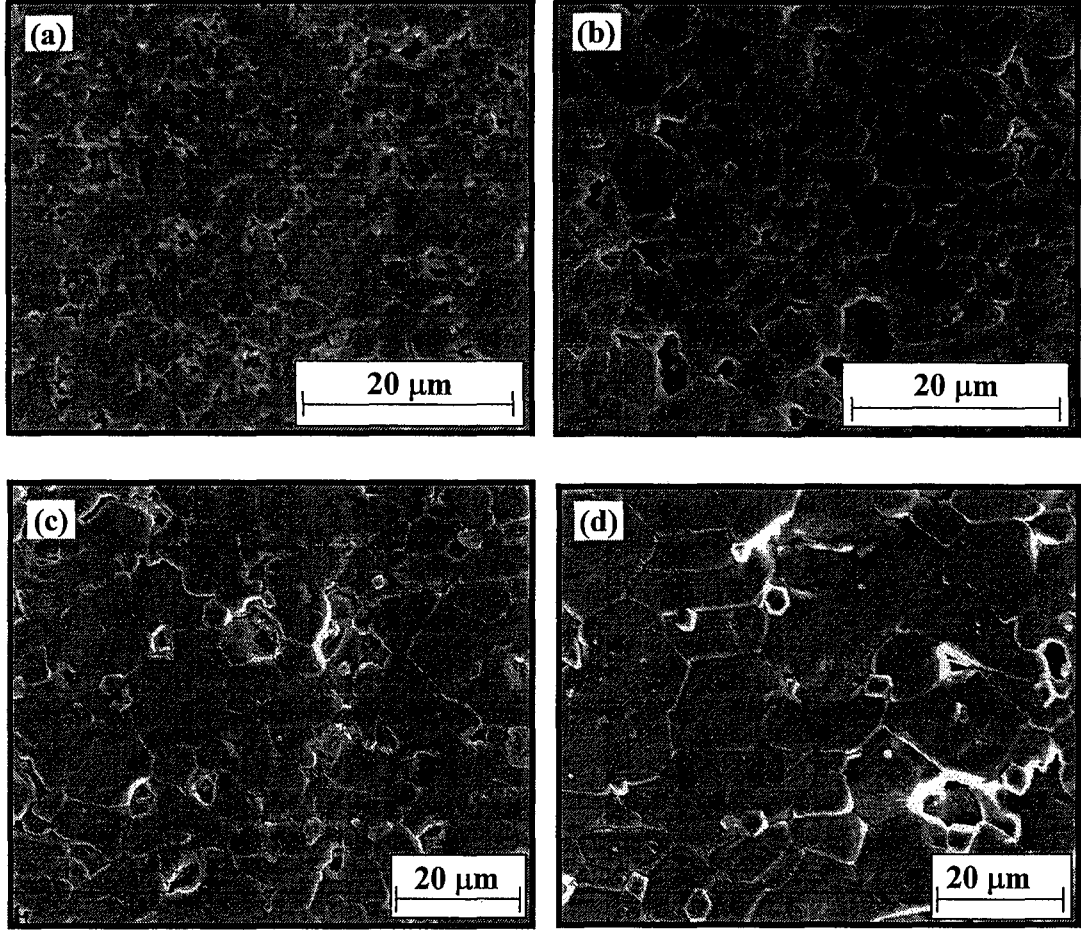


Şekil 5.18. ZnO esaslı varistör sisteminde çekirdek büyümesinin şematik olarak gösterimi.

