



Katı-hal Reaksiyonu İle Sentezlenen $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ ' ın

Elektriksel Özellikleri

Muharrem UZUN

Yüksek Lisans Tezi

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Mayıs -2005

169 247

KATI-HAL REAKSİYONU İLE SENTEZLENEN $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ ' IN
ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİ

Muharrem UZUN

Dumlupınar Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Hasan GÖÇMEZ

Mayıs -- 2005

KABUL VE ONAY SAYFASI

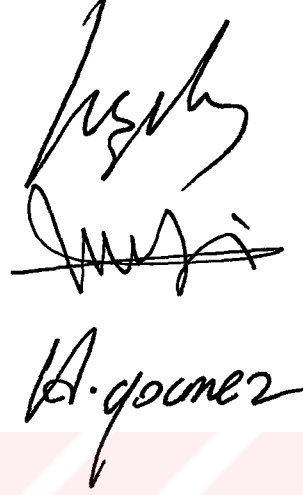
Muharrem UZUN' un YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı Katı-hal Reaksiyonu İle Sentezlenen $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ ' ın Elektriksel Özellikleri başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir

30/05/2005

Üye : Prof. Dr. İskender IŞIK

Üye : Doç. Dr. Asım OLGUN

Üye : Yrd. Doç. Dr. Hasan GÖÇMEZ



Fen Bilimleri Enstitüsü'nün Yönetim Kurulu'nun 08.06/05 gün ve ..09.... sayılı kararıyla onaylanmıştır.



Prof. Dr. M. Sabri ÖZYURT
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

KATI-HAL REAKSİYONU İLE SENTEZLENEN $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ ' IN ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİ

Muharrem UZUN

Seramik Mühendisliği, Yüksek Lisans Tezi, 2005

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Hasan GÖÇMEZ

ÖZET

Bu çalışmada farklı Ba/Sr oranlarında katı-hal reaksiyonu ile elde edilen $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ (BST) seramiklerinin üretimi amaçlanmıştır. Yüksek saflıktaki oksitler ($BaCO_3$, $SrCO_3$, TiO_2) stokiyometrik oranlarda karıştırılıp tek yönlü presleme ile şekillendirilmiş farklı sıcaklıklarda (1250 °C, 1300 °C ve 1350 °C) sinterlenmiştir. Elde edilen numunelerin faz analizleri ve mikroyapı karakterizasyonları X-ışınları difraksiyonu ve SEM kullanılarak yapılmıştır. Ba/Sr oranının BST seramiklerinin dielektrik ve piezoelektrik özelliklerine etkisi elektriksel karakterizasyon ile elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: BST, Dielektrik, Katı-hal reaksiyonu, Piezoelektrik.

ELECTRICAL PROPERTIES OF SOLID-STATE SYNTHESIS $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$

Muharrem UZUN

Ceramic Engineering, M.S Thesis, 2005

Thesis Supervisor: Assist. Prof. Dr. Hasan GÖÇMEZ

SUMMARY

The aim of this study is to produce in different Ba/Sr ratio $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ ceramics with solid-state reaction. For this study high pure oxides ($BaCO_3$, $SrCO_3$, TiO_2) were mixed in stoichiometric proportion, then shaped by uniaxial pressing method and sintering various temperatures (1250 °C, 1300 °C ve 1350 °C). Phase identification and microstructural analysis were carried out X-ray diffraction and SEM. The effect of Ba/Sr ratio on electrical properties of BST were obtained with electrical characterization.

Key Words: BST, Solid-state reaction, Dielectric, Piezoelectric.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmayı öneren ve çalışma sırasında desteğini eksik etmeyen değerli danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Hasan GÖÇMEZ' e , Seramik Mühendisliği Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. İskender IŞIK' a, çalışmanın her aşamasında yardımını esirgemeyen sevgili hocam Sayın Doç. Dr. Aydın DOĞAN' a, Sayın Yrd. Doç. Dr. Cihangir DURAN' a Sayın Yrd. Doç. Dr. Hüseyin YILMAZ' a ve eğitim hayatım boyunca sonsuz bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım Seramik Mühendisliği Bölümünün bütün değerli hocalarına teşekkür ederim.

Ayrıca hayatım boyunca maddi ve manevi hiçbir karşılık beklemeden yardımlarını esirgemeyen ve bugünlere gelmemizi sağlayan aileme teşekkür etmeyi bir borç bilirim.



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	iv
SUMMARY.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. PİEZOELEKTRİK ÖZELLİK.....	2
2. 1. Simetri-Piezoelektrik Özellik İlişkisi.....	2
2. 2. Doğru ve Ters Piezoelektrik Etki.....	5
2. 3. Piezoelektrik Malzemeler	9
2. 3. 1. Kurşun-zirkonyum-titanat (PZT).....	10
2. 3. 2. Baryum titanat (BaTiO ₃).....	13
2. 3. 3. Kurşun titanat (PT) -kurşun zirkonat (PZ).....	15
2. 3. 4. Kurşun niobiyat (PbNb ₂ O ₆).....	16
2.4. Piezoelektrik Uygulamaları.....	16
2. 4. 1. Gaz ateşleyici.....	17
2. 4. 2. Geciktirme çizgileri.....	17
2. 4. 3. Dalga filtreleri.....	18
2. 4. 4. Piezoelektrik dönüştürücüler.....	19
2. 4. 5. Sonik enerji jenerasyonu.....	20
3. PYROELEKTRİK ÖZELLİK.....	21
3. 1. Pyroelektrik Malzemeler.....	21
4. FERROELEKTRİK ÖZELLİK.....	24
4. 1. Ferroelektriklerin Doğuşu.....	24
4. 2. Seramik Malzemelerde Ferroelektrik Özellik.....	24
4. 3. Ferroelektrik Seramiklerde Elektromekanik (Electrostriction) Etki.....	26

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
4. 4. Polarizasyon.....	27
4. 4. 1. Elektronik polarizasyon.....	28
4. 4. 2. İyonik polarizasyon.....	28
4. 4. 3. Moleküler (Yönsel) polarizasyon.....	29
4. 4. 4. Uzay yükü (Space charge) polarizasyonu.....	30
4. 5. Kullanım Alanları.....	31
4. 5. 1. Kapasitörler.....	31
4. 5. 2. Elektrooptikler.....	33
4. 5. 3. Filmler.....	33
5. DİELEKTRİK ÖZELLİKLER.....	35
5. 1. Dielektrik Sabiti.....	35
5. 2. Dielektrik Dayanım.....	37
5. 3. Dielektrik Kayıplar.....	38
5. 4. Dielektrik Malzemeler.....	39
6. BARYUM STRONSIYUM TİTANAT(BST).....	41
6. 1. BST Toz Sentezi.....	44
6. 1. 1. Organik titanat.....	45
6. 1. 2. Oksalat metodu.....	45
6. 1. 3. Çöktürme prosesi.....	46
6. 1. 4. Katı-hal reaksiyonu metodu (Çamur karıştırma metodu)...	46
6. 2. BST Kullanım Alanları.....	47
6. 3. BaTiO ₃ ve SrTiO ₃ Malzemelerinin Genel Özellikleri.....	48
7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	51
7. 1. Yapılan Tez Çalışmasının Amacı.....	51
7. 2. Üretim Akım Şeması.....	51
7. 3. Elektriksel Ölçüm Akım Şeması.....	52
7. 4. Reçetelerin Hesaplanması.....	52
7. 5. Reçetelerin Hazırlanması.....	54

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
7. 6. Kalsinasyon	55
7. 7. Elde Edilen Tozların Faz Analizleri.....	55
7. 8. Bağlayıcı İlavesi ve Granülizasyon.....	56
7. 9. Şekillendirme.....	56
7. 10. Bağlayıcı Uzaklaştırma ve Sinterleme.....	56
7. 11. Yoğunluk Ölçümleri.....	57
7. 12. Mikroyapı Karakterizasyonu.....	58
7. 13. Yüzey İşlemleri ve Elektrotlama.....	58
7. 14. Elektriksel Karakterizasyon.....	58
7. 14. 1. Polarizasyon ve histerisis eğrileri.....	58
7. 14. 2. Piezoelektrik sabiti(d_{33}) ölçümü.....	59
7. 14. 3. Kapitans ölçümü ve dielektrik sabiti.....	59
8. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	60
8. 1. XRD Analizleri.....	60
8. 2. Partikül Boyutu Ölçümü.....	62
8. 3. Boyutsal Çekmeler, Yaş Yoğunluk ve Sinterleme Sonrası Yoğunluk...	63
8. 4. Mikroyapı Karakterizasyonu.....	65
8. 5. Elektriksel Ölçüm Sonuçları.....	69
8. 5. 1. Histerisis Eğrileri.....	69
8. 5. 2. Piezoelektrik sabiti (d_{33}) ölçümü.....	72
8. 5. 3. Rezonans, anti-rezonans frekansı ve elektromekanik verimlilik faktörü (k_p).....	73
8. 5. 4. Kapasitans ölçümü.....	74
8. 5. 5. Tartışma ve öneriler.....	77
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	78

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Piezoelektrik ve alt gruplarının simetri üzerine ilişkileri.....	2
2.2. Bir basit kübün örnekleri; (a) basit hegzagonal prizma, (b) merkezi simetri durumu, (c) tetrahedra, merkezi simetri yok.....	4
2.3. Piezoelektrik malzeme içerisinde polarizasyon.....	5
2.4. Piezoelektriksel tepki şeması.....	6
2.5. Tek kristalli bir malzemenin belirli bir yönde uygulanan stresle yönelmesi.....	7
2.6. $Pb(Zr_{0,48}Ti_{0,52})O_3$ sisteminin faz diyagramı.....	11
2.7 a. $130^\circ C$ ' nin üzerindeki kübik yapısı.....	13
2.7 b. $130^\circ C$ ' nin altındaki tetragonal yapısı.....	14
2.8. Piezoelektrik gaz ateşleyici.....	17
2.9. Kayma modu hızlandırıcısı.....	17
2.10. Piezoelektrik yapıya eşit özelliklerdeki devreler (a) Titreşimli bir piezoelektrik numune rezonansı için devre şeması (b) Şekil a' nın empedansının seri olarak birleştirilmiş devre şeması.....	19
2.11. Piezoelektrik dönüştürücü. Kutuplaşma yön hataları göstergesi.....	20
4.1. Tipik ABO_3 birim hücresi.....	25
4.2. Elektronik polarizasyon.....	28
4.3. İyonik polarizasyon.....	29
4.4. Moleküler polarizasyon.....	30
4.5. Yerel yük polarizasyonu.....	30
6.1. Perovskit yapıdaki $BaTiO_3$ ' in yapısı.....	41
6.2. $BaTiO_3$ ' in faz diyagramı.....	42
6.3. $BaTiO_3$ ' in dönüşüm sıcaklıkları ve şekilleri.....	43
6.4. $BaTiO_3$ ' da curie sıcaklığının dopantlarla değişimi.....	44
6.5. Oksalat metodu ile BST tozu sentezi akım şeması.....	46
6.6. $BaTiO_3$ - $SrTiO_3$ katı çözeltisi faz diyagramı.....	48
6.7. BaO - SrO - TiO_2 üç bileşenli faz diyagramı.....	49
7.1. Üretim akım şeması.....	51
7.2. Elektriksel ölçüm akım şeması.....	52
7.3. Katı-hal toz sentezinde kullanılan kalsinasyon rejimi.....	55

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
7. 4. Peletlerin sinterleme rejimi.....	57
8. 1. BaTiO ₃ ' in XRD paterni.....	60
8. 2. Çalışılan bileşimlerin XRD pikleri karşılaştırma grafiği.....	61
8. 3. Sinterleme sonrası numunelerin XRD paternleri.....	62
8. 4. a) Homojen partikül boyut dağılımı (BST 02 d ₅₀ 0,721µ), b) Homojen olmayan partikül boyut dağılımı (BST 04 d ₅₀ 0,922µ).....	63
8. 5. Sinterleme sıcaklığı- yoğunluk ilişkisi.....	64
8. 6. 1350 °C' de sinterlenen BaTiO ₃ ' in (a) ikincil elektron (SEI) (b) geri saçımmlı (BEI) 500 büyütme görüntüleri.....	65
8. 7. 1350 °C' de sinterlenen Ba _{0,8} Sr _{0,2} TiO ₃ ' in (a) ikincil elektron (SEI) (b) geri saçımmlı (BEI) 500 büyütme görüntüleri.....	66
8. 8. 1350 °C' de sinterlenen Ba _{0,6} Sr _{0,4} TiO ₃ ' in (a) ikincil elektron (SEI) (b) geri saçımmlı elektron (BEI) 500 büyütme görüntüleri.....	66
8. 9. 1350 °C' de sinterlenen Ba _{0,5} Sr _{0,5} TiO ₃ ' in (a) ikincil elektron (SEI) (b) geri saçımmlı elektron (BEI) 500 büyütme görüntüleri.....	67
8. 10. 1350 °C' de sinterlenen Ba _{0,4} Sr _{0,6} TiO ₃ ' in (a) ikincil elektron (SEI) (b) geri saçımmlı elektron (BEI) 1000 büyütme görüntüleri	67
8. 11. 1350 °C' de sinterlenen Ba _{0,2} Sr _{0,8} TiO ₃ ' in (a) ikincil elektron (SEI) (b) geri saçımmlı elektron (BEI) 1000 büyütme görüntüleri	68
8. 12. 1350 °C' de sinterlenen SrTiO ₃ ' in (a) ikincil elektron (SEI) (b) geri saçımmlı elektron (BEI) 1500 büyütme görüntüleri.....	68
8. 13. BaTiO ₃ ' in (a) 25 kv/cm, (b) 20 kv/cm elektrik alan altında oluşan histerisis eğrileri.....	69
8. 14. Ba _{0,8} Sr _{0,2} TiO ₃ ' in (a) 1250 °C' de sinterlenmiş 20 kV/cm elektrik alan, (b) 1350 °C' de sinterlenmiş 20 kV/cm elektrik alan altında histerisis eğrileri...	71
8. 15. 1350 °C' de sinterlenmiş 15 kV/cm elektrik alan altında (a) Ba _{0,6} Sr _{0,4} TiO ₃ , (b) Ba _{0,5} Sr _{0,5} TiO ₃ , (c) Ba _{0,4} Sr _{0,6} TiO ₃ , (d) Ba _{0,2} Sr _{0,8} TiO ₃ , (e) SrTiO ₃ histerisis eğrileri.....	72
8. 16. 1350 °C' de sinterlenen Ba _{0,8} Sr _{0,2} TiO ₃ numunesinin admitans (Y) -frekans grafiği.....	73
8. 17. Dielektrik sabitinin Sr miktarı ile değişimi.....	76

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Çeşitli piezoelektrik malzemeler.....	2
2.2. Çeşitli iyonların yarıçapları.....	10
5.1. Çeşitli malzemelerin dielektrik sabiti ve lineer genişleme katsayıları.....	40
6.1. Toz üretimi için sentez prosesi.....	44
6. 2. BaTiO ₃ 'ın genel özellikleri.....	48
6. 3. SrTiO ₃ 'ın genel özellikleri.....	48
8. 1. Yaş yoğunluk değerleri.....	62
8. 2. Numunelerin kalıcı polarizasyon ve kohersif elektrik alan değerleri.....	68
8. 3. Piezoelektrik sabitleri (d ₃₃).....	70
8. 4. Numunelerin rezonans frekansları ve elektromekanik verimlilik faktör (k _p) değerleri.....	72
8. 5. Numunelerin kapasitans ölçümleri ve dielektrik sabitleri	73

1.GİRİŞ

Seramik malzemeler çok geniş elektriksel özelliklere sahiptirler. Bazı seramik malzemeler mükemmel yalıtıcıdır. Bunlar çok güçlü bir elektrik alanında dahi elektrik akımının geçmesine izin vermezler. Bazı seramik malzemeler yarı iletkenlerdir. Bunlar elektrik akımının sadece belirli koşullar altında ya da belirli bir enerji eşiğine ulaştığında elektrik akımının geçmesine izin verirler. Bazı seramik malzemeler ise iletkenlerdir ve bu malzemeler elektrik akımının geçmesine izin verirler.

Bazı seramik malzemeler elektriği iletmezler fakat malzeme içerisinde yük polarizasyonu meydana gelir. Bu tür malzemeler elektrik yükünü depolayabilmek için kapasitör olarak kullanılır.

Ferroelektrik seramikler, 1940' lı yıllarda, yüksek dielektrik katsayısına sahip baryum titanat kapasitörlerin keşfi ile doğmuşturlar. O zamandan beri, multi milyar dolarlık bir endüstrinin kalbi haline gelmiştir. Bu gelişmeler, yüksek dielektrik sabitine sahip kapasitörlerden başlayıp, pozitif sıcaklık katsayılı parçalar, piezoelektrik transduserler ve elektrooptik ışın valflerine kadar uzamır. Malzeme, iki bileşimsel sisteme dayanır. Bunlar, baryum titanat ve kurşun-zirkonyum-titanattır. Son yıllarda ferroelektrik seramiklerde meydana gelen gelişmeler, şu örneklerle açıklanabilir; medikal ultrasonik kompozitler, yüksek yer değişimli aktuatörler, photostroktorler, piezoelektrikler ve entegre devreler için ince ve kalın filmler.

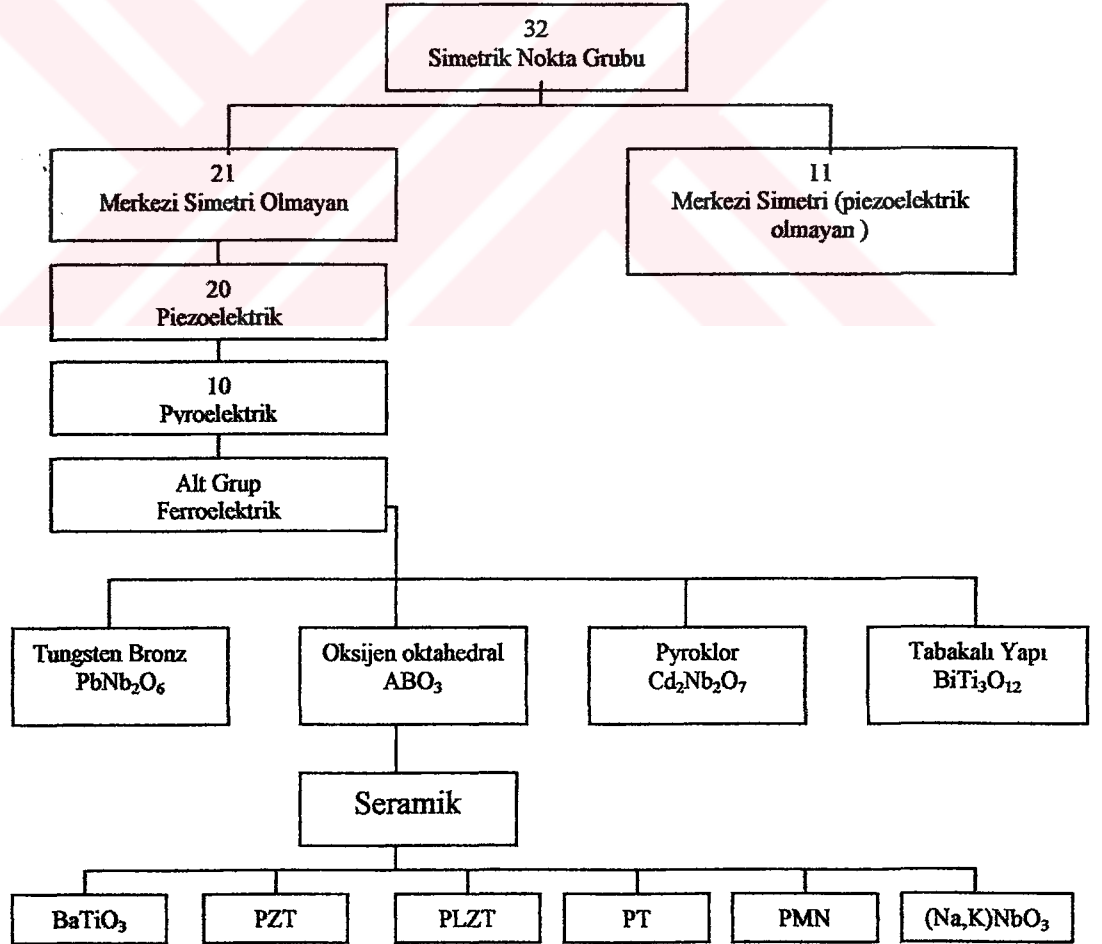
Ferroelektrik malzemelerden baryum titanata çeşitli katkıları yaparak elektriksel özelliklerinin modifikasyonu mümkündür. Bu katkılardan biride stronsiyumdur. Baryum stronsiyum titanat (BST) yüksek dielektrik sabiti, geniş bir aralıkta kontrol edilebilir Cruie sıcaklığına sahip olduğundan mikroelektronik cihaz, kapasitör, piezoelektrik ve pyroelektrik sensör, dinamik rasgele erişilebilir hafızalarda (DRAM), resonatör, elektrik alan kontrol bileşeni olarak kullanımları mümkündür. Mikrodalga frekans aralığında düşük dielektrik kayıp değerlerine sahip olduklarından mikrodalga teknolojisinde büyük ilgi uyandırmaktadırlar.

2. PİEZOELEKTRİK ÖZELLİK

Gerilme uygulandığında bazı malzemelerin tek kristallerinde polarizasyon meydana gelir. Malzemenin bir tarafı pozitif yük içerirken diğer tarafı negatif yük içerir. Bu etkiye piezoelektriklik denir. Piezoelektriklik terimi basınç elektrikliği olarak açıklanır [1].

2. 1. Simetri-Piezoelektrik Özellik İlişkisi

Bütün kristaller, 32 farklı sınıfa veya nokta grubuna ayrılırlar (Şekil 2.1). Bu 32 alt grup, 7 temel alt sisteme ayrılır. Bunlar, triklinik, monoklinik, ortorombik, tetragonal, rombohedral, hegzagonal ve kübiktir. Bu 32 nokta grubunun 21 tanesi merkezi simetri göstermeyen (piezoelektriklik için geçerli şart), 20 tanesi piezoelektriktir. Bir sınıf merkezi simetriye yakındır [1].



Şekil 2.1. Piezoelektrik ve alt gruplarının simetri üzerine ilişkileri [1].

Piezoelektrik etki, Pierre ve Jacques Curie tarafından 1880 yılında icat edilmiştir. Piezoelektriklik, Curie' ler tarafından, laboratuarlarda tek kristal büyüterek ortaya konulmuştur. En iyi piezoelektrik malzemeler $Pb(Zr,Ti)O_3$, $BaTiO_3$ ve kuvarstır. Bunlara ilave olarak, zinceblende (ZnS), borasit, tourmaline, topas, şeker ve Rochelle tuzu verilebilir. Çizelge 2.1, bazı piezoelektrik malzemeleri göstermektedir. Bütün bu kristaller, ortak bir özelliğe sahiptir. Bunların hiçbiri merkezi simetriye sahip değildir.

Çizelge 2.1. Çeşitli piezoelektrik malzemeler [2].

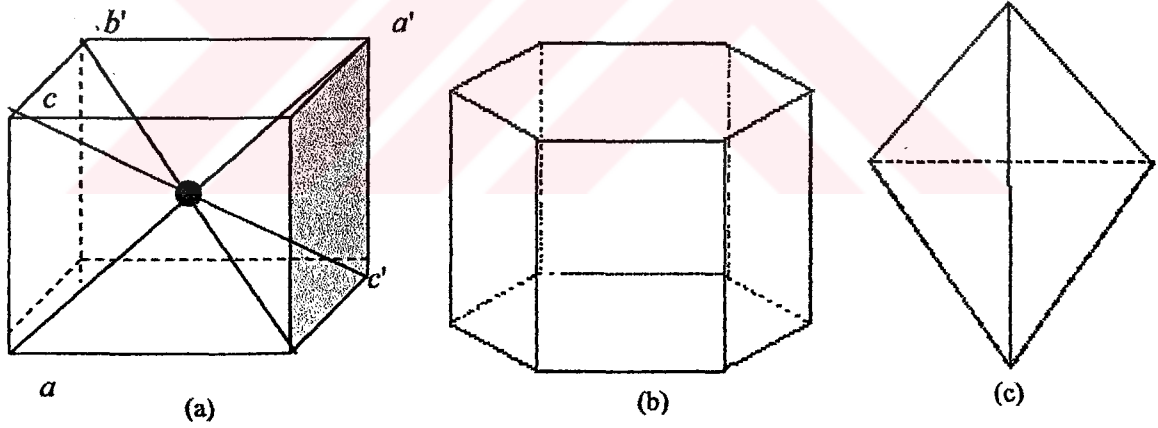
Kuvars
$BaTiO_3$, $Pb(Zr,Ti)O_3$, $KNbO_3$
Perovskit yapıya sahip diğer bazı titanatlar, niobaytlar, tantanatlar
Rochelle tuzu ($NaKC_4H_4O_6 \cdot 6H_2O$)
Guanidine aluminum sulfate hydrate [$CN_3H_6Al(SO_4)_2 \cdot H_2O$]
$NiSO_3 \cdot 6H_2O$
ZnS , CdS
ZnO
$GaAs$
$BiWO_6$, Bi_3TiNbO_3
KH_2PO_4
$LiNbO_3$
$SbSI$
$BaCoF_4$
HCl
$NaNO_2$
Thiourea
Triglycine sulfat
Lityum sulfat
Tourmaline

Piezoelektrikliğin katılar içerisinde anlaşılması için öncelikle malzemelerin yapılarını iyi bilmek gerekir. İç yapıların özelliklerini anlamak için bir tek kristal düşünelim. Bu kristal,

belirli bir kimyasal kompozisyona sahiptir ve iyonlardan meydana gelir. Her bir atom negatif veya pozitif yük içerir. Bu atomlar belirli bir düzene göre dizilirler. Birim hücrenin merkezi noktası,

- Merkezi simetridir.
- Eksenlerin döndürüldüğü noktadır.
- Ayna düzenidir.
- Bunların hepsidir.

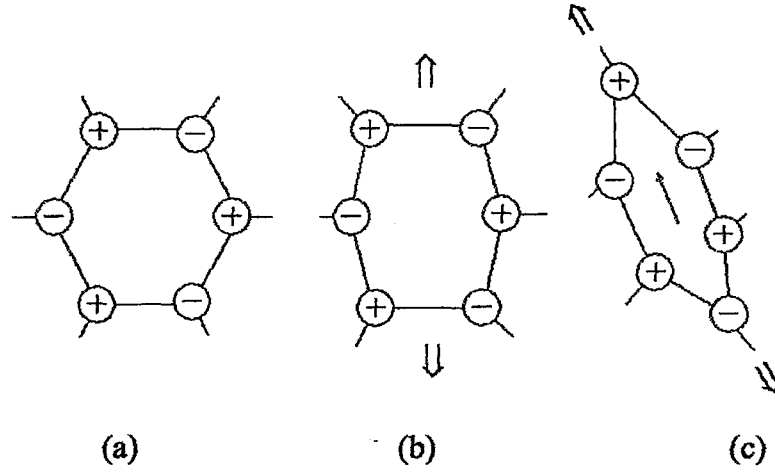
Merkezi simetri olayı şu şekilde açıklanır. Bir kristal, merkezi bir noktaya sahiptir. Bu merkezden bir doğru geçtiği düşünülürse, diğer yüzeyde başka bir doğru ile kesiştiği gözlenir. Bu doğrunun oluşturduğu simetriye merkezi simetriği denir. Şekil 2.2a' da bu durum görülmektedir. a ve a' çizgisi bir nokta ile kesişir. Şekil 2.2b' de bir simetri çizgisi çizilebilir. Şekil 2.2c' de böyle bir merkezi simetrik çizgisi çizilemez [2].



