

1. GİRİŞ

Seramik, Yunanca keramos kelimesinden gelmektedir. Çömlekler seramiklerin en eski biçimleridir. Geleneksel seramikler belirli bir süre boyunca yüksek sıcaklık fırınlarında pişirilerek doğal ham maddelerden elde edilmiş malzemelerdir. Sıcaklık, basınç, nem, korozyon gibi dış etkilere karşı direnç ve dayanım göstermeleri amacıyla geliştirilmişlerdir. Geleneksel seramiklerin olumlu ve olumsuz yönleri göz önünde bulundurularak ve uygun özellikleri bir arada kullanılarak, daha elverişli seramiklerin elde edilmesi ile ilgili araştırmalar hızla devam etmektedir. Geleneksel seramiklerden farklı olarak üretim prosesleri hatasız mikro yapılar elde edilecek şekilde dizayn edilmiş ve içyapıları çok iyi derecede denetlenmiş ileri teknoloji seramikleri hızlı bir şekilde gelişme göstermeye devam etmektedir. Özellikle mühendislik alanlarında kullanılan ve mekanik, fiziksel ve kimyasal olarak istenilen özellikler kazandırılan seramik malzemeler sahip olduğu bu özelliklere bağlı olarak, pek çok alanda metallerin ve polimerlerin yerini almıştır. İleri teknoloji seramik üretiminde kullanılan hammadde bileşenlerinin pazarı da önemli ölçüde büyümektedir. Bu seramiklerin, yüksek sıcaklık dayanımı ve yüksek kimyasal kararlılık vb. üstün özellikleri sayesinde birçok uygulama alanı mevcuttur. Ancak, yapılarının gevrek olmalarından dolayı şekillendirilebilmeleri ve yapılandırılmalarında bazı zorluklarla karşılaşılmaktadır.

CCTO seramikler, CaCO_3 , CuO , TiO_2 ve MgO 'nun belirli oranlarda mekanik olarak karıştırılıp belirli süre ve sıcaklıklarda sinterlenmesi sırasında bazı kimyasal tepkimelerin meydana gelmesi ile elde edilir. Bu tür seramiklerin genel kimyasal formülü $\text{CaMgCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 'dir. Bu şekilde elde edilen seramiklerin açık formülü ise, $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 'dir ve oluşumunun açık kimyasal tepkime olarak gösterilmesi şöyledir:



Burada, elde edilmek istenen ürünün farklı özelliklerine göre değişik x değerleri alması sonucunda farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip CCTO numuneleri elde etmek mümkün olmaktadır. Bu numuneler seramiklerin farklı bir çeşidi olduğundan dolayı seramik özelliklerinin çoğunu bu maddeler için rahatça görebiliriz.

Her maddenin belirli fiziksel şartlara göre belirli özellikleri mevcuttur. Dielektrik özelliği de bunlardan birisidir. Bir numuneye başka bir maddenin katkılanması sonucunda belirli kimyasal reaksiyonlar oluşur ve malzeme farklı bir yapıya dönüşür. Dolayısıyla malzemenin dielektrik özelliklerinde de bir farklılaşma söz konusu olacaktır. Benzer

şekilde sinterleme sıcaklığı ve süresi de malzemenin dielektrik özelliklerinde bazı değişimlere neden olacaktır.

Bu çalışmada, $0 \leq x \leq 0,08$ mol bileşim aralığında CCTO dielektrik seramiklerinin elde edilmesi amacıyla, 1030°C sıcaklıkta, 20 ve 40 saat olmak üzere iki farklı sürede sinterlenerek seramik numuneler elde edilmiş ve bunların dielektrik sabitleri belirlenmiştir. Seramik numunelerin sinterleme sürelerinin dielektrik özelliklere etkisinin belirlenmesinin yanı sıra, XRD (X-ışınları kırınımı) ve SEM (Taramalı elektron mikroskobu) teknikleri ile mikroyapıları karakterize edilmiştir.

1.1. Literatür Özeti

Sıcaklığın Fe katkılı CCTO seramiklerin dielektrik özelliklerine etkisinin incelendiği bir çalışmada, 1 kHz'den 1MHz'e kadar olan frekans değerlerinde Fe katkılı CCTO seramikleri için elektriksel özelliklerinin tanecik boyutuna bağlı olduğu görülmüş, frekansın 1 kHz'den düşük olduğu durumlarda ise Fe katkılı CCTO seramiklerinin yüzey tabakalarının daha yüksek dielektrik sabitine sahip olduğu tespit edilmiştir. Düşük frekanstaki tüm Fe katkılı CCTO seramikleri için, sıcaklık 150 °C'den itibaren yükseldikçe dielektrik sabiti tekrar 50 kat civarında yani 10^5 'den daha yüksek bir değerde artış göstermiştir. Fe katkılı CCTO seramikler için yüksek sıcaklıklardaki dielektrik durum tutulmuş olan yüklerin fırlamasıyla ilgilidir [1].

Yüksek frekanslardaki Nb katkılı CCTO elektroseramiklerin dielektrik özelliklerinin ölçülmesinde; %1 Nb katkılı CCTO seramiklerinin 1 MHz frekansta 18000 değerinde en yüksek dielektrik sabiti değeri ölçülürken, %10 Nb katkılı CCTO seramiklerde ise 1 MHz frekans değerinde en düşük dielektrik kayıp değeri 0,31 olarak elde edilmiştir. 10 MHz'den 1 GHz'e kadar olan frekans aralığındaki dielektrik sabiti yaklaşık olarak 500 civarındadır [2].

CCTO seramiklerine Yb_2O_3 katkılamanın elektriksel ve mikroyapısal özellikleri üzerine olan etkisinin incelendiği bir çalışmada ise, bazı Yb^{+3} iyonlarının CCTO hexahedron yapısındaki örgüde merkezde veyahut kenarlarda olmak üzere Ca atomlarının yerine geçtiği gözlemlenmiştir. Öte yandan, kalan Yb^{+3} atomlarının tanecik sınırlarında toplanması beklenir. Tanecik sınırlarında Yb_2O_3 toplanması, CCTO'nun tanecik boyutunu küçültme adına çok önemli bir etken olmuştur ve tanecik boyutunun küçülmesi neticesinde, dielektrik sabiti de azalmıştır. Sonuç olarak, Yb_2O_3 katkılamanın CCTO'nun dielektrik kaybının azaltılmasında önemli bir yeri olduğu görülmüştür [3].

H. Yu ve ark., SrTiO₃ katkılayarak malzemenin dielektrik özelliğini artırmayı denediler ve dielektrik sabitini 2000 civarında görmeyi başarmışlardır [4].

Chih-M. Wang ve ark. geleneksel katı hal yöntemi ile hazırladıkları CCTO numunelerinin değişen sinterleme sıcaklığına göre özelliklerini incelemişlerdir [5].

Rahman ve ark. (2016) yine geleneksel katı hal yöntemi ile hazırladıkları numunelerin değişen kalsinasyon sıcaklığına göre özelliklerini incelemişler ve en yüksek dielektrik değerini 10000 olarak hesaplamışlardır. En düşük dielektrik kaybını da 0,061 olarak hesaplamışlardır [6].

Adams ve ark., (2006) üretim şartlarının CCTO seramiklerinin elektriksel özellikleri üzerine etkisini incelemişlerdir [7].

J. Cai ve ark., (2007) Mg katkılanmış CCTO seramiklerinin dielektrik ve lineer olmayan elektriksel davranışlarını incelemişlerdir [8].

J. J. Mohamed ve ark., (2007) tarafından yapılan diğer bir çalışmada ise, 1000 °C , 1030 °C, 1040°C ve 1050 °C’de sinterlenerek elde edilen CCTO seramiklerinin mikro yapı ve dielektrik özellikleri incelenmiş, numunelerin faz değişimleri, mikro yapı ve dielektrik özellikleri gibi sinterleme sıcaklığı ve sinterleme zamanı ile değişen parametreler tartışılmıştır. Belirgin ve yoğun mikro yapılar, 1000 °C ve 1030 °C sıcaklıklarda 12 saat boyunca sinterlenen numunelerin yanı sıra, 1040°C de 3, 6 ve 10 saat boyunca sinterlenen numunelerde gözlenmiştir. 1050°C’de 12 saat boyunca sinterlenen numunelerde yeni bir Cu₂O fazı gözlenmiştir. Bunun sebebi ise kalsinasyon sürecine tabi olmamalarıdır. En yüksek dielektrik sabiti değerine ise 1040 °C sıcaklıkta ve 10 saatlik sinterleme süresinde ulaşılmıştır [9].

Başka bir çalışmada ise, farklı katkılama derişimlerine sahip Bi ve Al katkılı CaCu₃Ti₄O₁₂ (CCTO) seramikler katı hal sinterleme yöntemi ile üretilmiştir. CCTO seramiklerinin dielektrik özelliklerinde büyük iyileştirmeler, %1 mol derişiminde elde edilmiştir. Eş-katkılı numunenin tane büyüklüğü dağılımının daha homojen olduğu ve tanecik hizalamasının daha kompakt olduğu bulunmuştur. Ek olarak, nispeten düşük frekansta 0,39eV’de aktivasyon enerjisinin bir gevşeme zirvesi karakterize edilmiştir. Tane sınırındaki Cu bakımından zengin faz ile ilgili kusurdan kaynaklanması muhtemeldir. Bu kusur, eşzamanlı Bi ve Al birlikte-katkılama ile aartabilir. İletkenliğin frekansa bağımlılığı, Jonscher yasası ile yorumlanmıştır, bu da düşük frekanstaki DC iletim kaybının katkı maddeleri tarafından bastırılabilceğini göstermektedir. Saf CCTO ile kıyaslandığında, eş katkılı numunenin % 1 mol derişimindeki ayrılma alanı E_b,

Schottky bariyer yüksekliğinin artmasına bağlı olarak 2088 V/cm'den 7839V/cm'ye kadar büyük ölçüde artmıştır (0,56 eV'den 0,72 eV'a artış olmuştur) [10].

2. SERAMİKLER

2.1. Seramiğin Tanımı

Seramikler genel olarak tanımlandığında, biri ametal olan en az iki elementin sıcaklık ve basıncın etkisiyle biçimlenen katı bileşiklerdir. Başka bir tanım ise seramik malzemeler, bir veya daha fazla metalin, metal olmayan element ile birbirlerine iyonik ve kovalent bağ yaparak bağlandığı inorganik malzemelerdir [11-12].

Örneğin, magnezya (MgO), metal olmayan O_2 ile Mg metalinin birleşiminden oluşan katı seramiktir. Silisyum dioksit (SiO_2), metal bir element ve bir ametalin birleşiminden oluşan seramiktir. Bir metal olan titanyum (Ti) ile karbon (C) gibi ametal bir element ile kombine olduğunda titanyum karbür (TiC) seramiğini oluşturur. Seramikler sadece iki elementten oluşan bileşikler olmayıp, birden fazla metal ve ametal elementlerin birleşiminden de oluşur. $BaTiO_3$, Ti_3SiC_2 gibi bileşikler, iki metal ve bir metal olmayan (karbür, borür, nitrür, metal oksit gibi) elementlerden oluşan seramik ailesinin üyelerine örnek teşkil ederler [13].

Genellikle kayaların dış etkiler nedeniyle parçalanmasıyla kil, kaolen, feldspat gibi mineraller oluşur. Bunların yüksek sıcaklıklarda pişirilmesi ile seramikler elde edilir. Bu nedenle seramikler halk arasında pişmiş toprak olarak da bilinir. Kil hamuru, belirli bir üretim sürecini tamamladıktan sonra, sert ve deforme olmayan bazı özel etkenler dışında, dış etmenlerden kolayca etkilenmeyen seramik haline dönüşür. Seramik malzeme üretiminde, kil hamuruna belirli maddeler katarak, değişik şekillendirme yöntemleriyle ve kullanılan hamurun içeriğine uygun bir pişirme yöntemiyle, seramik malzemeye istenilen nitelik kazandırılır.

Eski çağlardan bu güne gelen seramik üretimi bugün bir endüstri olarak karşımıza çıkmaktadır. Seramikler pek çok endüstri alanında çok yaygın bir şekilde kullanılmasından dolayı ticari önemi büyüktür [14]. Seramik endüstrisinde değişik türde silikatlar, alüminalar, su ve bir miktar metal oksitler ile alkali ve toprak alkali bileşikler kullanılır. Bu bileşenlerin temel özelliklerini belirleyen unsurlar ise kristal yapıları, kimyasal içerikleri ile oranı ve fizikokimyasal özellikleridir [6].

Önemli miktarlarda karbürlü, nitrürlü ve borlu seramikler üretilmesine rağmen aslında seramiklerin çoğu kompleks oksitler ve silikatlar içerir. Farklı kristal ve cam yapıları ihtiva eden seramiklerin, bu fazların oranı ve dağılımları seramik malzemelerin özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Örneğin, yapıda mevcut

fazların yerleşim düzenini değiştirmek, yalıtkan olan bir seramik malzemeyi iletken hale getirmekte veya bunun tersi de olabilmektedir. Bu nedenle günümüzde, seramik malzemelerin geliştirilmesi konusunda yapılan araştırmalar, mikro yapı hatta nano yapı üzerine yoğunlaşmıştır [5].

2.2. Seramik Malzemelerin Özellikleri

Seramikler, yüksek basınç mukavemetli, sert, elektriksel olarak yalıtkan, ısıl şoklara elverişli, yüksek sıcaklıklara, erozyon ve aşınmaya karşı dayanıklı, oksitlenmeye karşı dirençli olan malzemelerdir. Ergime sıcaklıkları yüksek, kimyasal yönden kararlı ve dış etkilere karşı dayanıklıdırlar. Ayrıca hammadde kaynağının bol olması, metallere göre ucuz olması, metallere hafif olmaları kullanım alanlarını daha da artırmaktadır [11].

Seramiklerin en büyük dezavantajı ise kırılma olmalarıdır. Çoğu seramik türünün kırılma dayanımı teorik dayanım değerinden düşüktür. Malzemedeki bulunan iç çatlaklar, gözenekler ve tane köşeleri gibi gerilim arttırıcı etmenler kırılma sebeplerindedir. Gerilim artışının derecesi çatlak boyuna ve çatlak ucu eğrilik yarıçapına bağlıdır. Seramiğin kırılma dayanımı yüzey bölgesinde basma gerilmeleri oluşturarak artırılabilir. Basma dayanımı değeri, çekme dayanımı değerinden 10 kat daha yüksektir. Seramiklerin bu özelliği, onları basınç altında çalışan iyi yapı malzemeleri yapar [11].

Seramikler genellikle yalıtkan ve dielektrik malzemelerdir. Elektriği iyi iletmezler ancak elektrik alanında tepki gösterirler. Elektriksel alan etkisinde oluşan polarizasyon nedeniyle yüzeylerinde yük depo edilir. Yüksek dielektrik özelliğine sahip seramikler kondansatör üretiminde dielektrik malzeme olarak kullanılır. Bazı seramiklerin bünyesindeki kuvars kristali ve baryum titanat mekanik etkiyi elektriksel tepkiye, elektriksel tepkiyi mekanik tepkiye çevirirler. Piezoelektrik denilen bu özelliğe sahip bu seramikler elektronik endüstrisinde sıklıkla kullanılır [11].

Geleneksel seramikler, porselen ürünlerden sıhhi seramik eşyalara kadar oldukça yaygın kullanım alanına sahiptir. Geleneksel seramikler yalıtkan özellikleri nedeniyle kullanılır. Bazı seramikler ise geleneksel seramiklerin niteliklerini taşımakla beraber, elektriksel ve ısıl olarak iyi bir iletkenlik özelliklerine sahiptir. Bu tür ileri teknoloji seramikleri yüksek sıcaklık ve yıpranma dayanımı, yüksek elastik modülü, yoğunluk, yüksek kimyasal kararlılık gibi üstün özellikleri sayesinde birçok uygulama alanında kullanılmaktadır. Günümüzde elektriksel iletkenliğe sahip seramikler modern teknolojiye önemli rol oynarlar. İletken özellikleriyle birlikte, düşük dielektrik

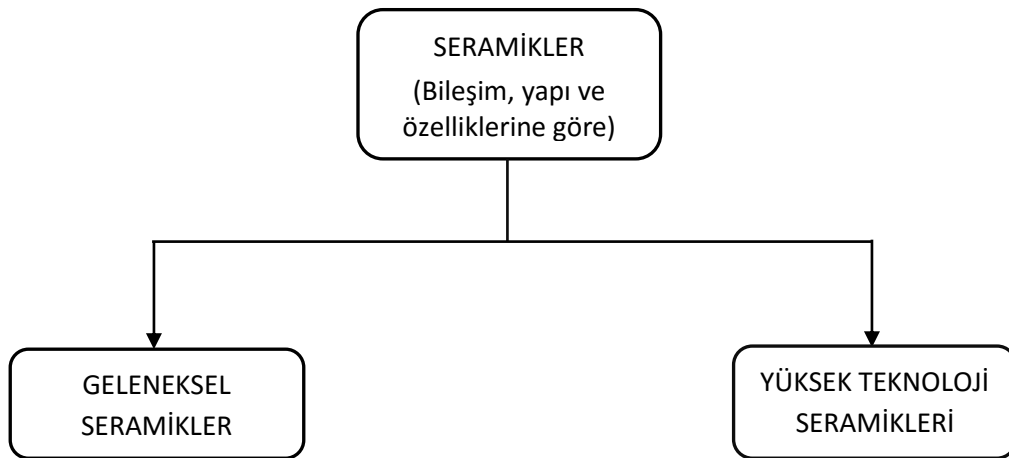
kayıp faktörleri, mükemmel ısıl kararlılıkları elektronik devrelerde kullanılmalarını sağlar [11].

2.3. Seramik Malzemelerin Kullanım Alanları

Seramikler, metalürji ve otomobil endüstrisi, biyomühendislik uygulamaları, optoelektronik uygulamalar, lazer malzemeleri, elektronik devrelerin alt tabakaları, kondansatörler, aşındırıcılar, yakıt hücreleri, nükleer santralleri vb. alanlarda önemli ölçüde kullanım alanına sahiptirler [11]. Bunların yanı sıra, tekstil makinalarında aşınmaya dayanıklı yapay iplik kılavuzları, yüksek hızlı torna tezgâhlarında kullanılan kesici uçlar, otomobillerde yüksek ivme sağlayan turbo yükleyici parçalar, hafif balistik yelek ve zırhlı araç koruyucu katmanlar, aç-kapa mekanizmalı musluklar, spor malzemeleri, ortopedik protezler, özel lambalar, bilyalar, potalar, kimya sanayi parçaları gibi uygulama alanları vardır [15].

2.4. Seramik Malzemelerin Sınıflandırılması

Genel olarak metalik ve organik esaslı olmayan tüm malzemeleri seramik sınıfına almak mümkündür. Bundan dolayı özellikle doğada bol miktarda bulunan metal oksitler başta olmak üzere silikatlar, camlar, cam-seramikler, karbürler, nitrürler, borürler ve çimento türündeki malzemeler seramik sınıfına girmektedirler. Ayrıca seramik malzemelerin kendi aralarında metallerle ve polimerlerle yaptıkları kombinasyonlara da “kompozit malzemeler” adı verilir [16]. Seramik malzemeleri geleneksel ve ileri teknoloji seramikleri olarak iki ana grupta incelemek mümkündür. Şekil 2.1’de seramiklerin sınıflandırılması gösterilmektedir.



Şekil 2.1. Seramiklerin sınıflandırılması

2.4.1. Geleneksel seramikler

Geleneksel seramikler yaygın olarak kil, kaolen ve feldspat gibi hammaddelerden üretilen fayanslar, karo ve porselenler, sağlık gereçleri, süs ve mutfak eşyaları, tuğla ve kiremitler, elektrik yalıtım malzemeleri, refrakterler, seramik-camlar ve çimento malzemeleridir [17]. Bu tür seramikler genelde kil, cam ve silika camlarını içermektedir. Killerin bileşimini genellikle sulu alüminyum silikatların oluşturmasıyla birlikte, bir kısım kil minerallerinde alüminyum yerine magnezyum veya kısmen demir yer almaktadır. Kimyasal bileşiminde başta Al_2O_3 ve SiO_2 olmak üzere temel metal oksitleri barındırırlar. Killer Al_2O_3 ve SiO_2 'in yanı sıra türlerine göre farklı oranlarda Fe_2O_3 , TiO_2 , MgO , CaO , Na_2O ve K_2O gibi oksitleri de içerirler. Örneğin seramik endüstrisinde yaygın olarak kullanılan kaolinitin ampirik formülü ($Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$) olarak bilinir. Silika (SiO_2), feldspat (K_2O ya da $Na_2O.Al_2O_3.6SiO_2$) gibi minerallerin boraks ($Na_2B_4O_7.10H_2O$), borik asit (H_3BO_3), sodyum nitrat ($NaNO_3$), potasyum karbonat (K_2CO_3), kriyolit (Na_3AlF_6), demir ve kurşun oksitler ile kombinasyonu sonucunda değişik seramik malzemeleri elde edilir. Bu tür kombinasyonlarda silika, seramik yapıların ateşe direncini artırır. Feldspat ise eritici rolü oynar [15]. Geleneksel seramikler grubunda yer alan refrakterler, yüksek alüminalı, silisyum alümina esaslı, manyezit, krom-manyezit esaslı, fosferitler, süper refrakterler, zirkon esaslı olarak alt gruplara ayrılır. Refrakterler %40'ı ateş-kili ürünlerinden, %40'ı ise manyezit, kromit vb. ağırlıkla kil olmayan malzemelerden oluşur. Refrakter malzemeler fırınlarda kaplama olarak, ısı yalıtımında, potalarda, filtre, kalıp ve ısıtma elemanları olarak son derece önemli uygulamaları olan seramik türlerindedir [18].

Geleneksel seramikler grubunun büyük bir kısmını ise çeşitli camlar meydana getirir ve genel olarak bu camlar sodyum-kalsiyum-silikat camları olarak bilinir. İkinci önemli kısmını ise kireç ve çimento ürünleri meydana getirir. Bu alanda en fazla bulunan malzeme ise inşaat alanında kullanılan hidrolik çimentolardır. Geleneksel seramiklerin diğer bir kısmı olan beyaz ürünler ise çanak-çömlek, porselen ve ince taneli porselen türevlerini kapsamaktadır. Başka bir grup ise kil ürünleridir ve bu gruba ait üyeler genelde tuğla ve karo gibi inşaat malzemeleridir. Bir başka grup ise porselen emayelerdir ve bunlar esasen metalin üzerine kaplanan silikat camsı kaplamalardır [6].

2.4.2. İleri teknoloji seramikleri

Seramik endüstrisi sürekli değişen ve dolayısıyla gelişen bir endüstridir. Nitelik ve nicelik olarak bakıldığında büyük miktarlardaki geleneksel seramik üretiminin yanında özellikle son 40-50 yıl içerisinde birçok yeni çeşit seramikler de geliştirilmiştir. Bu malzemeler sahip oldukları değişik ve yeni özelliklerinden dolayı ilgi çekici hale gelmiştir. Geleneksel seramiklerden farklı olarak daha yüksek sıcaklıklara dayanabilen, üstün mekanik ve karakteristik elektriksel özelliklere sahip, daha kararlı bir kimyasal dayanımı olan seramikler elde etmek için saflaştırılmış, içyapıları çok iyi derecede denetlenmiş, üretim prosesleri kusursuz mikro hatta nano yapılar elde edilecek şekilde tasarlanmıştır [19].

İleri teknoloji seramikleri, mühendislik seramikleri ya da teknik seramikler olarak da isimlendirilirler ve üstün mekanik özellikler, korozyon/oksidasyon direnci veya elektriksel, optik ve/veya manyetik özellikler taşıyan malzemelerdir. Bu malzemeler, atomik, elektronik, tane sınırı, mikro yapı ya da makro yapının çeşitli basamaklarının karşılıklı etkileşimini de kapsayan geliştirilmiş temel ilkelerin deneysel olarak kullanılmasıyla elde edilirler. Bu yapısal basamaklar arasındaki etkileşimler vasıtasıyla elde edilecek ve kullanılacak alana göre değişen malzemeler elde edilir [1].

İleri teknoloji seramiklerinin geliştirilebilmesi için termodinamik, kinetik, faz diyagramı ve kristal yapı için ciddi bir alt yapıya gereksinim vardır ve bu alt yapının da etkin bir şekilde kullanılması gerekmektedir. Bu alt yapının etkin bir şekilde sürdürülebilmesi, daha da gelişmesi, mikroyapısal özellikler ve performansın karşılıklı ilişkilerinin net bir şekilde çözümlenmesinin ve analizlerinin yapılmasına bağlıdır [1].

İleri teknoloji seramikleri geleneksel seramiklere göre daha yüksek saflıkta içeriklere ve daha denetimli bileşimlere sahiptirler. Bu tür seramikler için kullanılan hammaddeler genellikle doğal hammaddelerin saflaştırılmasıyla elde edilirler. Saf ya da safa çok yakın alüminyum oksit (alümina, Al_2O_3), zirkonya (ZrO_2), magnezyum oksit (magnezya, MgO), berilyum oksit (BeO), silisyum karbür (SiC) ve silisyum nitrür (Si_3N_4) gibi bileşenlerden (karbürler, nitrürler, borürler ve oksitler) oluşur. Bu tür seramikler ince tozlar kullanılarak elde edilirler ve kullanılan bu tozların karakteristik fiziksel özellikleri, bulk (yığın), kimyasal ve yüzey özellikleri vardır. Üretim sürecinde hataları minimuma indirmek için bu karakteristiklerin karşılıklı etkileşimlerinin ve sürecin parametrelerinin iyi analiz edilmesi önemli bir aşamadır. İleri teknoloji seramiklerinin varlığını kabul ettirip geniş bir alan tarafından kabul görüp geniş bir uygulama alanına

erişmesi öyle pek de hızlı gelişmemektedir. Kendal'a göre ileri teknoloji seramiklerinin güvenilirliğinin yeterli olmamasının başlıca nedenleri şunlardır:

1. Tozların yeterli olmamaları. Örneğin, tozlar %0,1–10 oranında büyük aglomeralara sahiptir ve bu aglomeralar var olan kayma kuvvetleri vasıtasıyla dağıtılamamaktadır.

2. Yaş bünye üretimi safhasında ilk başta kullanılan yöntem olan kuru şekillendirmeden kaynaklanan bir takım problemler meydana gelmektedir. Örnek olarak kuru presleme ile üretilen ürünlerin köşe ve kenarları daha düşük yoğunluktadır.

3. Düşük bozunma dayanımı ve seramik parçalarının güvenilirliği yoktur. Örnek olarak yapıdaki hata ve boşluklar numunenin dayanım gücünü azaltmaktadır [12].

İleri teknoloji seramiklerini geleneksel seramiklerden ayıran en önemli özellik ileri teknoloji seramiklerinin tek (Al_2O_3 , ZrO_2 , Si_3N_4) veya iki fazdan ($MgO-Al_2O_3$, $Y_2O_3-ZrO_2$, $Na_2O.5Al_2O_3$) oluşması, geleneksel seramiklerin de birçok fazdan oluşmasıdır (Bkz. Tablo 2.1). Bu farklılık yukarıda da bahsedildiği gibi bu seramiklerin hammaddelerinden kaynaklanmaktadır. Bir ileri teknoloji seramiğinin kristal yapısı genellikle basittir, ortalama tane boyutu ise geleneksel seramiklere göre daha küçüktür. Yüksek saflıkta olduğu için de özellikleri daha iyi denetlenebilir.

Tablo 2.1. Geleneksel ve ileri teknoloji seramiklerinin karşılaştırılması [17]

	Geleneksel Seramikler	İleri Teknoloji Seramikleri
Hammadde	Doğal hammaddeler (kil, kaolen, kuvars, feldspat...)	Yapay hammaddeler (Al_2O_3 , SiC, Si_3N_4 , B_4C , ZrO_2 ...)
Şekillendirme	Slip döküm	İzostatik pres, ekstrüzyon
Sinterleme	Yüksek sıcaklıkta sinterleme işlemi	
Mikroyapı	Çok fazlı ve kaba taneli yapı Optik mikroskopla inceleme	Bir veya iki fazlı, ince taneli yapı SEM, TEM ile inceleme
Maliyet	Düşük	Yüksek

2.4.2.1. Fonksiyonel seramikler

Maddenin elektronik yapısı nedeniyle ortaya çıkan dielektrik, elektriksel ve ısı iletkenlik ile manyetik özelliklerin kullanıldığı uygulamalar genel olarak "fonksiyonel amaçlı seramikler" şeklinde tanımlanır. Örneğin, ferrit olarak bilinen fonksiyonel amaçlı

seramik malzemelerin ana bileşeni demir oksit (Fe_2O_3)'tir ve farklı oksit seramiklerin yapısına katıldığında, o seramiklerin manyetik özelliklerinde arzu edilen yönde değişiklikler yapılmasını sağlar. Fonksiyonel seramik malzemeler çevreden algıladıkları sinyalleri elektronik yapılarında ortaya çıkabilecek değişikliklerle ortaya koyarlar [17]. Bu değişikliklerin belirlenmesi ve analizi bize bu seramiklerin fonksiyonel işlevlerini verir. Örneğin, ZnO ve SiC gibi malzemeler yüksek enerji nakil hatlarında sistemin voltajını indirgeyerek cihazları aşırı yüklenmeden korurlar [17].

Fonksiyonel seramikler tasarım ve proses yönünden oldukça üstün malzemeler olduğundan, seramiklerdeki temel araştırmaların büyük bir kısmı bu alan üzerine yapılmaktadır. Bunlara ek olarak, ergimiş fazın katılaştırılması, tozların şok dalgaları ile sinterlenmesi ve mikro-ışın teknolojisi vb. gibi bazı yeni yöntemler, fonksiyonel seramiklere yeni kullanım alanları oluşturmuştur. Örneğin hızlı soğutulmuş $PbTiO_3$ ve $LiNbO_3$ çok yüksek dielektrik sabitine sahiptir. Katı-elektrolitler, gaz sensörü, elektronik bellekler, pil ve iyon pompası olarak kullanabilmektedir. Kısmen stabilize zirkonya, demir-çelik endüstrisinde ve oksijen pompalarında başarı ile kullanılmaktadır [17].

2.4.2.2. Yapısal seramikler

Seramik malzemelerin kırılma dayanımı ve aşınma direnci gibi mikroyapısal değişkenlerden etkilenen özellikleri ile sertlik, yoğunluk, ısıl dayanım, yüksek elastik modülü gibi kristal yapısı ve atomlar arası bağlanmadan etkilenen özelliklerinin önem kazandığı durumlarda üretilen türlere denir. Bu nedenle yapıları fonksiyonel seramiklere göre daha karmaşıktır. Yapısal seramiklerde özellikle Al_2O_3 , ZrO_2 , Si_3N_4 , SiC, B_4C , TiC, TiB_2 , TiN gibi bileşiklerin ikili, üçlü ya da çoklu bileşimlerinden yararlanılır.

Tekstil manikalarında aşınmaya karşı dayanıklı yapay iplik kılavuzları, yüksek hızlı torna tezgâhlarında kullanılan kesici uçlar, otomobillerde yüksek ivme sağlayan turbo yükleyici parçalar, madencilik ve çimento sektörü, hafif balistik yelek ve zırhlı araç koruyucu katmanları, musluklar, spor malzemeleri, medikal protezler, bilyalar, potalar, kimya sanayi parçaları gibi uygulama alanlarına sahiptir [15].

2.5. Sinterleme

En genel tanımı ile sinterleme, parçacıkların birbirine bağlanmasını sağlayarak önemli ölçüde mukavemet artışına ve özelliklerin iyileşmesine sebep olan ısıtma işlemidir. Sinterleme işlemi, tozların mutlak ergime sıcaklıklarının Kelvin cinsinden

değerlerinin 2/3'ü ile 3/4'ü arasındaki sıcaklıklarda belirli sürelerde bekletilerek tozlar arasında bağ oluşumu ile şekillendirilmesidir [18].

Sıkıştırılmış tozlardaki bağlanma, sadece yüzeylerin birbirine yapışık şekilde durması nedeni ile zayıf bir bağlanmadır. Sinterleme ile parçacık temas noktaları artmakta, atomlar ve iyonlar arasında fiziksel bir bağ oluşmaktadır. Sıcaklık arttıkça kontak noktalarında kaynaşma olur ve gözenekler kapanmaya başlar. Sinterleme sürecini ve sinterlenen mikro yapıyı difüzyon katsayısı, yüzey gerilimi, parçacık boyutu gibi birçok parametre vardır [20]. Sinterlenen malzeme, parlatma ve diğer mekanik işlemlerden sonra doğrudan kullanıma hazır hale gelir. Tek fazlı sistemlerde (saf toz kullanımında) sinterleme tamamen katı fazda gerçekleşir [11].

