

**ÜSTÜN ÖZELLİKLİ
Zr⁺⁴ KATKILI BaTiO₃
SERAMİKLERİNİN ÜRETİLMESİ**

Yüksek Lisans Tezi

Şükrü CAN

Eskişehir, 2017

ÜSTÜN ÖZELLİKLİ Zr^{+4} KATKILI $BaTiO_3$ SERAMİKLERİNİN ÜRETİLMESİ

Şükrü CAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Emel ÖZEL

Eskişehir

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Mayıs, 2017

Bu Tez Çalışması BAP Komisyonunca kabul edilen 1307F290 no.lu proje ve Sanayi Bakanlığı San-Tez Projesi (Proje No: 01534.STZ.2012-2) kapsamında desteklenmiştir.

ÖZET

ÜSTÜN ÖZELLİKLİ Zr^{+4} KATKILI $BaTiO_3$ SERAMİKLERİNİN ÜRETİLMESİ

Şükrü CAN

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mayıs, 2017

Danışman: Prof. Dr. Emel ÖZEL

$BaTiO_3$ uzun yıllardan beri dielektrik ve piezoelektrik uygulamalarda kullanılan malzemelerin başında gelmektedir. Günümüzde kurşun içeren piezoelektrik malzemelerin kullanım ömürlerinden sonra çevreye verdikleri zarar göz önüne alındığında kurşun içermeyen (doğa dostu) $BaTiO_3$ malzemelerin önemi günden güne artmaktadır. Yaşanan bu son gelişmelerden sonra $BaTiO_3$ seramiklerinin elektriksel özelliklerinin artırılması için yeni proseslerin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmuştur. Elektronik endüstrisinde kullanılan $BaTiO_3$ tozlarının tane boyutunun düşük (>400 nm), saflığının yüksek ($>99\%$) ve tetragonalite (c/a) oranının 1.008'den büyük olması gerekmektedir. $BaTiO_3$ tozu, üretim kolaylığı ve endüstriyel ölçekte üretime uygun olması nedeniyle katı hal yöntemi ile istenilen özelliklerde üretilebilmektedir. Çalışmanın bilimsel amacı, $BaTiO_3$ sistemine Zr^{+4} katkılanıp, katı hal yöntemi ile sentez sürecinin (başlangıç tozları, sıcaklık, süre vs.) toz özelliklerine etkisi anlamak ve sonrasında ise sentezlenen bu tozlardan Yönlendirilmiş Çekirdekli Kontrollü Tane Büyümesi yöntemi ile belirli bir yönde yönlendirilmiş seramiklerin elde edilmesidir. Çalışmanın teknolojik amacı ise, yerli barit cevherinden sentezlenen $BaCO_3$ tozları ile Zr^{+4} katkı $BaTiO_3$ tozlarının sentezlenmesi ve bu tozlardan seramik eldesi olarak belirlenmiştir. Bu kapsamda $BaTiO_3$ ve Zr^{+4} katkı $BaTiO_3$ toz sentezi iki farklı $BaCO_3$ kaynağı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Artan kalsinasyon sıcaklığı ile beraber $BaTiO_3$ tozlarının tetragonalite değerlerinin de arttığı görülmüştür. Ayrıca Zr^{+4} katkısının $BaTiO_3$ sistemini tetragonalinden, ortorombik yapıya çevirdiği gözlemlenmiştir. Yönlendirilmiş Çekirdekli Kontrollü Tane Büyümesi yöntemi ile de Lotgering Faktörü 0.97 olan BT ve 0.8 olan BZT seramikleri elde edilmiştir. Üretilen seramiklerin dielektrik sabiti değeri oda sıcaklığında 2580 olarak ölçülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Baryum titanat ($BaTiO_3$), katı hal yöntemi, yönlendirilmiş çekirdekli kontrollü tane büyümesi, elektriksel özellikler

ABSTRACT

PRODUCTION OF HIGH QUALITY Zr⁺⁴ DOPED BaTiO₃ CERAMICS

Şükrü CAN

Department of Materials Science and Engineering

Anadolu University, Graduate School of Sciences, May, 2017

Supervisor: Prof. Dr. Emel ÖZEL

BaTiO₃ have been the most promising material which is used both dielectric and piezoelectric applications for many years. Currently lead based materials, after their lifetimes, are harmful for nature and when the nature friendly characteristics of BaTiO₃ considered, its importance is increasing day by day. After these developments, new processes need to be developed to increase the electrical properties of BaTiO₃ ceramics. BaTiO₃ powders used in the electronic industry should have a low particle size (<400 nm), high purity (>%99) and tetragonality ratio higher than 1.008. BaTiO₃ powder with desired quality can be produced by solid state method which is the most suitable synthesis method because it's both easy to manufacture and suitable for industrial production. The scientific purpose of this study is first, the understanding of process parameters effects (starting powder, time, temperature et.) on the powder properties in solid state method and the producing of oriented ceramics with Templated Grain Growth Method. The technological purpose of the work is to producing of Zr⁺⁴ doped BaTiO₃ with the BaCO₃, which was synthesized from native barite ore, and then producing of ceramics from these powders. In this context, two different BaCO₃ sources have been used for synthesis of BaTiO₃. Tetragonality of BaTiO₃ powders were increased with increasing calcination temperature. It has also observed that the addition of Zr⁺⁴ to BT system has change the BT crystal structure from tetragonal to orthorhombic. The Lotgering Factors of BT and BZT ceramics obtained with Templated Grain Growth Method are 0.97 and 0.8, respectively. The dielectric constant value of the produced ceramics was measured as 2580 at room temperature.

Keywords: Barium titanate (BaTiO₃), solid state reaction, templated grain growth, electrical properties.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarımın gerçekleştirilmesinde fikir ve önerileriyle bana yol gösteren ve desteğini hiçbir zaman zaman esirgemeyen, bu çalışmayı yapmamda ve bitirmemde çok büyük emeği olan saygıdeğer danışman hocam Prof. Dr. Emel ÖZEL' e,

Proje çalışmalarımız boyunca fikri ve bilgisine aynı zamanda da desteğine esirgemeyen ve bana bu projede çalışma fikrini veren saygıdeğer hocam Prof. Dr. Ender SUVACI' ya,

Çalışmalar boyunca desteğini esirgemeyen ve kendisinden birçok şey öğrendiğim değerli araştırmacı Dr. A. Murat AVCI' ya,

Projede beraber çalıştığım ve desteğini esirgemeyen arkadaşım Gürol Özhan DEMİREL' e

Başta sayın Oktay UYSAL olmak üzere bana bu projede çalışma fırsatı tanıyan bütün ENTEKNO ailesine,

Aynı laboratuvarıda çalıştığım, benden destek ve çok kıymetli arkadaşlıklarını hiçbir zaman esirgemeyen, beraber çok güzel vakit geçirdiğim çalışma arkadaşlarım Cem AÇIKSARI ve Gözde TUNCOLU' na,

Elektriksel karakterizasyon ölçümlerinde yardımlarını esirgemeyen sayın Prof. Dr. Hüseyin Yılmaz ve Arş. Gör. Erdem AKCA' ya

Çalışmalarda hep beraber olduğumuz SCPG ailesine,

Yaklaşık 10 yılı beraber devirdiğimiz, bana yüksek lisansım esnasında en büyük desteği sağlayan ve her zaman yanımda olan nişanlım Gamze ORHAN' a,

Son olarak, buralara gelmemde en büyük emeğe sahip olan, maddi ve manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen, enerji ve güç kaynağı olan AİLEME çok teşekkür ederim.

Şükrü Can

2017 – Bursa

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilemeyen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Anadolu Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçlara razı olduğumu bildiririm.

.....
(İmza)

.....
(Adı-Soyadı)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

BAŞLIK SAYFASI	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR	v
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
1.GİRİŞ ve AMAÇ	1
2. BARYUM TİTANAT (BaTiO ₃) GENEL ÖZELLİKLERİ	3
2.1. Seramiklerin Elektriksel Özellikleri.....	3
2.2. Dielektrik Malzemeler	3
2.2.1. Polarizasyon ve polarizyon mekanizmaları	4
2.2.2. Elektronik polarizyon	5
2.2.3. Yönlenme polarizyonu	5
2.2.4. Uzay yükü polarizyonu	6
2.2.5. Atomik iyonik polarizyon	6
2.3. Dielektrik Sabiti	6
2.4. Baryum Titanat Yapısı	6
2.4.1. Perovskit yapı	6
2.5. BaTiO ₃ 'ın Dielektrik Özellikleri.....	9
2.6. BaTiO ₃ 'ın Yarı İletken Özellikleri	11
2.7. BaTiO ₃ 'ın Piezoelektrik Özellikleri.....	12
2.8. Baryum Titanatın Katı Hal Reaksiyonu ile Üretimi.....	14
2.9. Baryum Titanat Toz Sentezinde Önemli Olan Parametreler	15
2.9.1. Ba/Ti oranı	15
2.9.2. Tetragonalite.....	19
2.9.3. Başlangıç hammaddelerinin etkisi.....	21
2.10. BaTiO ₃ 'ın Uygulama Alanları	22
2.10.1. Çok katmanlı kapasitör (Multilayer Ceramic Capacitor)	22

2.10.2. Pozitif sıcaklık katsayılı (PTC) termistörler	23
3. Zr⁺⁴ KATKILI BaTiO₃ SERAMİKLER	24
3.1. Zr ⁺⁴ Katkısının BaTiO ₃ Seramiklerinin Genel Özelliklerine Etkisi	24
3.1.1. Difüz faz geçişi	24
3.1.2. BZT sisteminin katı hal reaksiyonu ile oluşum mekanizması	26
3.2. Zr/Ti Oranının BZT Seramiklerinin Özelliklerine Etkisi	27
3.2.1. Zr/Ti oranının dielektrik özelliklere etkisi	27
3.2.2. Zr/Ti oranının sinterleme davranışına etkisi.....	31
3.3. BZT Seramiklerinin Kullanım Alanları	32
4. ŞERİT DÖKÜM YÖNTEMİ	34
4.1. Şerit Döküm Prosesinin Bileşenleri	37
4.1.1. Solventler(Çözücüler)	37
4.1.2. Bağlayıcılar	38
4.1.3. Plastikleştiriciler.....	39
4.2. Şerit Döküm Çamuru Hazırlama	40
4.3. Şerit Döküm Prosesi.....	42
4.4. Presleme (Laminasyon)	44
5. YÖNLENMİŞ ÇEKİRDEKLE KONTROLLÜ TANE BÜYÜMESİ	
YÖNTEMİ (TEMPLATED GRAIN GROWTH).....	45
5.1. TGG’de Yönlenme Derecesinin Belirlenmesi	51
5.2. TGG’de Çekirdeklerin Önemi ve Çekirdek-Matris İlişkileri	52
5.3. TGG’ye Sıvı Fazın Etkisi.....	53
5.4. TGG’ye Çekirdek Miktarının Etkisi	54
6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	57
6.1. Ticari TiO ₂ ve BaCO ₃ Tozlarının Karakterizasyonu	57
6.2. Katı Hal Reaksiyonu ile BaTiO ₃ Sentezi	57
6.3. BaTiO ₃ Tozlarından Seramik Malzeme Üretimi	58
6.4. Zr ⁺⁴ katkılı BaTiO ₃ Tozu Sentezi	59
6.5. Şerit Döküm ve TGG Çalışmaları	59
6.6. Seramiklerin Elektriksel Karakterizasyonu	60
7. SONUÇLAR	63
7.1. Ön Deneme Çalışmaları.....	63
7.1.1. Ticari TiO ₂ tozunun karakterizasyonu	63

7.1.2. Ticari BaCO ₃ tozunun karakterizasyonu.....	65
7.1.3. Baryum Titanat sentezi	67
7.1.3.1. Karıştırma ortamının belirlenmesi.....	67
7.1.3.2. Kalsinasyon ortamının etkisi.....	69
7.1.3.3. Kalsinasyon sıcaklığının belirlenmesi	71
7.2. BaTiO ₃ Sentezinde Endüstriyel Üretime Uygun farklı BaCO ₃ ve TiO ₂ Tozlarının Kullanılması.....	73
7.2.1. T. BaCO ₃ tozlarının karakterizasyonu	74
7.2.2. B. BaCO ₃ tozlarının karakterizasyonu	75
7.2.3. TiO ₂ tozlarının karakterizasyonu	77
7.3. BaTiO ₃ Sentezi.....	79
7.3.1. Ticari BaCO ₃ tozu kullanılarak BaTiO ₃ sentezi	79
7.3.2. Barit cevherinden elde edilen B. BaCO ₃ ile BaTiO ₃ sentezi.....	82
7.4. BaTiO ₃ Tozlarından Seramik Malzeme Üretimi	85
7.4.1. Ticari BaCO ₃ tozlarından üretilen BaTiO ₃ tozlarının şekillendirilmesi ve sinterlenmesi	85
7.4.2. B.BaCO ₃ tozlarından üretilen BaTiO ₃ tozlarının şekillendirilmesi ve sinterlenmesi	90
7.5. Zr ⁺⁴ Katkılı BaTiO ₃ Toz Sentezi	93
7.5.1. ZrO ₂ tozunun karakterizasyonu	93
7.5.2. T.BaCO ₃ 'dan Zr ⁺⁴ katkı BaTiO ₃ tozu sentezi	95
7.5.3. B.BaCO ₃ 'dan Zr ⁺⁴ katkı BaTiO ₃ tozu sentezi	98
7.6. Şerit Döküm ve TGG Çalışmaları	101
7.6.1. Şerit döküm için çamur hazırlama ve seramik eldesi.....	101
7.6.2. Yönlenmiş çekirdekle kontrollü tane büyümesi (TGG) ile yönlenmiş yapıya sahip seramiklerin üretimi	104
7.6.2.1. Matris BaTiO ₃ tozunun karakterizasyonu	104
7.6.2.2. Çekirdek (template) BaTiO ₃ tozunun karakterizasyonu .	105
7.6.3. BaTiO ₃ tozu ile üretilecek yönlenmiş seramiklerin optimum çekirdek miktarının ve sinterleme sıcaklığının belirlenmesi	107
7.6.4. Zr ⁺⁴ katkı BaTiO ₃ tozu ile üretilecek yönlenmiş seramiklerin optimum çekirdek miktarının ve sinterleme sıcaklığının belirlenmesi	112

7.7. Seramiklerin Elektriksel Karakterizasyonu	115
7.7.1. BaTiO₃ ve Zr⁺⁴ katkılı BaTiO₃ seramiklerinin kapasitans ölçümleri	115
7.7.2. BaTiO₃ ve Zr⁺⁴ katkılı BaTiO₃ seramiklerinin polarizasyon-elektrik alan (P-E) ölçümleri	116
7.7.3. BaTiO₃ seramiklerinin piezoelektrik sabiti (d₃₃) ölçümleri	118
7.7.4. B.BaTiO₃ seramiğinin sıcaklığa bağlı kapasitans ölçümü	119
7.7.5. Zr⁺⁴ katkılı B.BaTiO₃ seramiğinin sıcaklığa bağlı kapasitans ölçümü	120
8. DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER	123
KAYNAKÇA	125
ÖZGEÇMİŞ	

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Farklı sentez metodlarıyla elde edilen baryum titanatların dielektrik sabitleri.....	10
Çizelge 4.1. Şerit döküm prosesinde kullanılan bazı solventler	37
Çizelge 5.1. Sinterleme sırasında bünyedeki sıvı faz miktarının çekirdek boyutlarına etkisi	54
Çizelge 7.1 Ticari (Merck) TiO_2 Tozunun XRF analizi sonucu.....	64
Çizelge 7.2. Ticari (Merck) BaCO_3 Tozunun XRF analizi	66
Çizelge 7.3. Saf su ve etanolle üretilen BaTiO_3 tozlarının XRF sonucu	68
Çizelge 7.4. Kalsinasyon ortamlarının Ba/Ti oranına etkisi.....	70
Çizelge 7.5. Kalsinasyon ortamının tetragonaliteye etkisi	71
Çizelge 7.6. T. BaCO_3 tozuna ait ICP-OES sonucu	75
Çizelge 7.7. Barit cevherinin indirgenmesi ile üretilen BaCO_3 (B. BaCO_3) tozuna ait ICP-OES sonucu	76
Çizelge 7.8. BaTiO_3 üretiminde kullanılan TiO_2 tozunun XRF sonucu	78
Çizelge 7.9. T. BaTiO_3 peletlerinin CIP sonrası ham yoğunlukları	87
Çizelge 7.10. B. BaTiO_3 peletlerinin CIP sonrası ham yoğunlukları	91
Çizelge 7.11. ZrO_2 tozuna ait XRF sonucu	94
Çizelge 7.12. Şerit döküm çamuru bileşenleri.....	102
Çizelge 7.13. BT ve BZT seramiklerinin oda sıcaklığı ve 1 kHz’ deki dielektrik sabiti değerleri	116
Çizelge 7.14. Farklı BaCO_3 kaynağı kullanılarak sentezlenen BaTiO_3 tozlarından elde edilen seramiklerin piezoelektrik sabiti (d_{33}) değerleri.....	118

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Bir dielektrik malzemenin; a) elektrik alan öncesi ve b) elektrik alan sonrası iç yük dengesi	4
Şekil 2.2. Malzemelerde meydana gelen polarizasyon mekanizmaları	5
Şekil 2.3. Malzemenin dielektrik sabitinin belirlenmesi	6
Şekil 2.4. BaTiO ₃ kristal yapısı	7
Şekil 2.5. BaTiO ₃ 'ün 4 ayrı fazının birim hücreleri; (a) 120 °C'nin üzerinde kararlı olan kübik faz, (b) 120 °C ve 5 °C arasında kararlı olan tetragonal faz, (c) 5°C ile -90°C arasında kararlı olan ortorombik faz, (d) -90 °C'nin altında kararlı olan rombohedral fazı	8
Şekil 2.6. Tetragonal BaTiO ₃ ' de iyon pozisyonları	9
Şekil 2.7. Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak latis sabitleri	9
Şekil 2.8. Dielektrik sabitinin sıcaklığa bağlı değişimi	10
Şekil 2.9. Oda sıcaklığındaki BaTiO ₃ ' in histerisiz eğrisi	13
Şekil 2.10. Baryum titanatın ferroelektrik histerisiz eğrisinin sıcaklığa bağlı değişimi	14
Şekil 2.11. BaTiO ₃ katı hal reaksiyonu ile oluşum mekanizması	15
Şekil 2.12. Nihai yoğunluğun Ba/Ti oranına göre değişimi	16
Şekil 2.13. 1 kHz'de dielektrik sabitinin farklı Ba/Ti oranına sahip numunelerdeki sıcaklığa bağlı değişimi (a) Ba/Ti = 0.97, (b) Ba/Ti = 1, (c) Ba/Ti=1.03)	17
Şekil 2.14. Farklı Ba/Ti oranlarına sahip numunelerin 1350 °C' de 2 saat sinterlendikten sonra çekilen SEM Görüntüleri: (a) Ba/Ti = 0.97, (b) Ba/Ti = 1.00, (c) Ba/Ti = 1.03	18
Şekil 2.15. Ba/Ti oranına göre Curie Sıcaklığı değişimi	18
Şekil 2.16. BaTiO ₃ ' in tetragonal yapısı	19
Şekil 2.17. BaTiO ₃ ' in kübik ve tetragonal fazdaki XRD paternleri	20
Şekil 2.18. Farklı Ba/Ti oranlarına göre tetragonalitenin değişimi	21
Şekil 2.19. Çok katmanlı kapasitör (MLCC)	22

Şekil 2.20. Yıllara göre MLCC üretiminde artan katman sayısına karşın düşen dielektrik kalınlık grafiği.....	23
Şekil 3.1. Bir relaksör ferroelektrik malzemenin farklı sıcaklıklarda belirli frekans aralıklarındaki (1 KHz' den 1 MHz'e) dielektrik özelliklerindeki değişim	25
Şekil 3.2. Normal koşullarda BZT' nin katı hal reaksiyonu ile dönüşüm kinetikleri.	26
Şekil 3.3. Farklı oranlarda (x) Zr içeriğine sahip Ba(Zr _x Ti _{1-x})O ₃ seramiklerinin XRD desenleri; a) 0, b)0.02, c) 0.04, d) 0.06, e) 0.08, f) 0.10 ve g) 0.12	28
Şekil 3.4. 10 kHz' da frekans değerinde Ba(Zr _x Ti _{1-x})O ₃ seramiklerinin sıcaklığa bağlı olarak dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp değerlerinin değişimi	28
Şekil 3.5. Ba(Zr _x Ti _{1-x})O ₃ sisteminde artan x değerlerine karşı yapıda meydana gelen maksimum permittivite ve faz geçiş sıcaklıkları değişimi.....	29
Şekil 3.6. 1550 °C' de 2 Saat sinterlenmiş molce farklı oranlarda Zr içeren BZT seramiklerinin boyca çekme oranları; a) %5 mol Zr içeren, b) %10 mol Zr içeren, c) %15 mol Zr içeren numuneler	31
Şekil 3.7. Artan Zr içeriğine bağlı olarak Curie sıcaklığının, dielektrik sabitinin ve faz geçiş davranışının gelişimi.....	32
Şekil 4.1. Şerit döküm prosesi genel akım şeması	35
Şekil 4.2. Çamur hazırlama evresinde her bir farklı homojenizasyon süresinin alüminanın sinterleme yoğunluğuna etkisi	41
Şekil 4.3. Geleneksel bir doktor bıçağı şekli	42
Şekil 5.1. Kutuplanmış piezoelektrik malzemelerin anizotropik davranışlarını ifade etmek için kullanılan alt indis sembolleri	46
Şekil 5.2. Gelişigüzel ve yönlendirilmiş seramik görünümleri	49
Şekil 5.3. Yönlendirilmiş çekirdekli kontrollü tane büyümesi-TGG prosesi- ile yönlendirilmiş mikroyapı oluşumu şematik gösterimi	50
Şekil 5.4. Yönlendirilmiş ve yönlendirilmemiş PMN-PT seramiklerinin %gerilme-elektrik alan grafiği.....	51
Şekil 5.5. Kütlece Farklı Çekirdek/Matris BaTiO ₃ oranların sahip numunelerin XRD paterni (a) 0:10, (b) 1:9, (c) 1.5:8.5, (d) 2:8, (e) 3:7 (1300°C)	55
Şekil 5.6. Bağlı yoğunluğun kütlece çekirdek miktarına göre değişimi (1300°C) ve piezoelektrik sabitin (d ₃₃) kütlece çekirdek miktarına göre	

değişimi (1300°C)	55
Şekil 6.1. Katı-hal reaksiyonu ile BaTiO ₃ üretimine ait akış şeması	58
Şekil 6.2. İki farklı BaCO ₃ kaynağı kullanılarak Zr ⁺⁴ katkılı BaTiO ₃ üretim akım şeması	59
Şekil 6.3. Şerit döküm ve TGG prosesine ait üretim akım şeması	60
Şekil 6.4. Malzemenin dielektrik sabitinin hesaplanması	61
Şekil 7.1. Ticari (Merck) TiO ₂ tozuna ait XRD deseni	63
Şekil 7.2. Ticari (Merck) TiO ₂ tozunun ikincil elektron SEM görüntüsü	65
Şekil 7.3. Ticari (Merck) BaCO ₃ tozunun XRD deseni.....	66
Şekil 7.4. Ticari (Merck) BaCO ₃ tozunun ikincil elektron SEM görüntüsü	67
Şekil 7.5. Farklı karışım ortamlarında öğütme/karıştırma uygulanan tozların kalsinasyon sonrası XRD deseni	68
Şekil 7.6. Etanol ortamı ve su ortamında karıştırma/öğütme uygulanan BaTiO ₃ tozlarının SEM görüntüleri	69
Şekil 7.7. Farklı ortamlarda kalsine edilen tozlara ait XRD paterni; a) azot ortamı, b) hava ortamı	70
Şekil 7.8. Tüp fırında azot gazı ortamında 2 saat kalsine edilen tozun SEM görüntüsü	71
Şekil 7.9. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş BaTiO ₃ tozların XRD paternleri.....	72
Şekil 7.10. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş BT tozların 2 Θ = 44° – 46° aralığında XRD paternleri	72
Şekil 7.11. Kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak sentezlenen BaTiO ₃ tozlarının tetragonalite değerleri	73
Şekil 7.12. T. BaCO ₃ tozuna ait XRD paterni	74
Şekil 7.13. T. BaCO ₃ tozuna ait SEM görüntüsü	75
Şekil 7.14. Barit cevherinin indirgenmesi ile üretilen B. BaCO ₃ tozuna ait XRD paterni	76
Şekil 7.15. Barit cevherinin indirgenmesiyle elde edilen B. BaCO ₃ tozuna ait SEM görüntüsü	77
Şekil 7.16. T.TiO ₂ tozuna ait XRD paterni	78
Şekil 7.17. T.TiO ₂ tozuna ait SEM görüntüsü	79
Şekil 7.18. T. BaTiO ₃ tozuna ait TG-DTA grafiği	80

Şekil 7.19. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen T.BaTiO ₃ tozlarına ait XRD paternleri	80
Şekil 7.20. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen T.BaTiO ₃ tozlarına ait tetragonalite değişimleri	81
Şekil 7.21. >1000 °C’ de 2 saat kalsine edilen T.BaTiO ₃ tozuna ait SEM görüntüsü	82
Şekil 7.22. B. BaTiO ₃ tozuna ait TG – DTA grafiği	83
Şekil 7.23. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen B.BaTiO ₃ tozlarına ait XRD paternleri	83
Şekil 7.24. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen B.BaTiO ₃ tozlarına ait tetragonalite değişimleri	84
Şekil 7.25. >1000 °C’ de de 2 saat kalsine edilen B.BaTiO ₃ tozuna ait SEM görüntüsü	85
Şekil 7.26. T.BaTiO ₃ tozunun tane boyut dağılımı grafiği	86
Şekil 7.27. T.BaTiO ₃ tozunun bilyalı değirmen sonrası tane boyut dağılımı grafiği .	86
Şekil 7.28. T.BaTiO ₃ numunesine ait TMA eğrileri.....	88
Şekil 7.29. Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş T.BaTiO ₃ numunelerin yoğunluk değerleri	89
Şekil 7.30. 1300 °C’ de 2 saat sinterlenmiş T.BaTiO ₃ numunesine ait SEM görüntüsü	89
Şekil 7.31. B.BaTiO ₃ tozunun tane boyut dağılımı grafiği	90
Şekil 7.32. B.BaTiO ₃ tozunun bilyalı değirmen sonrası tane boyut dağılımı grafiği .	91
Şekil 7.33. T.BaTiO ₃ numunesine ait TMA eğrileri.....	92
Şekil 7.34. Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş B.BaTiO ₃ numunelerin yoğunluk değerleri	92
Şekil 7.35. 1300 °C’ de 2 saat sinterlenmiş B.BaTiO ₃ numunesine ait SEM görüntüsü	93
Şekil 7.36. Ticari firmadan temin edilen ZrO ₂ tozuna ait XRD paterni	94
Şekil 7.37. Ticari firmadan temin edilen ZrO ₂ tozuna ait SEM görüntüsü	95
Şekil 7.38. Ticari BaCO ₃ tozunun başlangıç tozu olarak kullanıldığı >1100°C’ de 2 saat kalsine edilen Ba(Ti _{0.915} Zr _{0.085})O ₃ bileşimine sahip Zr ⁺⁴ katkılı T.BaTiO ₃ tozunun XRD paterni	96

Şekil 7.39. >1100°C’de 2 saat kalsine edilmiş a) saf ve b) Zr ⁴⁺ katkılı T.BaTiO ₃ tozlarının XRD paterni	96
Şekil 7.40. >1100°C’de 2 saat kalsine edilmiş a) saf ve b) Zr ⁴⁺ katkılı T.BaTiO ₃ tozlarının kristal yapısında meydana gelen değişim	97
Şekil 7.41. >1100°C’de 2 saat kalsine edilmiş Ba(Ti _{0.915} Zr _{0.085})O ₃ bileşimine sahip B.BaTiO ₃ tozunun SEM görüntüsü	98
Şekil 7.42. B. BaCO ₃ tozunun başlangıç tozu olarak kullanıldığı >1100°C’ de 2 saat kalsine edilen Ba(Ti _{0.915} Zr _{0.085})O ₃ bileşimine sahip Zr ⁴⁺ katkılı B.BaTiO ₃ tozunun XRD paterni	99
Şekil 7.43. >1100°C’de 2 saat kalsine edilmiş a) saf ve b) Zr ⁴⁺ katkılı B.BaTiO ₃ tozunun XRD paterni	99
Şekil 7.44. >1100°C’de 2 saat kalsine edilmiş a) saf ve b) Zr ⁴⁺ katkılı B.BaTiO ₃ tozlarının kristal yapısında meydana gelen değişim	100
Şekil 7.45. >1100°C’de 2 saat kalsine edilmiş Ba(Ti _{0.915} Zr _{0.085})O ₃ bileşimine sahip B.BaTiO ₃ tozunun SEM görüntüsü	101
Şekil 7.46. Belirtilen formülasyonla dökümü gerçekleştirilen şeridin SEM görüntüsü	102
Şekil 7.47. BaTiO ₃ numunesine ait TMA grafiği	103
Şekil 7.48. Sinterlenmiş peletlerin SEM görüntüsü	104
Şekil 7.49. Matris tozu olarak kullanılacak BaTiO ₃ tozuna ait XRD grafiği	105
Şekil 7.50. ENTEKNO firmasından temin edilen yönlenmiş yapıya sahip BaTiO ₃ çekirdeklerin XRD paterni	106
Şekil 7.51. ENTEKNO firmasından temin edilen yönlenmiş yapıya sahip BaTiO ₃ çekirdeklerin SEM görüntüsü	106
Şekil 7.52. Kütlece optimum çekirdek miktarının belirlenmesi çalışmasına ait akım şeması.....	108
Şekil 7.53. Kütlece farklı oranda çekirdek içeren peletlerin SEM görüntüleri; a) kütlece %3, b) kütlece %5 ve c) kütlece %7 çekirdek içeren ham peletler	109
Şekil 7.54. 1350°C’de 8 saat sinterlenmiş, kütlece farklı miktarlarda çekirdek içeren BT seramiklerinin XRD paterni	109
Şekil 7.55. Kütlece değişen çekirdek miktarına göre 1350°C’de 8 saat sinterlenen BT numunelerinde meydana gelen yoğunluk ve Lotgering factor (F)	

değişimleri	110
Şekil 7.56. 1400°C’de 8 saat sinterlenmiş, kütlece farklı miktarlarda çekirdek içeren BT seramiklerinin XRD paterni	111
Şekil 7.57. Kütlece değişen çekirdek miktarına göre 1400°C’de 8 saat sinterlenen BT numunelerinde meydana gelen yoğunluk ve Lotgering factor (F) değişimleri	111
Şekil 7.58. 1350°C’de 8 saat sinterlenmiş, kütlece farklı miktarlarda çekirdek içeren BZT seramiklerinin XRD paterni	112
Şekil 7.59. Kütlece değişen çekirdek miktarına göre 1350°C’de 8 saat sinterlenen BZT numunelerinde meydana gelen yoğunluk ve Lotgering factor (F) değişimleri	113
Şekil 7.60. 1400°C’de 8 saat sinterlenmiş, kütlece farklı miktarlarda çekirdek içeren BZT seramiklerinin XRD paterni	114
Şekil 7.61. Kütlece değişen çekirdek miktarına göre 1400°C’de 8 saat sinterlenen BZT numunelerinde meydana gelen yoğunluk ve Lotgering factor (F) değişimleri	114
Şekil 7.62. a) T. BaCO ₃ başlangıç tozu ile üretilen BT seramiğine ait P-E grafiği b) B. BaCO ₃ başlangıç tozu ile üretilen BT seramiğine ait P-E grafiği..	117
Şekil 7.63. Yüksek kalitede bir BT numunesine ait elektrik alan-polarizasyon grafiği	117
Şekil 7.64. a) T.BaCO ₃ başlangıç tozu ile üretilen Zr ⁺⁴ katkılı BZT seramiğine ait P-E grafiği b) B.BaCO ₃ başlangıç tozu ile üretilen Zr ⁺⁴ katkılı BZT seramiğine ait P-E grafiği	118
Şekil 7.65. B. BaTiO ₃ seramiğine ait sıcaklık-kapasitans grafiği	119
Şekil 7.66. Zr ⁺⁴ katkılı B. BaTiO ₃ seramiğine ait sıcaklık-kapasitans grafiği	120
Şekil 7.67. % Dopant miktarına göre BaTiO ₃ ’ın Curie sıcaklığı değişimi	121
Şekil 7.68. Ba(Ti _{0.915} Zr _{0.085})O ₃ bileşimine sahip BaTiO ₃ ’ın sıcaklık dielektrik sabiti grafiği	122

1. GİRİŞ ve AMAÇ

Baryum titanat (BaTiO_3) ilk keşfedildiği zamandan (Wainer and Salomon, 1942) günümüze kadar özellikle elektronik endüstrisinde yaygın olarak kullanılan malzemelerin başında gelmektedir. Baryum titanat yüksek dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp özelliklerinden dolayı çok katmanlı seramik kapasitörlerde (MLCC), sahip olduğu piezoelektrik özelliklerden dolayı çeşitli katkılar ile katkılandırılarak yarı iletken malzeme haline dönüştürülüp pozitif katsayılı termistörler (PTCR) ve piezoelektrik özelliklerinden dolayı akustik uygulamalar, sonar vs. cihazlarda kullanılabilir.

Her ne kadar saf baryum titanatın en çok tercih edilen uygulama alanı kapasitör uygulamaları olsa da doğasında sahip olduğu piezoelektrik özelliklerinden dolayı da çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Fakat piezoelektrik performansın ön plana çıktığı bu alanlarda daha yüksek piezoelektrik katsayısına (d_{33}) sahip, geneli kurşun esaslı olan, PZT [$\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3)$], PMN – PT [$\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$], PZN – PT [$\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$] olan malzemeler ön plana çıkmakta ve tercih edilmektedir. Yaygın olarak kullanılan bu malzemelerin çevre ve insan sağlığına son derece zararlı olan kurşun maddesi içermelerinden dolayı (Fisher et al., 2007), kullanım ömürleri bitip çevreye bırakıldıklarında başta insan ve çevre sağlığı için büyük tehdit oluşturmaktadırlar (Carrington and Bolger, 1992). Bu sebepten dolayı da Avrupa Birliği 2006 yılında kurşun içeren malzemelerin elektronik cihazlarda kullanılmasını sınırlayan ve yasaklayan yasalar yürürlüğe koymuştur (Rödel et al., 2009). Yaşanan bu son gelişmeler araştırmacıları aynı performansa sahip kurşunsuz piezoelektrik malzemelerin üretimine ve var olanların da performansının geliştirilmesine doğru araştırma yapmalarını teşvik etmektedir.

Mevcut şartlarda üretilen piezoelektrik/dielektrik özelliklere sahip BaTiO_3 seramiklerinin elektriksel özelliklerini arttırmak amacı ile yeni prosesler geliştirilmeye ihtiyaç duyulmuştur. Geliştirilen bu prosesler içerisinde gerek kolaylığı gerekse de ekonomik olarak uygunluğu dolayısıyla Yönlendirilmiş Çekirdek Kontrollü Tane Büyümesi Prosesi (TGG) bir adım öne çıkmaktadır. Bu yöntem ile üretilen BaTiO_3 tozları ile elde edilen seramiklerin elektriksel özelliklerinin arttırılması amaçlanmaktadır.

Yukarıda da belirtildiği gibi BaTiO_3 toz sentezi ve sentezlenen tozlardan yönlendirilmiş yapıya sahip seramik malzemelerin üretimi iki ayrı proses olarak ele alındığında; kapasitör endüstrisi için gerekli tozların sentezlenmesi ve tozların mümkün

olan en yoğun şekilde seramik haline getirilmesi için optimum şartların belirlenmesi gerekmektedir.

Çok katmanlı seramik kapasitör üretiminde kullanılacak baryum titanat (BaTiO_3) tozlarının, aşağıda verilen özellikleri sağlaması gerekmektedir. Bu özellikler;

- Düşük tane boyutu
- Eş eksenli tane yapısı
- Aglomerasyon içermeyen dar tane boyut dağılımı
- Ba/Ti oranı =1'e çok yakın olan kontrollü stokiyometri
- Yüksek saflık
- Yüksek yoğunlukta tetragonal faz (c/a oranı > 1.008)

Bir önceki paragrafta belirtilen ihtiyaçlar doğrultusunda, bu tez çalışması için iki ayrı amaç belirlenmiştir. Bu amaçlar teknolojik ve bilimsel amaçlardır. Çalışmanın teknolojik amacı, çok katmanlı kapasitör endüstrisi için gerekli özelliklere sahip BaTiO_3 tozu üretiminin büyük ölçekli gerçekleştirilmesidir. Bilimsel amaç ise belirtilen özelliklere sahip toz sentezinde en uygun yöntem olarak belirlenen katı hal reaksiyonu süreç parametrelerinin (sıcaklık, zaman vs.) belirlenmesidir. Ayrıca katı hal reaksiyonu ile sentezlenen bu tozların TGG yöntemi ile seramik haline getirilmesi aşamasındaki süreç parametrelerinin (sıcaklık, kütlece çekirdek miktarı, zaman vs.) belirlenerek optimum süreç parametrelerine ulaşılmasıdır.

Bu çalışmanın devamında elde edilen BaTiO_3 seramiklerinin elektriksel karakterizasyon işlemlerinin gerçekleştirilerek süreç parametrelerinin üretilen seramiklerin elektriksel özellikleri üzerindeki etkisinin belirlenmesi de hedeflenmiştir.

2. BARYUM TİTANAT (BaTiO₃) GENEL ÖZELLİKLERİ

Perovskit yapıya sahip seramik malzemeler, elektronik endüstrisinde en çok tercih edilen malzeme gruplarının başında gelmektedir. Baryum Titanat (BaTiO₃) ilgi çekici özelliklerinden dolayı yaklaşık 60 yıldır araştırmacıların yoğun olarak araştırdıkları malzemelerden biridir. BaTiO₃ kimyasal ve fiziksel olarak oldukça kararlı olması, oda sıcaklığında ve oda sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda–Curie sıcaklığına kadar ferroelektrik özellikleri sergilemesi, doğa dostu (kurşun içermeyen) yapıda olması ve ayrıca polikristal formda çok kolay üretilebilir ve kullanılabilir olması endüstride tercih sebeplerinden bazılarıdır (Jona and Shirane 1993). Yüksek dielektrik sabiti ve düşük dielektrik kayıp özelliklerinden dolayı, baryum titanat, kapasitör ve çok katmanlı kapasitör (MLCC) üretiminde yıllardır kullanılmaktadır. Katkılanmış (doped) baryum titanat yarı iletkenler, Pozitif Sıcaklık Katsayılı (PTC) termistörler ve piezoelektrik cihazlarda kullanılmaktadır. Baryum titanatın bu eşsiz elektriksel özellikleri sahip olduğu perovskit yapının bir sonucudur.

2.1. Seramiklerin Elektriksel Özellikleri

Seramik malzemeler elektriksel özelliklerinden dolayı çok geniş bir kullanım alanına sahiptir. Bazı seramik malzemeler çok güçlü bir elektrik altındayken dahi elektrik akımını iletmezler ki bu özelliklerinden dolayı yalıtkan malzeme olarak kullanılırlar. Bir kısım seramikler ise sadece özel koşullar altında elektrik akımını ilettiklerinden dolayı yarı-iletken özelliktedirler. Bazı seramikler ise elektrik akımını ilettiklerinden dolayı iletken malzeme olarak kullanım alanı bulmuşlardır.

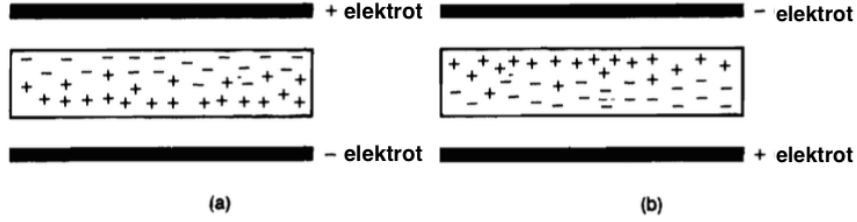
Elektrik akımının iletilmesi haricinde bir kısım özel seramik malzemeler elektrik akımını iletmez fakat yapısında bulunan domainlerin polarizasyonu sayesinde elektriği depolayabilmektedirler. Bahsedilen elektrik depolama kabiliyetlerinden dolayı kapasitör uygulamalarında tercih edilirler.

Yukarıda bahsedilen tüm özellikler seramik malzemelerin doğal yapısından kaynaklı atomların bağlanması ve sahip oldukları kristal yapılarının özellikleri ile ilişkilidir.

2.2. Dielektrik Malzemeler

Seramik malzemeler elektrik iletimi bakımından iyi yalıtkan özelliğe sahip olduklarından dielektrik malzemeler olarak da adlandırılır. Bu malzemeler elektriği

iletmeseler de malzemeye bir elektrik alan uygulandığında uygulanan elektrik alana karşı kayıtsız kalmazlar. Uygulanan elektrik alan, malzeme içerisindeki yük dengesinde hafif bir değişime neden olarak elektrikselsel dipol oluşumunu sağlar. Yapıda bulunan dipoller yüzünden bu tür malzemeler dielektrik malzemeler sınıfındadır. Şekil 2.1.' de uygulanan elektrik alan neticesinde yapıda meydana gelen değişim gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Bir dielektrik malzemenin; a) elektrik alan öncesi ve b) elektrik alan sonrası iç yük dengesi

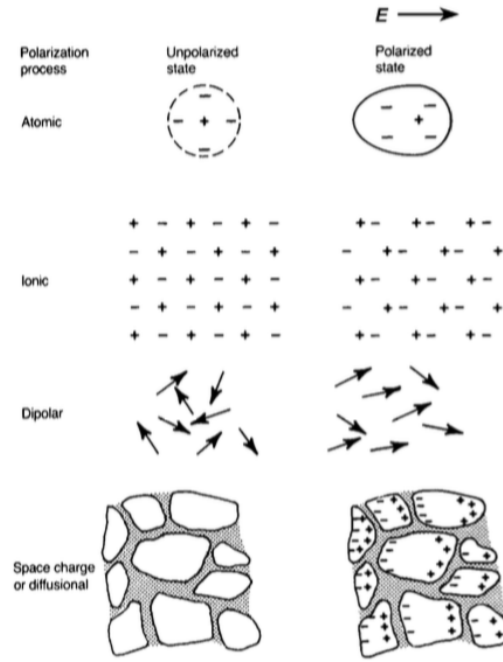
Kaynak: Richerson ,1992

2.2.1. Polarizasyon ve polarizasyon mekanizmaları

Malzemede meydana gelen elektrikselsel dipol oluşumuna polarizasyon adı verilir. Polarizasyona katkısı olan bazı mekanizmalar mevcuttur. Bu mekanizmalar;

1. Elektronik polarizasyon
2. Yönlenme (dipolar) polarizasyon
3. Uzay yükü polarizasyonu
4. Atomik ya da iyonik polarizasyon olarak tanımlanır.

Bahsedilen polarizasyon mekanizmalarına ait şematik gösterim Şekil. 2.2.' de sunulmaktadır.



Şekil 2.2. Malzemelerde meydana gelen polarizasyon mekanizmaları

Kaynak: Moulson and Herbert, 2003

2.2.2. Elektronik polarizasyon

Bu polarizasyon mekanizması tüm dielektrik malzemelerde meydana gelmektedir. Her bir çekirdeği saran elektronlar pozitif elektrot yönünde hareket eder ve çekirdek de negatif elektrot yönünde hafifçe bir hareket gerçekleştirir. Uygulanan elektrik alan kaldırılır kaldırılmaz, çekirdek ve elektronlar eski yerlerine döner ve polarizasyon sıfırlanır. Elektronik polarizasyonda yük değişimi çok küçük olduğundan, bu polarizasyon mekanizmasında meydana gelen toplam polarizasyon diğer mekanizmalara göre çok düşüktür.

2.2.3. Yönlenme polarizasyonu

Yönlenme polarizasyonu simetrik olmayıp kalıcı elektrik dipolleri bulunan moleküllerde gerçekleşir. Bu tür malzemeler genellikle kovalent bağa (Örn. H_2O gibi) sahiptirler.

Bu polarizasyon mekanizmasında meydana gelen toplam polarizasyon miktarı elektronik polarizasyonunkinden çok daha büyüktür. Sebebi ise küçük atomik yapıda meydana gelen çekirdek ve elektron yer değiştirmesinin, moleküler baza göre oldukça küçük olmasıdır.

2.2.4. Uzay yükü polarizasyonu

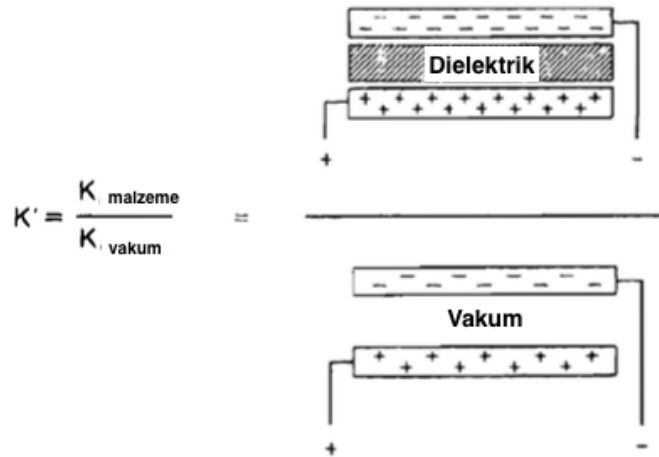
Bu polarizasyon mekanizması kaynağını kozmik radyasyon, termal patlamalar ya da malzeme üretimi sırasında meydana gelen hatalardan almaktadır.

2.2.5. Atomik iyonik polarizasyon

Bu polarizasyon mekanizması ise kaynağını bir elektrik alan uygulandığında kristal yapıdaki atom ve/veya atomların yer değiştirmesinden almaktadır. Bahsedilen mekanizmada kristal yapıya, katı çözelti varlığına ya da diğer yapısal faktörlere bağlı olarak geniş yelpazede bir polarizasyon katkısı olmaktadır.

2.3. Dielektrik Sabiti

Literatürde malzemelerin polarize olabilme derecesi ya da yük depolayabilme kabiliyeti genellikle ‘relatif dielektrik sabiti (K)’ ile tanımlanmaktadır. Buna ayrıca relatif permittivite de denmektedir. Malzemelerin dielektrik sabitleri Şekil 2.3.’de gösterildiği gibi belirlenmektedir.



Şekil 2.3. Malzemenin dielektrik sabitinin belirlenmesi

Kaynak: Richerson, 1992

2.4. Baryum Titanat Yapısı

2.4.1. Perovskit yapı

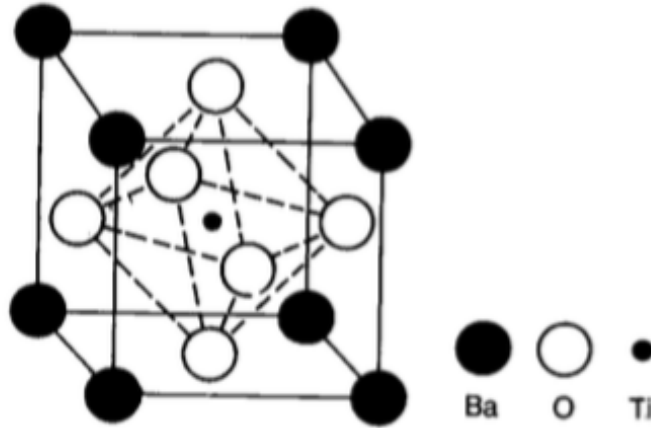
Perovskit yapıya sahip malzemeler, ileri teknoloji uygulamalarında kullanılan en önemli yapı grubudur. Perovskitlerin birçoğu kübik yapıya sahiptir ve ideal perovskit olarak literatürde bahsedilir. Diğer tür perovskitler ise tetragonal, ortorombik veya

rhombohedral gibi kristal formlarda bulunan düzenlenmiş (ordered) veya çarpılmış (distorted) yapıya sahiplerdir.

İdeal perovskit yapısında iyonik çapı büyük bir katyon (A site), bu katyon çapına yakın büyüklükte bir anyon (O-site) ve bu iki iyonla nazaran daha küçük bir yarıçapa sahip bir katyondan (B-site) meydana gelir. Sıkı paket düzenlemede iyonik çapı büyük olan katyon anyona katılır ve bu yüzden koordinasyon sayısının 12 olur. İyonik çapı daha küçük olan katyon ise oktahedra arayer bölgelerinin $\frac{1}{4}$ 'ünü doldurur.

Önemli elektriksel özelliğe sahip perovskit kristaller genellikle çarpılmış (distorted) yapıya sahiptir. ABO_3 kristal yapısında; B bölgesinde bulunan katyon, bulunduğu oktahedra merkezinin hafifçe dışına çıkarak çarpılmış bir yapı meydana getirir.

Perovskit yapı ailesinin en önemli üyelerinden biri olan baryum titanat ($BaTiO_3$) ait kristal yapı Şekil 2.4.'de gösterilmektedir.

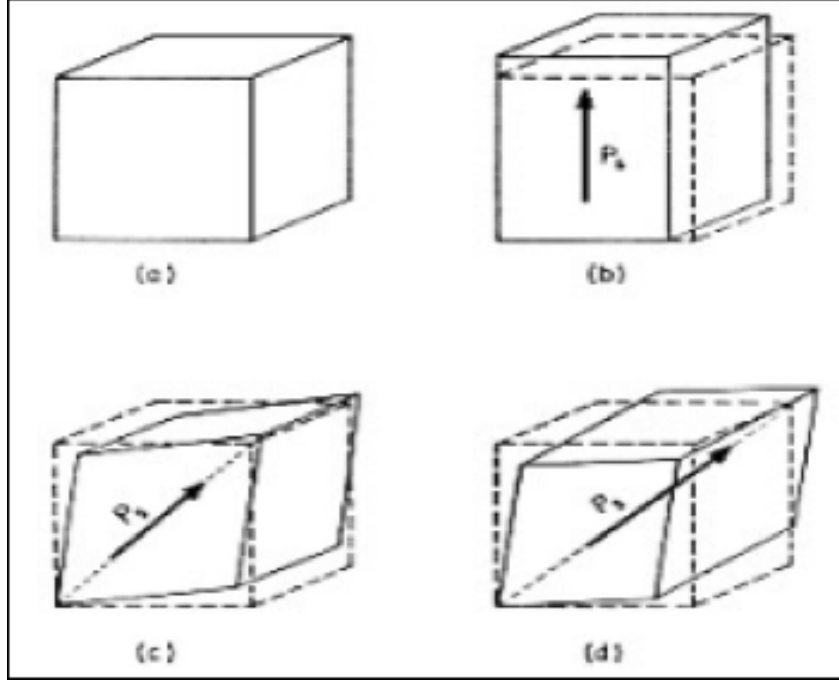


Şekil 2.4. $BaTiO_3$ kristal yapısı

Kaynak: Moulson and Herbert, 2003

Baryum titanat keşfedilen ilk ferroelektrik perovskittir. Baryum titanatın ferroelektrik özellikleri, birbiri ardına gerçekleşen 3 adet yapısal faz geçişi ile bağlantılıdır. Baryum titanatın Curie Sıcaklığı (T_c) 120°C 'dir. 120°C 'nin üzerinde kübik yapı 1460°C 'ye kadar karardır. Bu sıcaklıktan sonra baryum titanat kristalinde hegzagonal yapı karardır (Cho, 1998). Curie sıcaklığının altında ise baryum titanatta kristalografik değişimler meydana gelir. 120°C 'de paraelektrik kübik fazdan

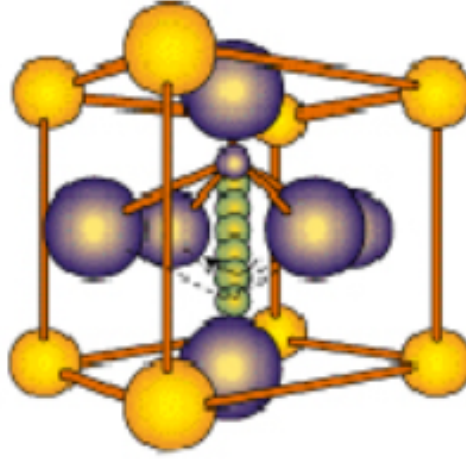
ferroelektrik tetragonal faza geçiş meydana gelir. Bu kararlı tetragonal yapı 5°C'ye kadar devam eder. 5°C ise tetragonal fazdan ortorombik faza geçiş meydana gelir. Kararlı olan bu ortorombik fazı da -90°C'de rombohedral faz dönüşümü gerçekleşir (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. *BaTiO₃'ün 4 ayrı fazının birim hücreleri;(a) 120 °C'nin üzerinde kararlı olan kübik faz, (b) 120 °C ve 5 °C arasında kararlı olan tetragonal faz, (c) 5 °C ile -90 °C arasında kararlı olan ortorombik faz, (d) -90 °C'nin altında kararlı olan rombohedral fazı*

Kaynak: Jona and Shirane, 1993

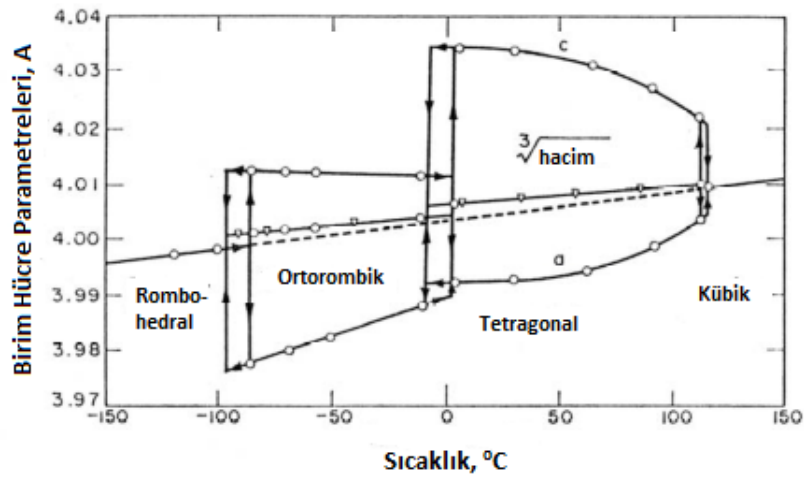
Curie sıcaklığında Ti^{4+} katyonları kendi oktahedralarının merkezinde denge durumundadırlar fakat sıcaklığın düşüşüyle beraber, Ti^{4+} katyonları Şekil 2.6' da görüldüğü gibi enerji olarak oktahedranın merkezinin dışına doğru hareket ederler.