Şemada görüldüğü gibi çekirdekler şekillendirme süresince şerit döküm yönüne paralel olacak şekilde dizilmişlerdir. Isıl işlem süresince bu çekirdekler tercihli olarak a-yönünde büyümüşler ve birbirlerini durdurduktan sonra büyümelerine c-yönünde devam etmişlerdir. Çinko oksitinin prizmatik düzlemlerinin büyüme eğilimi Perkins modeli ile açıklanabilir [70]. Perkins, modelini hekzagonal ZnO kristalindeki atomik yerleşimler üzerine kurmuştur. ZnO kristalinde (0001) bazal düzlemi, tamamı Zn veya O atomlarından oluşan bir popülasyona sahiptir. Kristalin bu yapısı, bazal düzlemlere dik vida dislokasyonları gibi hatalar bulunmadığı durumlarda büyümeye engel teşkil etmektedir. Benzer şekilde,  $(11\bar{2}2)$  düzlemi, bazal düzlemler kadar yüksek paketleme yoğunluğuna sahip olmasa da, sadece Zn veya O atomları içermektedir. Öte yandan  $(11\bar{2}0)$  ve  $(10\bar{1}0)$  prizmatik düzlemleri eşit oranda Zn ve O atomlarına sahiptir. Bu nedenle baskın büyüme yüzeyleri prizmatik düzlemler olmalıdır.

Isıl işlem süresince çekirdeklerin a-yönünde büyüdüklerini gösteren bu tasvire göre, numunelere c-yönünden bakıldığında anormal büyümüş hekzagonal taneler görülmelidir. Şekil 5.19’da sunulan, farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş 15T-c

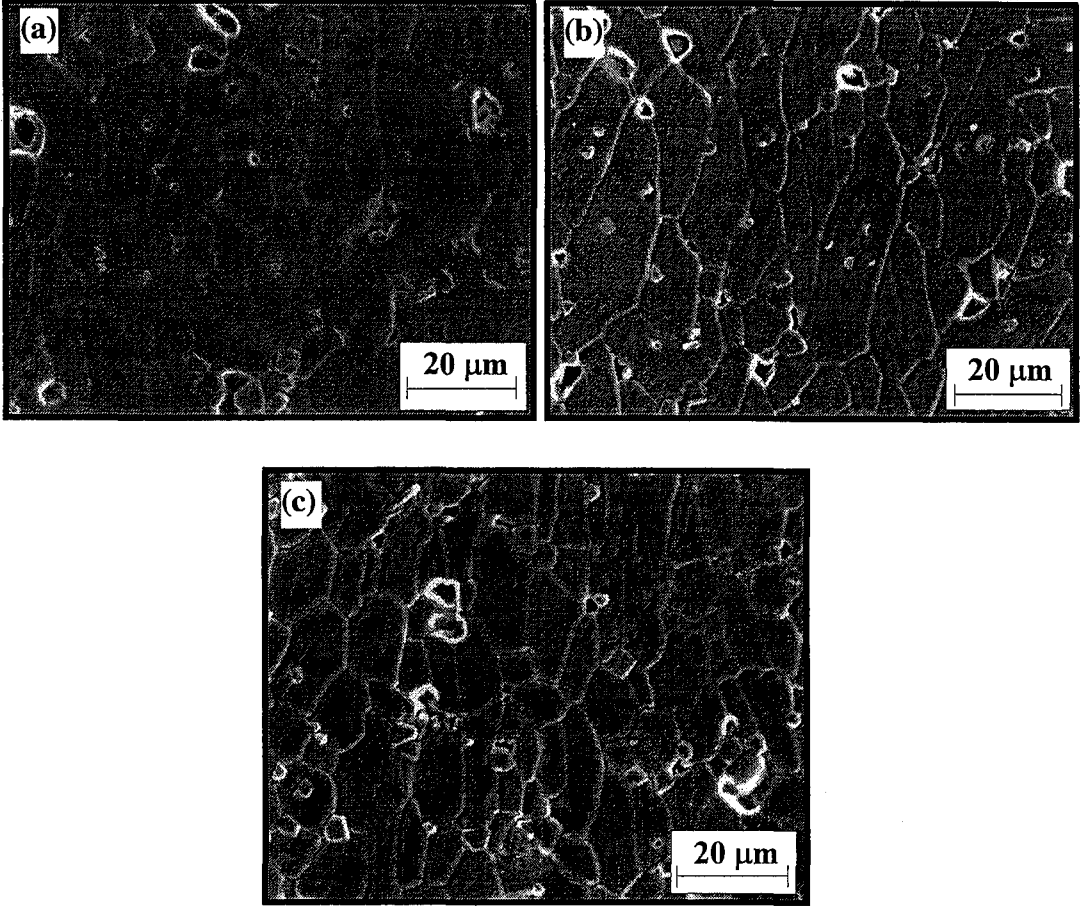
numunesinin SEM resimlerinde bu taneler görülmektedir. SEM görüntüleri, ortalama 1  $\mu\text{m}$  kalınlığa sahip çekirdeklerin, 1200°C’de 2 saatlik sinterleme sonunda ortalama 25  $\mu\text{m}$ ’lik boyuta ulaştıklarını göstermektedir.