Sıkıştırılarak gözenekli bir form kazandırılmış seramik tozlarının sinterlemesi sonucunda, özgül yüzey alanının küçülmesi, parçacık temas noktalarının büyümesi ve buna bağlı olarak gözenek şeklinin değişmesine ve gözenek hacminin küçülmesine neden olan ısıl olarak aktive edilmiş malzeme taşınımı olayı olarak tanımlanır. Diğer bir ifade ile sinterleme, gözenekli yapıda sıkıştırılmış toz parçacıkların gözeneksiz yapıya sahip malzemeye dönüştürmek için bir ısıl işlem uygulamasıdır. Bu işlemde katı-gaz etkileşimi ve kimyasal tepkimeler vardır. Ayrıca süreç birçok malzeme taşınım olayını içeren karmaşık bir mekanizmaya sahiptir. Sinterleme, temas noktalarının katı hal bağına dönüşümü ile başlamış olur. Burada bir parçacığa ait yüzey atomu en az iki parçacık tarafından paylaşılır duruma geçer [20].

Sinterleme, ileri teknoloji seramiklerinin üretiminde en önemli aşamalardan birisini oluşturmaktadır. Sinterleme sonunda malzemenin mikro yapısı, malzemenin fizikokimyasal özelliklerini de doğrudan etkileyeceği için, sinterlemeye etki eden optimum parametrelerin belirlenmesi gerekmektedir [20].

Genelde sinterleme işlemi, katı hal sinterlemesi ve sıvı faz sinterlemesi olarak iki başlık altında toplamak mümkündür. Katı hal sinterlemesi, sıkıştırılmış tozların katı halde sinterleme sıcaklığında yoğunlaşmasıyla, sıvı faz sinterlemesi ise sinterleme esnasında sıvı bir fazın bulunması ile gerçekleşmektedir [20].

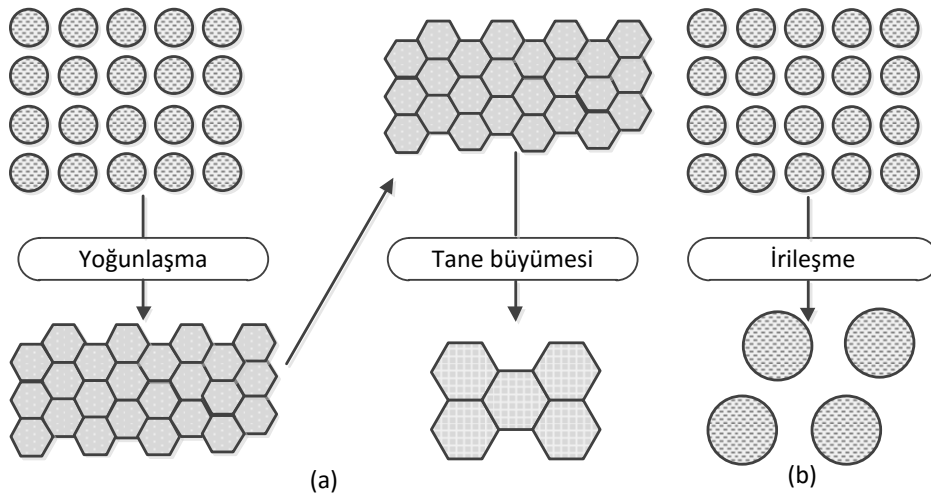
2.5.1. Katı faz sinterlemesi

Katı faz sinterlemesi, hiçbir sıvı fazın var olmadığı durumu ifade eder. Sinterleme esnasında etkili olan makroskopik itici kuvvetler yüzeylerdeki fazla enerjidir. Bu durum;

(i) İrileşmeye yol açan, ortalama tane boyutunun azalması sonucu toplam yüzey enerjisinin azalmasıyla (Şekil 2.2-a)

(ii) Yoğunlaşmaya neden olan, katı/buhar ara yüzeylerinin giderilmesi ve tane sınırı bölgesinin oluşumu, bunu takip eden tane büyümesi (Şekil 2.2-a) ile gerçekleşebilir. Bu iki mekanizma genellikle rekabet halindedir. Eğer yoğunlaşmaya yol açan atomik prosesler baskınlaşırsa, gözenekler küçülür ve zamanla yok olur, sıkışık bünye büzüşür. Ama irileşmeye yol açan atomik prosesler daha hızlıysa, hem gözenekler hem de taneler zamanla büyür (Şekil 2.2-b).

Sinterlemenin birinci aşamasında ısıtma ile birlikte boyun oluşumları başlar, ancak henüz yeterli seviyede kütle akışı yoktur. Bir sonraki aşamada gözenek yapısı daha düzleşir ve birbirine bağlı silindirik gözenekler ortaya çıkar. Sinterlemenin son aşamasında ise tane büyümeleriyle birlikte malzeme, daha az taneli ve daha az boşluklu bir mikro yapıya ulaşılır [17].



Şekil 2.2. Toplanan tanelerin enerjisini düşürebileceği iki durumun şematik gösterimi
(a) Yoğunlaşmayı takip eden tane büyümesi (b) Küçük tanelerin büyüdüğü kabalaşma [11]

2.5.2 Sıvı faz sinterlemesi

Yüksek ve düşük ergime sıcaklığına sahip farklı tozların sinterlenmeleri sırasında oluşan sıvı faz sinterlemesi düşük ergime sıcaklığına sahip toz parçacıklarının ergiyerek katı tanelerin etrafını sarması ve kaynaşması, bu sıvı köprü yardımı ile sağlanması prensibine dayanır. Sıvı faz sinterlemesi üzerine gerçekleştirilen çok sayıdaki araştırmalar sonucu bu sürecin üç aşamada oluştuğu kabul edilmiştir. Bu aşamalar sırasıyla sıvı

akışıyla yeniden düzenlenme aşaması, çözünme, yeniden çökelme aşaması, katı hal sinterlenmesi aşamasıdır [11].

Sıvı faz sinterleme, birçok ticari uygulamada sıkça kullanılan bir üretim yöntemidir. [60, 63] Bu yöntemin başlıca avantajları, düşük sinterleme sıcaklıkları ile hızlı yoğunlaşma ve homojenleşmesidir. Yüksek nihai yoğunluklara sahip ve katı-faz sinterlenmiş malzemelerden daha üstün mekanik veya fizikokimyasal özellikler gösteren mikro yapıları da önemli avantajlarından. Katı parçacıklar arasındaki sıvı faz tarafından oluşturulan hızlı yayılım yollarından dolayı kimyasal homojenleşme sıvı faz sinterleme sırasında daha da hızlı gerçekleşir [11, 21]. Oluşan az miktardaki sıvı faz bile sinterleme işlemine önemli derecede katkıda bulunabilmektedir. Ancak, yoğunlaşma hızı yapıda oluşan sıvı faz miktarına bağlıdır ve bu sıvı faz miktarı da sisteme bağlı olarak hacimce %30'lara kadar olabilmektedir.

Sinterleme işlemi, yapıda sıvı fazın bulunmasına göre geçici sıvı faz ve kalıcı sıvı faz sinterleme olarak iki şekilde gerçekleşebilir. Geçici sıvı faz sinterlemede, oluşan sıvı faz yapıdaki katı faz ile reaksiyona girmekte ve sinterleme işleminin sadece belli süresinde sistemde bulunmaktadır. Bu çeşit sinterleme genellikle alaşım elementlerini homojenleştirmek için uygulanır ve sonuçta bir katı çözelti oluşturulur. Oluşan sıvı faz bileşenler arasındaki temas alanlarını artırır ve yayılımı kolaylaştırır. Kalıcı sıvı faz sinterlemesi ise sert metallerin, yüksek hız çeliklerinin ve birçok seramik sistemin sinterlenmesi sırasında meydana gelir. Buradaki hedef, yüksek mukavemet ve tokluğun bir arada olduğu mümkün olabilecek en yüksek yoğunlaşmaya ulaşmaktır. Sıvı faz sinterlemenin avantajlarının yanısıra dezavantajları da vardır. En önemli avantajı ise, sinterleme işleminin hızlı olmasıdır. Yapıda oluşan sıvı faz, katı faz sinterlemeye göre daha hızlı atomik yayılım meydana getirmektedir. Katı parçacıklar sıvı faz tarafından ıslatılmakta ve bu sıvı fazın etkisi ile ortaya çıkan kılcal kuvvetler parçacıkları birbirlerine doğru çekmekte ve dıştan bir basınç olmaksızın hızlı kompakt yoğunlaşması meydana gelmektedir. Bu sıvı faz ayrıca, parçacıklar arasındaki sürtünmeyi de azaltarak katı parçacıkların hızlı bir şekilde yeniden düzenlenmelerine olanak sağlamaktadır. Bunlara ek olarak, keskin parçacık köşe ve kenarları yüksek kimyasal potansiyele sahip olmalarından dolayı sıvı faz içerisinde çözünmekte, böylece daha etkili bir ikincil paketlenme meydana gelmektedir. Birçok sinterleme sisteminde, daha yüksek erime sıcaklığına sahip olan faz, aynı zamanda daha sert olan seramik fazdır. Bu tür bir sinterlemenin sonucunda genellikle, sert faz miktarının daha fazla olmasına rağmen,

sünek davranışa sahip sinterlenmiş iki fazlı kompozit malzemeler elde edilir. Sıvı faz sinterlemede karşılaşılan en büyük sorun sinterleme sırasında fazla miktarda oluşan sıvı fazın kompaktın şeklinin bozulmasına sebep olmasıdır [20-21].

2.6. CCTO Seramikler

Bu tip malzemeler, CaCO₃, CuO, TiO₂ ve MgO'nun belirli oranlarda bir karıştırıcı vasıtasıyla karıştırılıp belirli süre ve sıcaklıkta sırasıyla sinterleme ve kalsinasyon süreci esnasında meydana gelen kimyasal tepkimeler sonucunda oluşan CaMgCu₃Ti₄O₁₂ seramik ürünlerin kısaltılmış şekilde gösterilmesidir. Bu numunelerin gösteriminin açık şekilde ifade edilmesi Ca_{1-x}Mg_xCu₃Ti₄O₁₂'dir ve oluşumunun açık kimyasal tepkime olarak gösterilmesi şöyledir:



Burada elde edilmek istenen numunenin farklı özelliklerine göre değişik x değerleri alması sonucunda farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip CCTO numuneleri elde etmek mümkün olmaktadır. Bu numuneler seramiklerin farklı bir çeşidi olduğundan dolayı seramik özelliklerinin çoğunu bu maddeler için rahatça görebiliriz.

Tek kristal seramik malzemeler için ortamın *bağlı geçirgenlik katsayısı* (ϵ_R) yaklaşık olarak 80000'dir. Yığın (bulk) malzemelerin bağlı geçirgenliğinin yaklaşık olarak 10000 değerinde olduğu keşfedilmiştir ki, bu değerler malzemelerin etkin bir şekilde kullanımı açısından oldukça yüksek değerlerdir. Bağlı geçirgenlik (ϵ_R) değerini ne kadar büyük elde edersek, o kadar fazla miktarda yük depolayabiliriz ve bu sayede daha da küçük elektronik aygıtlar üretebiliriz. Pek çok dielektrik malzemenin aksine bu malzemeler -173°C ve +327°C sıcaklık aralığında büyük bağlı geçirgenlik değerine sahiptir ve bu özelliğinden dolayı geniş bir uygulama alanına sahip olur. Neredeyse sıcaklıktan bağımsız bir dielektrik sabiti değerine sahip olduğunu söylemek yanlış olmayacaktır. Ayrıca, bu söz konusu malzemeler için 1 MHz frekans değerine kadar iyi bir stabilite söz konusudur [1]. Bu malzemeler 35 K gibi sıcaklık düşme değerinde herhangi bir faz geçişi gözlemlenmemiştir [22]. Diğer taraftan bahsedilen tüm bu avantajların yanında, hâlâ sebebi tam olarak bilinmeyen kayıp tanjant ($\tan \delta$) değerinin yüksek olması bir dezavantaj olarak teknolojik uygulamalara büyük bir engel teşkil etmektedir [23]. Öte yandan bu tip malzemelerde mevcut olan polarizasyon mekanizmalarının varlığı bu malzemelerin büyük dielektrik katsayılarına sahip olduğunu gösterir [24]. Bu malzemelerin kullanım alanlarından bahsetmek gerekirse, çoklu tabaka

kondansatörlerinin son jenerasyonlarında pek çok uygulaması mevcuttur. Öte yandan dielektrik düzlemsel antenlerde, RC devrelerinde, mikrodalga aygıtlarda da birçok uygulamalarını görmek mümkündür. Bunlara ilaveten, özellikle malzemelerin minyatürizasyona uygun olmasından dolayı Dynamic Random Access Memory ya da DRAM'larda yaygın bir kullanım alanına sahiptir.

3. DİELEKTRİKLER

3.1. Giriş

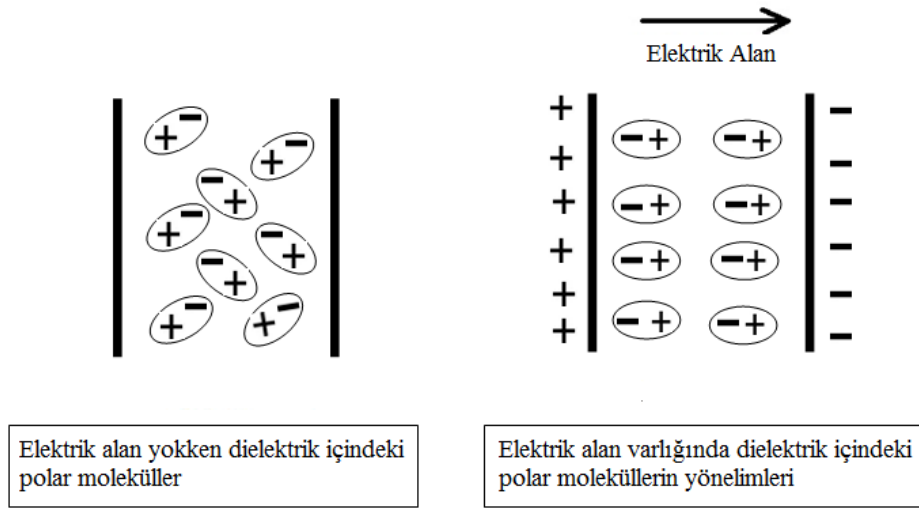
Genelde malzemeler, elektriksel özelliklerine göre *iletkenler*, *yarı-iletkenler* ve *yalıtkanlar* veya *dielektrikler* olmak üzere üç farklı türde gruplandırılır. Bir elektrik alanın etkisinde kaldığında elektrik akımını ileten, elektriksel iletkenlikleri 10^5 S/m'den daha büyük olan altın, gümüş, bakır gibi maddelere iletken adı verilir. İletkenlikleri, 10^{-8} S/m'den daha küçük olan maddelere de dielektrik maddeler denir. İletkenlerle dielektrikler arasında yer alan maddelere ise yarıiletken adı verilir.

Bir atomun basit modeli, artı yüklü çekirdek ile yörüngesindeki elektronlardan oluşur. Fiziksel olarak, iletkenlerin atomlarının en dış yörüngesindeki elektronlar kolaylıkla bir atomdan diğerine geçiş yapabilirler. Metallerin çoğu bu grubun içerisinde yer alır. Buna karşılık dielektrik atomlarındaki elektronların hareketi ise belirli yörüngelerde sınırlıdır ve normal şartlar altında, dışarıdan bir elektrik alan uygulansa dahi serbest hale gelmezler. Bu mikroskobik yer değiştirmeler iletkenlerdeki kadar dramatik olmasa da, toplam etki dielektrik maddelerin karakteristik davranışlarını belirler. Katıların bant teorisine göre, elektronlar için izin verilmiş enerji bantları vardır. Her bir bant, birçok yakın aralıklı ayrı enerji durumlarından oluşur. Bu enerji bantları arasında, katı atomu elektronlarının duramayacağı, yasaklanmış bölgeler ve aralıklar olabilir. İletkenler, elektronlarla kısmen dolu bir üst enerji bandına veya kısmen dolu olan üst üste binmiş bant çiftine sahiptir. Dolayısıyla bu bantlardaki elektronlar, enerjilerindeki küçük bir değişimle birinden diğerine hareket edebilirler. Dielektrikler, üst bantları tamamen dolu olan malzemelerdir ve bu nedenle iletim normal olarak oluşmaz. Çünkü bir sonraki daha yüksek bant ile büyük bir enerji aralığı vardır [25]. Dielektrik maddelerin 4 eV'dan daha büyük bir yasak enerji aralığına sahip olduğu kabul edilir. Dielektrikler kondansatör üretimi ve yalıtkan olarak iki ana uygulama alanına sahiptir. Dielektrikler elektriği iyi iletmezler fakat uygulanan elektrik alandan etkilenirler. Elektrik alan içerisinde elektronların yer değiştirmesiyle elektrik yük merkezleri kayar ve bunun sonucunda elektriksel kutuplanma oluşur.

3.2. Dielektrik Polarizasyon (Kutuplanma)

Atom ve moleküllerde dipolleri bir \vec{E} dış elektrik alanı indükler. Alan ne kadar güçlü olursa, polarizasyonun derecesi de o kadar güçlü olur. Bu maddeleri dielektrik maddeler olarak adlandırırız. Bu alan etkisi ile dielektrik maddedeki pozitif ve negatif

yükler oluşan elektrostatik kuvvetin etkisiyle zıt yönlerde küçük küçük yer değiştirirler (Bkz. Şekil 3.1). Bunun sonucunda, elektrik yük merkezleri kayar ve elektriksel polarizasyon meydana gelir. Dielektrik bütün olarak yük bakımından nötr olmakla beraber polarize olur. Polarizasyon sonucunda dielektrik madde bir elektrik dipol momentini kazanır. Oluşan bu dipoller, dielektrik yüzeyinde elektriksel yük birikimi sağlar. Dielektrikler bu özelliğinden dolayı kondansatör yapımında kullanılırlar [25-26].



Şekil 3.1. Elektrik alan içerisinde dipollerin yönelimi [26]

Dielektrik bir madde bir \vec{E} dış elektrik alanın içine sokulduğunda, eğer bu madde nötr atomlar veya apolar moleküllerden oluşuyorsa, elektrik alanın etkisiyle her bir atom veya molekül alan yönünde küçük bir dipol momentini kazanır. Madde polar moleküllerden oluşuyorsa, her bir kalıcı dipol momentini üzerine etkileyen tork onu alan yönünde dönmeye zorlayacaktır. Madde içindeki ısısal çalkantı hareketi bu dönüşün tam olmasını engeller; moleküller sürekli birbiriyle çarpışarak bu süreci bozarlar. Bu nedenle, özellikle yüksek sıcaklıkta, hizaya geliş tam olmaz ve alan sıfırlandığında kaybolur [25].

Polarizasyon olayı esasen elektrik alanı vasıtasıyla meydana gelen, dipollerin elektrik alan yönünde belirli bir düzene göre yönelimleri olayıdır. Yani, dielektrik içinde polarizasyon oluşur. Bu durum karşılıklı elektronların atom çekirdeklerine göre yer değiştirmelerinden kaynaklanır. Bir dış elektrik alan uygulandığında 10^{-15} s mertebesi gibi çok kısa bir zamanda gözlenebilir. Bu etkinin derecesini veren polarizasyon vektörü şöyle tanımlanır:

$$\vec{P} \equiv \text{birim hacimdeki dipol momentini}$$

Dışarıdan bir elektrik alan uygulandığında söz konusu dielektriğin içerisinde \vec{E} elektrik alan vektörü ve \vec{P} polarizasyon vektörü olmak üzere iki tür vektör meydana gelir. Elektrik alan, yük etkileşmesinden kaynaklanan etkileşim gücüdür. Dışarıdan uygulanan bir dış elektrik alan vasıtasıyla \vec{P} polarizasyonunun değeri sayısal olarak bulunabilir. Herhangi bir noktadaki polarizasyon büyüklüğü dielektrik maddenin o noktasındaki elektrik alan şiddetiyle orantılıdır. Polarizasyon vektörü şöyle olmalıdır:

$$\vec{P} = \chi_e \cdot \epsilon_0 \cdot \vec{E} \quad (3.1)$$

Burada, ϵ_0 boşluğun geçirgenlik katsayısı, χ_e ise ortamın dielektrik uygunluğudur. Her maddenin χ_e katsayısı mikroskopik yapısına bağlıdır. (3.1)'de verilen eşitliğe uyan maddelere *lineer dielektrikler* denir.

(3.1) ifadesinde \vec{E} toplam alan olduğundan, hem serbest yükler ve hem de polarizasyondan kaynaklanabilir. Lineer ortamlar için,

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \epsilon_0 \vec{E} + \epsilon_0 \chi_e \vec{E} = \epsilon_0 (1 + \chi_e) \vec{E} \quad (3.2)$$

Buradan, \vec{P} yanısıra, \vec{D} 'nin de elektrik alanla orantılı olduğu görülmektedir. Eğer,

$$\epsilon_R = \epsilon_0 (1 + \chi_e) \quad (3.3)$$

olursa,

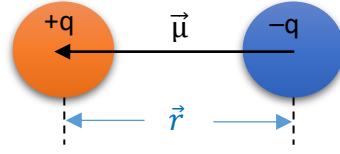
$$\vec{D} = \epsilon_R \vec{E} \quad (3.4)$$

ifadesi elde edilir [26].

Burada ϵ_R 'nin ortamın *bağıl geçirgenlik katsayısı* olduğu (2.3.2.1)'de verilmişti. Boşlukta polarize olacak madde olmadığında, uygunluk sıfır ve dolayısıyla da geçirgenlik ϵ_0 olur. ϵ_0 sabitine *boşluğun geçirgenliği* denmesinin sebebi de bu yüzdendir. Burada boyutsuz bir katsayı daha tanımlanacak olursa,

$$K = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = 1 + \chi_e \quad (3.5)$$

Dielektrik malzemeler elektriği iletmezler, ancak uygulanan elektrik alandan etkilenirler. Elektrik alan etkisinde, elektron ve atomlar yer değiştirir. Elektrik yük merkezlerinin kaymasıyla oluşan polarizasyon, dielektrik içindeki elektrik alanını zayıflatır. Şekil 3.2 de gösterilen elektriksel dipoller, dielektrik malzeme yüzeyinde elektriksel yük birikimi sağlar.



Şekil 3.2. Elektrik dipol

Oluşan elektrik dipoller bir dipol momente sahiptirler.

$$\vec{\mu} = q \cdot \vec{r} \quad (3.6)$$

Burada, polarizasyon sonucunda q yüküne sahip dipol çiftleri arasında \vec{r} kadar mesafe vardır. $\vec{\mu}$ dipol momentini ise vektörel bir büyüklüktür ve yönü negatiften pozitifeye doğrudur.

Bir dipolün elektrik dipol momentinin dielektrik içindeki elektrik alan ile arasındaki bağıntı,

$$\vec{p} = \alpha \vec{E} \quad (3.7)$$

ile verilir. Burada α dipolün kutuplanabilirliği olup, birim alan başına düşen ortalama dipol momentidir. Dielektrik malzemede N tane dipol olduğu varsayılırsa toplam kutuplanma,

$$\vec{p} = N\alpha \vec{E} \quad (3.8)$$

olarak ifade edilir.

Dipol momentin büyüklüğü vektörel olup yönü pozitiften negatife doğrudur. Maddenin karakteristik özelliklerinden olan dipol momentin belirlenmesi vasıtasıyla incelediğimiz maddenin yapısal özellikleri hakkında fikir sahibi olabiliriz [25-27].

3.3. Polarizasyon Mekanizmaları

Dielektrik malzemelerde dört tür polarizasyon mekanizması vardır. Bunlar elektronik, iyonik (atomik), yönelimli ve ara yüzey (uzay) yük polarizasyonlarıdır. Her bir dielektrik mekanizma karakteristik bir rezonans ve durulma frekansına sahiptir. Uygulanan alternatif elektrik alanın frekansı dipolün dönme frekansına eşit olduğunda rezonans gerçekleşir. Eğer dipol sürtünmeli bir ortamda bulunuyorsa dönmesinde sönüm meydana gelir ve dipolün dönme frekansı uygulanan alanın frekansının gerisinde kalır. Bu durumda durulma gerçekleşir. Rezonans etkisi genellikle elektronik veya atomik polarizasyonda görülürken, durulma yani relaksasyon yönelimli polarizasyonda gözlenir [25-27].

3.3.1. Elektronik polarizasyon

Bir dış elektrik alanının uygulanmasıyla, atomda bir dipol momenti oluşacak şekilde elektronlar yörüngelerini değiştirirler. Yani, elektronların oluşturduğu negatif yük dağılımının merkezi çekirdeğin yük merkezine göre dış alanın etkisiyle atomik ölçekte kayar. Bunun sonucunda atomun simetrisi bozulur ve dielektrik içinde elektronik polarizasyon oluşur. Bu polarizasyon türü yüksek frekanslarda yani morötesi ve görünür bölge frekanslarında (10^{15} Hz) meydana gelir. Bu polarizasyon etkisi küçük ve geçicidir. Elektronik polarizasyon bütün atom veya iyonlarda oluşur ve bütün dielektriklerde gözlenir [25-27].

3.3.2. İyonik polarizasyon

Elektrik alana yerleştirilen iyonik bağlı bir malzemenin birbirine yakın pozitif ve negatif iyonları alan etkisiyle zıt yönlerde hareket ederek aralarındaki bağlar gerilir. Bunun sonucunda kutup çifti yani etkileşmeli çift-kutup momenti oluşur. Elektronik ve iyonik (atomik) polarizasyonun ortak yönü, her iki polarizasyon yüklerin alan yönünde birbirlerine göre konum değiştirmesinden oluşmaktadır. İyonik polarizasyon kırmızı ötesi veya civarındaki frekans bölgelerinde ($\sim 10^{12}-10^{13}$ Hz) gerçekleşir [25-27].

3.3.3. Ara yüzey (uzay) yük polarizasyonu

Homojen maddelerde gözlenen elektronik, atomik ve yönelimli polarizasyon tipleri atoma veya moleküle bağlı olan yüklerin hareketi ile gerçekleşir. Ara yüzey ya da uzay yük polarizasyonu heterojen maddelerde, amorf ve polikristal katılar ile tuzaklar içeren malzemelerde ortaya çıkar. Düşük frekanslı bir elektrik alan uygulandığında bu yük taşıyıcıları madde içerisinde belli bir uzaklığa kadar yer değiştirebilir. Maddenin ara yüzeyinde yer değiştiren bu yük taşıyıcıları (elektronlar ve iyonlar) tuzaklanabilir. Ayrıca, bu yük taşıyıcıları yer değiştiremediğinden hareketleri engellenir ve bu durumda uzay yükleri oluşur. Yüklerin ara yüzeyde birikmesinden dolayı oluşan bu polarizasyona ara yüzey yük veya uzay yük polarizasyonu denir [25-27].

3.3.4. Dipol polarizasyonu

Bu polarizasyonun mekanizması Debye tarafından açıklanmıştır. Bu polarizasyon tipinde elektrik alan etkisiyle moleküllerin ısı durumuna göre konumlanmasından dolayı ortaya çıkar. Bu polarizasyon türü sadece sıvı, gaz ve amorf viskoz maddelerde söz konusudur. Kristal maddelerde erime sıcaklığının altındaki bir sıcaklıkta dipol yönelmesi

olmadığından dolayı dipol polarizasyonu bu tür maddelerde söz konusu değildir. Buzlu su örneğinde olduğu gibi, moleküllerin gevşek bağlı olduğu bazı kristallerde dipol polarizasyonu görülebilir [25-26].

3.4. Değişen Bir Elektrik Alan Varlığında Dielektriğin Davranışı

3.4.1. Kutuplanma ve deplasman

Kondansatör plakaları arasına uygulanan elektrik alan zaman bağlı olursa, polarizasyon da zamana bağlı olur. Esasen polarizasyonun zamana bağlı olması demek polarizasyonun sebebini oluşturan yüklerin zamana bağlı olarak yer değiştirmesidir.

$$P(t)=\chi_e E(t) \quad (3.9)$$

Burada önemli olan nokta şudur ki χ_e ile gösterilen duyunluk zamana bağlı olmayıp sıcaklığa, basınca ve dielektriğin yapısına bağlı bir büyüklüktür.

$$D(t)=\epsilon E(t) \quad (3.10)$$

olur.

$$\epsilon=1+4\pi\chi_e \quad (3.11)$$

Sinüzoidal elektrik alanlar ise;

$$E(t) = E_0 \cos \omega t \quad (3.12)$$

olur. D(t) ile E(t) arasında ϕ kadar bir faz farkı vardır. Dolayısıyla,

$$D(t) = D_0 \cos(\omega t - \phi) \quad (3.13)$$

D_0 2 kadarlık bir faz farkına sahip olmak üzere 3. bölümdeki 14.denklem gibi iki kısma ayrılır:

$$D(t) = D_0 \cos \phi \cos \omega t + D_0 \sin \phi \sin \omega t \quad (3.14)$$

Denklem (3.14)'de Denklem (3.10) ve Denklem (3.12) yerine yazıldığında,

$$\epsilon E(t) = D_0 \cos \phi \cos \omega t + D_0 \sin \phi \sin \omega t \quad (3.15)$$

$$\epsilon E_0 \cos \omega t = D_0 \cos \phi \cos \omega t + D_0 \sin \phi \sin \omega t \quad (3.16)$$

$$\epsilon E_0 \cos \omega t = \epsilon'_{(\omega)} E_0 \cos \omega t + \epsilon''_{(\omega)} E_0 \sin \omega t \quad (3.17)$$

Denklem (3.16) ve Denklem (3.17) birbirine eşitlendiğinde,

$$\varepsilon'_{(\omega t)} E_0 \cos \omega t + \varepsilon''_{(\omega t)} E_0 \sin \omega t = D_0 \cos \phi \cos \omega t + D_0 \sin \phi \sin \omega t \quad (3.18)$$

Elde edilen Denklem (3.18) aşağıdaki gibi iki ayrı eşitlik olarak yazılabilir:

$$\varepsilon'_{(\omega)} E_0 \cos \omega t = D_0 \cos \phi \cos \omega t \quad (3.19-a)$$

$$\varepsilon''_{(\omega)} E_0 \sin \omega t = D_0 \sin \phi \sin \omega t \quad (3.19-b)$$

Buradan,

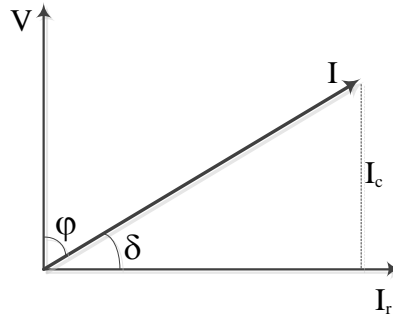
$$\cos \phi_{(\omega)} = \varepsilon'_{(\omega)} E_0 / D_0 \quad (3.20-a)$$

$$\sin \phi_{(\omega)} = \varepsilon''_{(\omega)} E_0 / D_0 \quad (3.20-b)$$

denklemleri elde edilir [25, 26].

3.5. Kayıp Tanjantı ve Dielektrik Kayıp

Alternatif bir potansiyel fark altında yüklü bir kondansatörün üzerinden geçen akım (I) ile potansiyel fark (V) arasındaki ilişki incelenirse, dielektriğin hiç güç kaybı olmadığı durumda (ideal durumda), kondansatör üzerinden geçen I akımı ile V potansiyel farkın arasındaki açı 90° olur. Kayıplardan dolayı, akım ile potansiyel fark arasında ϕ ile ifade edilen, polarizasyonun türüne ve sıcaklığa bağlı olan bir faz farkı açısı ortaya çıkar. Faz açısı, bir dielektrik malzemenin kayıplarını ifade eder. Eğer, faz açısı 90° 'ye yakınsa dielektrik yüksek kalitededir (Şekil 3.3).



Şekil 3.3. Bir dielektriğin akım şiddetinin gösterimi [27]

Burada I_r iletim akımını, I_c ise deplasman akımını gösterir. Faz açısını 90° 'ye tamamlayan açığa kayıp açısı denir. Kayıp açısı,

$$\delta = \frac{\pi}{2} - \phi \quad (3.21)$$

eşitliği ile gösterilir. İdeal bir dielektrik malzeme, alternatif elektrik alanı uygulanan kondansatörün arasına yerleştirildiğinde, akımın potansiyel farkın $\frac{\pi}{2}$ kadar önüne geçmesinden dolayı söz konusu dielektrik malzeme sistemden güç soğurmayacak ve dielektrik kayıp oluşmayacaktır. Bu durumun aksine gerçekte tüm malzemeler dielektrik kayba uğrarlar. Bunun nedeni ise akım ile potansiyel fark arasındaki faz açısının $\frac{\pi}{2}$ olması gerekirken tam olarak bu değerde olmayışıdır. Kayıp açısı arttıkça dielektrik kayıp da artar [27].