Şekil 2.2. Bir basit kübün örnekleri; (a) basit hegzagonal prizma, (b) merkezi simetri durumu, (c) tetrahedra, merkezi simetri yok [2].

Merkezi simetriği göstermeyen anizotropik kristaller piezoelektriktirler. Fakat bunlar her yönde piezoelektrik değildirler. Bu durum şekil 2.3' de görülmektedir. a' da herhangi bir

gerilme uygulanmadığında elektriksel yüklenme meydana gelmez. b ve c' de bir gerilme uygulandığında polarizasyon gözlenir [2].



Şekil 2.3. Piezoelektrik malzeme içerisinde polarizasyon [2].

Şekil 2.3' de,

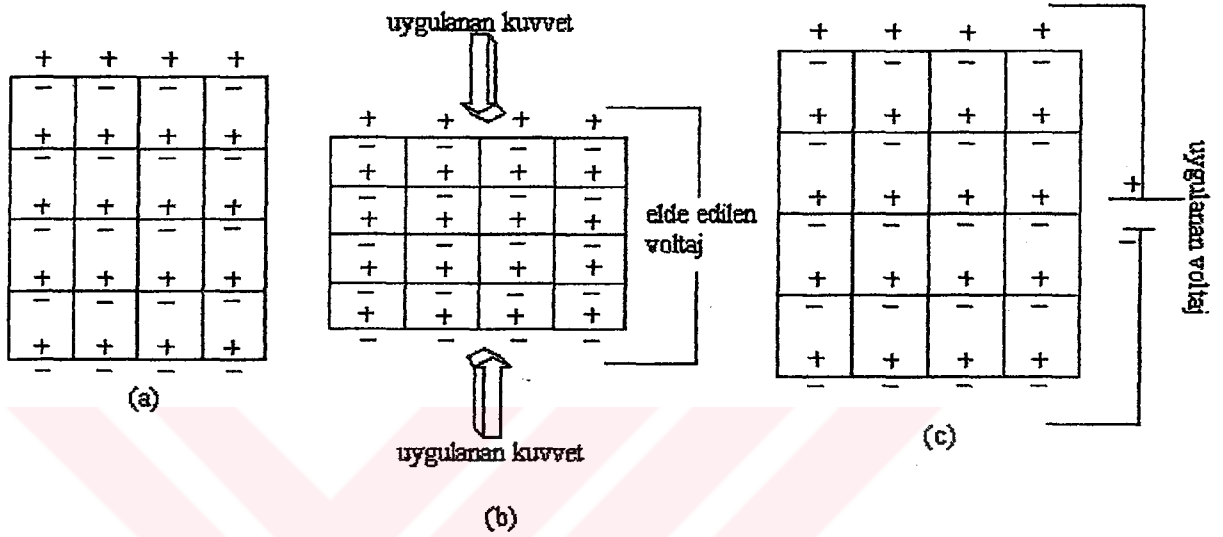
- (a) Stres uygulanmamış durumda polarizasyon yok
- (b) Stres uygulanmış durumda deformasyon gözlenir fakat polarizasyon yok
- (c) Stres uygulanmış malzemede deformasyon ve polarizasyon gözlenir

2. 2. Doğru ve Ters Piezoelektrik Etki

Basınç uygulandığında, kutuplar arası uzaklık azalır ve yüzeyde ölçülebilir miktarlarda elektrik potansiyeli meydana gelir. Piezoelektrik malzemeler, kalıcı kutup çiftlerinden dolayı bir yük farkına sahiptir. Bir basınç kuvveti, yük merkezleri arasındaki mesafeyi azaltır ve bir voltaj oluşturur. Bu durum doğru piezoelektrik etki olarak tanımlanır (şekil 2.4a).

Elektriksel gerilim uygulandığında, uygulanan gerilim çok düşük miktarda mekanik deformasyona yol açar. Mekanik deformasyondan doğan mekanik enerji, polarizasyon oluşturur ve elektriksel enerji ortaya çıkar. Bu durum, ters piezoelektrik etki olarak da tanımlanabilir.

Voltaj, yük merkezleri arasındaki mesafeyi değiştirerek, boyutta bir değişmeye neden olur ve elektriksel etki, mekaniksel bir büyüklüğe dönüşür (ters piezo elektrik etki). Şekil 2.4b' de ters piezoelektrik etki şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.4. Piezoelektriksel tepki şeması a) Piezoelektrik malzemeler, kalıcı kutup çiftlerinden dolayı sahip oldukları yük farkı. b) Doğru piezoelektrik etki. c) Ters piezoelektrik elektrik etki.

Piezoelektrik etki tersinir bir olaydır. Kuvvet ortadan kaldırıldığında, kutuplanma ortadan kalkar. Piezoelektrik özellikte, voltaj ters uygulandığında yani (+) kutba (+) elektrot, (-) kutba (-) elektrot bağlandığında dahi mekanik etki gözlenir. Bunun nedeni, Ti^{+4} iyonları yapı içerisinde çok rahat hareket edebilmesidir. Bu olay, tersinirliği ifade eder.

Piezoelektriklik yöne bağlı değişir. Kuvars (SiO_2) buna bir örnektir. (100) yönünde basma gerilmesi uygulandığında polarizasyon olurken (001) yönünde gerilme uygulandığında polarizasyon gözlenmez.

Önemli piezoelektrik karakteri, kavrama katsayısıdır ve aşağıdaki şekilde verilir [3].

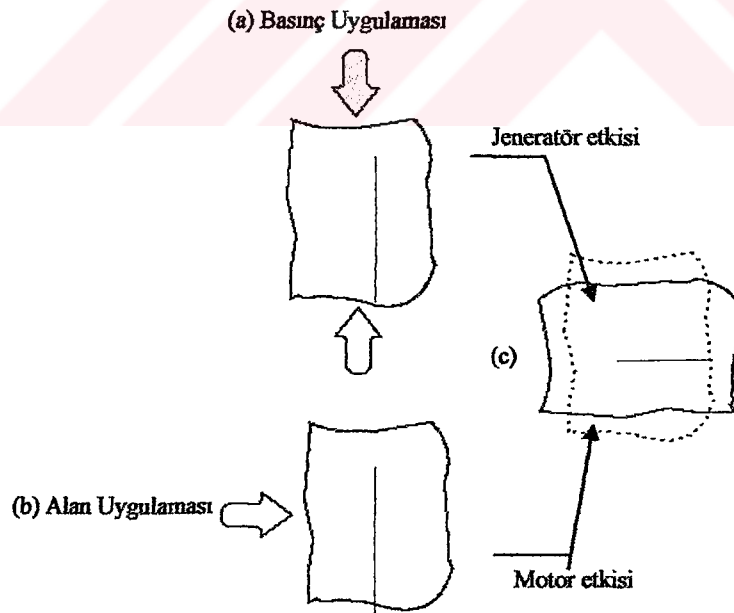
$$k^2 = \text{Mekanik enerji çıkışı/elektrik enerjisi girişi}$$

$$k^2 = \text{Elektrik enerjisi çıkışı/mekanik enerjisi girişi}$$

Piezoelektrik biçim sabiti, birim başına uygulanan elektrik alan ile elde edilen boylamsal biçim olarak tanımlanır. İyi kutuplandırılmış PLZT için bu değer 6.08×10^{-8} cm/V, BaTiO₃ için 1.9×10^{-8} cm/V' tur.

Bir ferroelektrik seramik içerisinde, yönelme kritik bir etkidir ve piezoelektrik etkiyi gösterir. Yönelme olmaksızın seramik aktif değildir. Yönelme ile seramik kullanışlı hale gelir. Bu durum, Curie sıcaklığının üzerine ısıtılmadıkça geçerlidir.

Piezoelektrik etkileri açıklamak için bir tek kristal bir malzemeyi düşünelim. Bu malzeme tetragonal bozunma ile polarize olsun. Şekil 2.5a, tek taneli polarize olmuş bir yapıyı göstermektedir. Bu yapıya dışardan gerilme uygulandığı durumda yönelme olmaktadır. Bir elektrik alanı uygulandığında yönelme korunmaktadır. Bu durum, şekil 2.5b' de görülmektedir. Gerilme uygulandığında ve elektrik alanı uygulandığında benzer etki gözlenmektedir. Gerilme uygulandığı durumda jeneratör etkisi, elektrik alanı uygulandığı duruma ise motor etkisi adı verilmektedir. Direkt etki, jeneratör olarak adlandırılırken ters etki, motor olarak adlandırılır. Her iki durumda da yönelme meydana gelmekte, malzemenin şekli değişmektedir (şekil 2.5c) [3].



Şekil 2.5. Tek kristalli bir malzemenin belirli bir yönde uygulanan stresle yönelmesi [3].

Direkt etki ve ters etki aşağıdaki formülle ifade edilir [1.]

$$D = dE + \varepsilon^T E \quad \text{jeneratör} \quad (1)$$

$$S = s^E T + dE \quad \text{motor} \quad (2)$$

Burada, D dielektrik yer değişimi veya yönlenme, T gerilme, E elektrik alanı, d piezoelektrik katsayısı, s malzeme katsayısı, ε dielektrik katsayısıdır. 1 ve 2 eşitlikleri verilen özelliklerle ilişkilidirler. Örneğin elektriksel yer değişimi (polarizasyon) ve deformasyon gibi özellikler içerir. Özellikler indislerle belirtilir. Örneğin d_{31} göstermektedir ki, piezoelektrik katsayısı polarizasyonla ilişkilidir. Polarizasyon, elektrotlar içinde 3 yönüne dik veya paralel yönlerde uygulanır. Uygulanan gerilme ise, 1 yönünde uygulanmıştır. d_{33} , 3 yönünde oluşmuş polarizasyonu göstermektedir. Gerilme, 3 yönünde uygulanmıştır. Bu katsayı için tipik ilişki aşağıda verilmiştir [1].

$$D_3 = d_{33}T_3 \quad \text{direkt etki} \quad (3)$$

$$S_3 = d_{33}E_3 \quad \text{ters etki} \quad (4)$$

Burada, d katsayısı her iki eşitlikte de aynıdır. d katsayısı, direkt etki için $\times 10^{-12}$ C/N, ters etki için $\times 10^{-12}$ m/V olarak verilmiştir [1].

d katsayısına ilave olarak, açık devreler için, piezoelektrik seramiklerde g katsayısı tanımlanır ve aşağıdaki şekilde verilir [1].

$$g = \frac{d}{K \cdot \varepsilon_0} \quad (5)$$

Burada, K relatif dielektrik sabiti, ε_0 permitivite (boşluğun permitivitesi 8.854×10^{-12} F/m). Eğer malzeme düşük K değerlerine sahip ise, verilen bir d değeri için yüksek g katsayıları elde edilir. Yüksek g katsayısına sahip malzemeler ferroelektrik olarak sert malzemelerdir. Polarizasyon yön değiştirmez. Düşük K değerlerine sahiptirler. Genellikle gaz ateşleyicilerin yapımında kullanılırlar [1].

Piezoelektrik cevap verme oldukça hızlıdır. Örneğin transduser MHz frekanslarında sinyal takip edebilir.

Piezoelektrik seramiklerin hazırlanmasında kullanılan hammaddelerin saflığı çok önemlidir. Hammaddede bulunan safsızlıklar malzeme özelliklerini büyük ölçüde etkilediğinden, saflık oranı en az %99.5 olması gerekmektedir. Soğuk izostatik pres veya şerit döküm yöntemi ile üretilirler. Sinterleme sıcaklığı 1200-1300°C arasındadır.

Piezoelektrik seramiklerin, dielektrik sabitlerinde zamanla görülen azalmaya yaşlanma adı verilir. Bu özellik, yaklaşık olarak logaritmik olup aşağıdaki formülle ifade edilir.

$$K=K_0 - m \cdot \log t$$

Piezoelektrik seramiklerin çok geniş uygulama alanları vardır. İvme ölçerler, deformasyon ölçer, basınç sensörleri, mikrofonda piezoelektrik malzemede ses titreşimleri yaparak voltaj üretmede, klavyelerde, fonograf, aksolometer, transduserler, cep telefonlarında ve sonar devreleri gibi bir çok uygulama alanları vardır.

Piezoelektrikler için verimlilik faktörü kullanılır. Genelde yüksek k değerleri istenir. Seramikler için k_p değerleri BaTiO₃ için 0.35 ve PLZT için 0.72' dir. Şimdiye kadar belirtilmiş özellikler piezoelektrik seramikler için verilmiştir. Bu piezoelektrik seramikler aynı zamanda da yönlendirilmiş ferroelektrik malzemelerdir. Yönlendirme prosesi süresince malzemede küçük bir genişleme yönlendirme eksenini boyunca gerçekleşir ve bu eksene dik her iki yönde küçük bir çekilme gözlenir. Genişleme alanı yüksek sıcaklıklarla kombinasyon içindedir. Yönlendirme, tetragonal fazda %83, rombohedral fazda %86, ortorombik fazda %91 olmaktadır.

2. 3. Piezoelektrik Malzemeler

Piezoelektrik seramikler için bir takım bileşimler geliştirilmiştir. Piezoelektrik seramiklerin kullanım alanları şu şekildedir;

1. Yüksek voltajda yük oluşumu
2. Aktuatörler için ve mekanik titreşimlerinin belirlenmesi
3. Frekans kontrolü
4. Akustik uygulamalar ve ultrasonik titreşimler.

Birinci kullanım yüksek bir g katsayısı gerektirir. Ayrıca, elektriksel ve mekaniksel dayanımın da yüksek olması gerekir. İkincisi, yüksek piezoelektrik g katsayısı ile düşük geçirgenlik gerektirir. Üçüncüsü, özelliklerin zaman ve sıcaklıkla dengeli olmasını, düşük kayıpları ve yüksek çifflleşme katsayısını gerektirir. Dördüncüsü ise, yüksek alanlar uygulandığında düşük kayıplar gerektirir [4].

2. 3. 1. Kurşun-zirkonyum-titanat (PZT)

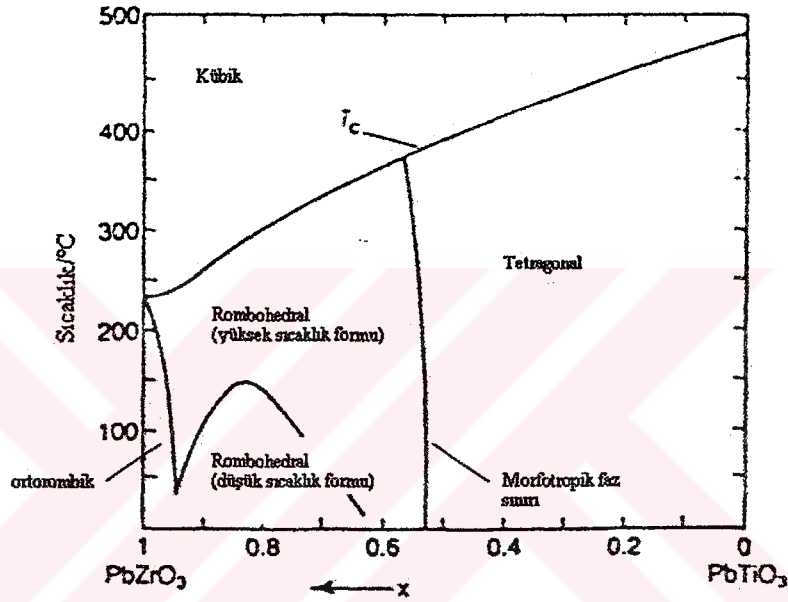
PZT seramikler kurşun, zirkonyum, titanyum oksit karışımlarıdır. Bunlar PbO, ZrO₂ ve TiO₂' nin bileşimleridir. Bu seramikler ferroelektriktirler. PZT karışımlarını düşündüğümüzde, istenilen teknik özellikleri sağlamak zorundadırlar. Bunların özelliklerini kontrol etmek gerekir. PZT seramiklere en iyi örnek perovskit yapısına sahip BaTiO₃' tır. BaTiO₃ yapısında eşit çift valanslı Pb⁺² ve dört valanslı Zr⁺⁴, Ti⁺⁴ katyonları bulunduğu PZT oluşturulur. Diğer bir deyişle perovskite, PbZrO₃ ve PbTiO₃ ikili sistem alaşımlarıdır. PZT özellikleri zirkonyum ve titanyum atomlarına bağlıdır. Genel formül olarak Pb(Zr_zTi_{1-z})O₃' tür. Burada z, 0 ile 1 arasında değişir [3].

Şekil 2.6, sistemin faz diyagramını göstermektedir. Bu fazların temelini anlayabilmek için atom boyutunda özelliklerinin bilinmesi gerekir. Çizelge 2.2, iyonik yarıçapları vermektedir.

Çizelge 2.2. Çeşitli iyonların yarıçapları [3].

Yük (j/e)	İyon cinsi	Yarıçap (nm)
-2	O ⁻²	0.132
+1	K ⁺	0.133
+2	Ba ⁺²	0.143
	Pb ⁺²	0.132
	Ca ⁺²	0.106
	Mn ⁺²	0.090
+3	La ⁺³	0.106
	Bi ⁺³	0.114
	Mn ⁺³	0.070
+4	Ti ⁺⁴	0.064
	Pb ⁺⁴	0.084
	Zr ⁺⁴	0.087
+5	Nb ⁺⁵	0.070

Şekil 2.6' yı incelediğimizde üst kısımda bozulmamış kübik fazı görebiliriz. Bu yüksek sıcaklık fazı, iki bileşenin bir katı çözeltilisidir. Ti^{+4} ve Zr^{+4} arasında bir ayrım yoktur. Bu faz paraelektriktir. Bunun manası uygulanan elektrik alanı elektrik polarizasyon şartlarında bozunma oluşmasıdır. Elektrik alan kaldırıldığında, termal bozunma geri dönüşerek eski haline gelecek ve kristal polarizasyonun olmadığı konumuna dönecektir. Sıcaklığın T_C ' ye yakın olmadığı durumlardaki sıcaklıklarda polarizasyon oldukça zayıftır.



Şekil 2.6. $Pb(Zr_{(0,48)}Ti_{(0,52)})O_3$ sisteminin faz diyagramı [3].

Şekil 2.6' da, sıcaklığı azalttığımızda Curie geçiş sıcaklığına (T_C) ulaşırız. Curie sıcaklığı, ferromanyetik bir malzemenin paramanyetik bir malzemeye dönüştüğü sıcaklık derecesi olarak tanımlanabilir veya kübik yapıdan tetragonal yapıya (veya tersi) dönüşme sıcaklığına Curie sıcaklığı (T_C) adı verilir. Curie sıcaklığına kadar manyetik olan bir malzeme, bu sıcaklığın üzerinde manyetik değildir. Curie geçiş sıcaklığı, bileşimle birlikte değişir. Bütün bileşimler için Curie sıcaklığı, $BaTiO_3$ ' in T_C ' sinden fazladır. Bu olay atomik bağlanma ile açıklanabilir. Ba^{+2} iyonunun elektronlarının dış kabuğu doludur. Bu yüzden komşu O^{2-} ile reaksiyona girerler ve elektrostatik bağlanma oluştururlar. Fakat Pb^{+2} iyonlarının iki dış yörünge elektronları vardır. Bunlar oksijenle birlikte kovalent bağ meydana getirirler. Bu yönlendirilmiş kovalent bağ, ferroelektrik yönelmeyi oluşturur. Bu yönelme, PZT yapının oluşmasında temel prensiptir.

Curie sıcaklığından düşük sıcaklıklarda polarize olan kristallerde boyut farkı, özellikle ZrO_6 ve TiO_6 oktahedralarında önemlidir. Çünkü oktahedra bozunum kabiliyeti, oksijen-iyon alanına bağlıdır. Faz diyagramının titanyum kısmında polarize olmuş yapı, tetragonal formu içerir. Zirkonyum tarafında, zirkonyaca zengin alaşımlar, rombohedral kristal formu oluşturur. Rombohedral kristal formları, düşük sıcaklıklarda daha fazla değişime uğrar. Rombohedral ve tetragonal arasında bir faz geçişi vardır. Piezoelektrik özellikler, bu tetragonal-rombohedral sınırdaki değişiklik gösterir. %10 saf $PbZrO_3$ içeren kompozisyon ortorombiktir ve antiferroelektrik yapı gösterir. Bunun anlamı, komşu kristal hücreleri ters olarak yönelir. Bu durum, yapıda zıt olarak polarizasyonu gösterir. Yapıda elektriksel bir dizilme meydana gelir fakat net bir polarizasyon gözlenmez.

PZT seramikleri ilavelerle birlikte kullanılırlar. Bu ilavelerde donarlara örnekler, Nb^{+5} Zr^{+4} ile yer değiştirirken, La^{+3} Pb^{+2} ile yer değiştirir. Böylece PZT' nin p-tipi iletkenliği ortaya çıkar. Donarlar A tarafındaki boşluklara yerleşirler. Bu ilaveler domainlerin yeniden yönelmesini arttırlar [1].

Donar dop edilmiş PZT' lerin yüksek geçirgenlik ve d katsayıları, akseptör dop edilen malzemelere göre daha iyidir. Bu yüzden mekanik kuvveti elektriksel titreşime dönüştürürler. Donar dop edilmişler, akseptör dop edilmişlere göre daha fazla kayıp faktörüne sahiptirler. Bu yüzden dalga filtreleri için uygundur [4].

Akseptörlere örnek, Fe^{+3} in Zr^{+4} veya Ti^{+4} ile yer değiştirmesidir. Bu ilavelerle domainlerin yeniden yönelmesi sınırlanmıştır. Daha düşük dielektrik sabiti, düşük dielektrik kayıp, daha düşük yaşlanma dereceleri gözlenir [1].

Eş değerlikli ilaveler, örneğin Ba^{+2} veya Sr^{+2} , Pb^{+2} ile yer değiştirir veya Sn^{+4} , Zr^{+4} veya Ti^{+4} ile yer değiştirir. Azaltılmış domain yönelmesi gözlenir ve ayrıca düşük dielektrik kayıp ve daha yüksek yaşlanma dereceleri gözlenir [1].

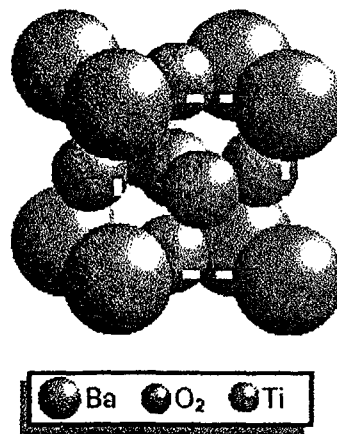
Dopantlar genellikle % 3'ten küçük atomik yüzde olarak ilave edilirler. Düzenleyiciler PZT' ye %5' ten büyük oranda atomik olarak ilave edilirler. Düzenleyici sistemlere örnekler şunlardır. $(Pb, La)(Zr, Ti)O_3$, $(Pb, Sr)(Zr, Ti)O_3$, $(Pb, Ba)(Zr, Ti)O_3$, $Pb-(Zr, Ti, Sn)O_3$, $(Pb, La)TiO_3$ ve $Pb(Mg, Nb)O_3-PbZrO_3-PbTiO_3$ ' dir. Bu verilenler, kurşun içeren katı çözeltilere

örnektirler. Bu sistemlerden, dielektrik, piezoelektrik, pyroelektrik, ferroelektrik seramiklere örnek PLZT sistemidir [1].

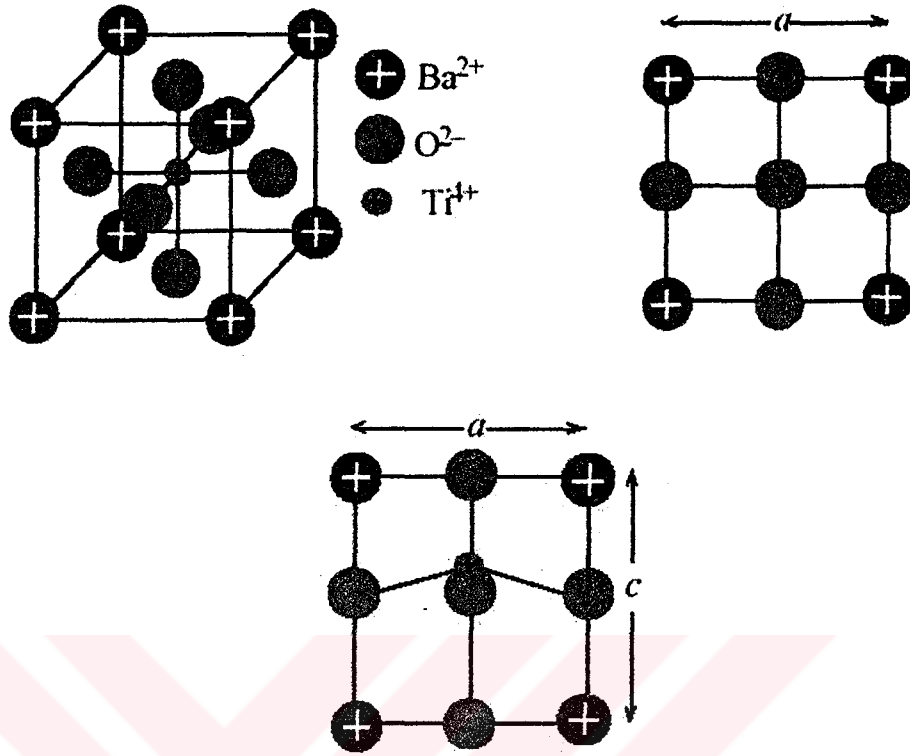
PZT' ye lantanyum ilavesi durumunda katı çözeltili sistemi oluşmaktadır. Ferroelektrik stabilitesi (kararlılığı) azalmaktadır, Tc düşmektedir. Birincil bileşimler için çözünürlük limiti Zr/Ti oranına bağlıdır. PZT sistemine lantanyum ilavesi, özelliklerde iyileşmeye yol açar. Dielektrik sabiti artar, maksimum çiftleşme katsayısı ortaya çıkar. Artan mekanik faktör ve optik geçirgenlik gözlenir. Optik geçirgenlik 1960' ların sonunda keşfedilmiştir. Bu çalışmaların sonucunda La⁺³ ilavesi kimyasal bir düzenleyici vazifesi görmüştür. Geçirgenliği arttırmaktadır. Bu davranışın sebebi tamamen anlaşılamamıştır. Bununla birlikte La, oktahedral yapıda oksijenin oluşturduğu bu yapıda yüksek çözünürlüğe sahiptir. Aynı zamanda optik anizotropi azaltmakta yoğunluğu arttırmaktadır [1].

2. 3. 2. Baryum titanat (BaTiO₃)

BaTiO₃ (Curie sıcaklığı 130°C), piezoelektrik seramik olarak geliştirilen ilk malzemedir. Bazı ticari uygulamalar için PZT' nin yerini almaktadır. Geçiş sıcaklığı A ve B tarafına ilavelerle değiştirilebilir. Yüksek sıcaklık katsayılarından kaçınılmalıdır. Kübik-tetragonal (şekil 2.6) ve ortorombik-rombohedral geçişler normal çalışma sıcaklığında gözlenebilir. Fakat tetragonal-ortorombik geçiş, normal çalışma sıcaklığına yakın seviyede gerçekleşir. Kurşun, kalsiyum ve baryum ilaveleri geçiş sıcaklığını düşürürler ve 0°C' de ferroelektrik özellikleri kontrol etmeye yararlar [4].



Şekil 2.7a 130°C' nin üzerindeki kübik yapısı.



Şekil 2.7b 130°C' nin altındaki tetragonal yapısı.