Şekil 5.19. (A) 900°C, (B) 1000°C, (C) 1100°C ve (D) 1200°C lerde 2 saat süreyle sinterlenmiş 15T-c numunelerine ait SEM görüntüleri.

### 5.6. Yönlenmiş Mikroyapı Oluşumuna Başlangıç Çekirdek Konsantrasyonunun Etkisi

TGG tekniğinde çekirdek konsantrasyonu ile nihai tane boyutunun kontrol edilebilir olması bu tekniğin bir avantajı olarak sayılabilir. Şekil 5.20’de, 1200°C’de 2 saat süreyle sinterlenmiş 5T, 10T ve 15T numunelerine ait ikincil elektron görüntüleri sunulmuştur. 5T, 10T ve 15T numunelerinde tane boyutu sırasıyla 31.5 x 11  $\mu\text{m}$ , 29 x 10.5  $\mu\text{m}$  ve 16.8 x 8.2  $\mu\text{m}$  olarak değişmektedir.



**Şekil 5.20.** 1200°C de 2 saat süreyle sinterlenmiş (a) 5T, (b) 10T ve (c)15T numunelerine ait SEM görüntüleri.

Mikroyapılarda görüldüğü gibi çekirdek konsantrasyonu arttıkça tane boyutu düşmektedir. Nihai tane boyutunun çekirdek konsantrasyonu ile ilişkisine literatürde sıkça değinilmiştir. Suvacı ve Messing [56], reaksiyonla bağlı alüminanın TGG tekniğiyle üretiminde kritik parametreleri inceledikleri çalışmalarında, hacimce % 1, 5 ve 10 oranlarında çekirdek kullandıklarında sırasıyla  $50.0 \times 10.1 \mu\text{m}$ ,  $44.1 \times 8.2 \mu\text{m}$  ve  $43.0 \times 7.9 \mu\text{m}$  nihai tane boyutuna sahip mikroyapılar elde etmişlerdir. Seabaugh ve ark. [71],  $\text{TiO}_2$  katkılı müllit ve  $\text{CaO-SiO}_2$ -alümina sistemlerinde TGG prosesini incelemişlerdir. Çalışma sonunda elde ettikleri mikroyapılar, ağırlıkça % 5 çekirdek içeren sistemde  $100 \mu\text{m}$ 'nin, % 10 içeren sistemde ise ortalama  $40 \mu\text{m}$ 'nin üzerinde büyümüş çekirdeklerin varlığını göstermektedir. Çekirdek konsantrasyonunun artması ile tane boyutunun azalması, çekirdekler tarafından yutulacak matris tane sayısını düşmesine ve

çekirdekler arası mesafenin kısılmasına bağlanmıştır. Çekirdeklerin birbirlerini daha kısa mesafelerde durdurması düşük aspekt oranlı küçük anizotropik tanelerin oluşması ile sonuçlanmaktadır. Bölüm 2.3'te anlatıldığı üzere varistörün eşik voltajı, iki elektrot arasındaki tane boyutu ile ters orantılıdır. Dolayısıyla TGG tekniği ile farklı voltaj düzeyleri için uygun varistörlerin üretimlerinin mümkün olduğu söylenebilir.