Elektrik alan (\vec{E}) ve deplasman akısı (elektrik akı yoğunluğu) (\vec{D}) sırasıyla

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i\omega t} \quad (3.22)$$

$$\vec{D} = \vec{D}_0 e^{i(\omega t - \delta)} \quad (3.23)$$

olarak ifade edilir. Elektrik alan ile deplasman akısı arasındaki ilişki,

$$\vec{D} = \varepsilon^* \vec{E} \quad (3.24)$$

dir. Burada, ε^* kompleks dielektrik sabitini gösterir. Eş.(3.22), Eş.(3.23) ve Eş. (3.24) bağıntılarından

$$\varepsilon^* = \varepsilon_s e^{-i\delta} = \varepsilon_s (\cos \delta - i \sin \delta) \quad (3.25)$$

elde edilir. burada, ε_s ($\varepsilon_s = \frac{D_0}{E_0}$) statik dielektrik sabitidir. Kompleks dielektrik sabiti

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' \quad (3.26)$$

olarak ifade edilir. ε' dielektrik sabitinin gerçel kısmı, ε'' ise sanal kısmıdır. ε' çoğu zaman ε_R olarak gösterilir.

Denklem (3.25) ve Denklem (3.26)'den

$$\varepsilon' = \varepsilon_s \cos \delta \quad (3.27)$$

$$\varepsilon'' = \varepsilon_s \sin \delta \quad (3.28)$$

bulunur. Bu iki denklemden kayıp tanjantı ifadesi aşağıdaki gibi elde edilir:

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (3.29)$$

Burada, ε' bağıl dielektrik sabiti ε'' ise bağıl kayıp faktörüdür.

Dielektrik kayıp aslında bir enerji kaybıdır ve elektrik alan tarafından soğrulur. Aynı zamanda, bu enerji ısı olarak ortaya çıkarak malzemenin ısınmasına neden olur.

Faz açısı için olan bu gecikme açısı δ olarak isimlendirilir. Gecikme miktarı ise $\tan \delta$ dir. Kayıp tanjantı olarak da bilinir [27].

3.6. Dielektrik Malzemelerin Sınıflandırılması

Dielektrikler polar ve polar olmayan dielektrikler olmak üzere ikiye ayrılırlar. Dış elektrik alanının olmadığı durumlarda dielektriğin küçük dipolleri net bir elektriksel moment oluşturmazsa, yani dipollerin belirli bir dönme durumları söz konusu değilse, bu tip dielektrikler *polar olmayan* veya *apolar dielektrikler* olarak isimlendirirler. Diğer bir ifadeyle dışarıdan bir elektrik alan uygulanmadığında bu dipollerin negatif ve pozitif kütle merkezleri çakışır ve birbirlerini nötrlerler [18].

Apolar dielektrikler simetri içeren moleküllerden oluşur ve bu moleküllerin pozitif ve negatif yük merkezleri çakışıktır. Bu tür malzemeler, silisyum (Si), karbon (C), sıvı, gaz veya katı fazdaki asal elementler gibi tek tip atomdan oluşur. Ayrıca, bu tür dielektriklerde, elektrik alan yokken, elektrik polarizasyon vektörü ve toplam dipol moment sıfıra eşittir. Apolar bir molekül polarize olduğu zaman, yerdeğiştiren yükleri geri çağırıcı kuvvet etki eder. Dış elektrik alan tarafından yüklere etkiyen kuvvet, geri çağırıcı kuvvetlere eşit oluncaya kadar yükler birbirlerinden ayrılırlar. Geri çağırıcı kuvvetler molekülden moleküle göre değişir ve bu nedenle yüklerin yer değiştirmesi de farklı olur. Moleküllere uygulanan elektrik alan arttıkça, yönelme derecesi artar. Dielektriğin molekülleri daimi dipol momentine sahip değilse, dış elektrik alan bir miktar yük ayrışmasına sebep olur ve bu da dış elektrik alanın bir miktar azalmasına neden olur. Ayrıca, apolar dielektriklerde uygulanan dış elektrik alan başlıca değerlik elektron bulutunun yer değiştirmesine sebep olabilir. Bundan dolayı, apolar malzemelerde sadece elektronik polarizasyon oluşur. Apolar moleküllerde, soğurma rezonans frekansında oluşur. Görünür bölgeden morötesi bölgesine kadar olan frekans aralığında rezonans olayı meydana gelir. Rezonans frekansından daha düşük frekanslar için, dielektrik sabiti frekanstan bağımsız ve statik dielektrik sabitine eşit olur [18].

Öte yandan bu dipollerin negatif ve pozitif kütle merkezleri çakışmadığı durumlarda dışarıdan bir elektrik alan uygulanmasa bile toplam dipol moment sıfırdan farklı olur ki bunlar da polar dipol moment sınıfına girer ki, bu tip maddelerden oluşmuş maddelere de *polar dielektrik madde* denir. Herhangi bir molekülün polar olup olmadığı onun kimyasal formülünden belirlenemez. Örneğin, karbondioksitin (CO_2) ve suyun (H_2O) kimyasal formülleri benzer olmasına rağmen CO_2 simetrik yapıya sahip olduğundan polar değil fakat su molekülü ikizkenar üçgen biçiminde olduğundan polar özellik gösterir. Hidrokarbonların çoğu hemen hemen hiç polar özellik göstermezler. Böyle dielektrik malzemenin moleküllerinin pozitif ve negatif yük merkezleri çakışık

değildir. Bu tür dielektriklerde, elektrik alan iyonların göreceli konumlarının esnek yer değişmesinde olduğu gibi değerlik elektron bulutlarının esnek yer değiştirmesine neden olacaktır. Yani, elektrik alan etkisi ile iyonlar birbirine göre konumlarını değiştirir. Bundan dolayı, bu dielektriklerde hem elektronik hem de iyonik kutuplanma meydana gelir. İyonik kristaller, bazı oksitler, parafinler, benzen ve karbon tetraklorür gibi yapılar bu tür malzemelere örnek olarak verilebilir. Ayrıca, bu malzemelerde soğurma iki rezonans frekansında oluşur. Bunlardan biri optik frekans diğeri daha düşük rezonans frekanslarda yani kızılötesi bölgesidir. Optik frekans bölgesinde elektronik kızılötesi bölgesi ise iyonik polarizasyon meydana gelir. Bu durumda toplam polarizebilite,

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_i \quad (3.30)$$

ile verilir.

Kalıcı dipol momentine sahip moleküllerden oluşan dielektrik malzemelere ise *dipolar dielektrikler* adı verilir. Bu malzemelerde, yönelimli polarizasyon sonucunda dış elektrik alan kalıcı dipollerin uzaysal yönelimine sebep olur. Bu yönelme işlemi, sıvılarda, gazlarda ve belirli bir sıcaklık aralığında bazı katılarda (katı hidroklorik ve sülfürik asit gibi) meydana gelir. Dipolar malzemelerde, üç temel polarizasyon (elektronik, iyonik ve yönelimli) mekanizması ortaya çıkar ve toplam polarizebilite

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_i + \alpha_0 \quad (3.31)$$

ile verilir [18, 28].

4. DENEYSEL ÇALIŞMALARDA KULLANILAN MALZEMELER VE UYGULANAN YÖNTEMLER

CCTO seramiklerinin üretilmesinde çeşitli yollar mevcuttur, katı hal tepkime yöntemi, sol gel yöntemi ve birlikte çökeltme (co-precipitation) yöntemi bunlardan bazılarıdır. Yapılan bu çalışmada tepkime yöntemi kullanılmıştır.

4.1. Deneyleerde Kullanılan Kimyasal Malzemeler ve Özellikleri

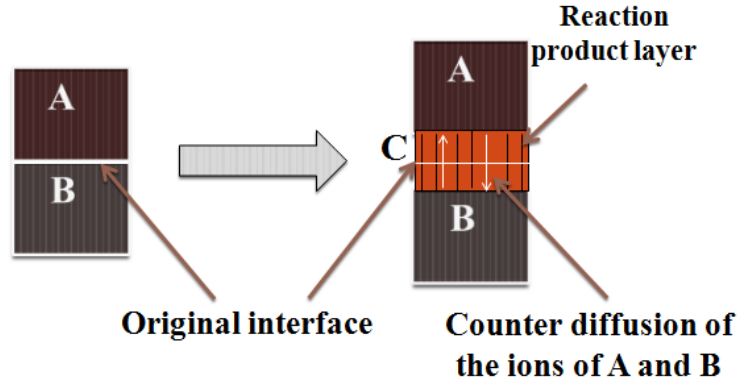
Mg katkılı CCTO seramik numunelerinin hazırlanmasında kullanılan kimyasal malzemeler aşağıda sıralanmıştır.

1. Kalsiyum karbonat (CaCO_3), üretici firma: FLUKA, mol kütlesi: 100,0869 g/mol, safsızlığı: %99
2. Bakır (II) oksit (CuO), üretici firma: ALFA AESER, mol kütlesi: 79,545 g/mol, safsızlığı: %99
3. Titanyum dioksit (TiO_2), üretici firma: ALFA AESER, mol kütlesi: 79,866 g/mol, safsızlığı: % 99
4. Magnezyum oksit (MgO), üretici firma: ALFA AESER, mol kütlesi: 40,3044 g/mol, safsızlığı: % 99

4.2. Katı Hal Tepkime Yöntemi

Katı faz yöntemi veya diğer adıyla katı hal tepkime yöntemi Kısım 2.5.1'de açıklanmıştır. Bu yöntemde katılar oda sıcaklığında tepkimeye girme eğilimleri göstermediği için, yüksek sıcaklık kullanılması gerekmektedir. Katıların tepkimesi doğrudan son ürünü elde etmeye yöneliktir. Uygulanması basittir ve genellikle ham maddeler düşük sıcaklıklarda hazırlanır. Ancak yüksek sıcaklık işlemi, kirlenme riski ve homojenize olmama riski taşır.

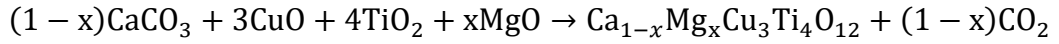
Bu tepkimenin verimi çekirdeklenme oranlarına, iyonların difüzyon oranlarına ve tepkimeye giren maddelerin temas yüzey alanlarına bağlıdır [29]. Şekil 4.1'de tek kristal için katı hal tepkime yöntemi basitçe şematik olarak göstermiştir.



Şekil 4.1. Tek kristal için katı hal tepkime yöntemi

4.3. CCTO ve Mg Katkılanmış Numuneler için Hesaplama Yöntemleri

Açık formülü $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ve kimyasal tepkime denklemi,

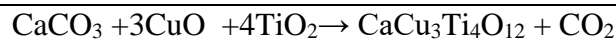


şeklinde. Yapılan bu tez çalışmasında, $x=0$, $x=0,01$, $x=0,02$, $x=0,03$, $x=0,04$, $x=0,05$, $x=0,06$, $x=0,07$, $x=0,08$ değerleri için numuneler hazırlanmıştır.

Sürecin tamamında 10 gram $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ elde etmek için karıştırıcının her bir koluna 5er gram $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ tartılarak numuneler karıştırılmış ve tüm hesaplamalar 5 gram $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ elde etmek için yapılmıştır. Burada, $m_{\text{Ca}}=40,078$ g/mol, $m_{\text{C}}=12,0107$ g/mol, $m_{\text{O}}=15,999$ g/mol, $m_{\text{Cu}}=63,546$ g/mol, $m_{\text{Ti}}=47,867$ g/mol, $m_{\text{Mg}}=24,305$ g/mol elementlerin mol kütleleridir. Buradan her bir bileşiğin mol kütlesi aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

- $[\text{CaCO}_3] = 40,078 + 12,0107 + 3(15,999) = 100,0857$ g/mol
- $[3(\text{CuO})] = 3(63,546 + 15,999) = 238,635$ g/mol
- $[4\text{TiO}_2] = 4[47,867 + 2(15,999)] = 319,46$ g/mol
- $[\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}] = 40,078 + 3(63,546) + 4(47,867) + 12(15,999) = 614,172$ g/mol

i. $x=0$ için $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ bileşiğinin elde edilmesi için gerekli hesaplamalar aşağıda verilmiştir. Tepkime denklemi ise şu şekildedir:



- $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ bileşiğinden 614,172 g/mol elde etmek için 100,085 g/mol CaCO_3 gerekir. Bu durumda 5 g $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ için ise 0,814 g CaCO_3 gerekmektedir.
- $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ bileşiğinden 614,172 g/mol elde etmek için 238,635 g/mol 3(CuO) gerekir. $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ bileşiğinden 5 g elde etmek için 1,942 g 3(CuO) gerekmektedir.
- $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ bileşiğinden 614,172 g/mol elde etmek için 319,46 g/mol 4TiO₂ gerekir. $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 5 g elde etmek için 2,600 g 4TiO₂ gerekmektedir.

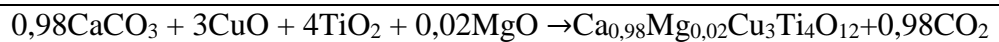
ii. $x=0,01$ değeri kullanıldığında bileşen $[\text{Ca}_{1-0,01}\text{Mg}_{0,01}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}] \rightarrow [\text{Ca}_{0,99}\text{Mg}_{0,01}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}]$ formuna dönüşür. Tepkime denklemi ise aşağıda verilmiştir:



- $0,99\text{CaCO}_3 = 0,99[40,078 + 12,0107 + 3(15,999)] = 100,085$ g/mol
- $3(\text{CuO}) = 3(63,546 + 15,999) = 238,635$ g/mol
- $4(\text{TiO}_2) = 4[47,867 + 2(15,999)] = 319,460$ g/mol
- $0,01(\text{MgO}) = 0,01(24,305 + 15,999) = 40,304$ g/mol
- $\text{Ca}_{0,99}\text{Mg}_{0,01}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12} = 0,99(40,078) + 0,01(24,305) + 3(12,0107) + 4(47,867) + 12(15,999) = 39,67722 + 0,24305 + 36,0321 + 191,468 + 191,988 = 459,408$ g/mol

Yukarıdaki hesaplamalara benzer şekilde, 1,089 g 0,99CaCO₃, 2,597 g 3CuO, 3,476 gram 4TiO₂ ve 0,438 g 0,01MgO kullanılması gerekmektedir.

iii. $\text{Ca}_{1-0,02}\text{Mg}_{0,01}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ bileşiğini elde etmek için, $x=0,02$ değeri kullanıldığında bileşen $\text{Ca}_{0,98}\text{Mg}_{0,02}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ formuna dönüşür. Tepkime denklemi ise aşağıda verilmiştir:



- $0,98(\text{CaCO}_3) = 0,98.[40,078 + 12,0107 + 3(15,999)] = 98,08428$ g/mol
- $3(\text{CuO}) = 3.(63,546 + 15,999) = 238,635$ g/mol

- $4(\text{TiO}_2) = 4.[47,867 + 2(15,999)] = 319,46 \text{ g/mol}$
- $0,02(\text{MgO}) = 0,02.(24,305 + 15,999) = 0,80608 \text{ g/mol}$
- $\text{Ca}_{0,98}\text{Mg}_{0,02}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12} = 0,98.(40,078) + 0,02.(24,305) + 3.(12,0107) + 4.(47,867) + 12.(15,999) = \underline{613,85654 \text{ g/mol}}$

Yukarıdaki hesaplamalara benzer şekilde,

- $613,85654 \text{ g/mol Ca}_{0,98}\text{Mg}_{0,02}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ bileşiği elde etmek için $98,08428 \text{ g } 0,98(\text{CaCO}_3)$ gerekmektedir. $5 \text{ g Ca}_{0,98}\text{Mg}_{0,02}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ için ise $0,798918 \text{ g } 0,98(\text{CaCO}_3)$ gerekir.
- $613,85654 \text{ g/mol Ca}_{0,98}\text{Mg}_{0,02}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ bileşiği elde etmek için $238,635 \text{ g } 3(\text{CuO})$ gerekir. $5 \text{ gram Ca}_{0,98}\text{Mg}_{0,02}\text{Cu}_3\text{Ti}_4 \text{ O}_{12}$ için $1,943735 \text{ gram } 3(\text{CuO})$ gerekir.
- $613,85654 \text{ g/mol Ca}_{0,98}\text{Mg}_{0,02}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ bileşiği elde etmek için $319,46 \text{ g } 4(\text{TiO}_2)$ gerekir. $5 \text{ g Ca}_{0,98}\text{Mg}_{0,02}\text{Cu}_3\text{Ti}_4 \text{ O}_{12}$ için ise $2,602073 \text{ g } 4(\text{TiO}_2)$ gerekir.
- $613,85654 \text{ g/mol Ca}_{0,98}\text{Mg}_{0,02}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ elde etmek için $0,80608 \text{ g } 0,02(\text{MgO})$ gerekir. $5 \text{ g Ca}_{0,98}\text{Mg}_{0,02}\text{Cu}_3\text{Ti}_4 \text{ O}_{12}$ için ise $6,565703.10^{-3} \text{ g } 0,02(\text{MgO})$ gerekir.

iv. $\text{Ca}_{1-0,03}\text{Mg}_{0,03}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ bileşiğini elde etmek için, $x=0,03$ değeri kullanıldığında bileşen $\text{Ca}_{0,97}\text{Mg}_{0,03}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ formuna dönüşür. Tepkime denklemi ise aşağıda verilmiştir:



- $0,97(\text{CaCO}_3) = 0,97.[40,078+12,0107 + 3(15,999)] = 97,083129 \text{ g/mol}$
- $3(\text{CuO}) = 3.(63,546 + 15,999) = 238,635 \text{ g/mol}$
- $4(\text{TiO}_2) = 4.[47,867+ 2(15,999)] = 319,46 \text{ g/mol}$
- $0,03(\text{MgO}) = 0,03.(24,305 + 15,999) = 1,20912 \text{ g/mol}$
- $\text{Ca}_{0,97}\text{Mg}_{0,03}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12} = 0,97.(40,078) + 0,03.(24,305) + 3.(12,0107) + 4.(47,867) + 12.(15,999) = \underline{613,69881 \text{ g/mol}}$

Yukarıdaki hesaplamalara benzer şekilde,

- $613,69881 \text{ g/mol Ca}_{0,97}\text{Mg}_{0,03}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ elde etmek için $97,083129 \text{ g } 0,97(\text{CaCO}_3)$ gerekir. $5 \text{ g Ca}_{0,97}\text{Mg}_{0,03}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ için ise $0,790967 \text{ g } 0,97(\text{CaCO}_3)$ gerekir.

- 613,69881g/mol $\text{Ca}_{0,97}\text{Mg}_{0,03}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ elde etmek için 238,635 g 3(CuO) gerekir. 5 g $\text{Ca}_{0,97}\text{Mg}_{0,03}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ için ise 1,944235 g 3(CuO) gerekir.
 - 613,69881 g/mol $\text{Ca}_{0,97}\text{Mg}_{0,03}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ elde etmek için 319,46 g 4(TiO₂) gerekir. 5 g $\text{Ca}_{0,97}\text{Mg}_{0,03}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ için ise 2,602742 g 4(TiO₂) gerekir.
 - 613,69881g/mol $\text{Ca}_{0,97}\text{Mg}_{0,03}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ elde etmek için 1,20912 g 0,03(MgO) gerekir. 5 g $\text{Ca}_{0,97}\text{Mg}_{0,03}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ için ise $9,851086 \cdot 10^{-3}$ g 0,03(MgO) gerekir.
 - 613,69881g/mol $\text{Ca}_{0,97}\text{Mg}_{0,03}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ elde etmek için 97,083129 gram 0,97(CaCO₃) gerekir. 5 gram $\text{Ca}_{0,97}\text{Mg}_{0,03}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ için ise 0,790967 gram 0,97(CaCO₃) gerekir.
- v. $\text{Ca}_{1-0,04}\text{Mg}_{0,04}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ bileşimini elde etmek için, x=0,04 değeri kullanıldığında bileşen $\text{Ca}_{0,96}\text{Mg}_{0,04}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ formuna dönüşür. Tepkime denklemi ise aşağıda verilmiştir:



- $0,96 (\text{CaCO}_3) = 0,96 [40,078 + 12,0107 + 3(15,999)] = 69,082272 \text{ g/mol}$
 - $3(\text{CuO}) = 3 \cdot (63,546 + 15,999) = 238,635 \text{ g/mol}$
 - $4(\text{TiO}_2) = 4 \cdot [47,867 + 2 \cdot (15,999)] = 319,46 \text{ g/mol}$
 - $0,04(\text{MgO}) = 0,04 \cdot (24,305 + 15,999) = 1,61216 \text{ g/mol}$
 - $\text{Ca}_{0,96}\text{Mg}_{0,04}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12} = 0,96 \cdot (40,078) + 0,04 \cdot (24,305) + 3 \cdot (12,0107) + 4 \cdot (47,867) + 12 \cdot (15,999) = \underline{613,54108 \text{ g/mol}}$
- 613,54108 g/mol $\text{Ca}_{0,96}\text{Mg}_{0,04}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ elde etmek için 69,082272 g 0,97(CaCO₃) gereklidir. 5 g $\text{Ca}_{0,96}\text{Mg}_{0,04}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ elde etmek için ise 0,783014 g 0,96 (CaCO₃) gerekmektedir.
 - 613,54108 g/mol $\text{Ca}_{0,96}\text{Mg}_{0,04}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ elde etmek için 238,635 g 3(CuO) gereklidir. 5 g $\text{Ca}_{0,96}\text{Mg}_{0,04}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ için ise 1,944735 g 3(CuO) gerekmektedir.
 - 613,54108 g/mol $\text{Ca}_{0,96}\text{Mg}_{0,04}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ elde etmek için 319,46 g 4(TiO₂) gerekmektedir. 5 g $\text{Ca}_{0,96}\text{Mg}_{0,04}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ için ise 2,603411 g 4(TiO₂) gerekmektedir.

- 613,54108 g/mol $\text{Ca}_{0,96}\text{Mg}_{0,04}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ elde etmek için 1,61216 g 0,04(MgO) gerekmektedir. 5 g $\text{Ca}_{0,96}\text{Mg}_{0,04}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ için ise 0,013138 g 0,04(MgO) gerekmektedir.

vi. $x=0,05$ değeri kullanıldığında bileşen $\text{Ca}_{0,95}\text{Mg}_{0,05}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ formuna dönüşür. Tepkime denklemi ise şu şekildedir:



- $0,95(\text{CaCO}_3) = 0,95.[40,078 + 12,0107 + 3(15,999)] = 95,081415 \text{ g/mol}$
- $3(\text{CuO}) = 3.(63,546 + 15,999) = 238,635 \text{ g/mol}$
- $4\text{TiO}_2 = 4.[47,867+2(15,999)] = 319,46 \text{ g/mol}$
- $0,05(\text{MgO}) = 0,05.(24,305+15,999) = 2,0152 \text{ g/mol}$
- $\text{Ca}_{0,95}\text{Mg}_{0,05}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12} = 0,95.(40,078)+0,05.(24,305)+3.(12,0107) + 4.(47,867) +12 (15,999) = \underline{613,38335 \text{ g/mol}}$

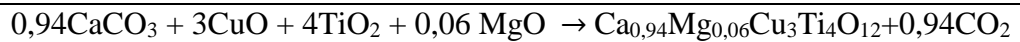
- 613,38335 g/mol $\text{Ca}_{0,95}\text{Mg}_{0,05}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ elde etmek için 95,081415 g (0,95)CaCO₃ gerekmektedir. 5 g $\text{Ca}_{0,95}\text{Mg}_{0,05}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ için ise 0,775057 g (0,95)CaCO₃ gerekir

- 613,38335 g/mol $\text{Ca}_{0,95}\text{Mg}_{0,05}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ elde etmek için 238,635 g 3(CuO) gerekmektedir. O halde, 5 g $\text{Ca}_{0,95}\text{Mg}_{0,05}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ için ise 1,945235 g 3(CuO) gereklidir.

- 613,38335 g/mol $\text{Ca}_{0,95}\text{Mg}_{0,05}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ elde etmek için 319,46 g 4(TiO₂) gerekmektedir. 5 g $\text{Ca}_{0,95}\text{Mg}_{0,05}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ elde etmek için ise 2,604081 g 4(TiO₂) gereklidir.

- 613,38335 g/mol $\text{Ca}_{0,95}\text{Mg}_{0,05}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ elde etmek için 2,0152 g 0,05(MgO) gerekmektedir. 5 g $\text{Ca}_{0,95}\text{Mg}_{0,05}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ için ise 0,016426 g 0,05(MgO) gerekmektedir.

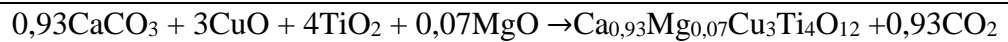
vii. $x=0,06$ değeri için bileşen $\text{Ca}_{0,94}\text{Mg}_{0,06}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ formuna dönüşür. Tepkime denklemi ise şu şekilde olur:



- $0,94(\text{CaCO}_3) = 0,94.[40,078+12,0107+315,999] = 94,080558 \text{ g/mol}$
- $3(\text{CuO}) = 3.(63,546+15,999) = 238,635 \text{ g/mol}$
- $4(\text{TiO}_2) = 4.[47,867+2(15,999)] = 319,46 \text{ g/mol}$
- $0,06(\text{MgO}) = 0,06.(24,305+15,999) = 2,41824 \text{ g/mol}$
- $\text{Ca}_{0,94}\text{Mg}_{0,06}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12} = 0,94.(40,078)+0,06.(24,305)+3.(12,0107)+4.(47,867)+12.(15,999) = \underline{613,22562 \text{ g/mol}}$

- $613,22562 \text{ g/mol Ca}_{0,94}\text{Mg}_{0,06}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ elde etmek için $94,080558 \text{ g } 0,94(\text{CaCO}_3)$ gerekmektedir. $5 \text{ g Ca}_{0,94}\text{Mg}_{0,06}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ için ise $0,767095 \text{ g } 0,94(\text{CaCO}_3)$ gereklidir.
- $613,22562 \text{ g/mol Ca}_{0,94}\text{Mg}_{0,06}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ elde etmek için $238,635 \text{ g } 3(\text{CuO})$ gerekmektedir. $5 \text{ g Ca}_{0,94}\text{Mg}_{0,06}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ için ise $1,945735 \text{ g } 3(\text{CuO})$ gereklidir.
- $613,22562 \text{ g/mol Ca}_{0,94}\text{Mg}_{0,06}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ elde etmek için $319,46 \text{ g } 4(\text{TiO}_2)$ gerekmektedir. $5 \text{ g Ca}_{0,94}\text{Mg}_{0,06}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ için ise $2,604750 \text{ g } 4(\text{TiO}_2)$ gereklidir.
- $613,22562 \text{ g/mol Ca}_{0,94}\text{Mg}_{0,06}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ elde etmek için $2,41824 \text{ g } 0,06(\text{MgO})$ gerekmektedir. $5 \text{ g Ca}_{0,94}\text{Mg}_{0,06}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ için ise $0,019717 \text{ g } 0,06(\text{MgO})$ gereklidir.

viii. $x=0,07$ değeri için bileşen $\text{Ca}_{0,93}\text{Mg}_{0,07}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ formuna dönüşür. Tepkime denklemini ise şu şekilde olur:



- $0,93(\text{CaCO}_3) = 0,93.[40,078+12,0107+315,999] = 93,079701 \text{ g/mol}$
- $3(\text{CuO}) = 3(63,546 + 15,999) = 238,635 \text{ g/mol}$
- $4(\text{TiO}_2) = 4.[47,867 + 2.(15,999)] = 319,46 \text{ g/mol}$
- $0,07(\text{MgO}) = 0,07.(24,305 + 15,999) = 2,82128 \text{ g/mol}$
- $\text{Ca}_{0,93}\text{Mg}_{0,07}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12} = 0,93.(40,078) + 0,07.(24,305) + 3.(12,0107) + 4.(47,867) + 12.(15,999) = \underline{613,06789 \text{ g/mol}}$
- $613,06789 \text{ g/mol Ca}_{0,93}\text{Mg}_{0,07}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ elde etmek için $93,079701 \text{ g } (0,93) \text{ CaCO}_3$ gerekmektedir. $5 \text{ g Ca}_{0,93}\text{Mg}_{0,07}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ için ise $0,759130 \text{ g } 0,93(\text{CaCO}_3)$ gereklidir.

- 613,06789 g/mol $\text{Ca}_{0,93}\text{Mg}_{0,07}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ elde etmek için 238,635 g 3(CuO) gerekmektedir. 5 g $\text{Ca}_{0,93}\text{Mg}_{0,07}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ için ise 1,946236 g 3(CuO) gereklidir.
- 613,06789 g/mol $\text{Ca}_{0,93}\text{Mg}_{0,07}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ elde etmek için 319,46 g 4(TiO₂) gerekmektedir. 5 g $\text{Ca}_{0,93}\text{Mg}_{0,07}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ için ise 2,605421 g 4(TiO₂) gereklidir.
- 613,06789 g/mol $\text{Ca}_{0,93}\text{Mg}_{0,07}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ elde etmek için 2,82128 g 0,07(MgO) gereklidir. 5 g $\text{Ca}_{0,93}\text{Mg}_{0,07}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ için ise 0,023009 g 0,07(MgO) gereklidir.

ix. $x=0,08$ değeri için bileşen $\text{Ca}_{0,92}\text{Mg}_{0,08}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ formuna dönüşür. Tepkime denklemi ise şu şekilde olur:



- $0,92 \cdot (\text{CaCO}_3) = 0,92 \cdot [40,078 + 12,0107 + (315,999)] = 92,078844 \text{ g/mol}$
- $3(\text{CuO}) = 3 \cdot (63,546 + 15,999) = 238,635 \text{ g/mol}$
- $4(\text{TiO}_2) = 4 \cdot [47,867 + 2(15,999)] = 319,46 \text{ g/mol}$
- $0,08(\text{MgO}) = 0,08 (24,305 + 15,999) = 3,22432 \text{ g/mol}$

$$\text{Ca}_{0,92}\text{Mg}_{0,08}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12} = 0,92 \cdot (40,078) + 0,08 \cdot (24,305) + 3 \cdot (12,0107) + 4 \cdot (47,867) + 12 \cdot (15,999) = \underline{612,91016 \text{ g/mol}}$$

- 612,91016 g/mol $\text{Ca}_{0,92}\text{Mg}_{0,08}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ elde etmek için 92,078844 g 0,92(CaCO₃) gerekmektedir. 5 g $\text{Ca}_{0,92}\text{Mg}_{0,08}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ için ise 0,751161 g 0,92(CaCO₃) gereklidir.
- 612,91016 g/mol $\text{Ca}_{0,92}\text{Mg}_{0,08}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ elde etmek için 238,635 g 3(CuO) gerekmektedir. 5 g $\text{Ca}_{0,92}\text{Mg}_{0,08}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ için ise 1,946737 gr 3(CuO) gereklidir.
- 612,91016 g/mol $\text{Ca}_{0,92}\text{Mg}_{0,08}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ elde etmek için 319,46 g 4(TiO₂) gereklidir. 5 g $\text{Ca}_{0,92}\text{Mg}_{0,08}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ için ise 2,606091 g 4(TiO₂) gereklidir.
- 612,91016 g/mol $\text{Ca}_{0,92}\text{Mg}_{0,08}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ elde etmek için 3,224 g 0,08(MgO) gerekmektedir. 5 g $\text{Ca}_{0,92}\text{Mg}_{0,08}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ için ise 0,026303 g 0,08(MgO) gerekir.

4.4. Numunelerin Hazırlanması İşlemi

Miktarları önceden belirlenmiş olan ve tartılan numuneler tüplere konulduktan sonra homojenliğinin tam olarak sağlanması için frekansı 10 Hz olan RETSCH marka MM 400 model karıştırıcı ile her bir numune 600 dakika boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma işleminde saf su kullanılmıştır. Karıştırma esnasında taneciklerin mekanik olarak daha da küçülerek homojenliğinin artması için karıştırıcıdaki her bir tüpte ikişer adet zirkonyum boncuk kullanılmıştır. Daha sonra süzülen numuneler NÜVE FN 500 model bir etüvde 120°C’de iki saat süreyle kurutulmuştur.

Kalsinasyon maddeden karbon atomunu uzaklaştırmak için uygulanan bir işlemdir. Maddede faz değişimlerine neden olacak işlemlerden kaçınmak gerekmektedir. Yapılan tez çalışmasında belirli miktarlarda hazırlanan numunelerin kalsinasyon işlemi 3 °C/dak ısıtma hızı ile Nabertherm marka GmbH B 170 model yüksek sıcaklık fırınında gerçekleştirilmiştir. Numuneler bu fırında 1000 °C sıcaklıkta 12 saat boyunca kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur.