Şekil 2.6. Tetragonal $BaTiO_3$ ' de iyon pozisyonları

Kaynak: Filho, 2006

Bu değişimler bağların uzaması ya da kısılması gibi yapısal değişimlerle ilişkilendirilebilir. Böylelikle Şekil 2.7.' de görüldüğü üzere baryum titanat latisinin kristalografik boyutları sıcaklıkla değişir (Koelzynski and Tkacz-Smiech, 2005).



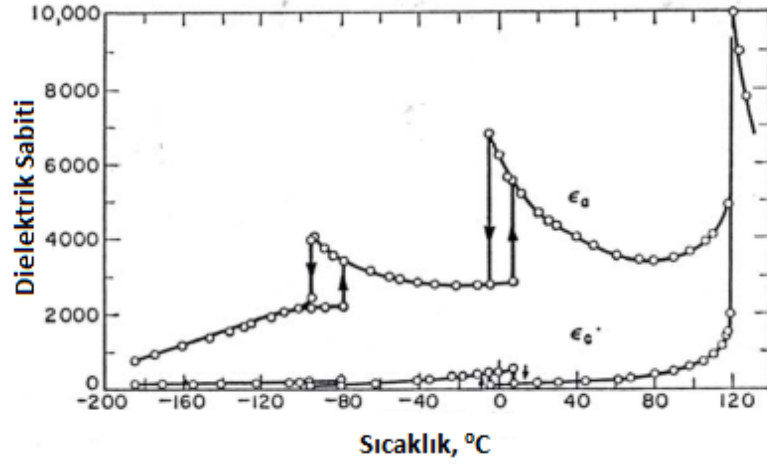
Şekil 2.7. Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak latis sabitleri

Kaynak: Jona and Shirane, 1993

2.5. $BaTiO_3$ 'ın Dielektrik Özellikleri

Baryum titanat ilk keşfedilen ferroelektrik malzeme olmasının yanında, aynı zamanda dielektrik seramik kapasitör uygulamalarında kullanılan ilk malzemedir. Baryum titanatın bu uygulamalarda kullanılma nedeni yüksek dielektrik sabiti ve düşük dielektrik kaybı özelliğinden ileri gelmektedir. Dielektrik sabiti değerleri saflığa,

yoğunluğa ve tane boyutuna göre değişir (Buscaglia et al., 2000). Dielektrik sabiti ayrıca sıcaklığa, frekansa ve dopantlara göre de değişir. Şekil 2.8’de dielektrik sabitinin sıcaklığa bağlı değişimi gösterilmiştir.



Şekil 2.8. Dielektrik sabitinin sıcaklığa bağlı değişimi

Kaynak: Jona and Shirane, 1993

Baryum titanatın sentez metotlarına göre dielektrik sabiti değişimi birçok defa araştırılmıştır. Farklı sentez metotlarıyla üretilen BaTiO₃ seramiklerinin, oda sıcaklığında ve Curie sıcaklığında ölçülen dielektrik sabiti değerleri Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Farklı sentez metotlarıyla elde edilen baryum titanatların dielektrik sabitleri

Makale	Sentez Metodu	T _s (°C)	Dielektrik Sabiti T _{oda}	Dielektrik Sabiti T _{Curie}
Boulos ve arkadaşları	Hidrotermal	1250 / 2 saat	2000	7000
Xu ve arkadaşları	Hidrotermal	900 / 2 saat	6900	11000
Vinothini ve arkadaşları	Pechini	1300 / 3 saat	1700	2840
Duran ve arkadaşları	Pechini	1260 / 1-5 saat	≥5000	10000
Stojanovic ve arkadaşları	Mekanokimyasal	1330 / 2 saat	2500	7500
Buscaglia ve arkadaşları	Çöktürme	1310 / *	665	880
Seveyrat ve arkadaşları	Okzalat ile beraber çöktürme	1350 / 4 saat	2200	8000

Kaynak: Vijatovic et al., 2008

Kim ve Han (2004) bir çalışmalarında $0.86 \mu\text{m}$ ' dan $10 \mu\text{m}$ ' a kadar farklı tane boyutlarında tozlar sentezlemiş ve dielektrik sabitinin sıcaklığa göre değişimini ölçmüşlerdir. Oda sıcaklığında $0.86 \mu\text{m}$ ve $10 \mu\text{m}$ ' da ölçülen dielektrik sabitleri sırasıyla 4500 ve 1800'dür. Aynı tane boyutuna sahip tozlar için Curie sıcaklığındaki dielektrik sabiti değerleri ise sırasıyla 6200 ve 7000'dir. Kim ve Han (2004) tane boyutu arttıkça dielektrik sabitinin düştüğünü ve $0.86 \mu\text{m}$ ' da dielektrik sabitinin en yüksek değere ulaştığını belirlemişlerdir.

Boulous et al., (2005) hidrotermal metotla baryum titanat sentezleyerek tane boyutunun dielektrik sabiti değerine etkisini incelemişlerdir. Yaptıkları çalışma sonucunda tane boyutunun $10 \mu\text{m}$ 'den $1 \mu\text{m}$ ' a düştüğünde, dielektrik sabitinin arttığını gözlemlemişlerdir.

Yukarıdaki açıklamalardan da anlaşılacağı üzere, tozun tane boyutu özelliği BaTiO_3 'ün dielektrik özelliklerini etkileyen başlıca faktörlerden biridir. Farklı sentez metodu ile farklı tane boyutuna sahip BaTiO_3 tozları elde edilebildiğinden, eğer spesifik bir skalada tane boyutu gereksinimi var ise buna göre sentez metodu seçilmelidir.

2.6. BaTiO_3 'ün Yarı İletken Özellikleri

BaTiO_3 'ün perovskit yapısı ve doğası gereği, farklı boyutlardaki iyonları bünyesinde barındırabilme yeteneğine sahip olduğundan çok geniş sayıda dopant, BaTiO_3 latisine yerleştirilebilir.

A-bölgesi ve B-bölgesi dopantlar yıllardır baryum titanatın elektriksel özelliklerini modifiye etmede kullanılmaktadır (Buscaglia et al., 2000). Ba^{+2} iyonlarıyla yer değiştirip, baryum titanatı p-tipi yarı iletken yapan akseptör dopantlar genellikle monovalent (tek değerlikli), divalent (iki değerlikli) ve trivalent (üç değerlikli) iyonlardır. Fakat Ti^{+4} iyonu ile yer değiştirip baryum titanatı n-tipi yarı iletken yapan donör dopantlar ise trivalent (üç değerlikli), tetravalent (dört değerlikli) ve pentavalent (beş değerlikli) iyonlardır. Oldukça az miktarda donör ilavesi malzemeyi oda sıcaklığında yarı iletken seramik haline getirirken, yüksek miktarda dopant içeriği ise malzemeyi yalıtkan yapmaktadır. Örneğin Pb^{+2} , Sr^{+2} , Ca^{+2} ve Cd^{+2} iyonları Ba^{+2} iyonu ile yer değiştirip ferroelektrik özelliğin kalıcı olmasını sağlayabilir. Benzer şekilde Ti^{+4} iyonları da Zr^{+4} , Ce^{+4} , Sn^{+4} ve Hf^{+4} iyonlarıyla yer değiştirebilir (Kingery, 1975).

2.7. BaTiO₃'ün Piezoelektrik Özellikleri

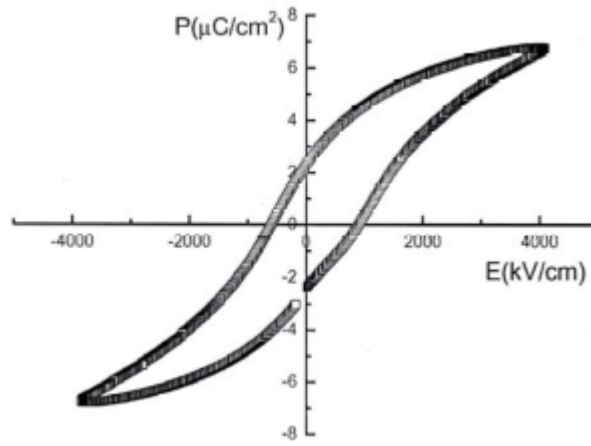
'Piezoelektrik' sözcüğü yunanca sıkıştırma, basınç anlamına gelen 'piezein' sözcüğünden türetilmiştir. Piezoelektriklik malzemelerde uygulanan mekanik basınç sonucu meydana gelen elektrik üretimi manasına gelmektedir. Bir malzemenin piezoelektrik özellik göstermesi için gerekli şart, malzemenin simetri merkezine sahip olmamasıdır. Piezoelektrik etki iki türden oluşmaktadır. Birincisi düz(direkt) etki; mekanik etki sonucunda piezoelektrik kristalde elektrik yükü oluşması durumudur. İkincisi ise ters etki; uygulanan elektrik alan sonucunda malzemede meydana gelen mekanik değişim durumudur.

Ferroelektrik seramiklerin piezoelektrik özellikleri k_p , k_{33} , d_{31} , k_{33} ve g_{33} gibi katsayıların büyüklüğüyle karakterize edilir. Piezoelektrik verim, uygulanan mekanik kuvvete karşı elde edilen voltaj oranını veren bağlaşım katsayısı (coupling coefficients (k)) ile ölçülmektedir. Baryum titanatın bu kadar geniş uygulama alanı bulmasının sebebi sergilediği yüksek piezoelektrik özelliklerinden kaynaklanmaktadır.

Polarize olmuş BaTiO₃, seramikleri yüksek bağlaşım katsayılarının yanında aynı zamanda mekanik ve termal olarak da kararlıdır. K değeri her zaman birden küçüktür ve yeni üretilen malzemelerde en çok aranan özelliklerden biridir. D katsayıları düz etki için genellikle $\times 10^{-12}$ C/N, ters etki için ise $\times 10^{-12}$ m/V olarak ifade edilir. Hareket ve vibrasyon özelliklerinden yararlanılan cihazlarda (örneğin; sonar) d katsayısının yüksek olması istenmektedir. Uygulanan strese bağlı olarak yüksek miktarda voltaj üretiminde kullanılacak olan malzemelerde ise g katsayısının değerinin yüksek olması istenmektedir. Yüksek g katsayısına sahip malzemeler, düşük dielektrik katsayısı değerine sahip, polarizasyon yönü, uygulanan elektrik alan ile kolaylıkla değişmeyen, ferroelektrik olarak sert özellik gösteren seramiklerde bulunur. Sert ferroelektrik malzemeler genellikle gaz ateşleyicilerinde kullanılmaktadır. Baryum titanat çok farklı şekillerde üretilmektedir ve piezoelektrik olarak optimum verimin yakalanabilmesi için ardından kutulanmaktadır. Baryum titanatın Curie sıcaklığı nispeten yüksek olduğundan 70°C gibi sıcaklıklardaki piezoelektrik uygulamalarda rahatlıkla kullanılabilir. Seveyrat ve ark. (2007) hem geleneksel katı hal reaksiyonu ile hem de okzalot metoduyla baryum titanat sentezleyip, elde ettikleri baryum titanatın permittivitesinin ve piezoelektrik katsayısının (d_{33}) uygulanan elektrik alanına karşı değişimini ölçmüşlerdir. Yaptıkları çalışma sonucunda kimyasal yöntemle daha ince taneli tozların elde edildiğini ve bu tozlarla elde edilen seramiklerin de diğerlerine

nazaran daha iyi özelliklere sahip olduğu sonucuna varmışlardır. Piezoelektrik sabiti d_{33} oda sıcaklığında 260 pC/N değerinden büyüktür. Elde edilen bu değer daha önce elde edilmiş baryum titanat seramiklerinkinden büyüktür. Genel olarak oda sıcaklığında (1 kHz) baryum titanatın ϵ_r ve d_{33} değerleri sırasıyla 1700 ve 190 pC/N' dir (Seveyrat et al., 2007).

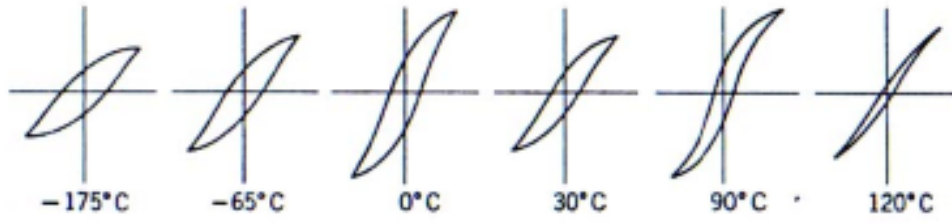
Stojanovic et al., (2005) yüksek performanslı ve düzgün şekilli histerisiz eğrisini, mekanokimyasal metotlarla ürettikleri baryum titanat tozlarıyla elde etmişlerdir. Kalıcı polarizasyon değeri $2.0 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ve zorlayıcı alan $1060 \text{ kV}/\text{cm}$ 'dir. Histerisiz eğrisi Şekil 2.9.' da görülmektedir.



Şekil 2.9. Oda sıcaklığındaki BaTiO_3 numunelerinin histerisiz eğrisi

Kaynak: Stojanovic vd., 2005

Düşük sıcaklıklarda ferroelektrik malzemelerdeki domain duvarlarını hareket ettirmek için gerekli enerji yüksektir, bir bakıma domain duvarları donmuş haldedir. Bu yüzden de düşük sıcaklıklarda ferroelektrik malzemelerin histerisiz eğrisi daha geniştir. Sıcaklık artmaya başladığında zorlayıcı elektrik alan değeri azalmaya başlar. Curie sıcaklığına gelindiğinde ise malzemede histerisiz çevrimi gözlenmez. Baryum titanat için histerisiz eğrisinin sıcaklıkla değişimi Şekil 2.10'da örneklenmiştir.



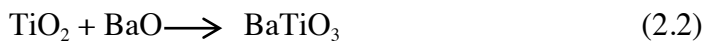
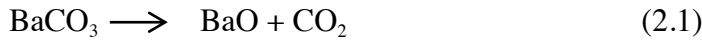
Şekil 2.10. *Baryum titanatın ferroelektrik histerisiz eğrisinin sıcaklığa bağlı değişimi*

Kaynak: Kingery, 1975

2.8. Baryum Titanatın Katı Hal Reaksiyonu İle Üretimi

BaTiO₃ üretimi geleneksel olarak, baryum karbonat (BaCO₃) ve titanyum dioksit (TiO₂) tozlarının genellikle değirmende (bilyalı, jet vb.) öğütme/karıştırma işlemleri yapılarak, katı hal reaksiyonu ile sentezlenmesiyle gerçekleşmektedir. Elde edilen bu karışımın 800-1200°C gibi yüksek sıcaklıklara kalsine edilmesi gerekmektedir. Hatta bazı durumlarda 1300°C gibi sıcaklıklar da gerekebilmektedir. Baryum titanatın katı hal reaksiyonu ile oluşum mekanizması Beauger et al., (1983) tarafından aşağıdaki reaksiyonlarla tanımlanmıştır.

- a) İlk Olarak 600 – 800°C arasında BaCO₃ dekompozisyonu gerçekleşir (Eşitlik 2.1) ve ardından dekompoze olan BaO ile TiO₂ ile reaksiyona girerek BaTiO₃ oluşturur (Eşitlik 2.2).



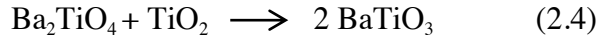
Beauger et al., (1983) göre, TiO₂, BaCO₃'ün dekompozisyonunda katalizör gibi davranır ve BaTiO₃ oluşumu, baryumun TiO₂ partiküllerine difüzyonuyla gerçekleşir. Bu difüzyon sonucu, TiO₂ çekirdeğini saran bir BaTiO₃ katmanı oluşur.

- b) Oluşan baryum titanat katmanı, BaO ve TiO₂ reaktanlarını birbirinden ayırır. Katı hal reaksiyonlarında, reaktanlar birbirleriyle atomik seviyede karışmadıklarında, reaksiyonun sürdürülebilmesi için, reaktanların birbirleri içerisine difüze olması gerekmektedir. Katı hal reaksiyonu ile BaTiO₃ oluşumunda reaksiyonun hızını ve kontrolünü baryum iyonlarının difüzyonu

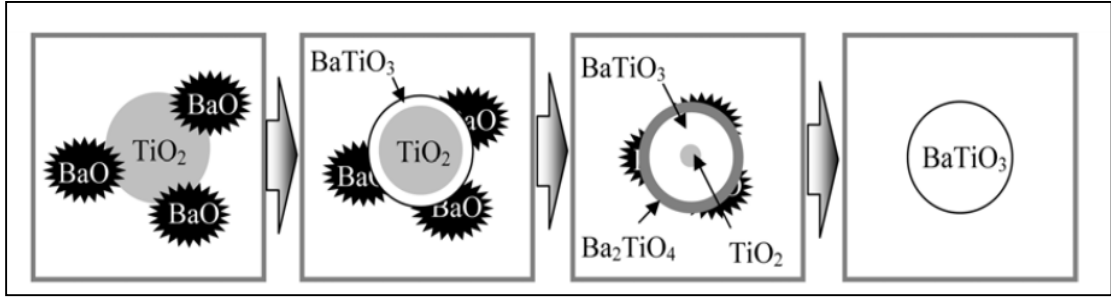
belirler (Mutin and Niepce, 1984). Bu yüzden kalan baryum iyonları BaTiO_3 ile reaksiyona girerek Ba_2TiO_4 ara fazını oluşturur (Eşitlik 2.3).



c) Son olarak Ba_2TiO_4 , TiO_2 çekirdeği ile reaksiyona girerek BaTiO_3 'ü oluşturur (Eşitlik 2.4)



Şekil 2.11'de baryum titanat oluşum mekanizmasının şekilsel gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.11. BaTiO_3 katı hal reaksiyonu ile oluşum mekanizması

Kaynak: Ryu et al., 2006

Katı hal reaksiyonu ile BaTiO_3 üretiminin, ucuz olması, kolay olması, çok miktarda ürün sentezlemeye elverişli olması gibi başlıca avantajları mevcuttur.

Katı hal reaksiyonu ile üretilen tozlarda sinterlenmiş seramik üründe elektriksel özellikleri kötü yönde etkileyen, yüksek aglomerasyon, büyük tane boyutu (2-5 μm), heterojen reaksiyon, öğütme/karıştırma sırasında bünyeye gelebilecek kirlilikler gibi dezavantajlar mevcuttur (Zivkovic et al., 1999).

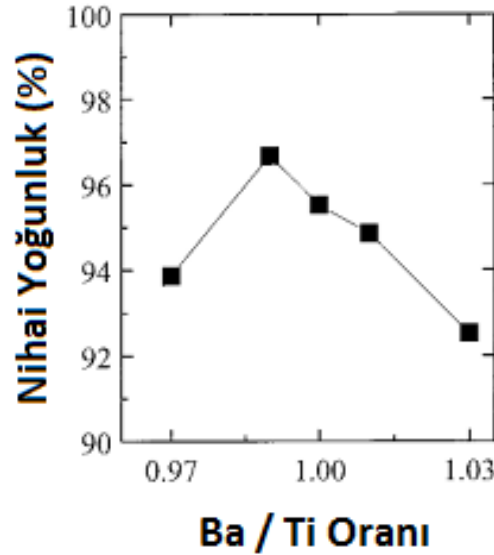
2.9. Baryum Titanat Toz Sentezinde Önemli Olan Parametreler

2.9.1. Ba / Ti oranı

BaTiO_3 'ün katı hal yöntemi ile toz sentezi sürecinde, sentezlenecek tozun nihai özelliklerini etkileyen en önemli parametrelerden biri Ba/Ti (baryum/titanyum) oranıdır. Ba/Ti oranı, BaTiO_3 'ün sinterlenme özelliklerinde ve mikro yapı oluşumunda ve dolayısıyla da dielektrik özellikleri üzerinde oldukça önemli bir etkiye sahiptir. Lee ve

Hong (2001) yapmış oldukları bir çalışmada farklı Ba/Ti oranlarına sahip BaTiO₃ tozları sentezlemiş ve ardından sabit sıcaklık ve sabit sürede (1350°C ve 2 saat) sinterlemiş ve oluşan seramiklerde meydana gelen dielektrik özellik değişimlerini gözlemlemişlerdir.

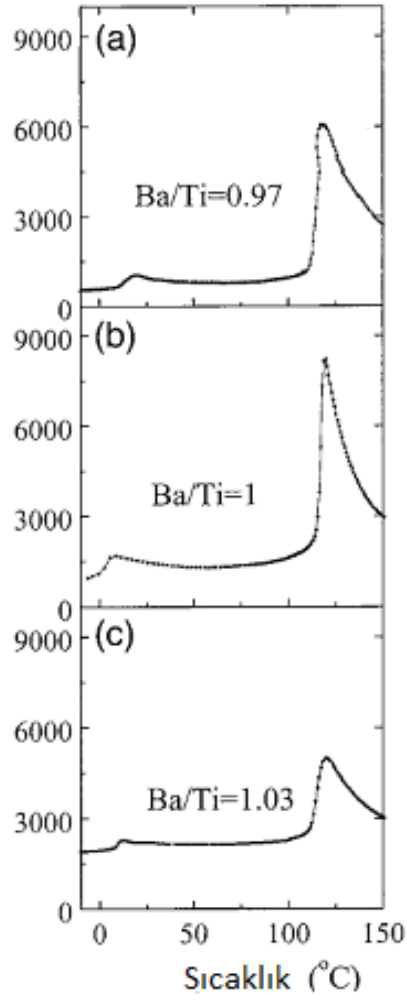
Lee ve Hong (2001) yaptıkları çalışmada, ilk olarak farklı Ba/Ti oranlarına sahip sinterlenmiş BaTiO₃ seramiklerinin Archimed Metodu ile nihai yoğunluklarını ölçmüşlerdir. Burada amaç farklı Ba/Ti oranına sahip seramiklerde yoğunlaşma davranışının belirlenmesi olarak belirlenmiştir. Sonuçlar Şekil 2.12’de görülmektedir. Elde edilen sonuçlara göre en yüksek yoğunluk Ba/Ti oranı=0.99 (Ti fazlalığı olan) seramiklerde gözlenmiştir.



Şekil 2.12. Nihai yoğunluğun Ba/Ti oranına göre değişimi

Kaynak: Lee and Hong, 2001

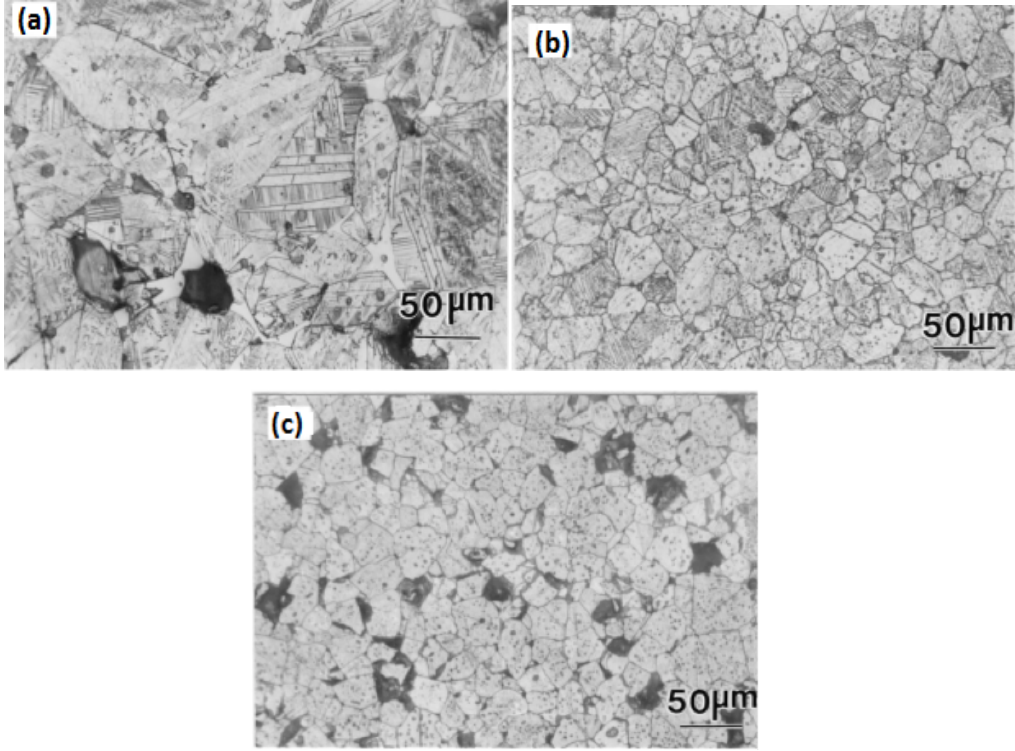
Farklı Ba/Ti oranlarına sahip seramiklerin sıcaklığa bağlı olarak dielektrik sabitinin değişimi Şekil 2.13’de gösterilmektedir. Stokiyometrik Ba/Ti oranına sahip (Ba/Ti=1) olan numune en yüksek dielektrik sabiti değeri gözlenmiş ve Curie sıcaklığında keskin bir değişim göstermiştir. Bu değişimi ferroelektrik malzemelerin genel bir karakteristiğidir. Ayrıca en düşük dielektrik sabiti değerinin Ba-fazlalığı olan (c) numunesinde olduğu görülmektedir.



Şekil 2.13. 1 kHz'de dielektrik sabitinin farklı Ba/Ti oranına sahip numunelerdeki sıcaklığa bağlı değişimi (a) Ba/Ti = 0.97, (b) Ba/Ti = 1, (c) Ba/Ti=1.03

Kaynak: Lee and Hong, 2001

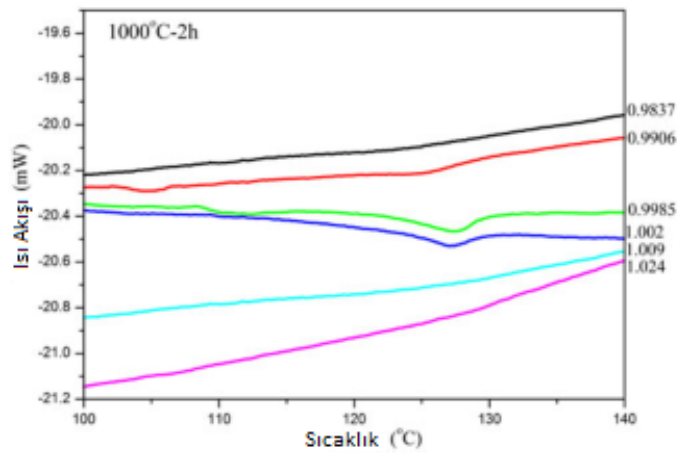
Sinterlenen numuneler, kırılıp parlatılmış ardından kimyasal olarak tercihli çözdürülerek tane büyümesi olup olmadığına SEM (Scanning Electron Microscopy)'de bakılmıştır. Farklı Ba/Ti oranlarına sahip numunelerin SEM görüntüleri Şekil 2.14'de gösterilmiştir. SEM görüntülerinde Ti-fazlalığı (Ba/Ti <1) olan numunede, ikincil bir faz gözlenmezken, sinterleme sırasında sıvı faz oluşumundan dolayı aşırı tane büyümesi görülmektedir. Ba-fazlalığı (Ba/Ti>1) olan numunede ise aşırı bir tane büyümesi gözlenmezken, tane boyutu hemen hemen stokiometrik BaTiO₃'üne yakındır. Ayrıca, Ba-fazlalığı olan numunelerde tane sınırlarına dağılmış farklı faza sahip bölgeler görülmektedir. Yapılan XRD analizi sonucu tane sınırlarına dağılmış olan bu fazın, beklenildiği gibi, Ba₂TiO₄ fazı olduğu belirlenmiştir.



Şekil 2.14. Farklı Ba/Ti oranlarına sahip numunelerin 1350 °C' de 2 saat sinterlendikten sonra çekilen SEM Görüntüleri: (a) Ba/Ti = 0.97, (b) Ba/Ti = 1.00, (c) Ba/Ti = 1.03

Kaynak: Lee and Hong, 2001

Cheng et al., (2001) yaptıkları bir çalışmada Curie sıcaklığının Ba/Ti oranına göre değişimini incelemişlerdir. Farklı Ba/Ti oranlarına sahip numuneleri DSC ile 1000 °C'de 2 saat bekletip, Curie sıcaklıklarını belirlemişlerdir. Sonuçlar Şekil 2.15'de gösterilmektedir.



Şekil 2.15. Ba/Ti oranına göre Curie Sıcaklığı değişimi

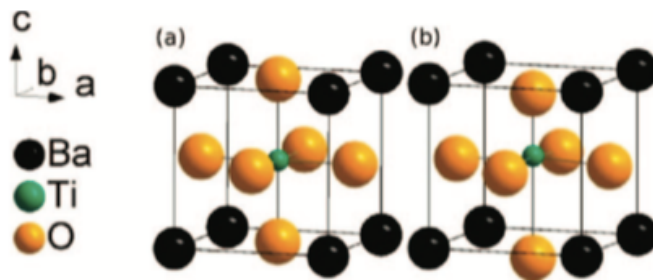
Kaynak: Chang et al., 2012

Ba/Ti oranı 1'den uzaklaştıkça Curie sıcaklığı azalmıştır. Curie sıcaklığındaki bu azalma, BaTiO₃ tozunda meydana gelen hatalarla ilgili olabilmektedir. Ba/Ti oranı 1'den uzaklaştıkça BaTiO₃ yapısındaki hata konsantrasyonu artmış ve artan hata konsantrasyonu baryum titanatın yapısal enerjisi düşmüştür. Böylece kristalografik yapısı ferroelektrik olan tetragonal yapıdan paraelektrik olan kübik yapıya dönmüştür.

Özetle, Ba/Ti oranının BaTiO₃ seramiklerinin elektriksel ve mikroyapısal özelliklerine etkisi incelendiğinde; BaTiO₃ yapısında meydana gelen Ti fazlalığı, sinterleme sürecinde sıvı faz oluşumuna sebebiyet vererek yapıda aşırı tane büyümesine sebep olmakta ve bu sıvı faz tane sınırlarına yerleştiğinden dolayı da permittivitenin düşüşüne sebep olmaktadır. Fakat Ti fazlalığı bulunan numunelerin P-E (Potansiyel – Elektrik Alan) histerisiz eğrileri incelendiğinde ise ferroelektrik özelliklerinin stokiometrik (Ba/Ti=1) olan seramiklerle benzer özelliklerde olduğu gözlemlenmiştir. Ba-fazlalığı bulunan seramiklerde ise ikincil faz olarak Ba₂TiO₄ fazının tane sınırlarında oluştuğu görülmektedir. İkincil fazın termal genleşme katsayısındaki farklılıktan dolayı, BaTiO₃ matrisi içerisindeki gerilimi arttırdığı görülmüştür. Numuneye etkileyen bu gerilimin de domain duvarı kalınlığını azaltarak düşük permittivite değerlerine ve görece daha kötü ferroelektrik özelliklere sebep olduğu anlaşılmaktadır.

2.9.2. Tetragonalite

Elektronik endüstrinin birçok kolu, yüksek dielektrik sabitine sahip, küresel şekilli, kimyasal olarak homojen ve aglomere olmamış özellikteki BaTiO₃ tozlarını tercih etmektedir. Baryum titanatın tozlarının dielektrik özelliklerini belirlemek için kullanılan yollardan biri de XRD paterninden tetragonalitenin (c/a oranının) belirlenmesidir. Burada c ve a, tetragonal yapının latis parametreleridir. Şekil 2.16'da bahsedilen c/a parametresinin görseli sunulmuştur.

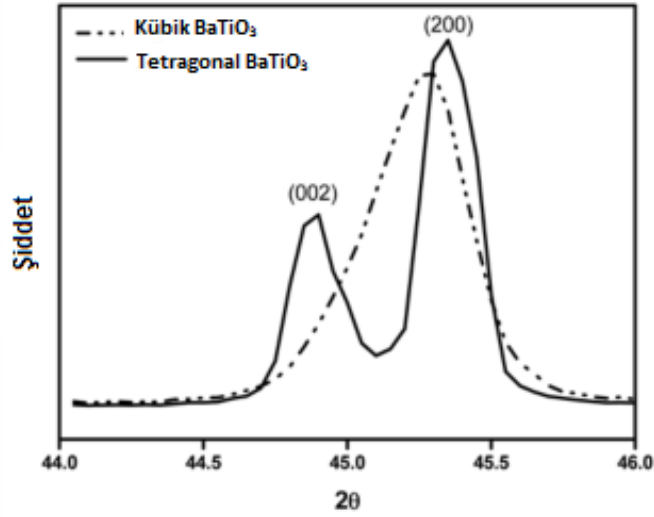


Şekil 2.16. BaTiO₃'ün a) kübik ve b) tetragonal latis yapısı

Kaynak: Smith et al., 2008

Sentezlenen BaTiO_3 tozlarının dielektrik sabiti değeri kabaca tozun XRD paterninden elde edilen c/a oranı ile doğru orantılıdır (Kwon and Yoon, 2007). Yüksek dielektrik sabiti elde etmek için yapının tetragonalite değerinin, başka bir deyişle yapıdaki tetragonal faz yoğunluğunun, yüksek olması gerekir (Tsurumu et al., 2006).

Tetragonalite değeri, latis parametreleri olan c ve a eksenlerinin Bragg yasası kullanılarak hesaplanmasıyla elde edilir. Ayrıca tetragonalite kabaca, BaTiO_3 tozunun XRD paternindeki $2\theta = 44-46^\circ$ arasındaki, (002) ve (200) piklerinin çatallanması (ayrışması) olarak da tanımlanabilir. MLCC endüstrisi yüksek kapasitansa sahip X5R ve X7R uygulamalarında kullanılmak üzere, tetragonalitesi $c/a = 1.008$ 'den büyük BaTiO_3 tozlarını tercih etmektedir (Kwon and Yoon, 2007). Şekil 2.17'de tetragonal ve kübik yapıya sahip BaTiO_3 tozlarının temsili XRD paternleri sunulmuştur.

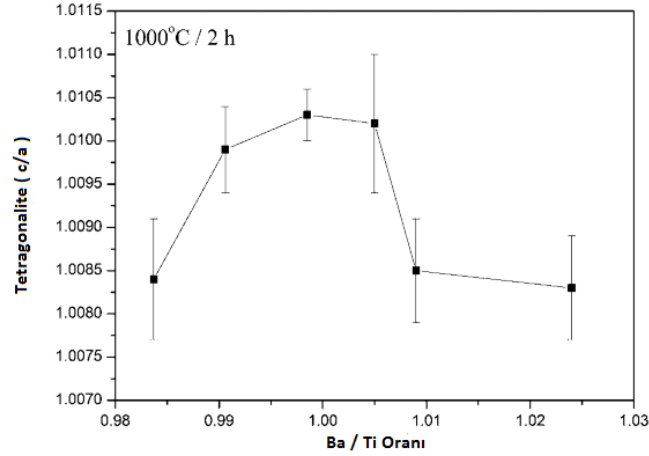


Şekil 2.17. Kübik ve tetragonal fazdaki XRD paternleri

Kaynak: Kwon and Yoon, 2007

Katı hal sentezi ile sentezlenen BaTiO_3 tozlarının tetragonalite değeri, başlangıç tozlarının tane boyutuna, kullanılan TiO_2 'nin fazına ve kalsinasyon sıcaklığına ve rejimine oldukça bağlıdır (Ryu et al., 2006).

BaTiO_3 tozlarının tetragonalite değeri ayrıca sentezlenen tozun Ba/Ti oranına da bağlıdır. Chang et al. (2012) farklı Ba/Ti oranına sahip BaTiO_3 tozlarını sabit sürede, ısıtma işlemine tabi tutarak hazırlamış ve tozlarda meydana gelen tetragonalite değerinin değişimini incelemişlerdir. Çalışmanın sonuçları Şekil 2.18'de sunulmuştur.



Şekil 2.18. Farklı Ba/Ti oranlarına göre tetragonalitenin değişimi

Kaynak: Chang vd., 2012

Şekilde 2.18’de görüldüğü üzere BaTiO_3 yapısındaki Ba/Ti oranı 1’den saptıkça, buna bağlı olarak tetragonalite değeri değişmektedir. Bunun nedeni Ti-fazlalığı ve Ba-fazlalığı olan tozlarda meydana gelen sırasıyla, baryum ve titanyum boşluklarıdır (Chang et al., 2012).

2.9.3. Başlangıç hammaddelerinin etkisi

Katı Hal reaksiyonu ile BaTiO_3 üretiminde başlangıç hammaddelerinin (BaCO_3 ve TiO_2) tane boyutlarının ve morfolojilerinin, sentezlenecek toz özelliklerine olan etkisi oldukça büyüktür. Başlangıç hammaddelerinin tane boyutu ne kadar düşük ve tane boyutları dağılımları o kadar dar ise elde edilecek ürünün de tane boyutu ve ürün elde edilecek kalsinasyon sıcaklığı da düşük olacaktır.

Buscaglia et al. (2008) yaptıkları bir çalışmada başlangıç hammaddelerinin, BaTiO_3 ’ın dielektrik ve morfolojik özelliklerine etkisini incelemişlerdir. Çalışmanın sonucunda başlangıç hammaddelerinin tane boyutu azaldıkça BaTiO_3 ’ın oluşum sıcaklığı azalmış ve düşük sıcaklıklarda daha yüksek tetragonalite değerleri elde edilmiştir.

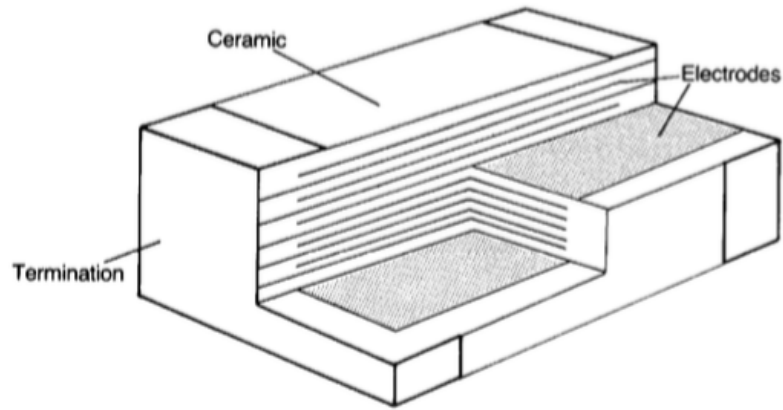
Başlangıç hammaddelerinin tane boyutları düştüğünde, Ba iyonlarının Ti iyonları içerisine difüzyon mesafesi de azaldığından reaksiyon daha hızlı gerçekleşmektedir (Ryu et al, 2006).

2.10. BaTiO₃'ün Uygulama Alanları

Uzun yıllardır baryum titanat bazlı seramikler kendilerine mühendisliğin her alanında uygulama alanları bulmuşlardır. En dikkat çekici uygulama alanları aşağıdaki gibidir.

2.10.1. Çok katmanlı kapasitör (Multilayer Ceramic Capacitor)

Baryum titanat tozlarının başlıca kullanım alanı MLCC (çok katmanlı kapasitör) uygulamalarıdır. Temelde kapasitör, boşluk tarafından ayrılan birbirlerine paralel iki adet metal plakadan oluşmaktadır. Bir voltaj uygulandığında, uygulanan voltajla doğru orantılı olarak plakalarda yük birikimi olur. Eğer bu metal plakaların arasına elektriksel olarak yalıtkan bir malzeme konursa, gelen kapasitans formülüne göre (Eşitlik 2.5), yüksek dielektrik sabitinden dolayı plakalarda daha fazla yük birikecektir. Yüksek dielektrik sabiti baryum titanatı kapasitör uygulamalarında önemli bir malzeme haline getirmektedir. Baryum titanattan ilk polikristal seramik kapasitör 1950'lerin başlarında yapılmıştır. Şekil 2.19'da çok katmanlı seramik kapasitör gösterilmektedir.



Şekil 2.19. Çok katmanlı kapasitör (MLCC)

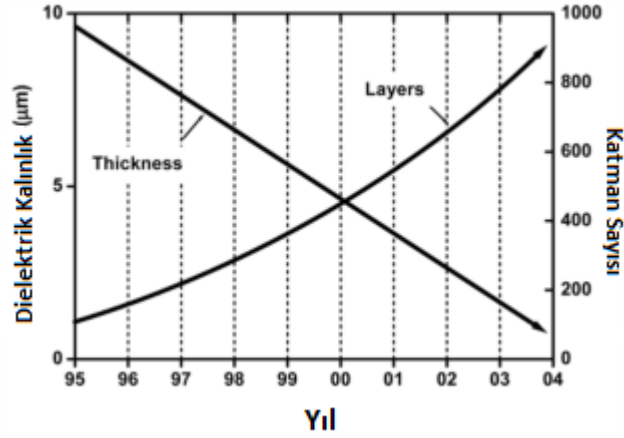
Kaynak: Moulson and Herbert, 2003

$$C = \epsilon \frac{A}{l} \dots\dots\dots(2.5)$$

C: Kapasitans
A: Levhanın Alanı (m²)
l: Levhaların arası mesafe (m)
ε : Dielektrik Katsayısı

Elektronik endüstrisinde kullanılan cihazların boyutları her geçen gün küçülmektedir. Çok katmanlı kapasitörlerde mümkün olan en küçük boyutta, en yüksek kapasitans değeri istenmektedir. Bu yüzden kullanılacak dielektrik malzemenin inceliği

de çok düşük olması istenmektedir. Şekil 2.20’de yıllara göre düşen dielektrik katman kalınlığı ve buna mukabil artan katman sayısını gösteren grafik verilmiştir.



Şekil 2.20. Yıllara göre MLCC üretiminde artan katman sayısına karşın düşen dielektrik kalınlık grafiği

Kaynak: Murata, 2006

Dünya üzerinde üretilen BaTiO₃'ın %80-90'ı kapasitör endüstrisinde kullanılmaktadır (Lee et al., 2002). Bu yüzden BaTiO₃ üzerine yapılan çalışmalar artarak devam etmektedir.

2.10.2. Pozitif sıcaklık katsayılı (PTC) termistörler

Pozitif katsayılı direnç özelliği gösteren malzemeler, sanayinin birçok kolunda kendilerine yer edinmişlerdir. Pozitif katsayılı direnç özelliği (PTCR) tane sınırı kontrollü bir olaydır ve katkılı yarı iletken baryum titanatta bulunmuştur. Baryum titanat normalde yalıtkandır fakat Ba⁺² iyonuyla yer değiştiren trivalent donörler (Örneğin La, Sb, Y) ile katkıldığında ya da Ti⁺⁴ ile yer değiştiren pentavalent donörlerle (Örneğin Nb, Ta) katkıldığında, BaTiO₃ yarı iletken özelliğe sahip olur (Wang, 2002). Pozitif katsayılı direnç özelliğinin Curie sıcaklığının altında dahi tane sınırı direnci etkisi olduğu kanıtlanmıştır.

Pozitif katsayılı direnç özelliği gösteren, katkılı baryum titanat seramikleri elektronik devlerinin birçoğunda sabit sıcaklık ısıtıcısı veya devre anahtarı (switching device) olarak kullanılabilir. Bu malzemelerin diğer kullanım alanları sıcaklığın ölçüldüğü, algılandığı, kontrol edildiği termistör cihazlarıdır.

3. Zr⁴⁺ KATKILI BaTiO₃ SERAMİKLERİ

ABO₃ genel formülüne sahip baryum titanat esaslı malzemelerin faz geçiş sıcaklıkları A ve/veya B bölgesi katkılarıyla değiştirilebilmektedir (Jaffe et al., 1971). Temelinde bir B bölgesi katkısı olan Zr⁴⁺ iyonu BaTiO₃'ün rombohedral-ortorombik ve ortorombik-tetragonal geçiş sıcaklıklarını artırırken Curie sıcaklığını düşürücü etki göstermektedir. Kullanılan katkı (dopant) miktarı değiştirilerek rombohedral ve ortorombik fazlar oda sıcaklığında sağlanabilmektedir.

3.1. Zr⁴⁺ Katkısının BaTiO₃ Seramiklerinin Genel Özelliklerine Etkisi

BaTiO₃ ve BaZrO₃ Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O₃ katı çözeltilerinin başlıca kullanım alanları Z5U çok katmanlı seramik kapasitörlerdir. Bu kapasitörlerin en temel özellikleri difüz ferroelektrik faz geçişi sergilemeleridir. Sergilenen difüz faz geçişinin temeli homojen olmayan kompozisyona ve mikroyapı içerisindeki iç gerilmelere dayanmaktadır.

BZT seramiklerinde katkı olarak kullanılan Zr⁴⁺ miktarının değiştirilmesi ile farklı özellikte malzeme eldesi mümkündür. Ba(Ti_{1-x}Zr_x)O₃ sistemi, 0 ≤ x ≤ 0.1 aralığında normal ferroelektrik özellik gösterirken, 0.1 ≤ x ≤ 0.42 aralığında malzeme relaksör özellik sergiler (Hennings, 1982; Neirman, 1988; Ravez and Simon; 1999). X ≥ 0.50 olduğu durumlarda ise sistem normal ferroelektrik dönüşüm göstermemektedir. Bu sebeplerden dolayı üretilecek BZT özellikleri olası ikincil fazların varlığına ve mikroyapı özelliklerine karşı çok hassastır.

3.1.1. Difüz faz geçişi

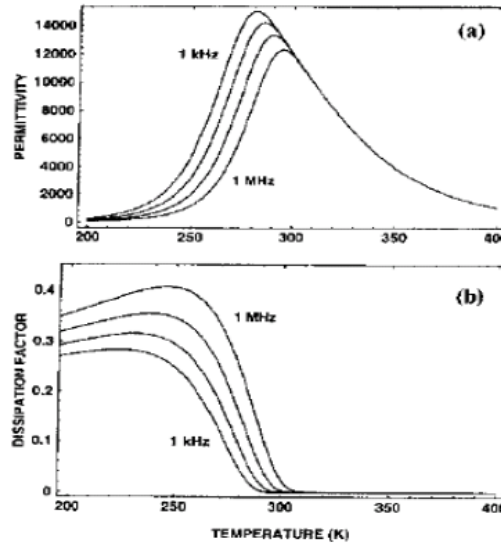
Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ (BZT) seramiklerinde görülen difüz faz geçişi davranışı temelde aşağıdaki özellikler ile karakterize edilir:

- Dielektrik sabiti (ε) – Sıcaklık grafiğinin eğrisindeki genişleme
- Dielektrik spektrumun maksimum noktasında (dielektrik sabiti) ve imajiner kısımdaki (dielektrik kayıp) arasındaki geniş ayrışma
- T_m (Geçiş sıcaklığı) civarında Curie-Weiss kuralından sapma
- Geçiş bölgesinde dielektrik sabitin ve dielektrik kaybın frekansa bağlı değişimi (Cross 1994, Dixit et al., 2003)

BZT seramiklerinde molce %8'den fazla Zr içeriği bulunduğunda, Zr⁴⁺ iyonunun Ti boşluklarında homojen olmayan dağılımı neticesinde tanelerde meydana gelen

mekanik gerilmelerden dolayı, T_m sıcaklığının yakınında geniş bir permittive – sıcaklık piki gösterir. Zr miktarının artışıyla birlikte bu faz geçiş sıcaklıkları, yaklaşık $x=20$ değerine kadar birbirlerine yaklaşır. Bu değerde yalnızca tek faz geçişi mevcuttur. Ancak bu değer daha da arttırıldığında tipik relaksör davranış görülmektedir (Tang et al., 2004).

Relaksör ferroelektrik malzemelerin normal ferroelektrik malzemelerden farkı, Curie sıcaklığında soğuma esnasındaki geniş, difüz ve dağınık faz geçişi içermesidir. Bu fark Şekil 3.1’de görülebilmektedir (Bokov and Mylnikova, 1961). Relaksör ferroelektrik malzemelerin özellikleri belirli frekans değerine göre ölçülür. Artan frekans değeriyle beraber maksimum ϵ_r ’nin görüldüğü sıcaklık (T_m) daha da yükselirken, buna mukabil dielektrik kayıp da daha düşük sıcaklık değerlerine iner.



Şekil 3.1. Bir relaksör ferroelektrik malzemenin farklı sıcaklıklarda belirli frekans aralıklarındaki (1 KHz’den 1 MHz’e) dielektrik özelliklerindeki değişim

Kaynak: Bokov and Mylnikova, 1961

Yayvan faz geçişine sahip olan relaksör malzemelerde kalıcı polarizasyon (P_r) T_{max} sıcaklığı civarında kademeli olarak sıfıra kadar düşer. Relaksör özelliklerini açıklamada dalgalanma modeli (Bokov and Mylnikova, 1961), süper paraelektrik model (Cross, 1987) ve rastgele lokal alan modeli (Kleeman and Cloosner, 1993) gibi modeller öne sürülmektedir.

Faz geçiş sıcaklığı (T_m) artan Zr içeriği ile beraber baskılanır. Daha da önemlisi BZT seramikleri uygulanan voltaj karşısında kaçak akımında veya elektriksel ani yükselmelere karşı çok daha kararlı ve oldukça yalıtkan özellik gösterirler.

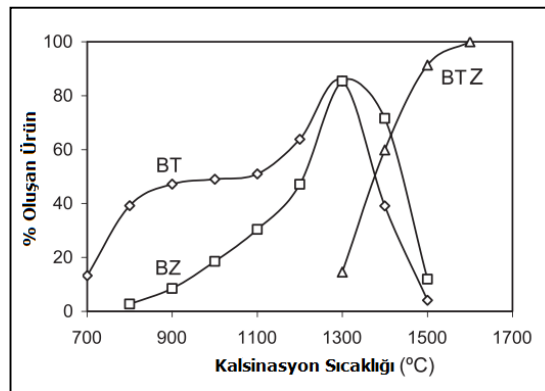
3.1.2. BZT sisteminin katı hal reaksiyonu ile oluşum mekanizması

Ticari olarak $BaTiO_3$ - $BaZrO_3$ (BT-BZ) katı zlti sistemi $BaCO_3$, TiO_2 ve ZrO_2 tozlarının katı hal reaksiyonu ile elde edilir ve bu sistemin oluşumu için genellikle yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duyulmaktadır. BT-BZ katı zltisinin oluşum reaksiyonu Eşitlik 3.1’ de gösterilmiştir.



Bera and Rout (2005) $Ba(Ti_{0.6}Zr_{0.4})O_3$ sisteminde BT-BZ oluşum mekanizmasını incelemişlerdir. Bera ve Rout yaptıkları çalışmada Eşitlik 3.1’deki reaksiyona göre $BaZrO_3$ ’n oluşum hızının $BaTiO_3$ ’den daha düşük olduğunu ve bunun iki sebebinin olabileceğini belirtmişlerdir. Bunlardan ilki deneyde kullanılan ZrO_2 tozunun tane boyutunun ($10.27 \mu m$) TiO_2 ’nin tane boyutundan ($0.35 \mu m$) daha büyük olmasına, ikincisi ise Zr^{+4} ’n iyonik çapının (0.98 ) TiO_2 (0.72 )’ den daha büyük olmasına bağlamışlardır.

Kalsinasyon sıcaklığı, BZT oluşumunda kontrol edilmesi gereken kinetik parametrelerden biridir. şekil 3.2’de görüldüğü üzere $1300^\circ C$ ’nin altında sadece BT ve BZ fazları bulunurken, bu sıcaklığın üzerinde BT ve BZ oluşum yüzdesi azalmakta ve BZT oluşum yüzdesi artmaktadır.



şekil 3.2. Normal koşullarda BZT’ nin dönüşüm kinetikleri

Kaynak: Bera and Rout, 2005

Aynı konuda Dash et al. (2007) okzalit metodunu kullanarak yapmış olduğu çalışmada BZ oluşumunun BT oluşum hızından daha düşük olduğunu ve buna da Ti' nin elektronegatifliğinin Zr' dan daha yüksek olduğu için BaCO_3 ile daha hızlı reaksiyona girişinin sebep olduğunu öne sürmüştür.

Bera and Rout (2005), BT, BZ ve BTZ için aktivasyon enerjilerini hesaplamış ve sırayla 32.65 kJ / mol, 48.4 kJ / mol ve 133 kJ/mol bulmuşlardır. Bu sonuçlar ışığında sistemde önce BT fazı, ardından BZ fazı ve en sonunda da BT-BZ sisteminden BZT fazı oluşmaktadır.