## 6. GENEL DEĞERLENDİRME

Bu çalışmada, molce % 97 ZnO, % 1 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, % 0.5 TiO<sub>2</sub>, % 0.5 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, % 0.5 SnO<sub>2</sub> ve % 0.5 MnO<sub>2</sub> kompozisyonuna sahip ZnO esaslı varistör sistemine çekirdekle yönlendirilmiş mikroyapı tekniği (TGG) başarıyla uygulanmış ve yönlenmiş mikroyapıya sahip ürün elde edilmiştir.

TGG tekniğinde kullanılan çekirdekler homojen çöktürme yöntemi ile sentezlenmişlerdir. Yaklaşık 7 µm uzunluğa ve 1 µm kalınlığa sahip c-yönünde uzamış anizotropik ZnO çekirdekleri şerit döküm prosesi sırasında, döküm yönüne paralel olacak şekilde yönlendirilmişlerdir. Çalışma sonunda üretilen tüm numunelerin teorik yoğunlukları % 95'in üzerindedir. Çekirdek içeren ve çekirdek içermeyen sistemlerin yoğunlukları arasında önemli bir fark gözlenmemiştir.

XRD ve SEM analizleri çekirdek büyümesinin a-yönünde kristalografik ve morfolojik büyüme ile sonuçlandığını ve çekirdeklerin matris tanelerini de yönlendirerek sistemi düzenlediğini işaret etmektedir. Yönlenme miktarı farklı oranlarda çekirdek içeren tüm numunelerde sıcaklık artışıyla birlikte yükselmektedir. 900°C, 1000°C, 1100°C ve 1200°C sıcaklıklarında ısıl işleme tabi tutulan numunelerin mikroyapıları, sinterleme sıcaklığının 1000°C'den 1100°C'ye çıkmasıyla tane büyümesi ve yönlenme açısından belirgin bir fark göstermektedir. Kompozisyonlardaki çekirdek miktarının artması, şerit döküm sırasında çekirdeklerin birbirleriyle etkileşmesi sonucu oryantasyonlarının azalmasına bağlanan, nihai ürünün yönlenme fraksiyonunda düşüşle sonuçlanmıştır. Çekirdek konsantrasyonunun artması aynı zamanda, çekirdekler arası mesafenin kısılmasına neden olarak nihai ürünün tane boyutunu da düşürmüştür.

## 7. ÖNERİLER

Bu tez çalışmasının amacı, çekirdekle yönlendirilmiş mikroyapı tekniğiyle (TGG), yönlendirilmiş mikroyapıya sahip ZnO esaslı varistörlerin üretimi üzerine temel bir anlayış geliştirmektir. İleri ki çalışmalarda, tanelerin kristallografik oryantasyonlarının, ZnO esaslı varistörlerin elektriksel özellikleri üzerine etkilerinin anlaşılması ve bu sayede mikroyapı tasarımıyla bu özelliklerin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Bu nedenle, üretilen yönlendirilmiş ve geleneksel mikroyapıya sahip varistörlerin elektriksel karakterizasyonları yapılmalıdır.

Bu çalışmada TGG tekniği, tane büyümesini hızlandırıcı karaktere sahip, düşük voltaj varistörlerinde kullanılan titanyum dioksit katkılı varistör kompozisyonu seçilerek uygulanmıştır. Çalışma sonuçları, çekirdek konsantrasyonunun ayarlanması ile eşik voltajını belirleyen tane boyutunun değiştirilebileceğini göstermektedir. Ancak hem yüksek hem de düşük voltaj varistörleri üretimi için ticari olarak kullanılan farklı kompozisyonlarda bu tekniğin uygulanabilirliği araştırılmalıdır. Böylece değişik kompozisyonların elektriksel özellikler üzerine avantajları yönlendirilmiş mikroyapının sahip olduğu potansiyelle birleştirilebilir.

TGG tekniğinin ZnO esaslı varistör sistemine uygulanmasında, daha bilimsel bir yaklaşım için kinetik çalışmaları yapılmalıdır. Farklı kompozisyonlar ve farklı sinterleme sıcaklıklarında çekirdek büyüme mekanizmaları, kinetik çalışmaları yapılarak aydınlatılabilir.