PZT'lerden bağımsız olarak, PbO uçucu maddesi içeren PZT'ye göre BaTiO₃ belirgin bir kimyasal bileşime sahiptir. BaTiO₃ transduserlere genellikle Sr⁺² ilave edildiğinde T_C 120°C' den aşağıya düşer. Pb⁺² ilave edildiğinde, T_C yukarı çıkar. Ca⁺² ilavesi, elektrik alan kayıplarını azaltır.

BaTiO₃ kapasitör olarak kullanıldığında, farklı grup ilaveleri yapılır. İki genel ilave mevcuttur. Bunlar T_C arttıranlar ve T_C azaltanlardır. Arttıranlara örnek olarak SrTiO₃, CaZrO₃, PbTiO₃ ve BaSnO₃, azaltanlar ise Bi₂(SnO₂)₃, MgZrO₃, CaTiO₃, NiSnO₃' dir. Bunlar ağırlıkça %1-8 ilave edilirler. Sonuç olarak dielektrik katsayısı 3000, kayıp tanjantı %1 veya daha az, sıcaklık dengesi ± %5 kapasitörler için elde edilir. Daha yüksek dielektrik katsayıları (12000' e kadar) elde edilebilir. Örneğin Z5U tipi kapasitörler örnek olarak verilebilirler [1].

Akseptör dop edildiği durumlar şu örnekleri içerir. Mangan elektrik alan kayıplarını azaltır fakat yüksek elektrik alan şiddetlerinde çok az etkiye sahiptir. Co⁺³, titanyum ile yer

değiştirmek için %1-2 atomik olarak ilave edilir. Kobalt ilavesinde oksitleyici atmosfer kullanılmamıştır. Çünkü, Co^{+3} kolay bir şekilde Co^{+2} indirgenir. Oksidasyon seviyesi, rengin mavi-siyahıtan, yeşile ve daha sonra sarıya dönüşümü ile anlaşılır [4].

Zirkonyum veya kalay, titanyum yerine geçerek tetragonal-ortorombik ve ortorombik-rombohedral geçişleri arttırmırlar. Buna benzer bileşimler şerit-kağıt cihazlarında kullanılmırlar.

Teknik saflıktaki $BaTiO_3$ veya dop edilmiş $BaTiO_3$ genel olarak yüksek kayıp değerine, yüksek alan mukavemetine sahiptirler. Dielektrik kayıp, genellikle domain duvarlarının hareketi ile sağlanır. Bu nedenle yüksek orandaki kayıplar, domain duvar hareketleri kontrol edilerek belli seviyelerde tutulur [4].

PZT ve $BaTiO_3$ içindeki polar eksenler, dik eksenlerden daha uzundur. Yönlenme süresince, seramikler polar yönde genişirler. Yüksek basma gerilmeleri polar yönde uygulandıında, yönlenmiş seramik yönlenmemiş hale dönüşür. $BaTiO_3$ içinde 90° lik domainlerin %10' dan azı sürekli bir şekilde polar yön boyunca değışirler. Bunun yanında, örneğin 90° , 71° ve 109° lik domainlerin %40-50' si PZT içinde etkilenirler. Bu yüzden $BaTiO_3$ ' ün dipolleşmeye karşı gösterdiği direnç PZT' den daha fazladır. Kobalt dop edilmiş $BaTiO_3$, akustik güç uygulamaları için kullanılmaktadır [4].

Dielektrik katsayısı yüz bin seviyelerinde bulunan $BaTiO_3$ bileşimleri elde edilmiştir. Bazı ilaveler, ferroelektrik özellikleri azaltırken yarı iletkenlik özelliğini arttırmırlar. Bu tip kapasitörler, bariyer tabakalı kapasitör olarak adlandırılır (BLC_s). Bunlar, iki bağımsız yarı iletken tane arasındaki sınırın içindeki ince tabakayı yeniden oksitleyerek üretirler. Bu bariyer kalınlığı 1-2 μm ' dir. Bu tip kapasitörler 50 W ve altı ile sınırlanmıştır [1].

2. 3. 3. Kurşun titanat (PT) -kurşun zirkonat (PZ)

$PbTiO_3$ (Curie sıcaklığı $494^\circ C$), $BaTiO_3$ ile benzer olan tetragonal yapıya sahiptir. Fakat a eksenini $BaTiO_3$ ' in a ekseninden % 6 daha uzundur. Seramik formunda yönlendirmek yüksek DC alanlarında oldukça zordur. $PbZrO_3$ (Curie sıcaklığı $234^\circ C$) ortorombik yapıya sahiptir. $BaTiO_3$ ' ün ortorombik yapısı ile aynıdır. Fakat anti ferroelektriktir. Dipollerin yönlenmesi O^{2-} iyonları ile gerçekleşir ve böylece oluşan sürekli polarizasyon sıfır olur [4].

Zirkonyumun, kalayla yer değiştirmesi durumunda piezoelektrik etkilerde azalma gözlenir. Curie sıcaklığı, 370°C' den 250°C' ye düşer [4].

A tarafına yapılan ilaveler yani baryum, stronsiyum ve kalsiyum Curie sıcaklığını düşürürler. %5-10 mol oranında ilave edildiklerinde geğirgenliği ve piezoelektrik özelliği arttırlar. Örneğin $Pb_{0,94} Sr_{0,06} Ti_{0,47} Zr_{0,53}$, 1300 geğirgenliğe sahiptir, k_p 0,58' dir ve Curie sıcaklığı 328°C' dir. PZT, demirle dop edildiğinde domain hareketleri sınırlanmış olur. Bu durum kobalt dop edilmiş $BaTiO_3$ ' a da benzerdir. Stresin uygulama zamanı ne kadar uzun olursa, yük çıkışı da o kadar fazla olur [4].

Düşük sıcaklık katsayıları küçük alkali toprak elemanları kurşunla yer değiştirmek için akseptör olarak dop edilirler. Zirkonyum-lantanyum oranını değiştirirler. Tetragonal-rombohedral faz oranını etkilerler. %1' den küçük oranda krom veya uranyum B tarafına akseptör olarak dop edilir. Bu iyonlar Cr^{+4} ve U^{+4} veya U^{+6} şeklinde bulunurlar. Geğirgenliği ve piezoelektrikliği azaltırlar. Bunların en iyi özelliklerini sağlamak için B tarafına akseptör ve donar dop edilmesi gerekir [4].

2. 3. 4. Kurşun niobayt ($PbNb_2O_6$)

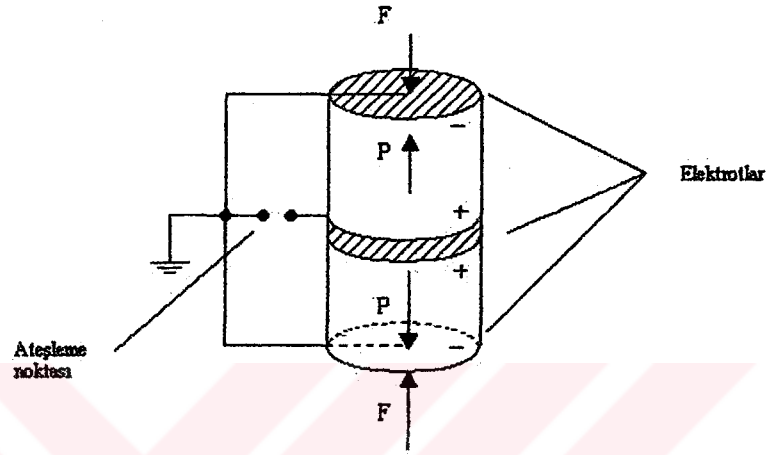
Kurşun niobayt ferroelektrik malzemesi ($PbNb_2O_6$), oda sıcaklığında netastabildir. 1200°C' nin üzerinde, yapı tetragonal tungsten bronzudur. $PbNb_2O_6$, 1200°C' ye yavaş soğutulduğunda, portakal-kahve rengi rombohedral paraelektrik faza dönüşürler. 1200°C' den hızlı soğutulduğunda 700°C' ye kadar ve %2 ağırlıkça $ZrTiO_4$ ilave edildiğinde tetragonal faz oluşur. Bu fazın Curie sıcaklığı 560°C' dir. Daha sonra ortorombik faza dönüşür ve ferroelektrik olur. %7 poroziteden daha az ve baryum titanat piezoelektrik katsayısından daha düşük seramiklerin üretilmesi zor olmasına rağmen $PbNb_2O_6$ bazı avantajlara sahiptir. Sinterleme sırasında düşük PbO buhar basıncı sağladığından dolayı avantajlıdır [4].

2. 4. Piezoelektrik Uygulamaları

Piezoelektriklerin kullanım alanlarının başında hava içindeki gazın alevlenmesini sağlayan sistemler gelir. Ters etkiyi kullanarak bir seramiğe elektrik alanı uygulanarak küçük hareketler sağlanabilir. Titreşimler buna bir örnektir. İnce plaka seramikler gramofon pikaplarında kullanılmaktadır. Dalga filtrelerinde, farklı frekanslarda kullanım alanı vardır [4].

2. 4. 1. Gaz ateşleyici

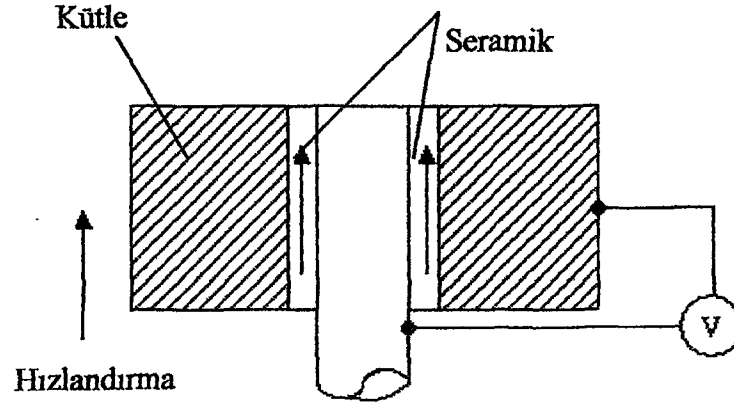
Gaz ateşleyicinin çalışma prensibi Şekil 2.8' de görülmektedir. İki yönlü silindirik kullanılır. Kuvveti hızlı bir şekilde uygulamak gerekir. Aksi takdirde oluşan voltaj yok olur [4].



Şekil 2.8. Piezoelektrik gaz ateşleyici [4].

2. 4. 2. Geciktirme çizgileri

Geciktirme çizgileri özel bir cam parçasından oluşur. Bu yüzden sesin hızı sıcaklıktan bağımsız hale gelir. PZT seramik transduserler iki adet 45° lik metalize edilmiş köşeler içerir. Transduser, elektrik sinyalini akustik dalgaya dönüştürür. Bu olay transduserlerin girişinde meydana gelir. Transduserin çıkışında sinyal elektriksel işarete çevrilir [4].



Şekil 2. 9. Kayma modu hızlandırıcısı [4].

Şekil 2. 9' de görüldüğü gibi transduser, silindirik olarak eksenler boyunca yönlendirilmiş bir yapıdır. Silindir merkeze yerleştirilir. Başka bir silindir onun dışına yerleştirilir. Dik yöndeki hareketler oldukça düşük etkiye sahiptirler. Bu yönde piezoelektrik katsayısı sıfırdır. Bu cihaz yöne bağımlı olarak çalışır. Gelişmiş mühendislik sayesinde bir çok çeşit aktüatöre ihtiyaç vardır. Örneğin yarı iletken çiplerin üretimi ve optik araçların üretimi gibi. İnkjet printerlerden video-teyp başlıklarındaki metallerin mikro seviyesindeki işlemlerinde kullanılırlar [4].

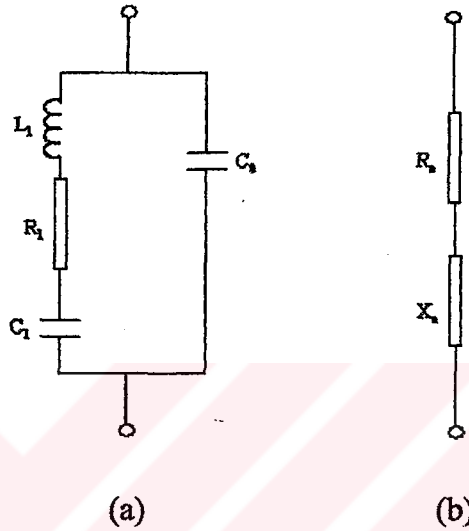
Aktüatör uygulamalar için yüksek elektrostrictive etki gerekmektedir. Elektrostrictive etki deformasyonun elektrik alanından bağımsız olduğunu göstermektedir. Bunun yanında piezoelektrik etki de deformasyon uygulanan alanla orantılıdır. Genel olarak piezoelektrik etki elektrostrictive etkiden daha büyüktür. Bununla birlikte yüksek geçirgenliğe sahip malzemelerde özellikle ferroelektrikler de Curie sıcaklığının üzerinde elektromekanik etki kayda değer seviyelerdedir.

Elektrostrictive malzemeler aktüatör uygulamalar için piezoelektriklerden daha önemli avantajlara sahiptirler. Bunlar domain içermezler ve elektrik alanı sıfırlandığında kolaylıkla eski hallerine dönebilirler. Ayrıca bunlar yaşlanmazlar [4].

2. 4. 3. Dalga filtreleri

Piezoelektrik kristaller özellikle kuvars, elektrik devrelerde frekansı kontrol için kullanılır. En iyi bilinen örnek kuvars saatlerdir. Sabit bir frekansta titreşim yapan bir dielektrik

malzeme daha fazla enerji adsorblar buna karşın piezoelektrik dalga filtreleri farklı frekanslarda daha az enerji absorbe ederler. Şekil 2.10' da, piezoelektrik yapıya eşit özelliklerdeki devreler verilmiştir [4].

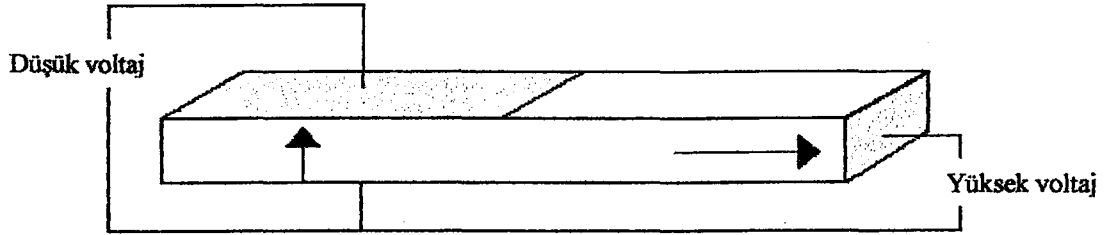


Şekil 2.10. Piezoelektrik yapıya eşit özelliklerdeki devreler (a) Titreşimli bir piezoelektrik numune rezonansı için devre şeması (b) Şekil a' nın empedansının seri olarak birleştirilmiş devre şeması.

Bir filtre belirli bir frekans bandında geçirim sağlar. Rezanatörler ince bir disk elektrot içerirler, 450 kHz frekans ve 5,6 mm çapında bulunurlar. Frekans 10 MHz yüksekliğinde çap 250 μm düşer. Bu pratik bir olay değildir. Filtreler PZT seramiklerinden yapılırlar ve Fm radyo alıcılarının ortalama frekanslarında kullanılırlar. Filtrelere örnek tek kristal LiTaO_3 ve kuvarstır [4].

2. 4. 4. Piezoelektrik dönüştürücüler

Enerjinin bir seramik gövde üzerinde bir elektrottan diğerine transferi voltaj dönüşümü ile sağlanır. Şekil 2.11, basit bir örneği göstermektedir. Bir düşük voltaj AC geniş bir alana uygulanmaktadır. Küçük elektrottan daha büyük bir elektrota geçiş sağlanmaktadır. Yüksek çifleşme katsayıları gerçekleşir. Televizyon alıcılarında kullanılmaktadır [4].



Şekil 2.11. Piezoelektrik dönüştürücü. Kutuplaşma yön hataları göstergesi [4].

2. 4. 5. Sonik enerji jenerasyonu

Bunlara en iyi örnek piezoelektrik hoparlörlerdir. Aktif element ışıkla desteklenmiş küresel parçalardır. Yüksek kapasitans gereklidir ve aynı zamanda yüksek elektro mekaniksel çifleşme katsayısı gereklidir. Frekans 4 ve 30 kHz arasında değişmektedir. Yüksek güçlü ultrasonik uygulamalar için örneğin ultra sonik temizleme ve sonar 20-100 kHz arasında çalışmaktadırlar. Su altı ultrasonik jeneratörlerinde PZT seramik diskler kullanılır. Diskin kalınlığı 15 mm, çapı ise 30 mm' dir. Yeni bir sistemle üretim geliştirilmiştir. Bu sistemde, iki metal arasına sandviç edilmiş piezoelektrik eleman vardır [4].

Bu devrede akustik empedans aşağıdaki formül ile verilmektedir.

$$q = \frac{\rho_s \cdot v_s \cdot A_s}{\rho_m \cdot v_m \cdot A_m}$$

Burada ρ_s , ρ_m , v_s , v_m , A_s ve A_m , yoğunluk, ses hızı, metal ve seramiğin ara kesit alanlarıdır. Bunların avantajları, metal boyutları ile akustik davranışın ayarlanması ve dolayısıyla seramik özelliklerinin önemsiz olmasıdır. Polimerler de bu uygulamalar için uygundur [4].

3. PYROELEKTRİK ÖZELLİK

Sıcaklık uygulandığında bazı malzemelerin tek kristallerinde polarizasyon meydana gelir. Malzemenin bir tarafı pozitif yük içerirken diğer tarafı negatif yük içerir. Bu etkiye pyroelektriklik denir. 20 piezoelektrik kristal sınıfından 10 tanesi pyroelektriktir.

Pyroelektrik kristaller, piezoelektrik kristallerin özel bir sınıfıdır. Bunlar belli yönlerde sürekli polarizasyon gösteren malzemelerdir. Bu kristaller ısıtıldığında termal genişmeden dolayı mekanik deformasyon ortaya koyarlar. Bunun sonucu polarizasyon meydana gelir. Pyroelektrik kristaller wurtzite, tourmaline, Rochelle tuzu, triglycine sulfat, $BaTiO_3$, $Pb(Zr, Ti)O_3$, BST (baryum-stronsiyum-titanat) ve lityum sülfat ve bunun yanında PLZT ve PMN' de bu sınıf malzemelerdendir.

Önemli bir pyroelektrik malzeme olan $LiTaO_3$ ' dir. Bu malzeme pyroelektrik özelliğini $609^\circ C$ ' ye kadar korur. Bu malzeme, seramik bir altlık üzerine kalın çip şeklinde monte edilebilir.

3. 1. Pyroelektrik Malzemeler

Ferroelektrik oksit seramikler farklı malzemelere göre birçok avantaj sağlarlar. Bunlar çok ucuz bir üretim yöntemine sahiptirler. Oksit karıştırma yöntemi ile üretirler. Devre üretimleri için ince vafeler halinde üretilirler. Yüksek Curie sıcaklığına sahiptirler. Bu yüzden normal kullanımda dipolleşme tehlikesi yoktur. Ayrıca termal olarak üretilmiş gürültüler gözlenmez. Özellikleri yapılan ilavelerle değişkendir. Bu deponlar P , Σ ve $\tan\delta$ etkiledikleri gibi verimlilik figürünü, elektriksel iletkenliği etkilerler. Tane boyutu da mekanik özellikler üzerinde etkindir [5].

PZT ve BST (baryum-stronsiyum-titanat), ferroelektrik termal detektör olarak kullanılır. Bunun yanında PLZT ve PMN, dielektrik barometre olarak kullanılır. Pyroelektrik seramiklerin diğer uygulamaları, optik sensörler ve gaz akış ölçüm cihazlarıdır.

Pyroelektrik malzemelerdeki gelişmeler, ferroelektrik seramiklerin kullanımı ile başlamıştır. Baryum-stronsiyum-titanat ($Ba_{0,65}Sr_{0,35}TiO_3$, BST 65/35) çok keskin bir pik gösterir. Relaksör ferroelektrik olan lantanyum, dop edilmiş kurşun-magnezyum-niobayt

($\{Pb_{0,985}La_{0,01}\}Mg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$, La 01PMN) çok sınırlı bir davranış gösterir. Son zamanlardaki araştırmalarda pyroelektrik oksit filmlerin üretiminde sol-jel yöntemi ve metal-organik kimyasal buhar çöktürme yöntemleri kullanılmıştır.

Sol-jel yönteminde, metal oksidin metal iyonu, metal organik çözelti içine alınır. Su ilavesi ile hidroliz sağlanır. Solüsyon altlık üzerine depozite olur. Kurutma ve pişirmeden sonra ince tabaka oksit film elde edilir.

Pyroelektrik etki polar malzemelerde gözlenir. Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak polarizasyonda değişme meydana gelir. Artan sıcaklıklarla dipol momenti azalır. Pyroelektrik seramikler için verimlilik figürü aşağıdaki formül ile verilir.

$$FOM = P/c(K \tan \delta)^{1/2}$$

Burada, p pyroelektrik yük katsayısı, c spesifik ısı ve $\tan \delta$ dielektrik kayıp tanjantıdır.

Pyroelektrik malzemeler, radyasyon yoğunluğuna tepki gösteren malzemelerdir. Hareket eden insan veya hayvanlar, kızıl ötesi bir radyasyon yayarlar. Bir objenin belirlenebilmesi için yaydığı radyasyonun toplanması gerekir.

Uzun dalga boylu kızıl ötesi ışınları algulamak, çeşitli uygulamalar için önem kazanmaktadır. Belirli gazların ayrımı ve tanımı, sıcak objelerin insan gibi tanınması önemlidir. İki farklı önemli dalga bandı aralığı vardır. Bunlar 3-5 μm ve 8-14 μm ' dir. Yaklaşık 300 K' de siyah bünye içinde sıcak vücut taraması yapılabilir. Bu iki bandı kapsayan atmosferik pencereler vardır. 300 K' de siyah bünye radyasyonu mevcuttur. Son zamanlarda 77 K' de maksimum tarama verimliliği sağlanabilmiştir. Çoğu uygulamalar askeri alanda kullanılmaktadır. Örneğin savaş araçları ve uçaklarda kullanılmaktadır [5].

Termal dedektörler, kızıl ötesi fotonları ısıya çevirmektedir. Termopile, bu tür cihazlara bir örnektir. 1970' lere kadar kullanımı sınırlıydı. Bununla birlikte pyroelektrikler üzerine yapılan çalışmalar, düşük maliyet ve yüksek performans ortaya koymuştur. Polar dielektrikler, elektronik uygulamaları için önem kazanmıştır. Özellikle ses sistemlerindeki ayırma ve elektronik filtrelerinde, özellikleri için kullanılmaya başlanmıştır. Yüksek dielektrik sabitine sahip malzemeler, kapasitör yapımında kullanılmaktadır. Ferroelektrikler, polar malzemelerdir.

Elektrik alanın etkisiyle polar ekseninde yönelme meydana gelir. Bir çok oksitte ferroelektrik malzeme mevcuttur. Örneğin, lityum niobate (LiNbO_3) veya lityum tantalate. Bunlar piezoelektrik yüzey akustiklerinde sinyal prosesinde yaygın kullanılır. Kurşun-zirkon-titanat, piezoelektrik ve pyroelektrik olarak kullanılır. Polimerler örneğin poly vinylidene floride, PVDF ve vinildene floride trifluoritetilene yardımcı polimerleri piezoelektrik ve pyroelektrik olarak kullanılır [5].



4. FERROELEKTRİK ÖZELLİK

4. 1. Ferroelektriklerin Doğuşu

Ferroelektrikle piezoelektriklerin seramik malzemeler içerisindeki araştırmaları 1940' lara dayanmaktadır. Araştırmalar, yüksek dielektrik sabitine sahip kapasitörlere yöneliktir. Örneğın steatit, mika, TiO_2 , $MgTiO_3$ ve $CaTiO_3$ (dielektrik katsayısı $K \leq 100$). Thurnaver ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada $BaTiO_3$ malzemesi seramik kapasitör olarak bulunmuş ve malzemenin dielektrik sabiti $K > 1100$ olarak tespit edilmiştir. 2. Dünya Savaşı sırasında $BaTiO_3$ üzerine yapılan çalışmalar, Amerika, İngiltere, USSR ve Japonya' da yapılmaya başlanmıştır. 1945 ve 1946 yılları arasında Massachusetts Institute of Technology Üniversitesinde $BaTiO_3$ üzerine çok önemli araştırmalar yapılmıştır. Tek kristal üzerinde de aynı çalışmalar benzer sonuçları vermiştir. 1945' lerde $BaTiO_3$ seramiklerin ferroelektrik özellikleri Gray tarafından keşfedildiğinde değersiz olarak görülmüştür. Domainlerin elektrik alanı altında yönlendirilmelerinin icadı bir çağrı açmıştır [1].

Bunlara ilave olarak Jaffe tarafından belirtildiğı gibi piezoelektrik malzemelerin mükemmel özellikleri ortaya konmuştur. Aşağıdaki 3 temel basamak bu özelliklerin önemini içermektedir [1].

1. $BaTiO_3$ yüksek dielektrik sabiti ile keşfedilmesi
2. Sürekli içsel dipol momentin keşfi. Böylece ferroelektriklerin yeni bir sınıfı (ABO_3) ortaya çıkmıştır.
3. Elektriksel yönlendirme ile kristalin malzemelerde içsel dipollerin ortaya çıkması

4. 2. Seramik Malzemelerde Ferroelektrik Özellik

20 tane piezoelektrik özellik gösteren nokta grubunun 10 tanesi pyroelektrik özellik gözlenmektedir. Bu gruptaki malzemeler belirli bir sıcaklık aralığında sürekli polarizasyon gösteren malzemelerden değişik özelliğe sahiptirler. Piezoelektrik seramikler, stres altında polarizasyon meydana getirirler. Pyroelektriklerde ise bu polarizasyon sürekli ve dipoller gözlenir. Bu polarizasyon sıcaklıkla birlikte değişir. Pyroelektrik kristaller, örneğın tourmaline ve wurtzite polar malzemeli olarak adlandırılırlar. Toplam dipol momentini sıcaklıkla birlikte değişir [1].

Sürekli polarize olan pyroelektrik malzemelerin bir alt grubu ferroelektrikler olarak bilinir. Bununla birlikte pyroelektriklere benzer olmayarak bu dipoller, uygulanan bozulma değerinden düşük elektrik alanla yön değiştirebilirler. Bir malzemeyi ferroelektrik olarak sınıflandırabilmek için iki önemli şart gerekir [1].

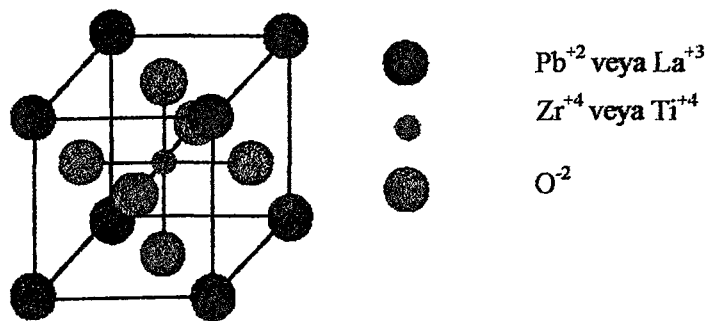
- Sürekli polarizasyon varlığı
- Polarizasyonun yön değiştirmesi

Şekil 2.1' de 4 tip ferroelektrik gözlenmektedir. Ferroelektrikleri aşağıdaki gruplara ayırabiliriz [1].