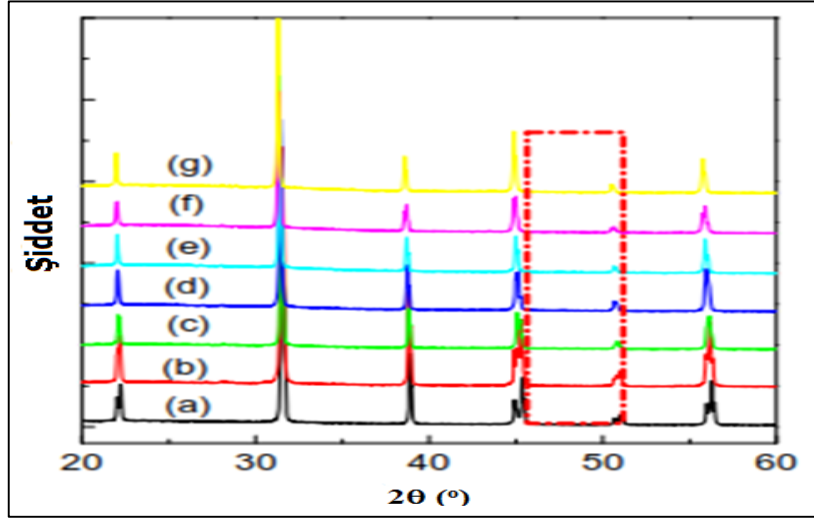
BaTiO_3 , BaZrO_3 'den daha hızlı bozunduğundan dolayı, BZT oluşumu, BT fazının BZ latisi içerisine difüzyonuyla meydana gelir. Bu nedenle BZT' nin morfolojisi ara basamakta oluşan BZ' in morfolojisine bağlıdır ve ara basamakta elde edilecek BZ' nin morfolojisi kontrol edilerek nihai ürünün de morfolojisi kontrol edilebilir (Bera and Rout, 2005)

3.2. Zr/Ti Oranının BZT Seramiklerinin Özelliklerine Etkisi

3.2.1. Zr/Ti oranının dielektrik özelliklere etkisi

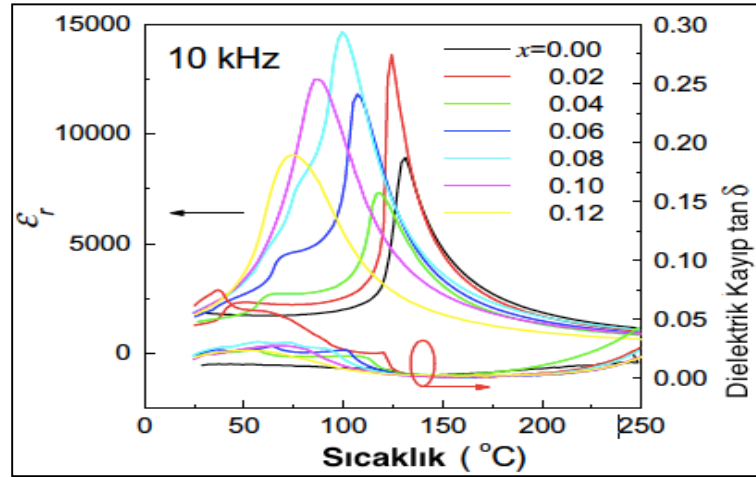
Zr içeriği molce %8'den fazla olan BZT seramikleri, maksimum dielektrik sabiti değerine sahip olduğu sıcaklığın (T_m) yakınında geniş bir permittivite piki sergilemektedirler. Sistemdeki Zr içeriği arttıkça faz geçiş sıcaklıkları birbirlerine yaklaşarak sıkıştırılmış (pinched) faz geçişi meydana gelmektedir. Bu miktar %20 civarına geldiğinde ise yapıda sadece tek bir faz geçişi gözlenmektedir. Zr miktarı daha da arttırılıp %27 civarlarına getirildiğinde BZT seramiği, tipik yaygın (diffuse) paraelektrik-ferroelektrik faz geçiş davranışını, oran daha da arttırılmaya devam ettiğinde ise karakteristik relaksör davranışını sergiler.

BZT sisteminde, Zr miktarının artışıyla beraber XRD paternindeki pikler daha küçük 2θ açısına (sola doğru) kaymaya başlar (Şekil 3.3). Bu kaymanın sebebi ise atomik yarıçaplardaki farklılık (hücre parametresi büyümesi) ile açıklanabilmektedir: Zr^{4+} 'ün iyonik yarı çapının (0.98 Å), Ti^{4+} (0.72 Å) den daha büyük olmasından dolayı, artan Zr miktarıyla beraber latis içerisine daha fazla Zr atomu dahil olmakta ve bu da tetragonal latisteki c/a oranını düşürerek yapıyı ortorombiğe dönüştürmektedir. Ayrıca, Zr içeriğine bağlı olarak dielektrik ve dielektrik kayıp değerleri etkilenmektedir (Kuang et al., 2009).



Şekil 3.3. Farklı oranlarda (x) Zr içeriğine sahip $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ seramiklerinin XRD desenleri; a) 0, b) 0.02, c) 0.04, d) 0.06, e) 0.08, f) 0.10 ve g) 0.12

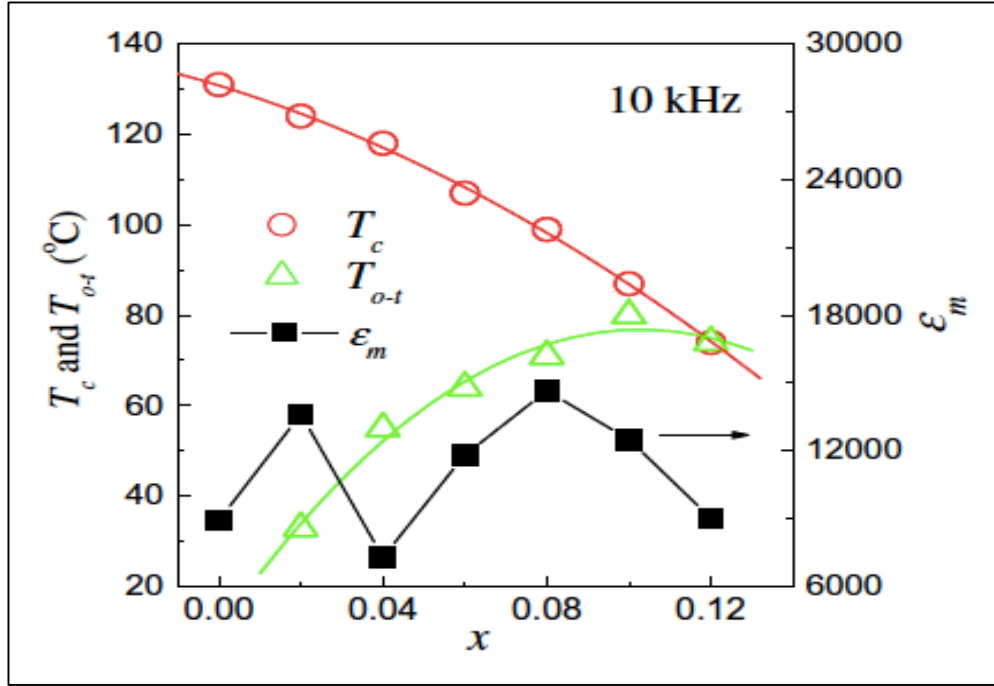
Kaynak: Kuang et al., 2009



Şekil 3.4. 10 kHz' da frekans değerinde $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ seramiklerinin sıcaklığa bağlı olarak dielektrik sabiti ve dielektrik kayıp değerlerinin değişimi

Kaynak: Kuang et al., 2009

Artan Zr değeri ile beraber BZT sisteminin Curie sıcaklığı da etkilenmektedir. Buradaki önemli bir detay $0.02 \leq x \leq 0.08$ değerleri arasında Curie sıcaklığı (T_c) pikinden ayrı bir pikin daha var olmasıdır. Bu pikin görüldüğü sıcaklık tetragonal fazdan ortorombik (T_{o-t}) faza geçiş olan bir ferroelektrik-paraelektrik faz geçişidir. Bu geçiş sıcaklığı daha belirgin olarak grafiğin sağ tarafında bulunan dielektrik kayıp değerlerinden görülebilir. Şekil. 3.5'de artan Zr değerlerine karşılık meydana gelen faz geçiş sıcaklıkları T_c ve T_{o-t} değerleri ve maksimum permittivite değerleri görülmektedir.



Şekil 3.5. $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ sisteminde artan x değerlerine karşı yapıda meydana gelen maksimum permittivite ve faz geçiş sıcaklıkları değişimi (Kuang ve ark. 2009)

Kaynak: Kuang et al., 2009

Burada artan x değerleri ile T_c sıcaklığı düşmekte ve buna karşılık olarak da T_{o-t} sıcaklığı yükselmektedir. BZT sisteminde ferroelektrik-paraelektrik faz geçiş sıcaklığı (T_c) düşerken ferroelektrik-ferroelektrik faz geçiş sıcaklığı ise artmaktadır. Bu duruma sıkıştırılmış (pinched) faz geçişi denilmektedir (Zhi et al., 2007). Bahsedilen sıkıştırılmış faz geçişi Kuang et al. (2009)'ın çalıştığı sistemde $x=12$ değerinde ortaya çıkmaktadır.

Literatürden de bilindiği üzere dielektrik geçirgenliğin en yüksek olduğu sıcaklık artan Zr içeriği ile beraber düşmektedir. BZT seramikleri Zr' nin perovskit latisteki homojen olmayan dağılımı ve tanelerdeki mekanik gerilmelerden dolayı, bu geçiş sıcaklığının yakınlarında geniş bir permittivite-sıcaklık eğrisi göstermektedir (Tang et al., 2004). Genellikle Zr^{4+} iyonunun $BaTiO_3$ seramikleri içine katılanması Curie sıcaklığında düşmeye neden olur. Bu durumun gerçekleşmesinden iki olay sorumludur: Zr^{4+} iyonunun çapı (0.98) Ti^{4+} ionunkinden daha büyük olduğundan, Zr iyonun ABO_3 perovskit latiste Ti yerine geçmesi B-bölgesi iyon ile oksijen arasındaki bağ kuvvetini azaltacaktır. B-O bağları zayıfladığında ise B-bölgesi iyonu kendi pozisyonunu ancak

daha düşük sıcaklıktaki tetragonal ferroelektrik durumda devam ettirebileceğinden, Curie sıcaklığı düşer. Diğer taraftan, B-O bağlarının zayıflaması oktahedronun daha zayıf bir şekilde değiştirmesine neden olur. Ayrıca bu iki iyonun yer değişimi B-O zincirleri arasındaki beraber titreşiminde kırılmaya neden olabilir. Bu da c/a oranında bir düşüşe sebebiyet verir. Bu düşüş de T_c sıcaklığının azalmasına neden olur (Lee and Kang, 2002; Huo and Qu, 2006; Sawangwan et al., 2008)

Faz geçiş sıcaklığında meydana gelen genişlemeyi tanımlamak için modifiye edilmiş bir Curie-Weiss kuralı benimsenmiştir (Uchino and Numura, 1982);

$$\frac{1}{\epsilon_r} - \frac{1}{\epsilon_m} = \frac{(T - T_m)^\gamma}{C'} \quad (3.2)$$

Burada γ ve C' sabit olarak kabul edilir ve $1 \leq \gamma \leq 2$ arasındadır. γ değişkeni faz geçişinin karakteri hakkında bilgi verir. $\gamma = 1$ değeri için faz geçiş davranışı Curie-Weiss kuralında olduğu gibidir fakat $\gamma = 2$ olduğu durumda yapıda tamamen difüz (yaygın) bir faz geçişi söz konusudur.

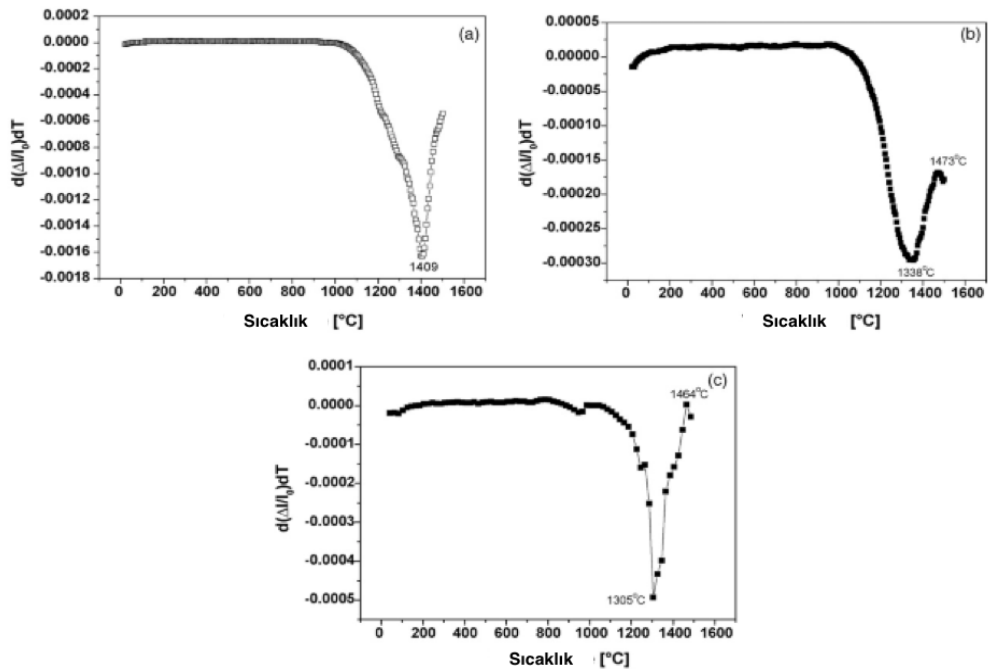
Relaksör davranışın ortaya çıkmasında mikroskobik ve lokal kompozisyon dalgalanmaları, mikropolar bölgelerle makropolar bölgelerin birbiriyle birleşmesi ve lokal gerilmeler esnasında meydana gelen bölgesel düzensizlikler gibi nedenler söz konusudur (Lee and Kang, 2002; Vugmeister and Glinichuk, 1990). Araştırmacılar karışım oksit sistemlerinde, rastgele dağılmış olan elektriksel alanların ve/veya gerilim alanlarının bu sistemlerde relaksör davranışa neden olan başlıca etken olduğunu rapor etmişlerdir (Lee and Kang, 2002; Vugmeister and Glinichuk, 1990). Perovskit tipi yapılarda, relaksör davranışın ortaya çıkabilmesi için en az iki adet katyonun A ya da B bölgelerinden birinde beraber bulunması gerekmektedir. BZT ($\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$) sisteminde B bölgelerinde Zr^{+4} ve Ti^{+4} katyonları beraber bulunur. B bölgesindeki iyonların katyon düzenlenmesine (ordering) ve polar bölgelerin stabilizasyonuna dair farklı etkileri katyonların polarize edilebilirlikleri ve perovskit yapının tolerans faktörüne göre belirlenebilir. Herhangi bir iyonun kristal yapı içerisindeki uygunluğunu gösteren tolerans faktörü perovskit yapı kararlılığı için de bir göstergedir ve Eşitlik 3.3' de sunulduğu gibi hesaplanmaktadır (Rout et al., 2007).

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad (3.3)$$

Burada R_A , A bölgesinde bulunan iyonun yarıçapı, R_B , B bölgesinde bulunan iyonun yarıçapı ve R_O ise oksijen atomunun yarı çapıdır. t değeri arttığında normal ferroelektrik faz kararlı hale gelir. Baryum titanat yapısında Ti^{4+} katyonları normal ferroelektrik yapıyı kararlı hale getirdiğinden dolayı, B-site da bulunan Zr^{4+} iyonları normal ferroelektrik yapıyı kararsız hale getirici etki gösterir ve yüksek iyonik çapı ve düşük polarizasyon özelliğinden dolayı da paraelektrik özellik gösterir. BZT seramiklerinin normal ferroelektrik karakteristiktan relaksör ferroelektriğe geçişlerinin sebebi Zr^{4+} iyonunun çapının daha büyük olmasıdır.

3.2.2. Zr/Ti oranının sinterleme davranışına etkisi

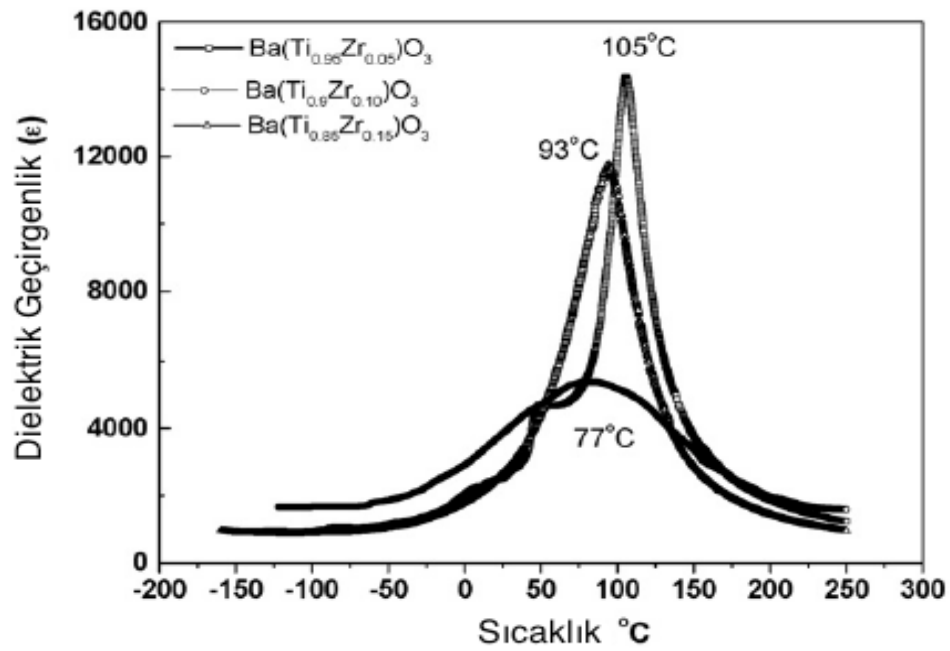
BZT yapısındaki Zr/Ti oranı yalnızca malzemenin elektriksel ve fiziksel özelliklerini değil, aynı zamanda sinterleme davranışını da etkilemektedir. Moura ve ark. (2008) yapmış oldukları çalışmada $Ba(Ti_{0.95}Zr_{0.5})O_3$, $Ba(Ti_{0.9}Zr_{0.10})O_3$ ve $Ba(Ti_{0.85}Zr_{0.15})O_3$ karışımlarını hazırlamış ve bunların sinterlenme davranışlarını incelemişlerdir. Sinterleme sonucu seramiklerde meydana gelen boyca çekme oranları Şekil 3.6' da gösterilmektedir.



Şekil 3.6. 1550°C' de 2 Saat sinterlenmiş molce farklı oranlarda Zr içeren BZT seramiklerinin boyca çekme oranları; a) %5 mol Zr içeren, b) %10 mol Zr içeren, c) %15 mol Zr içeren numuneler

Kaynak: Moura et al., 2008

Bu çalışmada, Zr/Ti oranı arttıkça hazırlanan karışımların sinterleme sıcaklıklarının azaldığı tespit edilmiştir ve bu durum tane sınırlarına ZrO_2 'nin segregasyonu ile açıklanmıştır. Moura et al. (2008) daha sonra aynı çalışma içerisinde artan Zr içeriği ile beraber Curie sıcaklığının ve faz geçiş davranışının değişimini incelemiştir. Artan Zr içeriği bağli olarak, Zr miktarı arttıkça kristal yapıda meydana gelen değişimden dolayı Curie sıcaklığının düştüğü tespit edilmiştir (Şekil 3.7). Ayrıca, artan Zr içeriğinin normal ferroelektrik-paraelektrik faz geçiş davranışından relaksör tipi davranışa neden olduğu vurgulanmıştır (Moura et al., 2008; Wada et al., 1999; Park et al., 1999; Simon et al., 2005)



Şekil 3.7. Artan Zr içeriğine bağli olarak Curie sıcaklığının, dielektrik sabitinin ve faz geçiş davranışının gelişimi

Kaynak: Moura et al., 2008

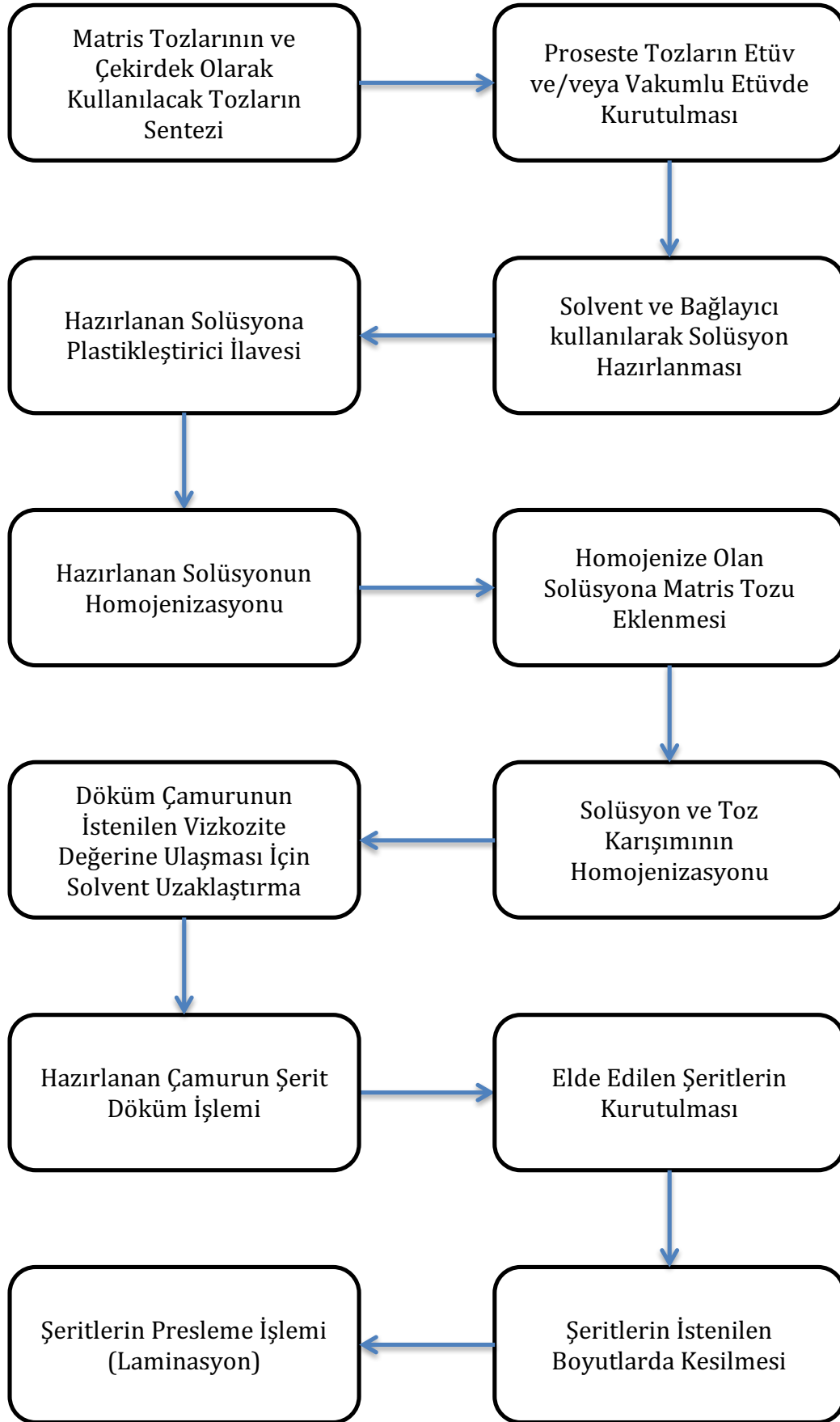
3.3. BZT Seramiklerinin Kullanım Alanları

Baryum stronsiyum titanat (BST) yüksek dielektrik sabitinden dolayı, ileri hafıza (advanced memory) cihazlarında, silika (SiO_2) yerine dielektrik malzeme olarak kullanılmaktadır. Yüksek dielektrik sabiti, yüksek bozulma (breakdown) dayanımı, düşük kaçak (leakage) akımı özellikleri BST'yi Dynamic Random Access Memory (DRAM) uygulamaları için aday bir malzeme yapmıştır. (Tagantsev et al., 2003). Ancak, BST yüksek elektrik alan altında elektriksel özelliklerini koruyamamakta ve yüksek elektriksel kayıplar göstermektedir.

Son zamanlarda, seramik kapasitörlerin, DRAM ve ayarlanabilir (tunable) mikrodalga cihazların üretiminde BST yerine alternatif olarak baryum zirkonyum titanat (BZT) kullanılmaya başlanmıştır. Baryum titanat (BaTiO_3) ve baryum zirkonatin katı çözeltisi $\text{Ba}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$, BST katı çözeltisi ile büyük benzerlikler göstermektedir. Curie sıcaklığının (T_c) biraz üzerinde bulunan paraelektrik bölgede, BZT ayarlanabilir (tunable) dielektrik cihazlar ve DRAM uygulamaları için ilgi çekici bir alternatiftir. BZT, frekansa bağlı olarak, yüksek dielektrik sabiti, düşük kaçak akımı ve düşük dielektrik dağılımı sağlamaktadır. Yüksek kalitede kurşun (Pb) esaslı relaksör eldesi zor olduğundan BZT buradaki boşluğu doldurmadaki en büyük adaydır.

4. ŞERİT DÖKÜM YÖNTEMİ

Şerit döküm yöntemi çoğunlukla ince ve düzgün seramik parçaların üretiminde kullanılmaktadır. Bu yöntem, 25-750 µm kalınlığında parçaların üretimine olanak vermektedir. Elektronik endüstrisinde yaşanan gelişmeler şerit döküm prosesini bu endüstri için oldukça önemli bir proses haline getirmiştir. Şerit döküm yöntemi ilk olarak İkinci Dünya Savaşı sırasında dielektrik malzemelerin üretiminde kullanılmıştır. Bunun ardından alüminyum oksit ve berilyum altlıkların üretiminde de bu proses kullanılmıştır. Bu proses, Howalt ve arkadaşları tarafından 1947 yılında keşfedilmiş ve Glenn Howatt tarafından patentlenmiştir (Mistler and Twinname, 2000). Şerit döküm yöntemine ait genel bir akım şeması Şekil 4.1’de sunulmuştur.



Şekil 4.1. Şerit döküm prosesi genel akım şeması

Şerit döküm yöntemi, genellikle kapasitörler, dielektrik malzemeler ve piezoelektrik malzemelerin üretiminde sıklıkla kullanılır. Bu metotla kurşun-zirkonyum-titanat (PZT), baryum titanat (BaTiO_3), sodyum-potasyum-niyobat (KNN) malzemeleri üretilmektedir (Howatt ve ark. 1947).

Şerit döküm prosesinin en önemli basamağı, şerit döküm çamurunun hazırlanması olarak belirtilebilir. Hazırlanan çamurun niteliği, elde edilecek şeritlerin kalitesini, presleme sürecini ve sinterlenmiş seramik malzemenin özelliklerini doğrudan etkilediğinden dolayı çok büyük önem taşır. Döküm için hazırlanacak çamurda, toz ve templatelerin (çekirdeklerin) haricinde, bağlayıcı(lar), plastikleştirici(ler), solvent(ler), köpük oluşumunu önleyici deflökülanlar gibi çok sayıda organik ve inorganik malzemeler bulunmaktadır.

Şerit döküm sürecinde kullanılacak tozlarda aranan başlıca özellikler;

- Tozların dar bir tane boyut aralığına sahip olması;
- Tozların aglomere olmaması,
- Kullanılacak olan tozun şekli (küresel, kübik vs.)

Ayrıca şerit döküm prosesinde kullanılacak olan matris tozunun yüzey alanının biliniyor olması oldukça önemlidir. Şerit döküm tozları birbirine bağlayan bir polimer matrisi gibi düşünülürse, şeridin yüzeye dökümünde ve şekillendirilmesinde kullanılacak bağlayıcı ve plastikleştiriciler birebir toz yüzeyi ile etkileşime girdiğinden, kullanılacak bağlayıcı ve plastikleştirici miktarı doğrudan proseste kullanılacak tozun yüzey alanı ile alakalıdır. Kullanılacak tozun yüzey alanı arttığında bununla doğru orantılı olarak kullanılacak organik miktarı da artmaktadır (Mistler ve Twinname, 2000).

Şerit döküm prosesi, bir bakıma sıvı şekillendirme prosesi olduğundan, eklenecek tüm malzemelerin (toz, bağlayıcı, plastikleştirici vs.) bu sıvının içerisinde hareket etmesi ve daha da önemlisi eklenecek olan bağlayıcı ve plastikleştiricinin de bu çözücü içerisinde çözünmesi gerekmektedir.

4.1. Şerit Döküm Prosesinin Bileşenleri

4.1.1. Solventler (Çözücüler)

Şerit döküm prosesi kullanılan çözücü (solvent) çeşidine göre sulu (aqueous) ve susuz (non-aqueous) olmak üzere temelde ikiye ayrılmaktadır. Non-aqueous çözücü sistemler şerit dökümünün ilk kullanılmaya başladığı yıllardan günümüze kadar gelen süreçte en çok tercih edilen sistem olmuştur. Non-aqueous solvent ile hazırlanan döküm çamurlarıyla, solventlerin düşük kaynama noktalarından dolayı, döküm işleminin ardından hızlı buharlaşarak daha kısa sürede şerit eldesi sağlanabilmektedir. Solvent bazlı çözücü sistemlerinin daha çok tercih edilmesinin bir diğer nedeni kolay ve sorunsuz kurumalarıdır.

Çamur hazırlamada kullanılan solventler genellikle tek bileşenli olarak kullanılmazlar. Daha çok iki veya daha fazla solventin kullanıldığı azeotropik karışımlar (hacimce %68 toluen, %32 etanol gibi) tercih edilmektedir. Tek bileşen yerine iki veya daha çok bileşenli çözücü sistemlerinin kullanılmasının avantajı ise daha nitelikli ve sorunsuz şeritlerin elde edilebilmesidir. Geçmişten günümüze şerit döküm prosesinde kullanılan bazı solventlerin listesi Çizelge 4.1’ de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Şerit döküm prosesinde kullanılan bazı solventler

Solvent Karışımları	
Metil etil keton (MEK)	Toluen
MEK / %95 etanol	1, 1, 1 trikloretilen (TCE)
MEK / susuz etanol	Toluen / %95 etanol
Ksilen / %95 etanol	MEK / %95 etanol/ toluen
Ksilen / susuz etanol	MEK / metanol / bütanol
MEK / toluen	MEK / aseton

Çizelge 4.1’den de görüldüğü üzere bu proseste kullanılabilecek bir ok solvent çeşidi ve karışımı mevcuttur. Bunlardan hangisinin proses için uygun olduğuna karar

verilirken kuruma hızları, güvenlik, maliyet vs. gibi kriterler de göz önünde bulundurulmaktadır.

Günümüzde gelişen teknoloji ile beraber artan çevre bilinci ve duyarlılığı, şerit dökümde kullanılan solvent içeriklerinde de kendini göstermektedir. Solvent bazlı sistemlerle üretim, sulu bazlı sistemlere göre daha kolay olsa da işin insan sağlığı ve çevre duyarlılığı düşünüldüğünde artık yavaş yavaş solvent bazlı sistemlerden su bazlı sistemlere bir geçiş yaşanmaktadır. Su bazlı çözücü kullanılan sistemlerin, solvent bazlı sistemlere göre en büyük avantajları çevreye ve insan sağlığına dost olmalarıdır. Ayrıca bir diğer artısı da su bazlı sistemlerin solvent bazlı sistemlere göre maliyetinin çok daha düşük olmasıdır. Her ne kadar su bazlı sistemler maliyet yönünden çok daha uygun olsalar da su bazlı sistemlerin proses kontrolü solvent bazlı olanlara göre çok daha zordur. Bu zorluk çamur hazırlama aşamasından (viskozite, pH, vs.) şeritlerin dökümü ve kurutma koşullarının hassasiyetine kadar devam etmektedir.

4.1.2. Bağlayıcılar

Bağlayıcılar şerit döküm prosesinde kullanılan en önemli katkı malzemeleridir. Başlangıçta, döküm için çamur hazırlama esnasında, yapıda toz, solvent gibi birçok bileşen bulunur. Döküm işlemi gerçekleştirildiğinde, solventler yapıdan uzaklaşır, ortamda bulunan bağlayıcılar ise yapıda tozların ve diğer katkıların etrafını sararak onları bir arada tutar. Dolayısıyla, bağlayıcılar, ham şerit özelliklerinden dayanım, esneklik, plastiklik, lamine edilebilirlik, dayanıklılık, sertlik, düzlük gibi özellikler üzerinde de önemli etkilere sahiptir.

Çamur hazırlama aşamasında kullanılacak bağlayıcıyı belirlerken bağlayıcının; çözünürlük, viskozite, fiyat, mukavemet, T_g (camsı geçiş sıcaklığı) ya da T_g ' yi modifiye etme özelliği, tozun kalsinasyon atmosferi, kalıntı kül ve bağlayıcının bünyeden uzaklaşma sıcaklığı göz önüne alınmalıdır. Şerit döküm prosesinde istenilen özellikte ham şeritler üretmek için çok çeşitli bağlayıcılar kullanılmaktadır. Temelde bağlayıcılar poliviniller ve poliakrilatlar olmak üzere iki aileden meydana gelmektedirler. Bunların birbirlerine karşı çeşitli artıları/eksileri olmakla beraber aralarındaki temel farklılık yanma/kalıntı karakteristiklerinden ileri gelmektedir.

Son yıllarda artan su bazlı döküm çamuru hazırlama çalışmalarıyla beraber, bağlayıcı olarak selüloz kullanımına yönelik çalışmalar da buna paralel olarak artmaktadır. Şerit döküm çamurlarında kullanılan bazı selüloz tipi bağlayıcılara örnek

olarak selüloz asetat-bütrat, nitroselüloz, metil selüloz, hidroksietil selüloz ve hidroksipropil metil selüloz verilebilir. Selüloz tipi bağlayıcılarda karşılaşılan başlıca ve en büyük sorun bu bağlayıcıların kalınlaşma (thickening) özelliğidir. Metil selüloz ve etil selüloz oldukça viskoz solüsyonlar oluşturmakta ve bu da şerit döküm prosesine zarar vermektedir. Selüloz tipi bağlayıcıların kullanıldığı döküm çamurlarında yaşanan kalınlaşma problemini aşmak için çamura fazladan solvent (su) eklemek gerekmektedir. Bu eklenen fazladan solvent, çamurun katı yüzdesini düşürmektedir. Katı yüzdesinin düşüşü ise kuruma küçülmesinin artışına, çatlak oluşumuna ve şeritte poroziteye sebep olmaktadır.

Selüloz bazlı bağlayıcıların kullanıldığı döküm çamurlarında karşılaşılan bir diğer başlıca sorun ise çamurdaki havayı boşaltma (deairing) problemidir. Selüloz bağlı çamurlar dökülecek şeritlerde büyük baloncuk popülasyonları oluşturma eğilimindedir. Bu da hazırlanan çamurun ekstra işlemlerden geçirilmesi için ekstradan işlem basamakları gerektirmektedir. Bu nedenle çalışmalarımızda selüloz esaslı bağlayıcılar kullanılmıştır.

4.1.3. Plastikleştiriciler

Şerit döküm çamurlarının büyük bir çoğunluğunda en az bir adet ‘plastikleştirici’ adı verilen katkılardan kullanılmaktadır. Plastikleştiricinin çamurda kullanılmasının amacı, döküm sonucu oluşan ham şeritlerin kırılmadan hareket etmesini sağlamaktır. Şerit döküm üretiminde kullanılan plastikleştirici tipleri iki başlık altında incelenmektedir. Bunlara literatürde Tip 1 ve Tip 2 türü plastikleştiriciler adı verilmektedir. Tip 1 plastikleştiriciler bağlayıcının polimer zincirlerini yumuşatarak onların uygulanan kuvvet altında gerinmesini sağlamaktadır. Bu tip bağlayıcılar literatürde T_g düzenleyici ya da bağlayıcı çözücü diye de adlandırılmaktadır. T_g bağlayıcı olarak kullanılan polimerin camsı geçiş sıcaklığını belirtmektedir. Belirtilen T_g sıcaklığının altında polimer kristalin halde ve bu sebepten dolayı da esnekliği kısıtlı iken, bu sıcaklığın üzerinde ise polimer daha sıvı karakterde olduğundan polimer zinciri çok daha esnektir. Herhangi bir polimerin ya da camın yumuşama karakteristiği belirtilirken onun T_g sıcaklığı üzerinden yorum yapılmaktadır.

Tip 1 türü plastikleştiriciler bir polimer zincirinin T_g 'sini iki şekilde düzenleyebilirler. Bunlardan ilki polimer zincirinin uzunluğunu kısaltarak, ikincisi ise polimer zincirini kısmen çözerek T_g değişimine neden olur. Bu mekanizmalardan ikisi

de aynı sonucu vermektedir. İkisi de uygulandığında uygun T_g sıcaklığında şeritler daha esnek hale gelir.

Tip 2 türü plastikleştiriciler ise şerit matrisi içerisinde yağlayıcı görevi görmektedir (Cannon et al., 1989). Solvent bazlı şeritlerin bir kısmı Tip 2 türü plastikleştirici içermektedir. Bu tür plastikleştiriciler kurumuş olan şeritlerde polimer zincirleri arasında meydana gelebilecek çapraz bağlanmayı (cross-linking) önleyerek kurumuş şeritlerdeki polimer zincirinin mobilitesinin artmasını sağlamaktadır. Tip 2 türü plastikleştiricilerin sağladığı faydalardan biri de şeritlerin kururken meydana gelen kayma incelmesi davranışlarını iyileştirmesi olarak gösterilmektedir. Şerit döküm çamurları genellikle yüksek oranda katı içerdiklerinden pseudoplastik (kayma incelmesi) davranışı göstermeye meyillidirler. Çok ince taneli ve/veya yüksek yüzey alanına sahip tozlarla çalışıldığı durumlarda bu pseudoplastisite daha da artmaktadır. Böyle durumlarda Tip 2 türü plastikleştiriciler, şeritlerin kuruma aşamasından evvel çamurun düşük-kayma viskozitesini düşürerek kayma incelmesi olayını önlemektedirler. Bu durum aynı zamanda doktor bıçağı prosesinde de faydalı olmaktadır.

4.2 Şerit Döküm Çamuru Hazırlama

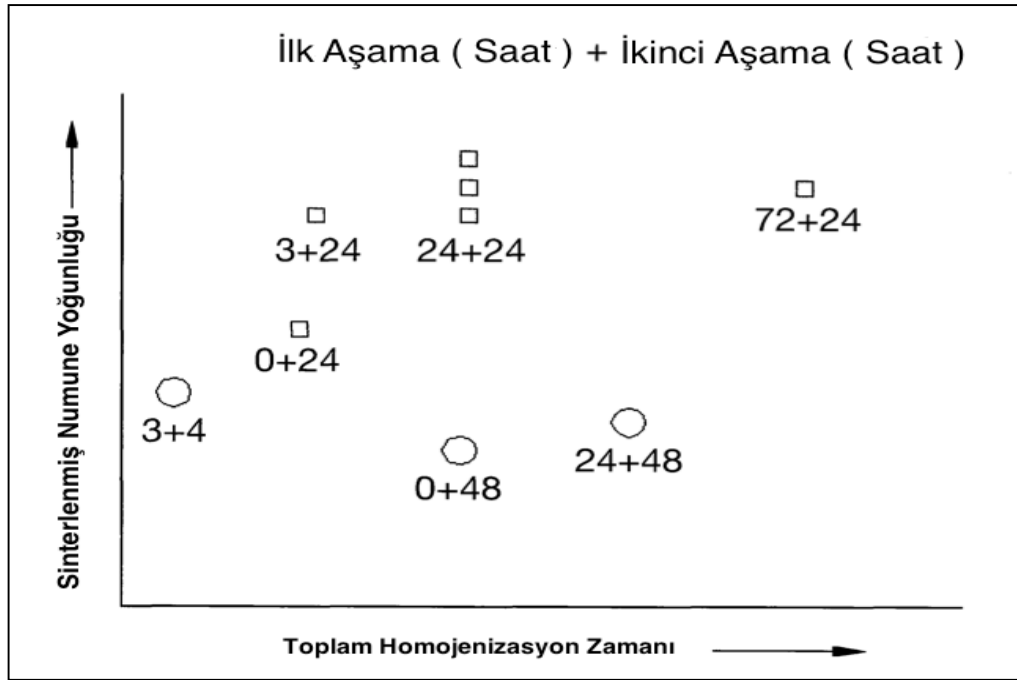
Döküm çamuru hazırlanmadan evvel yapılan hazırlıklar genellikle tozun hazırlanması aşamasını içermektedir. Öncelikle kullanılacak tozun kuru olması ve 100°C civarı sıcaklıkta bulunan etüvden alınıp doğrudan bilyalı değirmene ilave edilmesi gerekir. Bunun sebebi ise tozda fiziksel olarak adsorblanan suyun çamur viskozitesinde değişimlere ve kurumuş şeritlerde poroziteye neden olabilmesidir (Stetson and Gyurk, 1972).

Şerit döküm çamuru toz, bağlayıcı, plastikleştirici vs. gibi çok miktarda bileşen içerdiğinden tüm bu bileşenlerin homojen bir şekilde karışması çamur ve elde edilecek şeridin özellikleri açısından çok önemlidir. Şerit döküm prosesinde homojenleştirme aracı olarak genellikle bilyalı değirmen kullanılmaktadır. Bunun yanında mekanik karıştırıcı ya da ultrasonik de homojenleştirici olarak bu proseste kullanılır.

Döküm çamurları özelliklerinden bahsedilirken genellikle “% katı miktarı” üzerinden ifade edilir. Kullanılan % katı miktarı; toz öz kütlesine, tane boyutuna ve dispersant efektifliği parametrelerine göre %20 ve %90 arasında değerler arasında yer almaktadır. Bu aşamada kullanılacak olan katı miktarı optimize edilmelidir. Aksi

takdirde fazladan eklenen solvent miktarı hem maliyeti arttırmakta hem de kurutma prosesini zorlaştırmaktadır.

Homojenizasyon süresinin sinterlenmiş numunenin yoğunluğuna etkisine yönelik bir çalışma da ilk olarak solvent, dispersant ve toz karıştırılmış ikinci aşamada ise bağlayıcı ve plastikleştirici karıştırılıp karıştırma süresinin sinterlenmiş numunenin yoğunluğu üzerindeki değişimi incelemiştir. Yapılan çalışmaya ait grafik Şekil 4.2’de sergilenmektedir (Shanefield and Minstler, 1974).



Şekil 4.2. Çamur hazırlama evresinde her bir farklı homojenizasyon süresinin alüminanın sinterleme yoğunluğuna etkisi

Kaynak: Shanefield and Minstler, 1974

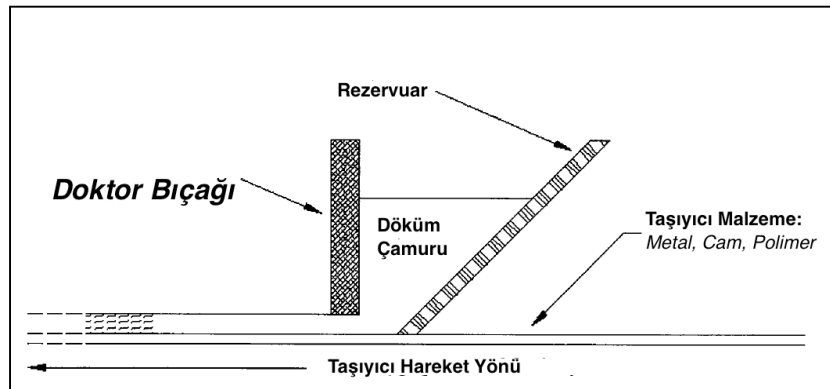
Yapılan çalışmanın sonucunda optimum karıştırma süresinden çok veya az karıştırılması durumlarında sinterlenmiş numunedeki yoğunluğun düşük olduğu görülmektedir. Az karıştırma süresinin etkisi aglomerelerin tam olarak kırılmayıp oluşan yapının homojen olmaması ile açıklanmaktadır. Uzun süre karıştırmanın etkisi ise iki türlü açıklanabilmektedir. Bunlardan ilki uzun süren karıştırmanın etkisiyle kullanılan bağlayıcının (özellikle polivinil bütrol) belirli bir süre sonra dispersant ile yer değiştirip ham yoğunluğu ve buna bağlı olarak da sinterlenmiş yoğunluğu düşürmesidir. Bunlardan ikincisi ise tüm bileşenlerin ilk aşama olmaksızın doğrudan karıştırılmasıyla açıklanmaktadır.

Homojenizasyon aşamasından sonra, hazırlanan çamura yapılması gereken son bir işlem basamağı daha mevcuttur. O da döküm çamurunun havasını alma (de-airing) işlemidir. Bu işlemin amacı karıştırma/homojenizasyon sırasında çamur içerisinde kalan havayı dışarı atmaktır. Hava kabarcıkları şerit döküm ürünlerinde hatalara neden olmaktadır. Delikler kuruma esnasında delik çevresindeki tabakanın da çatlamasına yol açarak istenilen özelliklerde şeritler elde etmeyi olanaksız kılar. Günümüze kadar döküm çamurunu hava kabarcıklarından arındırmada kullanılan en yaygın teknik, vakum altında çamurun hafifçe karıştırılması ya da çalkalanmasıdır. Çalkalama işlemi pesudoplastik çamurlarda viskoziteyi azaltacağından hava kabarcıklarından arındırma işlemini daha kolaylaştırmaktadır.

Vakum bulunmayan ortamlarda ise bu işlem genellikle çamurun çok düşük rpm değerlerinde (10 rpm gibi), 24 saat veya daha fazla sürede bilyalı değirmende karıştırılmasıyla yapılabilmektedir.

4.3. Şerit Döküm Prosesi

İstenilen ve belirlenen özelliklere sahip çamur eldesi gerçekleştirildiğinde çamur şerit döküm makinesi içerisinde yer alan rezervuara dökülür. Ardından cihaz çalıştırılır. Burada kullanılacak şerit döküm cihazının tasarımına göre iki tür hareket mevcuttur. İlki doktor bıçağı ve rezervuarın sabit durup, alttaki taşıyıcı yüzeyin hareketi gerçekleştirip şeritlerin elde edildiği sistemlerdir (Şekil 4.3). İkincisi ise taşıyıcı yüzeyin sabit olup rezervuar ve doktor bıçağının hareket edip döküm yaptığı sistemlerdir. Bunlardan en yaygın kullanılanı ise ilk sistemdir.



Şekil 4.3. Geleneksel bir doktor bıçağı şekli

Kaynak: Mistler and Twinname, 2000

Döküm işlemi kullanılacak malzemeye göre belirlenen bir altlık üzerine gerçekleştirilir. Altlık olarak kullanılan malzemeler genellikle cam, polimer ya da metaldir. Burada önemli olan kullanılacak altlık malzemenin yüzey geriliminin minimum olmasıdır.

Şerit döküm prosesinde genellikle kalın filmler ($>25 \mu\text{m}$) üretilmektedir. Bu üretilen şeritlerin kalınlığı ise doktor bıçağı ile taşıyıcı arasındaki mesafe (bıçak aralığı) ile ayarlanır. Ayrıca üretilecek şeritlerin kalınlığı, taşıyıcı hızı, çamur viskozitesi ve kuruma çekmesi ile de doğrudan alakalıdır.

Kurutma işleminden sonra şeritlerde sadece toz, bağlayıcı, plastikleştirici ve diğer bileşenler kaldığından bu işlem kontrollü gerçekleştirilmektedir. Kurutma işlemi solvent bazlı çözücülerin ya da su bazlı çözücülerin kullanılmasına göre farklılık göstermektedir. Solvent bazlı çözücü sistemlerinde kullanılan solventlerin kaynama noktaları çok düşük olduğundan solvent ile hazırlanan şeritlerin kuruması oda sıcaklığında kolayca gerçekleşebilmekte ve su bazlı sistemlere göre nispeten daha kolay olmaktadır. Burada dikkat edilmesi gereken nokta çözücüler genelde insan sağlığına zararlı organik yapılardan meydana geldiğinden kurutmanın insan sağlığını tehlikeye atmayacak önlemler ile gerçekleştirilmesidir.

Su bazlı çözücü sistemleri kullanılarak hazırlanan şeritlerin kurutması ise çok daha zor, zaman alan ve dikkat isteyen bir prosestir. Kurutma esnasında, kurutma atmosferindeki sıcaklık ve nem çok önemlidir. Bunlarda meydana gelen ufak değişim ve dalgalanmalar dahi kurumaya bırakılan şeritlerde çatlaklara vs. neden olmaktadır. Kurutma işlemi esnasında çatlak oluşumu önlemek açısından kuruyan şerit taşıyıcı yüzeyine bir miktar yapışmalıdır. Fakat bu yapışma miktarı şerit özelliklerini kötü etkileyecek boyutta olmamalıdır.

Kurutma sıcaklığı, çamurda kullanılan çözücü veya çözücülere göre belirlenmelidir. Bu sıcaklık kullanılan çözücünün kaynama noktasının altında olmalıdır. Buharlaşma başlangıçta bünyede çok fazla miktarda çözücü bulunduğundan yavaştır. Kurutmanın bu ilk aşamasında dikkat edilmesi gereken durum, yüzeyde hava kabarcıkları içeren bir kabuğun oluşmamasıdır.

Çözücü bünyeden uzaklaştıkça, kuruyan yüzey ile sıvı arasındaki kapiler kuvvet taşınımı sağlamaktadır. Ayrıca çözücünün buharlaşması ile bünyede çekme(büzülme) meydana gelir ve bunun sonucunda da taneleri birbirine yaklaşarak aralarındaki

bağlayıcının da etkisiyle bir toz-polimer matrisi oluşturur. Çekme (büzülme) işlemi şeridin z eksenine boyunca meydana gelir (Mistler ve Twinname, 2000).

4.4. Presleme (Laminasyon) Prosesi

MLCC endüstrisinde kullanılacak şeritlerin lamine edilebilme özellikleri, başka bir deyişle şeritlerden ham pelet eldesi, sinterleme prosesi öncesi en önemli basamağı oluşturmaktadır. Bu prosedür 1965 yılında W.J. Gyurk tarafından bulunmuştur (Mistler and Twinname, 2000)

Presleme (laminasyon) aşamasında kontrol edilmesi gereken temel parametreler; presleme sıcaklığı, pres basıncı ve presleme zamanı olarak belirlenmiştir. Preslemede kullanılacak sıcaklık, şeritlerin içerdiği organik bileşik miktarına bağlıdır. Burada sözü edilen organik bileşikler döküm çamurunda kullanılan bağlayıcı ve plastikleştiricilerdir. Kullanılan bağlayıcının tipi (Tip 1 veya 2) ve çamur içerisindeki plastikleştiricinin cam geçiş sıcaklığı (T_g), preslemede kullanılacak maksimum ve minimum sıcaklığın belirlenmesinde önemli rol oynar. Ayrıca kullanılacak şerit sayısı ve elde edilecek ham peletin kalınlığı da göz önüne alınarak presleme sıcaklığının tüm bünyeye yetecek düzeyde olması gerekmektedir. Normal kullanım aralığından yüksek bir sıcaklık seçildiğinde presleme sonucunda şeritlerin pres punçlarına yapışma sorunu da ortaya çıkmaktadır.

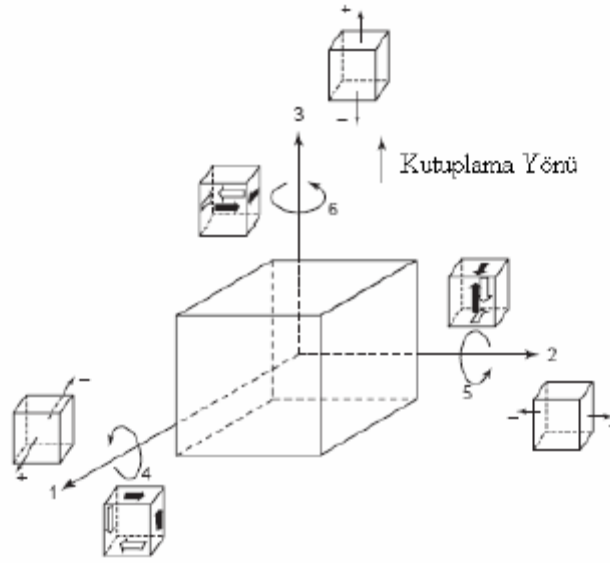
Son olarak, kullanılacak pres basıncına da özellikle dikkat etmek gerekmektedir. Optimum pres basıncından düşük basınç uygulandığında istenilen ham yoğunluktaki peletlerin eldesi mümkün olmamakta, yüksek basınçlarda ise şeritler dağılıp, yapıda distorsiyonlar meydana gelmektedir.

5. YÖNLENMİŞ ÇEKİRDEKLE KONTROLLÜ TANE BÜYÜMESİ YÖNTEMİ (TEMPLATED GRAIN GROWTH)

Piezoelektrik etki, kristalin malzemelerin mekanik gerilim uygulandığında elektrik alanı yaratması veya elektrik alana tabi tutulduğunda mekanik deformasyona uğramasıdır. Malzemenin mekanik gerilim uygulandığında polarizasyon göstermesi düz piezoelektrik etki; bunun tam tersi olan elektrik alan uygulandığında mekanik deformasyona uğraması ise ters piezoelektrik etki olarak özetlenebilir. Piezoelektrik seramik malzemelerde en yüksek performansı gösterenler PZT [$\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$], PMN – PT [$\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$], PZN – PT [$\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$] olarak bilinen kurşun esaslı malzemelerdir (Park, 1997).

Piezoelektrik malzemeler elektrik enerjisini mekanik enerjiye, mekanik enerjiyi de elektrik enerjisine çevirme özellikleri ile algılayıcı, tepkileyici ve transdüser olarak endüstriyel proses kontrolünde, iletişim alanlarında, bilgi sistemlerinde, tıbbi cihazlarda vb. birçok alanda kullanılarak endüstriyel ve günlük hayat içerisinde önemli bir yer tutarlar (Jaffe et al., 1971).

Piezoelektrik katsayı (d_{33}), piezoelektrik özelliği tanımlayan gerinim katsayısıdır. Piezoelektrik özellikler yönlerle ilgili olarak değiştiklerinden tensörlerle ifade edilirler ve bu tensörleri tanımlayan alt indisler kullanılmaktadır (Şekil 5.1.) “3” alt indisi kutuplama yönünü gösterirken “1” ve “2” alt indisler de “3” yönüne dik eksenleri ifade eder. Piezoelektrik katsayısı 3. dereceden bir tensör olup “ d_{ijk} ” değişmektedir. Yumuşak PZT için 300~600 pC/N arasında değişirken sert PZT için bu değer daha düşüktür ve 50~300 pC/N arasında değişmektedir. 3 doğrultusunda uygulanan birim gerilimin, 3 doğrultusunda oluşturduğu kutuplanmayı ifade eder ya da 3 doğrultusunda uygulanan birim elektrik alanının, yine 3 doğrultusunda oluşturduğu gerinimi gösterir (Erdağ, 2010).



Şekil 5.1. Kutuplanmış piezoelektrik malzemelerin anizotropik davranışlarını ifade etmek için kullanılan alt indis sembolleri

Kaynak: Kao K. C., 2004

Elektromekanik dönüşüm katsayısı (k_{33}) ise, piezoelektrik özelliğin etkinliğini tanımlamaktadır. Mekanik bağlaşma faktörü olarak da bilinen sabit, elektriksel enerjinin mekaniksel enerjiye veya tersi olarak mekaniksel enerjinin elektriksel enerjiye dönüşüm biçiminin ölçümünde kullanılır. Elektro-mekanik dönüşüm hiçbir zaman %100 olarak gerçekleşmez. Bu nedenle bu sabit her zaman birden küçüktür. Genellikle, piezoelektriklerin değer katsayısı olarak kullanılan, yüksek k_{33} değerleri arzu edilir. Bu değer PZT için 0.4 civarındadır (Erdağ, 2010).