ZnO tek kristalinin anizotropik karakteristiklerine benzer özellikler elde edilebilmesi için yüksek yönlenme kalitesine sahip mikroyapıların üretilmesi gerekmektedir. Mikroyapıdaki yönlenme kalitesini etkileyen parametreler literatürde daha önce incelenmiştir. Yüksek kalitede yönlendirilmiş bir mikroyapı eldesi için çekirdeklerin şekillendirme sırasında uygun biçimde yönlendirilmeleri gerektiği bilinmektedir. İleri ki araştırmalarda yönlendirme kalitesinin artırılabilmesi için şerit döküm çamurunun reolojisi, bıçak yüksekliği, tarak tasarımı ve döküm hızı gibi şekillendirme parametreleri ayrıntılı olarak incelenip modelleme çalışmaları yapılabilir.

## 8. KAYNAKLAR

1. CLARKE, D. R., *Varistor Ceramics*, J. Am. Ceram. Soc., **82**, 485-502 (1999)
2. GUPTA, T. K., *Application of Zinc Oxide Varistors*, J. Am. Ceram. Soc., **73**, 1817-1840 (1990).
3. ELFWING, M., *Nanoscale Characterization of Barriers to Electron Conduction in ZnO Varistor Materials*, Acta University, Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertations from the Faculty of Science and Technology 686, Uppsala, Ph.D thesis (2002).
4. EDA, K., *ZnO Varistors*, IEEE Electrical Insulation Magazine, **5**, 28-41 (1989).
5. [www.eng.vt.edu/eng/materials/seminars/fall96/bradt.html](http://www.eng.vt.edu/eng/materials/seminars/fall96/bradt.html)
6. *Zinc Oxide Rediscovered*, The New Jersey Zinc Company, New York, NY (1957).
7. NAKAMURA, Y., HARADA, T., KURIBARA, H., MOTOHIRA, H. ve YANAGIDA, H., *Nonlinear, Current-Voltage Characteristics with Negative Resistance Observed at ZnO-ZnO Single Contacts*, J. Am. Ceram. Soc., **82**, 3069-74 (1999).
8. SUVACI, E. SEABAUGH, M. M. ve MESSING, G. L., *Reaction-based Processing of Textured Alumina by Templated Grain Growth*, Journal of the European Ceramic Society, **19**, 2465-74 (1999).
9. LEVINSON, L. M., *Electronic Ceramics*, Marcel Dekker, Inc., New York (1988).
10. [www.srcdevices.com](http://www.srcdevices.com)
11. [www.canarysystems.com](http://www.canarysystems.com)
12. ONARAN, K., *Malzeme Bilimi*, Bilim Teknik Yayinevi, İstanbul (1997).
13. HOZER, L., *Semiconductor Ceramics*, Ellis Horwood, Ltd., England (1994).
14. SELİM, F. A., GUPTA, T. K., HOWER, P. L. ve CARLSON, W. G., *Low Voltage ZnO Varistor: Device Process and Defect Model*, J. Appl. Phys., **51**, 765-768 (1980).
15. KULWICKI, B. M., *Ceramic Sensors ve Transducers*, J. Phys. Chem. Solids, **45**, 1015-1031 (1984).