Sinterleme işlemi, gözenekli yapıda form kazandırılmış tozların özgül yüzey alanının küçülmesi, parçacık temas noktalarının büyümesi ve buna bağlı olarak gözenek dağılımının değişmesine ve gözenek hacminin küçülmesine neden olan ısıl olarak aktive edilmiş malzeme taşınımı olayı olarak tanımlanır. Diğer bir ifade ile sinterleme, toz kütlelerinin veya gözenekli yapıda sıkıştırılmış toz parçaların özelliklerinin gözeneksiz yapıya sahip malzeme özelliklerine değiştirmek için yapılan bir ısıl işlem uygulamasıdır. Önceden 1000 °C’de kalsine edilmiş numunelerin sinterleme işlemleri, 3° C/dak sıcaklık hızında, 1030 °C sıcaklık değerinde sırasıyla 20 ve 40’ar saat boyunca yapılmıştır.

4.5. Çalışmada Yararlanılan Numune Karakterizasyon Yöntemleri

4.5.1. X-ışınları difraksiyonu (XRD) analizi

4.5.1.1. X-ışınlarının özellikleri

Vakum ortamında enerji verilerek hızlandırılmış elektron demetinin anota çarpması sonucunda meydana gelen çok yüksek enerjili ve nüfuz etmesi çok yüksek olan bir ışın demetidir. Tungstene elektrik akımı verildiğinde katot ısıtılmış olur. Daha sonra elektronların kinetik enerjileri artar ve metalden ayrılır. Bu olay termo etki olarak adlandırılır. Bu durum oluştuktan sonra katot ile anot arasında çok yüksek mertebelerde bir potansiyel fark oluşturulduğunda katot bölgesinden bir ışın demeti çıkar. Bu ışın

demeti belirli bir doğrultuda hızlandırılmış olan elektron demetidir. Bu elektron demetinin anota çok hızlı bir şekilde çarpması sonucunda x-ışınları elde edilir.

0,1–1 Å dalga boyu ve 1 MeV–100 keV enerji aralığındaki x-ışınlarının bazı özellikleri aşağıdaki gibidir:

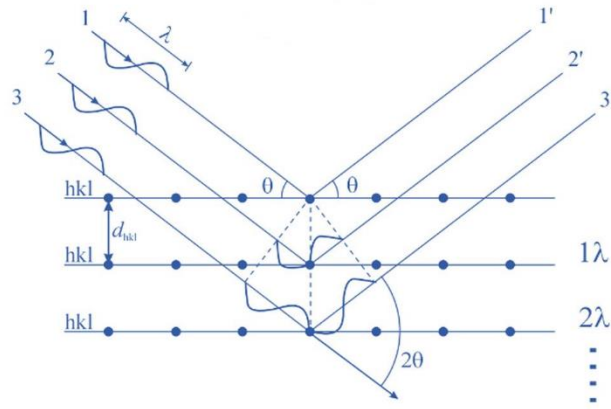
- i. Gazlar x-ışınları etkisiyle iyon haline geçebilirler.
- ii. Bir kimyasal etkileşme vasıtasıyla meydana gelen fotoğraf plakalarının etkilenmesi x-ışınları varlığında meydana gelir.
- iii. Nüfuz gücünün çok yüksek olması nedeniyle birçok cismin içinden geçebilirler.
- iv. Hafif atomların bileşiminden (H, C, O,...) meydana gelmiş maddeler için x-ışınları iki kat daha geçirgendir.

4.5.1.2. Bragg yasası

Bu teori İngiliz fizikçi W. H. Bragg tarafından 1912 yılında oluşturulmuş olup x-ışınlarının düzgün bir kristale gönderilmesi sonucunda, saçılmaya uğrayan ışınların matematiksel olarak ifade edilmesidir. Birbirlerine paralel olan iki tane A ve B düzlemi olduğunu ve bu düzlemlerin aralarında eşit uzaklıklar olan atomlardan oluştuğunu varsayalım. Bu düzlemler arasındaki uzaklığın d olduğu varsayılır. Birbirlerine paralel ve θ gelme açısıyla gelen 1, 2 ve 3 olarak adlandırılan λ dalga boylu ışınlar, 1', 2' ve 3' şeklinde yansır. Birbirlerine paralel olan bu ışınların yansıma yasaları gereği yine gelme açısına eşit büyüklükteki θ yansıma açısıyla yansır. 1 ve 2 ışınlarını incelediğimizde dalga düzlemleri arasında net bir yol farkı olmadığından dolayı sadece bu doğrultuda yansıyan ışınların aynı fazda olduğunu ve dolayısıyla birbirlerini kuvvetlendirdiklerini söyleyebiliriz. Üste olduğu düşünülen A düzlemi içindeki bütün noktaların 1' saçılmış ışınına paralel yansıttığı bütün ışınlar aynı fazdadır. 1 ve 3 ışınlarını düşünecek olursak, 11' ve 33' ışınları arasında $2d\sin\theta$ olarak ifade edilen bir yol farkı vardır. Bu yol farkının kullanılan ışığın dalga boyunun tam katlarına eşit olduğu durumlarda; saçılan 1' ve 3' ışınları aynı fazda olur (Şekil 4.2).

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (4.1)$$

Eş.(4.1), Bragg difraksiyon yasası olarak bilinir [30].



Şekil 4.2. Bragg yasası [30]

4.5.1.3. Difraksiyon yöntemleri

Bragg eşitliğine göre; aynı dalga boylu ışınların kullanılmasıyla, uygun saçılma açılarının olması gerektiği görülür. Saçılmada kullanılan dalga boyunun büyüklüğüne göre tek ve belirli bir saçılma açısının olduğu görülür. λ ve θ değişen ve sabit tutulan değerlerine göre üç temel difraksiyon yöntemi vardır.

- *Laue yöntemi*

İlk olarak bu yöntem kullanılmıştır. Belirli kristalografik yönlere sahip bir kristale belirli bir yönden x-ışını etki ettirilir. Kristalin bütün ağ yüzeyleri için Bragg difraksiyon yasasının gerçekleşeceği çeşitli dalga boylarında x-ışını mevcuttur. Bütün bu ağ yüzeylerinden saçılan ışınlar, arkada tutulan fotoğraf filmi üzerinde girişim izlerine sebep olurlar. Bu izler aynı zamanda “Laue izleri” olarak da isimlendirirler. Bu izlerin üzerinde yapılan matematiksel incelemeler vasıtasıyla kristal yapı hakkında karakteristik bilgilere ulaşılabilir [30].

- *Döner kristal yöntemi*

Bu yönteme göre herhangi bir kristal kristalografik doğrultusu kullanılan tek dalga boylu X-ışının doğrultusuna dik olacak şekilde monte edilir. Silindirik bir film vasıtasıyla kristalin etrafı çevrilir ve daha sonra kristal seçilen bir eksen etrafında döndürülür. Silindirik film ile kristalin merkezi çakışıktır. Kristalin dönmesi esnasında kristale gönderilen tek dalga boylu x-ışını demeti kristaldeki herhangi bir örgü düzlemi tarafından Bragg difraksiyon yasasına uygun olacak şekilde saçılır. Saçılan bu x-ışınları silindirik film üzerinde iz bırakacaklardır. Kristalin dönme eksenini bir tek olduğundan dolayı Bragg difraksiyon açısı 0° ile 90° arasındaki dar açı değerlerini almaz. Bundan dolayı bütün

örgü düzlemleri bir difraksiyon demeti oluşturamaz. Dönme eksenine dik olan örgü düzlemleri bu duruma örnek verilebilir. Bu yöntem özellikle bilinmeyen kristal yapı tayinlerinde sıkça kullanılır [30].

- *Toz Yöntemi (Debye-Scherrer Yöntemi)*

Bu yöntem için silindirik bir kamera ve tek dalga boyu olan bir x-ışını gereklidir. Bu yöntemin öteki yöntemlerden farkı kullanılan numune tek bir kristal parça halinde değildir, toz haline getirilmiştir. Bu toz numune bir cam içine doldurulduktan sonra kameranın önüne konur. Bu yöntem ince taneli kristallerin incelenmesi için oldukça idealdir. Bu yöntemde kullanılan x-ışınlarının film üzerindeki girişim izleri oluşumu yapısal olarak diğer yöntemlere benzemesine rağmen, kullanılan toz numunenin her bir taneciğine gelen x-ışının doğrultusuna göre rastgele yönelmiş küçük birer kristal olarak düşünülür. Bundan dolayı, kullanılan bu toz numunenin her bir taneciği kullanılan x-ışınına göre her türlü açı ile durduğu düşünülür. Bu açılarının içinde kullanılan küçük taneciklerin üzerinden yansımaları için gerekli olan 2θ Bragg açıları da vardır. Bu durumlarda kullanılan taneciklerin çok olmasından dolayı saçılma bir kere olmayacaktır ve saçılan ışın demetinin oluşturduğu koni içinde birçok defa tekrarlanacaktır.

Kullanılacak olan film, silindirik olarak büküldükten sonra toz numune silindirin eksenine yerleştirilir. Kullanılacak olan x-ışını demeti bu eksene dik olmalıdır. Kırınımı oluşturan saçılma konileri silindir şeriti çizgiler boyunca keser. Film açıldığında birçok sayıdaki kristal parçacıklarının oluşturduğu izlerin olduğu görülür. Bu küçük izler birbirlerine o kadar yakındır ki, çizgiler şeklinde algılanabilir.

Debye-Scherrer filmleri sayesinde kullanılan toz numune hakkında birçok karakteristik bilgiye ulaşmak mümkündür. Dünyada var olan birçok kristal yapı madde için Bragg yasasına göre elde edilmiş olan (*hkl*) düzlemleri arasındaki uzaklıkları ve yansıma şiddetlerini de içeren ASTM olarak isimlendirilen kartlar vardır. Yeniden yapılan ölçümlerin sonucu bu kartlara eklenir [30].

Çalışmada kullanılan numunelerin XRD analizleri Bruker D8 Advance marka x-ışınları difraksiyon cihazı ile $\text{CuK}\alpha$ radyasyonu kullanılarak 40 kV'luk potansiyel fark altında ve 20 mA'lık akımla gerçekleştirilmiştir. Analizler 10° ile 90° aralığında yapılmıştır. Elde edilen Difraksiyon desenleri üzerinde 2θ açısına karşılık gelen tüm kristal pikleri PDF kartları ile karşılaştırılarak mevcut fazlar tespit edilmiştir. Cihazın fotoğrafı Şekil 4.3'de verilmiştir.



Şekil 4.3. X-ışınları difraksiyon cihazı.

4.5.2. Mikro yapı analizi (Taramalı Elektron Mikroskobu, SEM)

Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM) görüntü, yüksek potansiyel farkı altında hızlandırılan elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması esnasında elektron ve numune atomları arasındaki girişimler sonucunda oluşan etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne gönderilir. Ayırım gücü (resolution), odak derinliği (depth of focus) görüntü ve analizi birleştirebilme özelliği, taramalı elektron mikroskobunun kullanım alanını daha da genişletmektedir [13].

Taramalı elektron mikroskobu optik kolon, numune tutucusu ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır. Optik kolon kısmında, elektron demeti kaynağı elektron tabancası, elektronları numuneye doğru hızlandırmak için yüksek voltajın uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için yoğunlaştırıcı mercekler, demeti numune üzerine odaklayan için objektif merceği ve elektron demetinin numune yüzeyini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır. Mercek sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya numune üzerine odaklamaktadır. Tüm optik kolon ve numune $\sim 10^{-4}$ Pa değerinde vakumda

tutulmaktadır. Görüntü sisteminde, elektron demeti ile numune girişimi sonucunda meydana gelen çeşitli elektron ve ışınları toplayan dedektörler ve numune yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır [13].

Mikro yapı analizinin gerçekleştirilebilmesi için analizi yapılacak numunelerin iletken bir yapıya sahip olması gerekmektedir. Bu yüzden üretilen CCTO seramik numuneleri Baltec Sputtering SCD/005 marka kaplama cihazı ile 100 mA akımda 40 s boyunca Au-Pd ile kaplanmıştır. Au-Pd ile kaplanarak iletken hale getirilen numunelerin mikro yapısını incelemek için Zeiss EVO 50 EP marka taramalı elektron mikroskobu ile malzeme yüzeyinden veya ihtiyaç duyulduğunda kırık yüzeyden SEM görüntüleri alınarak mikro yapı analizi gerçekleştirilmiştir. Cihazın fotoğrafı Şekil 4.4'de verilmiştir.



Şekil 4.4. SEM cihazı

4.5.3. Numunelerin dielektrik özelliklerinin incelenmesi

Her biri 1030°C de 20 ve 40 saat sinterlenmiş, $0 \leq x \leq 0,08$ değer aralığındaki Mg katkılı CCTO numunelerin dielektrik özellikleri incelenmiştir. Frekans aralığı 100 Hz ile 1 MHz olan Hewlett-Packard Empedans Analizörü ile yapılan ölçümlerden elde edilen verilere göre CCTO seramikleri elektriksel yük bakımından heterojen olduğu ve yarıiletken taneler ile izole edilmiş sınırlardan meydana geldiği sonucuna varılmıştır [31]. CCTO seramiklerinin dielektrik özelliklerini değiştirmenin bir yolu da bazı metal

iyonlarının Ca^{+2} , Cu^{+2} , Ti^{+2} katyonların yerine geçmesi veya bazı anyonların (O^{-2} ve F^{-1}) yerine geçmesidir [32].

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE SONUÇLAR

$\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ numuneleri katı hal tepkime yöntemiyle $0 \leq x \leq 0,08$ aralığında hesaplanan reçeteye göre hazırlanan ve 1030°C de 20 ve 40 saat sinterleme işlemine tabi tutulan numunelerin istenilen kristal yapıya ulaşip ulaşmadığını belirlemek amacıyla XRD analizleri yapılmıştır. XRD desenlerinde görülen pikler Toz Difraksiyon Veritabanı (Powder Diffraction File Database, PDF No.75-2188) ile karşılaştırıldığında tüm piklerin $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 'ye ait olduğu görülmektedir. Ayrıca, XRD ölçümleri ile kristal yapı içerisinde oluşan faz safsızlıklarının varlığı da saptanmıştır. Numuneler xCCTO20 ve xCCTO40 olarak kodlanmıştır.

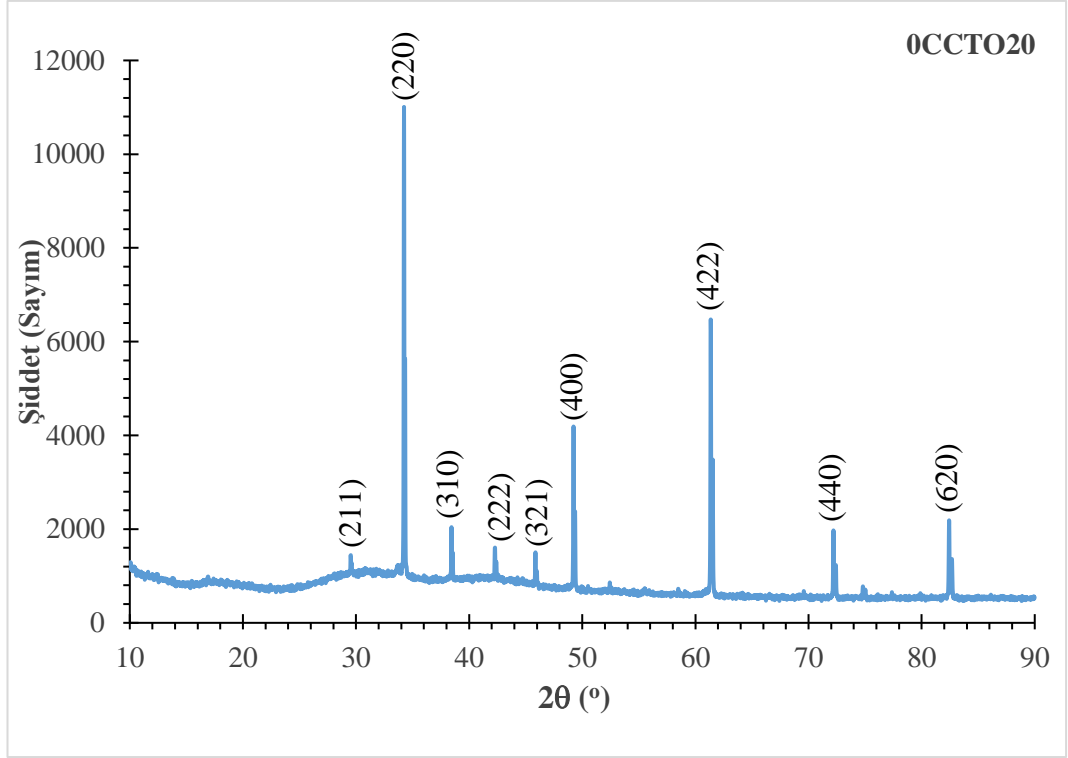
5.1. X-Işınları Difraksiyonu (XRD) Analizi Bulguları

5.1.1. $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (x=0) seramiğinin XRD analizi

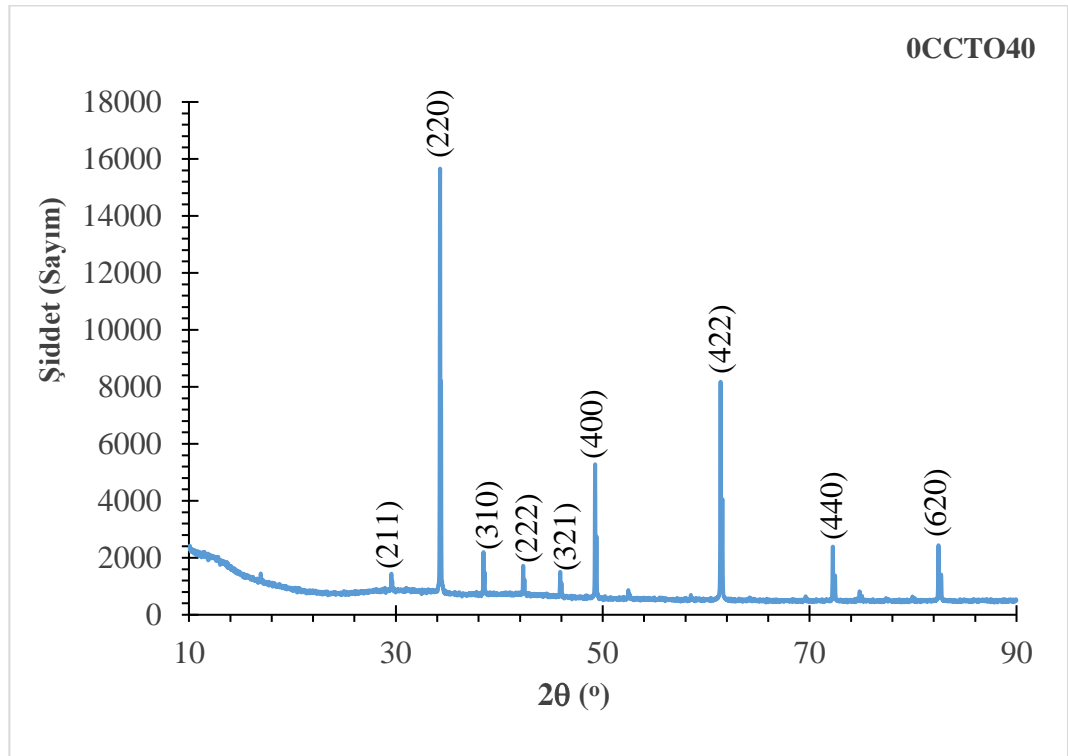
$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (x=0) kompozisyonu 1030°C 'de 20 ve 40 saat süreyle kalsinasyon işleminden sonra sinterlenmiştir. Oda sıcaklığında $10^\circ-90^\circ$ aralığında taranan seramik numunelere ait XRD desenleri sırasıyla Şekil 5.1. (a) ve (b)'de verilmiştir. Her iki grafikte de görülen (220) düzlemindeki pik $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 'ye ait olan %100'lük piktir. Ayrıca XRD analizleri, numunelerde ikincil bir fazın olmadığını ve tek fazlı bir yapının elde edildiğini göstermektedir. Ancak, sinterleme süresi 20 saatten 40 saate çıkarıldığında mevcut piklerin şiddetinde belirli bir artış söz konusu olmuştur.

5.1.2. $\text{Ca}_{0,99}\text{Mg}_{0,01}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (x=0,01) seramiğinin XRD analizi

$\text{Ca}_{0,99}\text{Mg}_{0,01}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (x=0,01) kompozisyonu 1030°C 'de 20 ve 40 saat süreyle kalsinasyon işleminden sonra sinterlenmiştir. Oda sıcaklığında $10^\circ-90^\circ$ aralığında taranan numunelere ait XRD grafikleri 20 ve 40 saat sinterleme süresi için sırasıyla Şekil 5.2 (a) ve (b)'de verilmiştir. Tüm piklerin $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 'ye ait olduğu görülmektedir. Her iki grafikte de görülen (220) düzlemindeki pik $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 'ye ait olan %100'lük piktir. Ancak, $2\theta = 33,46^\circ$ 'de ve $2\theta = 35,75^\circ$ 'de sırasıyla CaTiO_3 ve CuO fazları görülmektedir

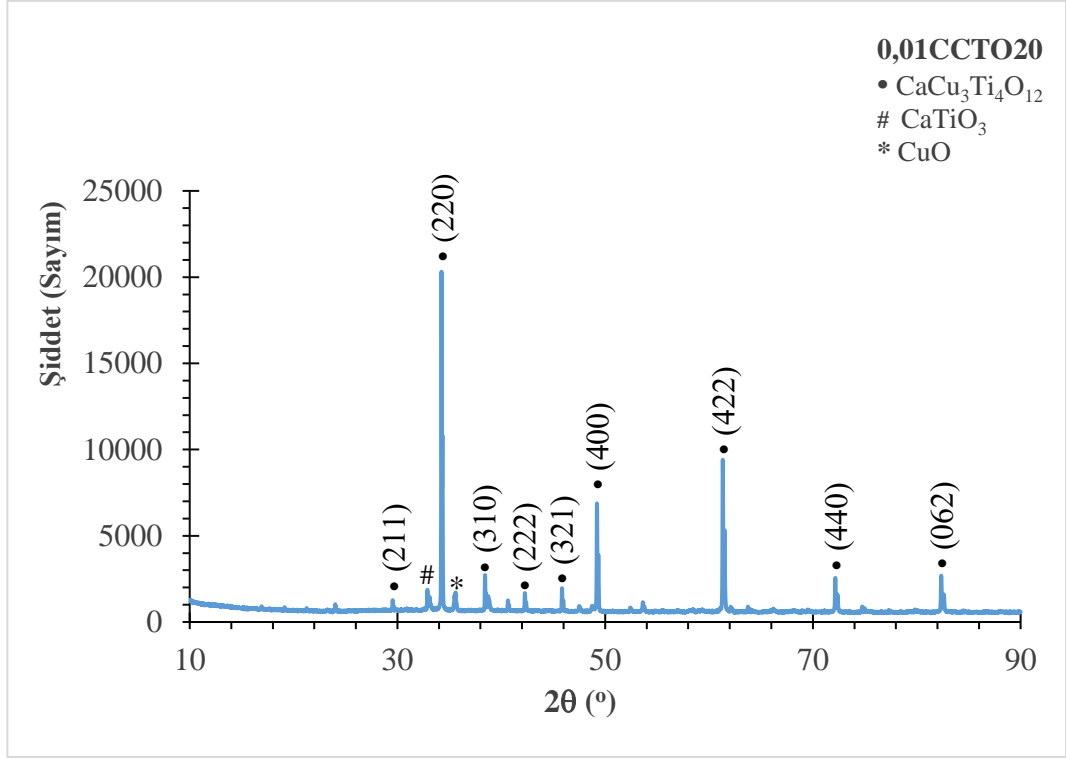


(a)

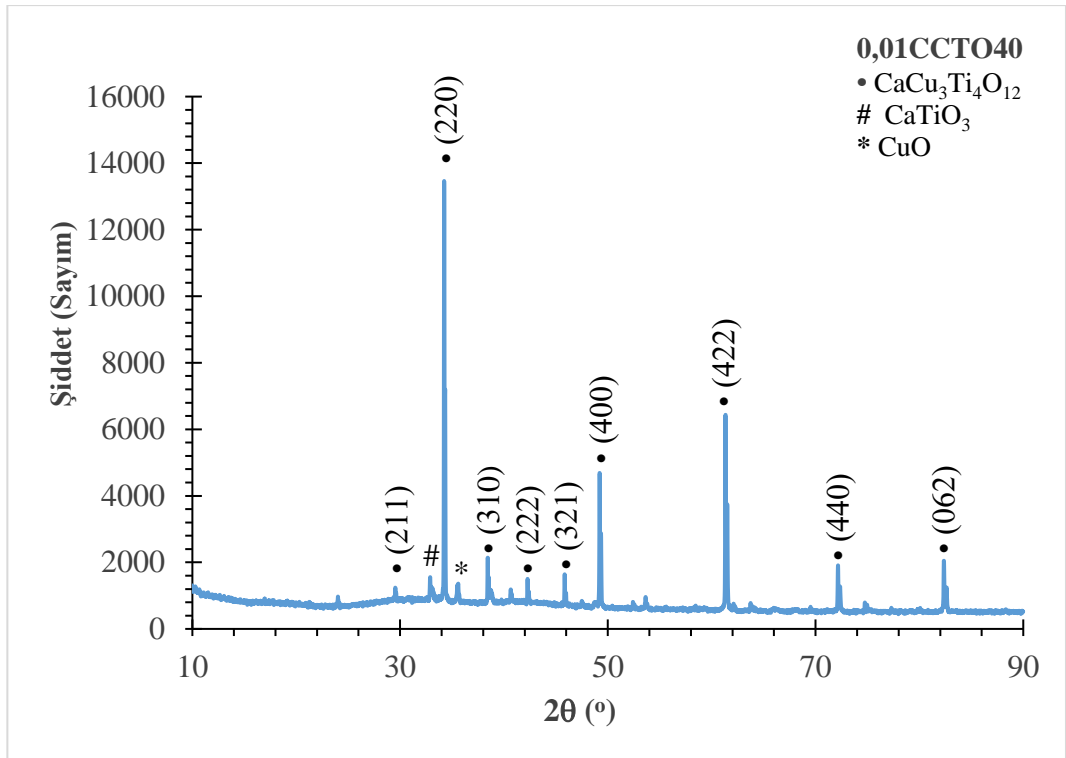


(b)

Şekil 5.1 (a) 0CCTO20 numunesi için XRD deseni (b) 0CCTO40 numunesi için XRD deseni



(a)



(b)

Şekil 5.2 (a) 0,01CCTO20 numunesi için XRD deseni (b) 0,01CCTO40 numunesi için XRD deseni

5.1.3. $\text{Ca}_{0,98}\text{Mg}_{0,02}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0,02$) seramiğinin XRD analizi

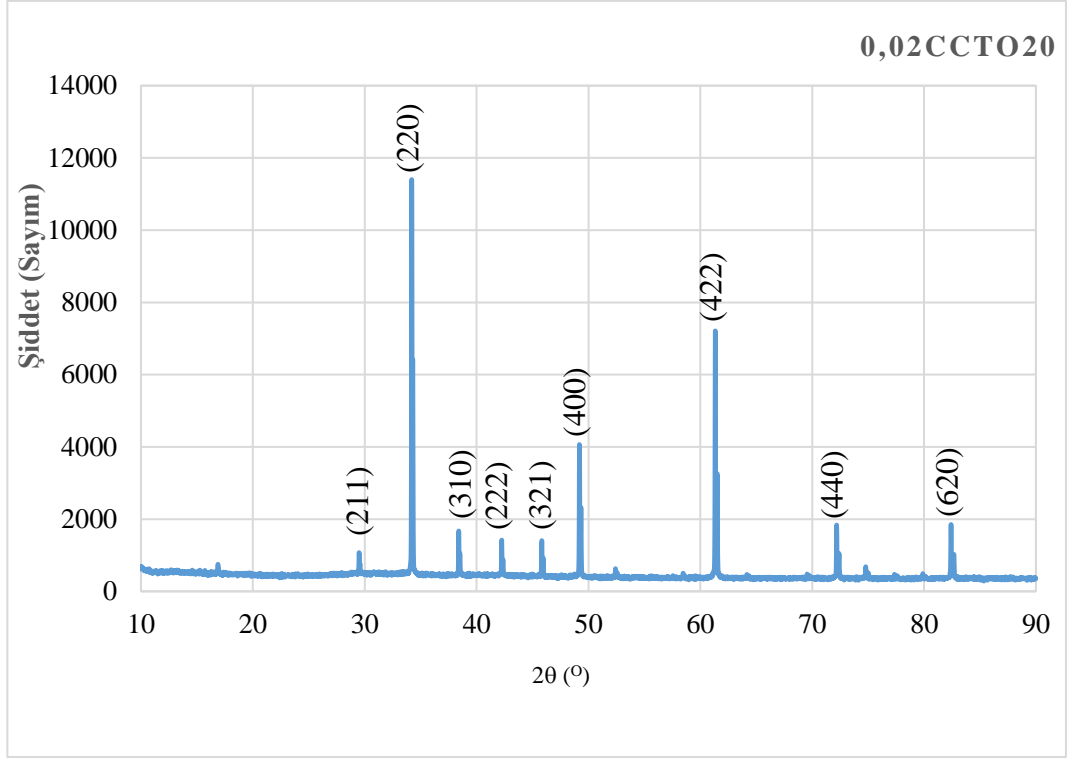
$\text{Ca}_{0,98}\text{Mg}_{0,02}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0,02$) kompozisyonu 1030 °C’de 20 ve 40 saat süreyle sinterlenmiştir. Oda sıcaklığında 10°-90° aralığında taranan numunelere ait XRD desenleri 20 ve 40 saat sinterleme süresi için sırasıyla Şekil 5.3 (a) ve (b)’de verilmiştir. XRD desenlerinden, numunelerde ikincil bir fazın olmadığı ve tek fazlı bir yapının elde edildiğini görülmektedir. Elde edilmek istenen kristal yapıya ulaşılmıştır. Sinterleme süresinin artmasıyla pik şiddetlerinde bir azalma söz konusudur.

5.1.4. $\text{Ca}_{0,97}\text{Mg}_{0,03}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0,03$) seramiğinin XRD analizi

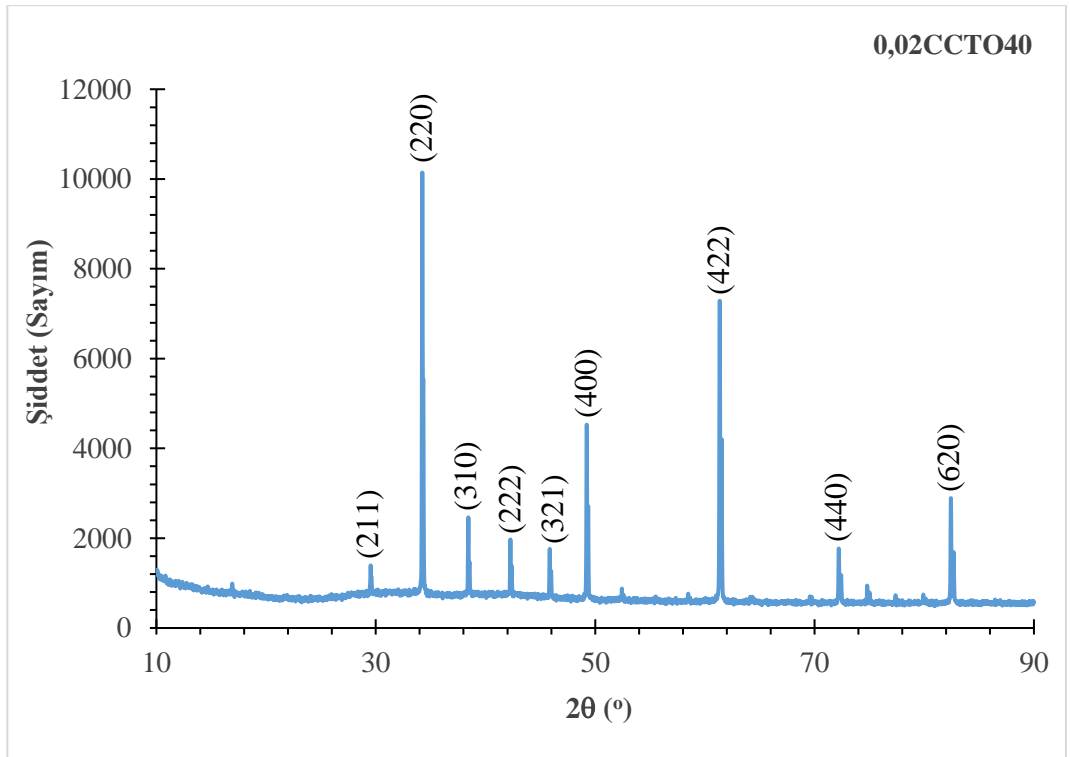
Şekil 5.4 (a) ve Şekil 5.4 (b)’de sunulan XRD grafiklerinde görüldüğü gibi, 20 saatlik sinterleme süresi için $2\theta = 82,38^\circ$ de yönelim gösteren (062) düzlemi, 40 saatlik sinterleme süresi için (620) düzleminde yönelim göstermektedir. $x=0,03$ için Mg katkılı seramik numuneleri için safsızlığa ait bir fazın olmadığı ve sadece $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ’ye ait ana fazdan oluşan bir yapının elde edildiği görülmektedir. Burada 40 saatlik sinterleme süresi için pik şiddetleri 20 saat sinterlenen numuneye göre daha fazladır.