Kurşun insan ve çevre sağlığına zararlı bir elementtir. Kurşun ihtiva eden piezoelektrik seramiklerin üretiminde ve kullanımları sonrası çevreye atık olarak bırakılmalarında çevre ve insan sağlığı açısından büyük tehditler oluşmaktadır. Bu nedenle kurşun esaslı piezoelektrik seramiklerin (PZT) kullanıldığı cihazların (özellikle arabalarda, farklı akıllı sistemlerde ve ses jeneratörü gibi tüketim ürünleri vb.) atıklarının depolanmasında ve geri dönüşümünde önemli problemler ortaya çıkmaktadır. Bu problemler göz önüne alınarak, Avrupa Birliği çevre politikası bu tür kimyasal olarak zehirli olan malzemelerin kullanımının azaltılmasını ve nihai olarak bunların kullanılmasının bırakılmasını hedeflemektedir (Takenaka et al., 2008). Bu nedenle 1 Temmuz 2006 tarihinde Avrupa Parlamentosu, çevre ve insan sağlığını korumak üzere elektriksel ve elektronik cihazlardaki zararlı maddelerin kullanılmasını

sınırlayan ya da yasaklayan elektronik ve elektriksel cihaz atıkları (WEEE) ve bu cihazlardaki zararlı maddelerin kullanımının sınırlandırılması (RoHS) ile ilgili yasaları yürürlüğe koymuştur. Ayrıca İsviçre, Norveç, Amerika Birleşik Devletleri'nin Kaliforniya Eyaleti ve Türkiye, Avrupa Birliği'nin konu ile ilgili yasalarını kendi ulusal veya eyalet yasalarına uyarlayarak uygulamaktadır (Rödel et al., 2009).

PZT seramiklerinin piezoelektrik katsayısı $d_{33} \sim 200-600$ pC/N ve elektromekanik dönüşüm katsayısı $k_{33} \sim 0.6-0.8$ 'iken, kurşunsuz piezoelektrik seramikler, PZT seramiklerine göre daha düşük piezoelektrik katsayısı ($d_{33} < 200$ pC/N), ve elektromekanik dönüşüm katsayısı ($k_{33} < 0.5$) değerlerine sahiptirler. Bu nedenle üretilmesi hedeflenen çevre dostu piezoelektrik seramiklerin, kullanılan PZT seramikleri kadar performans göstermesi için birçok çalışma gerçekleştirilmektedir.

Birçok kurşunsuz piezoelektrik malzeme bulunmaktadır. 1940 ve 1960'larda baryum titanat (BT), $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ (KNN) ve $Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$ (NBT) materyalleri keşfedilmiş ve günümüzde bu materyallerin kompozisyonları modifiye edilerek özellikleri geliştirilmeye çalışılmıştır (Damjanovic et al., 2010). KNN kompozisyonunda bulunan yönlenmiş $(K,Na,Li)(Nb,Ta,Sb)O_3$ seramiklerinin piezoelektrik katsayısının değeri 400pC/N rapor edilirken, genellikle yönlenmemiş KNN piezoelektrik materyallerin katsayısı 100'den başlayıp 250-300pC/N arası rapor edilmiştir.

Piezoelektrik özellik gösteren malzemelerde Curie sıcaklığı önemli bir parametredir. Kalıcı olarak mıknatıslanabilen malzemelerin (ferromanyetler) bu özelliklerini kaybettikleri sıcaklığa Curie sıcaklığı denmektedir. Bu sıcaklık seramik malzemenin endüstrideki kullanım alanları açısından önemlidir. PZT katı çözeltilerinin Curie sıcaklığı (T_c) çizgisi kübik paraelektrik faz ile ferroelektrik faz arasındaki sınırı gösterir. Morfotropik faz sınırı (MFS) ferroelektrik fazı, tetragonal faz ve rombohedral faz olmak üzere iki bölüme ayırır. MFS, sıcaklıktan hemen hemen bağımsız olup iki ferroelektrik fazın bir arada bulunduğu bir bölgedir. Ferroelektrik PZT seramiklerinin MFS' ye yakın olan kompozisyonları, yüksek piezoelektrik özellikler göstermesi dolayısıyla son yıllarda oldukça ilgi çeken malzemeler arasında yer alır. Genellikle PZT seramikleri belirli uygulamalar için katkı malzemeleri (dopant) ile modifiye edilirler ve PZT bileşikleri "katkılı" kompozisyonlar halinde kullanılırlar. Bu uygulama PZT seramik malzemelerinin elektrik özelliklerini iyi yönde geliştirmek içindir. Kurşun içermeyen piezoelektrik seramiklerin elektriksel özellikleri ise yine aynı mantık ile

ölçülmektedir. Bu özellikleri NBT seramikleri üzerinden açıklamak gerekirse; NBT' nin kristal yapısı perovskittir. NBT' de faz dönüşümünün meydana geldiği iki sıcaklık bulunur. Bunlardan birincisi 230°C'de rombohedral ferroelektrik faz ile tetragonal faz arasında gerçekleşir. İkincisi ise 520°C'de tetragonal faz ile kübik faz arasında gerçekleşir (Park, 1994). NBT seramikleri yüksek Curie sıcaklığına ($T_c = 320^\circ\text{C}$) sahiptirler. Buna rağmen sahip olduğu yüksek zorlayıcı elektrik alan (coercive field) ($E_c = 73 \text{ kV/cm}$) malzemenin kutuplanmasını zorlaştırır. Bu şekilde NBT kristalleri oda sıcaklığında piezoelektrik özelliklerin yüksek olduğu MFS bölgesinden uzaktır. Bu nedenle PZT' lere göre elektriksel özellikleri düşüktür. Bu problemi çözmek için NBT bazlı çeşitli katı çözeltiler geliştirilmiştir. Bu katı çözeltilerden bir tanesi $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3[\text{NBT-BT} (x)]$ sistemidir. Oda sıcaklığında NBT rombohedral simetriye, BaTiO_3 (BT) ise tetragonal simetriye sahiptir. Bu iki bileşenin katı çözeltisi ile rombohedral – tetragonal ortorombik faz sınırı (MFS) elde edilmiş olur. MFS yakınında NBT ve NBT-BT(x) kompozisyonları karşılaştırıldığında; NBT-BT(x) kompozisyonuna sahip seramik için kutuplama prosesinin ve piezoelektrik özelliklerinin gözle görülür oranda geliştiği ve bununla beraber zorlayıcı elektrik alanda azalmanın gerçekleştiği görülmüştür (Chu, 2000).

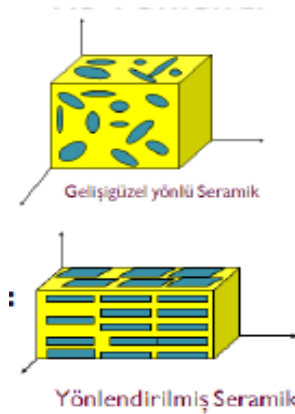
BaTiO_3 seramiklerinin genel olarak d_{33} katsayısı 120 pC/N değeri civarlarında bulunmaktadır. Bu değerler gelişigüzel yönlenmiş saf baryum titanatın değerleridir. Bu değerlerin sentezlenme metoduna göre değişip değişmediği hakkında çalışmalar bulunmaktadır. Seveyrat et al. (2007) yapmış olduğu çalışmada kimyasal olarak sentezlenen BaTiO_3 'lerin daha ince ve küçük taneli olanlarının d_{33} sabitini 260pC/N olarak bulmuşlardır. BaTiO_3 kompozisyonu ile ilgili diğer çalışmalara bakıldığında, Rehrig et al. (1999) $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.085}\text{Ti}_{0.915})\text{O}_3$, BZT-8.5 kompozisyonlarının tek kristallerinde d_{33} değerini 400 pC/N'den büyük tespit etmişlerdir. Rombohedral yapıdaki BZT-8.5 kompozisyonlarının (001) yönlerinde ise 480 pC/N değerinin elde edildiğini göstermişlerdir. Bu değer gelişigüzel yönlü saf BaTiO_3 'ın 170-190 pC/N' luk d_{33} değerine göre yaklaşık 3 kat daha fazladır. Bu verim artışı sadece kompozisyon gelişimi ile olmamış aynı zamanda (001) yönündeki piezoelektrik ve mekanik etki artışı ile gerçekleştirilmiştir (Rehrig, 1999). Yukarıda ki veriler göstermektedir ki, baryum titanat seramiklerinin yönlendirilmesi ile üretilen seramiklerin sahip oldukları d_{33} değeri, gelişigüzel yönlenmiş seramiklere göre daha yüksektir. Bu bilgi kurşun içermeyen

seramiklerin PZT seramiklerine muadil duruma gelebilmek için yönlendirilmesi gerektiğini belirtmektedir.

Kurşunsuz piezoelektrik malzemelerin elektriksel ve mekanik özelliklerini arttırmak için temelde iki adet yöntem benimsenmiştir. Bunlardan ilki kompozisyonun modifikasyonu ikincisi ise mikroyapının kontrolüdür. İnce taneli BaTiO₃ ile (Takahashi et al., 2006) ve yönlendirilmiş piezoelektrik seramiklerde (Messing et al., 2004; Kimura, 2006) belirli bir gelişim görülmüştür. Hem kompozisyonun dizaynı hem de mikroyapı kontrolünün beraber gözlendiği yapıya da (K,Na)NbO₃ bazlı malzemeler örnek verilebilir (Saito et al., 2004).

Mikroyapıyı kontrol etme yöntemlerinden biri de büyüme yönünün kontrolü ile sağlanabilmektedir. Endüstriyel olarak, belirli bir yönde yönlendirilmiş çekirdekler ile yönlendirilmiş seramikler, birçok metot ile elde edilebilmektedir. Bu metotlardan en yaygın olanlarından biri ise Yönlendirilmiş Çekirdekli Kontrollü Tane Büyümesi (TGG) yöntemidir. Bahsedilen yöntem ile yönlendirilerek büyümüş piezoelektrik seramikler, plaka şekilli çekirdekler ile üretilebilmektedir. Bu yöntemin en can alıcı noktalarından biri ise kullanılacak çekirdeklerdir. Çekirdekler, düzgün bir yönlendirme için ya anizotropik olmalı ya da anizotropik özelliklere (örneğin; manyetik) sahip olmalıdırlar (Seabaugh et al., 1998)

Piezoelektrik seramik malzemeler yönlendirilmiş mikroyapıya sahip şekilde üretildiklerinde, tek kristale benzer yüksek performanslar sergileyerek gelişigüzel mikroyapıya sahip sistemlere göre iki-üç kat daha yüksek piezoelektrik katsayılarına (d_{33}) ve gerilme değerlerine sahip olabilmektedirler (Kwon et al., 2005). Şekil 5.2’de yönlendirilmiş ve gelişigüzel yönlü seramikler gösterilmektedir.

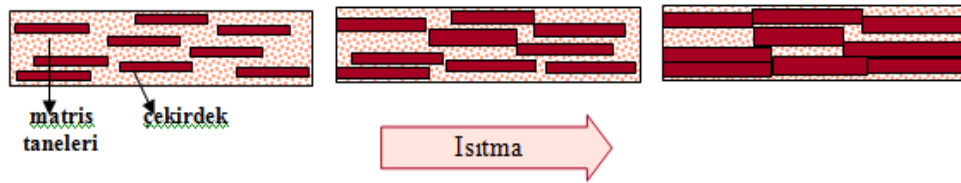


Şekil 5.2. Gelişigüzel ve yönlendirilmiş seramik görünimleri

Kaynak: Kwon et al., 2005

Taneleri istenilen doğrultuda yönlendirmek için şekillendirme prosesi esnasında mekanik, elektriksel, manyetik ve termal yöntemler kullanılır. Taneler istenilen yönde yönelmesine rağmen, fazla miktarda büyük anizotropik tane içerdiklerinden yüksek yoğunluk elde edilemez ve bu sebepten dolayı da sıcak presleme gerekir.

Yönlendirilmiş mikroyapıya sahip seramiklerin üretilmesinde uygulanan ‘yönlendirilmiş çekirdekle kontrollü tane büyümesi-TGG’ prosesinde ince toz matrisi içerisinde şerit döküm, ekstrüzyon, presleme gibi işlemlerle yönlendirilmiş anizometrik seramik çekirdeklerin üzerinde istenen fazın çekirdeklenme-büyüme süreci gerçekleştirilmektedir (Suvacı, 2000). Bu üretim yönteminde başlangıçta belli bir yönde dizilen çekirdekler sistemin ısıtılmasıyla etraflarında ki (kendilerinden daha küçük) matris tanelerini yiyerek büyür ve bunu yaparken de çekirdeklerin başlangıç yönelmelerini korumalarıyla birlikte yönlendirilmiş mikroyapı elde edilir. Yönlendirilmiş çekirdekle kontrollü tane büyümesi-TGG prosesi ile yönlendirilmiş mikroyapı oluşumu Şekil 5.3’de sunulmaktadır.



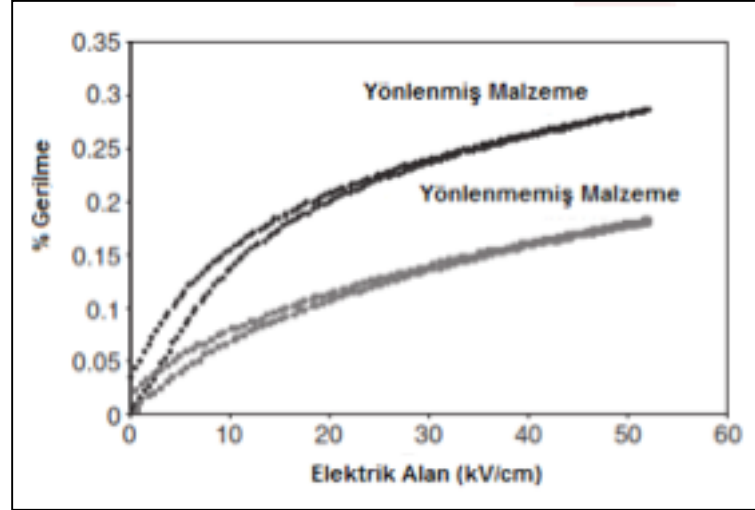
Şekil 5.3. Yönlendirilmiş çekirdekle kontrollü tane büyümesi-TGG prosesi ile yönlendirilmiş mikroyapı oluşumu şematik gösterimi

Kaynak: Messing ve ark. 2004

TGG ile malzeme özelliklerine istenilen yönde geliştirmek mümkündür. Yüksek sıcaklık prosesi boyunca anizometrik parçacıklar çekirdek işlemini görürler ve epitaksiyel çekirdeklenme ile istenilen fazda büyürler. Bu sebeple TGG’deki başlıca bileşen çekirdek partikülleri denilebilir. Bu partiküller yani çekirdekler epitaksiyel parçacıklar için alt tabaka görevi görürler. Epitaksi küçük miktarlardaki parçacıkların kristalografik sıralanmasını belirlemektedir. Ardından artan sıcaklık ile yönlendirilmiş materyallerin (çekirdeklerin) hacimsel oranı artmaktadır. TGG ile özelliklerin modifiye edildiği birçok çalışma vardır.

Seabaugh et al. (2004) kübik SrTiO_3 çekirdekleri kullanarak PMN-PT ($\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$) seramiklerini (100) ve (111) yönlerinde başarı ile yönlendirmişlerdir.

Elde edilen gerilme-elektrik alan yönlenmemiş PMN-PT' ye göre artmıştır. Bu artış Şekil 5.4'de gösterilmektedir.



Şekil 5.4. Yönlenmiş ve yönlenmemiş PMN-PT seramiklerinin %gerilme-elektrik alan grafiği

Kaynak: Seabaugh et al., 2004

Yönlenmiş piezoelektrik malzemeler (001) yönünde yönelmeleri sebebiyle özel bir farklılık kazanırlar. Rapora göre (001) yönlenmiş $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}32\text{PbTiO}_3$ (PMN-32PT)'ler çekirdek olarak eş yapılu perovskit BaTiO_3 ve SrTiO_3 'ların kullanılmasıyla TGG metodu ile üretilmektedir. Yönlenmiş PMN-PT yapıları gelişmiş gerilme ve piezoelektrik katsayısına sahiptir ki bu değer, aynı kompozisyondaki normal gelişmiş güzel yönlenmiş PMN-PT' lere göre iki kat fazladır.

5.1. TGG' de Yönlenme Derecesinin Belirlenmesi (F_{h00})

TGG' de temel amaç bütün yapının istenilen yönde tamamen yönlenmesini sağlamaktır. Bu şekilde istenilen yöndeki geliştirilmesi istenen özellik en yüksek değerini verir. TGG ile üretilen seramiklerin, istenilen yönde ne kadar yönlendiği yüzdesel olarak Lotgering Metodu (Eşitlik 5.1) ile belirlenir (Lotgering, 1959).

$$F = (P - P_0) / (1 - P_0) \quad (5.1)$$

Bu eşitlikte P toplam $I(h00)/\text{toplam } (hkl)$, P_0 ise toplam $I_0(h00) / \text{toplam } I_0(hkl)$ dir. I'nın toplamı sinterlenen numunenin XRD paternindeki pik yoğunluklarının toplamıdır.

Toplam I_0 ise eş eksenli referans tozlarının XRD pik yoğunluklarının toplamıdır. Bu formüle göre istenilen yönde yönelmenin derecesi belirlenmektedir.

5.2. TGC’de Çekirdeklerin Önemi ve Çekirdek-Matris İlişkileri

Başarılı bir TGG işlemi için kullanılacak olan çekirdekler birçok farklı özelliğe sahip olmalıdır. İlk olarak, tek kristal yapıli çekirdekler yüksek aspekt oranında (en boy oranı) uygun bir morfolojiye sahip olmalıdır. Bahsedilen bu özelliklere sahip oldukları takdirde şekillendirme esnasında kolayca yönlendirilebilirler. Bu yönelme yöntemlerine şerit döküm, ekstrüzyon ya da tek eksenli presleme örnek olarak gösterilebilir. TGG’ de kullanılan birçok çekirdek ya plaka şekilli ya da iğne şeklinde bulunmaktadır.

TGG ile yönelmiş malzeme elde etmek için bazı kriterlerin yerine getirilmesi gerekmektedir (Duran et al., 2000; Suvacı and Messing, 2000). Çekirdek partiküllerinin büyümesi aşağıdaki maddelere göre değişir:

- Çekirdek (template) partiküllerinin termal ve kristalografik özellikleri matris partiküllerinkine benzer olmalıdır.
- Büyüme için gerekli termodinamik koşullar sağlanmalıdır.
- Büyüme için gerekli kinetikler devam ettirilmelidir.

Büyüme ve buna bağıli olarak yönelme derecesi çekirdek partiküllerinin sayısına, şekline ve dağılımına göre değişmektedir. Yönelmenin kalitesi çekirdek partiküllerinin başlangıç yönelmelerine göre değişir.

Sıcaklığa maruz kaldığında bütün mikroyapılar tane sınırı serbest enerjisini düşürmek için büyüme eğilimi gösterir. Bu sebepten büyük taneler küçüklerden daha çabuk büyür. Kullanılan matris tozu ile çekirdek aynı kompozisyona sahipse homo-template, farklı kompozisyona sahipse hetero-template olarak adlandırılır. TGC’de kullanılan çekirdek matris ile aynı kompozisyona sahip olduğunda, TGG esnasında meydana gelecek tane büyümesi aşırı tane büyümesine benzemektedir.

TGG prosesinde kullanılacak çekirdekler açısından dikkat edilmesi gereken bir diğer husus da tanelerin çekirdek yüzeyinde büyümeye başladığı sıcaklığa kadarki termal kararlılığıdır.

Çekirdeklerin büyümesi için gereken itici güç, çekirdeğin etrafındaki sıvı matris taneleri (S_{am}) ile çekirdeğin (S_T) arasındaki çözünürlük farkıdır. Aşırı doygunluk matris tanelerinin çekirdek yüzeyine göre eğrilik çapından (r) meydana geldiğinden, matris

tanelerinin tane boyutunun düşük olması çok önemlidir (Seabaugh et al., 2000). Aşırı doygunluk Gibbs- Thompson eşitliği ile tanımlanabilmektedir. Ortalama tane boyutu r olan matrisin ve R çapına sahip olup büyüyen bir çekirdek için bu denklem Eşitlik 5.2’de gösterilmektedir.

$$\Delta S = \frac{2S_o M}{\rho RT} \left\{ \frac{\sigma_m}{r} - \frac{\sigma_t}{R} \right\} \quad (5.2)$$

Burada σ_m ve σ_t sırasıyla matris tanelerinin ortalama enerjisi ve büyüyen çekirdek tanelerinin yüzey enerjileridir. TGG sıvı fazın bulunmadığı ortamlarda da gerçekleşebilmektedir fakat doğal olmayan yoğunlaşma ve daha düşük katı hal difüzyonu gibi olaylar bu prosesin kullanılabilirliğini kısıtlamaktadır.

TGG’ de kullanılacak matrisin tane boyutunun önemi de çok büyüktür. Kullanılacak olan matris tozunun tane boyutu ne kadar düşüğe o kadar yüksek yüzey enerjisine ve dolayısıyla da o kadar yüksek aktiviteye sahip olacaklardır. Sahip oldukları bu yüksek yüzey enerjisini azaltma davranışı sergileyeceklerinden çekirdekler ve büyük matris taneleri tarafından yutulmaları da kolaylaşacaktır.

Çekirdekler genellikle ergimiş tuz veya hidrotermal kristal büyümesi ile sentezlenebilir. Hidrotermal metot düşük sıcaklıklarda çok kristalli yapılar oluşturmak için ideal bir yöntemdir. Bu metotla ilgili önemli sayılabilecek bir problem OH⁻ iyonlarının kristal ile birleşip, bu birleşim ile kristalin özelliğinin azalacağını belirtmişlerdir. Ergimiş Tuz (Molten flux) metoduyla ise oldukça istikrarlı kararlı çekirdekler yüksek sıcaklıklarda üretilir. TGG metodu için oluşturulan tek kristallerin boyutu bazı durumlar için büyük olabilir. Birçok çekirdek (SrTiO₃, BaTiO₃, Bi₄Ti₃O₁₂, Sr₃Ti₂O₇, KSr₂Nb₅O₁₅ ve Sr₂Nb₂O₇) bu yöntem ile oluşturulabilir.

5.3. TGG’ ye Sıvı Fazın Etkisi

Matris içerisinde çekirdek partiküllerini yönlendirdikten sonra, oluşan kısmın çekirdek büyümesinden evvel yoğunlaşması gerekir. Porlar sınır hareketini engellediklerinden dolayı, %95 yoğunluk kazanılana kadar kayda değer bir büyüme meydana gelemmez (Suvacı and Messing, 2000). Çekirdek partikülleri matris tanelerine göre daha büyük olduklarından densifikasyonu engeller. Bu yüzden sinterlemede hem oluşan gerilimi düşürmek hem de büyüme prosesini hızlandırmak için sıvı faz kullanılır.

Seabaugh et al. (1998) yapmış oldukları bir çalışmada farklı sıvı faz miktarlarına sahip numuneleri sinterlemişler ve sinterleme sonucu oluşan tanelerin büyüklüklerini ve yönlenmelerini araştırmışlardır. Yapmış oldukları çalışma sonucu elde ettikleri değerler Çizelge 5.1’de görülmektedir.

Çizelge 5.1. Sinterleme sırasında bünyedeki sıvı faz miktarının çekirdek boyutlarına etkisi

Sıvı Faz Oranı (Hacimce %)	Anizotropik Tanelerin Ortalama Uzunluğu (µm)	Anizotropik Tanelerin Ortalama Kalınlığı (µm)	Ortalama Aspekt Oranı
1.72	15	3.5	4.3
17.2	21	5	4.1

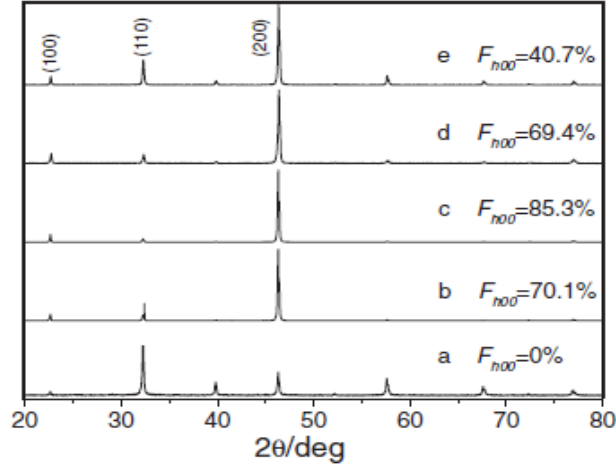
Kaynak: Seabaugh et al., 1998

Düşük sıvı faz oranına sahip numunede taneler çekirdekler yönünde yönlenmiştir fakat arada bazı yönlenmemiş çekirdekler ve matris taneleri bulunmaktadır. Düşük sıvı faz miktarı anizotropik tanelerin büyümesini sınırlandırmış ve taneler fazlasıyla yönlenmemiştir. Sıvı faz oranının yüksek olduğu numunelerde ise yönlenme, düşük olana göre daha yüksektir. Artan sıvı faz miktarına bağlı olarak yönlenmenin ve anizotropik tanelerin diziliminin artışı sıvı fazın çekirdek büyümesi için hızlı bir difüzyon yolu sağladığını göstermektedir. Çok miktarda sıvı faza sahip sistemlerde, eksen dışı (off-axis) taneler çekirdekler tarafından tüketilmeye daha elverişli olabilir. Matris tüketildikten sonra, eksen dışı taneler çözülür ve geniş çekirdek partiküllerinin üzerine yeniden dağılarak sistemin enerjisini minimize eder.

5.4. TGG’ ye Çekirdek Miktarının Etkisi

Xiya et al. (2010) yapmış oldukları bir çalışmada nano boyutlu (100 nm) BaTiO₃ tozlarını farklı ağırlık oranlarında plaka şekilli BaTiO₃ çekirdekleri ile karıştırarak (h00) doğrultusunda seramik üretilip, bu durumun yoğunluğa ve piezoelektrik sabitine olan etkisini ölçmüşlerdir. Ürettikleri seramiklerin yönlenme derecelerini Lotgering Metodu ile belirlemiş ve seramiklerin yoğunluğunu Arşimed Metodu ile hesaplamışlardır. Şekil 5.5’de farklı oranlarda çekirdek/matris tozuna sahip karışımların XRD paternleri görülmektedir. XRD paterninden de görülebileceği gibi başlangıçta (hiç çekirdek yokken) (200) ve (100) piklerinin şiddetleri düşüktür. Fakat çekirdek miktarı arttıkça ilk

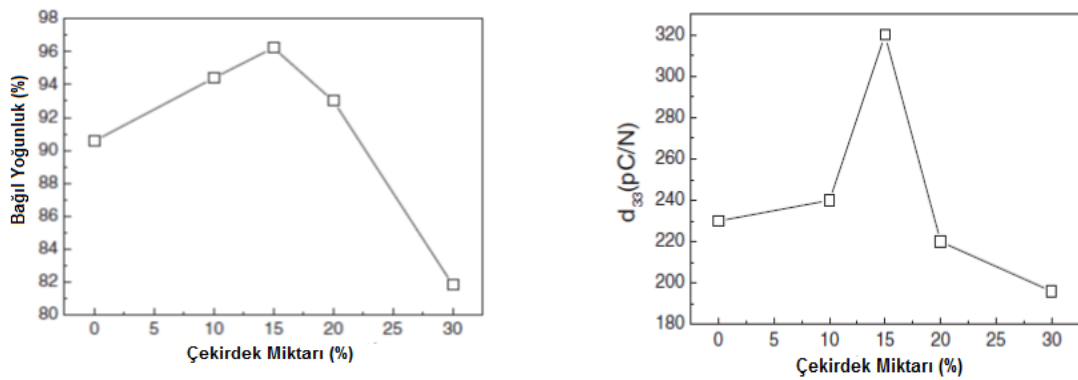
etapta en şiddetli pik olan (110) pikinin şiddeti gittikçe azalmış ve (200) pikinin şiddeti artmıştır. Bu da yönlenmenin istenilen doğrultuda gerçekleştiğini göstermektedir. Yönlenmenin en yüksek olduğu değer %85,3'tür ve bu değerde çekirdek miktarı kütlece %15'tir.



Şekil 5.5. Kütlece Farklı Çekirdek/Matris BaTiO₃ oranların sahip numunelerin XRD paterni (a) 0:10, (b) 1:9, (c) 1.5:8.5, (d) 2:8, (e) 3:7 (1300°C)

Kaynak: Xiya et al., 2010

Xiya et al. (2010) daha sonra kütlece çekirdek miktarının bağıl yoğunluk ve piezoelektrik sabiti olan d_{33} 'e etkisini incelemişlerdir. Sonuçlar Şekil 5.6'da sunulmuştur.



Şekil 5.6. Bağıl yoğunluğun kütlece çekirdek miktarına göre değişimi (1300°C) ve Piezoelektrik sabitinin (d_{33}) kütlece çekirdek miktarına göre değişimi (1300°C)

Kaynak: Xiya et al., 2010

Şekil 5.6'daki grafiklerden de anlaşılacağı gibi yüksek d_{33} değerleri, en yüksek bağıl yoğunluğun ve yönlenmenin olduğu kütlece %15'lik çekirdek miktarı değerinde

elde edilmiştir. Çekirdek miktarı ile yoğunluk arasında önemli bir ilişki bulunmaktadır. Bağlı yoğunluk kütlece %15 çekirdek içeren karışımlar için doğrusal şekilde artmaktadır ve bu oranda en yüksek hesaplanan değer %96 bulunmuştur. Ama bileşen oranı %15'i geçtiği zaman, bağlı yoğunluk azalmaya başlamıştır. Bu bulgulara dayanarak, %15 bileşim ve bunun altındaki değerlerde çekirdekler hep aynı yöne yönelmişlerdir. Bu değerlerde yoğunlukta artan çekirdek yüzdesi ile artmıştır. Ama çekirdek bileşeni %15 değerini geçtikten sonra, çekirdekler parçacıklar arasında boşluklar oluşturmuşlardır. Bağlı yoğunluk da bunun sonucu azalmıştır. Bağlı yoğunluk azaldıkça seramikler arasında oluşan boşluklar artacağı için, seramiklerin d_{33} piezoelektrik katsayısı bundan olumsuz etkilenecek ve azalacaktır. Buradan çıkarabileceğimiz en önemli sonuçlardan birisi de artan seramik yoğunluğu ile piezoelektriksel özellikler de artmaktadır. Şekil 5.6'da kütlece çekirdek miktarına bağlı olarak d_{33} sabiti değişimi verilmektedir. Kullanılan çekirdek yüzdesi ağırlıkça %0 dan %15 değerine arttığında d_{33} değeri 230pC/N'den 320pC/N çıkmaktadır. Ardından ağırlıkça çekirdek yüzdesi %15'den %30 değerine artırılınca hesaplanan d_{33} değeri ise 320pC/N'den 195pC/N'e düşmüştür. Çıkarılacak sonuç şudur ki hem bağlı yoğunluk hem de F_{h00} değerinin maksimum olduğu çekirdek kütlece yüzde miktarı %15 olarak bulunmuştur. Bu değerde elde edilen yönlenmiş BaTiO₃ seramiklerinin performansı maksimum değerlerdedir.

Bu sonuçlar ışığında hazırlanacak çamurdaki çekirdek miktarının yönlenme, bağlı yoğunluk ve piezoelektrik sabiti için oldukça önemli bir parametre olduğu görülmüştür (Xiya et al., 2010).

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

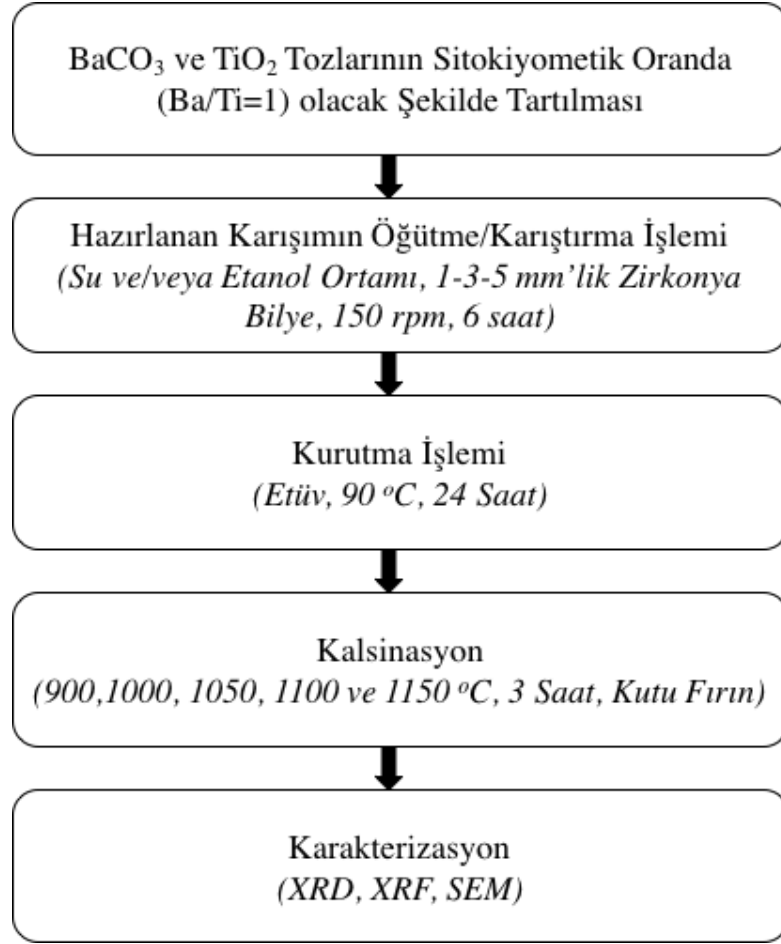
6.1. Ticari TiO_2 ve BaCO_3 Tozlarının Karakterizasyonu

Bu çalışmada, BaTiO_3 sentezinde baryum kaynağı olarak i) laboratuvar çalışmalarında kullanılan ticari BaCO_3 (Merck) tozları ii) endüstriyel üretime uygun BaCO_3 ve iii) yerli baritten sentezlenen BaCO_3 kullanılmıştır. Tozların faz analizi x-ışınları difraktometresi (XRD; Rigaku-Rint 2200 XRD, Nagoya, Japonya) ile, kimyasal saflığı yarı kantitatif olarak X-ışınları floresans spektrometresi (XRF; Rigaku ZSX Primus XRF, Nagoya, Japonya) ile, yüzey alanı ve tane morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (SEM; ZEISS EVO 50 EP, İngiltere) ile belirlenmiştir.

BaTiO_3 sentezinde titanyum kaynağı olarak ise i) laboratuvar çalışmalarında kullanılan ticari TiO_2 (Merck) ve ii) endüstriyel üretime uygun TiO_2 tozları kullanılmıştır. Tozların karakterizasyonu XRD, XRF ve SEM analizleri ile gerçekleştirilmiştir.

6.2. Katı Hal Reaksiyonu ile BaTiO_3 Sentezi

Bu çalışmada, mevcut başlangıç tozları ile katı-hal yöntemi ile ticari niteliklere uygun BaTiO_3 tozu sentezlenmesi hedeflenmiştir. Belirlenen hedef kapsamında, BaCO_3 ve TiO_2 tozları farklı karıştırma öğütme/karıştırma ortamlarında (saf su ve etanol) hazırlanmış, sonrasında bilyalı değirmende 1-3-5 mm çaplı zirkonya bilya ile 150 rpm hızında 6 saat öğütme/karıştırma işlemi uygulanmıştır. Öğütme/karıştırma işleminin ardından karışımlar 90°C'de 24 saat etüvde kurutulmuştur. Elde edilen karışımlara kalsinasyon işlemi uygulanmıştır. Ardından BaTiO_3 oluşumuna sentez ortamının etkisini belirlemek için farklı ortamlarda (hava ve azot) kalsinasyon işlemi yapılmıştır. Karıştırma ve kalsinasyon ortamının belirlenmesinin ardından ise BaTiO_3 oluşum kinetiklerinin anlaşılması için hazırlanmış BaCO_3 ve TiO_2 karışımı farklı sıcaklıklarda (900, 1000, 1050, 1100 ve 1150°C) alümina kroze içerisinde kalsine edilmiştir. Sentezlenen tozların faz gelişimleri, XRD ile, kimyasal saflık ve Ba/Ti oranı XRF ile ve sentezlenen tozların tane morfolojileri, tane boyutları ve dağılımları SEM ile belirlenmiştir. Şekil 6.1.'de katı-hal sentezi ile sentezlenen BaTiO_3 tozunun üretim akış şeması gösterilmiştir



Şekil 6.1. Katı-hal reaksiyonu ile BaTiO₃ üretimine ait akış şeması

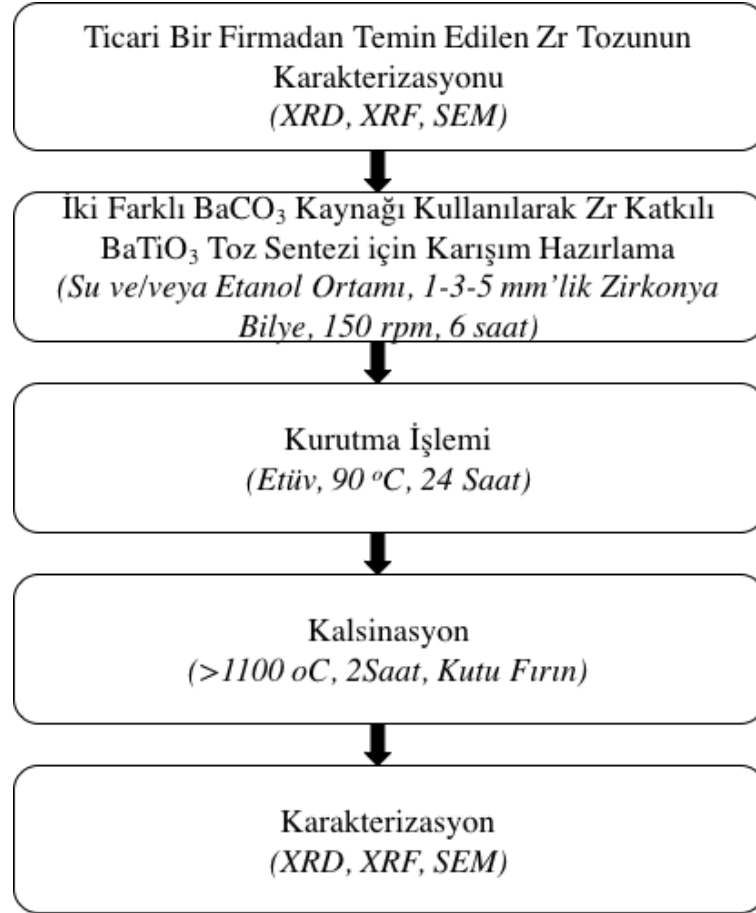
6.3. BaTiO₃ Tozlarından Seramik Malzeme Üretimi

Bu çalışmada farklı BaCO₃ kaynağı kullanılarak sentezlenen BaTiO₃ tozlarından seramik malzeme üretimi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen BaTiO₃ tozlarının presleme öncesi tane boyut dağılımları (Malvern Mastersizer) ile belirlenmiştir. Sonrasında tozlar, aglomere olmasından dolayı aglomeraların kırılması için bilyalı değirmende 50 rpm de 3 saat süreyle öğütülmüştür. Öğütülen tozlara bağlayıcı olarak polivinil bütirat (PVB) eklenerek 13 mm'lik preste preslenip, ham yoğunlukları ölçülmüştür.

Sentezlenen BaTiO₃ tozlarının sinterleme davranışı termo mekanik analiz cihazı (Shimadzu, TMA 60-H) ile belirlenmiştir. Sonrasında hazırlanan peletlere 1200,1250,1300 ve 1350 °C' lerde 2 saat sinterleme işlemi uygulanmıştır. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen BaTiO₃ seramiklerinin Arşimed Metodu ile yoğunlukları ölçülmüştür.

6.4. Zr⁺⁴ Katkılı BaTiO₃ Tozu Sentezi

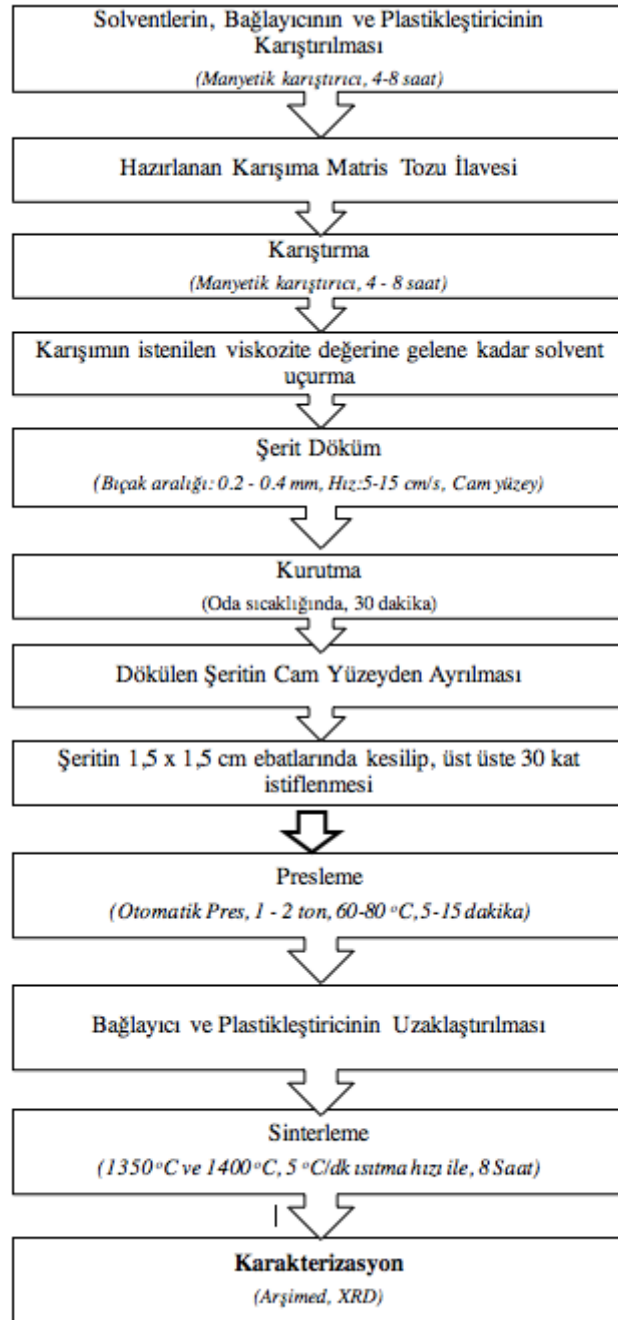
Çalışmanın bu aşamasında ticari olarak mevcut ZrO₂ (Merck) ile Zr⁺⁴ katkı BaTiO₃ tozu sentezlenmiştir. Zr⁺⁴ katkı BaTiO₃ tozunun sentezinde baryum kaynağı olarak ticari olarak mevcut ve baritten sentezlenen iki farklı BaCO₃ tozu kullanılmıştır. Çalışmaya ait üretim akım şeması Şekil 6.2.' de sunulmuştur.



Şekil 6.2. İki farklı BaCO₃ kaynağı kullanılarak Zr⁺⁴ katkı BaTiO₃ üretim akım şeması

6.5. Şerit Döküm ve TGG Çalışmaları

Çekirdek Kontrollü Tane Büyümesi Yöntemi ile belirli yönde yönelmiş BaTiO₃ ve Zr⁺⁴ katkı BaTiO₃ seramiklerinin eldesi için şerit döküm yöntemi ile şekillendirme işlemi gerçekleştirilmiştir. Şerit döküm için döküm formülasyonu belirlenerek ve proses optimize edilmiştir. Şerit döküm çalışmasına ait akım şeması Şekil 6.3.'de sunulmaktadır.



Şekil 6.3. Şerit döküm ve TGG prosesine ait akım şeması

6.6. Seramiklerin Elektriksel Karakterizasyonu

Şerit döküm prosesi ile şekillendirilen ve ardından sinterlenen BaTiO_3 ve Zr^{+4} katkılı BaTiO_3 numunelerinin elektriksel karakterizasyon işlemleri Gebze Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'nde gerçekleştirilmiştir.

Elektriksel özellikleri ölçülecek numunelerin öncelikle yüzeylerine bir paralelleme işlemi uygulanmıştır. Bahsi geçen işlem kalından inceye doğru çeşitli

büyükliklerdeki zımpara ile gerçekleştirilmiştir.

Yüzey paralelleme işleminin ardından numunelerin üzerlerinde herhangi bir kirlilik kalmaması için temizleme işlemi uygulanmıştır. Temizleme işlemi ultrasonik banyoda, aseton ortamında 10 dakikada gerçekleştirilmiştir. Temizleme işleminin ardından ise numunelerin ölçüm için elektrotlanması yapılmıştır. Elektrotlama işleminde numunelerin alt ve üst yüzeylerine gümüş pasta sürülmüş ve ardından gümüş pastanın numune ile birleşmesi için ısıtma işlemi uygulanmıştır. Buradaki ısıtma işlemi düşük ısıtma hızında (1°C/dk.) ve 200°C tepe sıcaklığında 30 dakika olarak uygulanmıştır. Ardından numuneler elektriksel özelliklerinin ölçülmesi için hazır hale gelmiştir.

Hazırlanan numunelerin öncelikle kapasitans (C) ve dielektrik kayıp değerleri LCR Metre (LCR HiTester) ile ölçülmüştür. Sonrasında ölçülen bu değerler not edilip, Şekil 6.4’de gösterilen formül yardımı ile dielektrik sabiti (K) değerleri hesaplanmıştır. Ayrıca seramiklerdeki dielektrik kayıp değeri ise cihazda okunan ‘D’ değerinin 100 ile çarpılması ile belirlenmektedir.

$$K = \frac{\epsilon_r}{\epsilon_0} = \frac{C \times t}{\epsilon_0 \times A}$$

K : Bağıl dielektrik katsayısı
 ϵ_0 : Vakumun geçirgenliği (8.85×10^{-12} F/m)
 ϵ_r : Malzeme geçirgenliği (F/m)
C : Kapasitans (F)
t : Elektrotlar arasındaki mesafe (m)
A : Elektrotların yüzey alanı (m²)

Şekil 6.4. Malzemenin dielektrik sabitinin hesaplanması

Polarizasyon – Elektrik Alan (P-E) grafiğinin belirlenmesi, kalıcı polarizasyon (P_r) ve zorlayıcı elektrik alan (E_c)’nin belirlenmesi amacı ile tek kutuplu (bipolar) histerisiz ölçümü (Radiant Precision LC ve MTI 2000) gerçekleştirilmiştir.

Tek kutuplu ölçüm ile E_c değeri belirlenen numunelerin, kutuplama işlemi belirlenen E_c değerinin 2 katı büyüklüğünde bir elektrik yağ banyosu (Julabo) içerisinde bir elektrik alan sağlayıcı (Trek 610 D COR-A-TROL H.V) ile 10 kV/cm elektrik alan değerinde, oda sıcaklığında 10 dakika işlem görmüştür.

Kutuplanan seramiklerin piezoelektrik (d_{33}) ölçümleri d_{33} Metre (Sinocera YE2730A) ile gerçekleştirilmiştir. Ölçümler ilk önce kutuplama yönünden, sonra da kutuplama yönünün tersinden yapılmış ve not edilmiştir.

Son olarak seramiklerin sıcaklığa bağlı kapasitans ve dielektrik kayıp ölçümleri izole bir fırın içerisine bağlanan LCR metre ile gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen ölçüm sonucunda sıcaklığa bağlı olarak malzemede meydana gelen kapasitans ve dielektrik kayıp değerleri ve ayrıca Curie sıcaklığı belirlenmeye çalışılmıştır. Yapılan ölçümler 2°C/dk. ısıtma hızı ile oda sıcaklığında (24°C) 200 °C ‘ye kadar 1, 10 ve 100 kHz’ deki kapasitans ve dielektrik kayıp değerleri alınarak yapılmıştır.

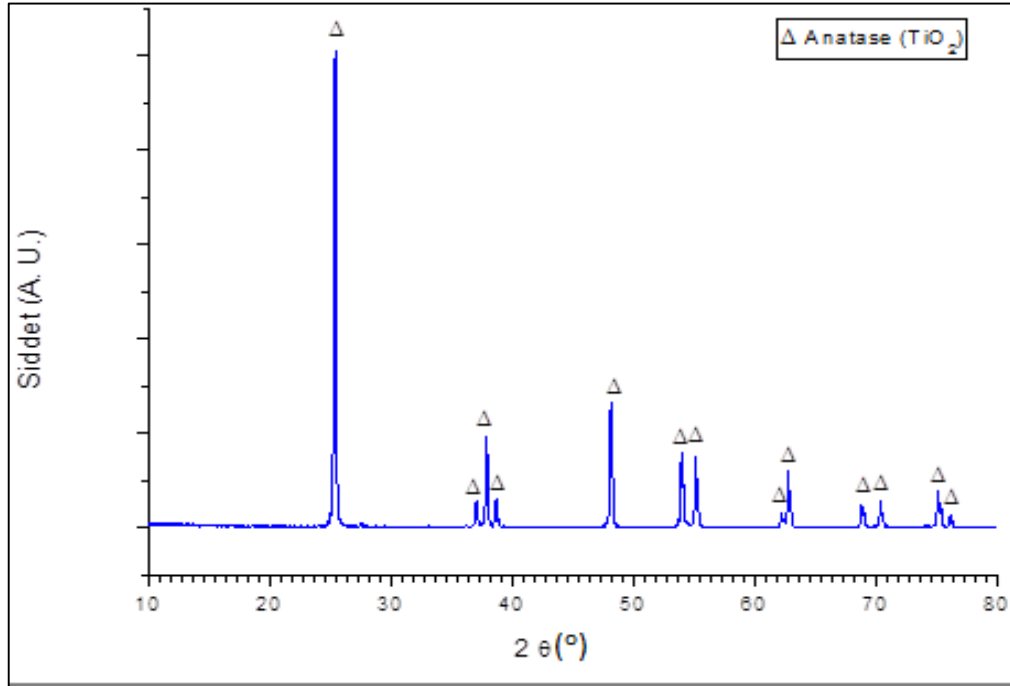
7. SONUÇLAR

Bu çalışmada sentetik olarak katı hal sentez yöntemi ile BaTiO_3 tozunun üretilmesi ve karakterizasyonu amaçlandığı için katı hal sentez sürecinde kritik olan aşamalar için ön deneme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Özellikle, toz üretim sürecinde karışma ortamının etkisi (öğütme/homojenizasyon), kalsinasyon ortamının etkisi ve kalsinasyon sıcaklığının etkisi araştırılmıştır. Söz konusu ön deneme çalışmalarında katı hal sentez yöntemiyle BaTiO_3 tozu üretebilmek için ticari olarak mevcut ve laboratuvar ölçekli çalışmalara uygun olan TiO_2 ve BaCO_3 tozları kullanılmıştır. Karşılıklı metal katyonlarının difüzyonu ile yürüyen katı hal toz sentezinde, sentez koşullarının yanı sıra başlangıç tozlarının morfolojik özellikleri, ortalama tane boyutu ve tane boyut dağılımı da oldukça etkilidir. Bu nedenle BaTiO_3 toz sentezi öncesi başlangıç TiO_2 ve BaCO_3 tozlarının karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

7.1. Ön Deneme Çalışmaları

7.1.1. Ticari TiO_2 tozunun karakterizasyonu

Ticari TiO_2 (Merck) tozuna ait XRD deseni Şekil 7.1.'de gösterilmiştir. TiO_2 tozunun anatase kristal yapısında olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 7.1. Ticari (Merck) TiO_2 tozunun XRD deseni

TiO₂ tozunun XRF yöntemi ile yarı kantitatif kimyasal analizi gerçekleştirilmiştir. XRF analizi için tozlar, yaklaşık 5 gram toza kütlece %6'lık PEG+PVA (bağlayıcı) ilavesi yapılarak ve 31 mm' lik Carver kalıpta preslenerek analize hazırlanmıştır. Çizelge 7.1'de tozun XRF analizinin sonuçlarına yer verilmiştir.

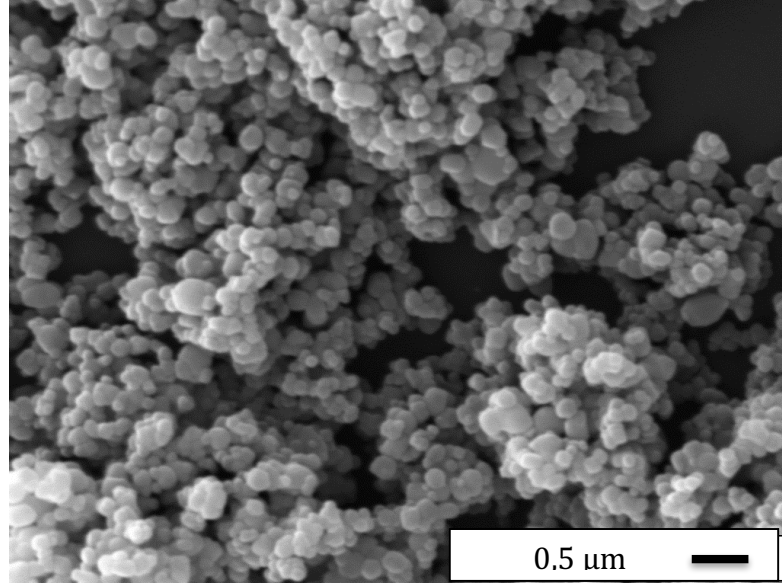
Çizelge 7.1. Ticari (Merck) TiO₂ tozunun XRF analizi sonucu

Bileşen	Kütlece %
Na ₂ O	0.2078
SiO ₂	0.2547
P ₂ O ₅	0.3785
SO ₃	0.0080
K ₂ O	0.0591
TiO₂	99.0388
ZrO ₂	0.0262
Nb ₂ O ₅	0.0328

XRF sonuçlarına göre ticari TiO₂ tozunun yaklaşık %99 saflıkta olduğu görülmektedir.