- Tungsten bronz grubu
- Oksijen oktahedra grubu (ABO_3)
- Pyroklor grubu
- Bizmut tabakalı grup

Bunların içerisinde en önemli grup ikinci gruptur. Perovskite grubu olarak adlandırılır. Bunlar $BaTiO_3$, PZT, PLZT, PT (kurşun titanat), PMN ve $(Na,K)NbO_3$ olarak verilir.

Tipik ABO_3 birim hücresi şekil 4.1' de verilmiştir. Örneğin PLZT yapısında oksijen Zr^{+4} ve Ti^{+4} iyonları ile oktahedra oluştururlar. Bu iyonlar B tarafını doldurur. Pb^{+2} ve La^{+3} iyonları A taraflarını doldururlar. Yapıda bazen boşluklar meydana gelebilir. Meydana gelen bu boşluklar, yapıdaki elektrik nötrlüğünü sağlamaya yararlar [1].



Şekil 4.1. Tipik ABO_3 birim hücresi

Bu birim hücreye elektrik alanı uygulandığında, Ti^{+4} veya Zr^{+4} iyonları yeni pozisyonlar alırlar. Bağımsız iyonlar yönlenebilir. İyonik bir hareketlilik gözlenir. Bu hareketle birim hücrelerin boyutlarında bir şekil değişimi gözlenir. Bu şekil değişimi elektrik alanı yönündeki uzamanın yüzde birkaçıdır. Domainlerin yönlenebilirliği, sıcaklığın Curie sıcaklığının üzerine çıkarılmasıyla değiştirilebilir. Bu olaya, termal dipolleşme denir.

Polarizasyonun ters çevrilebilirliği Ti^{+4} veya Zr^{+4} iyonlarının yer değişimi ile sağlanabilir. Yer değişimi c eksenini boyunca bir tetragonal yapı içinde gerçekleşir. Ortogonal yapıda ise a ve b eksenleri boyunca gerçekleşir.

Yönlenebilirlik, domainlerin yer değişimi ile sağlanır. Yönlenebilirlik tetragonal malzemelerde $90^{\circ}C$ ve $180^{\circ}C$ ' de gerçekleşir. Rombahedral malzemelerde $71^{\circ}C$ ve $109^{\circ}C$ ' de gerçekleşir.

Deneysel veriler olmaksızın görünümü ile bir malzemenin ferroelektrikliği anlaşılabilir. Bütün ferroelektrikler yönlenebilir piezoelektriklerdir. Fakat her piezoelektrik malzeme, ferroelektrik değildir. Şu anda binlerce ferroelektrik malzeme mevcuttur [1].

4. 3. Ferroelektrik Seramiklerde Elektromekanik (Electrostriction) Etkisi

Elektromekanik, bir diğer mekanik etkidir. Ferroelektrik seramiklerde tanımlanır. Elektromekanik, elektrik alanı ile oluşan deformasyon anlamına gelir. Piezoelektrik malzemelerde deformasyon, uygulanan elektrik alanı ile lineer değişim gösterir. Elektromekanik genişleme meydana getirir. Bu genişleme elektrik alan kaldırıldığında sıfırlanır.

$$S = m \cdot E^2 \text{ elektrik alan açısından}$$

$$S = Q \cdot P^2 \text{ polarizasyon açısından}$$

Burada, P polarizasyon, m ve Q elektromekanik katsayısıdır. Piezoelektriklere benzer olarak electrostriction vektörel değerleri içerir. Elektromekanik, bütün dielektrik malzemelerin genel bir özelliğidir. Bu değer T_c üzerinde daha büyüktür. Piezoelektrik d katsayısı, polarizasyon için ve dielektrik permitivitesi aşağıda verilmiştir [1].

$$d_{33} = 2Q_{11}P_3\epsilon_{33}$$

$$d_{31} = 2Q_{12}P_3\epsilon_{33}$$

Burada, Q_{11} ve Q_{12} uzunluğuna ve ters yönde elektromekanik katsayılarıdır. Büyük bir polarizasyon oluşturmak için büyük bir piezoelektrik katsayısına ihtiyaç vardır. Buradaki Q katsayıları sıcaklıktan bağımsızdır [1].

Elektromekaniklerin avantajları, piezoelektriklere göre şunlardır;

1. Deformasyon, sabit ve piezoelektriklerle karşılaştırılabilir seviyededir.
2. Yönlenmeye gerek yoktur.

Bazı dezavantajları vardır. Bunlar;

1. Belirli bir sıcaklık aralığında kullanılabilirler.
2. Yüksek çalışma voltajları gerektirirler.

Ferroelektrik malzemelerde elektromekanik etki, makro domainlerin elektrik alanı ile aktive edildiğine inanılır. Yüksek elektrik alanlarında, yüksek ferroelektrik polarizasyonu ve de deformasyonu gözlenir. Elektromekanik etki, polar olmayan ve ferroelektrik olmayan malzemelerde gözlenir. Özellikle yüksek elektrik alanı uygulandığında anti ferroelektrikten ferroelektrikliğe geçiş meydana gelir [1].

4. 4. Polarizasyon

Elektrik dipollerin yönelmesi olayına polarizasyon adı verilir. Bir malzemeye elektrik alan uygulandığında atomik veya moleküler yapı içerisindeki dipoller uyarılır ve elektrik alanla aynı yönde yönelirler. Bununla birlikte, malzeme içerisinde mevcut olan dipoller de alanla aynı yönde yönelirler. Dolayısıyla malzeme polarize olmuş olur. Polarizasyonu şu şekilde ifade edebiliriz:

$$P = z \cdot q \cdot d$$

P : Polarizasyon (C/m^2)

z : Kübik metre başına yer değiştiren yük merkezlerinin sayısı

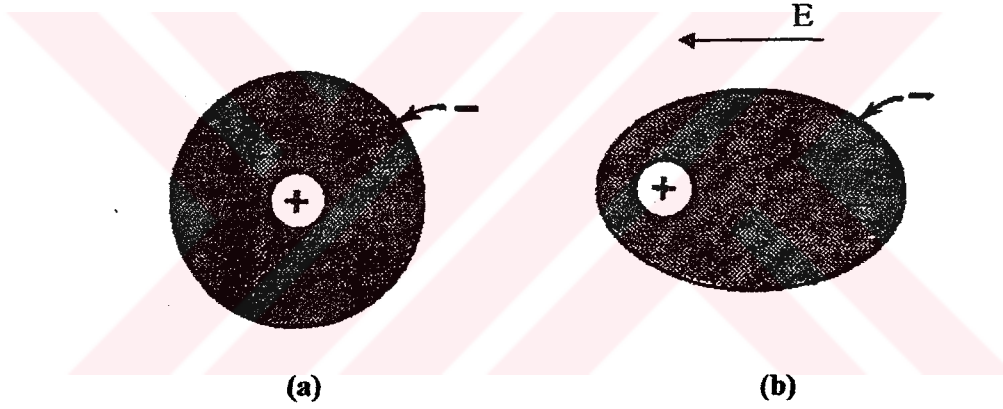
q : Elektronik yük

d : Dipolün pozitif veya negatif valansı arasındaki yer değiştirme.

Dört tür polarizasyon oluşur [6].

4. 4. 1. Elektronik polarizasyon

Atom içerisinde çekirdeğin etrafındaki elektronlar elektrik alan uygulandığında (+) elektrot yönünde, çekirdek ise (-) elektrot yönünde çok az yer değiştirirler. Uygulanan elektrik alan kaldırıldığında elektronlar ve çekirdekler buldukları eski polarizasyona geri dönerler ve polarizasyon ortadan kalkar. Bu durum elektrik gerilmede gözlenen duruma benzer. Elektronik polarizasyonda yüklerin yer değiştirme miktarları oldukça düşüktür ve bu nedenle diğer polarizasyon mekanizmaları ile karşılaştırıldığında toplam polarizasyon miktarı düşüktür. Bu tip polarizasyon tüm dielektrik malzemelerde oluşur [6].

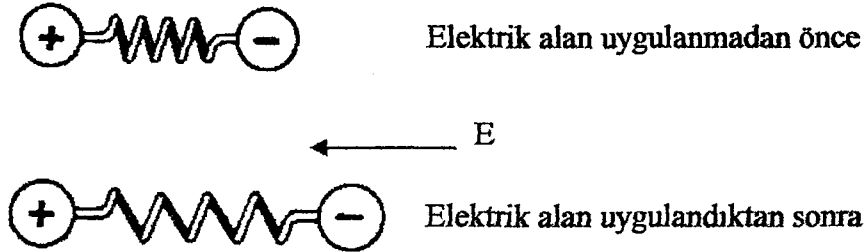


Şekil 4. 2. Elektronik polarizasyon. (a) elektrik alan uygulanmadan önce (b) elektrik alan uygulandıktan sonra.

4. 4. 2. İyonik polarizasyon

Buna atomik polarizasyon da denir. Elektrik alan uygulandığında kristal yapı içerisindeki atomların veya iyonların yer değiştirmesidir. Örneğin, iyonik bağlı malzemelere elektrik alan uygulandığında iyonlar arasındaki bağlar iyonların yönelmesi sonucu elastik deformasyona uğrar. Bunun sonucunda yapı içerisindeki gözler anlık olarak yeniden dağılırlar. Uygulanan elektrik alanın yönüne bağlı olarak katyon ve anyonlar birbirine yaklaşır veya birbirinden uzaklaşır.

Bu mekanizma ile kristal yapıya, katı eriyiğin mevcudiyetine ve diğer faktörlere bağlı olarak çok farklı polarizasyon etkileri oluşabilir.



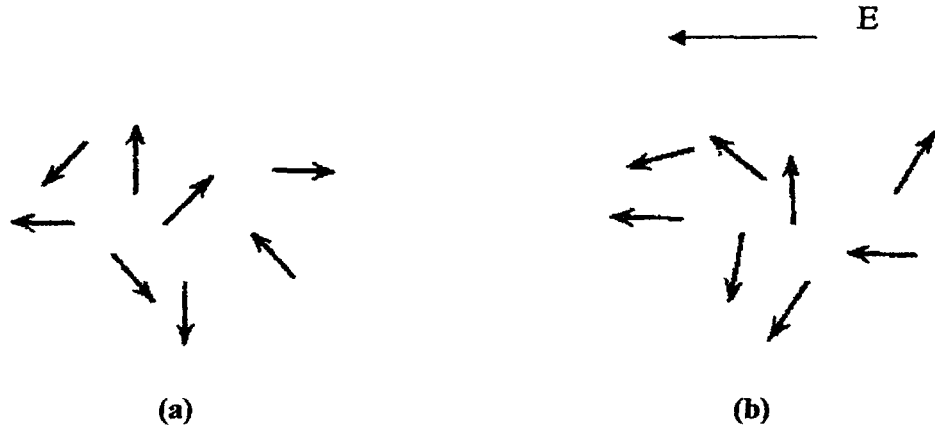
Şekil 4. 3. İyonik polarizasyon

Dielektrik malzemeler konusunda bahsedilenlerin birçoğunda kastedilen polarizasyon mekanizması bu tür polarizasyondur. Örneğin; pyroelektrik, piezoelektrik ve ferroelektrik [6].

4. 4. 3. Moleküler (yönsel) polarizasyon

Sürekli kutuplu asimetrik moleküllerde kutuplar elektrik alan etkisi ile yönelir. Bazı malzemeler doğal dipoller içermektedir. Bu malzemelere elektrik alan uygulandığında dipoller uygulanan alana uygun olarak dönerek yönelirler. Elektrik alan kaldırıldığında dipoller yönelmiş olarak kalırlar ve kalıcı polarizasyon oluşur. Sürekli dipoller su ve asimetrik merlere sahip organik polimerlerde mevcuttur. Örneğin suda hidrojen ve oksijen atomları arasındaki kovalent bağlar yönseldir (yani iki hidrojen, oksijenin bir tarafında yer alır). Molekülün hidrojen tarafı net (+) yüke, oksijen tarafı da (-) yüke sahiptir. Elektrik alan uygulandığında hidrojen tarafı (-) elektroda, oksijen tarafı da (+) elektroda doğru yönelir. Bu mekanizmaya diğer örnekler: HCl, CH₃Br, HF, C₂H₅(NO₂).

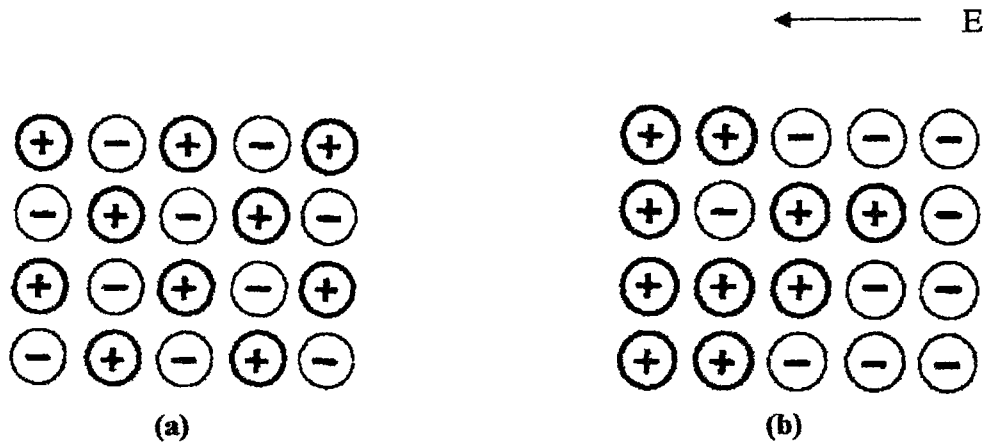
Moleküler polarizasyon sonucu oluşan polarizasyon elektronik polarizasyondan daha kuvvetlidir. Bunun nedeni de, moleküler polarizasyonda daha büyük moleküller yer aldığından, atom ve çekirdeğin yer değiştirmesinden daha büyük bir yer değiştirme gözlenmesidir [6].



Şekil 4.4. Moleküler polarizasyon (a) elektrik alan uygulanmadan önce (b) elektrik alan uygulandıktan sonra.

4.4.4. Uzay yükü (space charge) polarizasyonu

İletken parçacıklar içeren yalıtkanlarda serbest elektronların etkisi ile yer değiştirecek kutup oluşturulur. Malzeme içerisinde normalde empüritelerin mevcudiyeti sonucunda fazlar arasındaki ara yüzeylerde yükler oluşabilir. Bu yükler malzeme elektrik alan etkisinde kaldığında hareket eder. Bu tip polarizasyon çoğu yaygın dielektrik malzemelerde önemli bir faktör değildir [6].



Şekil 4.5. Yerel yük polarizasyonu (a) elektrik alan uygulanmadan önce (b) elektrik alan uygulandıktan sonra.

4. 5. Kullanım Alanları

Ferroelektrik malzemelerin kullanım alanları çok geniştir. Örneğin iş alanları, evler ve otomobiller gibi.

Diğer malzemelere benzer olarak piezoelektrikler, pyroelektrikler, ferroelektrikler, elektrostrictive ve elektrooptik seramikler ve filmler kullanım alanlarında sağladıkları kolaylıklara göre kullanım alanları bulurlar.

Bunların basitliği kompakt boyutta oluşları düşük fiyatları ve yüksek güvenilirlikleri kullanımlarını arttırmaktadır. Bu malzemeler gövde ve film şeklinde kullanılırlar. Her zaman gövde halindeki kullanıma ihtiyaç vardır. Film halinde kullanımın sebepleri ise,

- Daha düşük çalışma voltajı
- Boyut ve ağırlık yönünden karşılaştırılabilir olması
- Daha iyi proses imkanları
- Kolay üretilebilirlik
- Daha düşük fiyat

4. 5. 1. Kapasitörler

Ferroelektrik tipi malzemelerin bir kategorisi de yüksek dielektrik sabitine sahip kapasitörlerdir. Özellikle MLC' ler örnek olarak verilebilirler. MLC' ler bizim günlük yaşantımızda oldukça önemlidirler ve milyar dolarları bulan elektronik seramik endüstrisinin önemli parçalarından biridirler. Seramik kapasitörlerin çoğu yüksek dielektrik sabiti ferroelektrik bileşimlerdir. İlavelerde ferroelektrik özellikler bastırılır. Bu tip malzemelere örnek ilk olarak kullanılan $BaTiO_3$ ' dür.

PMN ve PZN relaksörler bu yolda ilerlemektedirler. Entegre edilmiş kapasitörün üretim teknikleri aşağıdakileri içerir [1].

- Daha karışık şerit döküm yöntemleri
- Yüzeye monte edilmiş MLC' ler

- Pişirilmiş tabaka kalınlıkları $4\text{mm} \times 0,5\text{mm} \times 1\text{mm}$ ve birkaç yüz tabaka kalınlığındadırlar.

Şerit döküm metotları gittikçe pratikleşmektedir. Fakat kullanımı zamanla azalmaktadır ve ince film çöktürme teknikleri gelişmektedir. Tipik uygulamaları voltaj değişken kapasitörler ve enerji stoklayan kapasitörler olarak adlandırılır. MLC' ler yukarıdaki saydığımız alanlarda kullanılmaktadır. Piezoelektrik seramikler içerisinde elektro aktif malzemeler geniş bir alanı temsil ederler. Bu tür malzemeler dört farklı gruba ayrılırlar. Bu grupların iki tanesi motorlar (ink jet printer, pompalar, video kafaları, ultrasonik motorlar, piezoelektrik fanlar, otomatik odaklama) ve jeneratörlerdir (hidrofonlar, mikrofonlar, gaz ölçerler, füzeler, kompozitler). Üçüncü grup motor ve jeneratörleri bir alet üzerinde toplayan gruptur (sonarlar, filtreler, balık tarayıcıları, piezo transformatörler, medikal ultra sesler). Dördüncü grup daha yüksek frekanslarda çalışan aletleri içerir (ultrasonik temizleyiciler, transformatörler, geciktirme çizgileri).

Mikro parçalar temel piezoelektrik deformasyon etkisi düşünülerek yapılmışlardır. Aktuatörler 10 kV/cm ' den küçük elektrik alanlarında çalışırlar. Aynı zamanda yüksek voltaj (1000 V ' tan büyük) gerektirirler. 1990' larda Moonie adıyla adlandırılan boşluk içeren piezoelektrik diskler imal edilmiştir.

Bu malzemelerin avantajları,

- Uzamluğuna yer değişimi 10^3 dur.
- d_{33} 2500 pC/N civarındadır.
- Hidrostatik etki artırılmıştır.

Uygulama alanları transduserler, medikal görüntüleme transduserleri ve hidrofonlardır.

Son zamanlarda geliştirilmiş bir diğer piezoelektrik aktuatör ise gökkuşağı tipidir. Bunlar monolitik yapıdadırlar. Yüksek kurşun içeren yüksek sıcaklık seramikleri olarak adlandırılırlar. Gökkuşağı yapıları pompalarda, mikrofonlarda, optik deflektörlerde, vibratörlerde, hidrofonlarda, düğmelerde, platformlarda, sensörlerde, oyuncaklarda kullanılırlar.

Diğer bir örnek optomekaniksel aktuatörlerdir. Foto voltaj etkisi gözlenir. PLZT seramiklerin donör dop edilmişleri bu özellikleri gösterir.

4. 5. 2. Elektrooptikler

1960'larda transparan PLZT malzemeleri geliştirildiğinde ferroelektrik seramikler tamamen anlaşılmaya başlanmıştı. Tek kristal ile karşılaştırıldığında ferroelektrik seramikler, daha az geçirgen daha az üniform daha az optimumdurlar. Diğer taraftan elektrooptik seramikler bazı özelliklere sahiptirler. Bunlar;

- Küçük alanlar
- Düğmelendirilmiş alanlar
- Hafif geçiş karakterleri
- Işık saçılmasını sağlayan çevirimli alanlar
- Sıcak presleme ile elde edilen optik özellikleri sağlayan malzemeler

Parlatılmış PLZT plakalar polarize ışıkla kullanıldığında mükemmel elektrooptik panjurlar, lineer kapılı aralıklar ve renk filtreleri özelliklerini sağlarlar. PLZT genellikle panjur uygulamalarında kullanılırlar. Bu elektrotlara parmak elektrotları denir. Bunlar yeterince ince olmalıdır (0,075 mm' den küçük). Bu tür uygulamalar askeri alanda göz korumada (özellikle pilotlarda) kullanılır.

4. 5. 3. Filmler

Şimdiye kadarki uygulamalar ferroelektrik seramiklerde gövde şeklindeki uygulamaları içermektedir. Fakat son yıllarda ince ve kalın filmlere doğru uygulamalar geliştirildi. [10]

Bu filmlerin daha küçük boyutu, daha az ağırlığı ve kolay integrasyonu gibi özellikleri yanında ferroelektrik filmler aşağıdaki özellikleri içerirler.

- Daha düşük operasyon voltajı
- Daha yüksek hızlar
- Mikro seviyedeki yapıları üretebilme kabiliyeti

Film üretimi gövde şeklindeki seramiklerin üretimi kadar kolaydır. Ayrıca filmlerin sinterleme sıcaklığı yüzlerce derece gövde şeklindeki seramiklerden daha düşüktür. Kalın

filmlerin uygulamaları elektrooptik ve piezoelektrik yapıları içerir. İnce filmler ise kapasitörlerde, kızıl ötesi sensörlerde, hafızalarda, bafer tabakalarında, entegre optiklerde, anti reflection kaplamalarda kullanılırlar [1].

Ticari olarak DRAM (dinamik rasgele ulaşılabilir hafızalar) bilgisayar hafıza uygulamalarında kullanılırlar. Bu filmler yüksek dielektrik sabitinden dolayı ince kağıt şeklindeki uygulamalarda kullanılmaktadırlar. Bu alanda ayrıca son zamanlarda BST (baryum-stronsiyum-titanat) film kapasitörler kullanılmaya başlanmıştır. Ferroelektrik rasgele iletişim hafızaları (FERRAM) filmler uçucu olmayan hafıza uygulamalarında kullanılırlar. Bu uygulamalara örnekler bilgisayar hafızaları, akıllı kartlar ve radyo frekansı tanglarıdır. FERRAM filmler değişik kompozisyon (SBT) bileşimlerini içerir. SBT (stronsiyum-bizmut-titanat). vorulma iceren malzemelerdir. 10^{12} cevrim sonunda %10 kadar yorulma oluşturur [1].



5. DIELEKTRİK ÖZELLİKLER

Cisimler elektron hareketlerine karşı davranışlarına göre üçe ayrılırlar. İletkenler, yarı iletkenler ve yalıtkanlar. Yalıtkan malzemeler elektrik akımını iletmezler, fakat uygulanan elektriksel alana karşı tepki gösterirler. Bu tepki elektriksel yük birikimi, piezoelektrik ve ferroelektrik gibi özelliklerin doğmasına neden olur. Bu özelliklere sahip seramik malzemeler uygulamada elektronik endüstrisinde geniş ölçüde kullanılırlar. Bu bölümde bu özellikler kısaca tanıtılacak ve uygulama yönünden önemlerine değinilecektir [7].

Dielektrik malzemelerin valans bandı ile iletkenlik bandı arasındaki enerji aralığı oldukça geniştir. Bu nedenle bu malzemeler yüksek bir elektriksel özdirence sahiptirler. Dielektrik malzemelerin iki önemli uygulama alanı vardır.

- Elektriksel yalıtkanlar
- Kapasitörler

Yalıtkan malzemeler bir elektrik devresinde yükün iletilmesine engel olurlar. Kapasitörler ise elektrik yükünü depolamak için kullanılırlar.

Dielektrik malzemeler yüksek yalıtkanlık özelliklerinden dolayı akımı iletmezler. Fakat elektrik alan uygulandığında tamamen duyarız da değildirler.

Elektrik malzemelerine, elektrik alan uygulanması sonucunda dipoller oluşur ve hareket eder. Dipoller; yük dengelerine sahip olmayan atomlar veya atom gruplarıdır. Diğer bir deyişle, elektriksel kutuplaşmayla oluşan yönlenmedir. Bu atom veya atom grupları elektrik alan uygulanması sonucu malzeme içerisinde yönlenirler. Elektrik alan altında dipollerin yönlenmesine polarizasyon denir. Polarizasyonun oluşma kolaylığı dielektrik malzemenin davranışını belirler [7].

5. 1. Dielektrik Sabiti

Malzemenin yük depolama kabiliyeti veya malzemenin polarize olabilme derecesi (kutuplaşabilme) relatif dielektrik sabiti olarak adlandırılır ve K' ile gösterilir. Buna bağlı

dielektrik veya uygulamada kısaca yalıtkanın dielektrik sabiti denir. Bu sabit bağıl geçirgenlik olarak da adlandırabilir.

Elektriksel alan etkisinde oluşan elektriksel kutuplaşma, malzeme yüzeyine koyulan elektrotlarla elektriksel yük birikimine sebebiyet verir. Dielektrik malzemelerde, kalıcı kutuplaşma varsa yük birikimi kendiliğinden oluşur. Kalıcı kutuplaşması olmayan malzemeye elektriksel alan uygulanınca kutuplaşma meydana gelir. Dolayısıyla dış etki ile elektrotlarla yük birikimi olur.

Birbirine paralel, aralarında belirli bir mesafe bulunan iki iletken levhaya uygulanan gerilim ile oluşan elektriksel alan etkisindeki elektrotlarda elektronlar birikir. Bu elektriksel yük yoğunluğu elektriksel alan ile orantılıdır. Buradaki orantı katsayısına “dielektrik sabit” veya “dielektriğin geçirgenliği” adı verilir.

Değişken bir alandaki bir dielektrik malzemenin toplam kutuplaşması, toplam kutuplaşma yeteneği ve bağıl dielektrik sabitinin her alan değişiminde kutup çiftlerinin dizilişlerinin yön değiştirme kolaylığına bağlıdır. Bazı kutuplaşabilme mekanizmaları kutup çifti dizilişlerinin yeterli hızda yön değiştirmesine izin vermezler. Anelastisite konusu ele alındığında, mekanik yönden uyarılan sistemlerde aynı durumla karşılaşılır. Böyle bir süreçte denge yönlenmesine erişmek için gerekli süreye gevşeme süresi, bunun tersine de gevşeme frekansı denir. Uygulanan alanın frekansı özel bir kutuplaşma sürecinin gevşeme frekansını aşarsa, kutup çiftleri yeterli hızda yeniden yönlenebilir ve sürecin işlerliği durur. Tüm dört kutuplaşma sürecinin gevşeme frekansları farklı olduğundan değişik etkenlerin katkılarını deneysel olarak ayırmak mümkündür [7].

İyonsal ve elektronik malzemelerde, sıcaklığın dielektrik sabitine etkisi, genel olarak düşük sıcaklıklarda küçük, yüksek sıcaklıklarda büyüktür. Yüksek sıcaklıklarda iyon hareketliliği oldukça yüksektir.

Dielektrik malzemeler, düşük ve yüksek kayıplı malzemeler olarak iki başlık altında incelenebilir. Tipik yüksek kayıplı malzemeler kutupsal organik malzemelerdir. Baryum titanat gibi yüksek dielektrik sabitli seramik malzemeler, yüksek kayıplı malzemelere örnek olarak verilebilir [7].

Bir metalin iki düz plakasına elektrik alan uygulandığında plakalardan biri pozitif diğeri ise negatif yüklenir. Uygulanan elektrik alan, iki iletken plaka arasında bulunan malzemede polarizasyona neden olur.