16. KUTTY, T. R. N. ve EZHILVALAVAN, S., *The Effect of Aluminosilicate on the Delayed Onset of Upturn Voltages of Zinc Oxide Varistor Ceramics*, Materials Science and Engineering, B47, 101-109 (1997).
17. MIYAMOTO, K., MIYAMOTO, H. ve IGA, A., *Effect of Al-Addition on the V-I Characteristics of ZnO-Varistors Sintered at Low Temperature*, Key Engineering Materials, **206-213**, 2201-2204 (2002).
18. BROOK, R.J., *Advanced Ceramic Materials*, Pergamon Press (1991).
19. EDA, K., INADA, M., ve MATSUOKA, M., *Grain Growth Control in ZnO Varistors Using Seed Grains*, J. Appl. Phys., **54**, 1095-1099 (1983).
20. www.avx.com
21. LEVINSON, L.M., PHILIPP, H. R. ve SONDER, E., *Interface Effects in ZnO Varistors*, Materials Science Research, [21], 665-78 (1987).
22. INADA, M., *Crystal Phases of Nonohmic Zinc Oxide Ceramics*, Japanese J. Appl.Phys., **17**, 1-10 (1978).
23. MERGEN, A. ve LEE, W. E., *Microstructural Relations in BZS Pyrochlore-ZnO Mixtures*, Journal of European Ceramic Society, **17**, 1049-1060 (1997).
24. BRANKOVIC, Z., BRANKOVIC, G., POLETI, D. ve VARELA, J. A., *Structural and Electrical Properties of ZnO Varistors Containing Different Spinel Phases*, Ceramics International, **27**, 115-122 (2001).
25. KIM, J., KIMURA, T. ve YAMAGUCHI, T., *Effect of Bismuth Oxide Content on the Sintering of Zinc Oxide*, J. Am. Ceram. Soc., **72**, 1542-44 (1989).
26. DEBASHIS, D. ve BRADT, R. C., *Grain Growth of ZnO During Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Liquid-Phase Sintering*, J. Am. Ceram. Soc., **75**, 2529-43 (1992).
27. RUBIA, M.A., PEITEADO, M., FERNANDEZ, J. F. ve CABALLERO, A.C., *Compact Shape as a relevant parameter for sintering ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based varistors*, Journal of European Ceramic Society, **24**, 1209-12 (2004).
28. HAN, J-H ve KIM, D-Y, *Fabrication of Dense ZnO-Varistors by Atmosphere Sintering*, Journal of European Ceramic Society, **18**, 765-770 (1998).
29. DANEU, N., RECNIK, A. ve BERNIK, S., *Grain Growth Control in Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Doped Zinc Oxide*, J. Am. Ceram. Soc., **86**, 1379-1384 (2003).

30. SENDA, T. ve BRADT, R.C., *Grain Growth of Zinc Oxide During the Sintering of Zinc Oxide-Antimony Oxide Ceramics*, J. Am. Ceram. Soc., **74**, 1296-1302 (1991).
31. KIM, J., KIMURA, T. ve YAMAGUCHI, T., *Microstructure Development in Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Doped ZnO*, Journal of Materials Science, **24**, 2581-2586 (1989).
32. ASOKAN, T., IYENGAR, G. N. K. ve NAGABHUSHANA, G. R., *Studies on microstructure and density of sintered ZnO-based non-linear resistors*, Journal of Materials Science, **22**, 2229-2236 (1987).
33. DANEU, N., RECNIK, A., BERNIK, S. ve KOLAR, D., *Microstructural Development in SnO<sub>2</sub>-Doped ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ceramics*, J. Am. Ceram. Soc., **83**, 3165-71 (2000).
34. FAN, J. ve FREER, R., *Varistor Properties and Microstructure of ZnO-BaO Ceramics*, Journal of Materials Science, **32**, 415-419 (1997).
35. CABELLERO, A. C., VALE, F. J., VILLEGAS, M., MOURE, C., DURAN, P. ve FERNANDEZ, J. F., *Improved Chemical Stability of ZnO-BaO Based Varistors*, Journal of the European Ceramic Society, **20**, 2767-2772 (2000).
36. HAN, J., MANTAS, P. Q. ve SENOS, A. M. R., *Grain Growth in Mn-Doped ZnO*, Journal of the European Ceramic Society, **20**, 2753-2758 (2000).
37. HAN, J., SENOS, A. M. R. ve MANTAS, P. Q., *Varistor Behaviour of Mn-Doped ZnO Ceramics*, Journal of the European Ceramic Society, **22**, 1653-1660 (2002).
38. KIM, J., KIMURA, T. ve YAMAGUCHI, T., *Sintering of Zinc Oxide Doped with Antimony Oxide and Bismuth Oxide*, J. Am. Ceram. Soc, **72**, 1390-95 (1989).
39. EZHILVALAVAN, S. ve KUTTY, T. R. N., *Efect of Antimony Oxide Stoichiometry on the Nonlinearity of Zinc Oxide Varistor Ceramics*, Materials Chemistry and Physics, **49**, 258-269 (1997).
40. VISWANATH, R.N., RAVI, P. ve RAMOSOMY, S., *Preparation and Characterization of ZnO Based Materials for Varistor Applications*, Trans. Inst. Metals, **48**, 221-24 (1995).