Titanyum dioksit tozunun B.E.T yüzey alanı sonucu 7.8 m²/g'dır. Tozun bu veriden hesaplanan eşdeğer küresel çapı 181,9 nm' dir.

Şekil 7.2.'de ticari TiO₂ tozunun taramalı elektron mikroskobu (SEM) fotoğrafı görülmektedir. Tozlar eş eksenli yapıda olup, tane boyutları 200 nm civarındandır. Bu sonuçlar BET sonuçlarından elde edilen tane boyutu değerleriyle uyumludur. Tozlar ayrıca dar tane boyut dağılımına sahiptir.

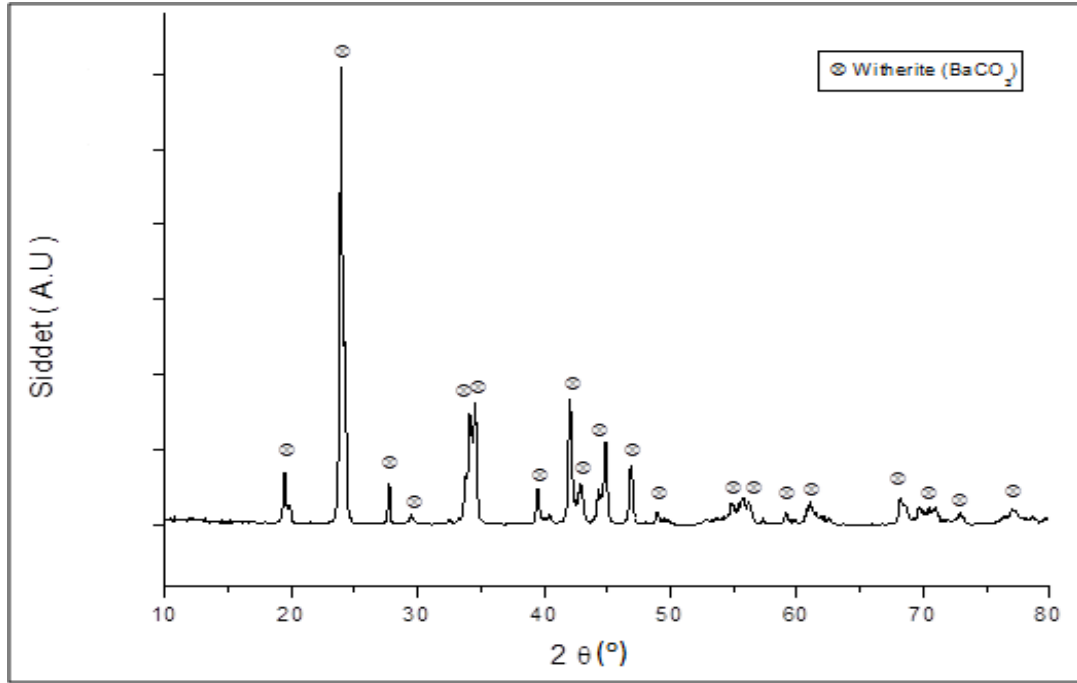


Şekil 7.2. Ticari (Merck) TiO_2 tozunun ikincil elektron SEM görüntüsü

TiO_2 tozunun tane boyut dağılımı lazer difraksiyon yöntemiyle de ölçülmüştür. Malvern Maskesize cihazı ile yapılan ölçümler sonucunda tozun ortalama tane boyutu (d_{50}) değerinin $0.85 \mu m$ civarında olduğu görülmüştür. Elde edilen sonuçlar ışığında, Malvern Mastersizer cihazında ölçüm esnasında tozların topaklandığı ve bu nedenle de SEM’ de elde edilen görüntülerdeki tane boyutundan daha yüksek bir değer görüldüğü sonucuna varılmıştır. Bu nedenle tane boyutunun belirlenmesinde SEM ve B.E.T sonuçları dikkate alınmıştır.

7. 1.2. Ticari $BaCO_3$ tozunun karakterizasyonu

Ticari $BaCO_3$ (Merck) tozunun XRD deseni Şekil 7.3.’de sunulmuştur. Tüm yapının $BaCO_3$ (witherite) fazında olduğu görülmektedir.



Şekil 7.3. Ticari BaCO_3 (Merck) Tozunun XRD deseni

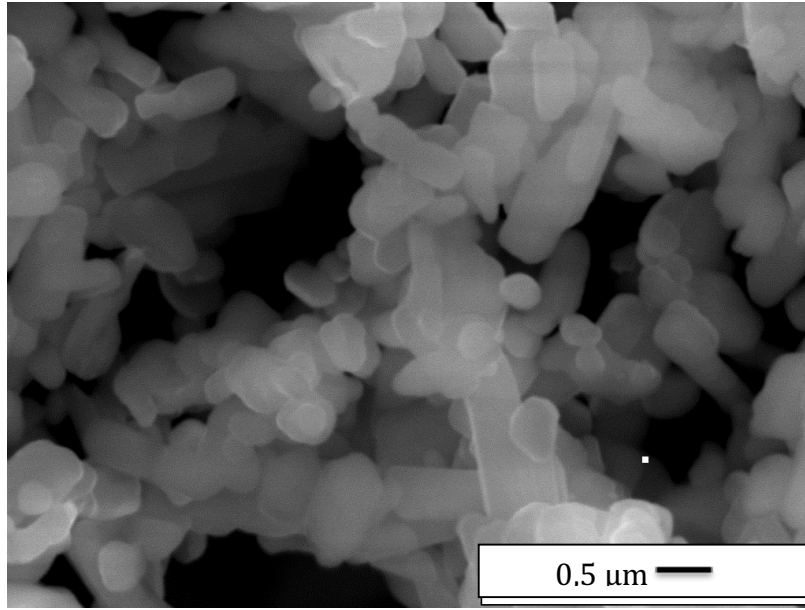
BaCO_3 ticari tozunun XRF ile yarı kantitatif kimyasal analizi yapılmıştır. Çizelge 7.2 'de BaCO_3 tozunun XRF sonucu verilmiştir. Analiz sonucuna göre, BaCO_3 tozunun saflığı %98.9 olarak belirlenmiştir. İçerisindeki Na_2O fazlalığı göze çarpmaktadır.

Çizelge 7.2. Ticari BaCO_3 (Merck) tozunun XRF analizi

Bileşen	Kütlece %
Na_2O	0.8511
Al_2O_3	0.1937
SiO_2	0.0056
Cl	0.0248
SrO	0.0367
BaO	98.8882

Baryum karbonat tozunun B.E.T. yüzey alanı sonucu $1.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dır. Tozun bu veri dikkate alınarak hesaplanan eşdeğer küresel çapı ise $1.07 \mu\text{m}$ ' dir. Şekil 7.4 'de baryum karbonat tozunun ikincil elektronlarla çekilmiş SEM fotoğrafı görülmektedir. BaCO_3 tozları çubuksu ve küresel tanelerden oluşmaktadır. SEM fotoğraflarından ImageJ programı ile ortalama 200 adet taneden alınan ölçümler sonucunda ortalama tane boyutu

600 nm olarak hesaplanmıştır. Baryum karbonat tozunun tane boyut dağılımı lazer difraksiyon yöntemiyle de ölçülmüştür. Malvern Mastersizer cihazı ile yapılan ölçümler sonucunda, tozun ortalama tane boyutu (d_{50}) değerinin 1.8 μm civarlarında olduğu görülmektedir. Bu değerler SEM analizinde görülen sonuçlar ile örtüşmemektedir. Bu nedenle BaCO_3 tozun tane boyutu SEM’ den hesaplanan tane boyutu olarak (600 nm) kabul edilmiştir.



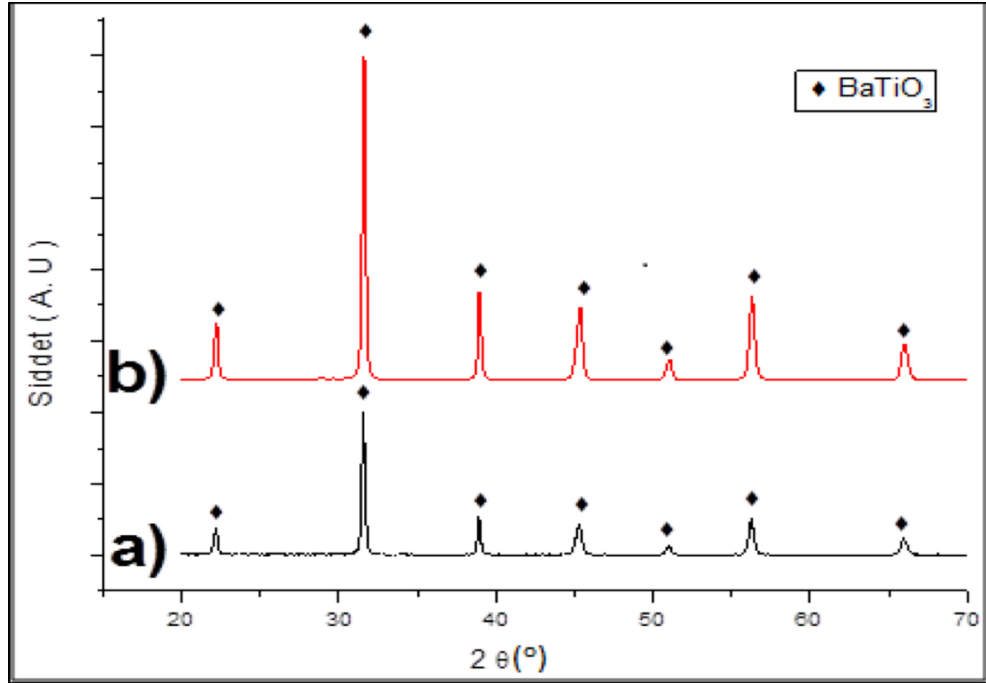
Şekil 7.4. Ticari (Merck) BaCO_3 tozunun ikincil elektron SEM görüntüsü

7.1.3. Baryum Titanat sentezi

7.1.3.1. Karıştırma ortamının belirlenmesi

BaCO_3 ve TiO_2 tozları stokiometrik oranda tartılıp, iki adet karışım hazırlanmıştır. Hazırlanan karışımlardan biri saf su, diğeri ise etanol ortamında bilyalı değirmende, 1-3-5 mm’ lik zirkonya bilya karışımında, 150 rpm hız ile 6 saat öğütme/karıştırma yapılmıştır. Ardından tozlar 1000 °C’de, 2 saat kalsine edilmiştir. Elde edilen tozların XRD ile faz analizi, XRF yöntemi ile yarı kantitatif kimyasal analizi yapılmıştır. Ardından taramalı elektron mikroskopunda morfolojileri ve tane boyutları incelenmiştir.

1000 °C’de kalsine edilen BaTiO_3 tozlarının faz karakteristiği XRD ölçümüyle belirlenmiştir. Bu ölçümler 20 - 70° aralığında 2°/ dakika çekim hızıyla ve 0.02° tarama açısıyla gerçekleştirilmiştir. Şekil 7.5’de bu tozlara ait XRD paterni gösterilmiştir.



Şekil 7.5. Farklı karışım ortamların öğütme karıştırma uygulanan tozların kalsinasyon sonrası XRD deseni

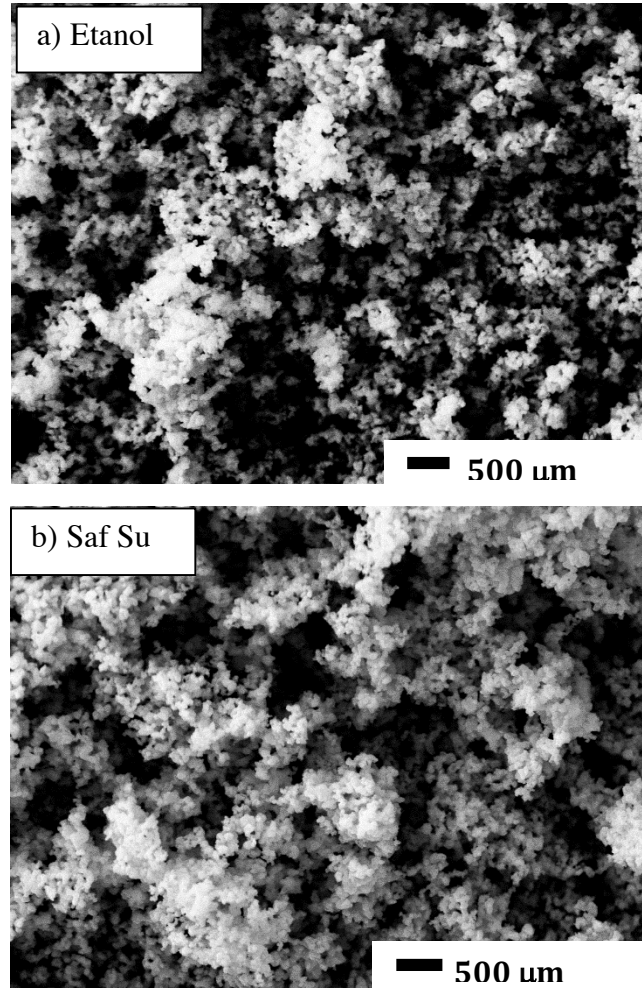
XRD paternlerinde bütün fazlar BaTiO_3 ' e ait olup, farklı bir faz bulunmamaktadır.

Yapılan XRD analizinin ardından, tozların Ba/Ti oranını belirlemek için XRF yöntemiyle yarı kantitatif kimyasal analiz yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 7.3'de görülmektedir.

Çizelge 7.3. Saf su ve etanolle üretilen BaTiO_3 tozlarının XRF sonuçları

Ortam	Ba/Ti Oranı
Saf Su	0,956
Etanol	0,952

Daha sonra tozların morfolojilerini ve tane boyutlarını belirlemek amacıyla SEM görüntüleri çekilmiştir. Çekilen görüntüler Şekil 7.6'da görülmektedir.



Şekil 7.6. Etanol ortamı ve su ortamında karıştırma/öğütme uygulanan $BaTiO_3$ tozlarının SEM görüntüleri

Yapılan çalışma sonrasında etanol ortamında üretilen $BaTiO_3$ tozlarının, su ortamında üretilenlere göre daha az aglomere olmasından ve ayrıca $BaCO_3$ 'ın su ortamında liç olmasından dolayı bundan sonra yapılacak olan çalışmalarda öğütme ortamının etanol olmasına karar verilmiştir.

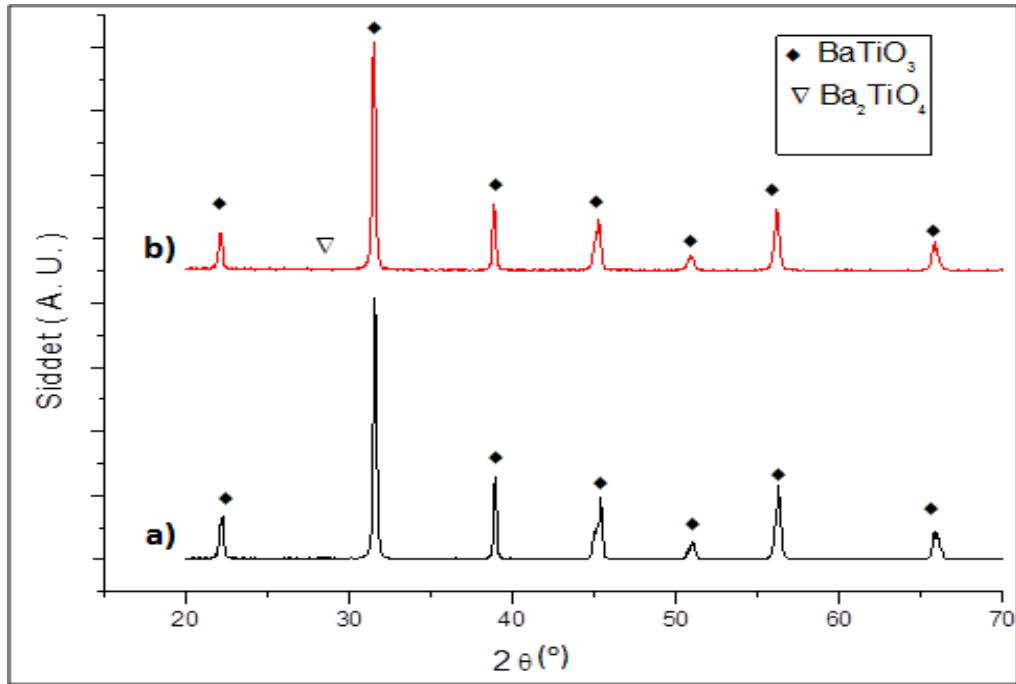
7.1.3.2. Kalsinasyon ortamının etkisi

Bu çalışmada kalsinasyon ortamının $BaTiO_3$ oluşumuna etkisinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Deneyde $Ba/Ti=1.0025$ olan karışım, Protherm marka tüp fırında, N_2 (azot) gazı veya hava ortamında $1000\text{ }^{\circ}C$ 'de 2 Saat kalsine edilmiştir. Kalsine edilen tozun Ba/Ti oranı hesaplanmıştır (Çizelge 7.4). Elde edilen sonuçlar Azot veya hava ortamında yapılan kalsinasyonun Ba/Ti oranını çok fazla etkilemediğini göstermiştir.

Çizelge 7.4. Kalsinasyon ortamlarının Ba/Ti oranına etkisi

Kalsinasyon Ortamı	Kalsinasyon Sıcaklığı ve Süresi (°C, Saat)	Başlangıç Ba/Ti Oranı	Kalsinasyon Sonrası Ba/Ti Oranı
Hava	1000, 2	1.0025	1.019
Azot	1000, 2	1.0025	1.008

Azot ve hava ortamında kalsine edilen tozların XRD paternleri Şekil 7.7’de sunulmuştur. XRD verilerine göre, hava ortamında kalsine edilen tozda Ba_2TiO_4 fazı bulunmasına rağmen azot ortamında kalsine edilen tozun tamamen $BaTiO_3$ fazından oluştuğu tespit edilmiştir.



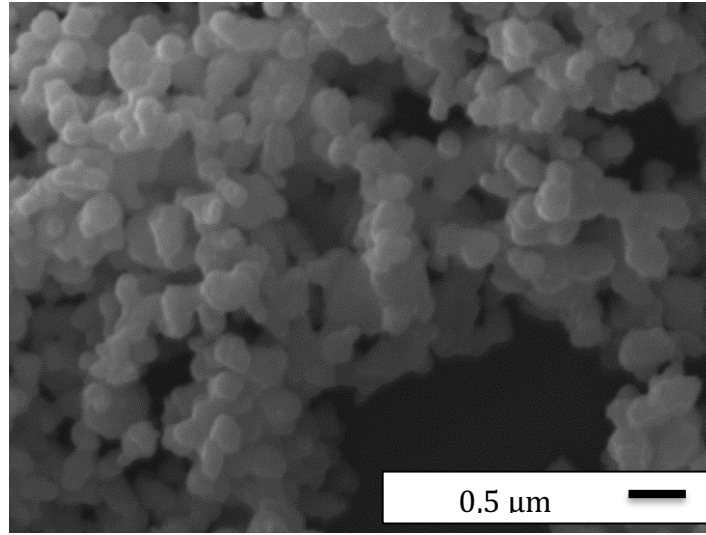
Şekil 7.7. Farklı ortamlarda kalsine edilen numunelere ait XRD paterni; a) azot ortamı, b) hava ortamı

Çizelge 7.5’de iki farklı ortamda kalsine edilen tozun tetragonalite değerleri verilmiştir. Farklı kalsinasyon ortamlarında kalsine edilen tozların tetragonalite değerlerinde c/a oranının 1.0056 üzerine çıkılamadığı görülmüştür.

Çizelge 7.5. Kalsinasyon ortamının tetragonaliteye etkisi

Kalsinasyon Ortamı	Kalsinasyon Sıcaklığı ve Süresi (°C, Saat)	Tetragonalite (c/a)
Hava	1000, 2	1.0049
Azot	1000, 2	1.0056

Şekil 7.8’de azot ortamında kalsine edilen tozun SEM görüntüsü görülmektedir. SEM görüntüsünden hesaplanan ortalama tane boyutu yaklaşık 240 nm’ dir.

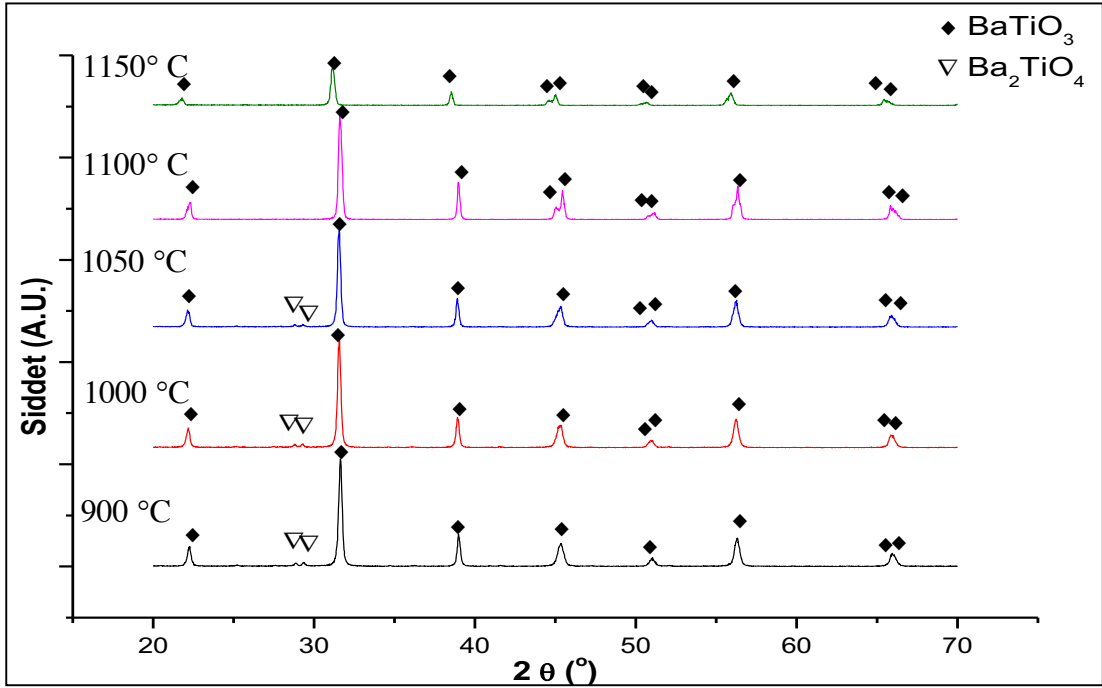


Şekil 7.8. Tüp fırında Azot gazı ortamında 2 saat kalsine edilen tozun SEM görüntüsü

Yapılan deney sonucunda tüp fırının, kalsine edilen tozun tetragonalite değerini bir miktar arttırdığı tespit edilmesine rağmen tüp fırın kullanımının kutu fırına göre zor olması ve kullanılacak gazın ekstra maliyet gerektirmesi nedeniyle tüp fırın kullanımından vazgeçilmiştir

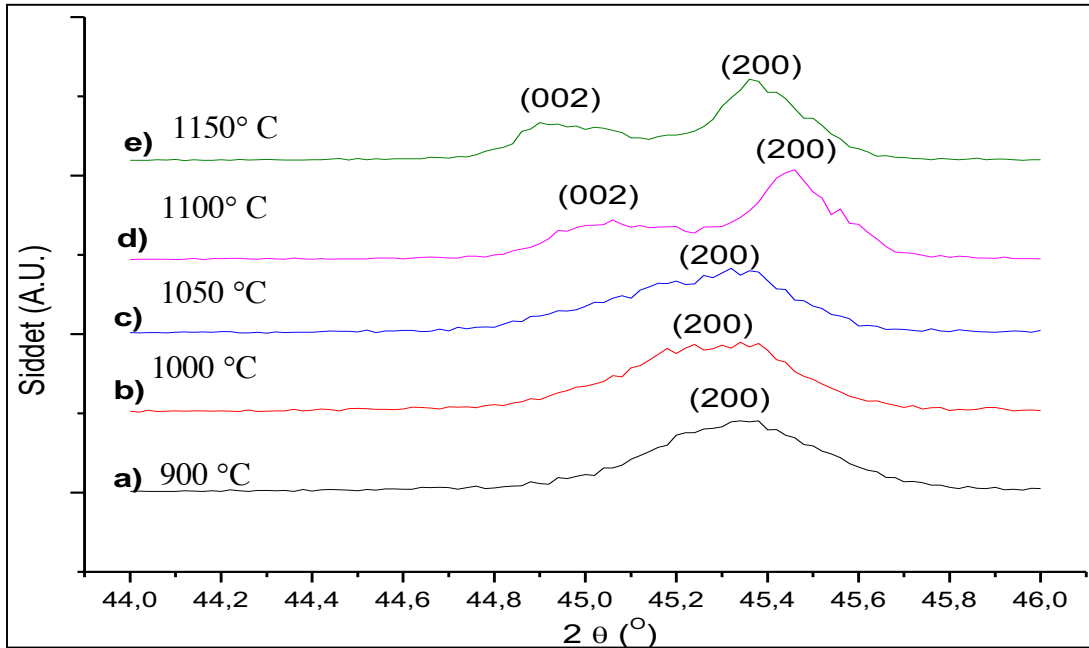
7.1.3.3. Kalsinasyon sıcaklığının belirlenmesi

BaCO₃ ve TiO₂ tozları stokiometrik oranda tartılmış ve 1-3-5 mm’ lik zirkonya bilya karışımında, 150 rpm hız ile etanol ortamında 24 saat öğütme / karıştırma yapılmıştır. Ardından tozlar 900 °C, 1000 °C, 1050 °C, 1100 °C ve 1150 °C’de 3 saat kalsine edilmiştir. Sentezlenen BaTiO₃ tozlarının faz analizi XRD ile belirlenmiştir. Şekil 7.9 ’da bu tozlara ait XRD paterni gösterilmiştir.



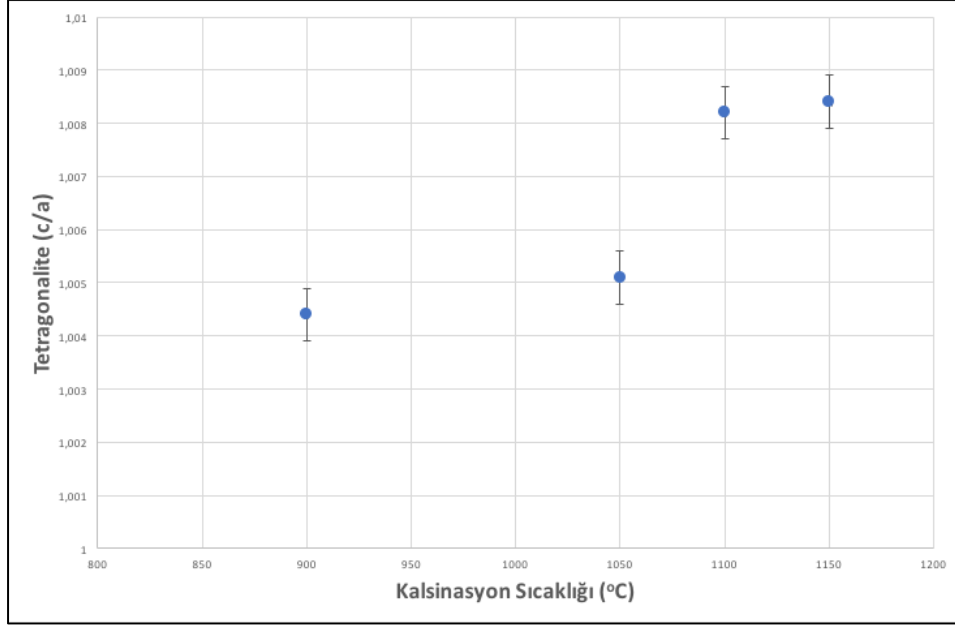
Şekil 7.9. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş BaTiO_3 tozların XRD paternleri

Elde edilen XRD verilerine göre, 900, 1000 ve 1050°C’lerde bünyede istenmeyen Ba_2TiO_4 (baryum ortotitanat) fazı bulunmaktadır. Artan sıcaklıkla beraber bu faz kaybolmuş, 1100 ve 1150 °C’ de kalsine edilen numunelerde tüm yapı BaTiO_3 fazına dönüşmüştür. Şekil 7.10’da bu numunelerin $2\theta = 44^\circ - 46^\circ$ aralığına ait XRD paterni gösterilmiştir.



Şekil 7.10. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş tozların $2\theta = 44^\circ - 46^\circ$ aralığında XRD paternleri

Şekil 7.10'daki XRD paternlerinde görüldüğü gibi, artan sıcaklıkla beraber tetragonalite (c/a) değeri artmıştır. Numunelere ait sıcaklık-tetragonalite değişimi Şekil 7.11' de sunulmuştur. 1150 °C'de kalsine edilen numunede en yüksek tetragonalite değeri (1.0084) elde edilmiştir.



Şekil 7.11. Kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak sentezlenen BaTiO₃ tozlarının tetragonalite değerleri

Çalışma sonucunda, Ba/Ti oranı 1,021 olan tozların c/a oranı 1.0083 olacak şekilde 1100 °C'de kalsine edilmesinin yeterli olduğu sonucuna varılmıştır.

Laboratuvar ölçekli çalışmalar için ticari olarak mevcut TiO₂ ve BaCO₃ tozları kullanılarak katı hal sentezi yöntemiyle BaTiO₃ sentezi için kritik olan öğütme/homojenizasyon ve kalsinasyon süreçleri optimize edilmiştir. Çalışmanın geri kalan aşamalarında ise endüstriyel ölçekte üretime olanak sağlayacak şekilde TiO₂ ve farklı BaCO₃ kaynakları kullanılarak sentez çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

7.2. BaTiO₃ Sentezinde Endüstriyel Üretime Uygun Farklı BaCO₃ ve TiO₂

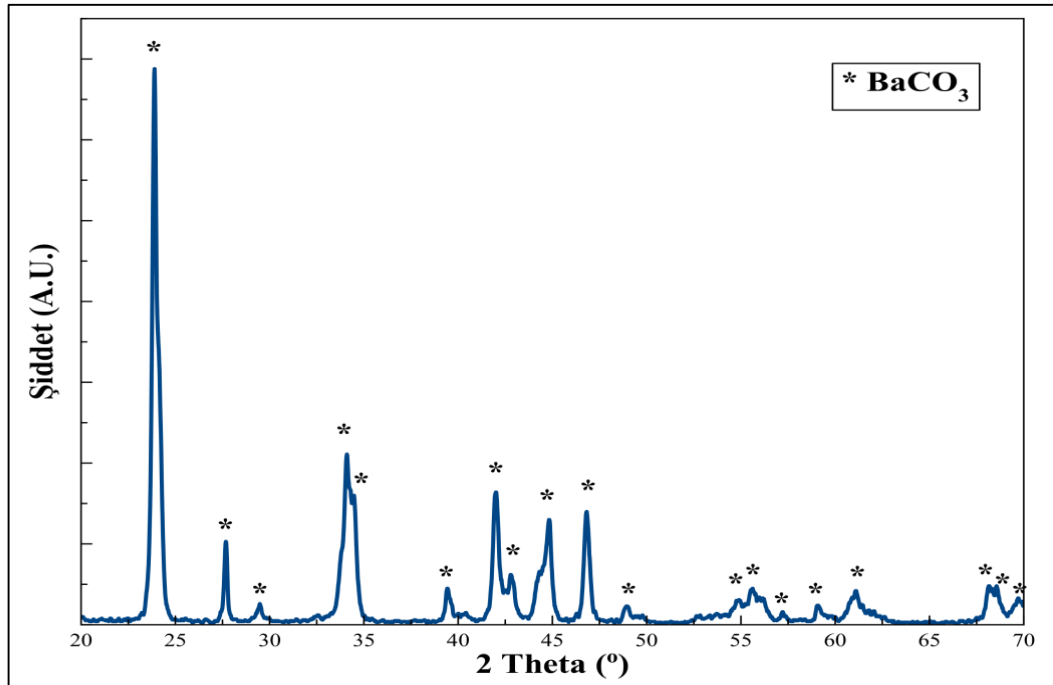
Tozlarının Kullanılması

BaTiO₃ üretim sürecinin optimizasyonunda kullanılan ticari BaCO₃ tozu, laboratuvar ölçekli çalışmalara uygun olmasına rağmen, fiyat ve nitelik yönünden endüstriyel ölçekli çalışmalara uygun değildir. Bu nedenle, endüstriyel ölçekli çalışmalara uygun olmaması nedeniyle BaCO₃ kaynağı değiştirilerek endüstriyel ölçekte

üretim yapan ticari bir firmadan BaCO_3 temin edilmiştir. Bu tozlar T. BaCO_3 olarak kodlanmıştır. Ayrıca, Demirel (2016) tarafından SAN-TEZ projesi kapsamında yerli barit kullanılarak sentezlenen BaCO_3 tozu tozu da baryum kaynağı olarak kullanılmıştır. Bu tozlar ise B. BaCO_3 olarak kodlanmıştır.

7.2.1. T. BaCO_3 tozlarının karakterizasyonu

T. BaCO_3 numunesine ait XRD paterni Şekil 7.12’de sunulmuştur. T. BaCO_3 tozlarının BaCO_3 ’ın witherite (JPDS Kart no: 005-0378) fazına sahip olduğu belirlenmiştir.



Şekil 7.12. T. BaCO_3 tozuna ait XRD paterni

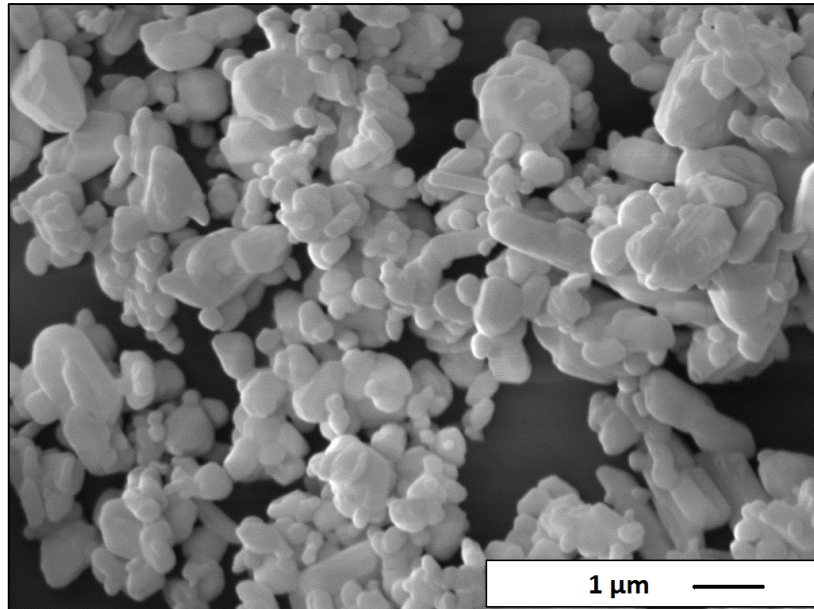
Çalışmanın ilk aşamalarında BaCO_3 tozlarının safsızlık analizi XRF cihazıyla yarı kantitatif yöntem ile yapılırken (Rigaku ZSX Primus) numune hazırlama aşamasında pres yönteminin kullanılması zorunluluğu nedeniyle safsızlık gelme olasılığı daha yüksek olmasından dolayı, XRF yöntemi yerine ICP-OES yönteminin kullanılmasına karar verilmiştir.

T. BaCO_3 numunesine ait ICP-OES ile belirlenen kimyasal analiz sonuçları Çizelge 7.6’da sunulmaktadır. T. BaCO_3 tozunun % 99.98 saflığında olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 7.6. *T.BaCO₃ tozuna ait ICP – OES sonucu*

Element	Yüzde
Ba	99.985
Sr	0.0030
Na	0.0080
Mg	0.0004
Si	0.0005
Ca	0.0025
Fe	0.0005

T. BaCO₃ tozunun morfolojisini, tane boyutunu ve tane boyut dağılımını belirlemek üzere SEM incelemesi yapılmış ve ikincil elektron görüntüleri alınmıştır. Elde edilen bu görüntü Şekil 7.13’ de sunulmaktadır. T. BaCO₃ tozunun tane boyutunun yaklaşık 530 nm olduğu tespit edilmiştir. Toz morfolojisinin ise homojen olmadığı ve eş eksenli ve çubuksu tanelerden oluştuğu görülmüştür.

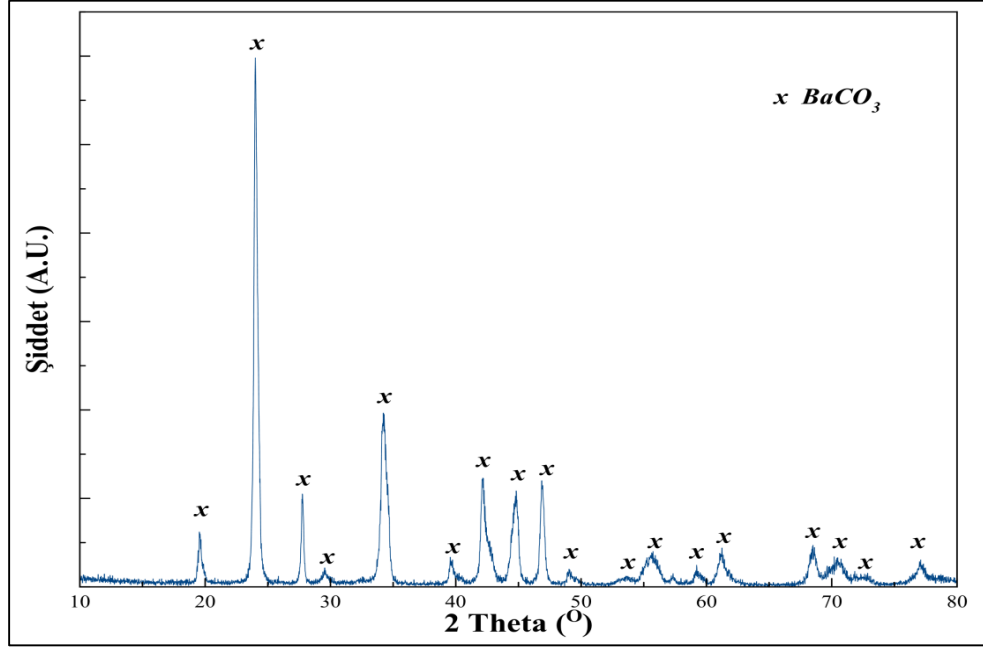


Şekil 7.13. *T. BaCO₃ tozuna ait SEM görüntüsü*

7.2.2. B. BaCO₃ tozlarının karakterizasyonu

Gürol Özhan Demirel (2016) tarafından yapılan çalışmalarda barit cevherinin kok ile indirgenmesiyle BaS eldesi ve BaS’ de de BaCO₃ üretimi gerçekleştirilmiştir. SAN-TEZ Projesi kapsamında ve Yüksek lisans tezinde barit cevherinin kok ile

indirgenmesiyle BaS eldesi ve BaS' den de BaCO₃ üretim prosesi detaylarıyla sunulmuştur. Geliştirilen bu prosesle üretilen BaCO₃ tozları B. BaCO₃ olarak adlandırılmıştır. B. BaCO₃ tozlarının XRD analiz sonuçları Şekil 7.14'de verilmiştir. B. BaCO₃ tozunun witherite (BaCO₃) fazına (JCPDS kart no: 005-0378) sahip olduğu ve yapıda herhangi bir ikincil fazın bulunmadığı açıkça görülmektedir.



Şekil 7.14. Barit cevherinin indirgenmesi ile üretilen B. BaCO₃ tozuna ait XRD paterni

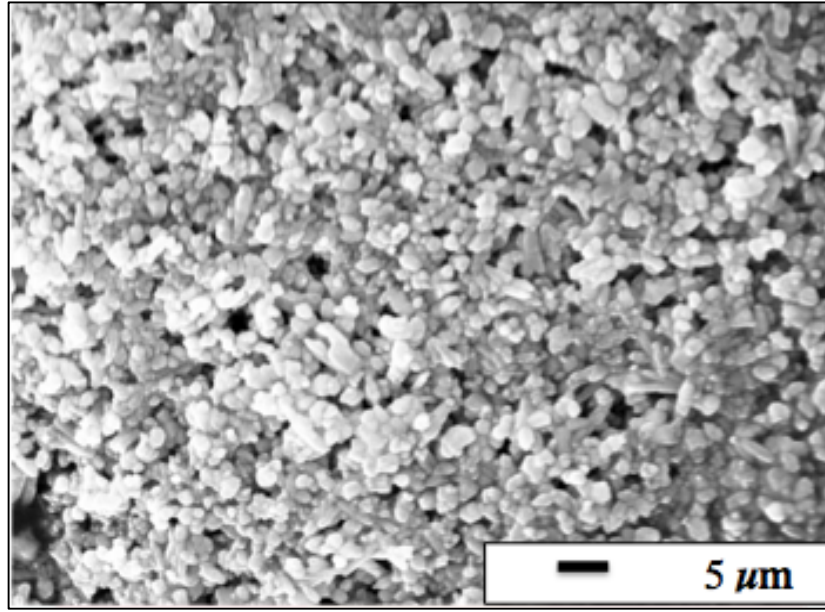
B. BaCO₃ tozunun ICP-OES yöntemi ile belirlenen yarı kantitatif kimyasal analizi Çizelge 7.7'de sunulmuştur. B. BaCO₃ tozunun kütlece %99.93 ICP-OES saflığında olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 7.7. Barit cevherinin indirgenmesi ile üretilen BaCO₃ (B. BaCO₃) tozuna ait ICP-OES sonucu

Element	Kütlece %
Ba	99.9300
Sr	0.0600
Na	0.0028
Mg	0.0003
Si	0.0009
Ca	0.0060
Fe	0.0060

B. BaCO_3 tozlarının morfolojisi, tane boyutu ve tane boyut dağılımını belirlemek üzere SEM analizi gerçekleştirilerek ikincil elektron görüntüsü alınmıştır (Şekil 7.15).

B. BaCO_3 tozunun eş eksenli morfolojiye sahip olduğu, homojen bir dağılım sergilediği ve herhangi bir aglomerasyon içermediği gözlenmiştir. Ayrıca, B. BaCO_3 tozunun tane boyutunun SEM görüntüsünden yaklaşık 400–450 nm civarında olduğu belirlenmiştir.



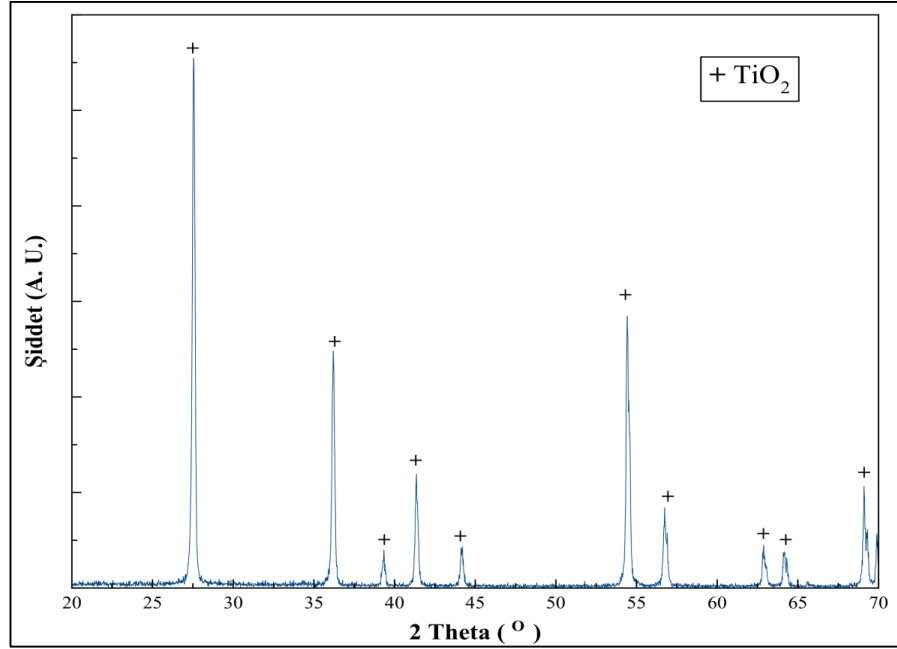
Şekil 7.15. Barit cevherinin indirgenmesiyle elde edilen B. BaCO_3 tozuna ait SEM görüntüsü

Sonuç olarak baritten üretilen B. BaCO_3 tozlarının özellikleri ticari T. BaCO_3 ile kıyaslandığında, her iki tozun mineralojik olarak aynı fazda olduğu ve saflık değerlerinin % 99.9'un üzerinde olduğu tespit edilmiştir. Buna karşın, morfolojik ve tane boyut özellikleri farklılık göstermektedir. B. BaCO_3 tozları daha ince tane boyut dağılımına sahiptir (<530 nm), morfolojik olarak daha homojen ve eş eksenli tanelerden oluşmaktadır.

7.2.3. TiO_2 tozlarının karakterizasyonu

Ön deneme çalışmalarında kullanılan TiO_2 (Merck)'nin endüstriyel ölçekte üretimler için fiyat ve kalite bakımından istenilen nitelikleri sağlamadığı tespit edilmiştir. Bu doğrultuda çalışmanın geriye kalan kısmında endüstriyel üretime uygun, ticari bir firmadan temin edilen TiO_2 tozu kullanılmıştır ve T. TiO_2 tozu olarak kodlanmıştır.

T. TiO_2 numunesine ait XRD paterni Şekil 7.16’da gösterilmektedir. T. TiO_2 tozunun rutile (JPDS kart no: 021-1276) yapısında olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca yapıda herhangi bir ikincil faz bulunmamaktadır.



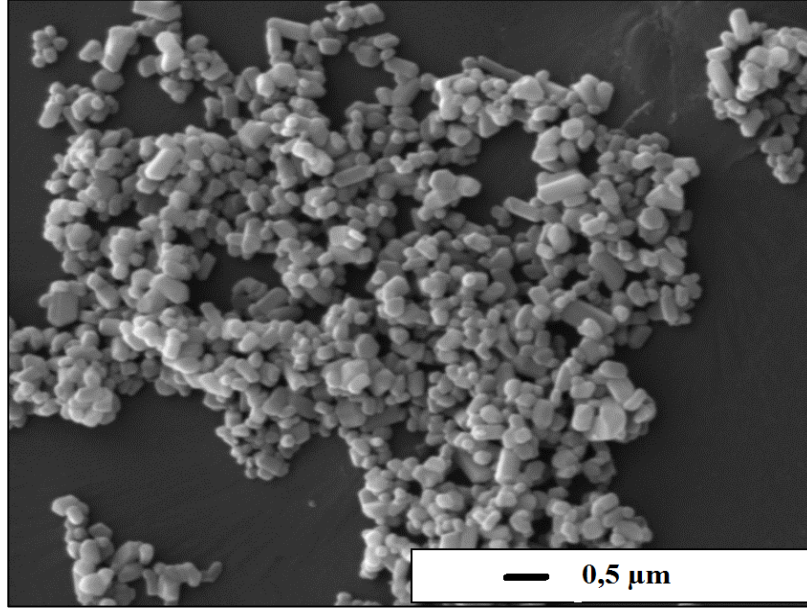
Şekil 7.16. T. TiO_2 tozuna ait XRD paterni

T. TiO_2 tozu herhangi bir asit içerisinde çözündürülemediği için ICP-OES ile kimyasal analizi gerçekleştirilememiştir. Bu nedenle T. TiO_2 tozların kimyasal analizi XRF analizi ile yarı kantitatif olarak yapılmıştır. T. TiO_2 tozuna ait XRF analizi sonucu Çizelge 7.8’de sunulmaktadır. XRF analizine göre T. TiO_2 tozunun % 99.3 saflığında olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 7.8. Ba TiO_3 üretiminde kullanılan TiO_2 tozunun XRF sonucu

Element	Kütlece (%)
Na	0.1282
Al	0.0752
Si	0.0557
Ca	0.0281
Ti	99.2577
Zr	0.3463
Nb	0.1088

T. TiO_2 tozunun SEM ile tane boyutu, tane boyut dağılımı ve morfolojisi belirlenmiş ve bu tozlara ait SEM görüntüsü Şekil 7.17’de sunulmuştur. T. TiO_2 tozunun tane boyutunun yaklaşık 150 nm ve tanelerin eş eksenli morfolojiye sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 7.17. T. TiO_2 tozuna ait SEM görüntüsü

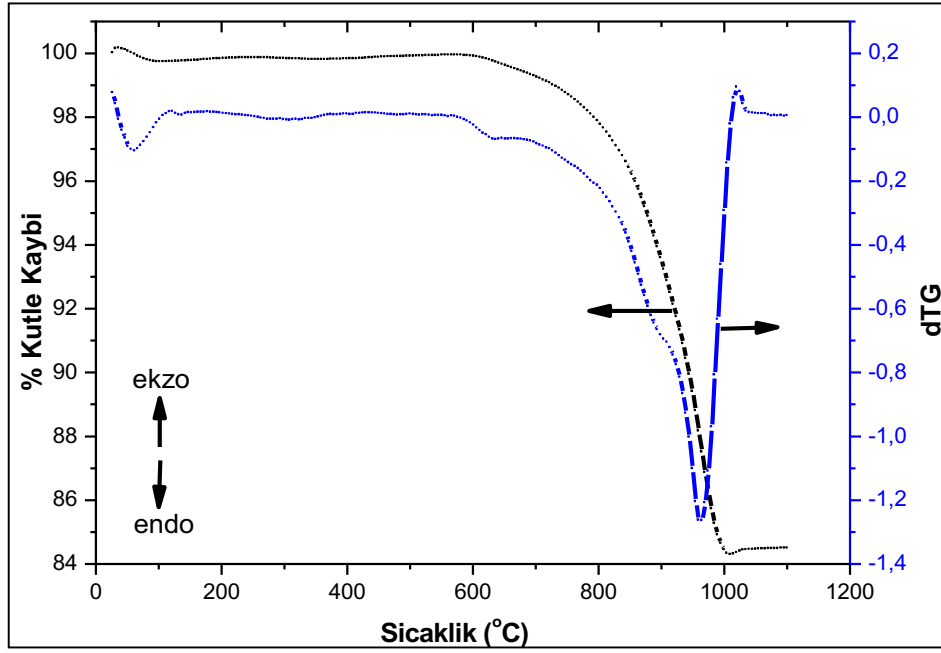
7.3. BaTiO_3 Sentezi

Bu aşamada, katı hal senteziyle BaTiO_3 üretiminde baryum kaynağı olarak i) ticari bir firmadan temin edilen T. BaCO_3 ve ii) baritin indirgenip saflaştırılması ile elde edilen B. BaCO_3 olmak üzere iki farklı kaynak kullanılmıştır. Her iki çalışmada da TiO_2 kaynağı (T. TiO_2) sabit tutulmuştur.

7.3.1. Ticari BaCO_3 tozu kullanılarak BaTiO_3 sentezi

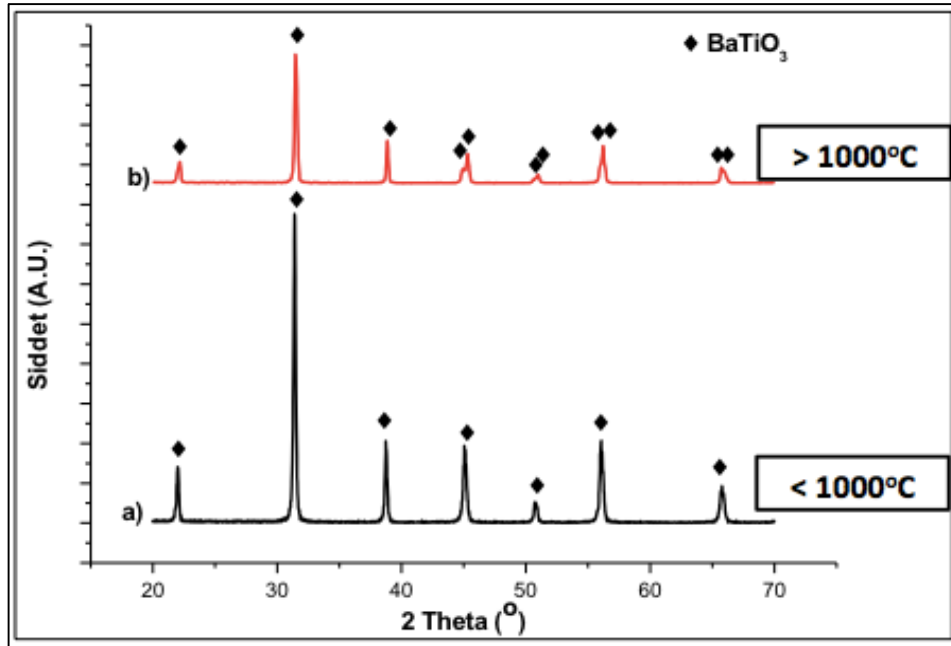
T. BaCO_3 tozu ve T. TiO_2 kullanılarak BaTiO_3 üretiminde, Bölüm 6’da sunulan Şekil 6.1’de yer alan proses aşamaları izlenmiştir.

Başlangıç tozların reaksiyon kinetiklerini ve BaTiO_3 oluşum sıcaklığını belirlemek üzere toz karışımının TG-DTA analizi gerçekleştirilmiştir. Bu analiz sonucu Şekil 7.18’de sunulmuştur. Yapılan TG-DTA analizinde 950-1000°C aralığında endotermik pik gözlenmiştir. BaTiO_3 tozunun oluşum sıcaklığının yaklaşık olarak 950-1000°C civarında olduğu sonucuna varılmıştır. Bu nedenle BaTiO_3 tozlarının kalsinasyon sıcaklığı temel olarak 1000°C olarak seçilmiştir.