Bağıl dielektrik sabiti; yalıtkan malzemenin dielektrik sabitinin, vakumun dielektrik sabitine oranı ile bulunur.

$$K' = \frac{K_{malzeme}}{K_{vakum}} = \frac{E^*}{E_0} = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$$

[E^* : Malzemenin geçirgenliği, E_0 : Vakumun geçirgenliği (8.85×10^{-14} farad/cm)]

Vakum için K' değeri 1'dir. 0°C ' de ve standart atmosferik basınçta hava için K' değeri 1,0006'dır. Eğer bir malzeme vakumdan 3 kat daha fazla polarize olabilme yeteneğine sahipse K' değeri 3'tür. Örneğin Al_2O_3 , BeO, AlN ve bazı polimerler yalıtkan malzeme olarak kullanılırlar (Daha çok substrate ve packing'de). Elektrik porselenler, forsterit ve steatit seramikler de yalıtkan olarak kullanılırlar. Yüksek dielektrik sabitine sahip malzemeler kapasitörlerde yükü depolamak için kullanılırlar.

Dielektrik sabiti (K); malzemenin cinsine, sıcaklığa ve frekansa bağlıdır ve polarizasyonla aşağıdaki denklemde verildiği şekilde bağlantılıdır [7]:

$$P = (K-1).E_0.\xi$$

[ξ : Elektrik alan dayanımı (max. elektrik alan) (V/m)]

5. 2. Dielektrik Dayanım

Malzemenin bozulmadan ve elektrik akımının geçmesine izin vermeden dayanabileceği maksimum elektrik alandır. Birimi V/cm ile ifade edilir. Bazı organik malzemeler yüksek dielektrik dayanımına sahiptirler. Seramik malzemeler arasında ise silika kompozisyonuna sahip mika yüksek değerlere sahiptir. Malzemenin dielektrik dayanımının yüksek olması demek daha

ince, küçük boyutta malzemeler kullanarak yüksek elektrik alanlara dayanabilmesi veya kapasitör olarak daha büyük boyutlarda yük depolayabilmesi demektir [7].

Gerçekte yalıtkanlığın sona erdiği elektriksel göçmede, dielektrik malzemenin enerji aralığına ek yük taşıyıcı sağlayan yabancı elemanlar, çökeltiler, çatlaklar ve benzeri kusurlar önemli rol oynar. Elektriksel alan aşırı yüklenince, bir miktar elektronun iletken banda geçmesi ile dielektriksel göçme başlar. Bu elektronlar dielektriğin yük alanı tarafından hızlandırılırlar ve yüksek kinetik enerjiye sahip olurlar. Kinetik enerjinin bir kısmı çarpışmalarla valans elektronlara transfer edilir ve bunlar da böylelikle iletken banda yükselirler. Büyük sayıda elektron bu süreci başlatarak kendi kendilerine çoğalır ve bir çığ halinde iletken banda geçer. Dielektrikten geçen akım hızla artar ve dielektriğin yerel olarak ergimesi, yanması veya buharlaşması mümkün hale gelir. Elektronların iletkenliği, sürecin başlaması için gereklidir. Bu, değişik şekillerde meydana gelebilir. Olağan bir yol, yüksek potansiyelli bir uç ve bir yalıtkanın kirliliği arasında ark oluşturmalarıdır. Katkı atomları da iletken banda elektron verebilirler. Dielektrikte, birbirine bağlı boşluklar bazen elektriksel göz deşarjının bir sonucu olarak doğrudan bozulma kanalları oluşturabilir. Uzun süre yüksek alana tabi tutulan bir dielektrikte, bozulmadan önce ergime meydana gelir. Eski kapasitörlerde dielektrik, kimyasal ve mekaniksel olarak kötü kullanılmışsa bozulma nispeten düşük alan şiddetlerinde meydana gelebilir. Dielektrik mukavemeti etkileyen faktörler olarak, kompozisyon, mikroyapısal özellikler (porozite, çatlaklar, kusurlar, ikinci fazlar) ve ölçüm parametreleri (elektrot konfigürasyonu, kalınlık, sıcaklık, zaman, frekans, rutubet ve ısı transfer koşulları vb.) verilebilir [7].

5. 3. Dielektrik Kayıplar

İdeal bir dielektrik malzeme kendi içerisinde elektrik alan altında elektrik yüklerinin geçmesine izin vermez.

Malzeme içerisindeki yükler sadece elektrik alanın etkisiyle yer değiştirir (polarizasyon gerçekleşir). Bununla birlikte, pratikte dielektrik malzemeler kullanılırken (yani alternatif elektrik altında polarize olurken) ısı şeklinde bir miktar enerji kaybedilir. Alternatif akımın tersinir fazında kaybedilen enerji miktarına dielektrik kayıp adı verilir.

İdeal bir dielektrik malzeme, iki paralel iletken metal plaka arasına yerleştirildiğinde ve alternatif elektrik alan uygulandığında akım, voltajın $\pi/2$ (90°) faz açısı kadar önündedir. Bu

durumda dielektrik tarafından güç absorbe edilmeyecektir ve kapasitörün kaybı sıfır olacaktır. Yani kısaca dielektrik malzemede dielektrik kayıplar oluşmayacaktır.

Bunun matematiksel ifadesi;

$$I \times V = 0 \text{ (vektörel olarak)}$$

Bununla birlikte gerçekte malzemelerin tümü bir miktar dielektrik kayıplarına sahiptirler. Bunun sebebi, akım ve voltaj arasındaki faz açısı tam olarak 90° değildir. Akım, ideal bir dielektrik olması gereken yerin gerisindedir. Gecikme açısı δ olarak tanımlanır ve gecikmenin miktarında $\tan\delta$ 'dır. $\tan\delta$, kayıp tanjantı olarak da adlandırılır ve

$$\tan\delta = \frac{K''}{K'} \text{ dür [7].}$$

K' = Relatif dielektrik sabiti

K'' = Relatif kayıp faktörü

5. 4. Dielektrik Malzemeler

Dielektrik malzemeler dielektrik sabiti değerlerine göre 3'e ayrılabilirler.

- Dielektrik sabit < 12 olanlar
- Dielektrik sabit > 12 olanlar
- Dielektrik sabiti çok yüksek olanlar

Bağıl geçirgenliği < 12 olanlar, çalışma sıcaklığına bağlı olarak alt sınıflara ayrılabilirler. Pamuk, ipek, kağıt, bir çok polimer ve sıvılar yaklaşık 90°C ' in altındaki uygulamalar için elverişlidirler. Mika ve asbest gibi inorganik dolgu malzemeleri ile organik bağlayıcıların kullanıldığı kompozitler yalnız 130°C sıcaklıklara kadar kullanılırlar. Yaklaşık 180°C ' ye kadar bu tür dolgu malzemeleri ile birlikte silisyum bağlayıcılar kullanılır. Bunlar en elverişli ve en yaygın olarak kullanılan polimerlerdir. Üretilmeleri kolay ve ucuzdur.

Seramikler yüksek sıcaklığa ve yüksek gerilime maruz devrelerde yalıtkan olarak kullanılmaya uygun malzemelerdir. Yüksek sıcaklık ve gerilim etkisinde kalan motor bujileri için en uygun malzeme alüminadır. Ayrıca yüksek gerilim hatlarında porselen yalıtkanlar kullanılır. Yüksek

gerilimli uygulamalarda elektriksel bozunumu önlemek için dielektrik malzemenin yüksek dielektrik direncini koruması için nem emmemesi gerekir. Yalıtkanın yüzeyi gözeneksiz ve düzgün hale getirilirse bu tür bir göçme olasılığı azaltılır. Diğer taraftan dielektrik sabiti yüksek olursa, yüzeyde yük birikimi artar. Yük birikiminin artması yüzeysel göçmeyi kolaylaştırır. Bu problemi önlemek için dielektrik sabiti düşük yalıtkanlar tercih edilir. Yüksek frekanslı uygulamalarda alkali iyonları içermeyen, dolayısıyla dielektrik kaybı düşük seramikler daha uygundur.

Bağıl geçirgenliği çok yüksek olan kondansatör malzemeleri kondansatörler üzerinde elektriksel yük biriktirerek ani akım değişimlerinde aşırı yük artmasını önlerler, böylece diğer devre elemanlarını korurlar ve ayrıca biriktirdikleri yükü tekrar geri verirler. Özellikle baryum titanat gibi asimetrik kristal yapılı seramiklerde kutuplaşmalar çok etkindir. Dolayısıyla küçük bir hacimde çok büyük elektriksel yük depolanabilir. Yüksek sıcaklık duyarlılığı ve düşük elektriksel göçme direnci bu malzemenin kullanımını doğru akım veya düşük frekanslı alternatif akım uygulamaları ile sınırlamaktadır [7].

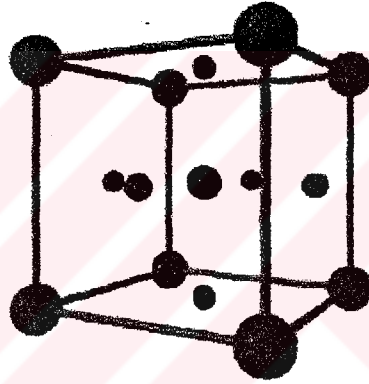
Çizelge 5.1. Çeşitli malzemelerin dielektrik sabiti ve lineer genişleme katsayıları

Bileşim	Dielektrik Sabiti	Lineer Genleşme Katsayısı (α_L)
TiO ₂	110	7.3
SrTiO ₃	285	6.4
CaTiO ₃	130	14
MgTiO ₃	16	~10
Al ₂ O ₃	10	8.8
MgO	10	13.5

6. BARYUM STRONSİYUM TİTANAT(BST)

$BaTiO_3$; ABO_3 kimyasal formülasyonuna ve perovskit kristal yapısına sahip ferroelektrik özelliğe sahip elektroseramik bir malzemedir. 1941 yılında yüksek K. sabitli kapasitörün yapımıyla öne çıkmıştır.

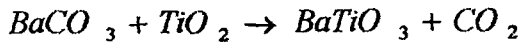
Perovskit yapıda O^{2-} atomu kübik yapının yanyüzey atomlarını oluşturmaktadır. Köşeleri Na, K, Rb, Ca, Sr, Ba ve Pb gibi atomlardan oluşmaktadır. Merkezdeki atomu ise Ti, Sn, Zr, Nb, Ta, W gibi atomlar oluşturmaktadır. Perovskit yapı Şekil 6.1'de gösterilmektedir [8].



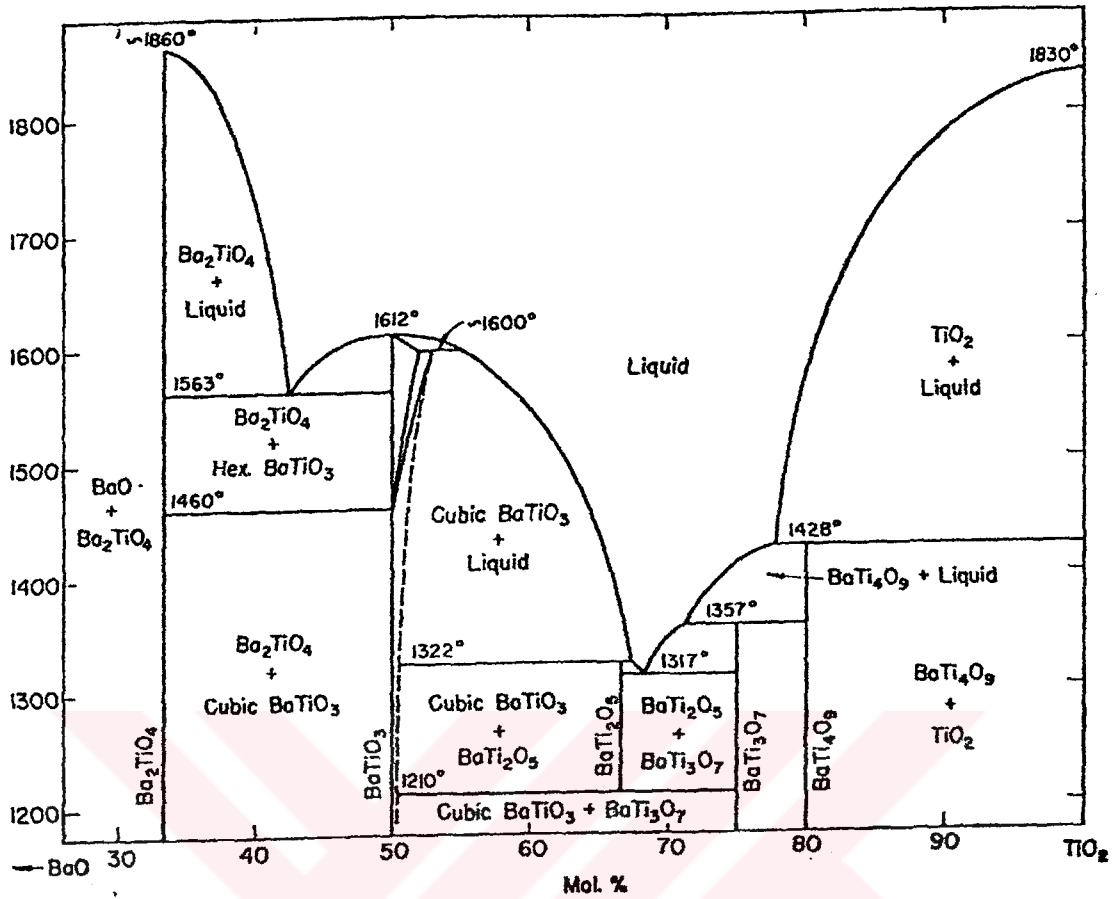
Şekil 6.1. Perovskit yapıdaki $BaTiO_3$ ' in yapısı

Baryum titanatın oluşumu genellikle katı hal reaksiyonu kullanılarak gerçekleştirilir. Bu yöntemde molce 1:1 oranda karıştırılan $BaCO_3$ ve TiO_2 Şekil 6.2'deki faz diyagramından da faydalanılarak kalsinasyona tabi tutulur. Böylece perovskit yapı oluşturulur.

Kalsinasyon sırasında meydana gelen kimyasal reaksiyon ;



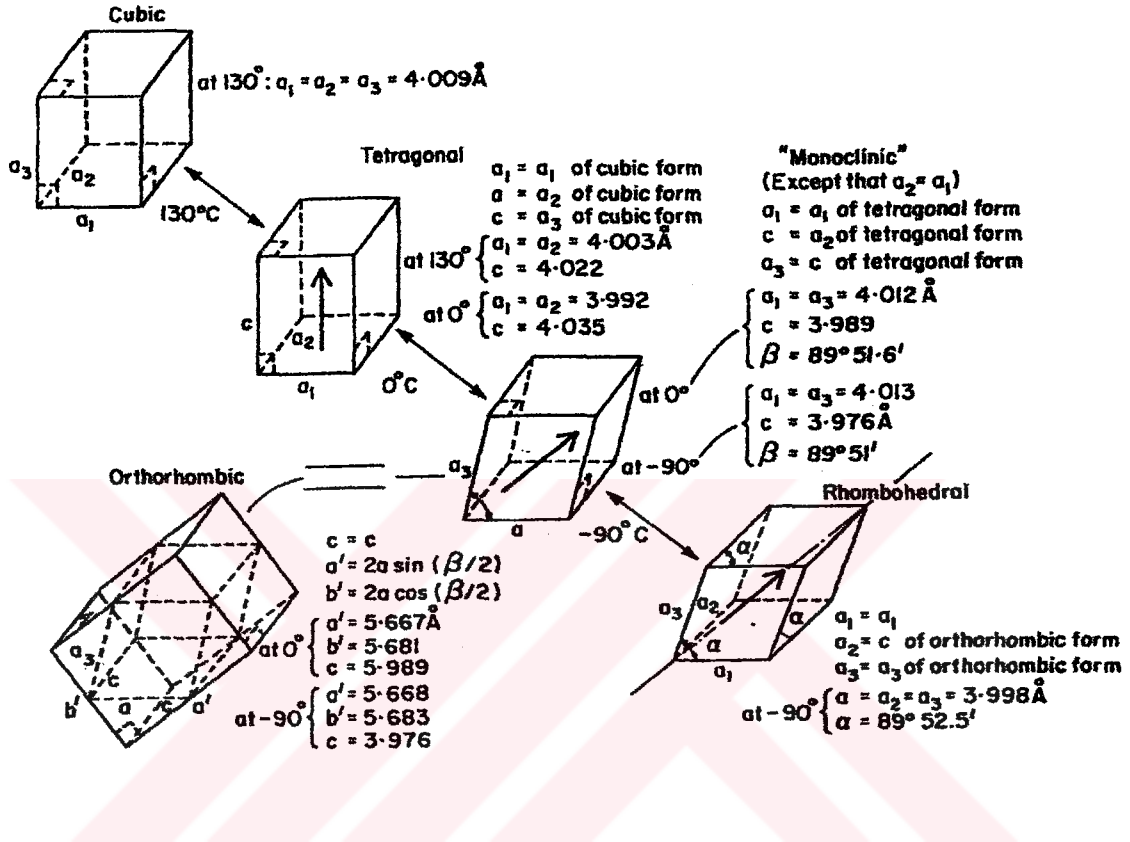
şeklindedir.



Şekil 6.2. BaTiO₃'ün faz diyagramı.

130°C' nin üzerindeki sıcaklıkta kübik perovskit yapısında bulunan BaTiO₃' a elektrik alanı uygulanmasıyla birlikte, 6 oksijen atomuyla çevrilmiş olan Ti⁴⁺ iyonu bu oksijenlerden birine doğru hareket ederek bu yönde bir polarizasyon oluşturur. Bu polarizasyon (+4) yüksek valans değerinden dolayı oldukça güçlüdür. Fakat bu sıcaklıklarda uygulanan elektrik alan geri alındığında, Ti⁴⁺ iyonları tekrar merkezi konumlarına geri dönerler. Bunun sonucunda da sürekli bir polarizasyon gözlenemez. Fakat 130°C' nin altına inildiğinde kübik yapıdaki BaTiO₃ eksenlerden birini uzaması ve diğer iki eksenin küçülmesi ile tetragonal yapıya (Şekil 6.3) dönüşür. Bunun sonucu merkezdeki Ti⁴⁺ iyonu uzun eksenin iki oksijen iyonundan birine yönelir ve bu yönde artan pozitif yükün oluşturduğu polarizasyona sebep olur. Bu merkezi dipol polarizasyonuna zıt yönde bir elektrik alan uygulandığında, Ti⁴⁺ iyonlarının oktahedral merkeze doğru hareketine sebep olur. Böylece tersinebilir sürekli polarizasyon oluşur ve bu davranışa

ferroelektrik özellik denir. Bu ferroelektrik davranış sırasında, polarizasyon olabilme derecesini tanımlayan yada bir malzemenin yük tutabilme olan dielektrik sabiti de artış gösterir [9].



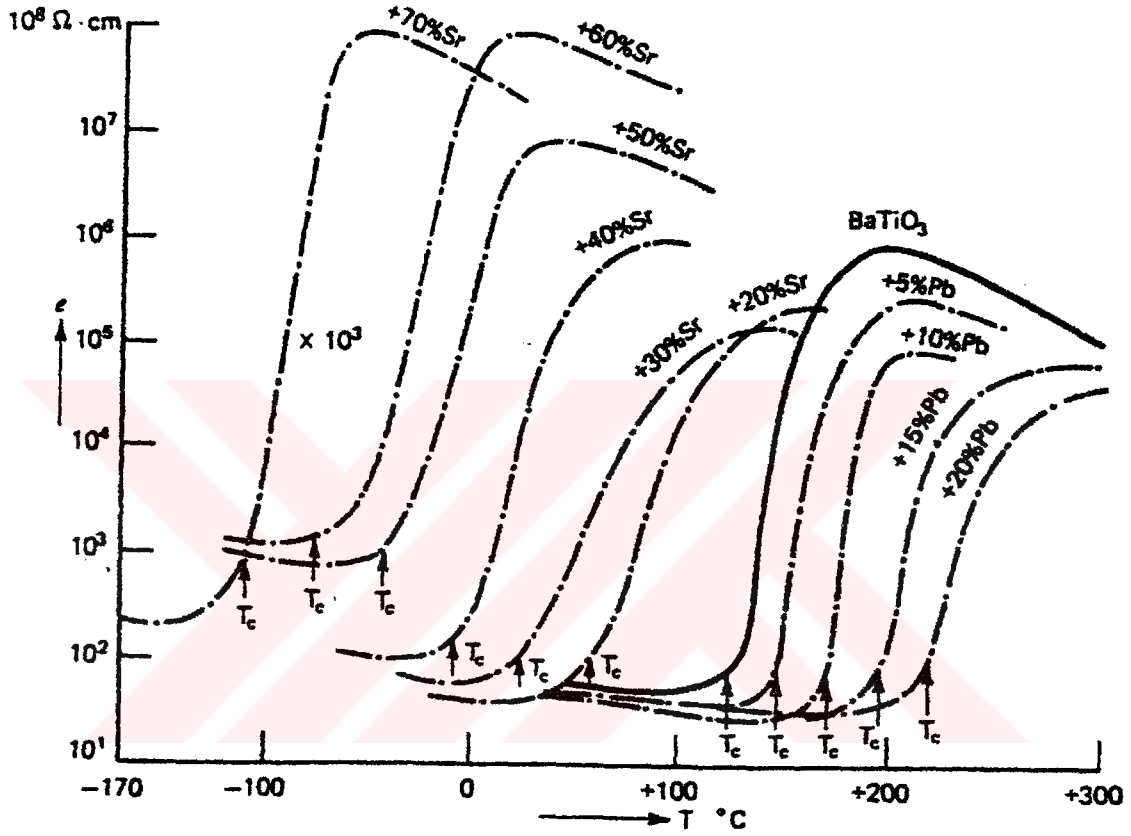
Şekil 6.3. BaTiO₃' m dönüşüm sıcaklıkları ve şekilleri [4]

Kübik yapıdan tetragonal yapıya dönüşümün başlangıcında, bütün Ti⁴⁺ iyonları aynı doğrultuya yönelmezler. Her bir Ti⁴⁺ iyonu için mümkün olan 6 kayma yönü vardır. Sonuçta; tetragonal kristal, farklı yönlerdeki dipollere sahip olur. Kristaldeki dipollerin ortak bir yöne doğru sıralandığı bölgelere domain adı verilir [9].

Baryum titanat kristallerinin 130°' ye soğutulmasıyla maksimum domain bölgesi oluşur ve bunun sonucu bu sıcaklıkta maksimum polarizasyon oluşur [9].

Kristal yapının ferroelektrik özellik kazandığı dönüşüm sıcaklığına Curie Sıcaklığı denir ve bu sıcaklık baryum titanat için 130°C' dir. Bu sıcaklığın üzerinde kristal paraelektrik

yapıdadır. Sisteme katılan katı-çözelti ilaveleri ile bu sıcaklık kaydırılabilir. $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ katı çözeltisinde, Ba^{2+} iyonları yerine Sr^{2+} iyonlarının geçmesi ile curie sıcaklığı düşer. $(\text{Ba,Pb})\text{TiO}_3$ katı çözeltisinde Pb^{2+} iyonlarının Ba^{2+} iyonlarının yerini almasıyla curie sıcaklığı artar. (Şekil 6.4)



Şekil 6.4. BaTiO_3 ' da curie sıcaklığının dopantlarla değişimi [9].

6. 1. BST Toz Sentezi

Toz sentezinde yüksek saflıkta bir çok hammadde kullanılır. Malzeme maliyeti ve üretim verimine göre en iyi ve yüksek etkili proses seçilir. Birkaç alternatif proses Çizelge 6.1' de verilmiştir [10].

Çizelge 6.1 Toz üretimi için sentez prosesi [10].

Proses	Hammadde Kaynağı		Sentez
	Ti	Ba, Sr, Pb	
Organik	TPT	Asetat	Alevle kalsine
Oksalat	Cl ₄	Sulu çözelti	Kalsine
Çökeltme	TiO ₂	Sulu çözelti	Kalsine
Çamur	TiO ₂	Karbonat	Kalsine

6. 1. 1. Organik titanat

TiCl₄'e ait reaksiyonlardan türetilen uygun titanyum kaynakları ve organik bileşikler TPT (tetraisopropyltitanate) ve benzer organik titanatlardır. Bu malzemeler iyi saflığa sahiptir ve pek çok yüksek kalite titanat elektronik seramikler için titanyum kaynağı olarak kullanılırlar. Sulu ve organik solüsyonlar kullanılır. Organik titanat prosesin avantajı atomik derecede katyonların karıştırılması ile ilgilidir. Bunun ardından gelen kurutma ile baştaki formülasyon düşük sıcaklıklarda (750 – 950⁰C) perovskit faza dönüşmüştür [10].

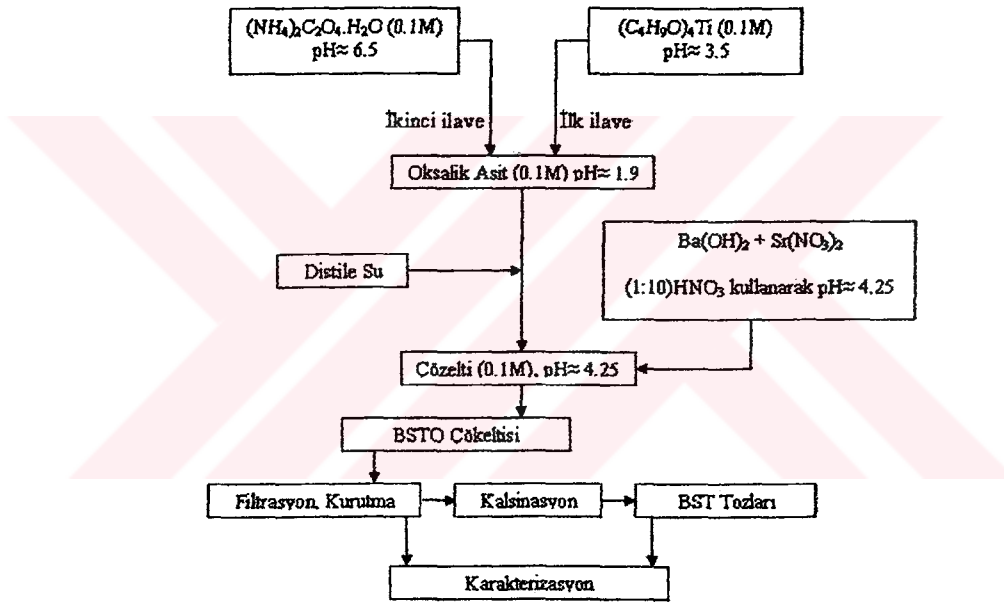
Organik titanat prosesi bazı dezavantajlara sahiptir. Titanyum kaynağı ve diğer gerekli çözülebilir tuzlar, saf ve çok olmasına rağmen, benzer saflıktaki diğer hammadde kaynaklarından daha pahalıdır. Buna ilave edilen organik başlatıcıların kalsinasyonu, toz reaktifliğinin tespit edilebilirliği ve aglomerasyonun azalması açısından titanat toz ürünün kontrolünü zorlaştırarak güç ekzotermik reaksiyonlarla sürmektedir [10].

6. 1. 2. Oksalat metodu

Baryum-stronsiyum titanil oksalat (BSTO) kimyasal çökeltisi yüksek saflıkta formülasyonların üretiminde kullanılır. Maliyetin yüksek olmasına karşın, toz yoğunluğu ve saflık kalite standartlarını oluşturur [10].

Bu hazırlama metodunun avantajı, kimyasal değişmezlik, saflık ve istenen kompaktlaşma ve toz reaktifliği için kalsine edilmiş aglomerelerin kolayca azaltılması ile alakalıdır. Bununla birlikte çökelme prosesi dikkatli bir çökelti kimyası kontrolü gerektirir.