5.1.5. $\text{Ca}_{0,96}\text{Mg}_{0,04}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0,04$) seramiğinin XRD analizi

$\text{Ca}_{0,96}\text{Mg}_{0,04}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0,04$) kompozisyonu 1030 °C’de 20 ve 40 saat süreyle sinterlenmiştir. Oda sıcaklığında 10°-90° aralığında taranan numunelere ait XRD desenleri 20 ve 40 saat sinterleme süresi için sırasıyla Şekil 5.5 (a) ve (b)’de verilmiştir. $x=0,03$ durumu için elde edilen seramik numunesinin XRD deseninde olduğu gibi, $0,04\text{CCTO}_{20}$ ’nin $2\theta=82,38^\circ$ deki (062) düzlemi, $0,04\text{CCTO}_{40}$ ’da (620) düzlemi şeklinde yönelim göstermiştir. Sinterleme süresi arttırıldığında piklerin şiddetindeki artış yine açıkça görülmektedir. $2\theta=33^\circ$ ve $2\theta=37,45^\circ$ ’de yine sırasıyla CaTiO_3 ve CuO safsızlıkları görülmektedir. Bunlara ilaveten $2\theta=26,54^\circ$ ’de TiO_2 safsızlığı mevcuttur.

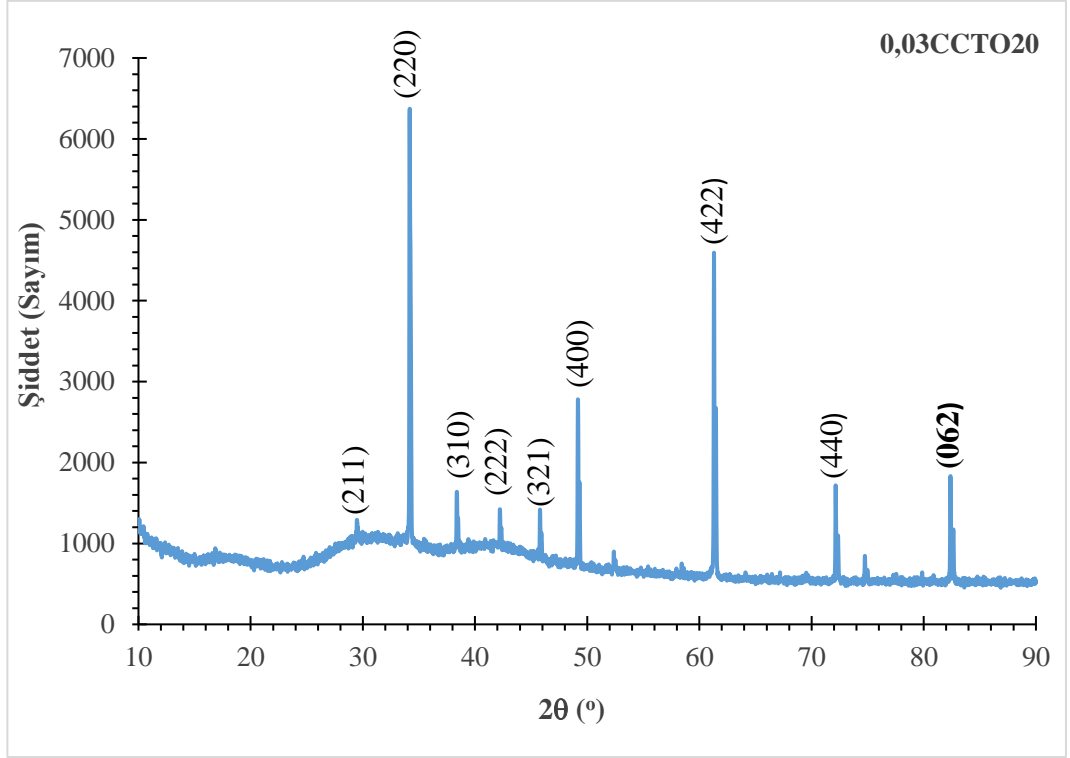


(a)

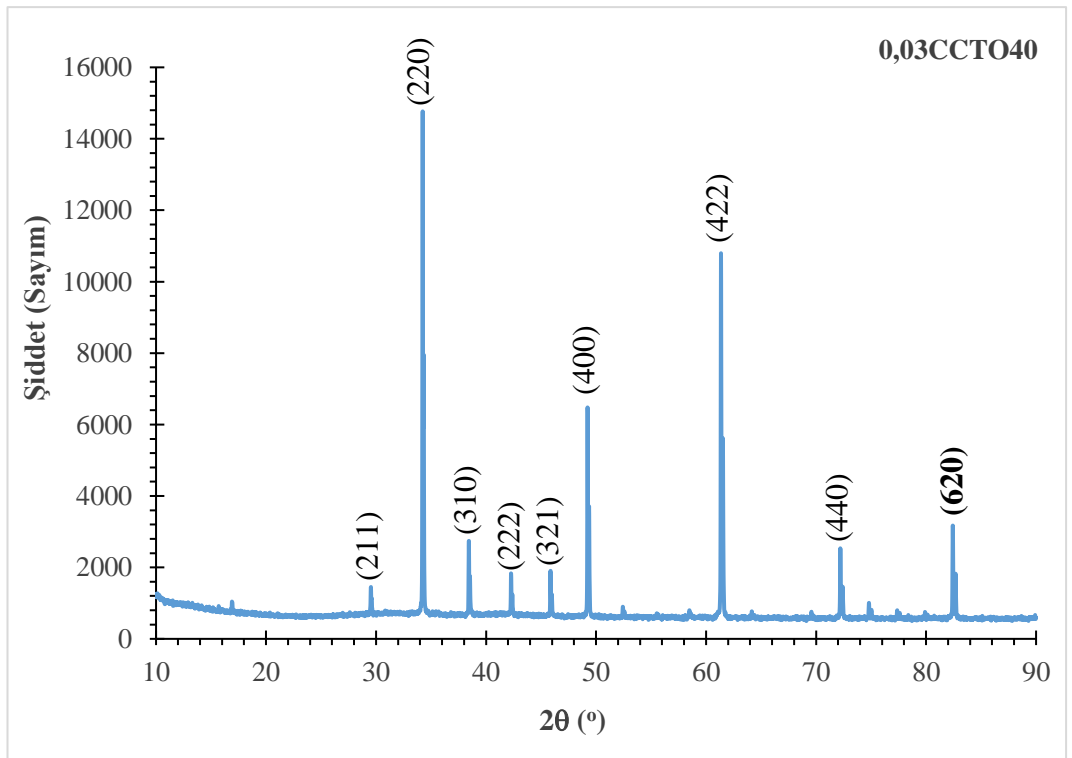


(b)

Şekil 5.3 (a) 0,02CCTO20 numunesi için XRD deseni (b) 0,02CCTO40 numunesi için XRD deseni

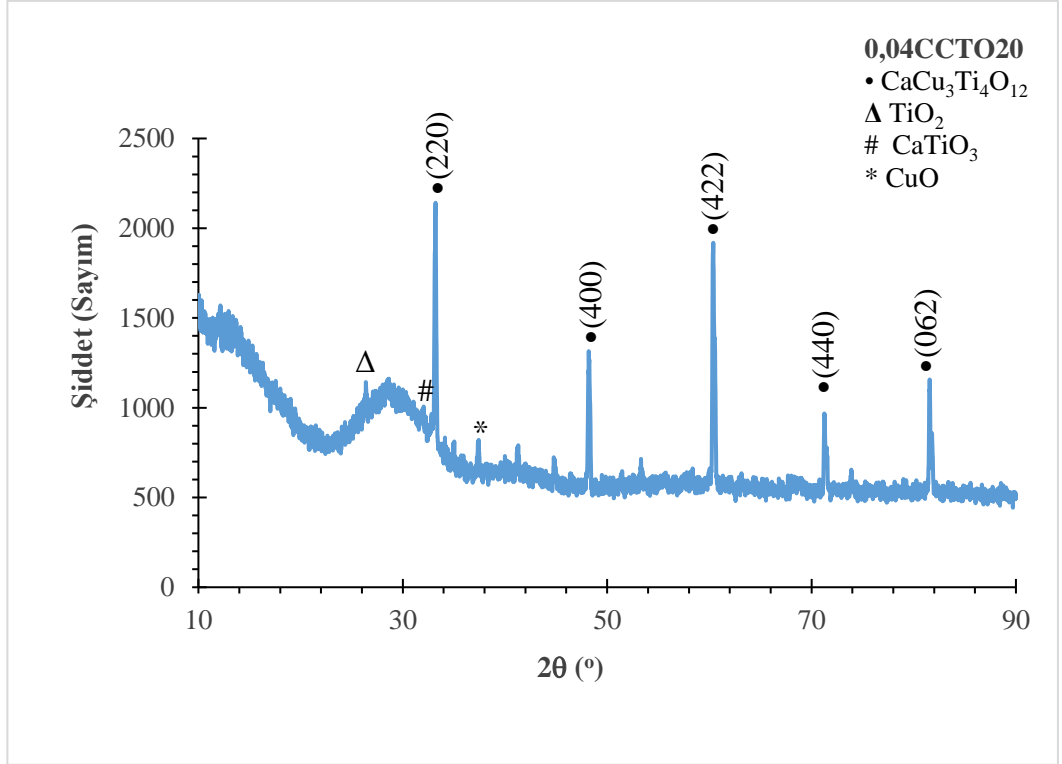


(a)

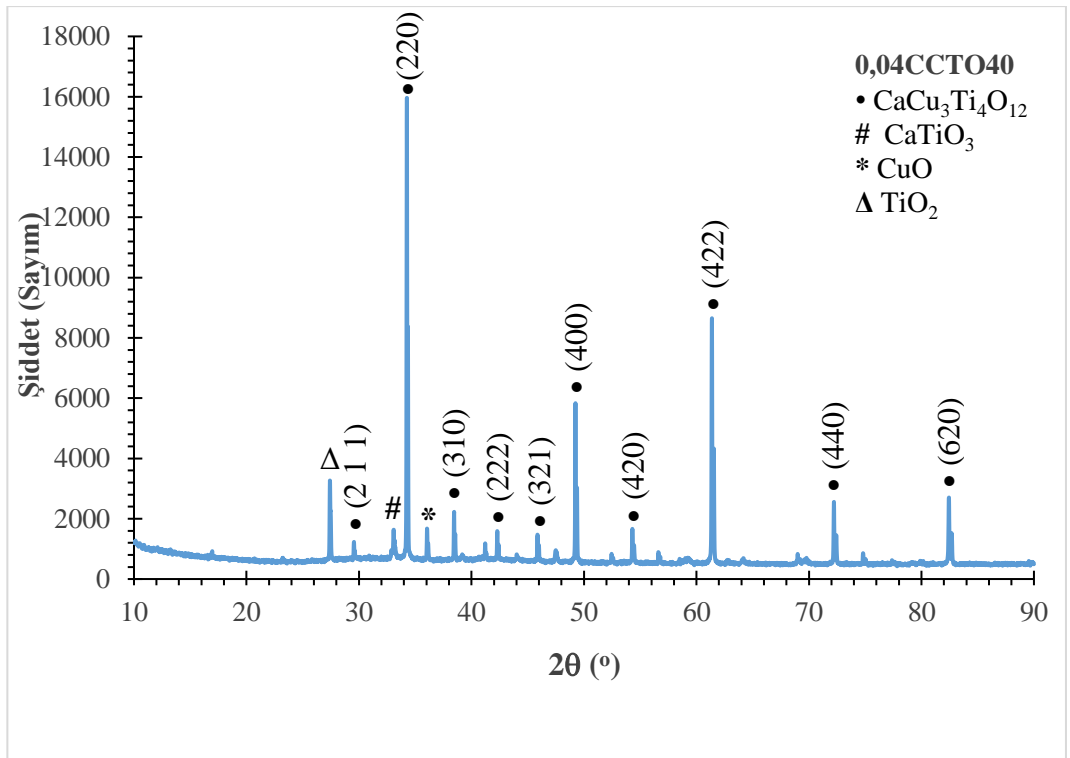


(b)

Şekil 5.4 (a) 0,03CCTO20 numunesi için XRD deseni (b) 0,03CCTO40 numunesi için XRD deseni



(a)



(b)

Şekil 5.5 (a) 0,04CCTO20 numunesi için XRD deseni (b) 0,04CCTO40 numunesi için XRD deseni

5.1.6. $\text{Ca}_{0,95}\text{Mg}_{0,05}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0,05$) seramiğinin XRD analizi

Şekil 5.6 (a) ve (b)'de sunulan XRD grafiklerinde görüldüğü gibi, 20 saatlik sinterleme süresi için $2\theta = 82,38^\circ$ de yönelim gösteren (062) düzlemi, 40 saatlik sinterleme süresi için (620) düzleminde yönelim göstermektedir. $x=0,05$ için Mg katkılı seramik numuneleri için safsızlığa ait bir fazın olmadığı ve sadece $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 'ye ait ana fazdan oluşan bir yapının elde edildiği görülmektedir.

5.1.7. $\text{Ca}_{0,94}\text{Mg}_{0,06}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0,06$) seramiğinin XRD analizi

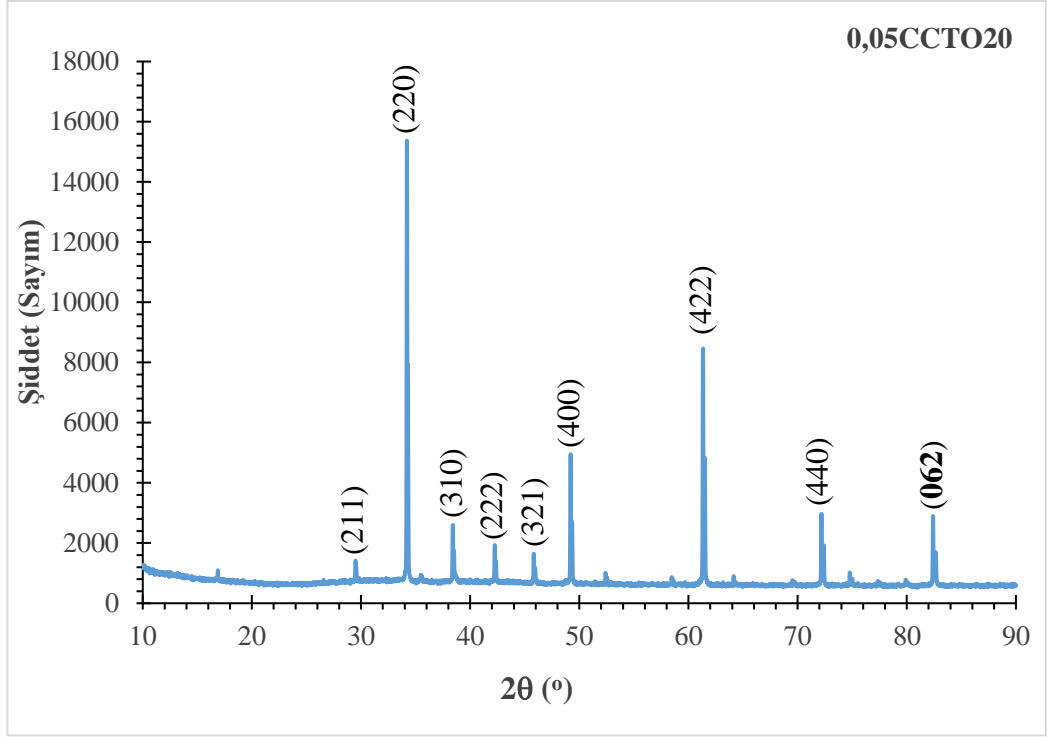
$\text{Ca}_{0,94}\text{Mg}_{0,06}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0,06$) kompozisyonu 1030°C 'de 20 ve 40 saat süreyle sinterlenmiştir. Oda sıcaklığında $10^\circ-90^\circ$ aralığında taranan numunelere ait XRD desenleri 20 ve 40 saat sinterleme süresi için sırasıyla Şekil 5.7 (a) ve (b)'de verilmiştir. Diğer kompozisyonlara benzer şekilde, sinterleme süresinin artmasıyla pik şiddetlerinin arttırdığı görülmektedir. 0,06CCTO20 numunesi için ikincil faz olarak $2\theta=27,60^\circ$ de TiO_2 safsızlığı ortaya çıkmıştır.

5.1.8. $\text{Ca}_{0,93}\text{Mg}_{0,07}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0,07$) seramiğinin XRD analizi

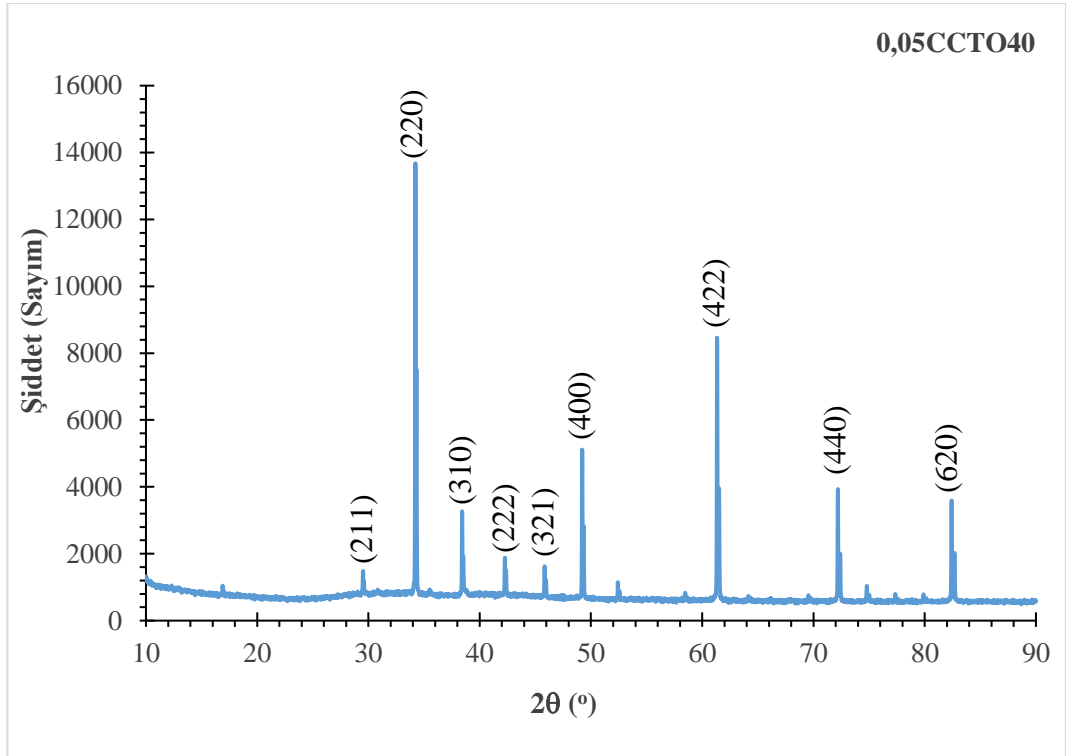
Şekil 5.8 (a) ve (b)'de sunulan XRD grafiklerinde görüldüğü gibi, 20 saatlik sinterleme süresi için $2\theta= 82,38^\circ$ de yönelim gösteren (062) düzlemi, 40 saatlik sinterleme süresi için (620) düzleminde yönelim göstermektedir. $x=0,07$ için Mg katkılı seramik numuneleri için safsızlığa ait bir fazın olmadığı ve sadece $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 'ye ait ana fazdan oluşan bir yapının elde edildiği görülmektedir.

5.1.9. $\text{Ca}_{0,92}\text{Mg}_{0,08}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0,08$) seramiğinin XRD analizi

$\text{Ca}_{0,92}\text{Mg}_{0,08}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0,08$) kompozisyonu 1030°C 'de 20 ve 40 saat süreyle kalsinasyon işleminden sonra sinterlenmiştir. Oda sıcaklığında $10^\circ-90^\circ$ aralığında taranan numunelere ait XRD grafikleri 20 ve 40 saat sinterleme süresi için sırasıyla Şekil 6.9 (a) ve (b)'de verilmiştir. $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 'ye ait pikler ve $2\theta=36^\circ$ de CuO 'ya ait piklerin yanı sıra, $2\theta=75^\circ$ deki pikler sadece bu iki numunede görülmektedir. Sinterleme süresindeki artışla birlikte pik şiddetlerinde bir azalmaya olmuştur.

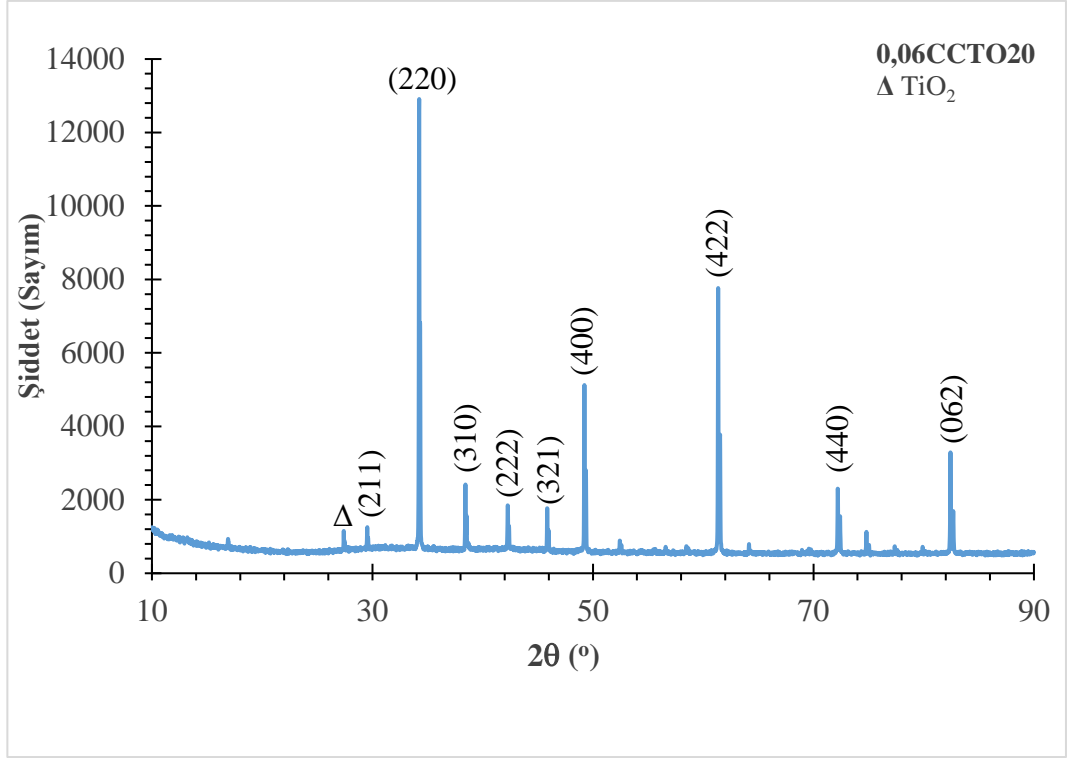


(a)

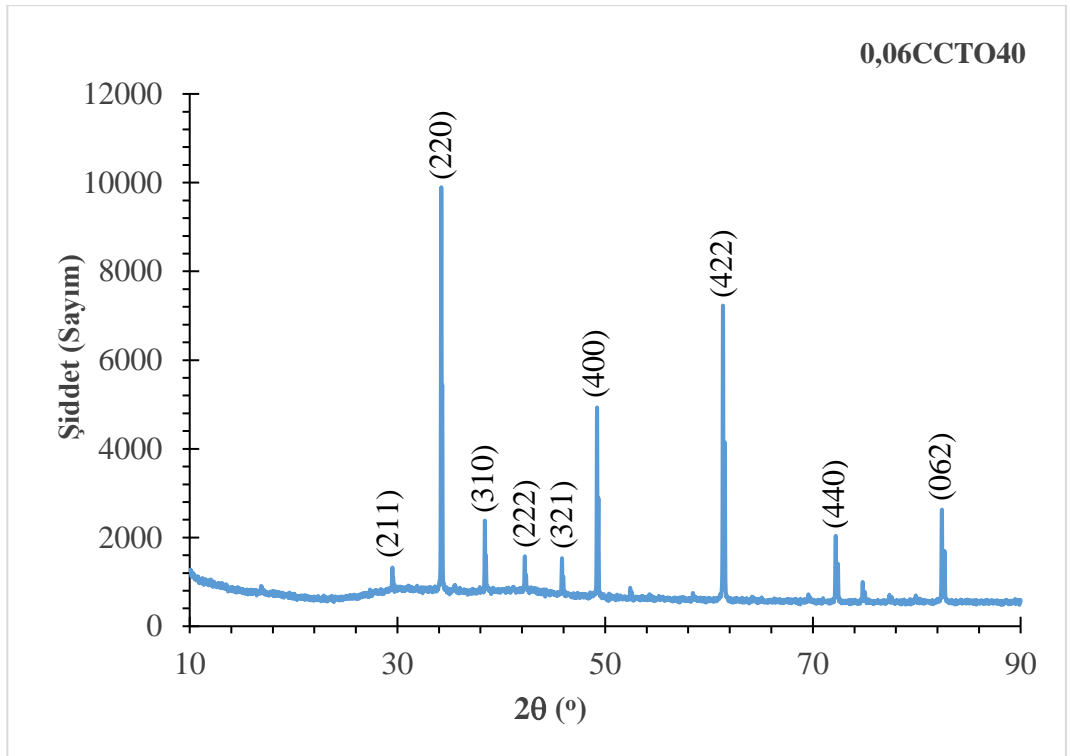


(b)

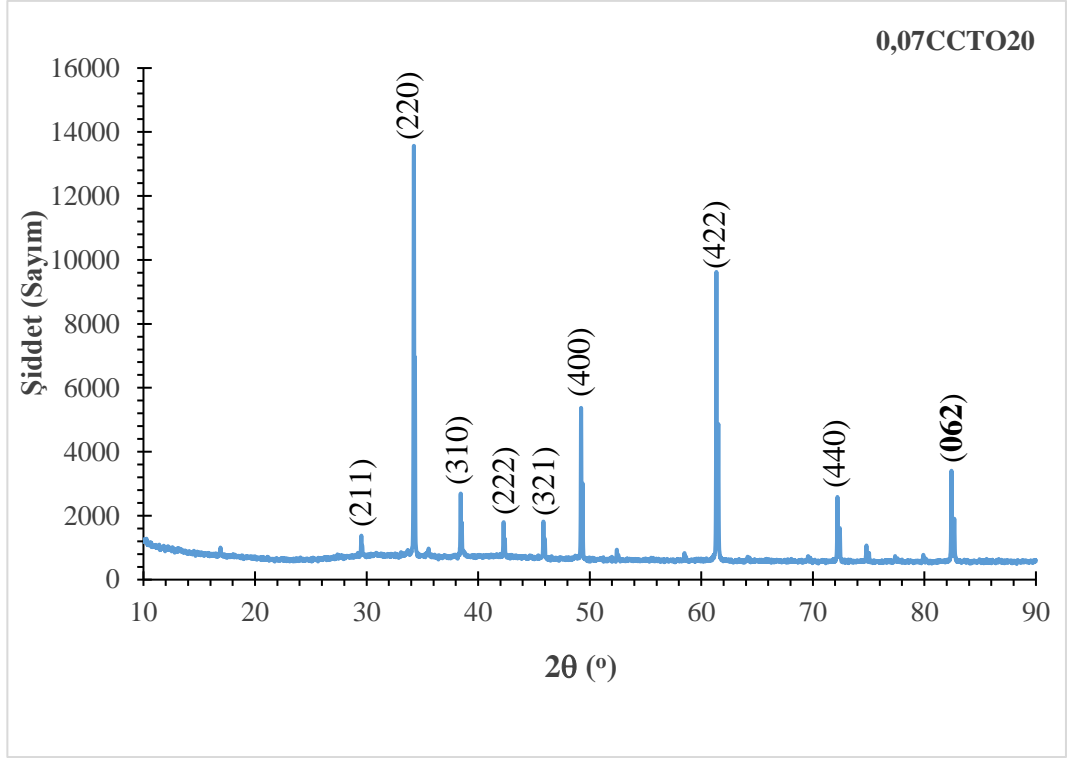
Şekil 5.6 (a) 0,05CCTO20 numunesi için XRD deseni (b) 0,05CCTO40 numunesi için XRD deseni



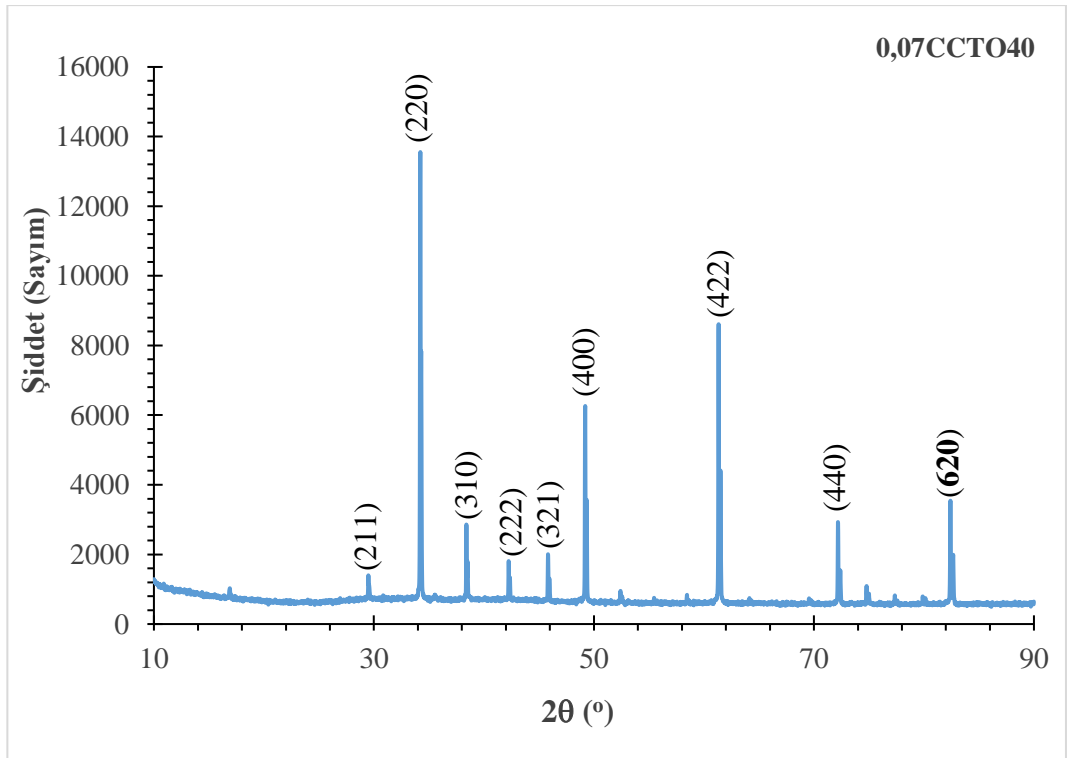
(a)



Şekil 5.7 (a) 0,06CCTO20 numunesi için XRD deseni (b) 0,06CCTO40 numunesi için XRD deseni