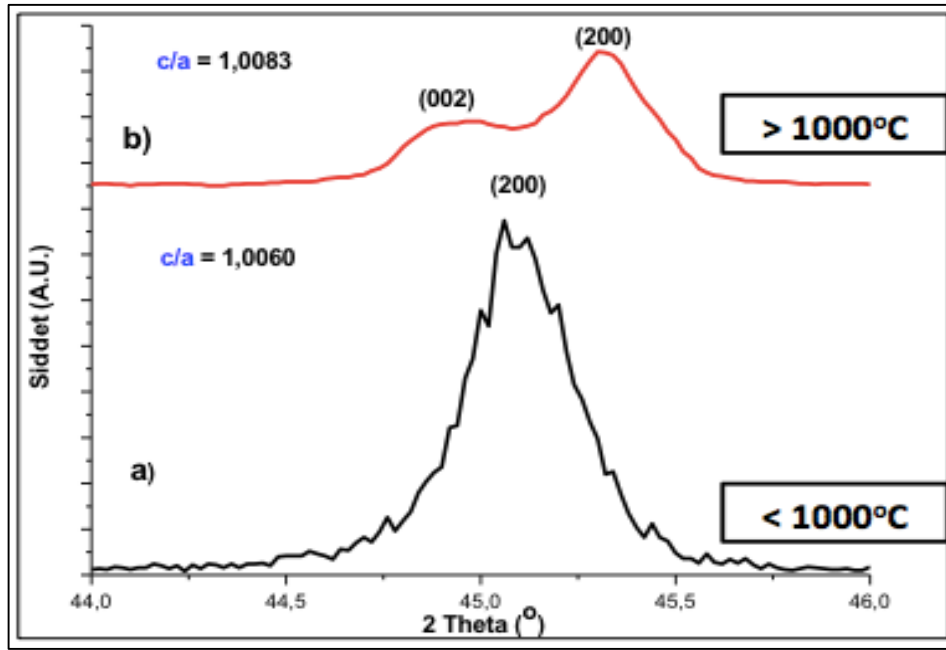
Şekil 7.18. T. BaTiO₃ tozuna ait TG-DTA grafiği

BaTiO₃ tozunun tane boyutu, tane boyut dağılımı ve tetragonalite özelliklerine sıcaklığın etkisini belirlemek üzere, <1000 ve >1000°C’lerde 2 saat kalsine edilmiş tozların özellikleri incelenmiştir. XRD analizi ile tozların faz yapısı ve tetragonalite (c/a) değerleri belirlenmiştir. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen tozlara ait XRD paterni Şekil 7.19’da sunulmuştur.



Şekil 7.19. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen T. BaTiO₃ tozlarına ait XRD paternleri

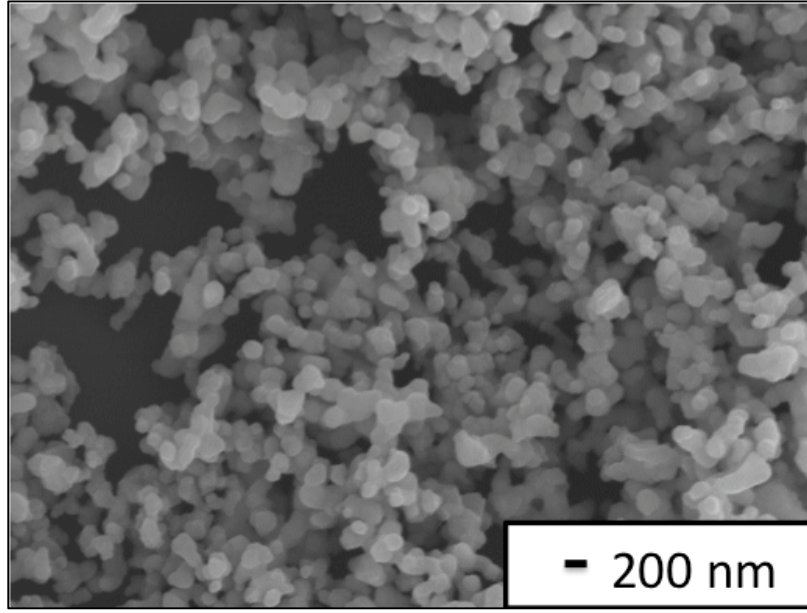
Şekil 7.19’da sunulan XRD paternlerinde iki farklı sıcaklık sonucu elde edilen tozların tüm yapısının BaTiO_3 (JCPDS kart no: 005-0626) fazında olduğu ve yapıda herhangi bir ikincil fazın olmadığı görülmektedir. Bu tozlara ait tetragonalite (c/a) değerlerini belirlemek için Maud programı vasıtasıyla Rietveld analizi gerçekleştirilmiştir. Şekil 7.20’de aynı XRD paterninin $2\theta = 44^\circ\text{--}46^\circ$ aralığına ait geniş XRD paterni görülmektedir.



Şekil 7.20. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen T. BaTiO_3 tozuna ait tetragonalite değişimleri

Maud programı vasıtasıyla yapılan Rietveld Analizi neticesinde T. BaTiO_3 ürünü için $<1000^\circ\text{C}$ ’de 2 saat kalsine edilen tozun tetragonalite değeri (c/a) 1.0060 olarak bulunmuştur. Buna karşın $>1000^\circ\text{C}$ ’ de 2 saat gerçekleştirilen kalsinasyon işlemiyle c/a : 1.0083 sonucuna ulaşılmıştır. Hedeflenen c/a oranının yakalanmasından dolayı ve artan sıcaklıkla beraber BaTiO_3 tozunun tane boyutunu ve aglomerasyonunda artacağı öngörülerek daha yüksek kalsinasyon sıcaklıkları denenmemiştir. Üretilen BaTiO_3 tozunun Ba/Ti oranı XRF analiziyle 1.00 olarak tespit edilmiştir.

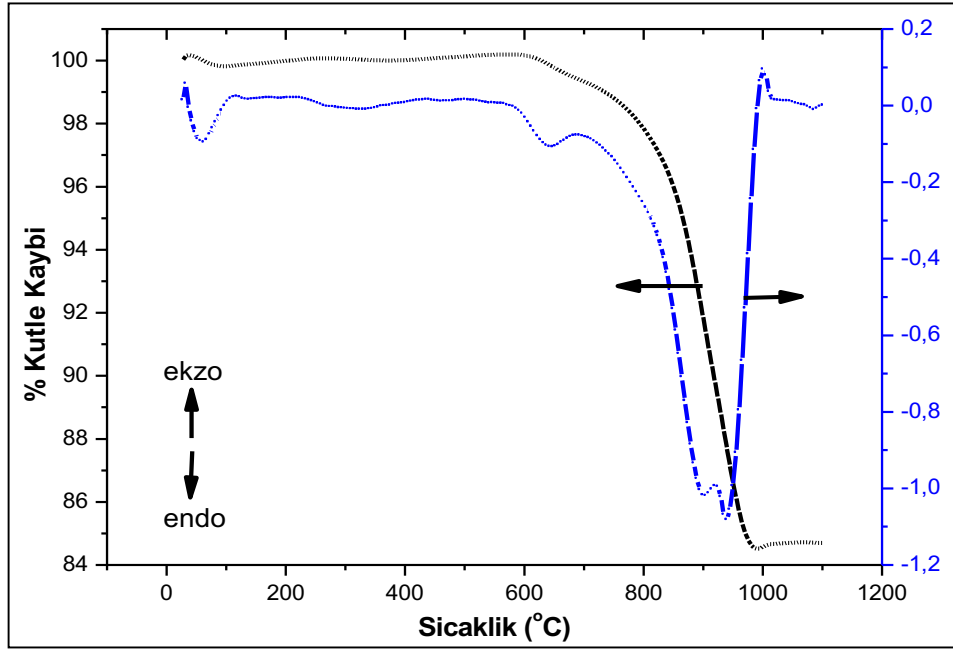
BaTiO_3 tozunun tane boyutu, tane boyut dağılımı ve aglomerasyon durumunu belirlemek amacıyla SEM analizi gerçekleştirilmiştir. SEM görüntüsü Şekil 7.21’de sunulmuştur. Çekilen SEM görüntüsünden tozun yaklaşık tane boyutunun 250 nm civarında olduğu ve çok az oranda aglomerasyon var olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 7.21. $>1000^{\circ}\text{C}$ ' de 2 saat kalsine edilen BaTiO_3 tozuna ait SEM görüntüsü

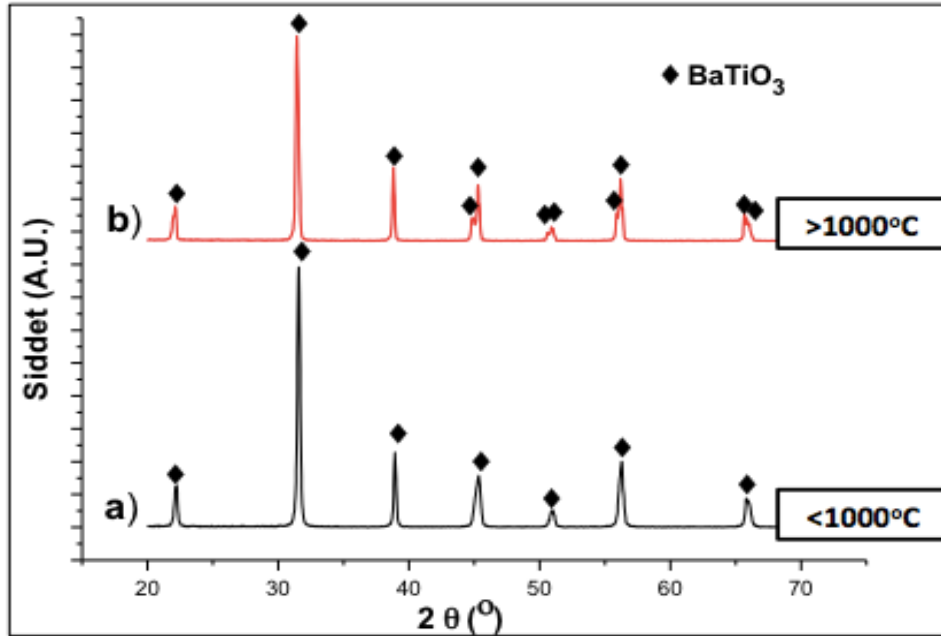
7.3.2. Barit cevherinden elde edilen B. BaCO_3 ile BaTiO_3 sentezi

B. BaCO_3 ve T. TiO_2 kullanılarak BaTiO_3 üretiminde de aynı üretim prosesi uygulanmış ve daha önce Şekil 6.1'de sunulan proses aşamaları izlenmiştir. Toz karışımının reaksiyon kinetiklerini ve BaTiO_3 oluşum sıcaklığını belirlemek üzere TG-DTA analizi yapılarak sonuçlar Şekil 7.22'de sunulmuştur. Yapılan TG-DTA analizinde $900\text{-}1000^{\circ}\text{C}$ aralığında çift kademeli endotermik pik gözlenmektedir. T. BaCO_3 tozlarıyla kıyaslandığında B. BaCO_3 tozlarından hazırlanan karışımın daha önce reaksiyona girdiği sonucuna varılabilmektedir. Bu netice B. BaCO_3 tozlarının daha ince tane boyut dağılımına sahip olmasıyla ilişkilendirilmiştir.



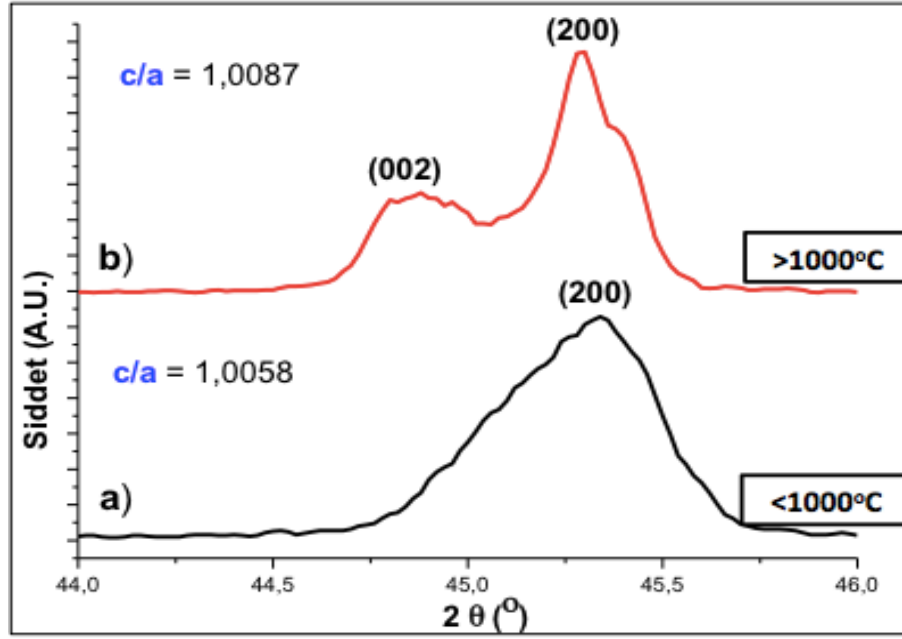
Şekil 7.22. B. BaTiO₃ tozuna ait TG – DTA grafiği

BaTiO₃ tozun artan sıcaklığa bağlı olarak faz özelliklerinde ve tetragonalite (c/a) değerlerinde meydana gelen değişimi incelemek üzere, <1000 ve >1000°C’ de 2 saat kalsine edilen tozların XRD analizleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 7.23).



Şekil 7.23. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen B.BaTiO₃ tozlarına ait XRD paternleri

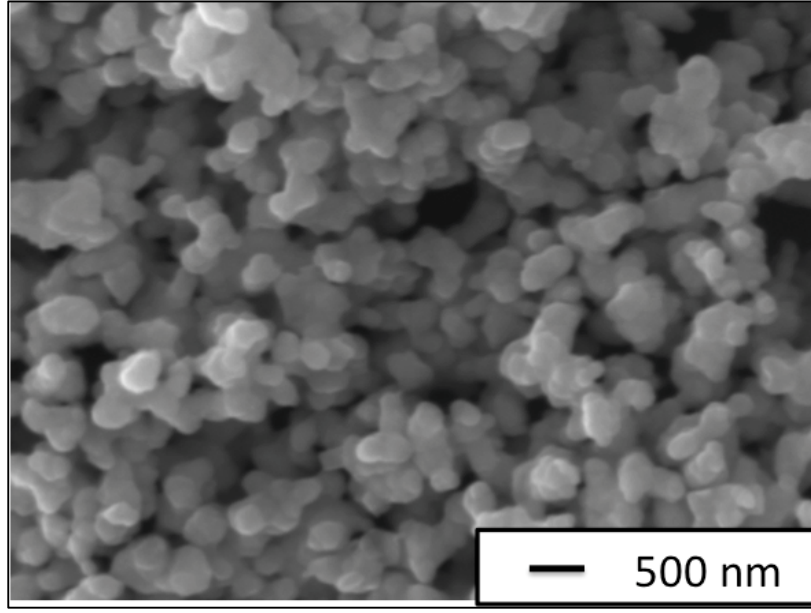
Şekil 7.23’de sunulan XRD paternlerinde kalsinasyon sonrası elde edilen tozların tüm yapısının BaTiO_3 (JCPDS kart no: 005-0626) fazında olduğu ve yapıda herhangi bir ikincil fazın bulunmadığı görülmektedir. Şekil 7.24’de aynı XRD paterninin $2\theta=44^\circ-46^\circ$ aralığına ait geniş XRD paterni görülmektedir.



Şekil 7.24. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen BaTiO_3 tozuna ait tetragonalite değişimleri

Maud programı vasıtasıyla yapılan Rietveld Analizi neticesinde $<1000^\circ\text{C}$ ’de 2 saat kalsine edilen tozun tetragonalite değeri c/a oranı 1.0058 olarak bulunmuştur. $>1000^\circ\text{C}$ ’de 2 saat gerçekleştirilen kalsinasyon işlemiyle 1.0087 olarak hesaplanmıştır. Böylece hedeflenen tetragonalite değerinin (c/a : 1.0080) üzerine ulaşılmıştır. Üretilen BaTiO_3 tozunun XRF analiziyle Ba/Ti oranının 1.00 olduğu tespit edilmiştir.

Üretilen BaTiO_3 tozunun tane boyutu, tane boyut dağılımı ve morfolojisini belirlemek amacıyla SEM incelemesi yapılmıştır. BaTiO_3 tozuna ait SEM görüntüsü Şekil 7.25’de sunulmuştur. Çekilen SEM görüntüsünden tozun yaklaşık tane boyutunun yaklaşık 250 nm ve tozların eş eksenli morfolojide oldukları görülmektedir. Ayrıca tozlar katı hal reaksiyonu ile üretildiklerinden bir miktar aglomerasyon da mevcuttur.



Şekil 7.25. $>1000^{\circ}\text{C}$ 'de de 2 saat kalsine edilen B.BaTiO_3 tozuna ait SEM görüntüsü

Sonuç olarak BaTiO_3 üretimine yönelik yapılan çalışmalarda, farklı BaCO_3 kaynakları kullanılarak BaTiO_3 toz üretimi başarıyla sağlanmıştır. Beklenen özellikleri karşılayan nitelikte (<350 nm tane boyutu ve homojen dağılımda, c/a:1.0083, Ba/Ti: 1.00) BaTiO_3 tozu üretilebileceği ortaya çıkarılmıştır.

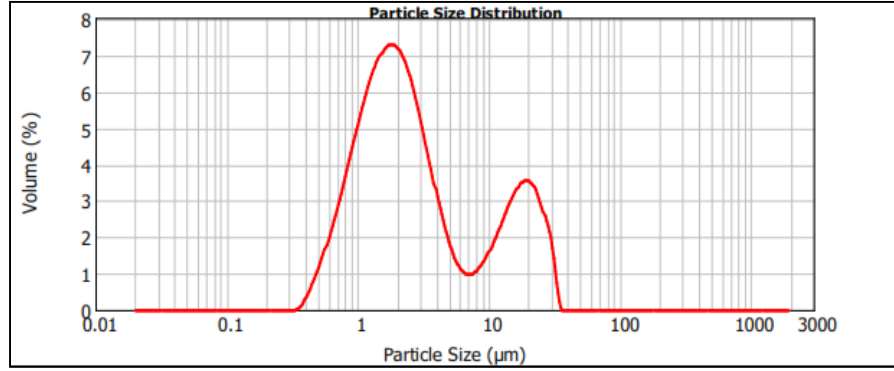
7.4. BaTiO_3 Tozlarından Seramik Malzeme Üretimi

Farklı BaCO_3 kaynağı kullanılarak istenilen özellikte üretilen BaTiO_3 tozların nihai özelliklerini (dielektrik, piezoelektrik, vs.) belirlemek üzere tozların seramik hale getirilmesi hedeflenmiştir. Bu doğrultuda şekillendirme ve sinterleme aşamalarında proses parametreleri optimize edilmiştir. BaTiO_3 tozları sinterlenerek mikroyapıda meydana gelen değişimler incelenmiştir.

7.4.1. Ticari BaCO_3 tozlarından üretilen BaTiO_3 tozlarının şekillendirilmesi ve sinterlenmesi

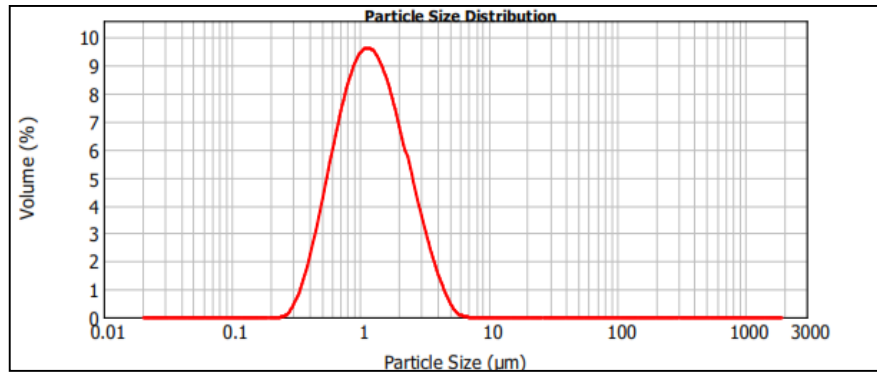
Katı hal reaksiyonu ile üretilen tozlar, nispeten yüksek sıcaklıklarda ($>1000^{\circ}\text{C}$) ısıtılma işlem gördüklerinden dolayı, ısıtılma işlem süresi ve sıcaklığıyla orantılı olarak aglomerasyon da artmaktadır. BaTiO_3 tozları katı hal reaksiyonu ile elde edildiğinden yapıda hafif aglomereler bulunmaktadır. Sinterleme işleminin başarılı bir şekilde gerçekleşebilmesi ve yüksek yoğunluk elde edilebilmesi için tozların tane boyut dağılımlarının dar bir aralıkta olması ve tozların aglomera olmamaları gerekmektedir.

Bu nedenle öncelikle sentezlenen BaTiO_3 tozlarının tane boyut dağılımı Malvern Mastersizer cihazı ile belirlenmiştir. Şekil 7.26'da BaTiO_3 tozuna ait tane boyut dağılımı grafiği görülmektedir.



Şekil 7.26. T. BaTiO_3 tozunun tane boyut dağılımı grafiği

Şekil. 7.26'da görüldüğü üzere sentez sonrası tozların $10\ \mu\text{m}$ 'den daha büyük aglomeralar içerdiği ve geniş bir tane boyut dağılımı sergilediği tespit edilmiştir. Tozların bu şekilde peletlenip sinterlenmesi hem yapıda muhtemel çatlaklara hem de sinterleme sonucu düşük yoğunluk değerlerine ve buna paralel dielektrik özelliklerin de olumsuz etkilenmesine neden olacaktır. Bu nedenle bahsedilen olası sorunların üstesinden gelmek amacıyla, kalsinasyon sonrası BaTiO_3 tozları bilyeli değirmende etanol ortamında öğütülmüştür. Böylece aglomeralarının kırılması ve tane boyut aralığının daraltılması hedeflenmiştir. Öğütme işleminin ardından BaTiO_3 tozunun tane boyutu tekrar ölçülmüş ve çıkan sonuç Şekil 7.27'de paylaşılmıştır. Şekil 7.29'de görüldüğü üzere bilyalı değirmen işlemi sonrası yapıdaki aglomeralar kırılmış ve tozun tane boyut dağılım aralığı daralmıştır.



Şekil 7.27. T. BaTiO_3 tozunun bilyalı değirmen sonrası tane boyut dağılımı grafiği

Presleme ile şekillendirilecek olan BaTiO_3 tozlarının laminasyon olmadan preslenebilmesi için öğütme işlemi sırasında Polivinil Bütral (PVB) eklenerek bağlayıcının yapıya homojen dağılması sağlanmıştır. Etüvde kurutulan BaTiO_3 tozları, agat havandan elle öğütüldükten sonra 90 μm ' luk elekten geçirilmiştir. Elekten geçirilen tozlar, 13 mm' lik Carver marka paslanmaz çelik kalıpta preslendikten sonra soğuk izostatik presle (CIP, Cold Isostatic Pres) preslenmiştir. CIP' te preslenen numunelere ait ham yoğunluk değerleri hesaplanarak Çizelge 7.9'da sunulmuştur.

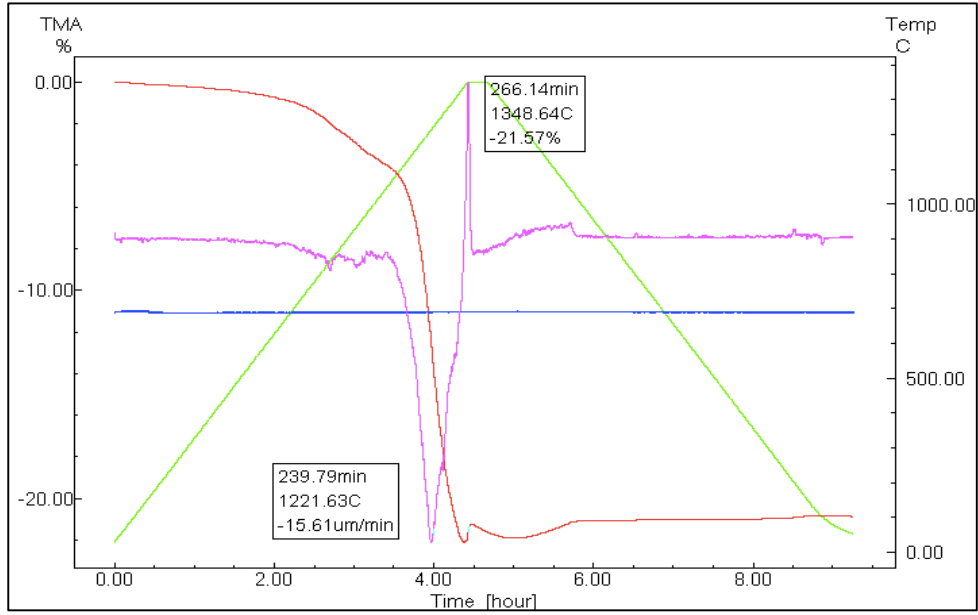
Çizelge 7.9. T.BaTiO_3 peletlerinin CIP sonrası ham yoğunlukları

Numune Adı	Yoğunluk (%)
1	61.4
2	61.4
3	61.8
4	61.8
5	61.6
6	62.0

CIP sonrası peletlerin yaş yoğunlukları ortalama % 61.6 olarak belirlenmiştir. Sinterleme öncesi yeterli bir ham yoğunluk değerine ulaşılmıştır.

Peletleme işlemi esnasında tozların daha iyi paketlemesini sağlamak amacıyla ilave edilen bağlayıcı sinterleme öncesinde ısıtıl işlem uygulanarak giderilmiştir. Bağlayıcı gidermek için ısıtıl işlem gerçekleştirilmiştir. Uygulanan bağlayıcı giderme işleminin ardından peletlerde gözle muayene yapılarak herhangi bir kırılma, çatlama, şişme vs. gibi hatalar görülmemiştir.

BaTiO_3 tozlarının sinterleme karakteristiğini belirlemek üzere tozların termo mekanik analiz cihazı ile (Shimadzu Marka, TMA 60-H Model) sıcaklığa bağlı olarak yoğunlaşma davranışı incelenmiştir. TMA analizi sonucu Şekil 7.28'de gösterilmektedir.

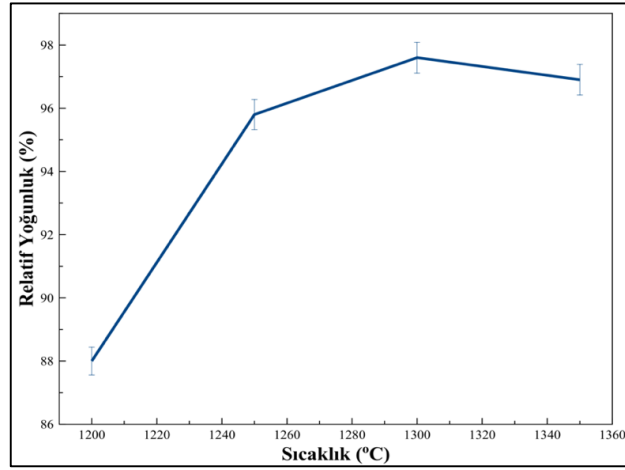


Şekil 7.28. T.BaTiO₃ numunesine ait TMA analizi sonucu

Yapılan TMA analizi neticesinde, BaTiO₃ tozunda, 1220°C civarında küçülmenin yoğun olarak gerçekleştiği tespit edilmiştir. Bu nedenle BaTiO₃ tozlarının sinterlenmesi için 1200°C seçilmiştir. Ayrıca, üretilen BaTiO₃ seramiğinin sinterleme sıcaklığı ve süresine bağlı olarak tane boyutu, tane morfolojisi, tane boyut dağılımı ve yoğunluklarında meydana gelen değişimleri izlemek için farklı sıcaklıklarda sinterleme işlemleri de gerçekleştirilmiştir.

Sinterlenen numunelerin tane boyutu, tane boyut dağılımı ve tane morfolojileri hem kırık yüzeyden alınan SEM görüntülerinden hem de parlatılmış ve termal dağlama (thermal etching) işlemine tabi tutulmuş yüzeyden alınan görüntüler ile incelenmiştir. Sinterlenmiş numunelere ait yoğunluk değerleri ise Arşimed metodu ile belirlenmiştir.

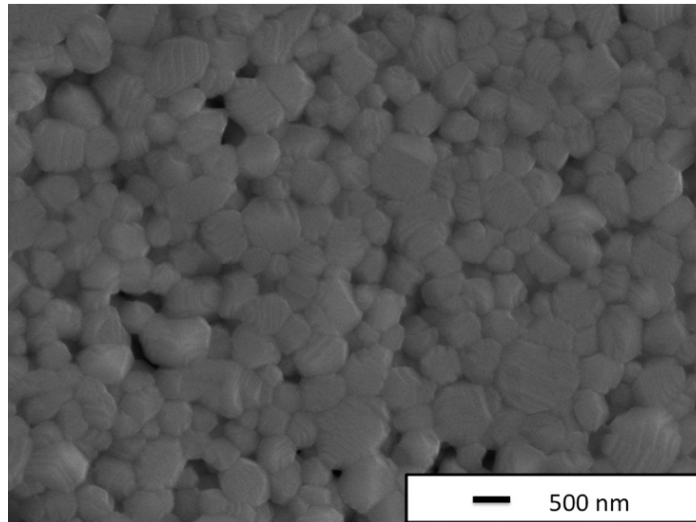
BaTiO₃ tozu kullanılarak elde edilen peletler 1200°C ile 1350°C arasında değişik sıcaklıklarda iki saat süreyle sinterleme işlemine tabi tutulmuştur. Sinterleme sonrası Arşimed yöntemi ile elde edilen yoğunluk değerleri Şekil 7.29' da sunulmaktadır.



Şekil 7.29. Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş $T.BaTiO_3$ numunelerin yoğunluk değerleri

Yapılan sinterleme çalışmaları neticesinde $1300^{\circ}C$ 'de 2 saatlik sinterleme sonucu %97.6 yoğunluğa ulaşılmıştır. Grafikte $1300^{\circ}C$ ' den sonra sinterlenen numunenin yoğunluğunda bir düşüş olduğu gözlenmektedir. Bu yoğunluk düşüşünün nedeni, Demartin ve ark. (1997) tarafından da belirtildiği üzere $1300^{\circ}C$ ' den sonra tanelerin aşırı büyüyerek kapalı porları meydana getirmesi ile açıklanmıştır.

$1300^{\circ}C$ 'de 2 saat ısıtılma işlemi gören numuneye ait SEM görüntüsü Şekil 7.30'da sunulmuştur. Numunenin yüzeyi sinterleme işlemi sonrasında parlatılmış ve ardından termal dağlama işlemi yapılmıştır. Şekil 7.30'daki SEM görüntüsünden hesaplanan ortalama tane boyutu yaklaşık 500 nanometredir ve aşırı büyüyen taneler yapıda gözlenmemektedir. Aynı zamanda sinterleme sonrası numunede dar bir tane boyut dağılımı olduğu gözlemlenmiştir.

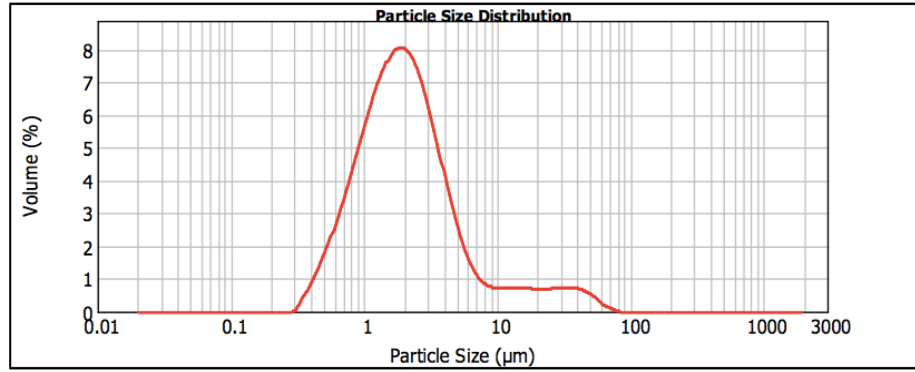


Şekil 7.30. $1300^{\circ}C$ ' de 2 saat sinterlenmiş $T.BaTiO_3$ numunesine ait SEM görüntüsü

7.4.2. B. BaCO₃ ile üretilen BaTiO₃ tozlarının şekillendirilmesi ve sinterlenmesi

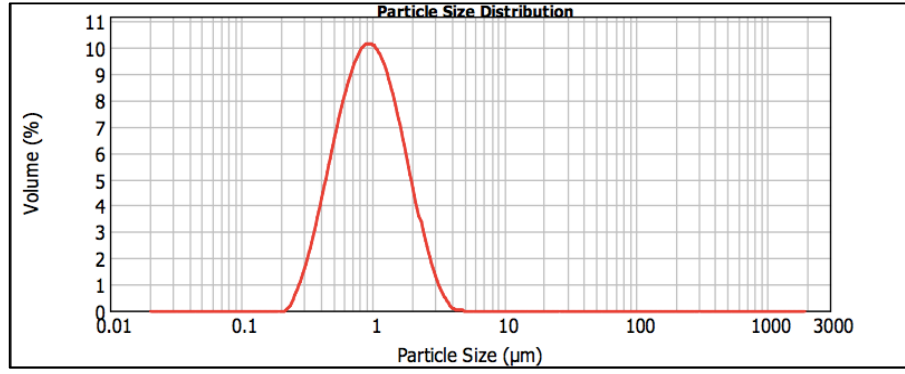
Barit cevherinden üretilen BaCO₃ tozları ile sentezlenen BaTiO₃ tozlarının sinterleme davranışı ve mikroyapı gelişimi incelenmiştir. Çalışmanın bu aşamasında, seramik üretiminde Bölüm 7.1.'de sunulan öğütme, şekillendirme, bağlayıcı giderme ve sinterleme prosesi aynen uygulanmıştır.

Barit cevherinden elde edilen BaCO₃ tozunun kullanıldığı BaTiO₃ tozları da katı hal reaksiyonu ile üretildiğinden, bundan önceki bölümlerde sunulan SEM fotoğraflarında da görüldüğü üzere, tozlar aglomerelelerden oluşmaktadır. Başarılı bir sinterleme prosesi için tozların tane boyut dağılımının dar ve aglomere olmaması gerekmektedir. Tozun tane boyut dağılımı Malvern Mastersizer cihazı ile ölçülmüş ve sonuçlar Şekil 7.31'de paylaşılmıştır.



Şekil 7.31. B.BaTiO₃ tozunun tane boyut dağılımı grafiği

Şekil 7.31'de görüldüğü gibi kalsinasyondan çıkan BaTiO₃ tozları büyük aglomerelelerden oluşmaktadır. Kaliteli bir sinterleme süreci için bu aglomerelelerin kırılması gerekmektedir. Bu sebepten dolayı tozlara bilyalı değirmende kırma işlemi yapılmıştır. Yapılan bu aglomere kırma işleminin ardından tekrar tane boyut dağılımı analizi yapılmış ve sonuçlar Şekil 7.32'de paylaşılmıştır.



Şekil 7.32. *B.BaTiO₃ tozunun bilyalı değirmen sonrası tane boyut dağılımı grafiği*

Şekil 7.32’deki tane boyut dağılımı grafiğinden de görüldüğü gibi tozlardaki aglomerasyon giderilmiş ve tozlar sinterleme prosesi için hazır hale getirilmiştir.

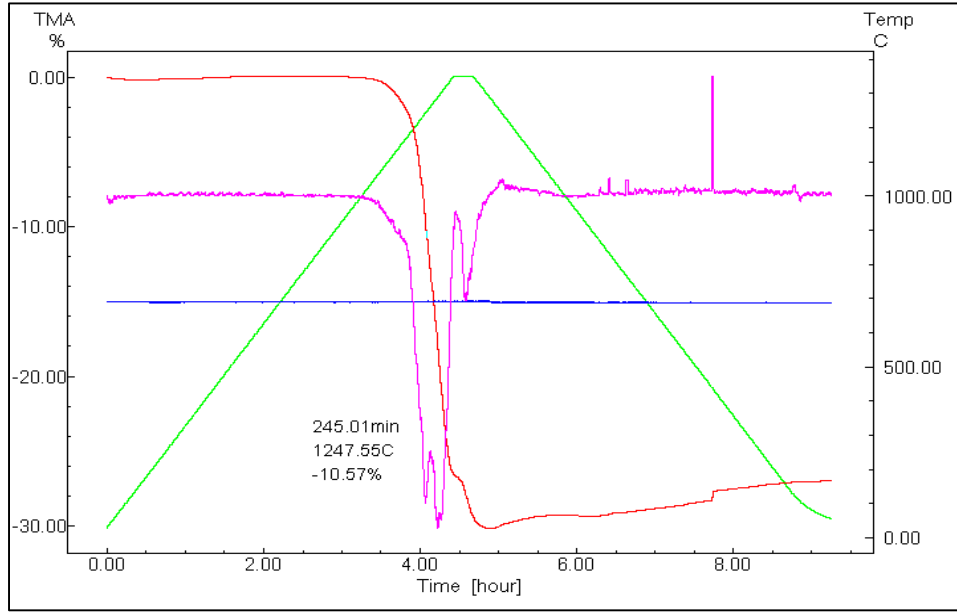
Aglomere kırma işleminin ardından tozlara bağlayıcı eklenerek preslenmiştir. CIP’ te preslenen numunelere ait ham yoğunluk (green density) değerleri Çizelge 7.10’da sunulmuştur.

Çizelge 7.10. *B.BaTiO₃ peletlerinin CIP sonrası ham yoğunlukları*

Numune Adı	Yoğunluk (%)
1	61.2
2	61.3
3	61.6
4	61.6
5	61.8
6	61.7

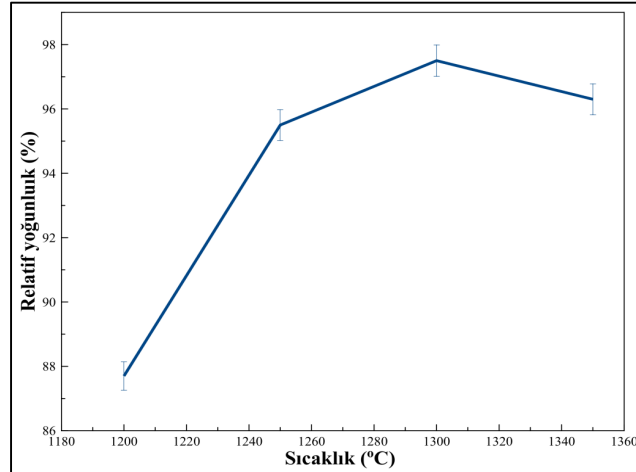
CIP sonrası peletlerin yaş yoğunlukları ortalama olarak %61.3 olarak bulunmuştur. Sinterleme öncesi yeterli bir ham yoğunluk değerine ulaşmıştır.

Ardından peletlere bir önceki bölümde belirtilen koşullarda bağlayıcı giderme işlemi uygulanmış ve daha sonra tozun sinterleme karakteristiğini belirlemek adına TMA analizi yapılmıştır. TMA analizi sonucu Şekil 7.33’de gösterilmektedir.



Şekil 7.33. B.BaTiO₃ numunesine ait TMA eğrileri

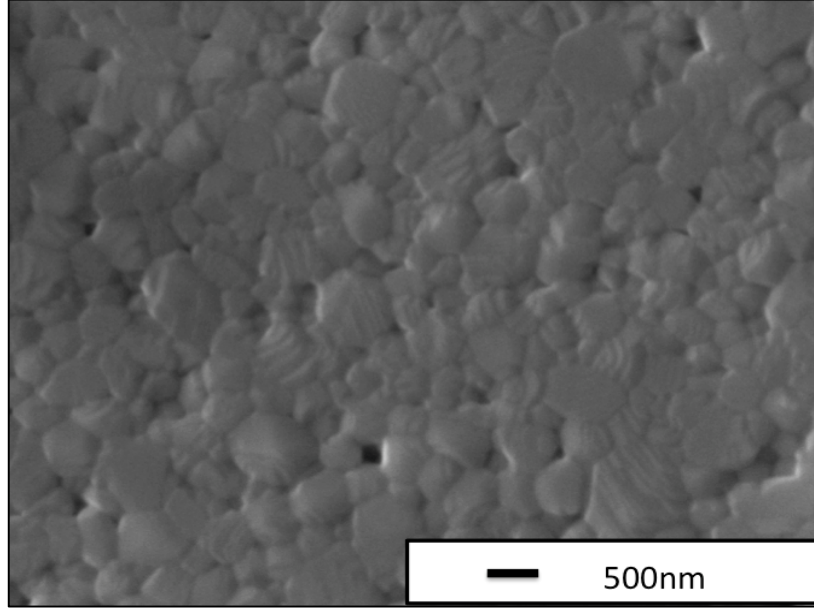
TMA analizi sonucunda maksimum yoğunlaşmanın görüldüğü sıcaklık 1250°C olarak belirlenmiştir. Sinterleme rejimi bir önceki çalışma ile aynı tutulmuştur. Sinterleme sonrası yoğunluk değerleri Arşimed yöntemi ile hesaplanmış ve sonuçlar Şekil 7.34’de sunulmuştur.



Şekil 7.34. Farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş B.BaTiO₃ numunelerin yoğunluk değerleri

Yapılan sinterleme çalışmaları neticesinde 1300°C’de 2 saatlik sinterleme sonucu %97.5 yoğunluğa ulaşılmıştır. Sıcaklık arttıkça yoğunlukta meydana gelen düşme bir önceki bölümde de olduğu gibi dedensifikasyon ile açıklanmıştır.

1300°C’de 2 saat ısıt işlem gören numuneye ait SEM görüntüsü Şekil 7.35’de sunulmuştur. Numunenin yüzeyi sinterleme işlemi sonrasında parlatılmış ve ardından termal dağlama işlemi yapılmıştır. SEM görüntüsünden hesaplanan ortalama tane boyutu yaklaşık 550 nanometredir ve aşırı büyüyen taneler yapıda gözlenmemektedir.



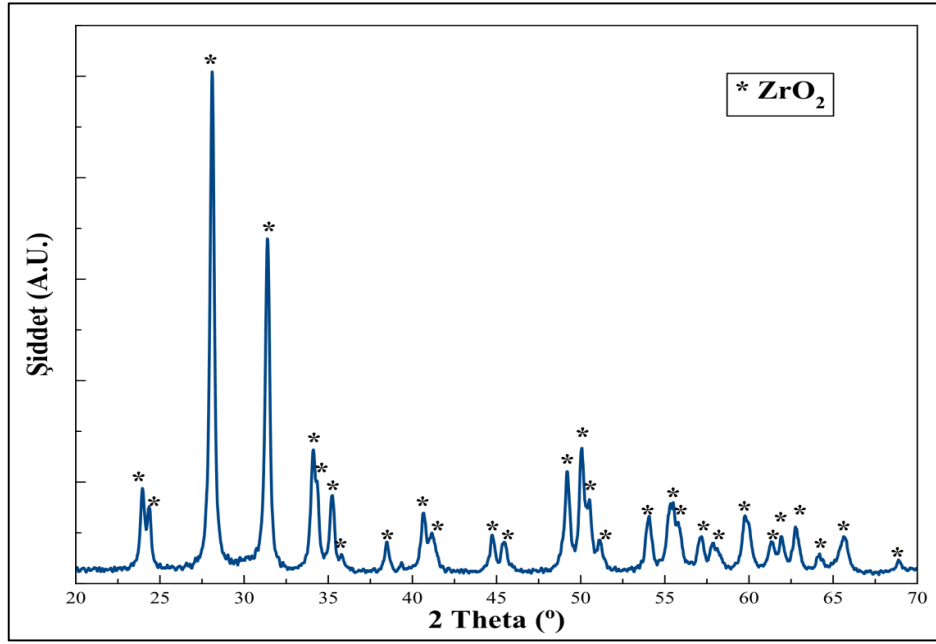
Şekil 7.35. 1300°C’ de 2 saat sinterlenmiş B.BaTiO₃ numunesine ait SEM görüntüsü

Sonuç olarak iki farklı BaCO₃ kullanılarak üretilen BaTiO₃ tozlarının seramik hale getirilme süreci başarıyla tamamlanmıştır. Ticari ve barit cevherinin indirgenmesiyle elde edilen BaCO₃ tozu ile üretilmiş BaTiO₃ tozları ile elde edilen seramiklerde en yüksek yoğunluk değerleri sırasıyla %97.6 ve %97.5 olarak bulunmuş ve her iki numunede de aşırı tane büyümesi gözlenmemiştir. Ayrıca bu bölümde tozların seramik malzemeye dönüştürülmesi konusunda genel bir anlayış ve tecrübe kazanılmıştır.

7.5. Zr⁴⁺ Katkılı BaTiO₃ Toz Sentezi

7.5.1. Zirkonya (ZrO₂) tozunun karakterizasyonu

Ticari firmadan temin edilen ZrO₂ tozuna ait XRD paterni Şekil 7.36’da sunulmaktadır. ZrO₂ tozunun badeleyit fazına (JCPDS kart no: 037-1276) ait olduğu ve yapıda herhangi bir ikincil faz bulunmadığı tespit edilmiştir.



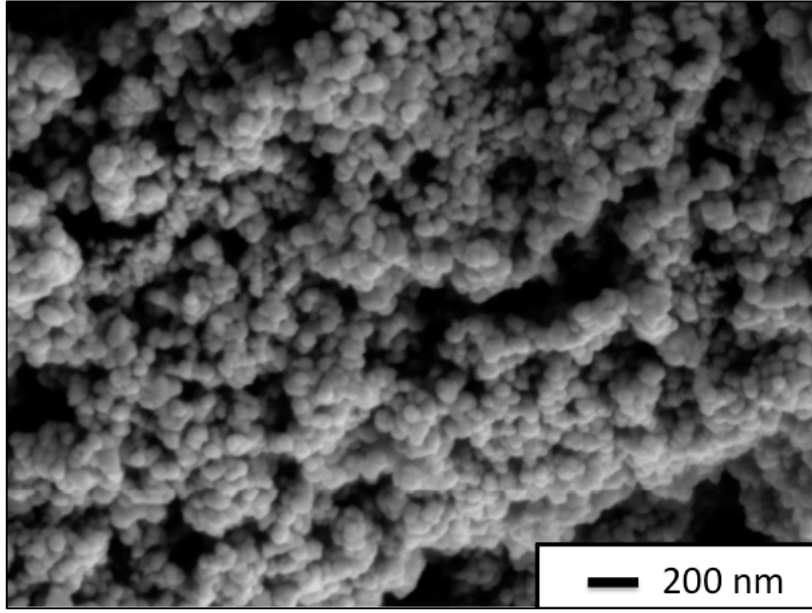
Şekil 7.36. Ticari firmadan temin edilen ZrO_2 tozuna ait XRD paterni

ZrO_2 tozunun yarı-kantitatif kimyasal analizi XRF yöntemi ile gerçekleştirilmiş ve tozun saflığı %99'un üzerinde olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 7.11).

Çizelge 7.11. ZrO_2 tozuna ait XRF analizi sonucu

Element	Kütlece(%)
Al	0.0151
Si	0.0126
Cl	0.0487
Zr	99.5611
Ti	0.0609
Yi	0.3782

Daha sonra ZrO_2 tozunun morfolojisini ve ortalama tane boyutunu belirlemek amacıyla SEM analizinde ikincili elektron görüntüsü alınmış ve bu görüntü Şekil 7.37'de sunulmuştur. SEM analizi neticesinde tozların eş eksenli bir morfolojiye sahip olduğu ve aynı zamanda dar bir tane boyut dağılımı aralığı olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca SEM görüntülerinden ZrO_2 tozunun ortalama tane boyutu 50 nm olarak hesaplanmıştır.



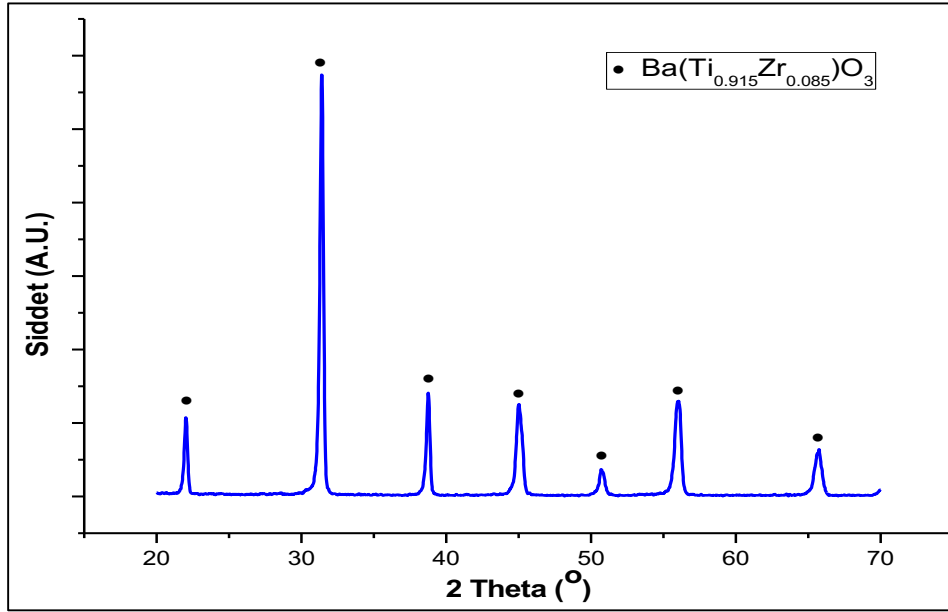
Şekil 7.37. Ticari firmadan temin edilen ZrO_2 tozuna ait SEM görüntüsü

7.5.2. T. $BaCO_3$ 'dan Zr^{4+} katkılı $BaTiO_3$ tozu sentezi

Zr^{4+} katkılı $BaTiO_3$ üretiminde ticari firmadan temin edilen T. $BaCO_3$ tozu ve TiO_2 tozu kullanılarak çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Üretim prosesi daha önce Şekil 6.2'de sunulan akım şemasına göre gerçekleştirilmiştir. $Ba(Ti_{0.915}Zr_{0.085})O_3$ bileşimine göre başlangıç tozları bilyalı değirmende zirkonya bilyalar ile etanol ortamında 15 saat boyunca öğütülmüştür. Daha sonra da kurutulan tozlar $>1100^\circ C$ ' de 2 saat süre ile kalsine edilmiştir.

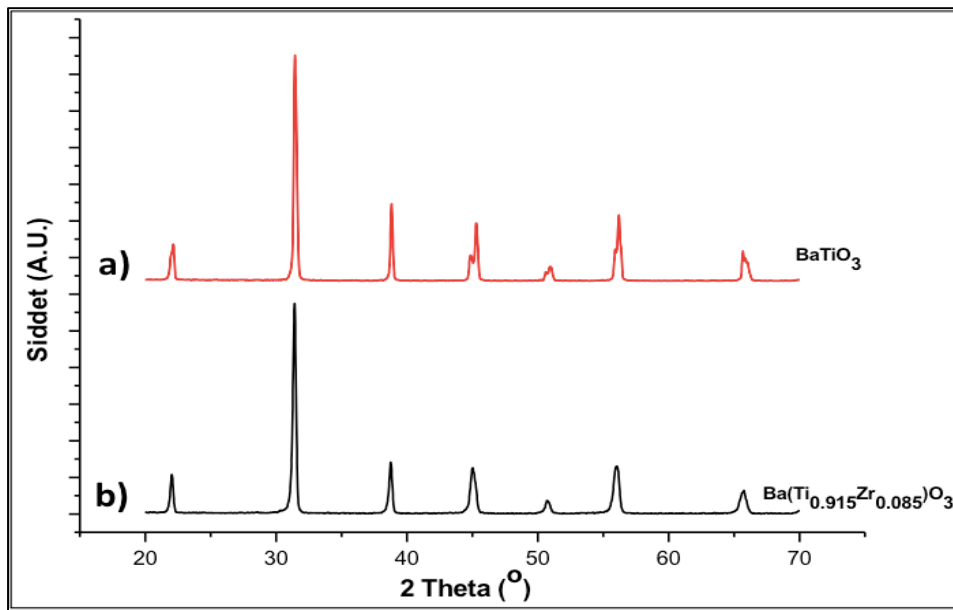
Zr^{4+} katkılı $BaTiO_3$ üretim prosesinde kalsinasyon sıcaklığı olarak $>1100^\circ C$ sıcaklığının seçilmesinin nedeni hem bir önceki proses olan $BaTiO_3$ üretiminde bu sıcaklığın optimum sıcaklık olarak belirlenmesi hem de kalsinasyon için yüksek sıcaklıklara çıkılması durumunda tane boyutunun ve buna bağlı olarak da aglomerasyonun artacak olmasıyla beraber oluşacak aglomereleri kırmak için ek bir işlem basamağı gerekecek olmasıdır.

$>1100^\circ C$ 'de 2 saat kalsinasyon sonrası Zr^{4+} katkılı $BaTiO_3$ tozunun faz yapısını belirlemek amacıyla XRD analizi gerçekleştirilmiş ve analiz sonucu Şekil 7.38'de sunulmuştur.