Oksalat BST tozlarının sentezlenmesinde en çok kullanılan iki metottan biridir. Sentez esnasında pH kontrolü için NH_4OH kullanılır. Bu yöntemle yapılan çalışmaların bir kısmında çökeltilerde Cl kirliliği, yüksek çökelme sıcaklığı ve zor pH kontrolü gibi dezavantajları rapor edilmiştir. Üretim akış şeması şekil 6.5’ de gösterilmiştir [11].



Şekil 6. 5. Oksalat metodu ile BST tozu sentezi akım şeması [11].

6. 1. 3. Çöktürme prosesi

Titanatların hazırlanması için bir başka proses iyonize edilmemiş suda Ti dışındaki çözülebilir tuz içeriklerinin çözünmemesidir. TiO_2 'nin uygun miktarı bu solüsyona yayılır ve çözelti tuzları karbonatlar yada hidroksitler olarak çöktürmek amacıyla $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ile karıştırılır. Karışım elenir, kurutulur ve istenen titanat üretimi için kalsine edilir. Kalsine edilmemiş aglomereler öğütme ile istenen sinterleşebilir toz boyutuna indirgenebilir. Toz

homojenliği ve sinterleşme reaktivitesi çökeltme ve kalsinasyon koşullarının kontrolü ile elde edilebilir [10].

Bu proses daha önceden tanımlanan kimyasal metodun üstüne daha belirgin mali avantaja sahiptir ki bunda daha ucuz TiO_2 kaynağı bulmak bu proses için en büyük engeldir. Buna ilave olarak dağıtılmış TiO_2 ile birlikte karışıma yakın çözünebilir tuzların çökeltmesi tutarlı olarak yapılmalıdır [10].

6. 1. 4. Katı-hal reaksiyonu metodu (Çamur karıştırma metodu)

En ucuz ve muhtemelen titanat toz sentezi için en geniş kullanıma sahip proses TiO_2 -karbonat çamur metodudur. Hammadde kaynakları kimyasal saflık için iyice seçilmeli ve iyonize olmamış suda dağıtılmalıdır. Bu karışım genelde tüm içeriklerin iyice karıştırılmasını garantilemek için kirletici olmayan araçların kullanımıyla bilyalı değirmende yapılır. Öğütmenin ardından çamur elenir ve kurutulur; sonra istenen titanat kristalit aglomereleri elde etmek için yeterli sürede $900-1150^{\circ}C$ ' de kalsine edilir. Bu aglomereler istenen toz tane boyutuna ve sinterleşme reaktifliğine indirgenir ve bu işlem kirletmeyen metotlar kullanılarak yapılır [10].

6. 2. BST Kullanım Alanları

Ferroelektrik baryum stronsiyum titanat (BST) termal kararlılığıyla uyumlu yüksek dielektrik sabiti, kompozisyondaki değişimlerle kontrol edilebilen Curie sıcaklığı (T_c) ve ferroelektrik özellikleri sayesinde çok katmanlı seramik kapasitör, piezoelektrik ve pyroelektrik sensor, dinamik rasgele erişilebilir hafızalarda (DRAM) kullanımı yaygındır [12 ve18].

Paralelektrik fazda karşılaştırılabilir yüksek dielektrik sabiti mikrodalga frekans aralığında düşük dielektrik kayıplara sahiptirler. BST seramikleri mikrodalga cihaz uygulamalarında sahip oldukları bu özelliklerden dolayı oldukça cazip edicidir.

Bu malzemelerin dielektrik sabiti uygulanan eğilim elektrik alanı (bias-field) ile modifiye edilebilmektedir. Kontrol edilebilir dielektrik sabiti sayesinde; elektrik alan kontrol elemanı, resonatör, faz değiştirici gibi alanlarda kullanılabilir [13].

BST'de yapıdaki stronsiyum oranı değiştirilerek pozitif sıcaklık termistör (PTCR) malzemelerinde kullanım sıcaklığını belirlemede kullanılmaktadır. PTCR en geniş uygulama alanı olarak 1968'de televizyonlarda akım limitleyici anahtar olarak kullanılmıştır. Bu tasarım halen milyonlarca modern renkli televizyonda kullanılmaktadır. PTCR malzemeler genellikle sabit voltajda çalışan ısıtma cihazlarının üretiminde sıcaklık değişimiyle direnci ayarlayarak sıcaklık ayarının kontrollü için kullanılmaktadır (Heywang, 1976). 1992'de Inaba PTCR termistörlerin infrared dedektör elemanı gibi kullanılmasını önermiştir. Çünkü dirençleri ile sıcaklık arasında geniş bir değişim aralığına sahiptirler [14].

6. 3. BaTiO₃ ve SrTiO₃ Malzemelerinin Genel Özellikleri

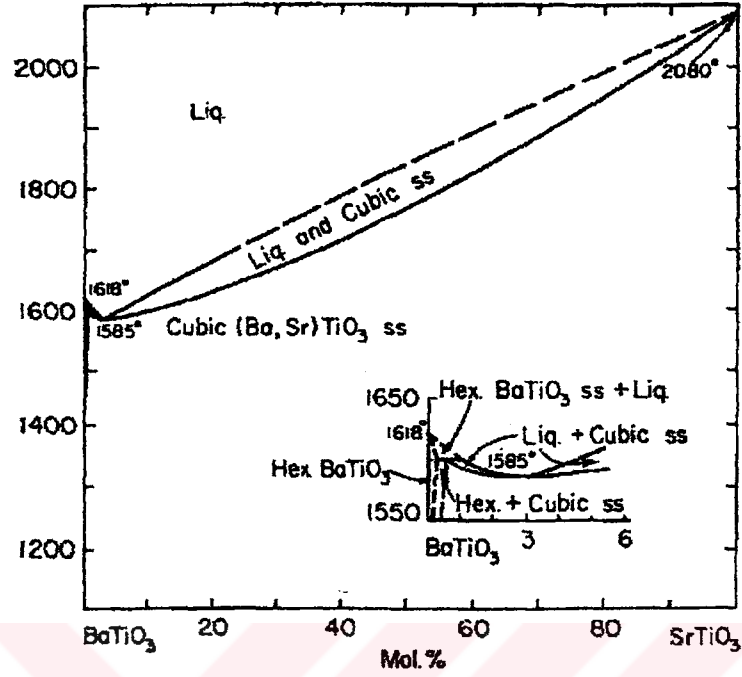
Çizelge 6. 2 ve 6.3' te BaTiO₃ , SrTiO₃ malzemelerinin genel özellikleri gösterilmektedir.

Çizelge 6. 2. BaTiO₃'ın genel özellikleri [15].

Kristal Yapı (Oda Sıcaklığı)	Tetragonal, 4mm
Latis Parametreleri	a=3.992 Å, c=4.036 Å
Yoğunluk	6.02g/cm ³
Sertlik	5 Mohs
Faz Dönüşüm Sıcaklıkları	-90°C, 9°C, 132°C

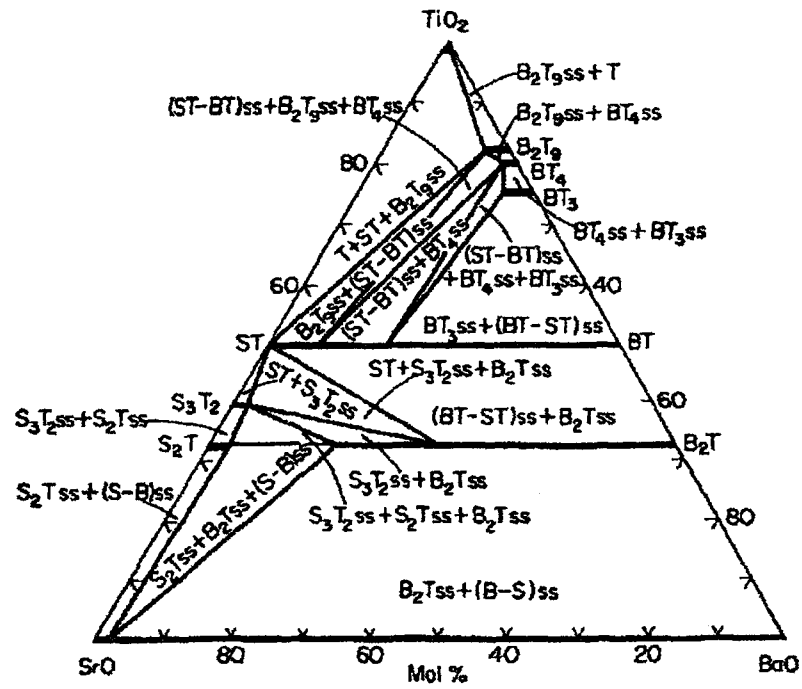
Çizelge 6. 3. SrTiO₃'ın genel özellikleri [15].

Kristal Yapı (Oda Sıcaklığı)	Kübik
Latis Parametreleri	a=3.905Å
Yoğunluk	5.175g/cm ³
Sertlik	6 Mohs



Şekil 6. 6. BaTiO₃- SrTiO₃ katı çözeltilisi faz diyagramı [16].

Ba (2.22 Å) ve Sr (2.15 Å) atomlarının atom çapları birbirine yakındır. Bu özelliklerinden dolayı kristal yapıda birbirlerinin yerlerini doldurabilirler. Şekil 6. 6' daki faz diyagramından da görüldüğü gibi BaTiO₃ ve SrTiO₃ birbirleriyle katı çözeltili oluşturmaktadırlar.



Şekil 6. 7. BaO- SrO-TiO₂ üç bileşenli faz diyagramı [17].

7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

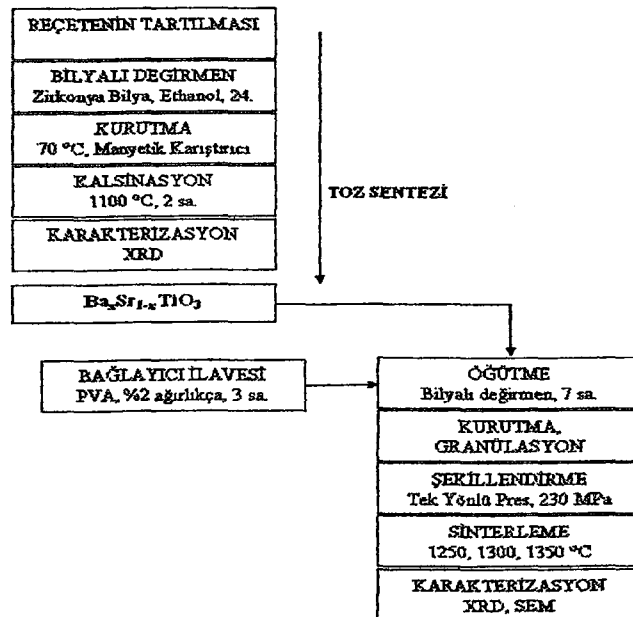
7. 1. Yapılan Tez Çalışmasının Amacı

Perovskit yapıdaki baryum titanata çeşitli katkıları yapılarak katı çözelti oluşturulabilir. Oluşturulan katı çözelti bileşenlerine ve birbirlerine oranına bağlı olarak malzemenin farklı elektriksel özellikler göstermesine sebep olabilir.

Baryum stronsiyum titanat (BST)' ta bu katı çözeltilerden biridir. Baryum stronsiyum titanat seramikleri baryum stronsiyum oranına göre elektriksel özellikleri ve servis sıcaklıkları çok geniş yelpazede değişiklik gösterebilmektedir. Yapılan tez çalışmasında da bu geniş yelpazede değişen elektriksel özelliklerin karakterizasyonunun yapılması amaçlanmıştır.

7. 2. Üretim Akım Şeması

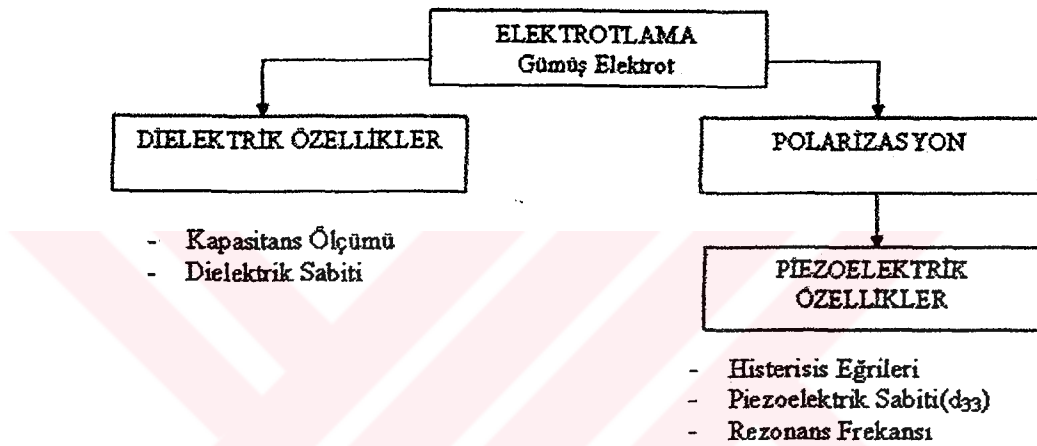
Yapılan tez çalışmasında yedi ayrı reçete denenmiştir. Bu reçeteler $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ formülasyonunda x yerine 0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8 ve 1 değerleri verilerek elde edilmiştir. $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ tozlarının eldesi için katı-hal reaksiyonu ile sentezlenmesi yöntemi kullanılmıştır.



Şekil 7.1. Üretim akım şeması.

7. 3. Elektriksel Ölçüm Akım Şeması

Şekil 7. 1' de gösterilen üretim akım şemasına göre hazırlanan numunelerin elektriksel karakterizasyonunda numuneler ikiye ayrılarak bir kısmı dielektrik özellikler için kullanılmıştır. Kalan numuneler ise piezoelektrik özellikler için polarizasyona tabi tutulmuştur.



Şekil 7.2. Elektriksel ölçüm akım şeması.

7. 4. Reçetelerin Hesaplanması

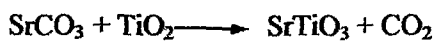
Numunelerin hazırlanmasında katı-hal sinterlemesi kullanıldığından reçetelerde sıvı faz oluşturuıcı sinterleme ilaveleri kullanılmamıştır.

$$M_A \text{SrCO}_3 = 147.63 \text{ g/mol}$$

$$M_A \text{BaCO}_3 = 197.35 \text{ g/mol}$$

$$M_A \text{TiO}_3 = 79.9 \text{ g/mol}$$

Reçete 1 ($\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$; $x = 0$ için), (ST) ;



$$147.63 \text{ g/mol} + 79.9 \text{ g/mol} \longrightarrow 183.52 \text{ g/mol} + 44,01 \text{ g/mol}$$

25 g SrTiO₃ için ;

147.63 g SrCO₃ 183.52 g SrTiO₃

X g SrCO₃ 25 g SrTiO₃

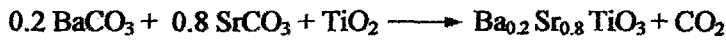
X = 20.1109 g SrCO₃

79.9 g TiO₂ 183.52 g SrTiO₃

X g TiO₂ 25 g SrTiO₃

X = 10.8844 g TiO₂

Reçete 2 (Ba_xSr_{1-x}TiO₃ ; x = 0.2 için), (BST 0.2) ;



0.2 mol BaCO₃ 39.47 g

0.8 mol SrCO₃ 118.104g

1 mol TiO₂ 79.9 g

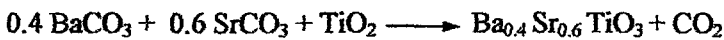
İlk reçetedeki denklemler uygulandığında 25 g Ba_{0.2}Sr_{0.8}TiO₃ elde etmek için;

5.1004 g BaCO₃

15.2618 g SrCO₃

10.3249 g TiO₂ gerekmektedir.

Reçete 3 (Ba_xSr_{1-x}TiO₃ ; x = 0.4 için) (BST 0.4);



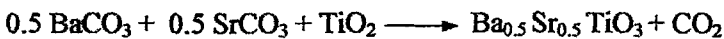
25 g Ba_{0.4}Sr_{0.6}TiO₃ için;

9.7022 g BaCO₃

10.8867 g SrCO₃

9.8202 g TiO₂ gerekmektedir.

Reçete 4 (Ba_xSr_{1-x}TiO₃ ; x = 0.5 için), (BST 0.5);



25 g Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ için;

11.8383 g BaCO₃

8.8558 g SrCO₃

9.5859 g TiO₂ gerekmektedir.

Reçete 5 ($Ba_xSr_{1-x}TiO_3$; $x = 0.6$ için), (BST 0.6);



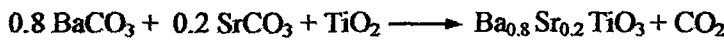
25 g $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ için;

13.8749 g $BaCO_3$

6.9196 g $SrCO_3$

9.3625 g TiO_2 gerekmektedir.

Reçete 6 ($Ba_xSr_{1-x}TiO_3$; $x = 0.8$ için) (BST 0.8);



25 g $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ için;

17.6761 g $BaCO_3$

3.3057 g $SrCO_3$

8.9455 g TiO_2 gerekmektedir.

Reçete 7 ($Ba_xSr_{1-x}TiO_3$; $x = 1$ için), (BT);



25 g $BaTiO_3$ için;

16.9225 g $BaCO_3$

8.5641 g TiO_2 gerekmektedir.

7. 5. Reçetelerin Hazırlanması

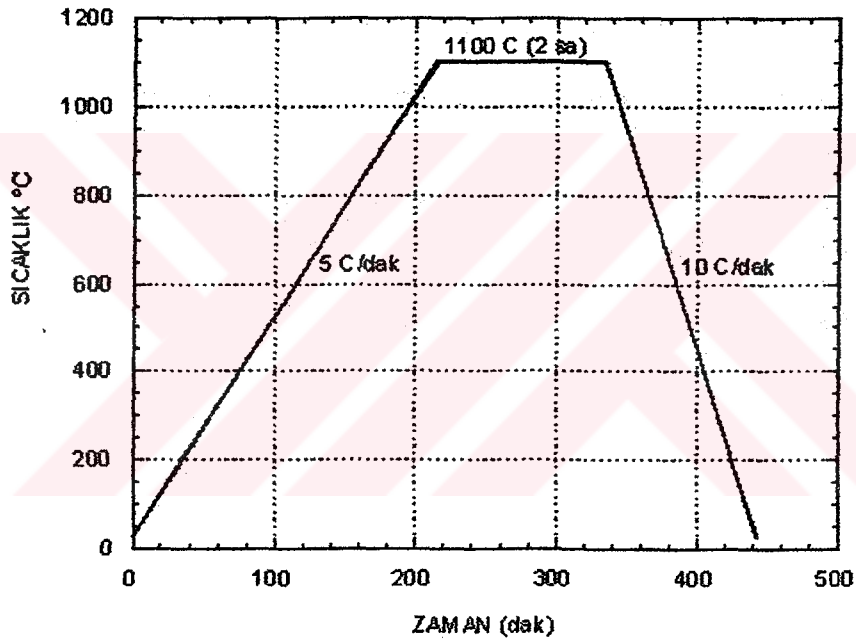
Bileşimlerin hazırlanmasında başlangıç malzemesi olarak $BaCO_3$ ve TiO_2 (%99.9 saflıkta Merck), $SrCO_3$ (%99.5 saflıkta Alfa Aesar) kullanılmıştır. Hesaplanan miktarlar dört dijital terazi ile tartılarak karıştırmaya hazır hale getirilmiştir. Bütün reçeteler toplam katı ağırlığının iki katı kadar etanol kullanılarak bilyalı değirmende 24 saat süreyle karıştırılmıştır. Karıştırma işleminde 250 ml' lik değirmen ve değirmen hacminin 2/3' nü dolduracak şekilde 1mm çapa sahip zirkonya bilyalar kullanılmıştır.

Süspansiyondan etanolün uzaklaştırılması manyetik karıştırıcı üzerinde 70 °C' de sürekli karıştırma yapılarak sağlanmıştır. Böylece sıvının uzaklaşması esnasında meydana gelebilecek çökelmeler ve bu çökelmelerin sebep olacağı karışımın homojenliğinin bozulması durumunun önüne geçilmiştir.

7. 6. Kalsinasyon

Bu çalışmada kalsinasyon işlemi katı-hal sentezi yoluyla $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ bileşimlerinin eldesi için yapılmıştır.

Kurutulan toz karışımı alumina el havanı içerisinde 10 dakika öğütülerek kalsinasyon için hazırlanmıştır. Kalsinasyon alümina kroze içerisinde 1100 °C' de 2 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Kalsinasyon rejimi şekil 7. 4' de gösterilmektedir.



Şekil 7. 3. Katı-hal toz sentezinde kullanılan kalsinasyon rejimi.

7. 7. Elde Edilen Tozların Faz Analizleri

Kalsinasyon sonrası katı-hal reaksiyonlarının gerçekleşip gerçekleşmediğini anlayabilmek için XRD analizi yapılmıştır. Bu çalışmada Rigaku Rint 2000 model X ışınları difraktometresi kullanılmıştır. XRD çekimleri 10-80° arası 2°/dak çekim hızında CuK_{α} ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$) ışınması kullanılarak yapılmıştır.

7. 8. Bağlayıcı İlavesi ve Granülizasyon

Elde edilen bileşimlerin şekillendirme prosesine hazırlanması için bağlayıcı ilavesi ve granülizasyon yapılmıştır. Bağlayıcı ilavesi şekillendirme sonrası yaş mukavemet için yapılmıştır.

Bağlayıcı olarak PVA çözeltisi kullanılmıştır. Kalsinasyon sonrası sert aglomeralar şeklinde bulunan tozlar bilyalı değirmende deiyonize su ve dağıtıcı olarak Darvan C kullanılarak 4 saatlik öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Dört saatlik süreç sonrası partikül boyutu analizi Malvern 2000 ver. 2.00 marka partikül boyut analizi cihazı ile yapılmıştır.

Öğütme işlemi sonrası toz oranına göre ağırlıkça %2 oranında PVA tozu gelecek şekilde bağlayıcı ilavesi yapılmıştır. Bağlayıcı ilavesi sonrası değirmen 3 saat süreyle çalıştırılarak bağlayıcının toz yüzeylerini kaplaması sağlanmıştır.

Değirmen sonrası karışımlar 70 °C' de etüvde bekletilerek suyun uzaklaştırılması sağlanmıştır. Kurutulan karışımlar alümina el havanında 150µ' luk elekten geçecek şekilde öğütülmüştür. Öğütülen tozların elekten geçirilmesi ile granülizasyon işlemi tamamlanmıştır. Böylece şekillendirme işlemi için gerekli olan akışkan granüller elde edilmiştir.

7. 9. Şekillendirme

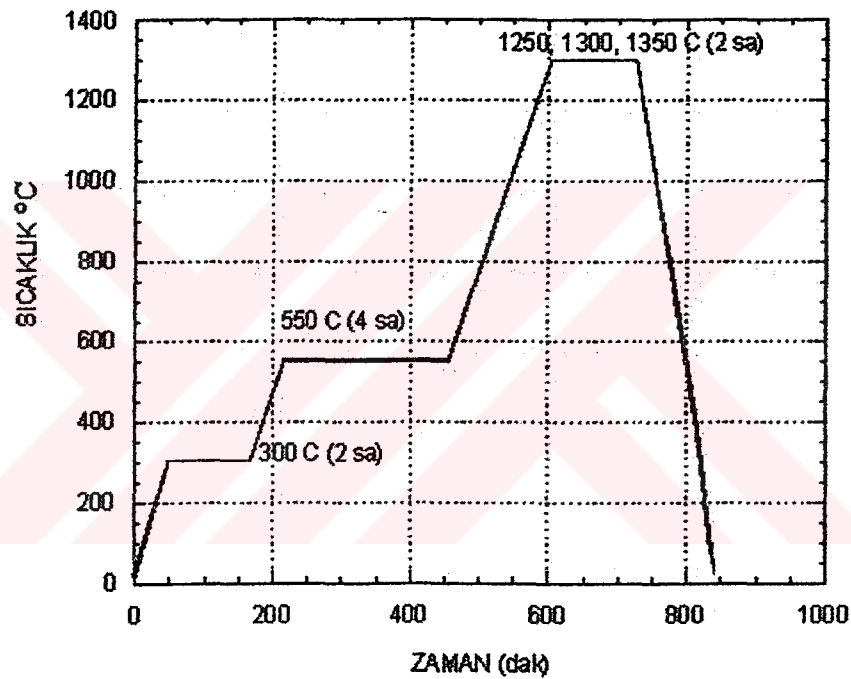
Şekillendirme işlemi için 12.75 mm çapa sahip paslanmaz çelik kalıplar kullanılmıştır. Her reçeteden altışar adet pelet 230 MPa basınç kullanılarak tek yönlü presleme ile şekillendirilmiştir. Numunelerin yaş yoğunluklarının ve sinterleme sonrası boyutsal çekmelerinin hesaplanabilmesi için boyutları ölçülmüştür.

7. 10. Bağlayıcı Uzaklaştırma ve Sinterleme

Yaş mukavemeti sağlamak için ilave edilen organik bağlayıcıların numunelere zarar vermeden uzaklaştırılabilmesi için organiklerin uzaklaşma sıcaklıklarının düşük ısıtma hızlarında geçilmesi gerekmektedir.

Bu çalışmada bağlatıcı uzaklaştırma ve sinterleme işlemi numuneler fırından çıkarılmadan birbirini takip eden süreçler şeklinde gerçekleştirilmiştir.

Sinterleme işlemleri 1250 °C, 1300 °C ve 1350 °C olmak üzere üç farklı sıcaklıkta yapılmıştır. Sinterleme rejimi şekil 7. 4' de gösterildiği gibidir. Sinterleme sonrası boyutsal çekmelerin hesaplanması amacıyla numunelerin boyutları ölçülmüştür.



Şekil 7. 4. Peletlerin sinterleme rejimi.

7. 11. Yoğunluk Ölçümleri

Sinterleme sonrası yoğunluklarının ölçümü için Arşimet yoğunluk ölçümü metodu kullanılmıştır. Numuneler 4 saat deiyonize suda kaynatıldıktan sonra suda asılı ağırlıkları, su emdirilmiş ağırlıkları ve kuru ağırlıkları ölçülerek hesaplanmıştır. Sinterleme sonrası yoğunluk değerleri kuru ağırlığın; su emdirilmiş ağırlık ile suda asılı ağırlık farkına oranı şeklinde hesaplanmıştır.

7. 12. Mikroyapı Karakterizasyonu

Sinterlenmiş numunelerin mikroyapı karakterizasyonu taramalı elektron mikroskobu(SEM) kullanılarak yapılmıştır. Numune yüzeyleri parlatılmış ve mikroskop içerisinde numune yüzeyinde elektronların yığılmasını önlemek amacıyla altın ile kaplanmıştır.

Mikroyapı karakterizasyonu Camscan S4 model taramalı elektron mikroskobunda 20 kV'da 500, 1000 ve 1500 büyütmelerde yapılmıştır. Karakterizasyon sırasında ikincil elektron görüntüleri (SEI) ve geri saçınmalı elektron görüntüleri (BEI) alınmıştır.

7. 13. Yüzey İşlemleri ve Elektrotlama

Sinterlenen numuneler 1mm kalınlığa getirilecek şekilde parlatma işlemine tabi tutulmuştur. Parlatılan yüzeylere Dupont Conductor Composition 7095 marka gümüş pasta sürülmüş ve 600 °C' de 10 dakikalık ısı işlem yapılarak numune yüzeyi ile gümüş elektrot arasında temasın tam olarak gerçekleşmesi (ohmik kontak) sağlanmıştır. Elektrotlama sonrası numuneler elektriksel ölçümlere hazır hale getirilmiştir.