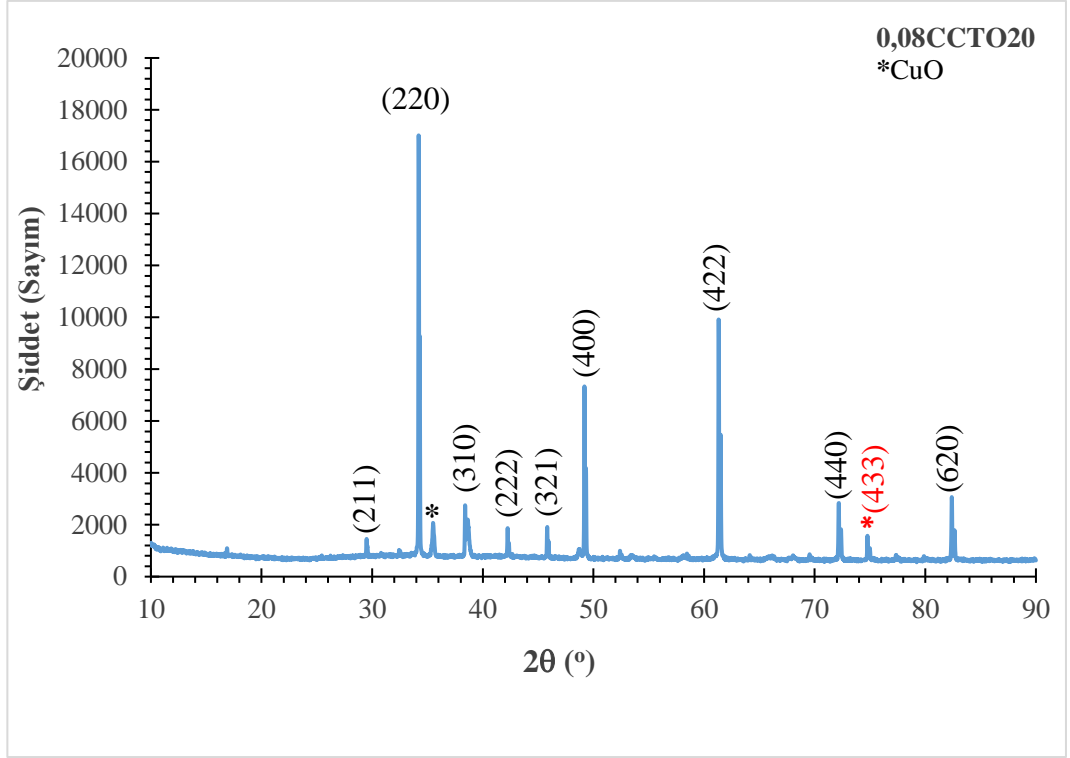


(a)

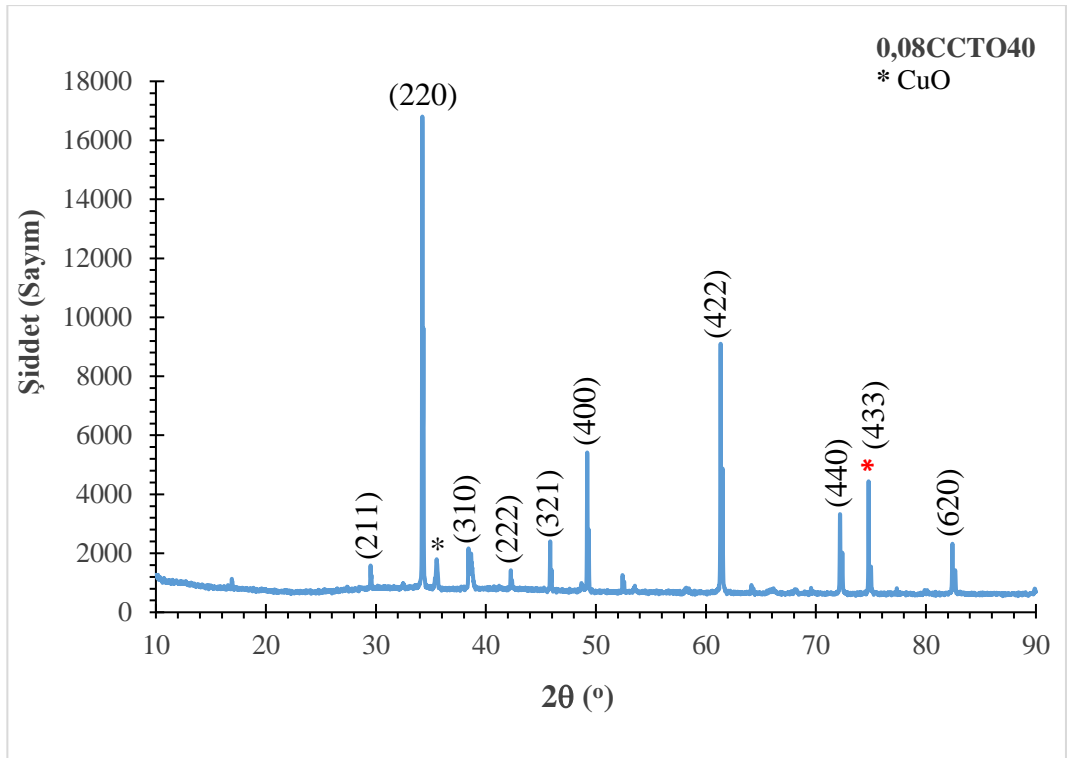


(b)

Şekil 5.8 (a) 0,07CCTO20 numunesi için XRD deseni (b) 0,07CCTO40 numunesi için XRD deseni



(a)



(b)

Şekil 5.9 (a) 0,08CCTO20 numunesi için XRD grafiği (b) 0,08CCTO40 numunesi için XRD deseni

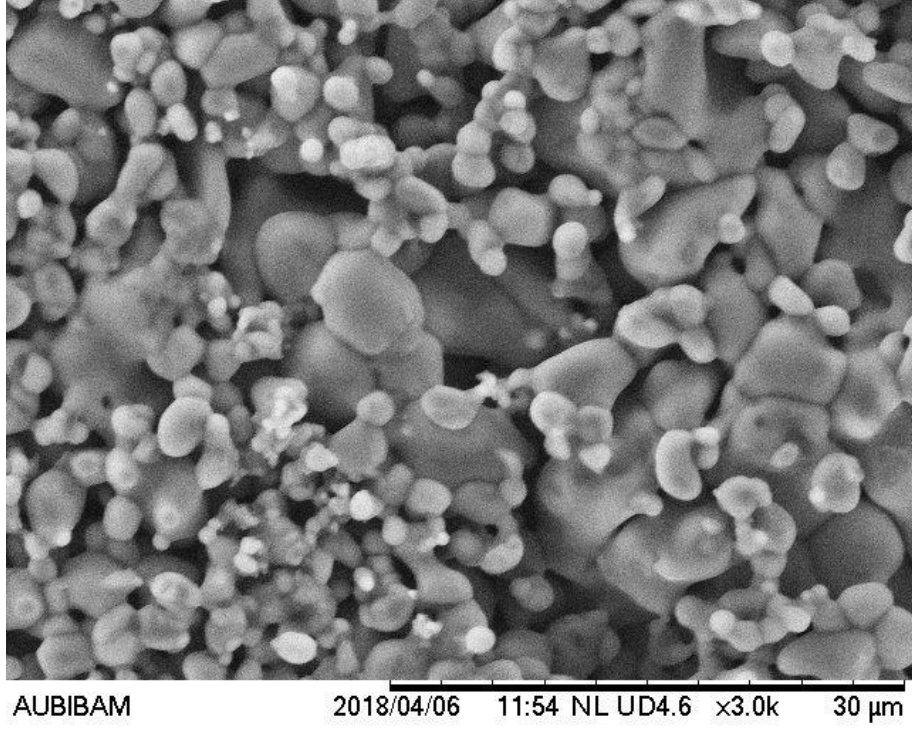
5.2. SEM Analizi

$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ve Mg^{+2} ile katkılandırılmış $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ numunelerin mikroyapıları görülmektedir (Bkz. Şekil 5.10-18). Farklı büyütme oranlarında (1000-8000 büyütme aralığında) çekilen SEM fotoğraflarında, kristal yapının varlığı net olarak görülmektedir.

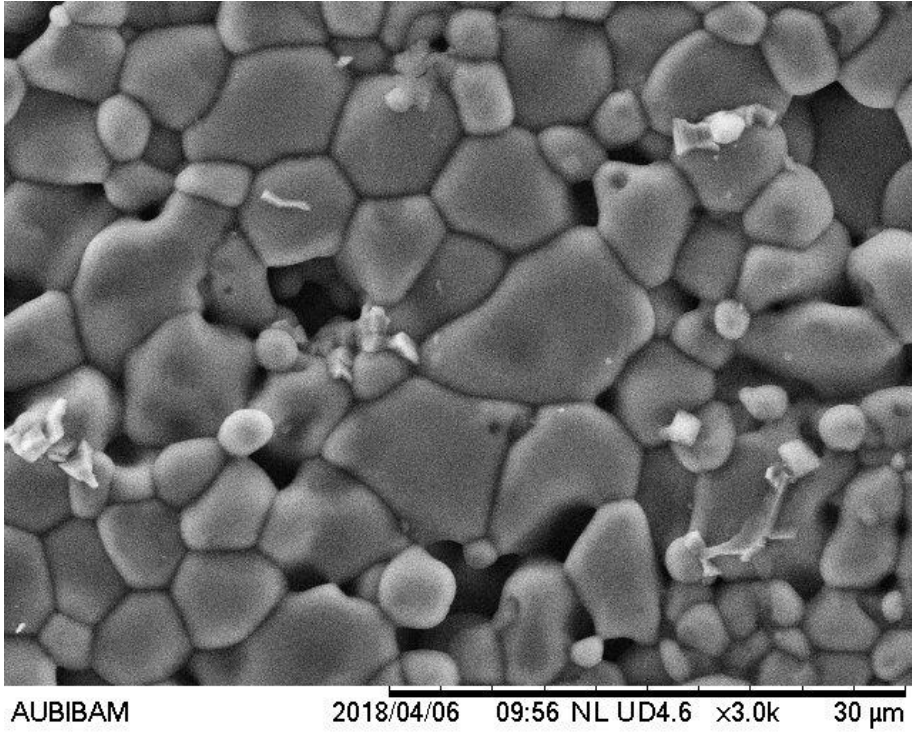
SEM görüntüleri saf $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ve katkılı peletler arasında çok az mikroyapısal fark olduğunu göstermektedir. SEM görüntülerinden tane boyutlarının birkaç mikrondan onlarca mikrona varan değişimler gösterdiği görülmektedir. Farklı katkılara bakmaksızın, kristal şekillerinin birbirine benzediği görülmektedir. Sadece, 0,02CCTO20 kompozisyonunda kübik yapılar ortaya çıkmıştır.

Dikkati çeken bir diğer nokta ise, 20 saat sinterlenen numuneler belirli bir tane sınırı olan gevşek bağlanmış taneler ve bazı delikler gözlemlenmiştir, sinterleme süresi arttıkça yüzey morfolojisinin daha geniş taneciklerden oluşur ve taneler daha sıkı bağlanarak düz platformlar oluşmuştur.

CaTiO_3 , CuO ve TiO_2 ikincil fazların ortaya çıktığı $x=0,01$ ve $x=0,04$ kompozisyonlarının SEM görüntüleri incelendiğinde maksimum 2 μm boyutlu gevşek taneciklerden oluştuğu ve bu taneciklerin arasında kübik yapıların olduğu göze çarpmaktadır.

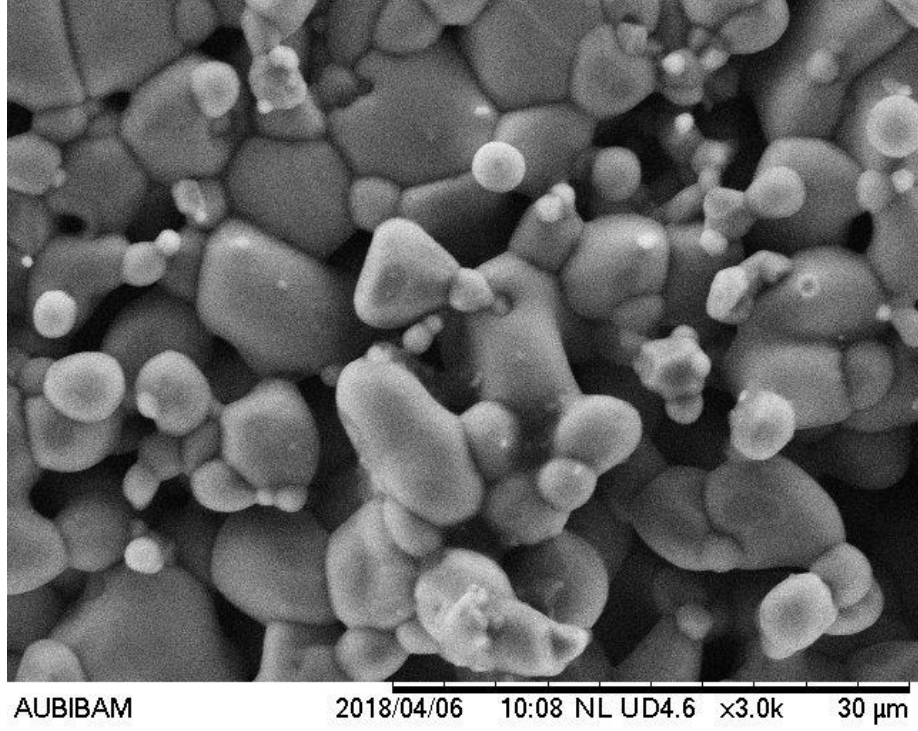


(a)

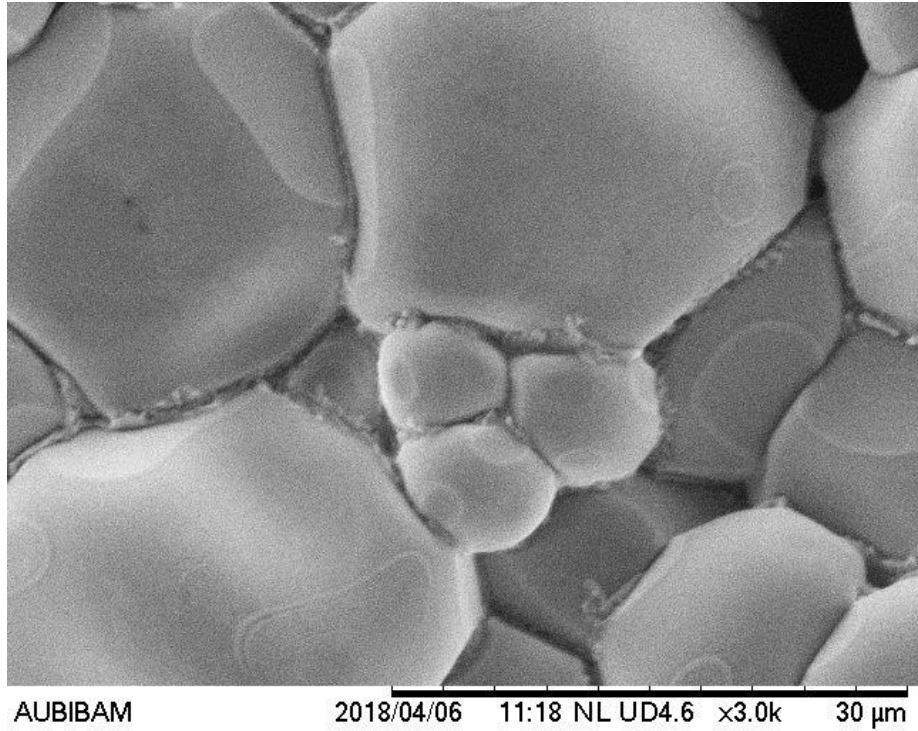


(b)

Şekil 5.10 (a) OCCTO20 numunesi için SEM görüntüsü (b) OCCTO40 numunesi için SEM görüntüsü

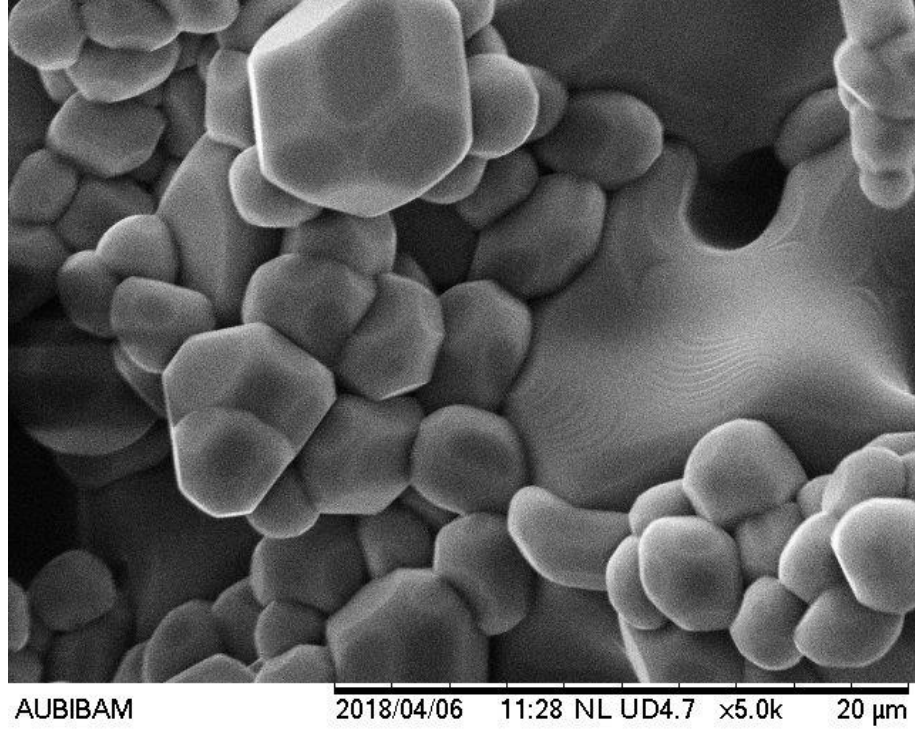


(a)

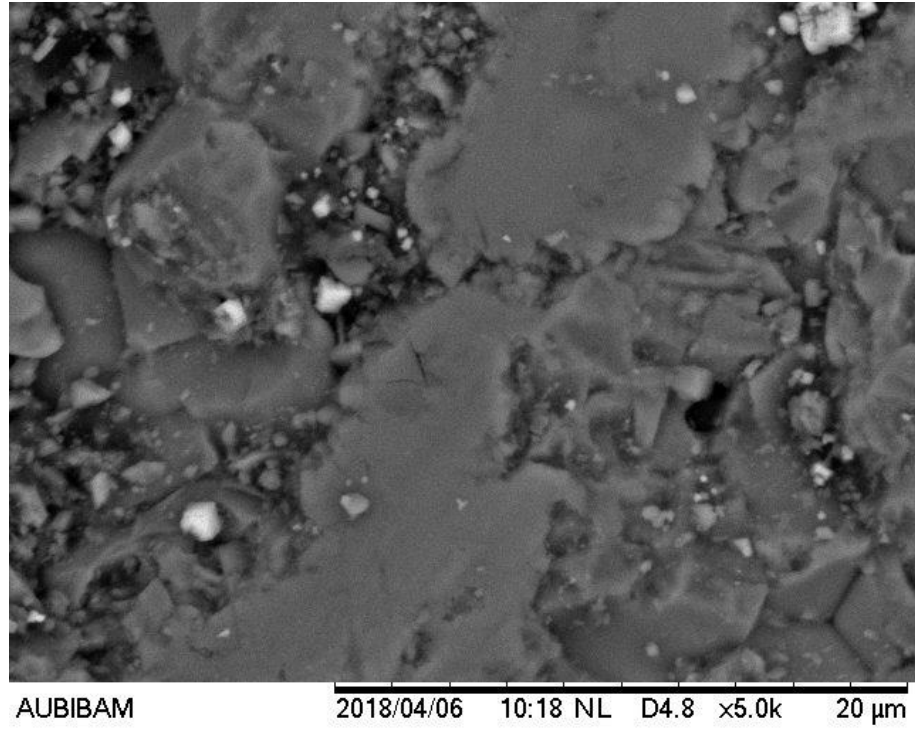


(b)

Şekil 5.11 (a) 0,01CCTO20 numunesi için SEM görüntüsü (b) 0,01CCTO40 numunesi için SEM görüntüsü

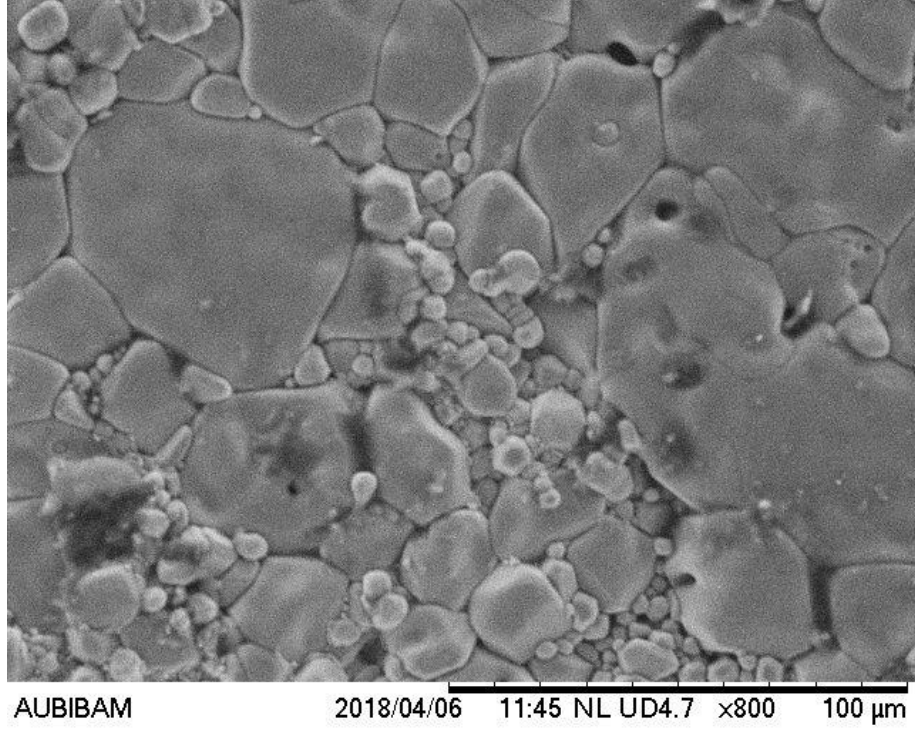


(a)

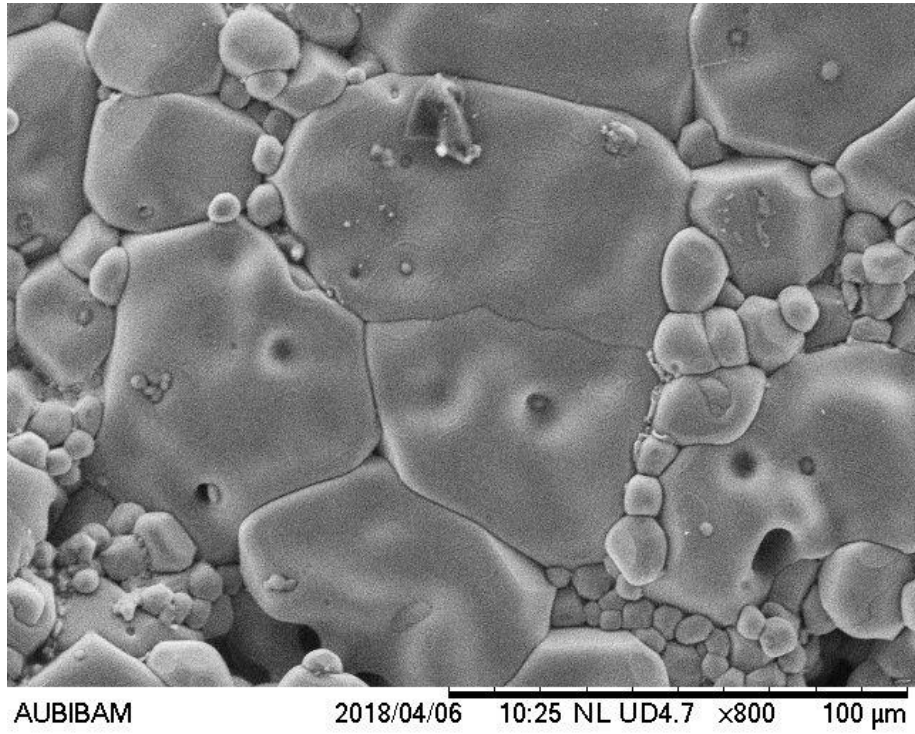


(b)

Şekil 5.12 (a) 0,02CCTO20 numunesi için SEM görüntüsü (b) 0,02CCTO40 numunesi için SEM görüntüsü

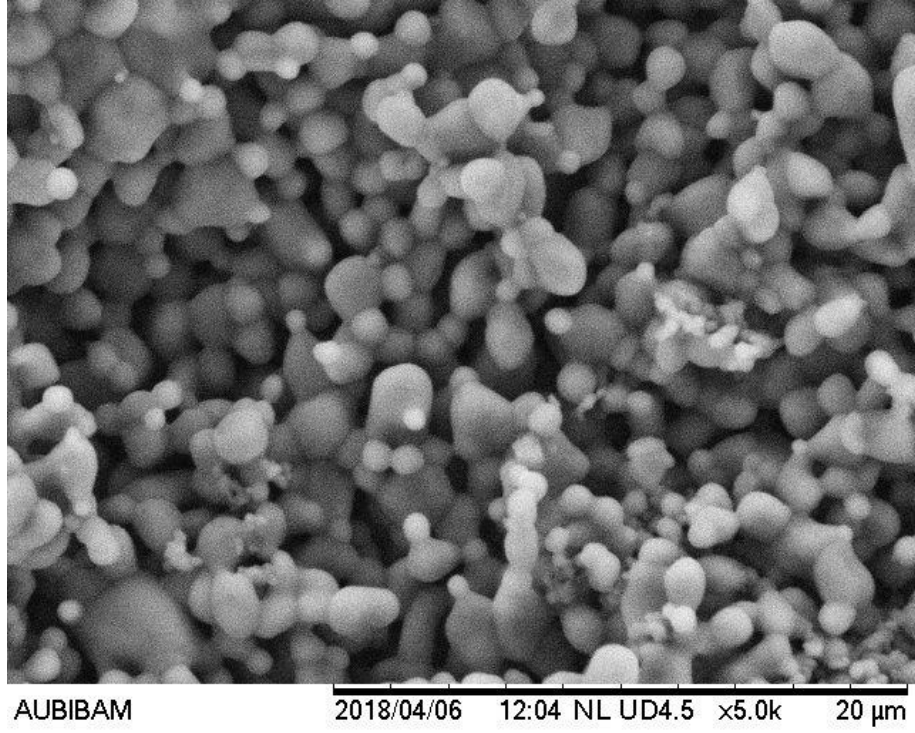


(a)

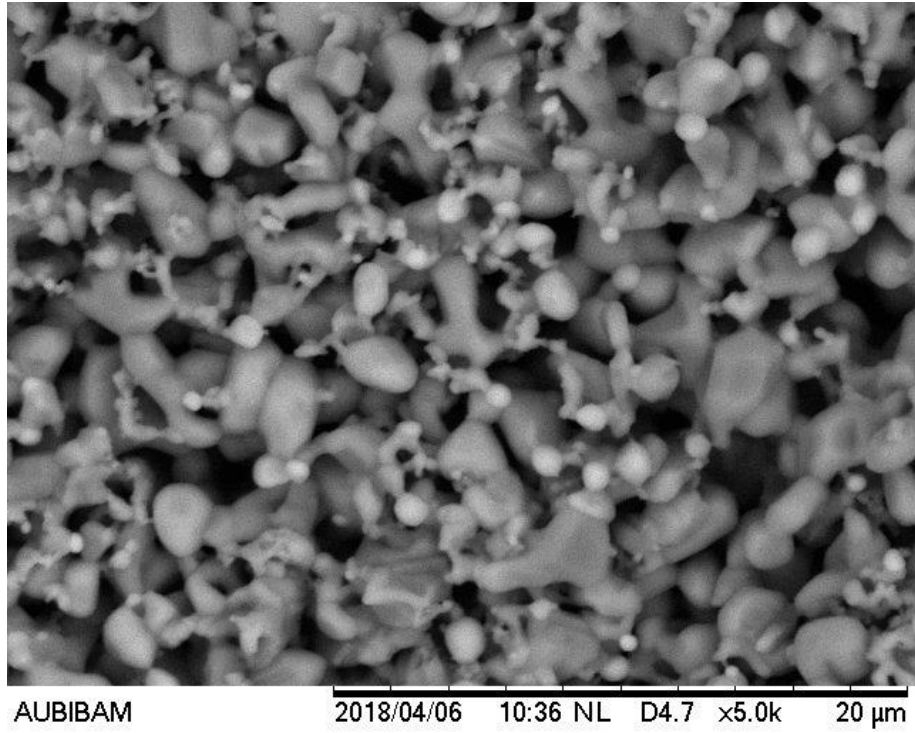


(b)

Şekil 5.13 (a) 0,03CCTO20 numunesi için SEM görüntüsü (b) 0,03CCTO40 numunesi için SEM görüntüsü

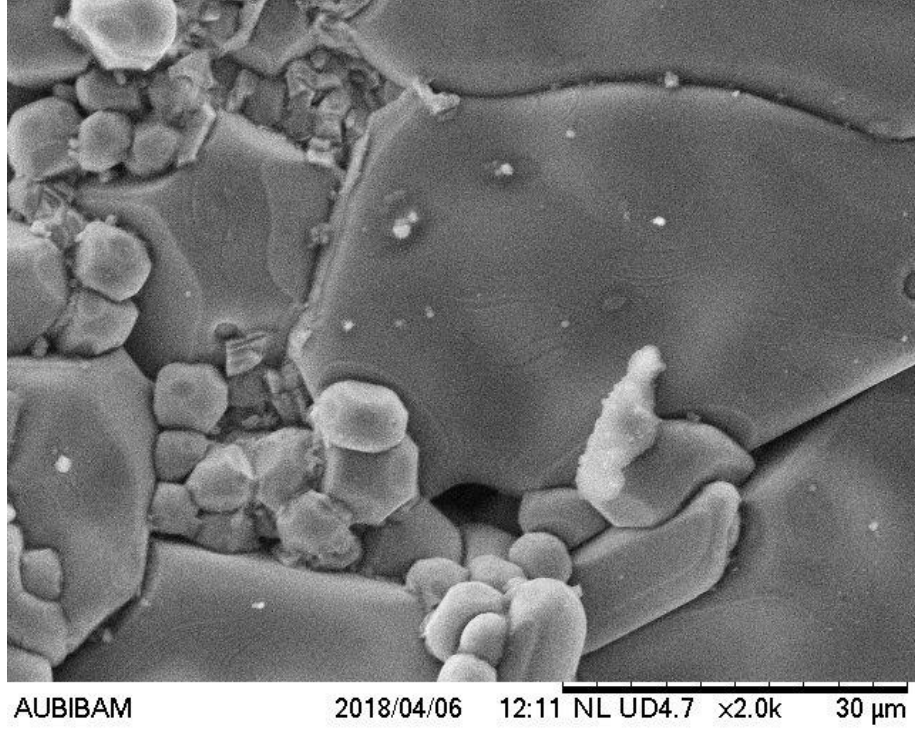


(a)

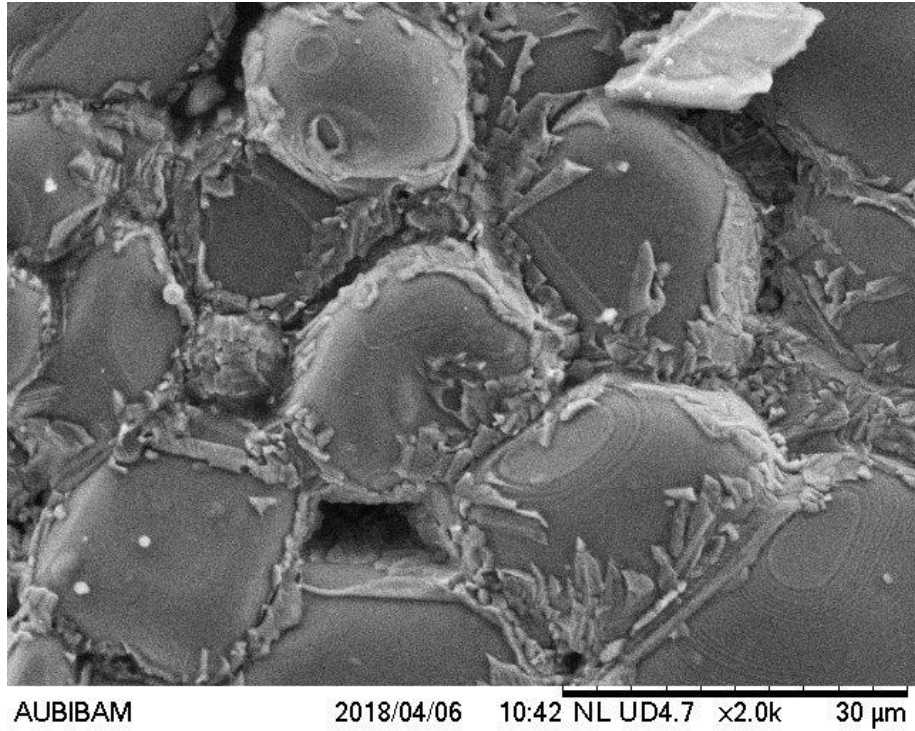


(b)