Şekil 7.38. Ticari BaCO_3 tozunun başlangıç tozu olarak kullanıldığı $>1100^\circ\text{C}$ ' de 2 saat kalsine edilen $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.915}\text{Zr}_{0.085})\text{O}_3$ bileşimine sahip Zr^{4+} katkılı T. BaTiO_3 tozunun XRD paterni

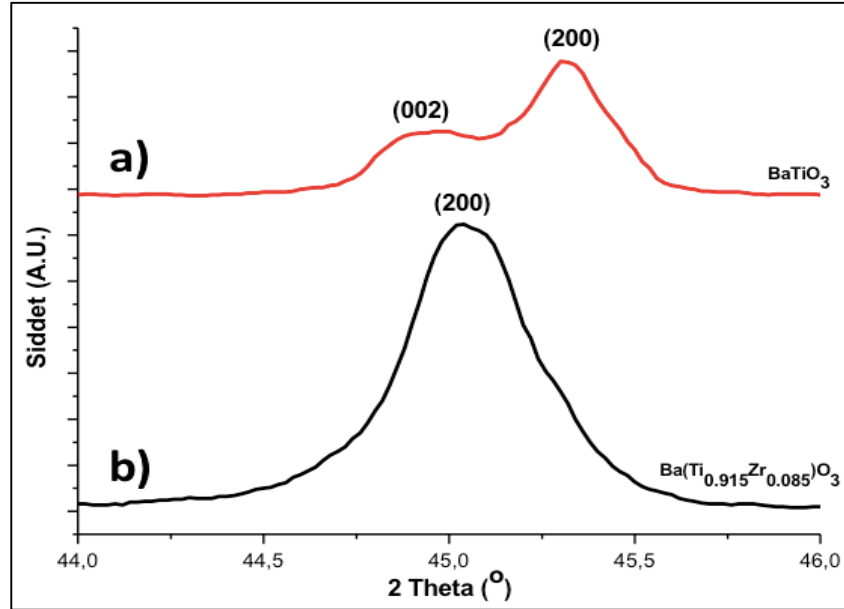
XRD paterninde tüm yapının BaTiO_3 fazına ait olduğu (JCPDS kart no: 005-0626) olduğu ve yapıda herhangi bir ikincil fazın bulunmadığı tespit edilmiştir. Ardından Zr^{4+} katkılı BaTiO_3 'de ki Zr^{4+} iyonunun yapıda herhangi bir değişime neden olup olmadığını belirlemek için bir önceki çalışmada aynı başlangıç tozları (T. BaCO_3 ve T. TiO_2) kullanılarak üretilen saf BaTiO_3 'ün XRD paterni ile karşılaştırılmış ve bu karşılaştırma sonucunu gösteren XRD paterni Şekil 7.39'da verilmiştir.



Şekil 7.39. $>1100^\circ\text{C}$ 'de 2 saat kalsine edilmiş a) saf ve b) Zr^{4+} katkılı T. BaTiO_3 tozlarının XRD paterni

XRD paterninde Zr^{4+} katkılı $BaTiO_3$ numunesinin XRD paternindeki (b) pikler hafifçe sola doğru kaymıştır. Bu kaymanın nedeni ise Zr^{4+} iyonunun Ti^{4+} iyonunkinden büyük olmasından dolayı yapıda artan Zr^{4+} miktarına bağlı olarak tetragonal latisteki c/a oranını düşürerek yapının tetragonalden ortorombiğe doğru dönüşmesidir (Kuang ve ark. 2009).

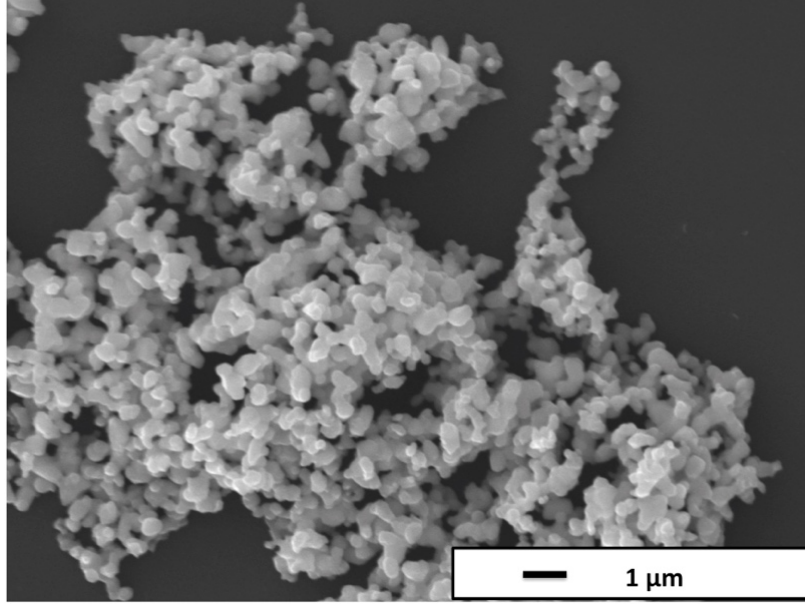
Yapının Zr içeriğine bağlı olarak tetragonalden ortorombiğe dönüştüğünü daha net görebilmek için yapıda tetragonalitenin göstergesi olan XRD paternindeki $2\theta = 44^\circ - 46^\circ$ arasındaki (002) ve (200) piklerinin durumu incelenmiş ve iki toza ait XRD paternleri Şekil 7.40'da sunulmuştur.



Şekil 7.40. $>1100^\circ C$ 'de 2 saat kalsine edilmiş a) saf ve b) Zr^{4+} katkılı $BaTiO_3$ tozlarının kristal yapısında meydana gelen değişim

XRD paterninde de görüldüğü gibi saf $BaTiO_3$ tozu tetragonal yapıda iken aynı sıcaklık ve sürede kalsine edilen Zr^{4+} katkılı $BaTiO_3$ tozu ise ortorombik yapıya sahiptir.

Ticari $BaCO_3$ tozu kullanılarak üretilen Zr^{4+} katkılı $BaTiO_3$ tozlarının morfolojisini tane boyutunu ve tane boyut dağılımını belirlemek amacıyla SEM incelemesi yapılmıştır. Zr^{4+} katkılı $BaTiO_3$ tozuna ait SEM görüntüsü Şekil 7.42' de sunulmaktadır. Alınan SEM görüntüsünde tozların tane boyutunun yaklaşık olarak 375 nm ve morfolojisinin eş eksenliye yakın olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca tozlarda yer yer aglomereleler bulunmaktadır.



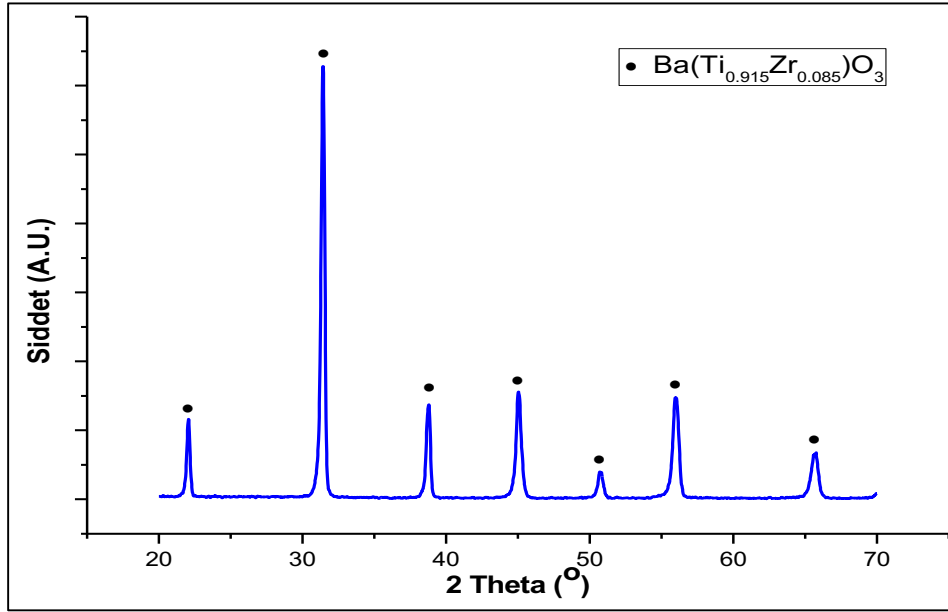
Şekil 7.41. $>1100^{\circ}\text{C}$ 'de 2 saat kalsine edilmiş $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.915}\text{Zr}_{0.085})\text{O}_3$ bileşimine sahip B. BaTiO_3 tozunun SEM görüntüsü

7.5.3. B. BaCO_3 'dan Zr^{4+} katkılı BaTiO_3 tozu sentezi

B. BaCO_3 'ın başlangıç tozu olarak kullanıldığı Zr^{4+} katkılı BaTiO_3 üretiminde de aynı üretim prosesi uygulanmış ve daha önce Şekil 6.2'de sunulan proses aşamaları izlenmiştir. $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.915}\text{Zr}_{0.085})\text{O}_3$ bileşimine göre başlangıç tozları bilyalı değirmende zirkonya bilyalar ile etanol ortamında 15 saat boyunca öğütülmüştür. Daha sonra kurutulan tozlar $>1100^{\circ}\text{C}$ 'de 2 saat süre ile kalsine edilmiştir.

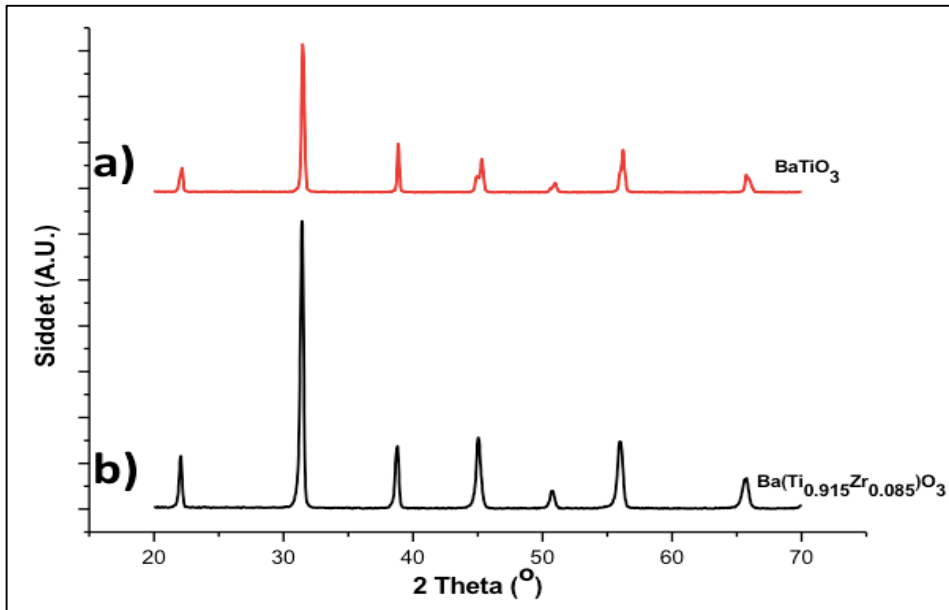
Ticari BaCO_3 'ın kullanıldığı üretim prosesinde olduğu gibi B. BaCO_3 'ın kullanıldığı Zr^{4+} katkılı BaTiO_3 üretiminde de kalsinasyon sıcaklığı ve süresi $>1100^{\circ}\text{C}$ 'de 2 saat olarak alınmıştır.

B. BaCO_3 tozunun başlangıç malzemesi olarak kullanıldığı, $>1100^{\circ}\text{C}$ 'de 2 saat kalsine edilen $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.915}\text{Zr}_{0.085})\text{O}_3$ bileşimine ait XRD paterni Şekil 7.42'de sunulmaktadır.



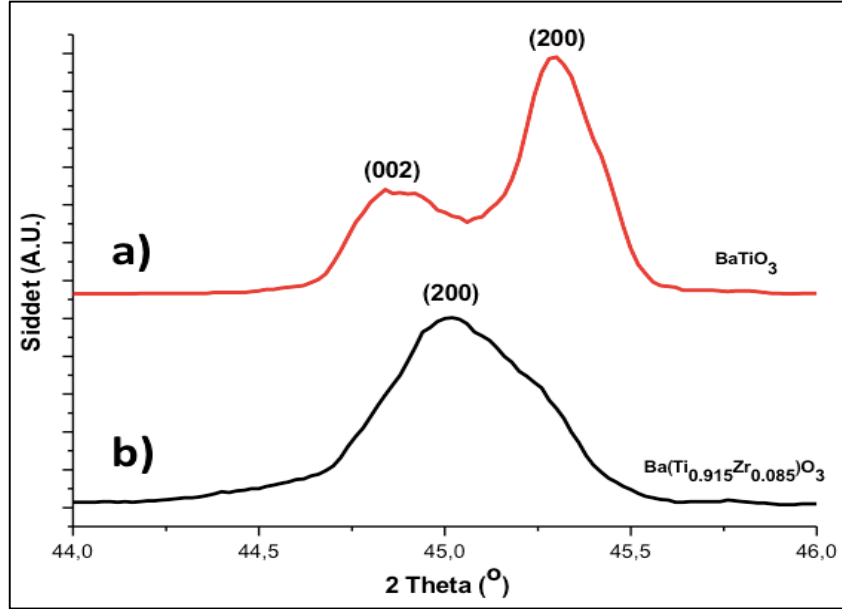
Şekil 7.42. B. BaCO_3 tozunun başlangıç tozu olarak kullanıldığı $>1100^\circ\text{C}$ ' de 2 saat kalsine edilen $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.915}\text{Zr}_{0.085})\text{O}_3$ bileşimine sahip Zr^{4+} katkılı B. BaTiO_3 tozunun XRD paterni

XRD paterninde yapının tüm yapının BaTiO_3 fazına ait olduğu (JCPDS kart no: 005-0626) ve yapıda herhangi bir ikincil fazın bulunmadığı tespit edilmiştir. Saf BaTiO_3 tozu ile Zr^{4+} katkılı BaTiO_3 tozunun XRD paternleri Şekil 7.43'de kıyaslamalı olarak sunulmuştur.



Şekil 7.43. $>1100^\circ\text{C}$ 'de kalsine edilmiş a) saf ve b) Zr^{4+} katkılı B. BaTiO_3 tozunun XRD paterni

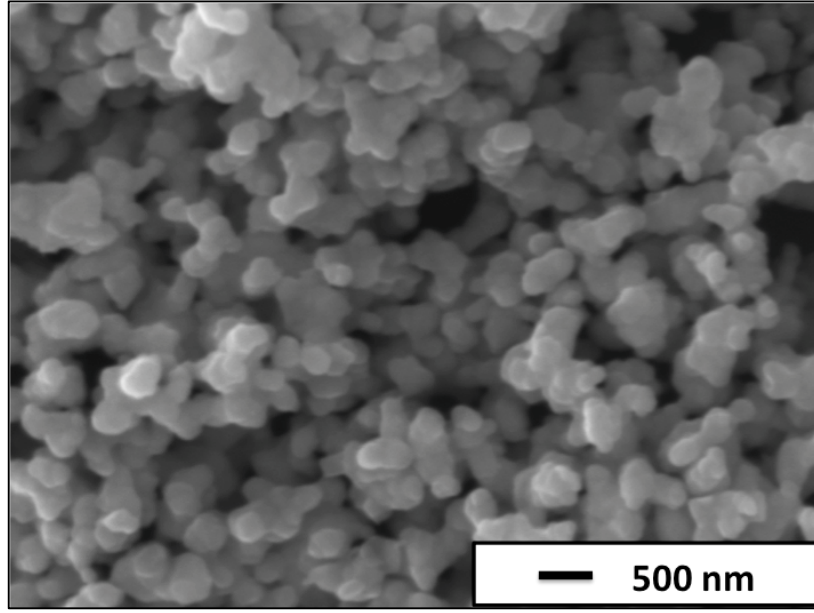
Yapının Zr içeriğine bağlı olarak tetragonalden ortorombiğe döndüğünü daha net görebilmek için yapıda tetragonalitenin göstergesi olan XRD paternindeki $2\theta = 44^\circ - 46^\circ$ arasındaki (002) ve (200) piklerinin durumu incelenmiş ve iki toza ait XRD paternleri Şekil 7.44’de sunulmuştur.



Şekil 7.44. $>1100^\circ\text{C}$ 'de 2 saat kalsine edilmiş a) saf ve b) Zr^{4+} katkılı B. BaTiO_3 tozlarının kristal yapısında meydana gelen değişim

XRD paterninde saf olan BaTiO_3 tozu tetragonal yapıya sahip iken yapıya Zr katıldığında aynı kalsinasyon süresi ve sıcaklıkta yapı tetragonalden ortorombiğe dönüşmektedir.

B. BaCO_3 tozu kullanılarak üretilen Zr^{4+} katkılı BaTiO_3 tozlarının morfolojisini tane boyutunu ve tane boyut dağılımını belirlemek amacıyla SEM incelemesi yapılmıştır. Zr^{4+} katkılı BaTiO_3 tozlarına ait SEM görüntüsü Şekil 7.45’ de sunulmaktadır. Alınan SEM görüntüsünde tozların tane boyutunun yaklaşık olarak 350 nm’ dir. Tozlar eş eksenliye yakın morfolojiye sahiptir. Ayrıca tozlarda yer yer aglomeralar bulunmaktadır.



Şekil 7.45. $>1100^{\circ}\text{C}$ 'de 2 saat kalsine edilmiş $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.915}\text{Zr}_{0.085})\text{O}_3$ bileşimine sahip B.BaTiO_3 tozunun SEM görüntüsü

Sonuç olarak Zr^{4+} katkılı BaTiO_3 üretimine yönelik yapılan çalışmalarda, farklı BaCO_3 başlangıç malzemeleri kullanılarak tek fazlı Zr^{4+} katkılı BaTiO_3 tozu üretimi başarıyla sağlanmıştır.

7.6. Şerit Döküm ve TGG Çalışmaları

Çalışmanın bu bölümünde, iki farklı BaCO_3 kaynağı kullanılarak sentezlenen BaTiO_3 tozlarından şerit döküm ve TGG (Templated Grain Growth) yöntemi ile yönlendirilmiş seramik üretimine yer verilecektir.

7.6.1. Şerit döküm için çamur hazırlama ve seramik eldesi

Şerit döküm çamurlarında solvent bazlı formülasyonlar ile çalışılmasına karar verilmiştir. Uygun formülasyonu belirlemek için öncelikle kullanılacak solvent çeşidi belirlenmiştir. Bağlayıcı olarak, solvent bazlı formülasyonlarda en çok tercih edilen bağlayıcı türü olan, Polivinil bütral (PVB) (Butvar, SOLUTIA Inc.) ve plastikleştirici olarak Dibütil ftalat (MERCK) kullanılmıştır.

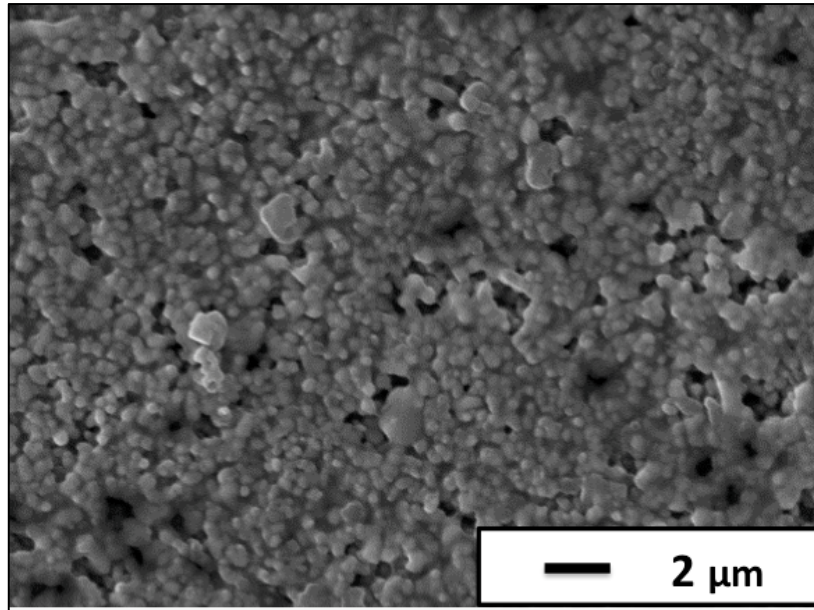
Şerit döküm denemeleri için barit cevherinin senteziyle elde edilen BaCO_3 'ten elde edilen BaTiO_3 tozları kullanılmıştır. Şerit döküm için hazırlanan çamurun formülasyonu Çizelge 7.12'de sunulmaktadır.

Çizelge. 7.12. Şerit döküm çamuru bileşenleri

BaTiO₃ tozu (gr)	PVB (gr)	Dibütil Ftalat (gr)	Etanol (ml)	Aseton (ml)
4-6	0,4- 0,6	0,1 – 0,3	13	7

Yukarıdaki bileşenler ile hazırlanan çamurun şerit döküm ve seramik ürün haline dönüştürme işlem basamakları daha önce deneysel çalışmalar bölümünde Şekil 6.3’de sunulmuştur.

Dökülen şeritlerde herhangi bir yırtık, çatlak vs. gözlenmemiş ve aynı zamanda şeritler döküldükleri yüzeyden sorunsuzca ayrılabilmiştir. Daha sonra bu şeridin mikroyapısını belirlemek ve yüzey özelliklerini kontrol etmek üzere SEM görüntüleri alınmıştır. Şekil 7.46’da temsili olarak yaş şeridin yüzeyinden çekilen SEM görüntüsü sunulmuştur.

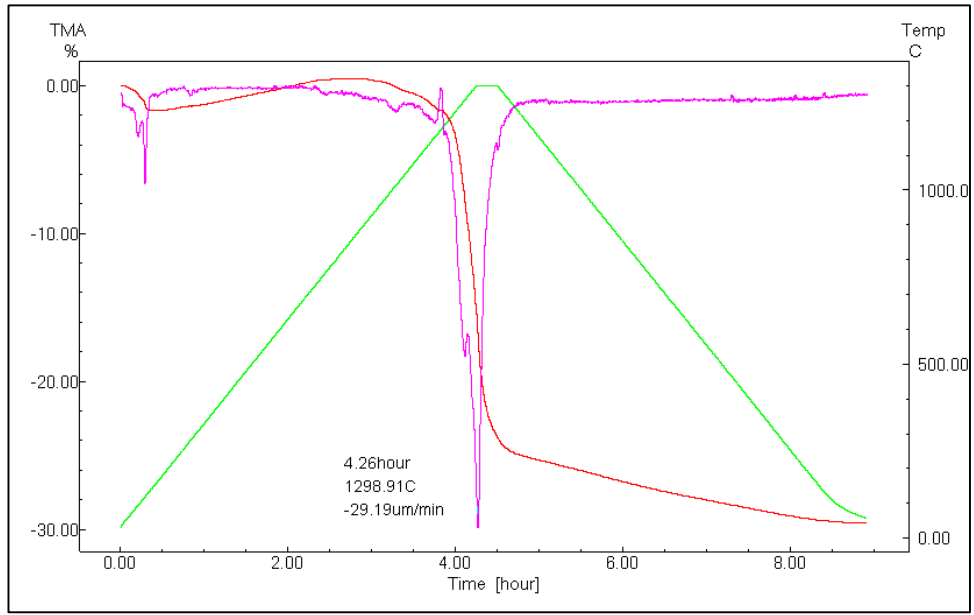


Şekil 7.46. Belirtilen formülasyonla dökümü gerçekleştirilmiş şeridin SEM görüntüsü

SEM görüntüsünde kullanılan bağlayıcı ve plastikleştiricilerin tanelerin etrafını tam olarak sardığı ve tozları bir polimer örgüsü içerisinde bir arada tuttuğu görülmektedir. Ayrıca yaş şerit yüzeyinde derin çatlaklar yada yüzey bozukluğu gibi hatalar gözlenmemiştir. İstenilen nitelikte şeritlerin elde edilmesinin ardından bunlar kesilmiş, üst üste istiflenmiş ve laminasyon işlemi ile peletlenmiştir.

Elde edilen peletlerin ham yoğunlukları (green density) hesaplanmıştır. En az üç numune üzerinden hesaplanan yaş yoğunluk değeri ortalama %64,2 olarak bulunmuştur.

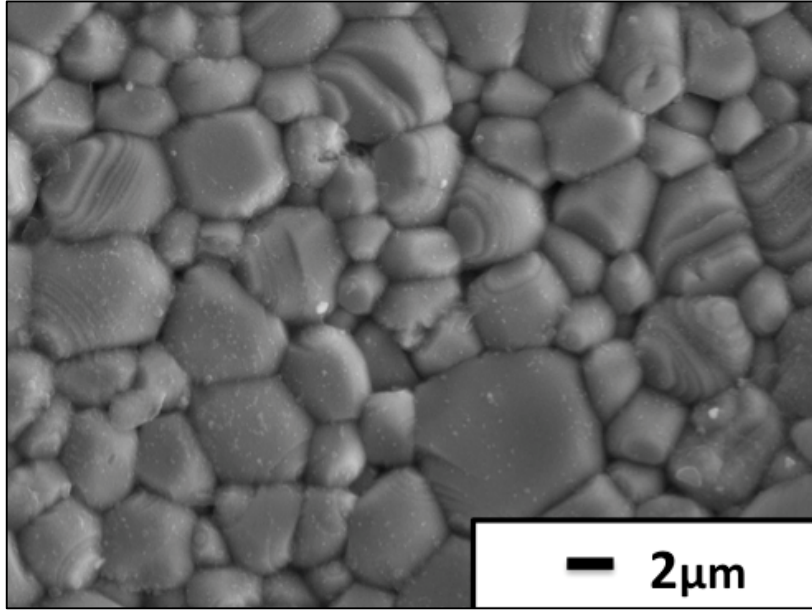
Yapıdaki bağlayıcı ve plastikleştiricilerin “bağlayıcı giderme” ısıtma işlemiyle uzaklaştırılmasının ardından, peletlerin sinterleme davranışını belirlemek üzere TMA analizi gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen bu analiz sonucu Şekil 7.47’de sunulmaktadır.



Şekil 7.47. BaTiO₃ numunesine ait TMA grafiği

TMA analizi sonucundan, küçülmenin en yoğun ve hızlı olarak 1298°C’de gerçekleştiği tespit edilmiştir. Bu nedenle peletler 1300°C’de sinterlenmiştir. Yapılan sinterleme işleminin ardından peletlerin yoğunlukları Arşimed yöntemi ile hesaplanmıştır. Buna göre sinterlenen numunelerin yoğunlukları teorik yoğunluğun %98,3’i olarak bulunmuştur.

Sinterlenmiş numunelerde sinterleme sonrası mikroyapıda meydana gelen değişimleri incelemek amacıyla numune yüzeyi parlatılıp ardından da termal dağlama işlemi uygulanarak SEM görüntüleri alınmıştır. SEM görüntüleri Şekil 7.48’de sunulmuştur.



Şekil 7.48. Sinterlenmiş peletlerin SEM görüntüsü

BaTiO₃ tozu ile yapılan bu ilk deneme çalışmasında, şerit döküm çamuru için formülasyon belirlenmiş ve belirlenen formülasyon ile şerit döküm işlemi başarıyla gerçekleştirilmiştir. Presleme parametreleri (basınç, sıcaklık ve süre) belirlenerek laminasyon işlemi tamamlanmıştır. Sinterleme koşullarını belirlemek için yapılan TMA analizinden malzemenin sinterlenme koşulları belirlenmiş ve malzeme bu belirlenen koşullarda sinterleme işlemine tabi tutulmuştur. Böylece, şerit döküm ile seramik üretimi prosesi konusunda yapılan çalışmalar ile belirli bir temel anlayış ve tecrübe kazanıldıktan sonra, TGG için gerekli olan çalışmaların başlanmasına karar verilmiştir.

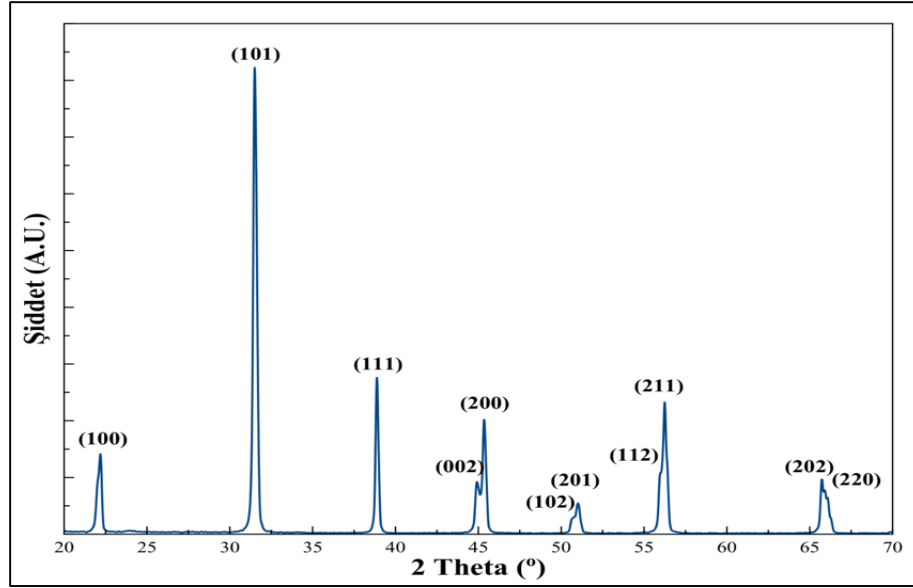
7.6.2. Yönlenmiş çekirdek kontrollü tane büyümesi prosesi (TGG) ile yönlenmiş yapıya sahip seramiklerin üretimi

Yönlenmiş Çekirdekli Kontrollü Tane Büyümesi Prosesi (TGG) ile seramik üretiminde BaTiO₃ matris tozu ve ENTEKNO firmasının kendi üretimi olan yönlenmiş yapıya sahip çekirdekler (template) kullanılmıştır.

7.6.2.1. Matris BaTiO₃ tozunun karakterizasyonu

Yönlenmiş yapıya sahip seramik üretiminde kullanılacak matris BaTiO₃ tozunun XRD ile faz analizi yapılarak yönlenmenin olup olmadığı kontrol edilmiştir (Şekil 7.49). XRD grafiğinden yapıdaki tüm fazın BaTiO₃'e ait olduğu ve yapıda herhangi bir

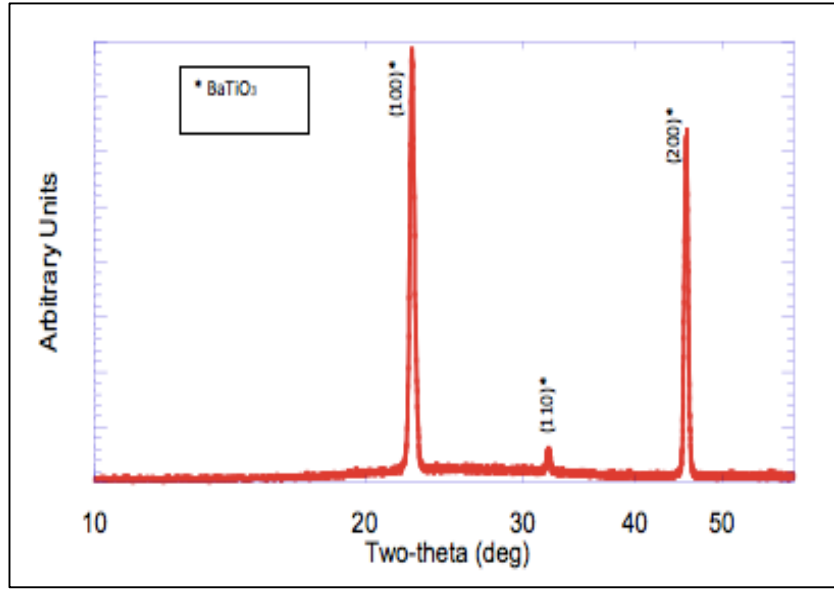
ikincil fazın bulunmadığı tespit edilmiştir. Matris tozun SEM analizi sonucu ortalama tane boyutu 350 nm olarak belirlenmiştir.



Şekil 7.49. Matris tozu olarak kullanılacak BaTiO₃ tozuna ait XRD grafiği

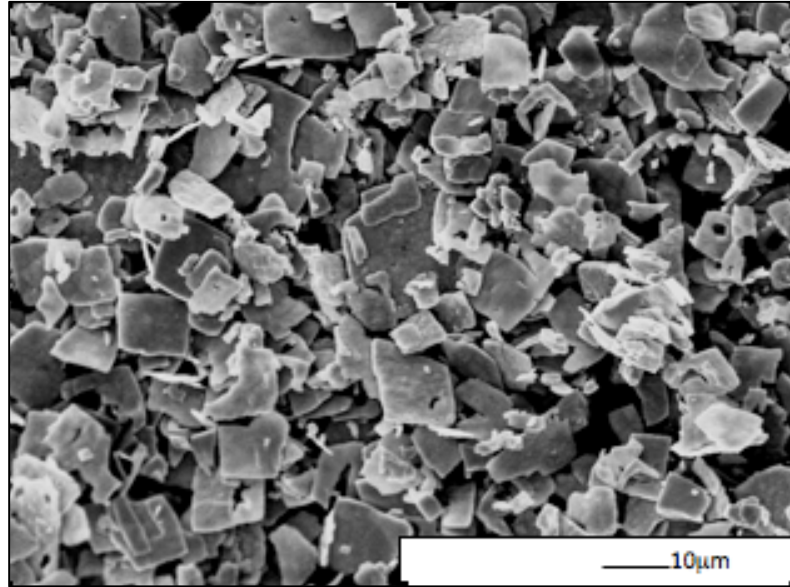
7.6.2.2. Çekirdek (Template) BaTiO₃ tozunun karakterizasyonu

TGG prosesinde kullanılacak olan yönlenmiş yapıya sahip BaTiO₃ tozları proje ENTEKNO firmasından temin edilmiştir. Temin edilen çekirdeklerin yönlenme miktarının ve faz yapısının belirlenmesi amacıyla XRD analizi gerçekleştirilmiştir. Çekirdeklerin XRD paterni Şekil 7.50’de sunulmaktadır. XRD paterninden tanelerin (100) yönünde yönlenmiş olduğu ve yapının tamamen BaTiO₃ fazına ait olduğu görülmektedir.



Şekil 7.50 ENTEKNO firmasından temin edilen yönlenmiş yapıya sahip BaTiO_3 çekirdeklerin XRD paterni

Yönlendirmede kullanılacak çekirdek tozlarının tane boyutunu, morfolojisini ve tane boyut dağılımını belirlemek için SEM görüntüleri alınmıştır. Bu görüntüler Şekil 7.51’de sunulmaktadır.



Şekil 7.51. ENTEKNO firmasından temin edilen yönlenmiş yapıya sahip çekirdeklerin SEM görüntüsü

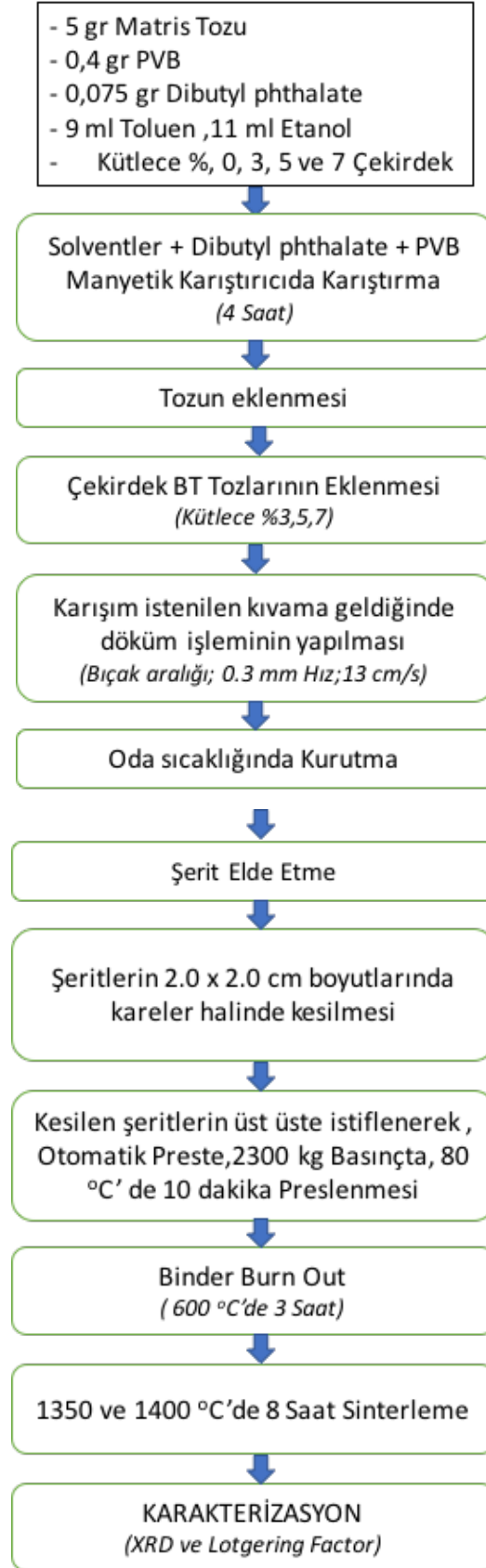
SEM ikincil elektron görüntülerinden de görüldüğü üzere yönlenmiş yapıya sahip çekirdekler plaka şekilli olup ortalama tane boyutları yaklaşık 10 mikrondur.

7.6.3. BaTiO₃ tozu ile üretilecek yönlenmiş seramiklerin optimum çekirdek miktarının ve sinterleme sıcaklığının belirlenmesi

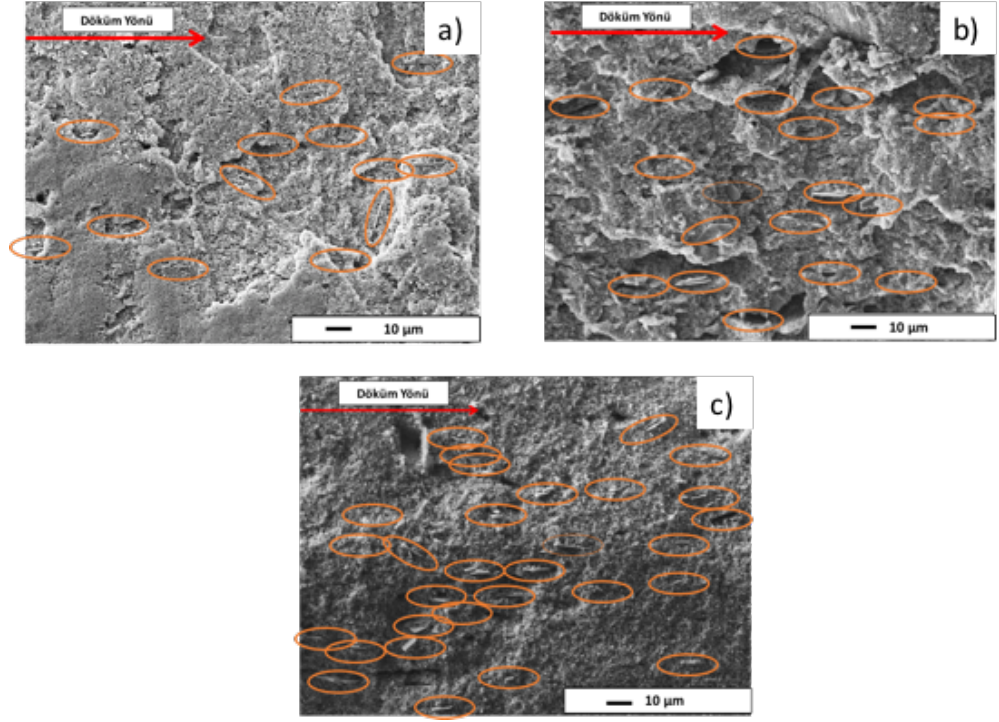
Yönlenmiş çekirdekle kontrollü tane büyümesinde, maksimum yönlenme ve ulaşılabilir maksimum yoğunluk değeri yapıya eklenecek çekirdek miktarına büyük oranda bağlıdır. Bu sebepten dolayı yönlenme için gerekli optimum çekirdek miktarının belirlemek üzere çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Şerit döküm için çamur hazırlama ve şekillendirme prosedürü Şekil 6.3’de gösterildiği gibi gerçekleştirilmiştir. Şerit döküm çamuruna tozun çamurda kullanılan matris tozunun ağırlığına göre kütlece %3, %5 ve %7 oranlarında çekirdek eklenmiştir. Optimum çekirdek miktarının belirlenmesine yönelik yapılan çalışmaya ait akım şeması ve şerit döküm reçetesi Şekil 7.52’de sunulmaktadır. Daha sonra belirtilen miktarlarda çekirdek içeren çamurlar şerit döküm yöntemi ile (100) yönünde yönlendirilmiş/şekillendirilmiş ve yaklaşık 100 μ m kalınlığında şeritler elde edilmiştir. Daha sonra şeritler kesilip üst üste istiflenerek preslenmiş ve pelet haline getirilmiştir. Peletlerin içerisindeki organik malzemeleri gidermek amacıyla ısıtma işlemi uygulanmıştır. Kütlece %3, %5 ve %7 çekirdek içeren ham peletlerin SEM görüntüleri Şekil 7.53’de sunulmaktadır. Sinterlenen numunelerin Arşimed yöntemi ile yoğunlukları belirlenmiş ve XRD analizi ile de yönlenme olup olmadığı tespit edilmiştir.

Sinterlenen numunelerin (100) yönünde meydana gelen yönlenmeleri Lotgering metodu (Lotgering, 1959) ile hesaplanmıştır.

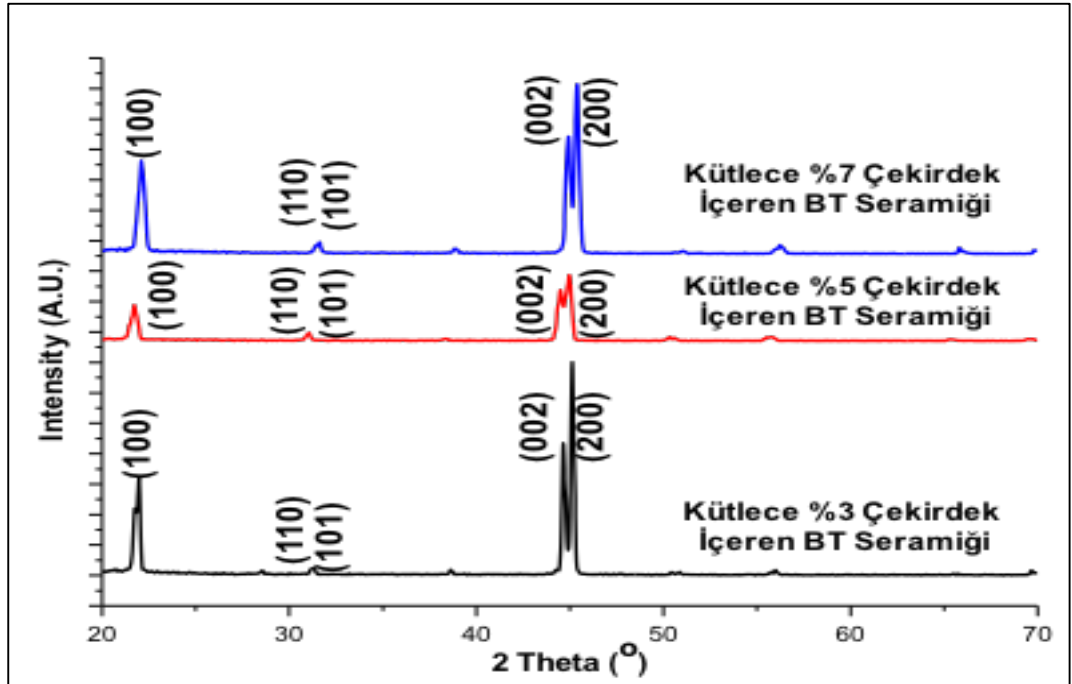


Şekil 7.52. Kütlece optimum çekirdek miktarının belirlenmesi çalışmasına ait akım şeması



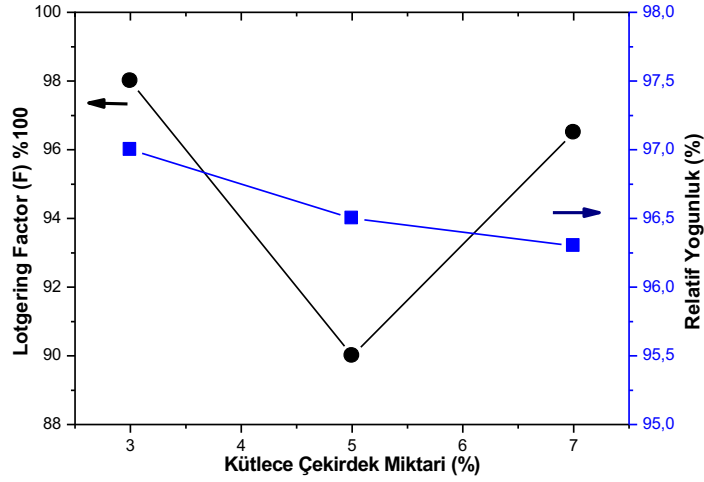
Şekil 7.53. Kütlece farklı oranda çekirdek içeren peletlerin SEM görüntüleri; a) kütlece %3, b) kütlece %5 ve c) kütlece %7 çekirdek içeren ham peletler.

Şekil 7.54’ de 1350 °C’de 8 saat sinterlenmiş numunelere ait XRD grafikleri sunulmaktadır.



Şekil 7.54. 1350°C’de 8 saat sinterlenmiş, kütlece farklı miktarlarda çekirdek içeren BT seramiklerinin XRD paterni

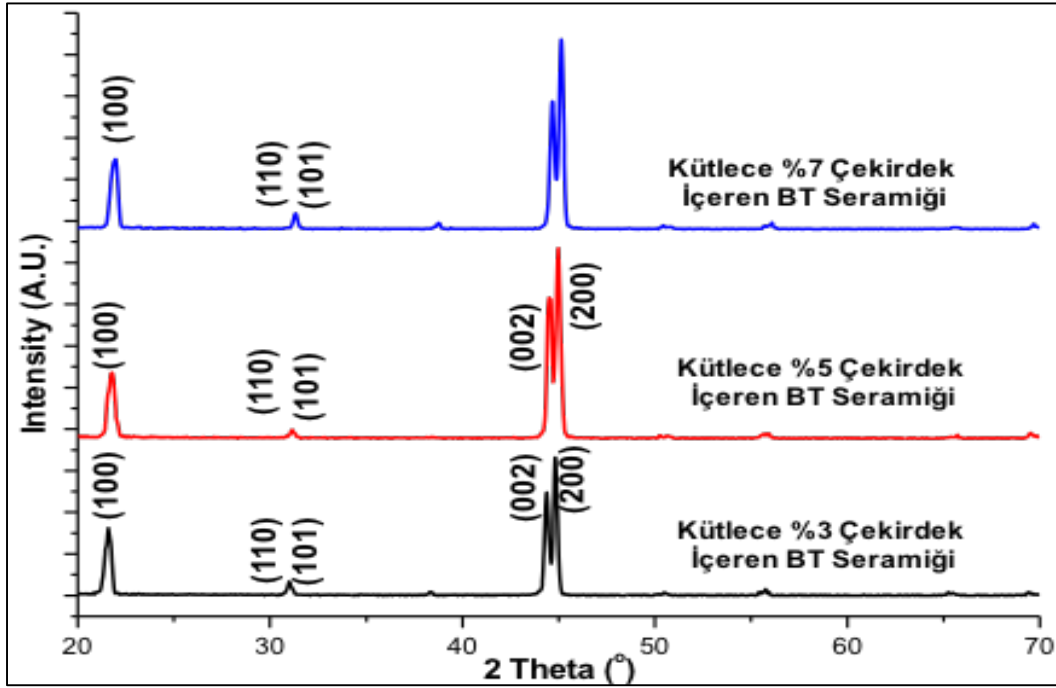
Sonrasında numunelerin XRD paternlerinden yönelme miktarını tayin amacı ile Lottgering Faktörü hesaplanmıştır. Hesaplanan değerler Şekil 7.55’de sunulmaktadır.



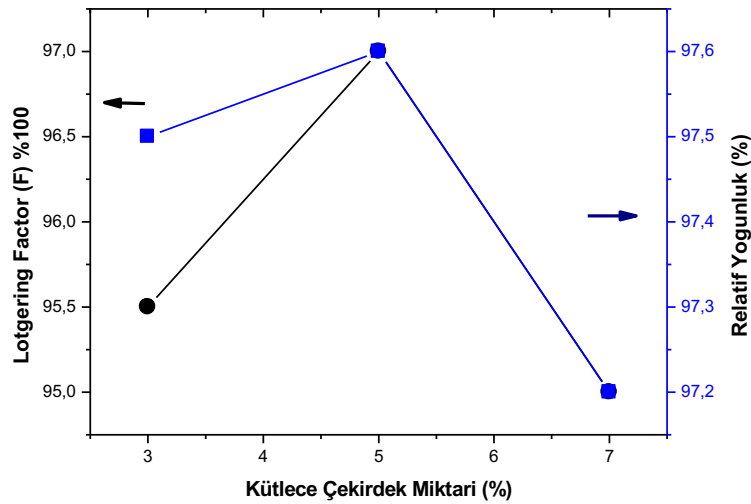
Şekil 7.55. Küttele değişen çekirdek miktarına göre 1350 °C’de 8 saat sinterlenen BT numunelerinde meydana gelen yoğunluk ve Lotgering factor (F) değişimleri

1350 °C’de 8 saat sinterlenmiş peletlerde en yüksek Lotgering Faktör küttele %3 çekirdek içeren numunede elde edilmiştir. Elde edilen değer yaklaşık %98 F olarak hesaplanmıştır. Ayrıca artan küttele çekirdek miktarı ile beraber relative yoğunluğun da düştüğü görülmüştür.

Küttele %3, %5 ve %7 oranlarında çekirdek içeren ham peletlerin 1400 °C’de 8 saat sinterlenme sonrasına ait XRD grafikleri Şekil 7.56.’ da ve XRD paternlerinden hesaplanan Lotgering Faktörü değerleri Şekil 7.57’de sunulmaktadır.



Şekil 7.56. 1400°C’de 8 saat sinterlenmiş, kütlece farklı miktarlarda çekirdek içeren BT seramiklerinin XRD paterni



Şekil 7.57. Kütlece değişen çekirdek miktarına göre 1400°C’de 8 saat sinterlenen BT numunelerinde meydana gelen yoğunluk ve Lotgering factor (F) değişimleri

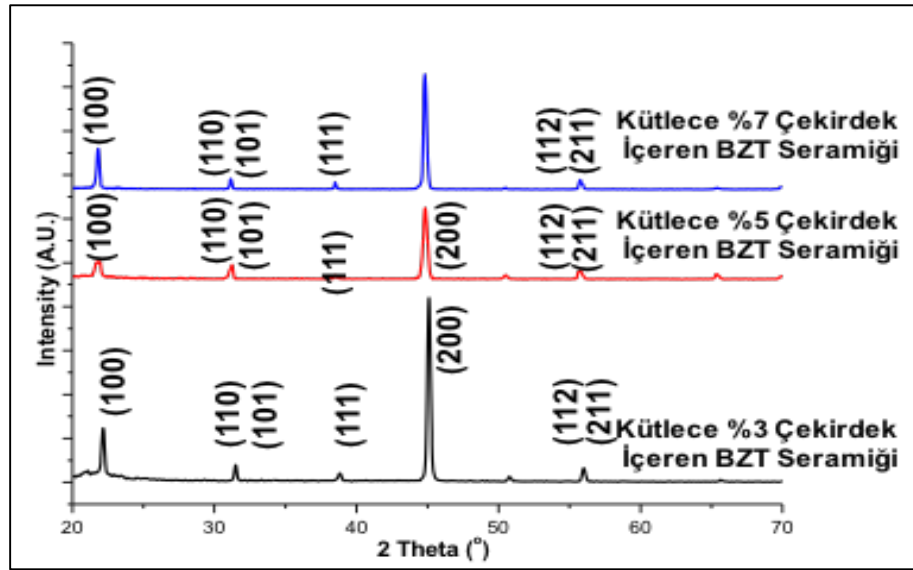
Artan sıcaklık ile beraber numunelerin relative yoğunlukları yükselmiş fakat lotgering faktörü 1400 °C sıcaklıkta % 5 çekirdek oranında en yüksek %97 F değerine kadar ulaşabilmiştir. Arşimet metoduna göre hesaplanan yoğunluk değerinin ise % 97 nin üzerinde olduğu tespit edilmiştir.

Yapılan optimizasyon çalışması sonucunda sentezlenen katkısız BaTiO₃ tozu ile üretilmiş yönlenmiş seramiklerde kütlece %3 çekirdek içeriği ve 1350 °C’de sinterleme sıcaklığı ile en yüksek yönlenmeye (lotgering faktörüne) ulaşılmaktadır.

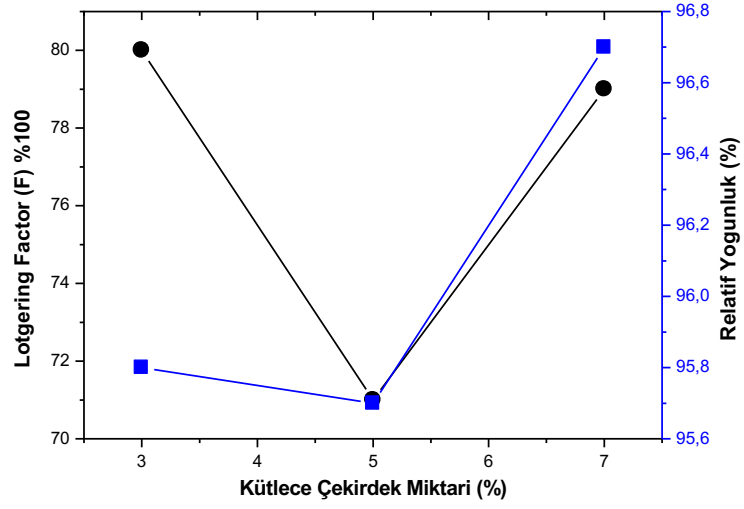
7.6.4. Zr⁺⁴ katkılı BaTiO₃ tozu ile üretilcek TGG seramiklerinin optimum çekirdek miktarının ve sinterleme sıcaklığının belirlenmesi

Çalışmanın bu bölümünde matris tozu olarak Zr⁺⁴ katkılı BaTiO₃ tozlarıyla TGG metodu ile yönlenmiş seramik üretimi amaçlanmıştır. Bu doğrultuda da optimum çekirdek miktarının ve sinterleme sıcaklığının belirlenmesine için deneyler yapılmıştır. Proses 6.3’de belirtildiği gibi gerçekleştirilmiştir.

1350 °C’de 8 saat sinterlenmiş numunelere ait XRD grafikleri Şekil 7.58’de ve numunelere ait XRD paterninden hesaplanan Lottgering Faktörleri ise Şekil 7.59’da sunulmaktadır.