7. 14. Elektriksel Karakterizasyon

Yapılan çalışmada numunelerin elektrik alan altında oluşan polarizasyonları, kapasitans değerleri, dielektrik sabitleri ve piezoelektrik özellikleri karakterize edilmiştir.

7. 14. 1. Polarizasyon ve Histerisis Eğrileri

Elektrotlanmış numuneler domainlerin yönlenmelerini arttırmak amacıyla sırasıyla 5, 10, 15, 20, 25 kv/cm elektrik alanına maruz bırakılarak polarize edilmişlerdir. Polarizasyon işlemi ve histerisis eğrilerinin oluşturulması için Trek marka yüksek voltaj kaynağı ve buna bağlı bilgisayar programları kullanılmıştır.

7. 14. 2. Piezoelektrik Sabiti(d_{33}) Ölçümü

Polarizasyonu tamamlanmış numunelerin piezoelektrik sabitleri Pennebaker Model 8000 Piezo d_{33} (American Piezo) test cihazı ile ölçülmüştür. Piezoelektrik sabiti bilinen malzemelerle cihazın kalibrasyonu yapıldıktan sonra üretilen numunelerin d_{33} değerleri ölçülmüştür.

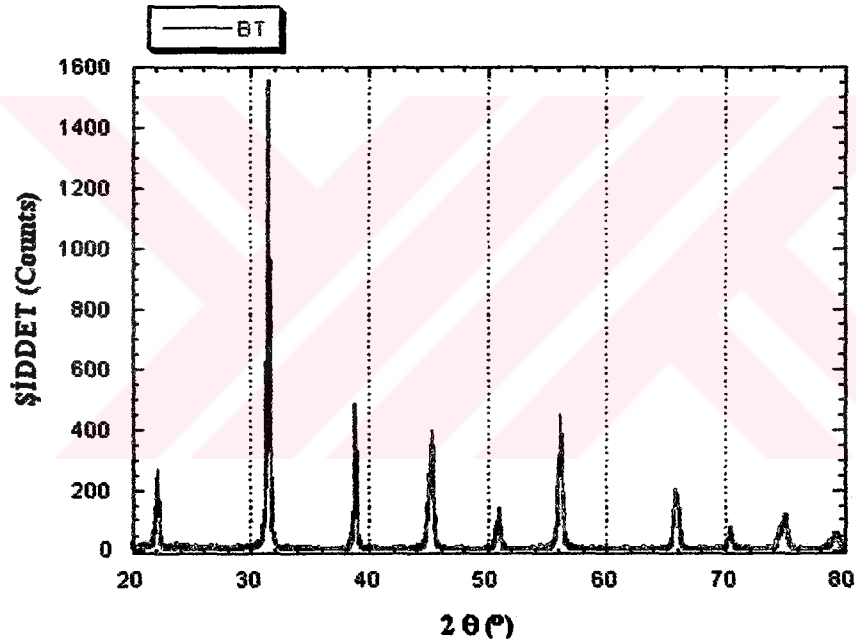
7. 14. 3. Kapitan Ölçümü ve Dielektrik Sabiti

Numunelerin kapasitans ölçümleri HP 4194A model Impedance/Gain-Phase Analyzer cihazı ile yapılmıştır. Ölçümler 1 kHz frekansında seri kapasitans değerleri olarak ölçülmüştür. Kalınlıkları ve alanları bilinen numunelerin dielektrik sabitleri kapasitans değerlerinden hesaplanmıştır.

8. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

8. 1. XRD Analizleri

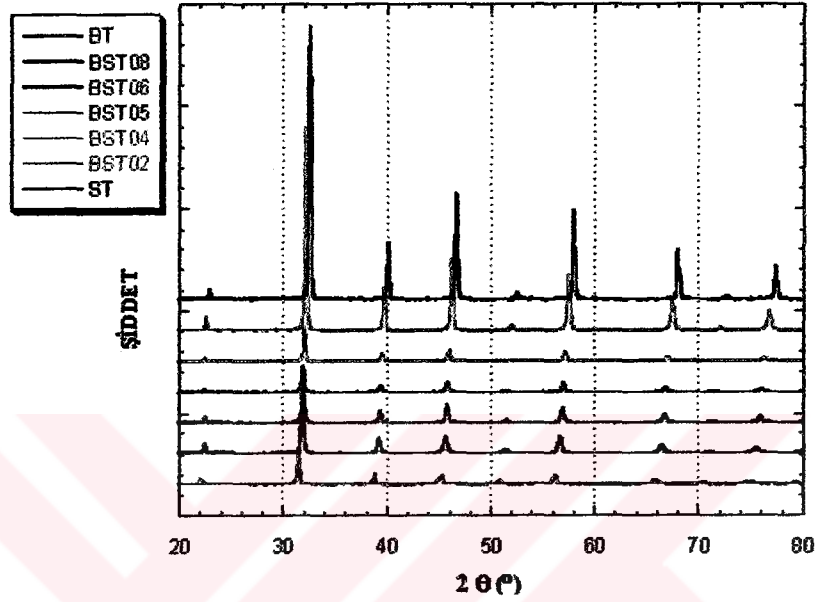
Kalsinasyon sonrası tozların XRD analizleri yapılarak elde edilen verilerinden 2θ ve yansıma alınan düzlemler referanslarla karşılaştırılarak istenilen fazların oluştuğu görülmüştür. Şekil 8. 1' de $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ ' ta $x = 1$ için hazırlanan karışımın XRD paterni gösterilmektedir.



Şekil 8. 1. BaTiO₃' ın XRD paterni

Farklı kompozisyonların XRD paternlerinin grafik üzerinde karşılaştırılması şekil 8.2' de gösterilmektedir. Şekil x' den de görüldüğü gibi aynı şartlarda elde edilen XRD çekimlerinde $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ ' ta x değeri 1'den 0' a doğru değişirken piklerde daha yüksek 2θ değerlerine doğru kaydığı görülmektedir.

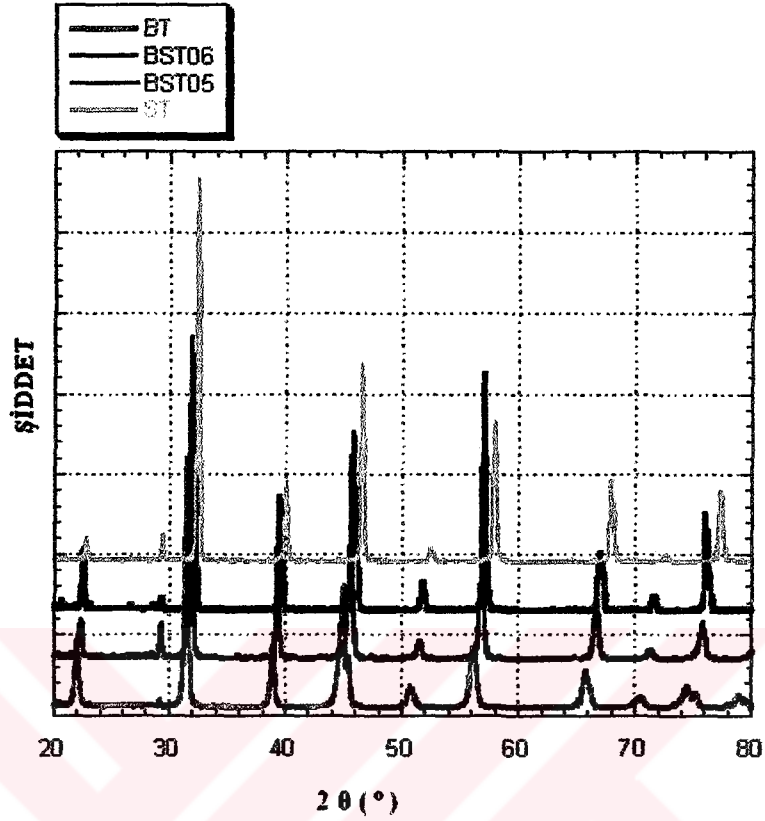
XRD paternlerine ayrı ayrı bakıldığında stronsiyum oranı artışıyla birlikte pik şiddetlerinin de arttığı gözlemlenmiştir.



Şekil 8. 2. Çalışılan bileşimlerin XRD pikleri karşılaştırılma grafiği (şiddet değerleri rasgele alınmıştır).

Sinterleme sonrası numunelerin XRD pikleri şekil 8. 3’de gösterilmektedir. Sinterleme sonrası çekilen XRD paternlerine baktığımızda pik şiddetlerinin arttığı görülmektedir. XRD pikleri sinterleme sonrası yapıda camsı faz oluşmadığını yapının kristalin olduğunu göstermiştir.

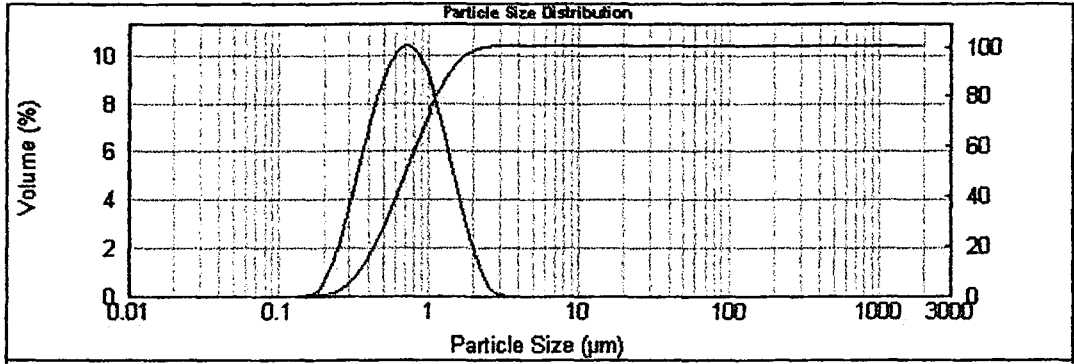
Düzlemler arası mesafenin stronsiyum artışı ile birlikte azaldığı görülmüştür. BaTiO_3 ’ ta en yüksek olan düzlemler arası mesafe SrTiO_3 ’ ta en düşüktür. bununla birlikte stronsiyum oranı artışıyla birim hücre boyutları da küçülmektedir [13]. Bu durum Sr^{2+} iyonunun çapının Ba^{2+} iyonunun çapından küçük olmasıyla açıklanabilir.



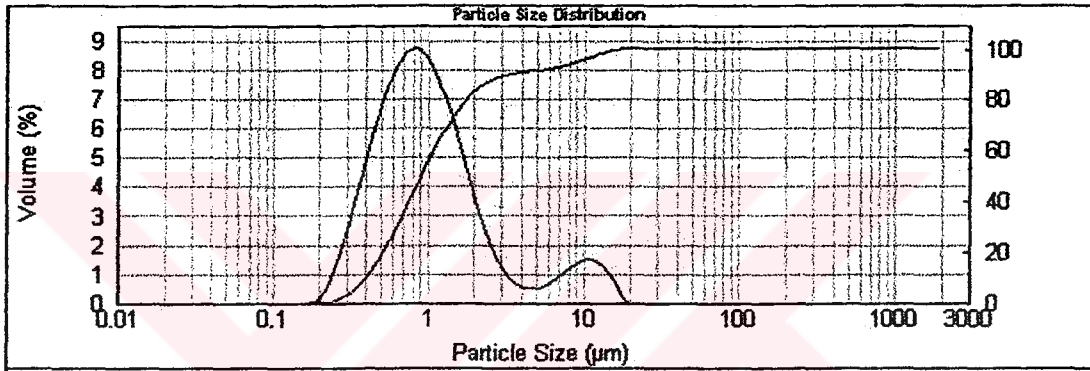
Şekil 8. 3. Sinterleme sonrası numunelerin XRD paternleri.

8. 2. Partikül Boyutu Ölçümü

Kalsinasyon sonrası sert aglomeralar şeklinde bulunan partiküllere bilyalı değirmende 4 saatlik öğütme işlemi uygulanmıştır. Öğütme işlemi sonrası partikül boyutu ölçümü yapılmıştır. Partikül boyut ölçüm sonuçları reçetelerin ortalama tane boyut değerlerinin (d_{50}) $0,68\mu$ ile $1,4\mu$ aralığında değiştiği gözlemlenmiştir. Şekil 8. 4' de görüldüğü gibi bazı süspansiyonlarda homojen bir partikül dağılımı elde edilirken bazılarında aglomeraların varlığı partikül dağılım grafiğinde görülebilmektedir.



(a)



(b)

Şekil 8. 4. a) Homojen partikül boyut dağılımı (BST 02 d_{50} 0,721 μ), b) Homojen olmayan partikül dağılımı (BST 04 d_{50} 0,922 μ).

Eşit oranda dağıtıcı ve öğütme sürelerinde olmalarına rağmen bütün süspansiyonların farklı partikül dağılım karakteristiklerine sahiptir. Bazı reçetelerde çift dağılım görülmüştür. Bu durumun farklı yüzey yüklenmelerinden kaynaklandığı düşünülmüştür.

8. 3. Boyutsal Çekmeler, Yaş Yoğunluk ve Sinterleme Sonrası Yoğunluk

Şekillendirme prosesinde bütün numunelere eş basınç uygulanmasına karşın malzeme karakteristiklerinden dolayı farklı yaş yoğunluk değerleri ölçülmüştür. Yaş yoğunluk değerleri; presleme sonrası numunelerin boyutları ve ağırlıkları ölçülüp hacimleri hesaplanmış ve kütlelerinin hacimlerine oranı ile hesaplanarak elde edilmiştir. Hesaplanan yaş yoğunluk değerleri çizelge 8.1' de gösterilmektedir.

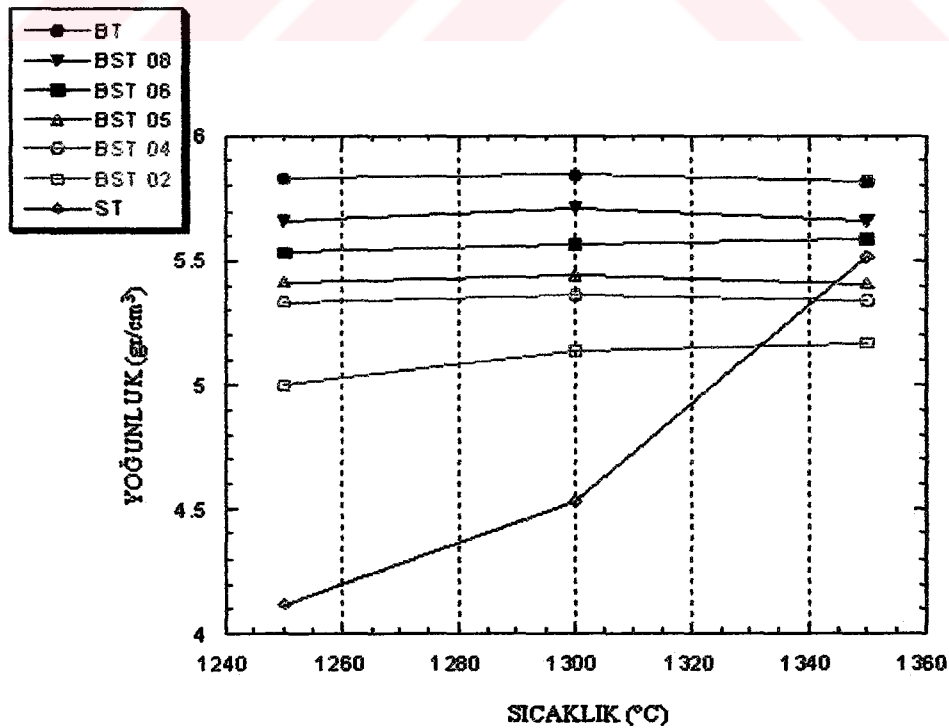
Çizelge 8. 1. Yaş yoğunluk değerleri.

	BT	BST 08	BST 06	BST 05	BST 04	BST 02	ST
Yaş Yoğunluk (gr/cm ³)	3,5582	3,2896	3,2732	3,2935	3,2445	3,1440	2,9995

Çizelgedeki değerler her bir reçeteden altışar adet numunenin ortalamalarıdır.

Reçetelerdeki Sı oranı arttıkça numunelerin paketlenmesinde bir düşüş görülmektedir.

Sinterleme işlemi sonrası numunelerin yoğunluk ölçümleri Arşimet prensibine göre ölçüm yapılmıştır. Kuru ağırlıkları ölçülen numuneler 4 saat deiyonize su içerisinde kaynatılmıştır. Su içerisinde askıdaki ağırlıkları ve yüzey suyu alınmış ağırlıkları ölçülmüştür. Her sıcaklık için her bir reçeteden 6'şar adet numunenin yoğunluk ölçümü yapılmıştır. Elde edilen sonuçların ortalamaları alınarak bütün reçetelerin sıcaklıkla yoğunluk değişimleri elde edilmiştir. Şekil 8. 5' de sinterleme sıcaklığı ile yoğunluk değişimini göstermektedir.



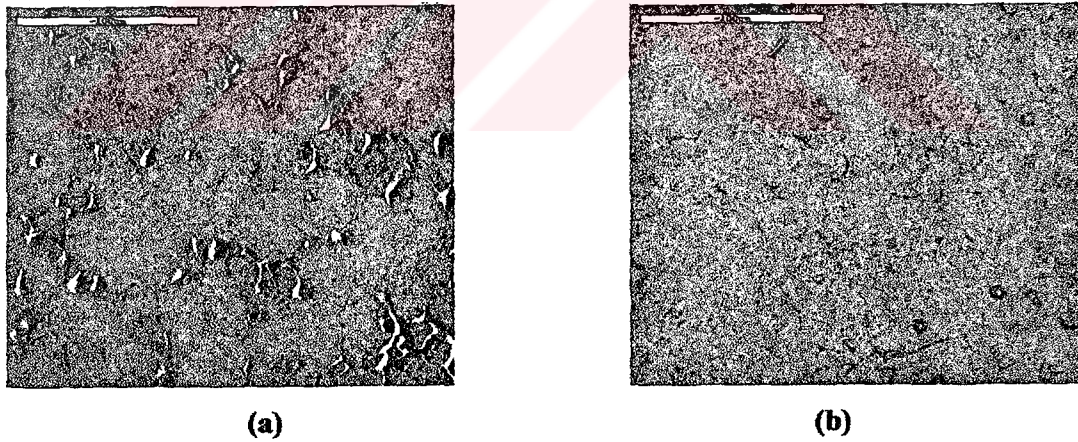
Şekil 8. 5. Sinterleme sıcaklığı- yoğunluk ilişkisi.

Şekil 8. 5' e bakıldığında Sr oranı yüksek kompozisyonlarda yoğunluk artışı sinterleme sıcaklığının artışı ile arttığı görülmektedir. 1250 °C' de diğerlerine göre düşük yoğunluğa sahip olan SrTiO₃ kompozisyonunun 1350 °C' de yoğunluğunun diğer kompozisyonlara yaklaştığını görmekteyiz.

BaTiO₃ kompozisyonu ve baryum oranı yüksek olan kompozisyonların yoğunluk değerleri değişiminin SrTiO₃ ve BST 02 kompozisyonları kadar belirgin olmadığı görülmektedir. Bu durum BaTiO₃ ve Ba oranı yüksek kompozisyonların yoğunlaşmaları için 1300 °C' nin yeterli olduğunun göstergesidir.

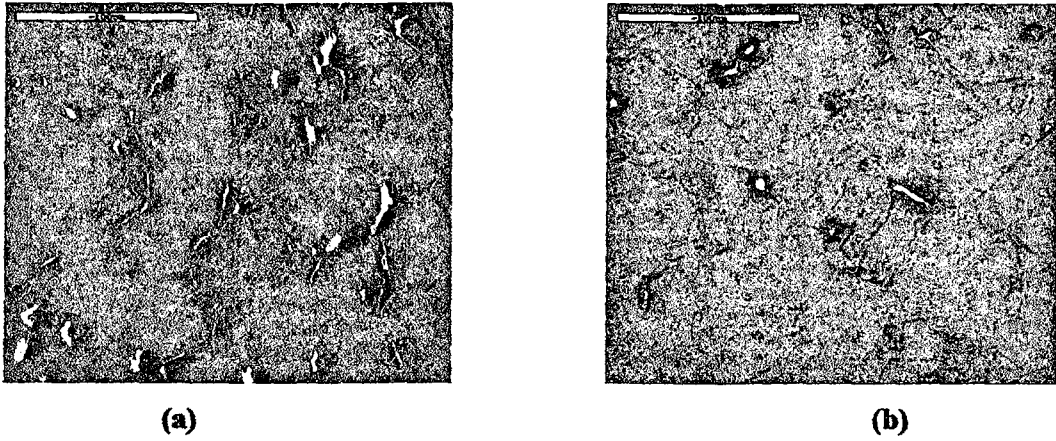
8. 4. Mikroyapı Karakterizasyonu

Numunelere parlatma sonrası sinterleme sıcaklığının 100 °C altında yarım saat süreyle termal dağlama yapılmıştır. Tane morfolojisi için ikincil elektron görüntüleri (SEI) ve faz dağılımlarını görüntülemek için de geri saçınımlı elektron görüntüleri (BEI) kullanılmıştır.



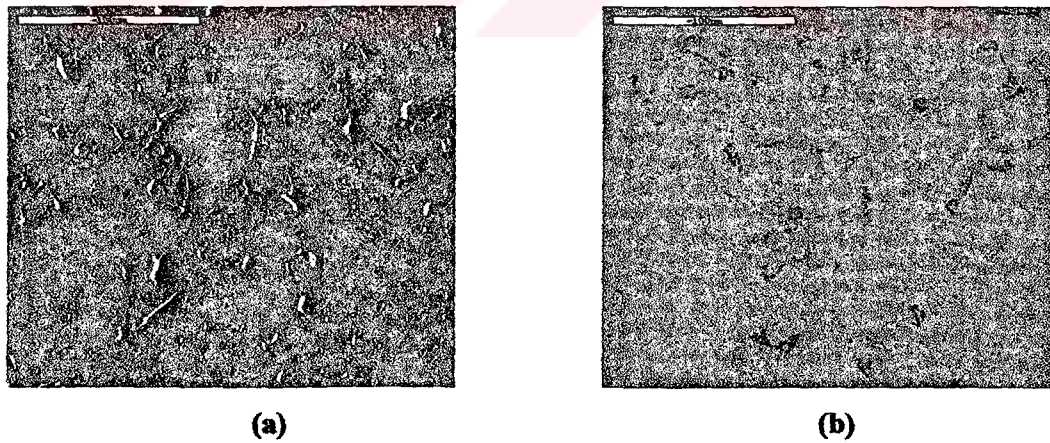
Şekil 8. 6. 1350 °C' de sinterlenen BaTiO₃' ın (a) ikincil elektron (SEI) (b) geri saçınımlı (BEI) 500 büyütme görüntüleri.

BaTiO₃ numunelerinin ikincil elektron görüntüleri incelendiğinde tane boyut dağılımının homojen olduğu ve iri tanelerle ince tanelerin bir arada bulunduğu görülmüştür. 20-30 mikronluk tanelerle 7-8 mikronluk taneler mikroyapıda gözlemlenmiştir.

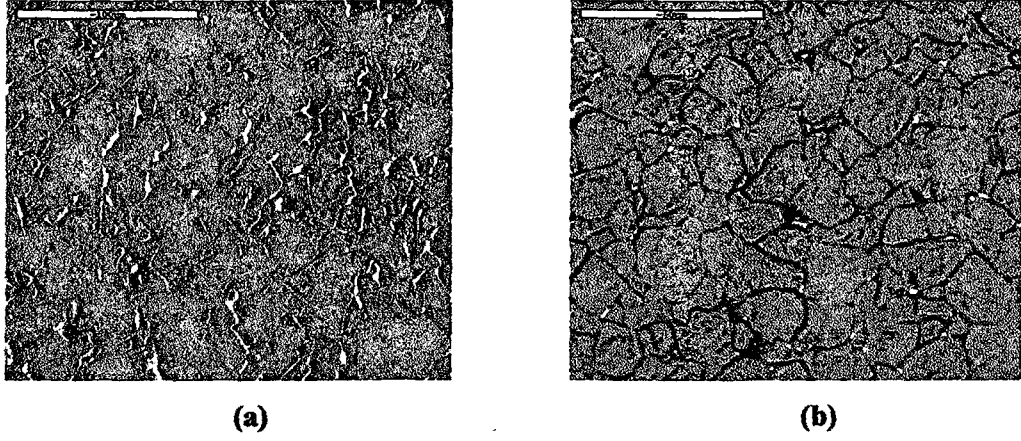


Şekil 8. 7. 1350 °C’ de sinterlenen $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ ’ ın (a) ikincil elektron (SEI) (b) geri saçınımlı (BEI) 500 büyütme görüntüleri.

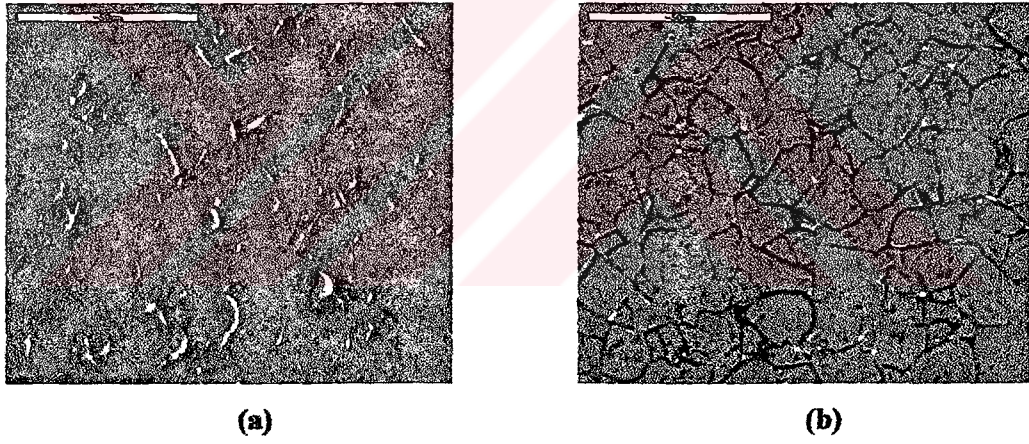
$Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ numunelerinin mikroyapıları incelendiğinde, $BaTiO_3$ numunelerine göre daha iri taneler görülmektedir. Geri saçınımlı elektron görüntülerinde bulunan tane rarlarındaki beyaz bölgelerin EDX ile noktasal analizleri yapılmış ve bu bölgelerdeki stronsiyum oranının tane içlerine göre daha fazla olduğu görülmüştür.



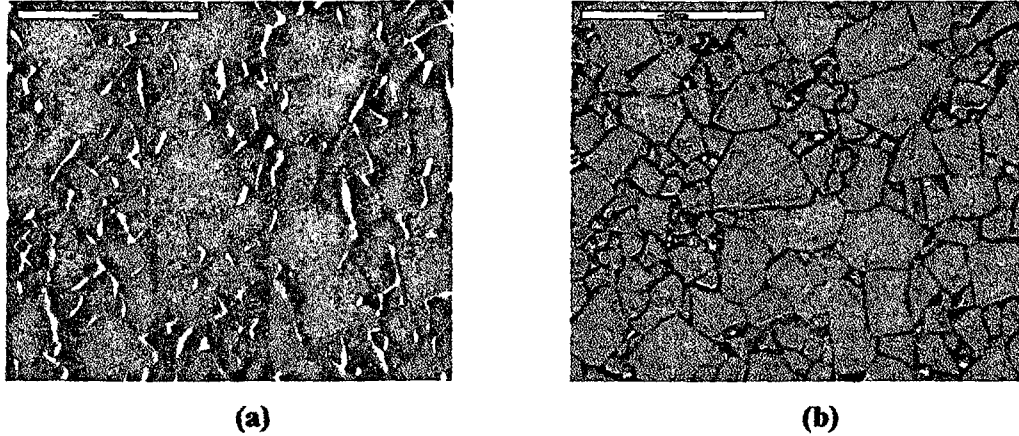
Şekil 8. 8. 1350 °C’ de sinterlenen $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ ’ ın (a) ikincil elektron (SEI) (b) geri saçınımlı elektron (BEI) 500 büyütme görüntüleri.