Şekil 5.14 (a) 0,04CCTO20 numunesi için SEM görüntüsü (b) 0,04CCTO40 numunesi için SEM görüntüsü

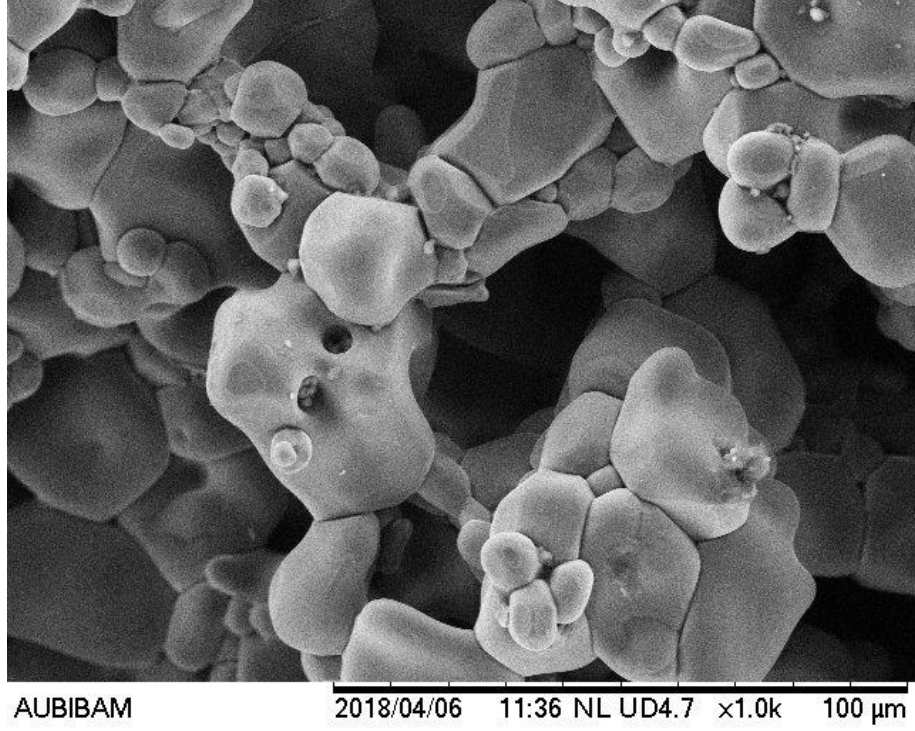


(a)

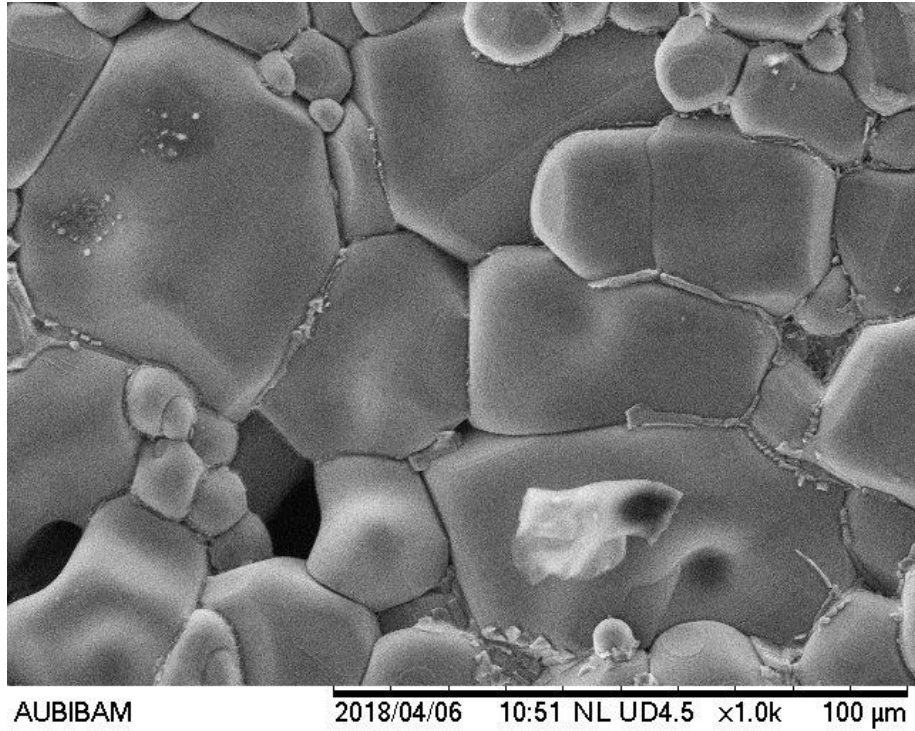


(b)

Şekil 5.15 (a) 0,05CCTO20 numunesi için SEM görüntüsü (b) 0,05CCTO40 numunesi için SEM görüntüsü

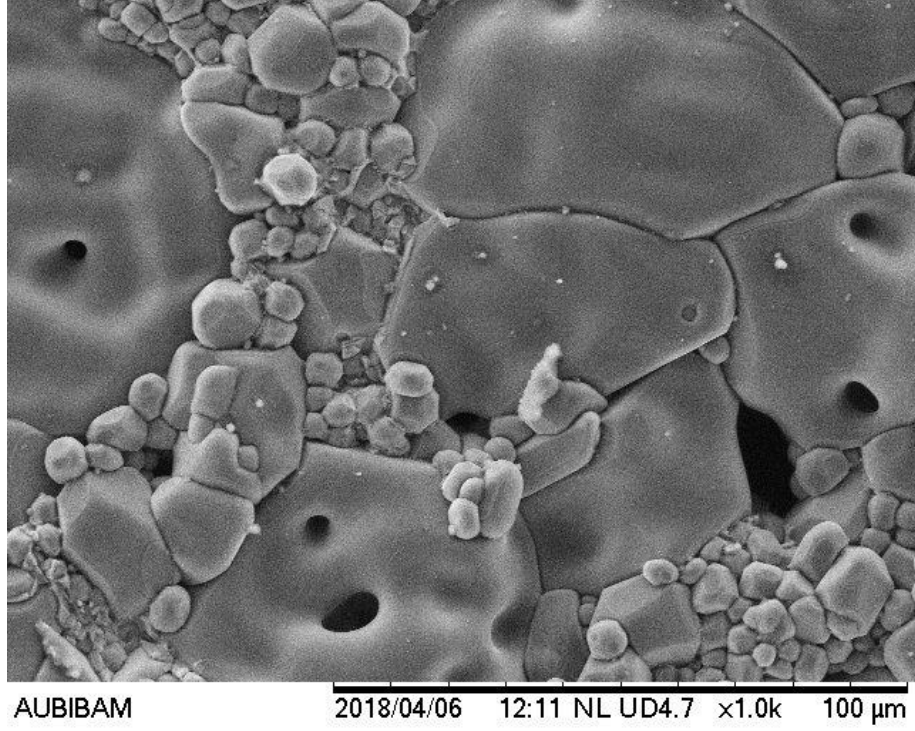


(a)

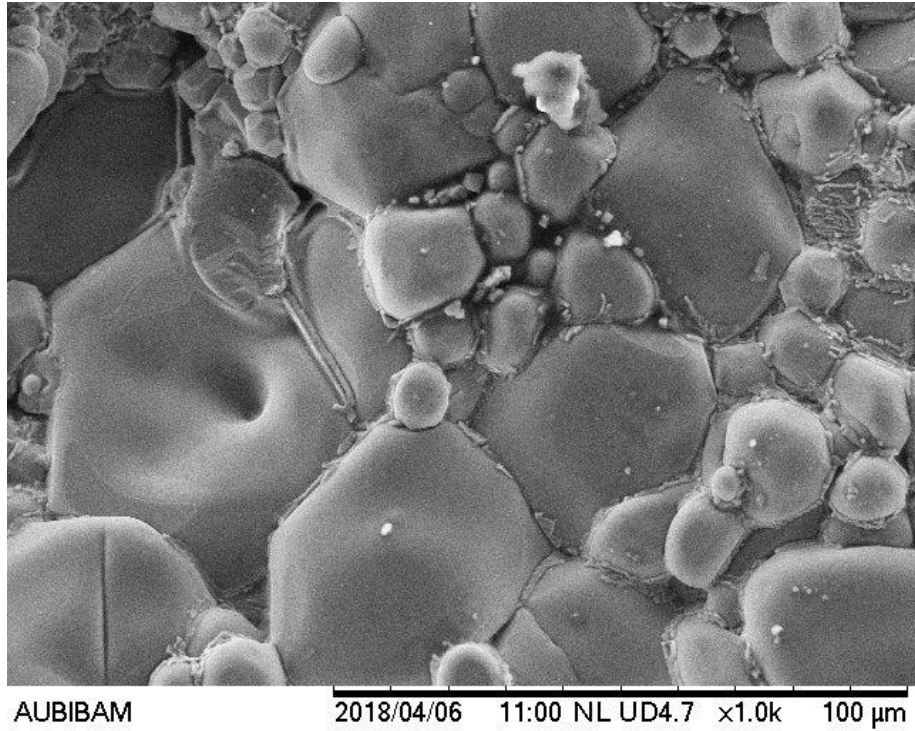


(b)

Şekil 5.16 (a) 0,06CCTO20 numunesi için SEM görüntüsü (b) 0,06CCTO40 numunesi için SEM görüntüsü

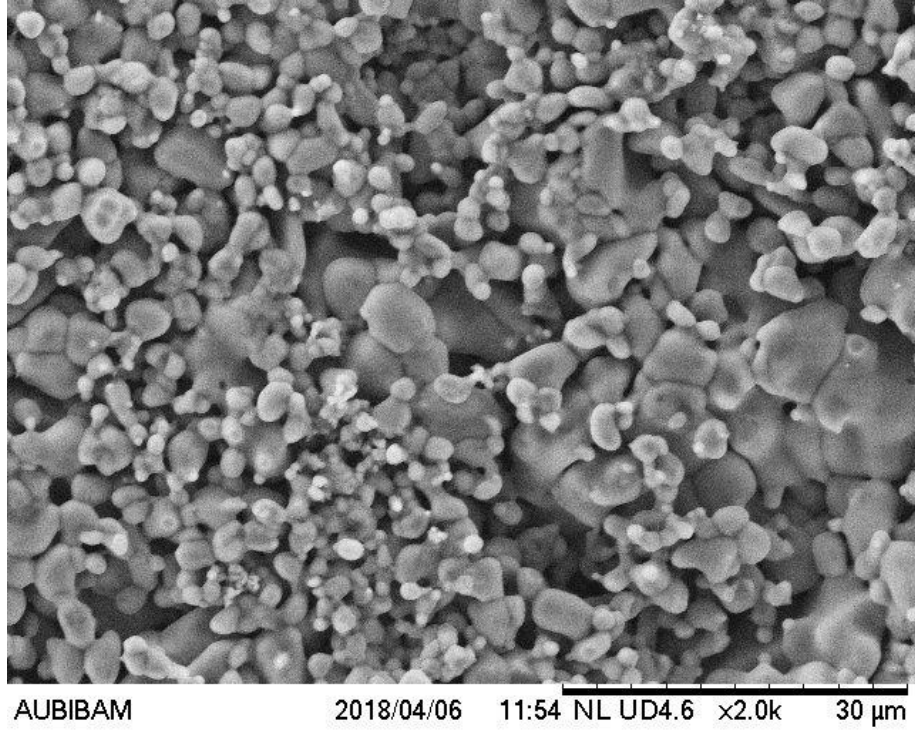


(a)

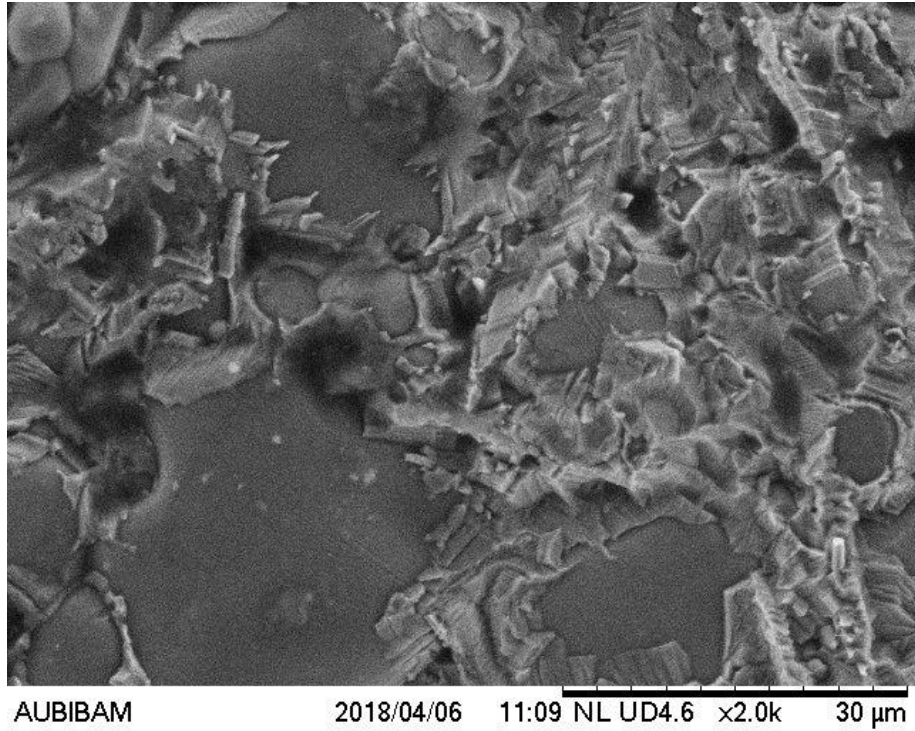


(b)

Şekil 5.17 (a) 0,07CCTO20 numunesi için SEM görüntüsü (b) 0,07CCTO40 numunesi için SEM görüntüsü



(a)



(b)

Şekil 5.18 (a) 0,08CCTO20 numunesi için SEM görüntüsü (b) 0,08CCTO40 numunesi için SEM görüntüsü

5.3. Dielektrik Özelliklerin İncelenmesi

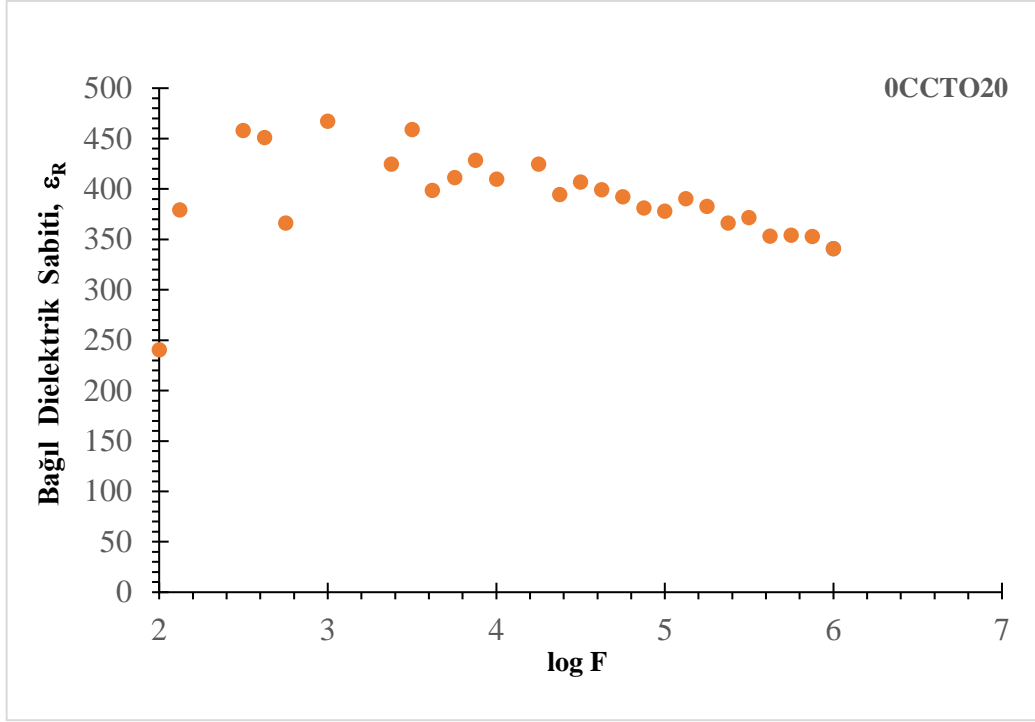
$0 \leq x \leq 0,08$ değer aralığındaki numunelerin her biri 1030°C de 20 ve 40 saat boyunca sinterlenmiştir. Numunelerin bağıl dielektrik sabitleri 100 Hz ilâ 1 MHz aralığındaki frekansa bağılı değişimleri incelenmiştir. EK-1’de 100 Hz, 1kHz, 10kHz, 100kHz ve 1MHz frekans değerleri için ϵ_R bağıl dielektrik değerleri verilmiştir.

5.3.1. $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (x=0) seramiğinin dielektrik sabitleri

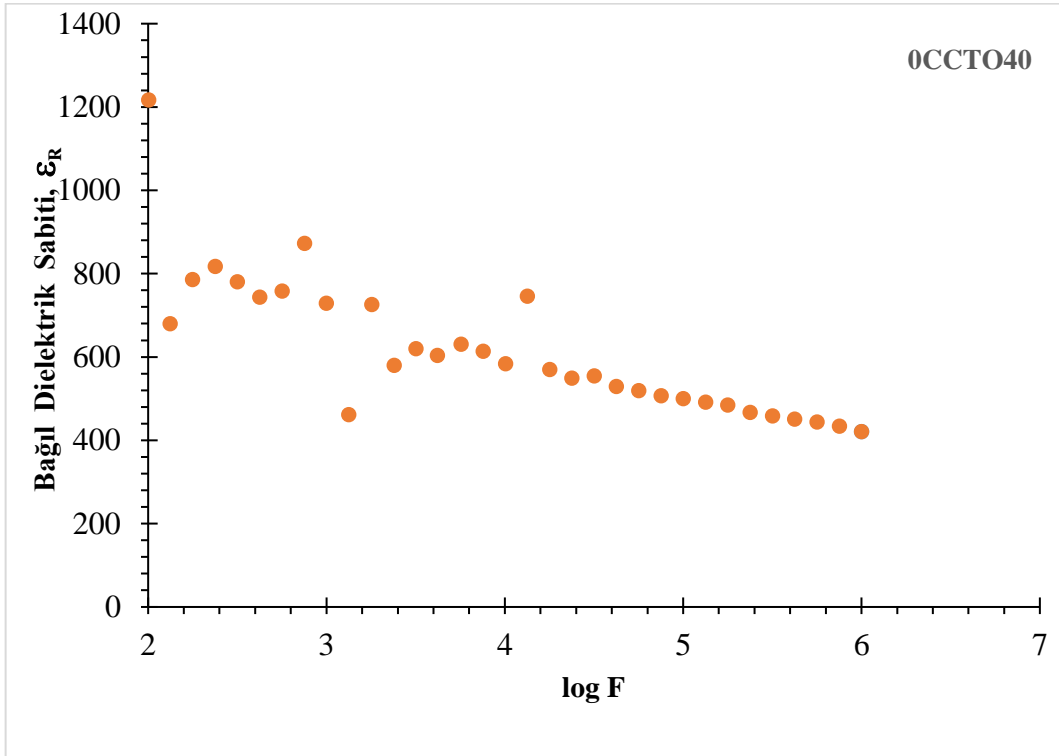
Şekil 5.19 (a) ve Şekil 5.19 (b), x=0 için numunelerin sinterleme süresine bağılı olarak dielektrik sabitlerindeki değişimi göstermektedir. 20 saat 1030°C’de sinterlenen numune için 100 Hz değeri incelendiğinde dielektrik sabiti yaklaşık olarak 240,47 iken 1MHz frekans uygulandığında yaklaşık olarak 340,74 olmaktadır. 40 saat süre ile sinterlenen numuneler incelendiğinde ise, 100 Hz’lik frekans değeri için dielektrik sabiti 679,62 iken, 1MHz frekans uygulandığında dielektrik sabitinin yaklaşık 420,52 olarak ölçülmüştür.

5.3.2. $\text{Ca}_{0,99}\text{Mg}_{0,01}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (x=0,01) seramiğinin dielektrik sabitleri

Şekil 5.20 (a) ve Şekil 5.20 (b), x= 0,01 için numunelerin 1030 °C sıcaklıkta sinterleme süresine bağılı olarak bağıl dielektrik sabitinin frekansa göre değişimini göstermektedir. 20 saat sinterleme süresine tabi tutulan numune için dielektrik sabiti 100 Hz frekans değerinde yaklaşık olarak 843,39 değerinde iken, 1 MHz değeri için 398,36 olarak ölçülmüştür. 40 saat sinterlenen numune için ise, 100 Hz’lik frekans için yaklaşık olarak 1044,28 olarak ölçülürken, 1 MHz değeri için 426,47 değeri elde edilmiştir. Bu değerler diğer numuneler ile karşılaştırıldığında en büyük dielektrik sabiti değerleri olduğu görülmektedir. Bu durum CaTiO_3 ve CuO safsızlıklarından kaynaklanmaktadır. Her iki grafikde de frekansın artmasıyla dielektrik sabitinin azaldığı görülmektedir.

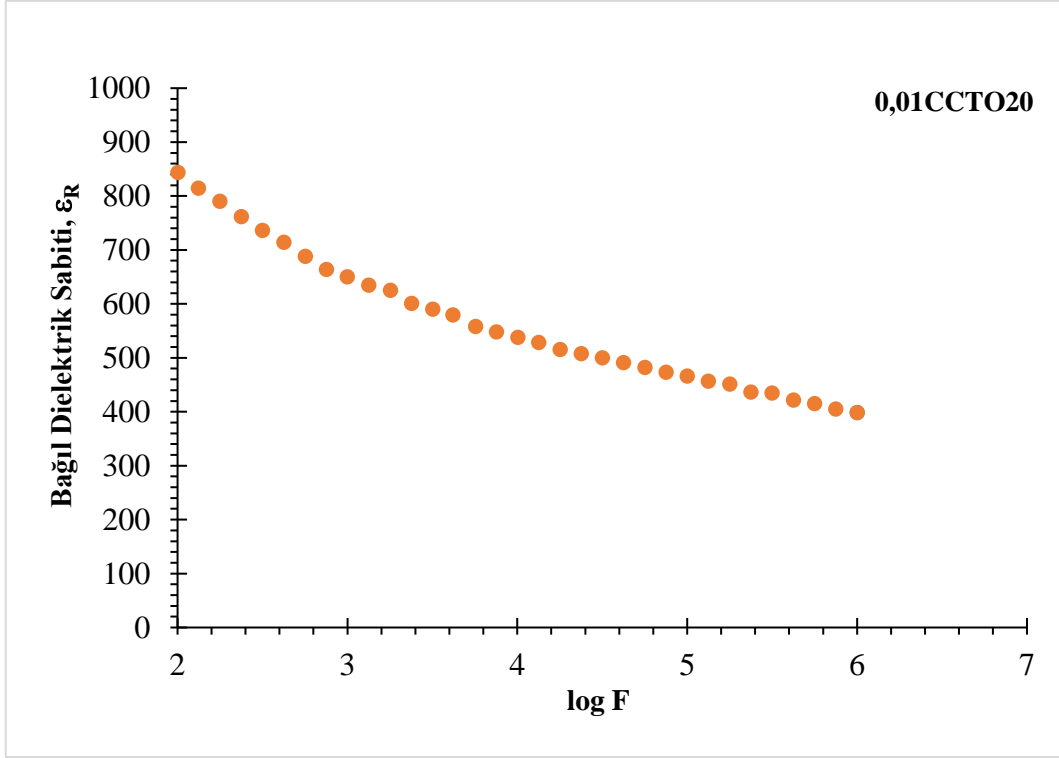


(a)

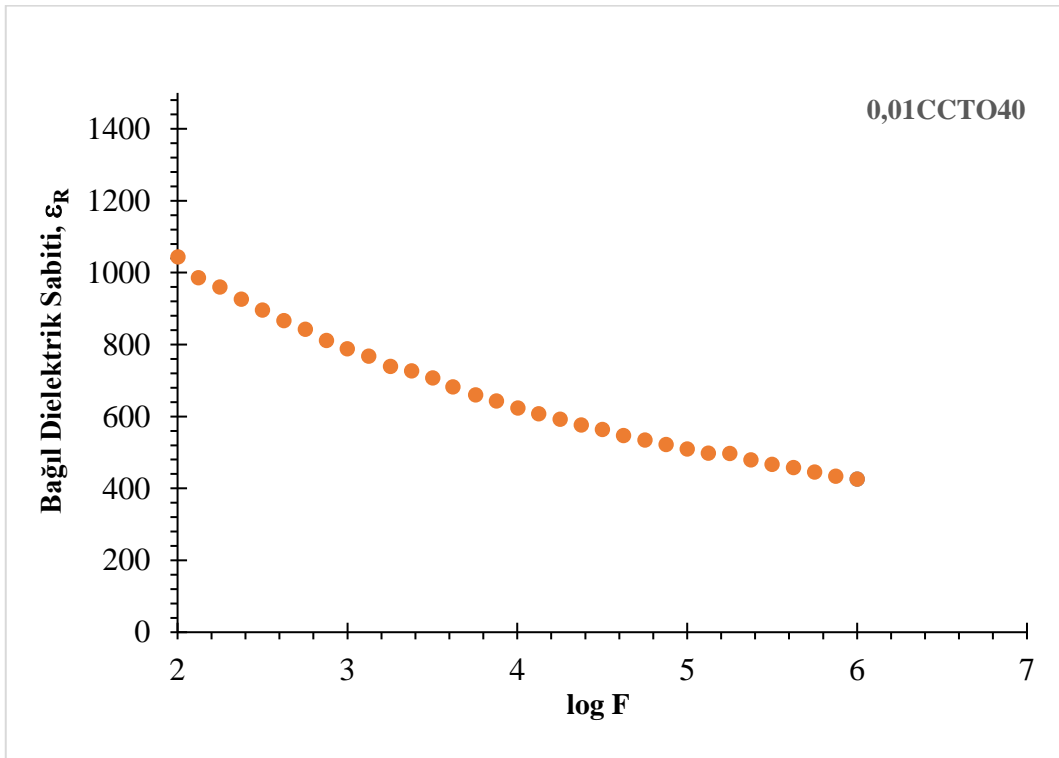


(b)

Şekil 5.19. (a) 0CCTO20 numunesinde bağıl dielektrik sabitinin frekansla değişimi (b) 0CCTO40 numunesinde bağıl dielektrik sabitinin frekansla değişimi

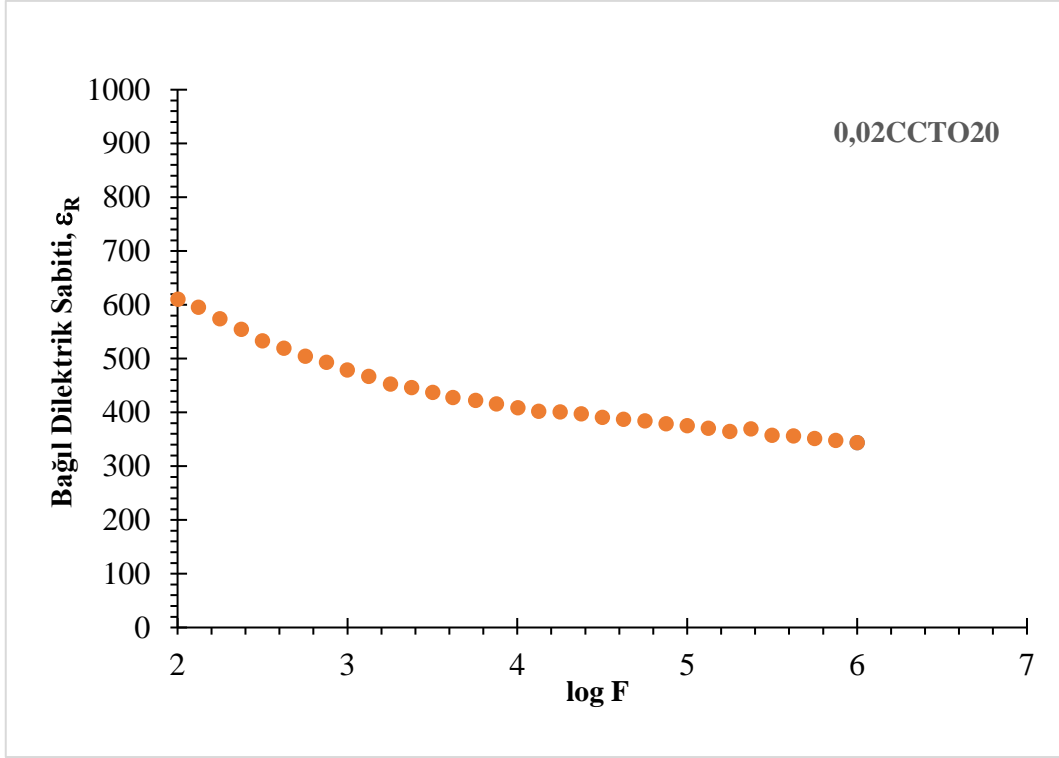


(a)

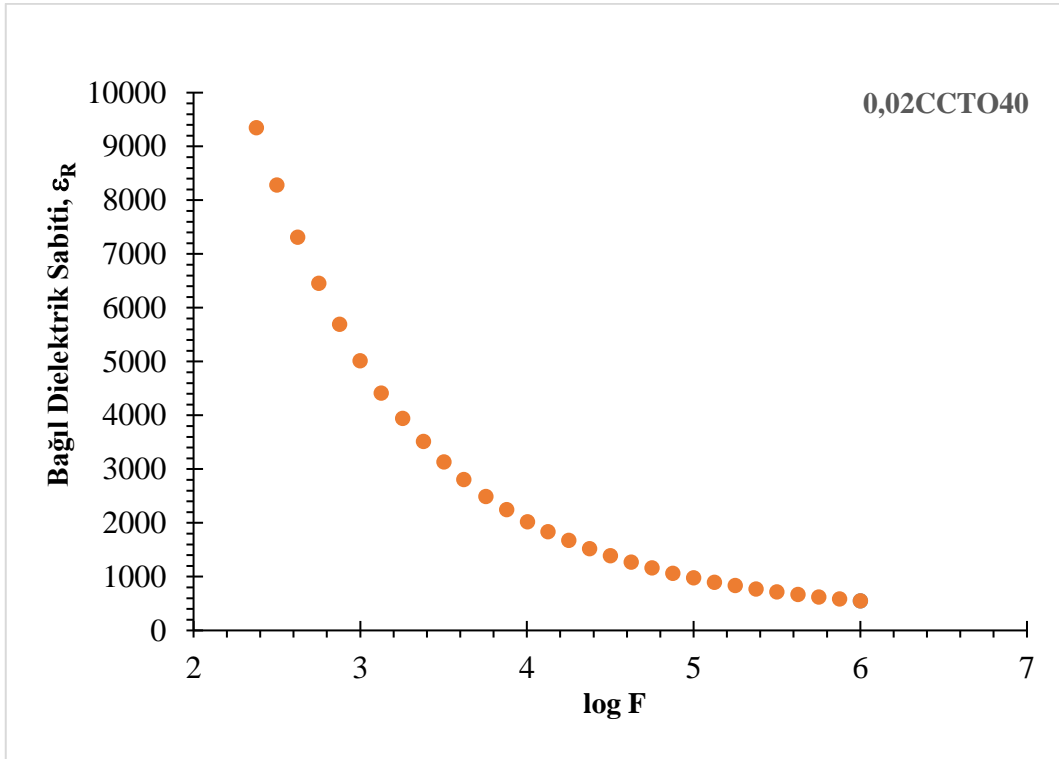


(b)

Şekil 5.20. (a) 0,01CCTO20 numunesinin bağlı dielektrik sabitinin frekansla değişimi
 (b) 0,01CCTO40 numunesinin bağlı dielektrik sabitinin frekansla değişimi



(a)



(b)

Şekil 5.21. (a) 0,02CCTO20 numunesinin bağıl dielektrik sabitinin frekansla değişimi
(b) 0,02CCTO40 numunesinin bağıl dielektrik sabitinin frekansla değişimi

5.3.3. $\text{Ca}_{0,98}\text{Mg}_{0,02}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0,02$) seramiğinin dielektrik sabitleri

Şekil 5.21 (a) ve (b), $x= 0,02$ için numunelerin 1030 °C sıcaklıkta iki farklı sinterleme süresine bağlı olarak bağlı dielektrik sabitinin frekansa göre değişimini göstermektedir. 40 saat sinterlenen numune için çok belirgin parabolik bir azalış söz konusudur. Yine sinterleme süresi arttığında kullanılan frekans aralığında dielektrik değerler için belirgin bir azalış söz konusudur. Sinterleme süresi arttıkça daha fazla oksijen boşluğu ve yüzey yükü oluşur [33]. Bu boşluklara daha fazla Mg^{+2} gireceği için dielektrik sabitinde bir artışa sebep olması beklenen bir sonuçtur.