41. BERNIK, S. ve DANEU, N., *Characteristics of SnO<sub>2</sub>-Doped ZnO-Based Varistor Ceramics*, Journal of European Ceramic Society, **21**, 1879-1882 (2001).
42. ANASTASIOU, A., LEE, M. H. J., LEACH, C. ve FREER, R., *Ceramic Varistors Based on ZnO-SnO<sub>2</sub>*, Journal of the European Ceramic Society, **24**, 1171-1175 (2004).
43. GUNAY, V., GELECEK-SULAN, O. ve OZKAN, O. T., *Grain Growth Kinetic in xCoO-6 wt. % Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(94-x) ZnO (x=0, 2, 4) Ceramic System*, Ceramics International, **30**, 105-110 (2004).
44. MIRALLES, A., CORNET, A., HERMS, A. ve MORANTE J. R., *The Influence of Cobalt on the Electrical Characteristics of ZnO Ceramics*, Materials Science and Engineering, **A109**, 201-205 (1989).
45. CHO, S.G., LEE, H. ve KIM, H.S., *Effect of Chromium on the Phase Evolution and Microstructure of ZnO Doped with Bismuth and Antimony*, J. Mat. Sci., **32**, 4283-87 (1997).
46. SUZUKI, H. ve BRADT, R. C., *Grain Growth of ZnO in ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ceramics with TiO<sub>2</sub> Additions*, J. Am. Ceram. Soc., **78**, 1354-1360 (1995).
47. NUNES, S. I. ve BRADT, R. C., *Grain Growth of ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ceramics with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Additions*, J. Am. Ceram. Soc., **78**, 2469-2475 (1995).
48. NUNES, S. I. ve BRADT, R. C., *Grain Growth During Liquid-Phases Sintering of ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ceramics with Nb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Additions*, J. Am. Ceram. Soc.
49. TRONTELJ, M., KOLAR, D. ve KRASEVEC, V., *Influence of Additives on Varistor Microstructures*, *Advances in Ceramics*, **Vol. 6**, Chapter of Grain Boundaries, American Ceramic Society, Columbus (1983).
50. PEIGNEY, A., ANDERIANJATUVO, H., LEGROS, R. ve ROUSSET, A., *Influence of Chemical Composition on Sintering of Bismuth-Titanium-Doped Zinc Oxide*, J. Mater. Sci., **22**, 2229-2236 (1987).
51. SUNG, G. Y. ve KIM, C. H., *Crystallographic Study of ZnO Grain in the ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MnO-TiO<sub>2</sub> Varistor System*, *Ceramic Transactions*, **Vol. 3**, Advanced in Varistor Technology, American Ceramic Society, Westerville (1989).