Şekil 8. 9. $1350\text{ }^\circ\text{C}$ ' de sinterlenen $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ ' in (a) ikincil elektron (SEI) (b) geri saçınmli elektron (BEI) 500 büyütme görüntüleri.

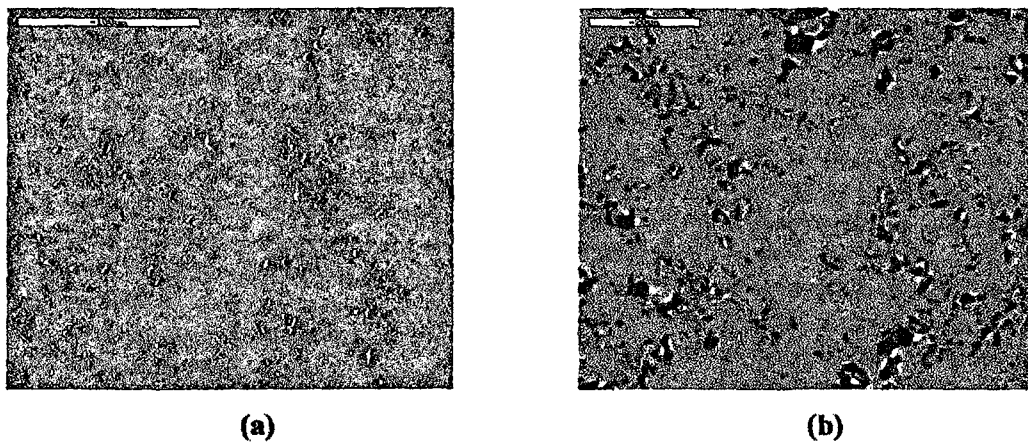


Şekil 8. 10. $1350\text{ }^\circ\text{C}$ ' de sinterlenen $Ba_{0.4}Sr_{0.6}TiO_3$ ' in (a) ikincil elektron (SEI) (b) geri saçınmli elektron (BEI) 1000 büyütme görüntüleri.



Şekil 8.11. 1350 °C' de sinterlenen $Ba_{0.2}Sr_{0.8}TiO_3$ ' ın (a) ikincil elektron (SEI) (b) geri saçımmlı elektron (BEI) 1000 büyütme görüntüleri.

Stronsiyum oranı yüksek olan numunelerdeki ortalama tane boyutunun baryum oranı yüksek olan numunelere göre daha düşük olduğu SEM görüntülerinde gözlemlenmiştir. Başlangıç toz boyutlarının birbirine yakın olduğu düşünüldüğünde baryum oranı yüksek numunelerdeki tane büyümesinin daha fazla olduğu sonucuna varılabilir. Yoğunluk değerleri, stronsiyum oranı yüksek numunelerin yoğunlaşmalarının daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiğini ve sinterleme sıcaklığının daha yüksek olduğunu buna bağlı olarak tane büyümesi için daha fazla süre ve sıcaklığa ihtiyaç olduğunu göstermektedir.



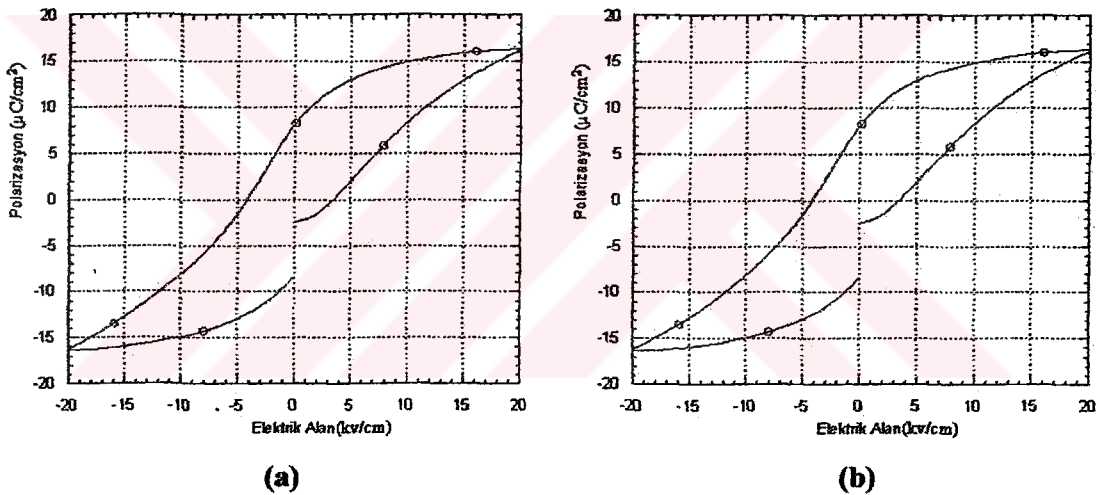
Şekil 8. 12. 1350 °C' de sinterlenen $SrTiO_3$ ' ın (a) ikincil elektron (SEI) (b) geri saçımmlı elektron (BEI) 1500 büyütme görüntüleri.

Genel olarak mikroyapılardaki tane yapıları katı-hal sinterlemesi ile elde edildiğinden köşelidir.

8. 5. Elektriksel Ölçüm Sonuçları

8. 5. 1. Histerisis Eğrileri

Histerisis eğrileri oda sıcaklığında numunelere 0-25 kV/cm elektrik alan uygulanarak elde edilmiştir.



Şekil 8. 13. BaTiO₃' in (a) 25 kv/cm, (b) 20 kv/cm elektrik alan altın da oluşan histerisis eğrileri.

BaTiO₃' in histerisis eğrileri incelendiğinde birim alana uygulanan elektrik alan artışıyla birlikte elde edilen polarizasyon değerinin de arttığı görülmüştür. Malzeme maksimum polarizasyona ulaşınca eğrinin alt kısımlarının düzleşmesi (relaxor ferroelectric) davranışını göstermesi gerekmektedir. Elde edilen eğrilerde bu davranış görülmemektedir. Daha yüksek elektrik alan değerlerine çıkılarak bu davranış gerçekleştirilmeye çalışıldığında malzemede elektriksel çökme (elektriksel iletken olma durumu) gerçekleşmektedir.

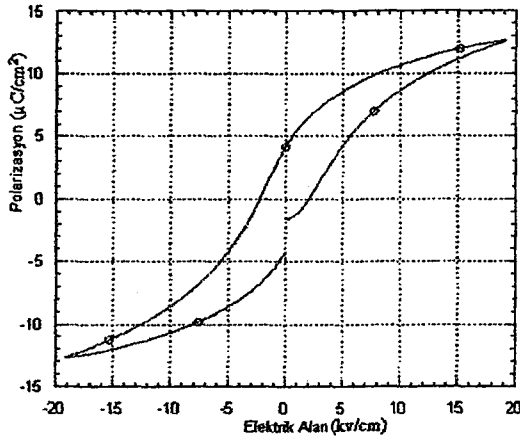
Histerisis eğrilerini incelenerek numunelerin kalıcı polarizasyon ($2P_r$) ve kohersif elektrik ($2E_c$) alan değerleri bulunmuştur. Elde edilen değerler çizelge 8.2 ' de gösterilmektedir.

Çizelge 8. 2. Numunelerin kalıcı polarizasyon ve kohersif elektrik alan değerleri.

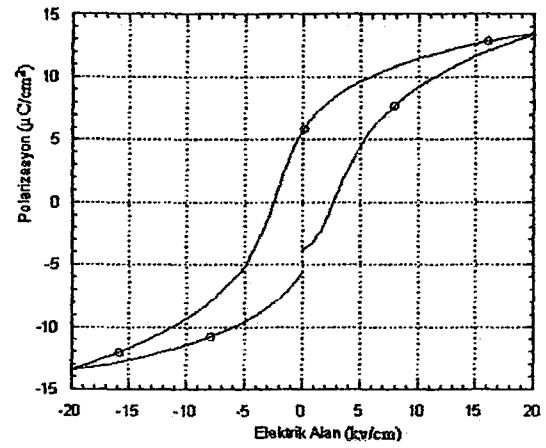
Numune	BaTiO ₃			Ba _{0,8} Sr _{0,2} TiO ₃		
	1250 °C	1300 °C	1350 °C	1250 °C	1300 °C	1350 °C
Sinterleme Sıcaklığı						
Kalıcı Polarizasyon ($2P_r$) $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	-	10.12	16.81	8.34	8.47	11.37
Kohersif Elektrik Alan ($2E_c$) kV/cm	-	9.54	8.25	4.36	3.92	4.66

Çizelge 8.2' den de görüldüğü gibi BaTiO₃ numunelerinde elde edilen kalıcı polarizasyon değerleri Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO₃ numunelerine göre daha yüksektir. Buna karşılık kohersif elektrik alan değerleri daha düşüktür. Sinterleme sıcaklığın artışıyla birlikte elde edilen kalıcı polarizasyon değerleri de artmıştır. Bu artış malzeme yoğunluğunun artışına bununla birlikte domain hareketlenmelerini etkileyecek gözeneklerin ortadan kalkmasıyla ilgili olduğu düşünülmüştür. 1250 °C' de sinterlenmiş BaTiO₃ numunelerinde elektriksel çökme (elektriksel iletken olma durumu) meydana geldiğinden polarizasyon değerleri ölçülememiştir.

Stronsiyum oranı yüksek diğer numunelerde ölçülen kalıcı polarizasyon değerleri 1'in altında değerler olarak ölçülmüştür. Bu durum şekil 8.14' teki histerisis eğrilerinden de görülmektedir. Oda sıcaklığında kalıcı polarizasyon elde edilmeyişinin sebebi ferroelektrik malzemelerin kolay polarize olabildiği Curie sıcaklığının (T_c) 0 °C'nin altındaki sıcaklıklara kaymasıdır.

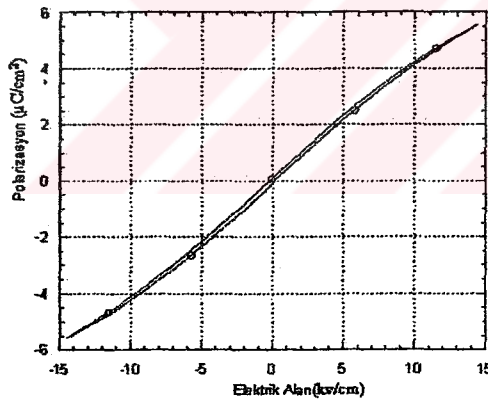


(a)

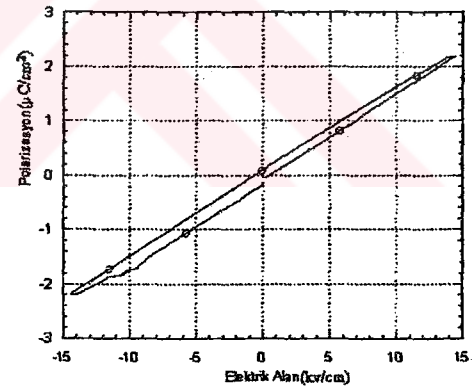


(b)

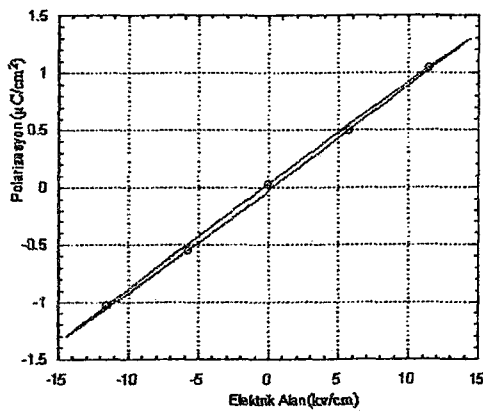
Şekil 8. 14. $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ ' m (a) 1250°C ' de sinterlenmiş $20 \text{kV}/\text{cm}$ elektrik alan, (b) 1350°C ' de sinterlenmiş $20 \text{kV}/\text{cm}$ elektrik alan altında histerisis eğrileri.



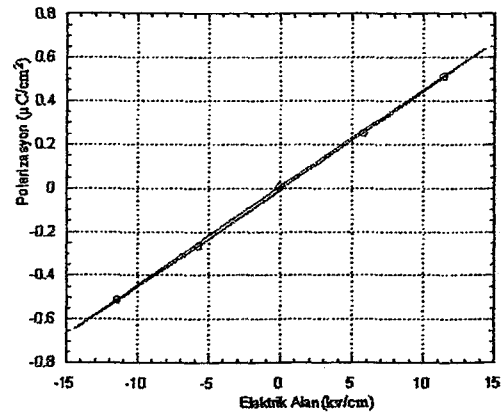
(a)



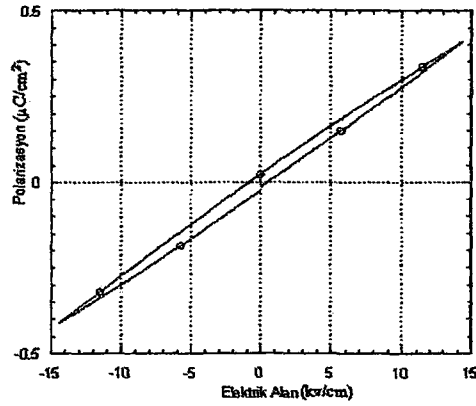
(b)



(c)



(d)



(e)

Şekil 8. 15. 1350 °C' de sinterlenmiş 15kv/cm elektrik alan altında (a) $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$, (b) $Ba_{0,5}Sr_{0,5}TiO_3$, (c) $Ba_{0,4}Sr_{0,6}TiO_3$, (d) $Ba_{0,2}Sr_{0,8}TiO_3$, (e) $SrTiO_3$ histerisis eğrileri.

Genel olarak kohersif elektrik alan değerlerine bakıldığında stronsiyum ilavesi ile oluşan katı çözeltilerin polarizasyonun $BaTiO_3$ numunelerine göre daha düşük elektrik alanı uygulayarak polarize edilebildiği görülmüştür.

8. 5. 2. Piezoelektrik Sabiti (d_{33}) Ölçümü

Polarizasyonu tamamlanan numunelerin piezoelektrik sabitleri ölçülmüştür. $BaTiO_3$ ve $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$ numunelerinde polarizasyon gerçekleşmiştir. Diğer numunelerde stronsiyum oranı artışıyla polarizasyonun gerçekleştirildiği Curie sıcaklığı (T_c) negatif sıcaklıklara kaydığından polarizasyon gerçekleşmemiştir. Kalıcı polarizasyon oluşmayan bu numunelerde piezoelektrik sabiti ölçülmemiştir. Ölçülen piezoelektrik sabitleri çizelge 8.3' de verilmiştir.

Çizelge 8. 3. Piezoelektrik sabitleri (d_{33}).

Numune	Sıcaklık (1250 °C)	Sıcaklık (1300 °C)	Sıcaklık (1350 °C)
$BaTiO_3$	37 pC/N	38 pC/N	103 pC/N
$Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$	36 pC/N	37 pC/N	95 pC/N

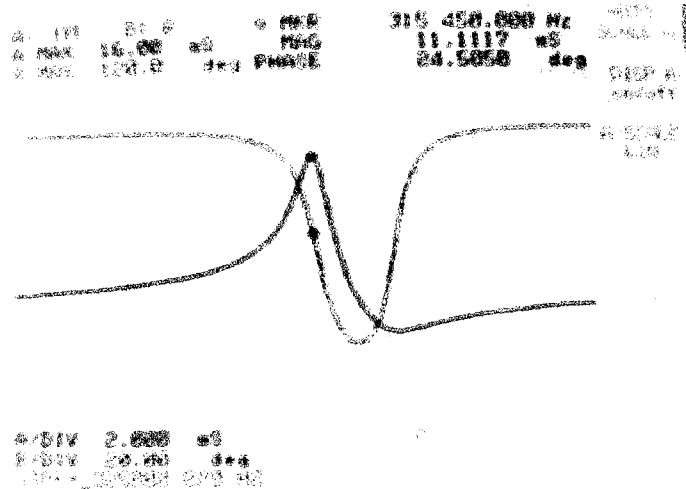
Piezoelektrik sabiti numunelerin en yüksek yoğunluk değerlerine ulaştıkları sinterleme sıcaklıklarında da yüksek değerler olarak ölçülmüştür. BaTiO₃ numunelerinin histerisis eğrilerinden de görüldüğü gibi en yüksek kalıcı polarizasyon değerine sahiptir. Bu numunelerin diğerlerine göre yüksek kalıcı polarizasyona sahip olmaları piezoelektrik sahiplerinin de diğer numunelerden yüksek olmasını açıklamaktadır.

8. 5. 3. Rezonans, Anti-rezonans Frekansı ve Elektromekanik Verimlilik Faktörü (k_p)

Polarizasyon işlemi sonucu kalıcı polarizasyon oluşturulan Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO₃ ve BaTiO₃ numunelerinin rezonans frekansları, anti-rezonans frekansları ve faz açıları ölçülüp bu değerlerden elektromekanik verimlilik faktörleri(k_p) hesaplanmıştır. Elektromekanik verimlilik faktörünün hesaplanmasında aşağıdaki eşitlik kullanılmıştır.

$$\frac{(\text{Anti Rezonans Frekansı})^2 - (\text{Rezonans Frekansı})^2}{(\text{Anti Rezonans Frekansı})^2} = p(k_p)^2$$

Şekil 8. 16' da 1350 °C' de sinterlenen Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO₃ numunesinin rezonans ve anti-rezonans frekanslarının ölçüldüğü grafik verilmiştir.



Şekil 8. 16. 1350 °C' de sinterlenen Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO₃ numunesinin admitans (Y) -frekans grafiği.

Elektromekanik verimlilik faktörlerinin (k_p) sinterleme sıcaklığı ile ilişkisi incelendiğinde sıcaklık artışı ile arttığı görülmüştür. 1350 ° C’ de sinterlenen $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ numunelerinin k_p değerlerinin $BaTiO_3$ numunelerinden daha yüksek olduğu görülmektedir. Elektromekanik verimlilik faktörünün elektrik alan- deplasman arasındaki dönüşüm verimini gösterdiği düşünüldüğünde $Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ ve $BaTiO_3$ ’ ın 1350 ° C’ deki numunelerinin enerjyiyi dönüştürme veriminin daha yüksek olduğu çizelge 8. 4’ te görülmektedir. Bu sıcaklık değeri numunelerin en yüksek yoğunluk değerlerine sahip oldukları değerlerdir. Bu sonuçlardan stronsiyum ilavesinin elektromekanik verimlilik faktörüne olumlu bir katkısı olmadığı görülmüştür.

Çizelge 8. 4. Numunelerin rezonans frekansları ve elektromekanik verimlilik faktör (k_p) değerleri.

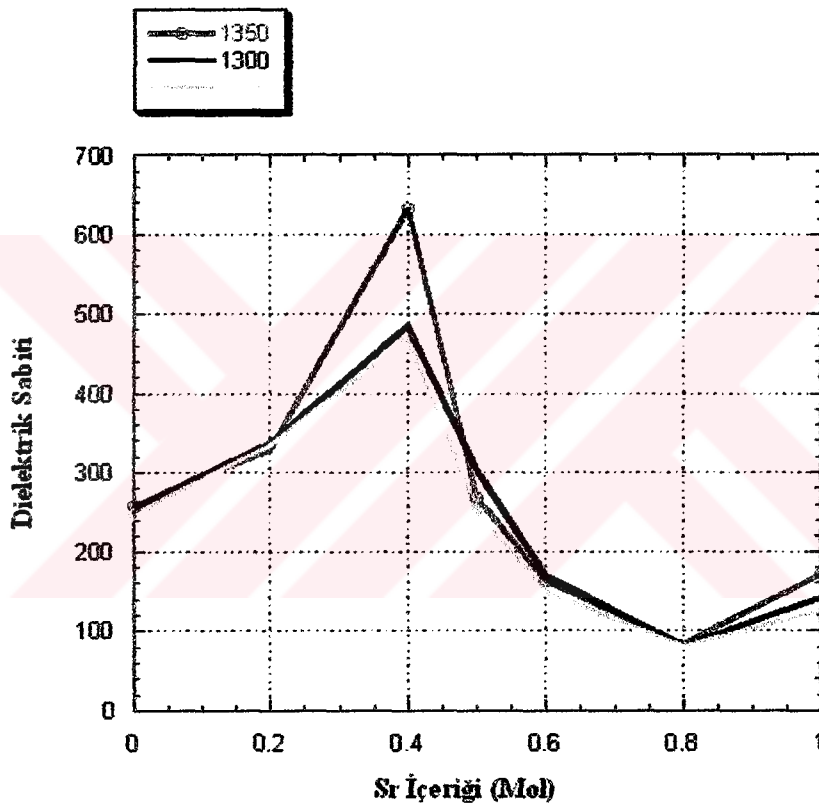
Numune	Rezonans Frekansı (Hz)	Anti-Rezonans Frekansı (Hz)	(k_p) (%)
$BaTiO_3$ (1350 ° C)	279500	282375	0.161
$BaTiO_3$ (1300 ° C)	266320	267140	0.093
$BaTiO_3$ (1250 ° C)	268650	269200	0.071
$Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ (1350 ° C)	315550	320012	0.150
$Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ (1300 ° C)	315400	318200	0.105
$Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO_3$ (1250 ° C)	314350	315750	0.107

Güçlü piezoelektrik mod için $k_p > 0.3$ olması gerekmektedir [19]. Elde edilen malzemelerimizin verimlilik faktörleri bu değerlerin altında kalmaktadır.

8. 5. 4. Kapasitans Ölçümü

Numunelerin kapasitans ölçümleri polarizasyon işleminden önce yapılmıştır. Numunelerin her biri 1'er mm kalınlığa getirilmiştir. Kapasitans ölçümleri bütün reçeteler ve bütün sıcaklıklar için 1 kHz seri kapasitans olarak yapılmıştır. Kapasitans değerleri kullanılarak kalınlığı ve alanı bilinen numunelerin oda sıcaklığındaki dielektrik sabitleri hesaplanmıştır. Hesaplamalarda

Elde edilen kapasitans değerleri incelendiğinde baryum oranı yüksek numunelerde ki kapasitans değerlerinin daha yüksek olduğu görülmüştür. En yüksek kapasitans değeri $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ numunelerinde elde edilmiştir. M. Özenbaş ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada da [20] en yüksek kapasitans değeri $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ numunelerinde ölçülmüştür. Dielektrik sabitleri de kapasitans ile doğru orantılı olarak değiştiği için en yüksek dielektrik sabiti değeri $Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ numunesinde elde edilmiştir.



Şekil 8. 17. Dielektrik sabitinin Sr miktarı ile değişimi.

Genel olarak $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ katı çözeltilisinde $x=0.6$ ' ya kadar kapasitans değerinin arttığı, Sr artışıyla birlikte tekrar düşüşe geçtiği görülmüştür.

Kapasitans değerlerinin sıcaklıkla değişimleri incelendiğinde genel olarak malzemelerin en yüksek yoğunluklarına ulaştıkları sıcaklıklardaki değerleri daha yüksek olarak ölçülmüştür.

8. 5. 5. Tartışma ve Öneriler

Katı-hal reaksiyonu ile elde edilen numunelerin elektriksel ölçüm sonuçlarına genel bir bakış yapıldığında; $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ katı çözeltilisinde stronsiyum oranının artışının piezoelektrik özelliklere artı bir katkısının olmadığı görülmüştür.

Dielektrik özelliklerde ise stronsiyum artışı ile kapasitans ve dielektrik sabiti değerlerinin belirli bir kritik değere ($x=0.6$) kadar olumlu yönde etkelediği görülmüştür. Stronsiyum ilavesi sayesinde daha yüksek kapasiteli kapasitörler yapılabilir.

Sinterleme sıcakları incelendiğinde piezoelektrik ve dielektrik özelliklerin en iyi olduğu değerlerin yoğunluklarının en yüksek olduğu $1300^\circ C$ ve $1350^\circ C$ ’ lerde görülmüştür.

Dielektrik ve piezoelektrik özellikleri iyileştirmek amacıyla daha yüksek yoğunluklarda çalışmalar yapılabilir. Yaş yoğunluğu arttırmak için soğuk izostatik presleme kullanılabilir. Stronsiyum oranı yüksek numunelerde daha yüksek sıcaklıklarda sinterleme gerçekleştirilerek yoğunlaşma değerleri artırılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Heartling, G. H., 1999, Ferroelectric Ceramics: History and Technology: Journal of the American Ceramic Soc. 82[4], p. 797-818.
- [2] Richerson, W. D., 1992, Dielectric, Magnetic, Optical Behavior: Modern Ceramic Engineering, p. 267-273.
- [3] Braithwaite, N., Weaver, G. PZT Composition, Structure, Properties: Electronic Materials, p.175-187.
- [4] Moulson, A. J., Herbert, J. M. Piezoelectric Ceramics: Electroceramics Materials-Properties-Applications, p. 285-290.
- [5] Steele, B. C. H. Pyroelectric Ceramics and Devices: Electronic Ceramics, p. 119-183.
- [6] Richerson, W. D., 1992, Polarization Mechanism: Modern Ceramic Engineering, p. 251-266.
- [7] Moulson, A. J., Herbert, J. M. Dielectrics and Insulators: Elektroceramics Materials-Properties-Applications, p. 243-256.
- [8] Dogan, A. 2002, Elektronik Seramikler Ders Notları (Yayınlanmamış), SMB DPÜ
- [9] Steele, B. C. H. Positive Temperature Coefficient Resistors: Electronic Ceramics, p.29-47
- [10] Buchanon, R.C. Ceramic Materials For Electronics, p.326-354.
- [11] Kholam, Y.B., Deshpande, S. B., Potdar H. S., 2005, Simple oxalate precursor route for the preparation of barium-strontium titanate, Materials Characterization 54, p. 63-74.
- [12] Ries, A., Simoes, A. Z., Cilense, M., 2003, Barium strontium titanate powder obtained by polymeric precursor method, Materials Characterization 50, p. 217-221.

KAYNAKLAR (devam)

- [13] Alexandru, H. V., Berbecaru, C., Iochim A., 2004, Oxides ferroelectric(Ba,Sr)TiO₃ for microwave devices, *Materials Science and Engineering B109*, p. 152-159.
- [14] Hozer, L., 1994, *Semiconductor Ceramics, Electroceramic Materials Research and Production Centre*, p.12-17.
- [15] www.redoptronics.com/crystals.html
- [16] Devires, J. A., Basmajion, R. C., 1957, Phase equilibria in the system barium titanate-strontium titanate, *Journal of American Ceramic Society*, 40[11], p.373-376.
- [17] Poping, W., Westro, H. A. M.,1959, The systems BaO-SrO-TiO₂ and SrO-CaO-TiO₂, *Journal of American Ceramic Society*, 42[6], p.292-299.
- [18] Kurihara, K., Shioga, T., Baniecki, D., 2004, Electrical properties of low-inductance barium strontium titanate thin film decoupling capacitors, *Journal of European Ceramic Society* 24, p.1873-1876.
- [19] Buchanon, R.C., *Ceramic Capacitor Materials: Ceramic Materials For Electronics*, p.79-83.
- [20] Özenbaş, M., Özgüven, N., Emre, M. B., Demirbaş, M. V., 2004, Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ Films Prepared by chemical solution deposition, *Key Engineering Materials Vols.264-268*, p. 1249-1252.