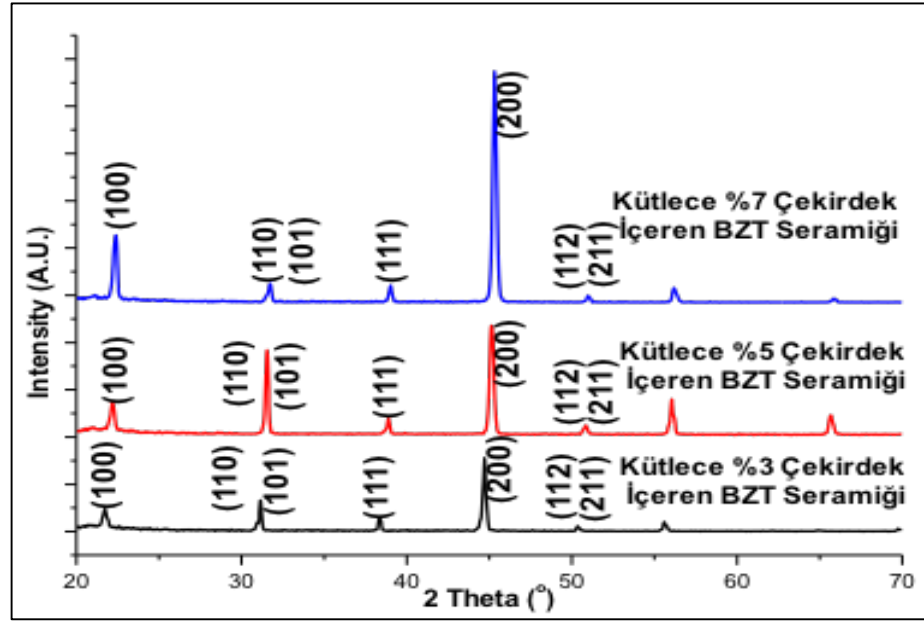
Şekil 7.58. 1350°C’de 8 saat sinterlenmiş, kütlece farklı miktarlarda çekirdek içeren BZT seramiklerinin XRD paterni



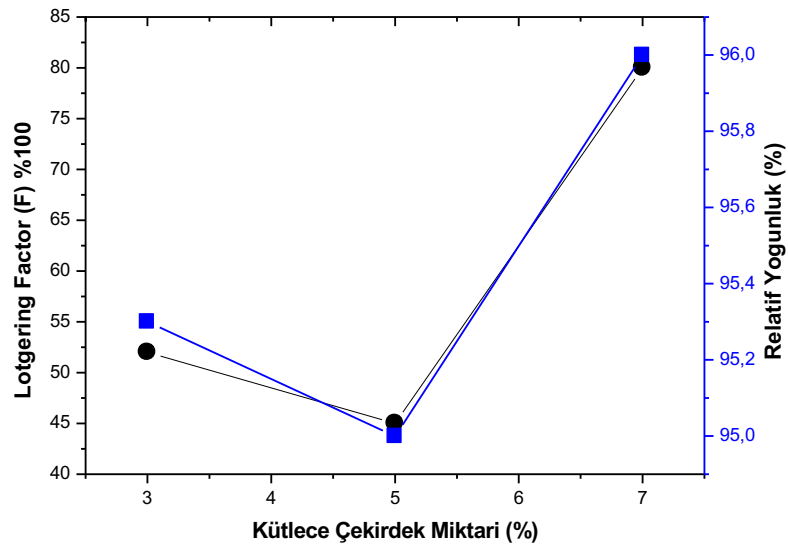
Şekil 7.59. Kütlece değişen çekirdek miktarına göre 1350°C’de 8 saat sinterlenen BZT numunelerinde meydana gelen yoğunluk ve Lotgering factor (F) değişimleri

1350 °C’de 8 saat sinterlenmiş peletlerde en yüksek Lotgering Faktör kütlece %3 çekirdek içeren numunede elde edilmiştir. Elde edilen değer yaklaşık %80 F olarak hesaplanmıştır. Ayrıca kütlece %3 çekirdek içeren numunenin yoğunluk değeri %96,5 olarak ölçülmüştür.

1400 °C’de 8 saat sinterlenmiş peletlere ait XRD grafikleri ise Şekil 7.60’da sunulmaktadır. Numunelere ait Lottgering Faktörleri ise Şekil 7.61’de yer almaktadır.



Şekil 7.60. 1400°C’de 8 saat sinterlenmiş, kütlece farklı miktarlarda çekirdek içeren BZT seramiklerinin XRD paterni



Şekil 7.61. Kütlece değişen çekirdek miktarına göre 1400°C’de 8 saat sinterlenen BZT numunelerinde meydana gelen yoğunluk ve Lotgering factor (F) değişimleri

1400 °C’de 8 saat sinterlenmiş numunelerde görüldüğü üzere en yüksek Lotgering Faktörüne kütlece %7 Çekirdek içeren BZT seramiği ile ulaşılmıştır. Ayrıca bu seramiğin Arşimed metodu ile hesaplanan yoğunluk değeri %96’dır. Aynı sıcaklıkta sinterlenen katkısız BT seramiğine göre daha düşük yoğunluğu elde edilmiştir.

BaTiO₃ matris tozlarıyla % 3 çekirdek katkısıyla (001) yönünde yönlendirilmiş yaklaşık % 98 F değerine sahip seramikler elde edilirken Zr⁺⁴ katkılı BaTiO₃ tozları ile yapılan yönlendirme çalışmaları sonucunda % 7 çekirdek katkısıyla %80 F değerine kadar bir yönlenme sağlanmıştır.

Sonuçlar değerlendirildiğinde, Zr katkılı olduğunda sinterleme sonrası seramiğin daha az yoğunlaştığı ve istenilen yüksek yönlenme değerlerine ulaşabilmek için daha fazla çekirdek katkılanması gerektiği ortaya çıkartılmıştır.

7.7. Seramiklerin Elektriksel Karakterizasyonu

Çalışmanın son aşamasında iki farklı BaCO₃ kaynağı kullanılarak sentezlenen BaTiO₃(BT) ve Zr⁺⁴ katkılı BaTiO₃ (BZT) tozlarından elde edilen seramiklerin elektriksel özellikleri belirlenmiştir.

Elektriksel özelliklerin ölçümü için >%95 yoğunluğa sahip BaTiO₃ ve Zr⁺⁴ katkılı BaTiO₃ seramikleri öncelikle yüzey paralelleme işlemine tabi tutulup alt ve üst yüzeyleri paralel hale getirilmiştir. Paralelleme işleminin ardından temizlenen seramikler gümüş pasta ile elektrotlandıktan sonra ısıtma işlemi uygulanarak elektriksel ölçümlere hazır hale getirilmiştir.

Numunelerin kutuplama işlemleri silikon yağ banyosu içerisinde, oda sıcaklığında, 10 kV/cm elektrik alan değerinde ve 10 dakika süre ile gerçekleştirilmiştir.

Seramiklerin sırası ile kapasitans ve dielektrik ölçümleri, bipolar elektrik alan ölçümleri, piezoelektrik katsayısı ölçümleri ve en sonunda da sıcaklığa bağlı kapasitans ve dielektrik kayıp değerleri ölçülmüştür.

7.7.1. BaTiO₃ ve Zr⁺⁴ katkılı BaTiO₃ seramiklerinin kapasitans ölçümleri

Elektrotlanmış BT ve BZT seramiklerinin oda sıcaklığında ve 1 kHz frekansında hesaplanan dielektrik sabiti değerleri Çizelge 7.13.'de sunulmaktadır.

Çizelge 7.13. *BT ve BZT seramiklerinin oda sıcaklığı ve 1 kHz’ deki dielektrik sabiti değerleri*

Numune adı	Dielektrik Sabiti
T. BaTiO ₃ Seramiği	2580
B. BaTiO ₃ Seramiği	2550
Zr katkılı T. BaTiO ₃ Seramiği	2200
Zr katkılı B. BaTiO ₃ Seramiği	2553

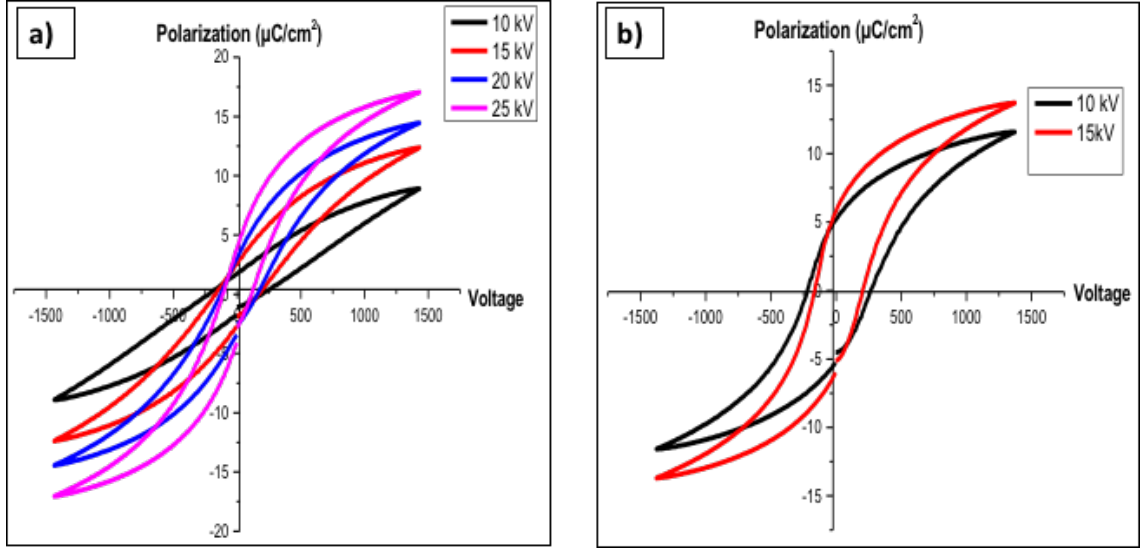
BaTiO₃’ün oda sıcaklığındaki dielektrik sabiti, tozun sentezlenme türüne, başlangıç tane boyutuna, saflığına ve tane boyutuna göre değişmektedir (Guo ve ark., 2006). Vijatovic ve ark. (2008) yaptıkları çalışmada toz sentez türüne, sinterleme sıcaklığı ve süresine bağlı olarak BaTiO₃’ün dielektrik sabitinin oda sıcaklığında 500 ile 6900 arasında değişen bir skalada olduğunu rapor etmişlerdir.

Başlangıçtaki BaCO₃ kaynağına ve Zr katkılmasına bağlı olarak BaTiO₃ seramiklerinin dielektrik sabiti değeri 2200-2580 aralığında değişim göstermektedir. Ölçülen bu değerler literatürde rapor edilen değer aralığında yer almaktadır.

7.7.2. BaTiO₃ ve Zr⁺⁴ katkılı BaTiO₃ seramiklerinin polarizasyon – elektrik alan (P-E) ölçümleri

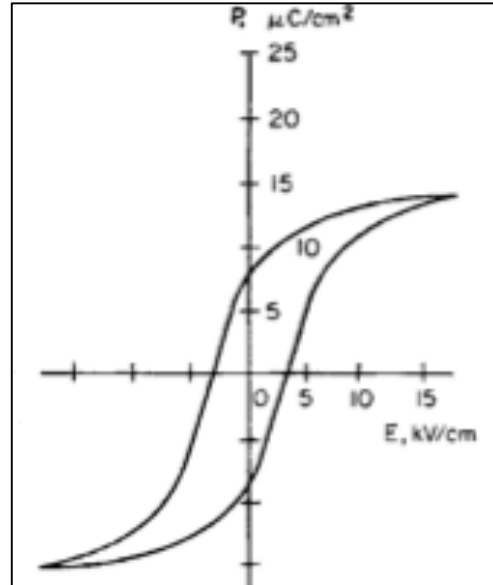
Kapasitans ve dielektrik kayıp ölçümleri yapılmayan seramiklerin uygulanan elektrik alan etkisinde meydana gelen polarizasyon-elektrik alan (p-e) ve kalıcı polarizasyon değerlerinin belirlenmesi için tek kutuplu (bipolar) histerisiz ölçümü gerçekleştirilmiştir.

Farklı BaCO₃ kullanılarak sentezlenen BaTiO₃ tozlarından üretilen seramiklerin P-E grafikleri Şekil 7.62’de gösterilmektedir.



Şekil 7.62. a) T. BaCO_3 başlangıç tozu ile üretilen BT seramiğine ait P-E grafiği b) B. BaCO_3 başlangıç tozu ile üretilen BT seramiğine ait P-E grafiği

Literatürde BaTiO_3 tozuna ait P-E eğrisi Şekil 7.63’de sunulmaktadır (Jaffe et al., 1971).

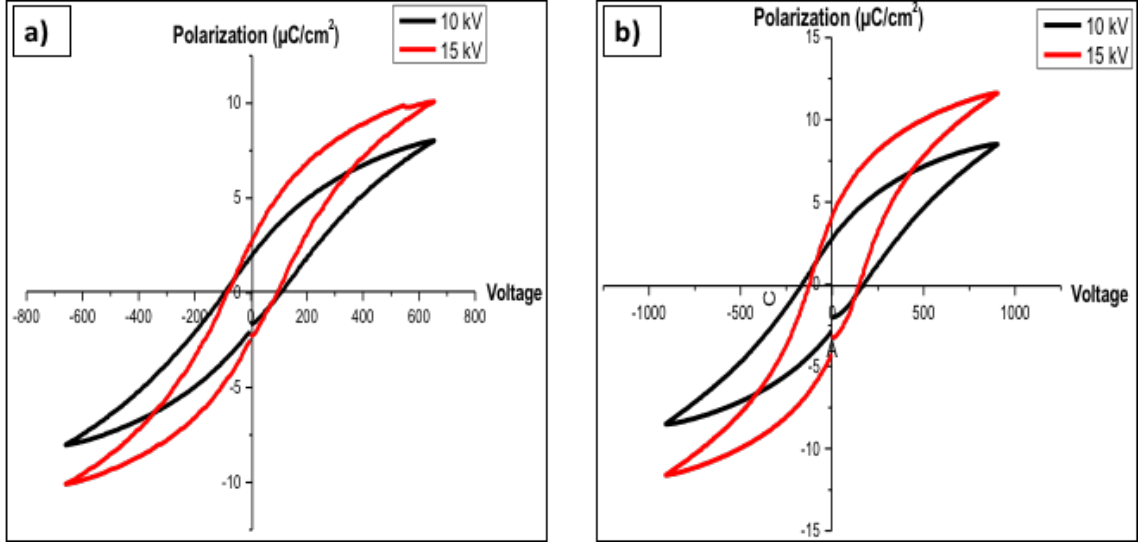


Şekil 7.63. Yüksek kalitede bir BT numunesine ait elektrik alan-polarizasyon grafiği

Kaynak: Jaffe ve ark., 1971

Elde edilen bu değerler literatür ile kıyaslandığında histerisiz eğrilerinin kapladığı alan bakımından benzerlik göstermektedir. Fakat bilhassa B. BaCO_3 başlangıç tozu ile üretilen seramikte yüksek kHz’lerde sağlıklı bir sonuç alınamamıştır. Ayrıca kalıcı polarizasyon değerleri de literatür ile kıyaslandığında her iki numunede de düşük

seyretmiştir. Şekil 7.64’de ise Zr^{+4} katkılı $BaTiO_3$ seramiklerine ait p-e grafikleri sunulmuştur.



Şekil 7.64. a) T. $BaCO_3$ başlangıç tozu ile üretilen Zr^{+4} katkılı BZT seramiğine ait P-E grafiği
b) B. $BaCO_3$ başlangıç tozu ile üretilen Zr^{+4} katkılı BZT seramiğine ait P-E grafiği

Şekil 7.64’deki değerler BZT seramiklerindeki kalıcı polarizasyon miktarlarının düşük olduğunu göstermiştir.

7.7.3. $BaTiO_3$ seramiklerinin piezoelektrik sabiti (d_{33}) ölçümleri

Yağ banyosunda belirli bir elektrik alan altında kutuplama işlemi gerçekleştirilen BT seramiklerinin piezoelektrik sabitleri ölçülmüştür. Ölçme işlemi ilk olarak kutuplama yönünde yapılmış (+ taraf) sonrasında da kutuplama yönünün tersinden (- taraf) bir ölçüm alınmıştır. Alınan ölçümler Çizelge 7.14.’de sunulmaktadır.

Çizelge 7.14 Farklı $BaCO_3$ kaynağı kullanılarak sentezlenen $BaTiO_3$ tozlarından elde edilen seramiklerin piezoelektrik sabiti (d_{33}) değerleri.

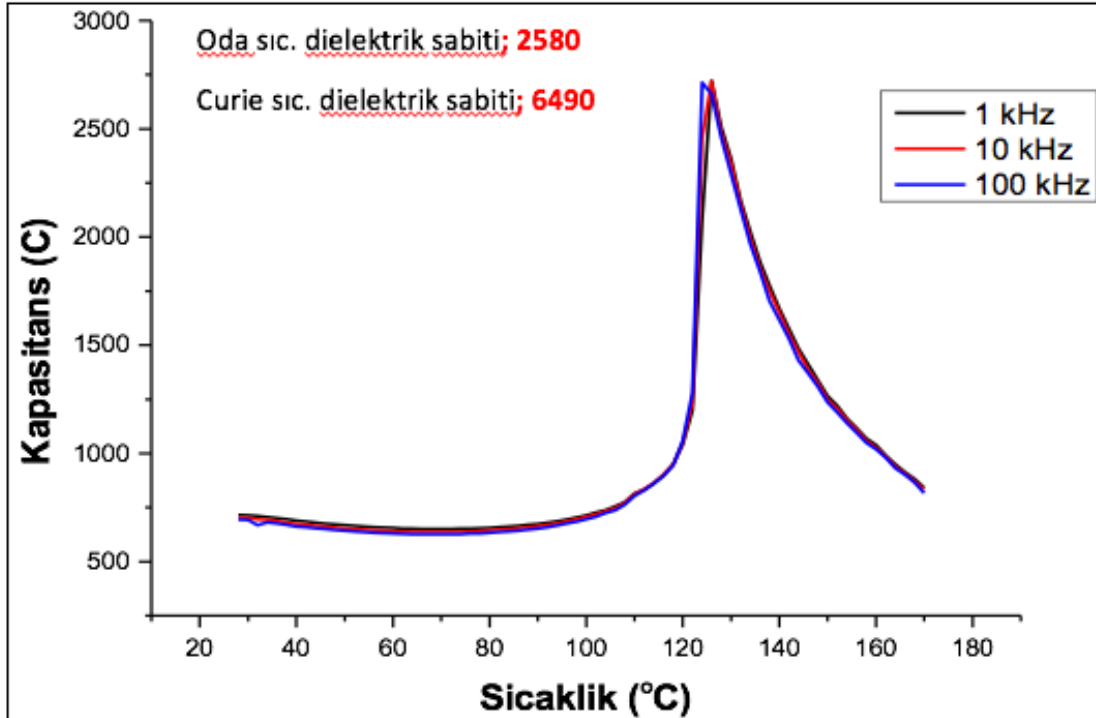
Numune adı	D_{33} (+)	D_{33} (-)
T. $BaTiO_3$ Seramiği	118	122
B. $BaTiO_3$ Seramiği	130	119

Setter (2002) yapmış olduğu çalışmaya göre normal bir BaTiO₃ numunesinin oda sıcaklığındaki d₃₃ değeri yaklaşık olarak 190 pC/N civarındadır. Bu değeri ile kıyaslandığında her iki seramik numunenin piezoelektrik sabitinin düşük olduğu dolayısıyla da piezoelektrik özelliklerinin literatüre istenilen seviyede olmadığı söylenebilir.

7.7.4. B. BaTiO₃ seramiğinin sıcaklığa bağı kapasitans ölçümü

Bu aşamada barit cevherinin indirgenip saflaştırılması ile elde edilen BaCO₃ tozundan sentezlenen tozlarla üretilmiş B. BaTiO₃ seramiğinin sıcaklığa bağı kapasitans ölçümü yapılmıştır.

Ölçümün amacı malzemenin Curie sıcaklığının belirlenmesi ve ayrıca sıcaklıkla kapasitansta meydana gelen değişimin gözlenmesidir. Ölçüm oda sıcaklığından, 200 °C'ye kadar 2°C/dk ısıtma hızına sahip fırına bir adet LCR metro monte edilerek gerçekleştirilmiş ve 1, 10 ve 100 kHz frekanslarında ölçümler alınıp kaydedilmiştir. B. BaTiO₃ seramiğine ait sıcaklık-kapasitans değişim grafiğı Şekil 7.65'de sunulmaktadır.



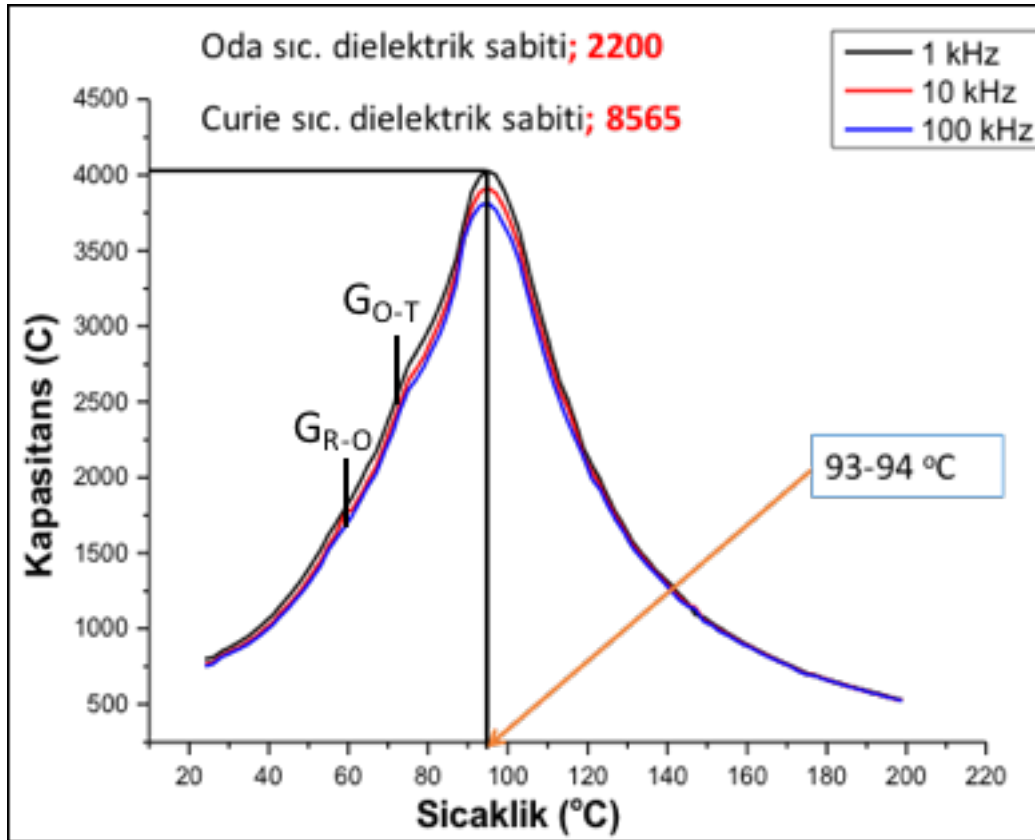
Şekil 7.65. B. BaTiO₃ seramiğine ait sıcaklık-kapasitans grafiğı

B. BaTiO₃ seramiğinin sıcaklığa bağlı-kapasitans grafiğinden Curie sıcaklığı 124 °C olarak hesaplanmıştır ve bu değer literatür ile de uyuşmaktadır (Jaffe et al., 1971). Ayrıca malzemenin Curie sıcaklığındaki dielektrik sabiti de bu sıcaklıkta ölçülen kapasitans değerinin Şekil 6.4.’deki formül ile hesaplanmasının ardından 6490 olarak bulunmuştur. Curie sıcaklığında malzeme maksimum dielektrik sabiti değerine ulaşmaktadır.

Ölçülen bu değer literatür ile kıyaslandığında (Vijatovic et al., 2008) sonuçların literatür ile uyumlu olduğu görülmüştür.

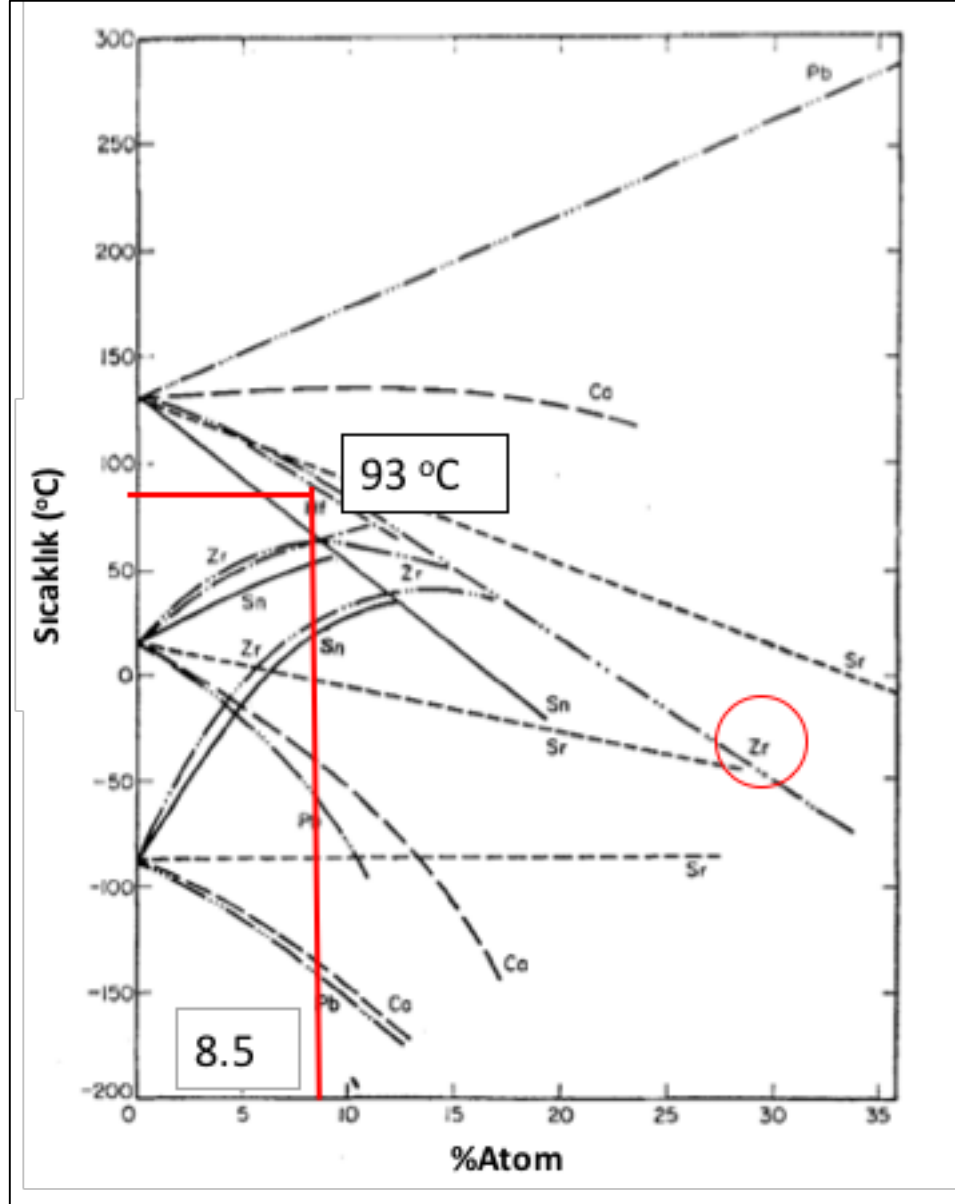
7.7.5. Zr⁺⁴ katkılı B. BaTiO₃ seramiğinin sıcaklığa bağlı kapasitans ölçümü

Son olarak Zr⁺⁴ katkılı Ba(Ti_{0.915}Zr_{0.085})O₃ bileşimine sahip B. BaTiO₃ seramiğinin Bölüm 6.6.’da belirtilen şartlarda sıcaklığa bağlı kapasitans ölçümleri 1, 10 ve 100 kHz frekanslarında gerçekleştirilmiştir. Söz konusu seramiğe ait grafik Şekil 7.66’ da sunulmaktadır.



Şekil 7.66. Zr⁺⁴ katkılı B. BaTiO₃ seramiğine ait sıcaklık-kapasitans grafiği

$\text{Ba}(\text{Ti}_{0.915}\text{Zr}_{0.085})\text{O}_3$ bileşimine sahip BaTiO_3 seramiğinin Curie sıcaklığının 93-94 °C aralığında olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca yaklaşık 60°C civarında Rombohedral-Ortorombik faz dönüşümü ve 80°C civarında ise Ortorombik-Tetragonal faz dönüşümleri gözlemlenmiştir. Bu konuda literatüre bakıldığında BaTiO_3 içerisindeki Zr miktarına bağlı Curie sıcaklığının değişimi Şekil 7.67.'de gösterilmektedir.

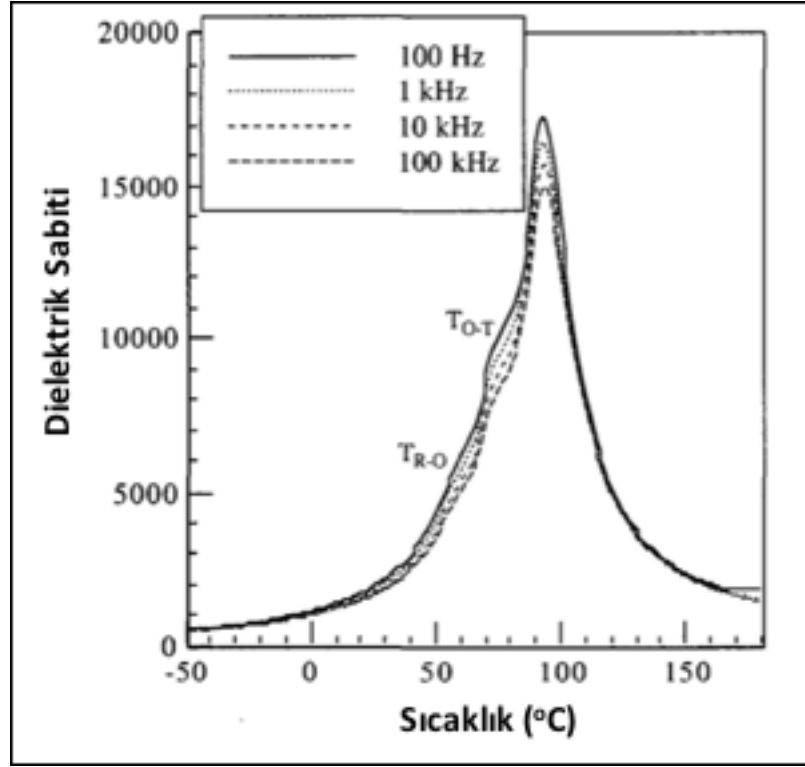


Şekil 7.67. %Dopant miktarına göre BaTiO_3 'ün Curie sıcaklığı değişimi

Kaynak: Jaffe et al., 1971

Şekil 7.67'deki grafikten hesaplanan değere göre %Atomca 8.5 Zr içeren BaTiO_3 seramiğinin Curie sıcaklığı yaklaşık 93°C'dir. Bu değer Şekil 7.66'da bulunan değer ile

gayet uyumludur. Zr^{+4} katkılı $BaTiO_3$ seramikleri içerdikleri Zr miktarına göre Curie sıcaklığında daha difüz (yayvan) bir pik sergilerler. Bu davranışa da relaksör davranış denmektedir (Bokov and Mylnikova, 1961). Şekil 7.68.'de bu davranışı temsilen bir grafik sunulmuştur.



Şekil 7.68. $Ba(Ti_{0.915}Zr_{0.085})O_3$ bileşimine sahip $BaTiO_3$ 'ün sıcaklık dielektrik sabiti grafiği

Kaynak: Sabolsky, 2001

Şekil 7.68 ile 7.68 kıyaslandığında iki grafikte de Curie sıcaklığında meydana gelen difüz (yayvan) pik görülmektedir. Ayrıca BZT seramiğinin kapasitans-sıcaklık grafiğinden hesaplanan Curie sıcaklığındaki dielektrik sabiti değeri 8565'tir. Elektriksel karakterizasyon sonuçlarına göre; iki farklı $BaCO_3$ kaynağı kullanılarak sentezlenen BT ve BZT seramiklerinin dielektrik ve piezoelektrik özellikleri ölçülmüştür. Dielektrik özellik bakımından seramikler literatürdeki değerler ile bağdaşmaktadır. Fakat piezoelektrik özelliklerine bakıldığında piezoelektrik özelliklerin literatürün gerisinde kaldığı görülmektedir.

8. GENEL DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER

Elektronik endüstrisi için uygun tane boyutlu (< 400 nm) ve istenilen tetragonalite ($c/a > 1,008$) değerine sahip BaTiO_3 tozları katı hal yöntemi ile başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Ticari niteliğe uygun BaTiO_3 toz sentezi için temel bir anlayış geliştirilmiş olup, başlangıç hammaddelerinin (BaCO_3 ve TiO_2) kimyasal ve morfolojik özelliklerinin, kalsinasyon sıcaklığının ve süresinin sentezlenecek BaTiO_3 toz özelliklerine olan etkisi araştırılmış ve gösterilmiştir. BaTiO_3 toz halinde iken elektriksel özelliklerini ve kimyasal yapısını belirleyen en önemli etmen olan tetragonaliteye sentez sıcaklığının büyük bir etkisi olduğu görülmüştür. Artan kalsinasyon sıcaklığı ile beraber BaTiO_3 'ün tetragonallığı (c/a) oranı da artmaktadır. Yalnız buna paralel olarak da katı-hal reaksiyonunun doğası gereği yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça tane büyümesi ve aglomerasyon da artmaktadır.

Başlangıç malzemesi olarak BaCO_3 'ün BaTiO_3 toz özelliklerine etkisi de araştırılmıştır. Kullanılan BaCO_3 'ün tane boyutu düştükçe başka bir deyişle B.BaCO_3 kullanıldığında BaTiO_3 'ün oluşumu için gerekli kalsinasyon sıcaklığı da düşmektedir.

BaTiO_3 sisteminde Zr^{+4} katkısının kristal yapıya ve toz özelliklerine olan etkisi araştırılmıştır. Artan Zr^{+4} içeriği ile beraber BaTiO_3 'ün kristal yapısının tetragonalinden ortorombik yapıya dönüştüğü görülmüştür. Ayrıca Zr^{+4} 'ün BaTiO_3 oluşum sıcaklığını arttırdığı gözlemlenmiştir.

Çekirdek Kontrollü Tane Büyümesi ile yönlendirilmiş BaTiO_3 seramiklerinin üretilmesi için şerit döküm çamuru hazırlama, şerit hazırlama ve presleme prosesleri geliştirilmiştir. Ayrıca şerit döküm prosesinde kullanılan çamurun reolojik niteliklerine bağlı olarak bıçak açıklığı ve hız parametrelerinin optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda şeritler presleme sonrasında $> \%60$ değerinde ham yoğunluklara ulaşmış ve sinterleme sürecine hazır hale gelmişlerdir. Çalışma kapsamında farklı BaCO_3 ve TiO_2 kaynakları kullanılarak sentezlenen BaTiO_3 ve Zr^{+4} katkılı BaTiO_3 tozlarından Çekirdek Kontrollü Tane Büyümesi yöntemi ile seramik üretimi gerçekleştirilmiş ve bu konuda temel bir anlayış da kazanılmıştır. TGG prosesine etki eden faktörler (sinterleme sıcaklığı, süresi ve $\%$ kütlece çekirdek miktarı) belirlenmiştir. Sinterleme sonrasında yaklaşık $\%98$ yoğunluğa sahip ve Lotgering Faktörü= 0.98 olan yönlenmiş tane yapısına sahip BaTiO_3 seramikleri elde edilmiştir. Zr^{+4} katkılı BaTiO_3 seramiklerinde ise sinterleme sonucunda Lotgering Faktörü= 0.8'e

ulaşılmıştır.

İki farklı BaCO_3 kaynağı kullanılarak sentezlenen BaTiO_3 seramiklerinin elektriksel karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Dielektrik özellikleri literatüre uygunluk gösterse de seramiklerin piezoelektrik özellikleri istenilen değere ulaşamamış, literatürdeki değerlerin gerisinde kalmıştır. Çalışmanın devamı olarak, BaTiO_3 seramiklerinin piezoelektrik özelliklerinin neden düşük olduğu araştırılabilir ve bu özellikleri arttırmak için ekstra çalışmalar yürütülebilir. Ayrıca yönlenmiş seramiklerin de elektriksel özellikleri ölçölüp, elektriksel özellikler ile yönlenme miktarı, por gelişimi ve tane boyutu arasında yapı-özellik bakımından bir araştırma yapılabilir. Yönlenmiş Çekirdekle Kontrollü Tane Büyümesi metoduyla üretilen BaTiO_3 ve Zr^{+4} katkılı BaTiO_3 seramiklerinin yönlenme miktarlarına (0-1 aralığında) bağılı olarak elektriksel özelliklerinde meydana gelen değişim incelenebilir.

KAYNAKÇA

- Beauger A., Mutin J.C. ve Niepce J.C. (1983). Synthesis reaction of metatitanate BaTiO_3 , *J. Mater. Sci*, 18(12), 3543-3550.
- Bera, J. ve Rout, S.K. (2005). On the Formation Mechanism of BaTiO_3 - BaZrO_3 Solution Through Solid-Oxide Reaction, *Materials Letter*. 59(1), 135-138.
- Bokov, V.A. ve Mylnikova, I.E. (1961). *Sov. Phys.-Sol. State*. 3, 613.
- Boulos, M., Guillemet-Fritsch, S., Mathieu, F., Durand, B., Lebey T. ve Bley, V. (2005). Hydrothermal synthesis of nanosized BaTiO_3 powders and dielectric properties of corresponding ceramics, *Solid State Ionics*, 176(13), 1301-1309.
- Buscaglia M.T., Buscaglia, V., Viviani, M., Nanni, P. ve Hanuskova, M. (2000). Influence of foreign ions on the crystal structure of BaTiO_3 , *J. Eur. Ceram. Soc.*, 20(12), 1997-2007.
- Cannon W.R., Beclter R. ve Milteslta K. R. (1989), "Interactions Among Organic Additives Used for Tape casting"; pp. 52541 in *Advances in Ceramics*, Vol. 26, Ceramic Substrates and Packages for Electronic Applications. Edited by M. F. Yan, et al. The American Ceramic Society, Westerville, OH.
- Carrington, C.D. ve Bolger, P.M. (1992). An assessment of the hazards of lead in food. *Regul Toxicol Pharmacol*. 16, 265-272.
- Chang, C.Y., Wang, R.L. ve Huang, C.Y. (2012). Effects of Ba/Ti ratio on tetragonality, Curie temperature, and dielectric properties of solid-state-reacted BaTiO_3 powder, *Journal of Materials Research*, 27 (23), 2937-2942.
- Cho, W.S. (1998). Structural evolution and characterization of BaTiO_3 nanoparticles synthesized from polymeric precursor. *J. Phys. Chem. Solids*., 59(5), 659-666.
- Chu, B.J., Li G.R., Jiang X. P. ve Chen D. R. (2000). Piezoelectric Property and Relaxation Phase Transition of $\text{Na}_{1/2} \text{Bi}_{1/2} \text{TiO}_3$ - BaTiO_3 System. *J. Inorg. Mater.*, 15 (200), 2000-2005.

- Ciftci E., Rahaman M.N. ve Blum, M.D. (2002). Hydrothermal deposition and characterization of heteroepitaxial BaTiO₃ films on SrTiO₃ and LaAlO₃ single crystals, *Journal of Mater. Sci.* 37, 3361-3367.
- Cross, L.E. (1987). Relaxor ferroelectrics. *Ferroelectrics*. 76, 241-267.
- Cross, L.E. (1994), Relaxorferroelectric: An Overview. *Ferroelectrics*. 151, 305-320.
- Damjanovic, D., Kleini N., Li J. ve Porokhonsky, V. (2010). What can be expected from lead-free piezoelectric materials. *Functional Material Letters*. Vol. 3(1), 5-13.
- Dash, M.S., Bera, J. ve Ghosh, S. (2007). Study on phase formation and sintering kinetics of BaTi_{0.6}Zr_{0.4}O₃ powder synthesized through modified chemical route. *Journal of Alloys and Compounds*. 430, 212-216.
- Demartim, M., Herald, C., Carry, C. ve Lamaitre, J. (1997). Dedensification and Anomalous Grain Growth during Sintering of Undoped Barium Titanate, *J. Am. Ceram. Soc.*, 80(5), 1079-1084.
- Demirel, Gürol Özhan (2016), Türk Barit cevherinden elektronik sanayiinin kullanımına uygun yüksek saflıkta baryum karbonat hammaddesinin üretilmesi, Anadolu Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi.
- Dixit, A., Majumder, S.B., Katiyar, R.S. ve Bhalla, A.S. (2003). Relaxor behavior in sol-gel-derived BaZr_(0.40)Ti_(0.60)O₃ thin films. *Appl. Phys. Lett.* 82 (16), 2679-2681.
- Duran, C., Troler-McKinstry, S. ve Messing, G. L. (2004). Fabrication and electrical properties of textured Sr_{0.53}Ba_{0.47}Nb₂O₆ ceramics by templated grain growth. *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 (9), 2203-2213.
- Erdağ İ. (2010). Kurşun esaslı elektronik seramiklerin dielektrik piezoelektrik ve elektromekanik özelliklerinin karakterizasyonu, Gebze İleri teknoloji Ens., Mühendislik ve Fen Bilimleri Ens., Yüksek Lisans Tezi,
- Filho F. M. (2006), Ferroeletricidade em Cerâmicas Policristalinas (perovskitas) ABO₃, Seminario, Araraquara.

- Fisher, J.G., Bencan, A., Bernard, J., Holc, J., Kosec, M., Vernay, S. ve Rytz, D. (2007). Growth of (Na, K, Li)(Nb, Ta)O₃ single crystals by solid state crystal growth. *Journal of the European Ceramic Society*. 27 (13-15), 4103-4106.
- Guo, L., Luo, H., Gao, L., Guo, L. ve Yang, J. (2006). Microwave hydrothermal synthesis of barium titanate powders. *Materials Letters*. 60(24), 3011-3014.
- Hennings, D. ve Schell, H. (1982). Diffuse Ferroelectric Phase Transitions in Ba(Ti_{1-y}Zr_y)O₃ ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 65(11), 539-544.
- Howatt, G.N., Breckenridge, R.G. ve Brownlow, J.M., (1947) Fabrication of thin ceramic sheets for capacitors, *J. of Am. Ceram. Soc.*, 30 (8), 237-242.
- Huo, W.R. ve Qu, Y.F. (2006). Effects of Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO₃ on the Curie temperature and the PTC effects of BaTiO₃-based positive temperature coefficient ceramics. *Sensors and Actuators A: Physical*. 128 (2), 265-269.
- Jaffe W.R., Cook, H.L. ve Jaffe B. (1971). Piezoelectric Ceramics, Academic, New York.
- Jona F. ve Shirane G. (1993), Ferroelectric Crystals, Dover Publications, INC., New York,
- Kim, H.T. ve Han, Y.H. (2004). Sintering of nanocrystalline BaTiO₃. *Ceram. Int.* 30 (7), 1719-1723.
- Kimura, T. (2006). Application of texture engineering to piezoelectric ceramics: A review. *J. Ceram.Soc. Jpn.*, 114, 15-25.
- Kingery W.D., Bowen H.K. ve Ullmann D.R. (1975), Introduction to Ceramics, Cambridge, Massachusetts.
- Kleemann, W. ve Clossner, A. (1993). Glassy and domain states in random dipolar systems. *Ferroelectrics*. 150 (1), 35-45.
- Koelzyski A. ve Tkacz-Smiech K. (2005). From the Molecular Picture to the Band Structure of Cubic and Tetragonal Barium Titanate, *Ferroelectrics*, 314, 123-134.

- Kwon S., Sabolsky E., Messing G.L. ve Troler-McKinstry, S. (2005). High Strain, <001> Textured $0.675\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-}0.325\text{PbTiO}_3$ Ceramics: Templated grain growth and piezoelectric properties. *J. Am. Ceram. Soc.*, 88 (2), 312-317.
- Kuang, S.J., Tang, X.G., Li, L.Y., Jiang, Y.P. ve Liu, Q.X. (2009). Influence of Zr dopant on the dielectric properties and Curie temperature of $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.12$) ceramics. *Scripta Materiala*. 61, 68-71.
- Kwon S.W. ve Yoon D.H. (2007). Tetragonality of nano sized barium titanate powder prepared with growth inhibitors upon heat treatment, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27, 247-252.
- Lee J.K. and Hong K.S. (2001), Roles of Ba/Ti ratios in the dielectric properties of BaTiO_3 ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, 84(9), 2001-2006.
- Lee, S.G. ve Kang, D.S. (2002). Dielectric Properties of ZrO_2 -doped $(\text{Ba},\text{Sr},\text{Ca})\text{TiO}_3$ Ceramics for Tunable Microwave Device Applications. *Mater. Lett.*, 57 (9-10), 16-29.
- Messing, G.L., Troler-McKinstry, S., Sabolsky, E.M., Duran, C., Kwon, S., Brahmaroutu, B., Park, P., Yilmaz, H., Rehrig, P.W., Eitel, K.B., Suvaci, E., Seabaugh, M. ve Oh, K.S. (2004). Templated grain growth of textured piezoelectric ceramics. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, 29 (2), 45-96.
- Mistler R.E. ve Twinname, E.R. (2000), Tape Casting, Theory and Practice, Published by the American Ceramic Society, Westerville, OH.
- Moulson, A. J. Ve Herbert, J.M. (2003), Electroceramics: Materials, Properties, Applications. Second Edition. John Wiley and Sons Ltd.
- Moura, F., Simoes, A.Z., Stojanovic, B.D., Zaghet, M.A., Longo, E. ve Varela, A.J. (2007). Dielectric and Ferroelectric Characteristics of Barium Zirconate Titanate Ceramics Prepared from Mixed Oxide Method. *Journal of Alloys and Compounds*. 462 (1), 129-134.
- Murata Report on Ceramic Capacitors, Murata Mfg. (2006).
- Mutin J.C. ve Niepce J.C. (1984). About stoichiometry of polycrystalline BaTiO_3 synthesized by solid-solid reaction. *J. Mat. Sci. Lett.* 3, 591-592.

Neirman, S.M. (1988). The Curie Point Temperature of $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ Solid Solutions. *J. Mater. Sci.*, 23 (11), 3973-3980.

Park, S.E. ve Shrout, T.R. (1997). Ultrahigh strain and piezoelectric behavior in relaxor based ferroelectric single crystal. *Journal of Applied Physics*. 82(4), 1804–1811.

Park, S.E., Wada, S., Cross L.E. ve Shrout T.R. (1999). Crystallographically Engineered BaTiO_3 Single Crystals for High-Performance Piezoelectrics. *J. Appl. Phys.* 86 (5), 2746-2750.

Ravez, J. ve Simon, A. (1999). Classical or Relaxor Ferroelectric Systems in the BaTiO_3 - KNbO_3 - CaTiO_3 System. *Solid State Sciences*. 1(1), 25-35.

Rehrig, P., Park, S.E., Trolier-McKinstry, S., Messing, G.L., Jones, B. ve Shrout, T.R. (1999). Piezoelectric properties of zirconium-doped barium titanate single crystals grown by templated grain growth. *J. Appl. Phys.* 86(3), 1657-1661.

Richerson, D.W. (1992). Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing and Use in Design. Taylor and Francis.

Rout, S.K., Sinha, E. ve Panigrahi S. (2007). Dielectric Properties and Diffuse Phase Transition in $\text{Ba}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_3$ Solid Solutions. *Mater. Chem. Phys.*, 101(2-3), 428-432.

Rödel, J., Kouna A.B.N., Weissenberger-Eibl, M., Koch, D., Bierwisch, A., Rossner, W., Hoffmann, M.J., Danzer, R. ve Schneider, G. (1999). Development of a roadmap for advanced ceramics: 2010-2015. *Journal of the European Ceramic Society*. 29(9), 1549-1560.

Ryu S.S., Lee, S.K. ve Yoon, D.H. (2007). Synthesis of fine Ca-doped BaTiO_3 powders by solid-state reaction method-part I: Mechanical activation of starting materials, *Journal of Electroceramics*, 18(3), 243-250.

Sabolsky, E. M. (2001). Grain Oriented $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$. PbTiO_3 Ceramics Prepared by Templated Grain Growth. Pennsylvania State University, Doktora Tezi.

Saito, Y., Takao, H., Tani, T., Nonoyama, T., Takatori, K., Homma, T., Nagaya, T. ve

Nakamura, M. (2004). Lead-free piezoceramics. *Nature*. 432, 84-87.

Sawangwan, N., Barrel, J., Mackenzie K. ve Tunkasiri, T. (2008). The Effect of Zr Content on Electrical Properties of $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ Ceramics. *Appl. Phys. A*. 90, 723-727.

Seabaugh, M. M., Hong, S. H. ve Messing, G. L. (1998). Processing of textured ceramics by templated grain growth, in *Ceramic Microstructure: Control at the Atomic Level*. Tomsia, A. P., and Glaeser, A., eds., New York: Plenum Press, 303-310.

Seabaugh, M.M., Cheney, G.L., Hasinska, K., Azad, A.M., Sabolsky, E.M., Swartz, S. L. ve Dawson, W.J. (2004). Development of a Templated Grain Growth System for Texturing Piezoelectric Ceramics. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*. 15, 209-214.

Setter, N (2002). ABC of piezoelectricity and piezoelectric materials. In *Piezoelectric Materials in Devices*; Setter, N., Ed.; Nava Setter: Lausanne, Switzerland,

Simon-Seveyrat, L., Hajjaji, A., Emziane, Y., Guiffard, B. ve Guyomar, D. (2007), Re-investigation of synthesis of BaTiO_3 by conventional solid-state reaction and oxalate coprecipitation route for piezoelectric applications. *Ceramics International*. 33 (1), 35-40.

Shanefield, D. J. ve Mistler, R.E. (1974). Fine Grained Alumina Substrates: I, the Manufacturing Process. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 53(5), 416-420.

Simon, A., Ravez, J. ve Maglione, M. (2005). Relaxor Properties of $\text{Ba}_{0.9}\text{Bi}_{0.067}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ Ceramics. *Solid State Sci.*, 7, 925-930.

Smith, M.B., Page, K., Siegrist, T., Redmond, P.L., Walter, E.C., Seshadri, R., Brus, L.E. ve Steigerwald, M.L. (2008). Crystal structure and the paraelectric-to-ferroelectric phase transition of nanoscale BaTiO_3 . *Journal of American Chemical Society*. 130 (22), 6955-6963.

Stetson H.W. ve Gyurk W.J. (1972). Alumina Substrates. U.S. Patent 3,698,923, Oct.7,

Stojanovic, B.D., Jovalekic, C., Vukotic, V., Simoes A.Z. ve Varela, J.A. (2005). Ferroelectric properties of mechanically synthesized nanosized barium titanate,

Ferroelectrics, 319, 65-73.

Suvaci, E. ve Messing, G.L. (2000). Critical factors in the templated grain growth of textured reaction-bonded alumina. *J. Am. Ceram. Soc.*, 83(8), 2041-2048.

Tagantsev, A.K., Sherman, V.O., Astafiev, K.F., Venkatesh, J. ve Setter N.J. (2003). Ferroelectric Materials for Microwave Tunable Applications. *Journal of Electroceramics*. 11(1), 5-66.

Takahashi, H., Numamoto, Y., Tani, J. ve Tsurekawa, S. (2006). Piezoelectric properties of BaTiO₃ Ceramics with high performance fabricated by microwave sintering. *Jpn. J. Appl. Phys.* 45, 7405-7408.

Takenaka, T., Nagata, H. ve Hiruma, Y. (2008). Current developments and prospective of lead-free piezoelectric ceramics. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 47 (5), 3787–3801.

Tang, X.G., Chew, H.H. ve Chan, H.L.W. (2004). Diffuse Phase Transition and Dielectric Tunability of Ba(Zr_yTi_{1-y})O₃ Relaxor Ferroelectric Ceramics. *Acta Mater.*, 52(17), 5177-5183.

Tsurumu, T., Sekine, T., Kakemoto, H., Hoshina, T., Nam, S.M., Yasuno, H. ve Wada, S. (2006). Evaluation and Statistical Analysis of Dielectric Permittivity of BaTiO₃ Powders. *J. Am. Ceram. Soc.* 89(4), 1337-1341.

Uchino, K. ve Nomura, S. (1982). Critical exponents of the dielectric constants in diffused-phase-transition crystals. *Ferroelectrics*. 44(1), 55-61.

Vijatovic, M.M., Bobic, J.D. ve Stojanovic, B.D. (2008). History and Challenges of Barium Titanate: Part:II. *Science of Sintering*. 40, 235-244.

Vugmeister, B.E. ve Glinchuk, M.D. (1990). Dipole glass and ferroelectricity in random-site electric dipole systems. *Reviews of Modern Physics*. 62(4), 993-1026

Wada, S., Suzuki S., Noma, T., Suzuki, T., Osada, M., Kakihana, M., Park S.E., Cross, L.E. ve Shrout, T.R. (1999). Enhanced Piezoelectric Property of Barium Titanate Single Crystals with Engineered Domain Configurations. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 38(1), 5505-5511.

- Wainer, E. ve Salomon, A.N. (1942). Titanium Alloy Mfg. Co. Electrical Report. No:8.
- Wang H.L. (2002). Structure and dielectric properties of perovskite-barium titanate (BaTiO_3), MatE 115, Fall. Doktora Tezi.
- Xiya, D., Shen, B., Zhai, J. ve Xu, Z. (2010). Preparation and piezoelectric properties of (h00)-oriented BaTiO_3 ceramics by tape casting. *Ferroelectrics*. 401(1), 30-35.
- Zhi, Y., Chen, A., Guo, R. ve Bhalla, A.S. (2007). Dielectric Properties of $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ Solid Solutions. *Materials Letters*. 61, 326-329.
- Zivkovic, Lj. M., Stojanovic, B.D., Pavlovic, V.B., Nikolic, Z.S., Marinkovic, B.A. ve Sreckovic T.V. (1999). SEM investigation of domain structure in $(\text{Ba,Ca,Pb})\text{TiO}_3$, *Journal of the European Ceramic Society*, 19, 1085-1087.
- Lee B.I., Badheka P., Yoon D.H., Magadala V., Wang M. (2002), Short-range dissolution-precipitation crystallization of hydrothermal barium titanate, *J. Ceram. Proc. Res.* 5.