52. ZHANG, C., HU, Y., LU, W., CAO, M. ve ZHOU, D., *Influence of TiO<sub>2</sub>/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ratio on ZnO Varistor Ceramics*, Journal of European Ceramic Society, **22**, 61-65 (2002).
53. SUNG, G. Y. ve KIM, C. H., *Anisotropic Grain Growth of ZnO Grain in the Varistor System ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MnO-TiO<sub>2</sub>*, Advanced Ceramic Materials, **3**, 604-606 (1988).
54. MESSING, G. L., *Textured Ceramics*, *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Elsevier Science, Ltd., 9129-9131 (2001).
55. SUVACI, E. ve MESSING, G. L., *Critical Factors in the Templated Grain Growth of Textured Reaction-Bonded Alumina*, J. Am. Ceram. Soc., **83**, 2041-2048 (2000).
56. SUVACI, E., OH, K. S. ve MESSING, G. L., *Kinetics of Template Growth in Alumina During the Process of Templated Grain Growth (TGG)*, Acta Materialia (2001).
57. SEABAUGH, M. M., SUVACI, E., BRAHMAROUTU, B. ve MESSING, G. L., *Modeling Anisotropic Single Crystal Growth Kinetics in Liquid Phase Sintered  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, Interface Science, **8**, 257-267 (2000).
58. SABOLSKY, E. M., TROLIER-McKINSTRY, S. ve MESSING, G. L., *Dielectric and Piezoelectric Properties of <001> Fiber-Textured 0.675Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-0.325PbTiO<sub>3</sub> Ceramics*, J. Appl. Phys., **93**, 4072-4080 (2003).
59. SABOLSKY, E. M., JAMES, A. R., KWON, S., TROLIER-McKINSTRY, S. ve MESSING G. L., *Piezoelectric Properties of <001> Textured Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> Ceramics*, Applied Physics Letters, **78**, 2551-2553 (2001).
60. ABE, Y. ve KIMURA, T., *Factors Determining Grain Orientation in Bismuth Sodium Potassium Titanate-Lead Zirconate Titanate Solid Solutions Made by the Reactive Templated Grain Growth Method*, J. Am. Ceram. Soc., **85**, 1114-1120 (2002).
61. ISOBE, S., TANI, T., MASUDA, Y., SEO, W-S. ve KOUMOTO, K., *Thermoelectric Performance of Yttrium-Substituted (ZnO)<sub>5</sub>In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Improved Through Ceramic Texturing*, Jpn. J. Appl. Phys., **41**, 731-732 (2002).

62. SAKKA, Y., HALADA, K. ve OZAWA, E., *Synthesis of ZnO Particles by The Homogeneous Precipitation Method*, Ceramic Transactions-Ceramic Powder Science II, **Vol. 1**, The American Ceramic Society Inc. (1988).
63. LOTGERING, F.K., *Topotactical Reactions with Ferrimagnetic Oxides Having Hexagonal Crystal Structures-I*, J. Inorg. Nucl. Chem., **9**, 113-23 (1959).
64. PARK, D-S., BAE, B-C., HANG, B-D., KIM, H-D. ve PARK, C., *Preparation, Microstructure and Properties of Silicon Nitride Ceramics with Aligned Whisker Seeds*, Key Engineering Materials, **Vol. 237**, 175-184 (2003).
65. PARK, D-S. ve KIM, C-W, *A Modification of Tape Casting for Aligning the Whiskers*, Journal of Materials Science, **34**, 5827-5832 (1999).
66. WU, M. ve MESSING, G. L., *Fabrication of Oriented SiC-Whisker-Reinforced Mullite Matrix Composites by Tape Casting*, J. Am. Ceram. Soc., **77**, 2586-2592 (1994).
67. PARK, D-S., CHOI, M-J., ROH, T-W., KIM, H-D. ve HAN, B-D., *Orientation-Dependent Properties of Silicon Nitride with Aligned Reinforcing Grains*, J. Mater. Res., **15**, 130-135 (2000).
68. CARISEY, T., LAUGIER-WERTH, A. ve BRANDON, D. G., *Control of Texture in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by Gel-Casting*, Journal of the European Ceramic Society, **15**, 1-8 (1995).
69. TRONTELJ, M., KOLAR, D. ve KARSEVEC, V., *Influence of Additives on Varistor Microstructure*, *Advances in Ceramics*, **Vol. 17**, Additives and Interfaces in Electronic Ceramics, Editor Yan, M. F ve Hever, A.H., Am. Ceram. Soc, Columbus, OH (1983).
70. PERKINS, J., *Morphology of ZnO Microcrystals*, J. Cryst. Growth, **40**, 152-56 (1977).
71. SEABAUGH, M. M., HONG, S. H. ve MESSING, G. L., *Processing of Textured Ceramics by Templated Grain Growth*, *Ceramic Microstructure: Control at the Atomic Level*, Plenum Pres, New York (1998).