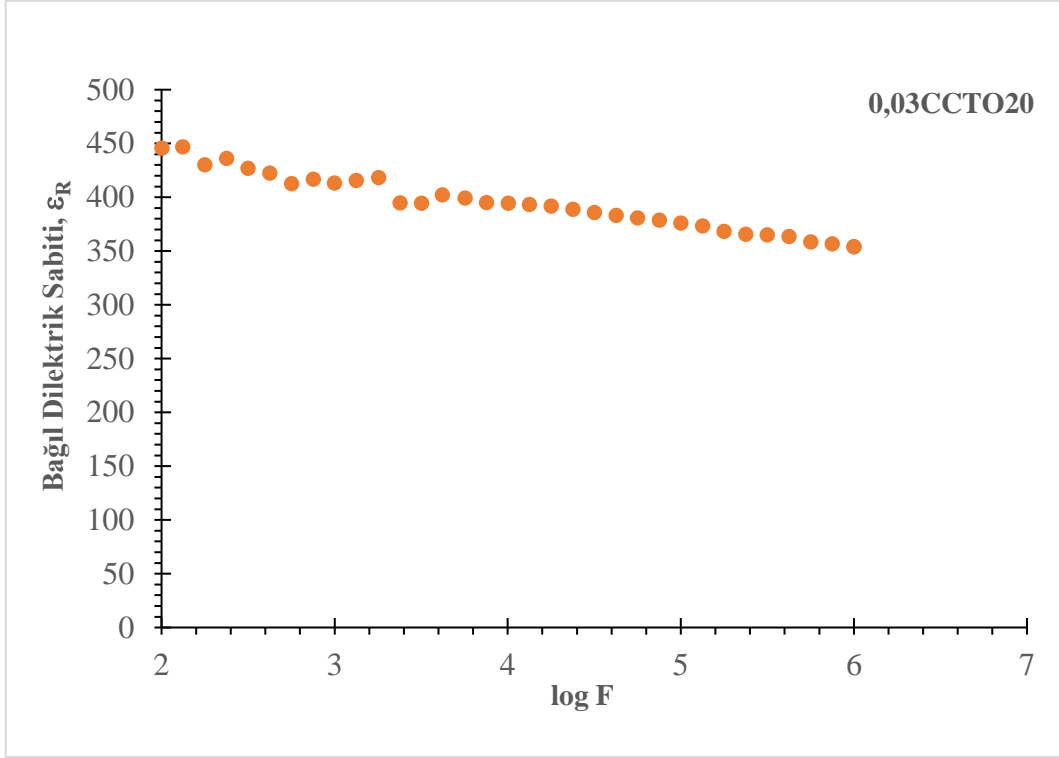
5.3.4. $\text{Ca}_{0,97}\text{Mg}_{0,03}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0,03$) seramiğinin dielektrik sabitleri

Şekil 5.22 (a) ve (b), $x= 0,03$ için numunelerin 1030 °C sıcaklıkta iki farklı sinterleme süresine bağlı olarak bağlı dielektrik sabitinin frekansa göre değişimini göstermektedir. 100 ila 1000 Hz aralığında, küçük dalgalanmalar gözlenmiştir. Yine sinterleme süresi artışı ile başlangıç ve bitiş frekans değerlerinde ölçülen dielektrik değerlerinde bir artış gözlenmiştir. 20 saat sinterleme süresine için dielektrik sabiti 100 Hz frekans değerinde $\epsilon_R= 445,63$ iken, 1 MHz için $\epsilon_R=353,90$ olarak ölçülmüştür. 40 saat süre ile sinterlenen numuneler incelendiğinde ise, 100 Hz'lik frekans değeri için dielektrik sabiti 356,42 iken, 1MHz frekans uygulandığında dielektrik sabitinin yaklaşık 375,01 olarak ölçülmüştür.

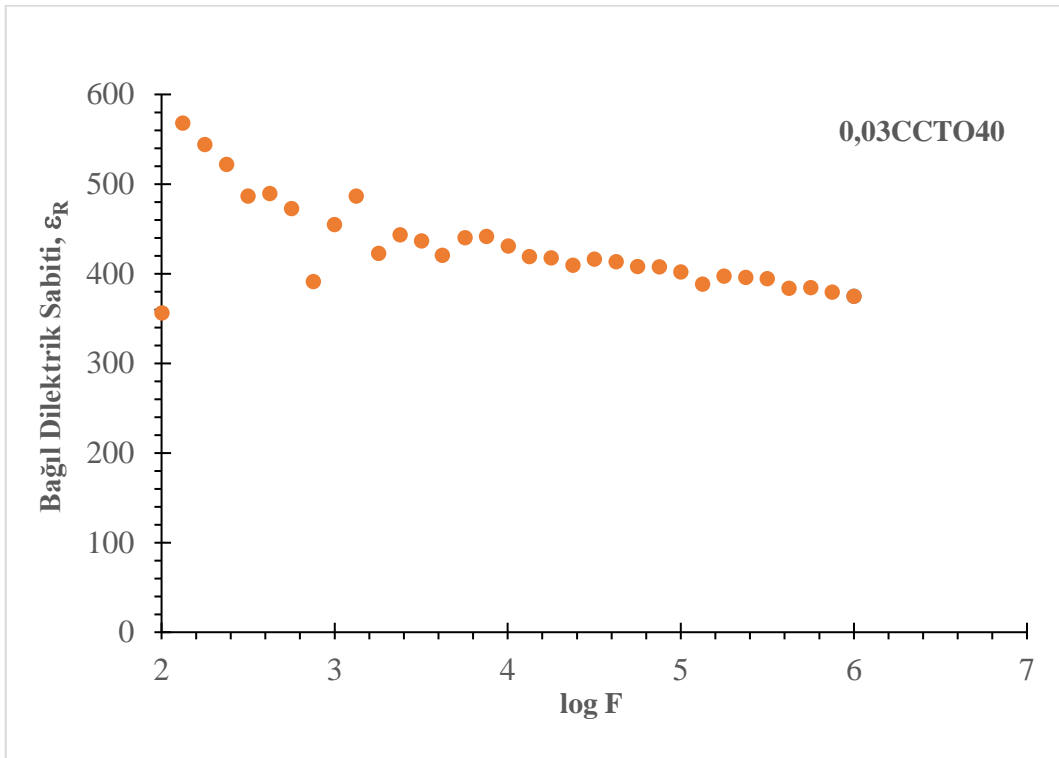
Mg^{+2} iyonlarının Cu^{+2} iyonları ile yerdeğiştirmesi durumunda numunelerin dielektrik katsayılarında bir artış olması beklenebilir. Mg^{+2} iyonunun yarıçapının küçük olması nedeniyle Cu^{+2} iyonlarının yerine daha fazla Mg^{+2} iyonları geçecektir [34].

5.3.5. $\text{Ca}_{0,96}\text{Mg}_{0,04}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0,04$) seramiğinin dielektrik sabitleri

Şekil 5.23 (a) ve (b), $x= 0,04$ için numunelerin 1030 °C sıcaklıkta iki farklı sinterleme süresine bağlı olarak bağlı dielektrik sabitinin frekansa göre değişimini göstermektedir. 20 saat sinterlenen numunenin 100 ile 3160 Hz frekans aralığında ölçülen dielektrik değerleri için sapmalar gözlenmiştir. Bu sapmaların numunedeki CaTO_3 , CuO ve TiO_2 safsızlıklarından kaynaklandığını söylemek mümkündür. 20 saat sinterleme için dielektrik sabiti 100 Hz frekans değerinde 476,37 iken, 1 MHz için 377,16 olarak ölçülmüştür. 40 saat süre ile sinterlenen numuneler incelendiğinde ise, 100 Hz'lik frekans değeri için dielektrik sabiti 356,42 iken, 1 MHz frekans uygulandığında dielektrik sabitinin yaklaşık 375,01 olarak ölçülmüştür.



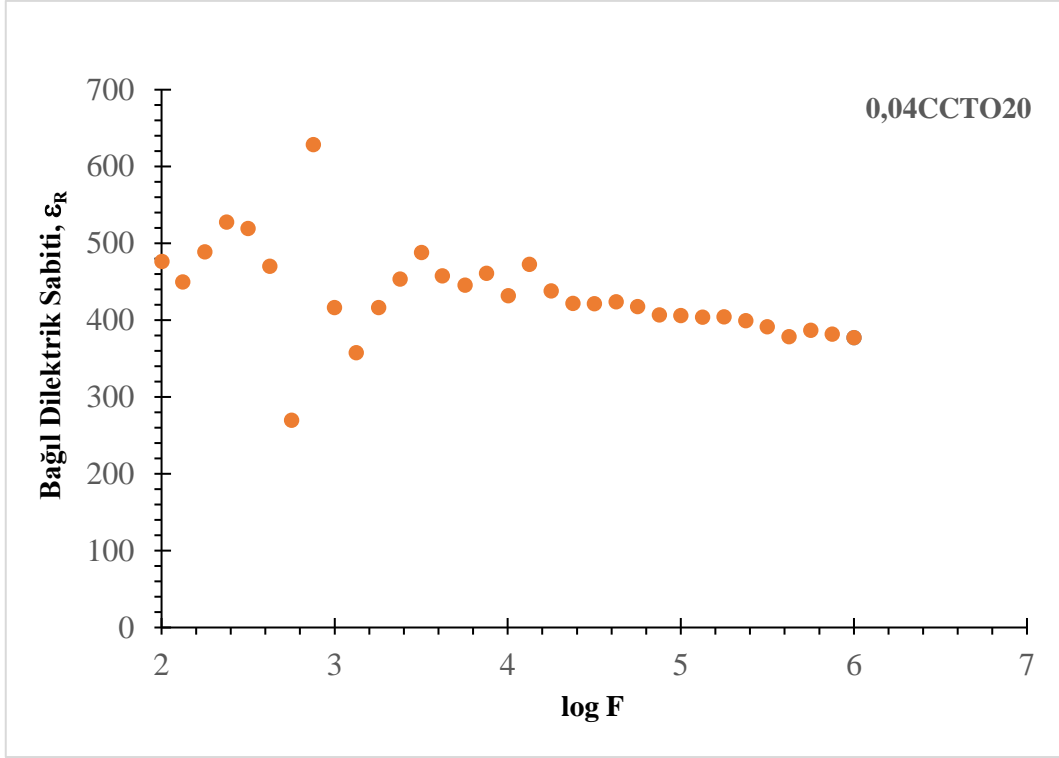
(a)



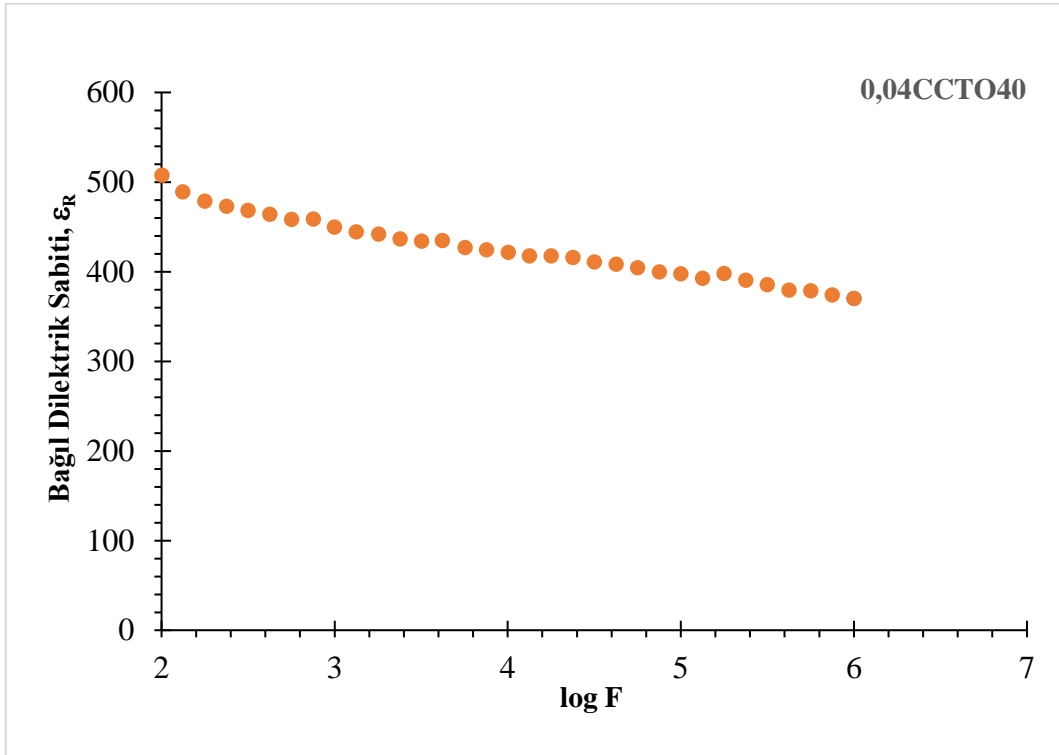
(b)

Şekil 5.22 (a) 0,03CCTO20 numunesinin bağlı dielektrik sabitinin frekansla değişimi

(b) 0,03CCTO40 numunesinin bağlı dielektrik sabitinin frekansla değişimi



(a)



(b)

Şekil 5.23 (a) 0,04CCTO20 numunesinin bağlı dielektrik sabitinin frekansla değişimi

(b) 0,04CCTO40 numunesinin bağlı dielektrik sabitinin frekansla değişimi

5.3.6. $\text{Ca}_{0,95}\text{Mg}_{0,05}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0,05$) seramiğinin dielektrik sabitleri

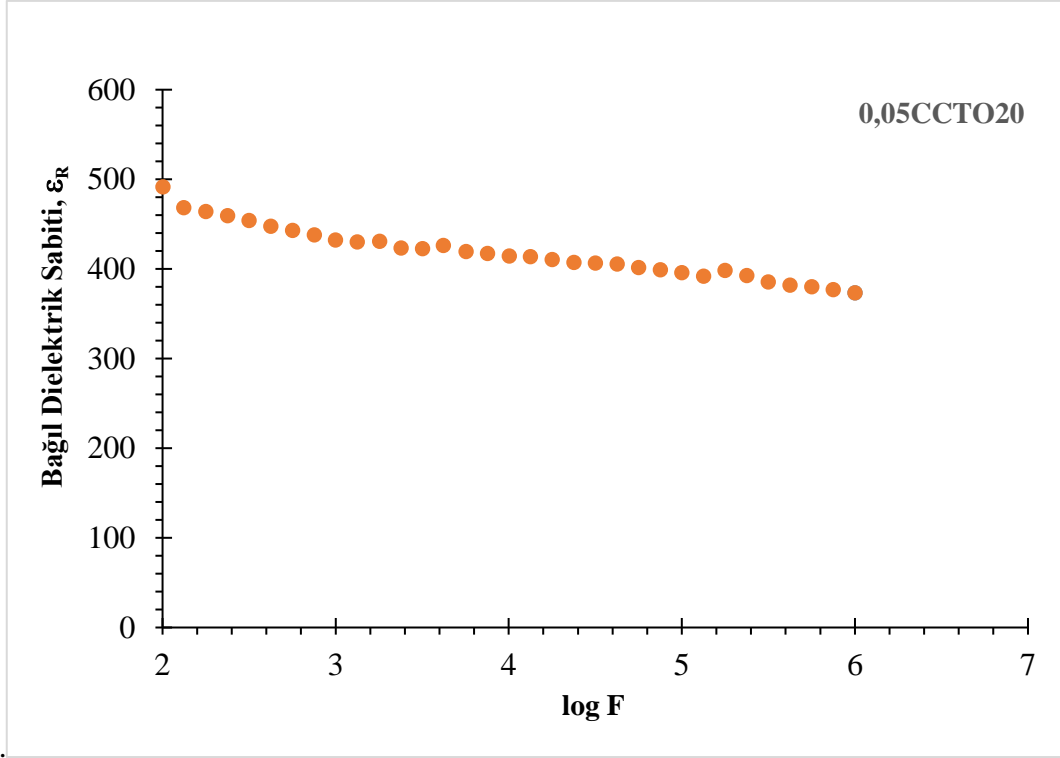
$x= 0,05$ değeri için numunelerin iki farklı sinterleme süresine bağlı olarak bağlı dielektrik sabitinin frekansa göre değişimi Şekil 5.24 (a) ve (b)'de verilmiştir. 20 saat sinterlenen numune için 100 Hz frekans değerinde dielektrik sabiti yaklaşık olarak 491,60 ölçülürken, 1 MHz frekans değeri için dielektrik sabiti yaklaşık olarak 373,19 olarak ölçülmüştür. 40 saat sinterlenen numune için ise, 100 Hz için dielektrik sabiti yaklaşık 516,62 iken 1 MHz değeri için ise yaklaşık olarak 389,62 olarak ölçülmüştür. Sinterleme süresindeki artış daha fazla boşluğa neden olduğundan dielektrik sabiti değerlerini artırmıştır. CCTO numunelerinde yarı iletken tanecikler izole edilmiş tane sınırları tarafından dağıtılmıştır ve bu durum da elektrik geçirgenlik katsayısı birçok küçük model kondansatör etkisi oluşturur [35]. Benzer yorumlama bu çalışmada kullanılan numuneler için de yapılabilir.

5.3.7. $\text{Ca}_{0,94}\text{Mg}_{0,06}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0,06$) seramiğinin dielektrik sabitleri

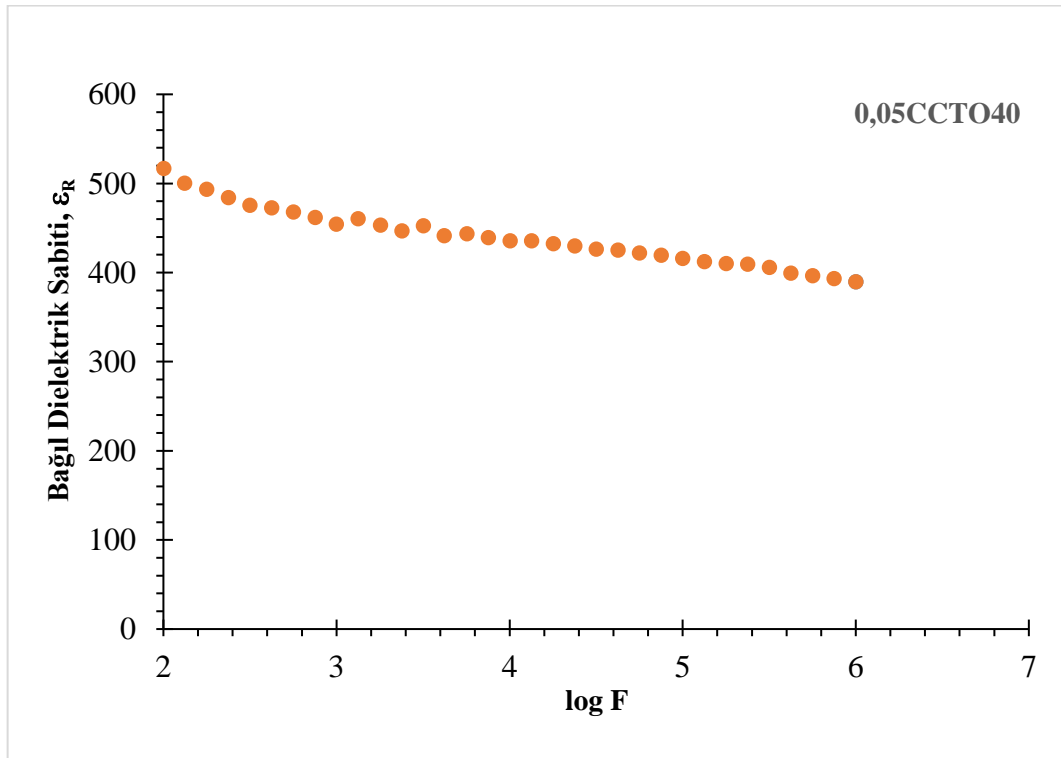
$x= 0,06$ değeri için numunelerin iki farklı sinterleme süresine bağlı olarak bağlı dielektrik sabitinin frekansa göre değişimi Şekil 5.25 (a) ve (b)'de verilmiştir. Şekil 5.25 (a)'da 20 saat sinterlenen numune 100 Hz değerinde yaklaşık olarak dielektrik sabiti 452,41 değerinde iken, 1 MHz değerinde ise yaklaşık olarak 339,43 değerini göstermektedir. 40 saat sinterlenen numune için ise dielektrik sabiti 100 Hz değerinde ise yaklaşık olarak 504,29 değerini gösterirken 1 MHz değerinde ise bu değer yaklaşık 375,06 olarak görülmektedir. 40 saat sinterlenen numune için TiO_2 safsızlığının varlığı dielektrik sayısının artmasında etkili olmuştur.

5.3.8. $\text{Ca}_{0,93}\text{Mg}_{0,07}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0,07$) seramiğinin dielektrik sabitleri

$x= 0,07$ değeri için numunelerin iki farklı sinterleme süresine bağlı olarak bağlı dielektrik sabitinin frekansa göre değişimi Şekil 5.26 (a) ve (b)'de verilmiştir. 20 saat sinterlenen numune için 100 Hz ilâ 3160 Hz aralığında yine bir dalgalanma söz konusudur. Katkılanan numuneler iyon yüklerine göre iki grupta incelenirler (Akseptör ve donör). Katkılanan numunenin iyon yükü yerine aldığı iyonun yükünden büyük ise akseptör olarak adlandırılırken, tam tersi durumda ise donör olarak adlandırılır [36]. Bu katkılanan iyon yüklerinin özellikleri, yarıçapı gibi parametreler numunenin içine (boşluğa) girecek atom sayısını etkiler ve dolayısıyla da dielektrik özelliği de etkilenir.

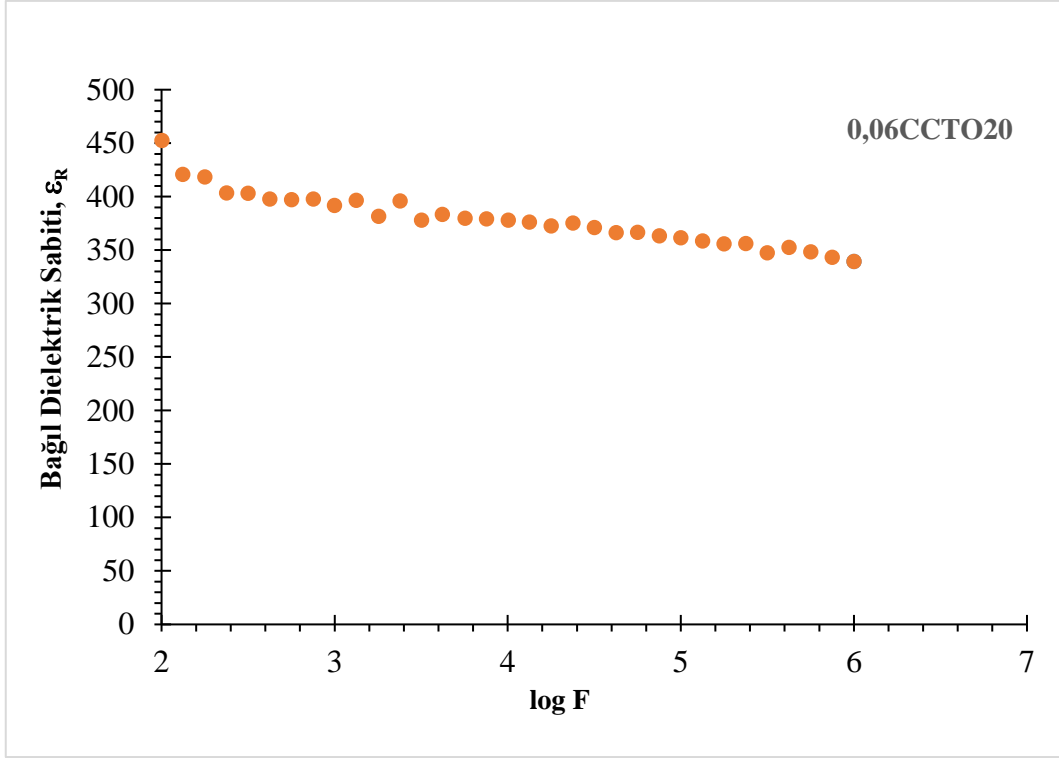


(a)

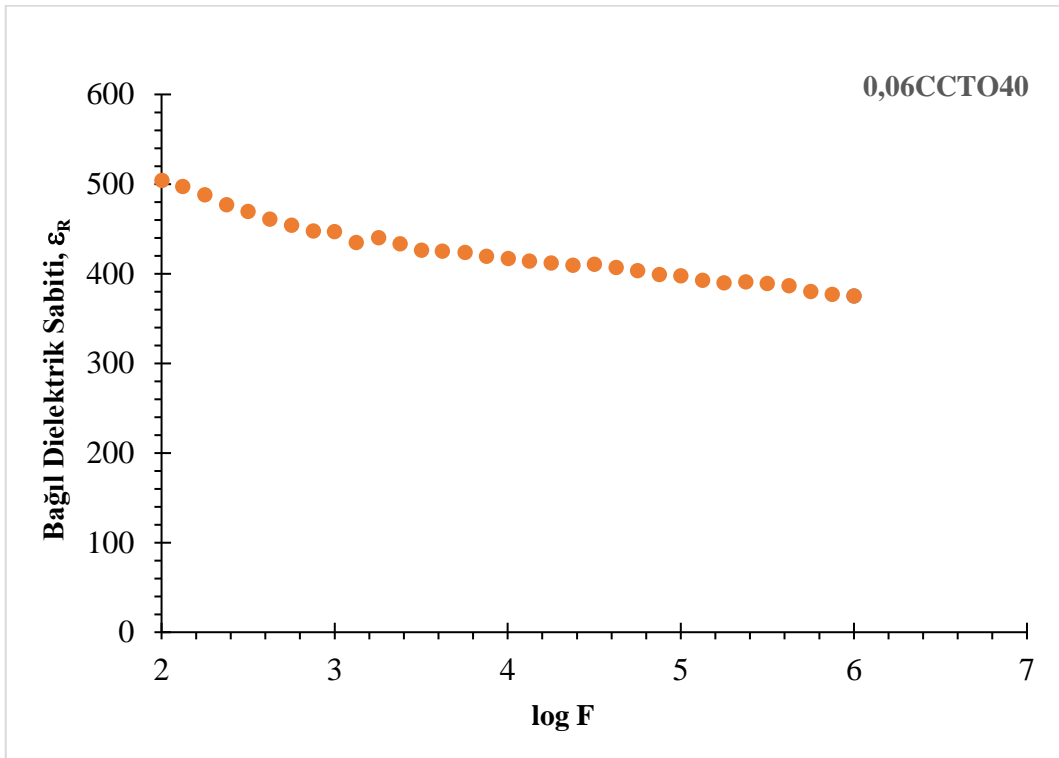


(b)

Şekil 5.24 (a) 0,05CCTO20 numunesinin bağlı dielektrik sabitinin frekansla değişimi
 (b) 0,05CCTO40 numunesinin bağlı dielektrik sabitinin frekansla değişimi

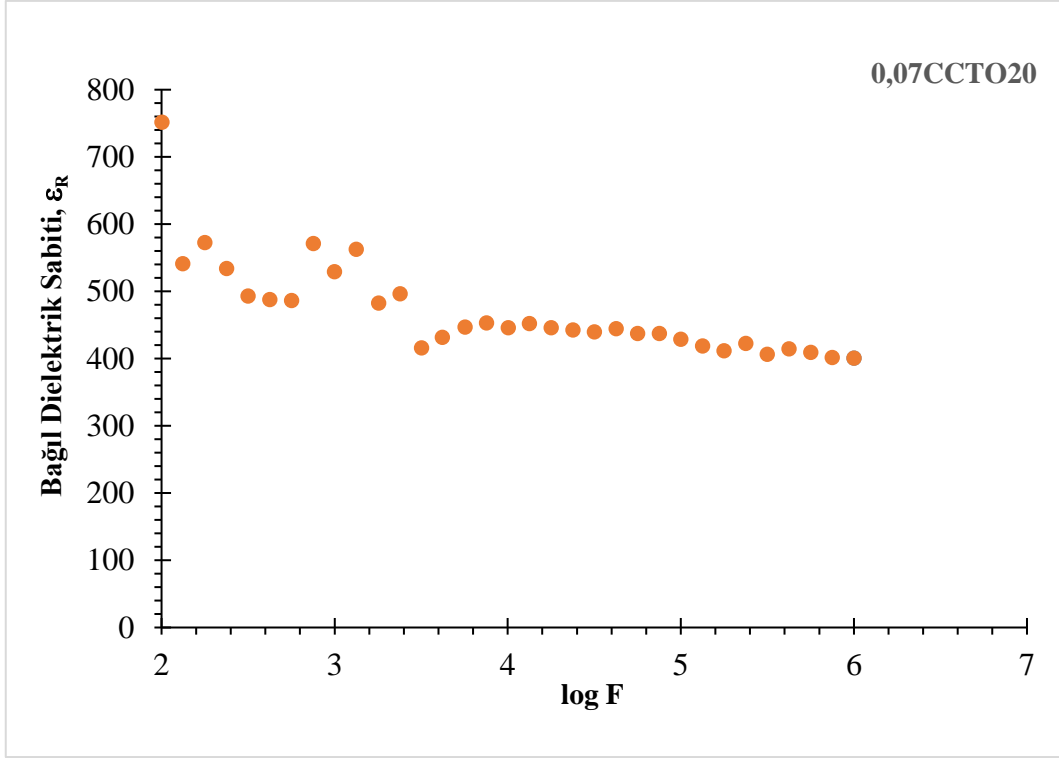


(a)

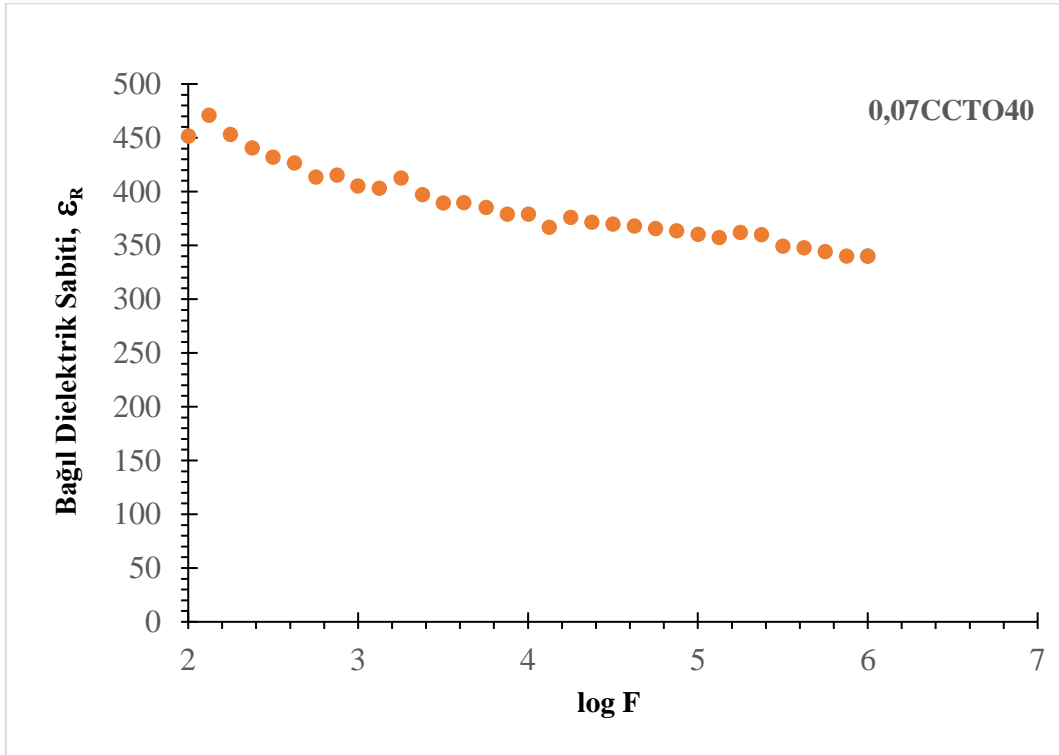


(b)

Şekil 5.25. (a) 0,06CCTO20 numunesinin bağıl dielektrik sabitinin frekansla değişimi
(b) 0,06CCTO40 numunesinin bağıl dielektrik sabitinin frekansla değişimi

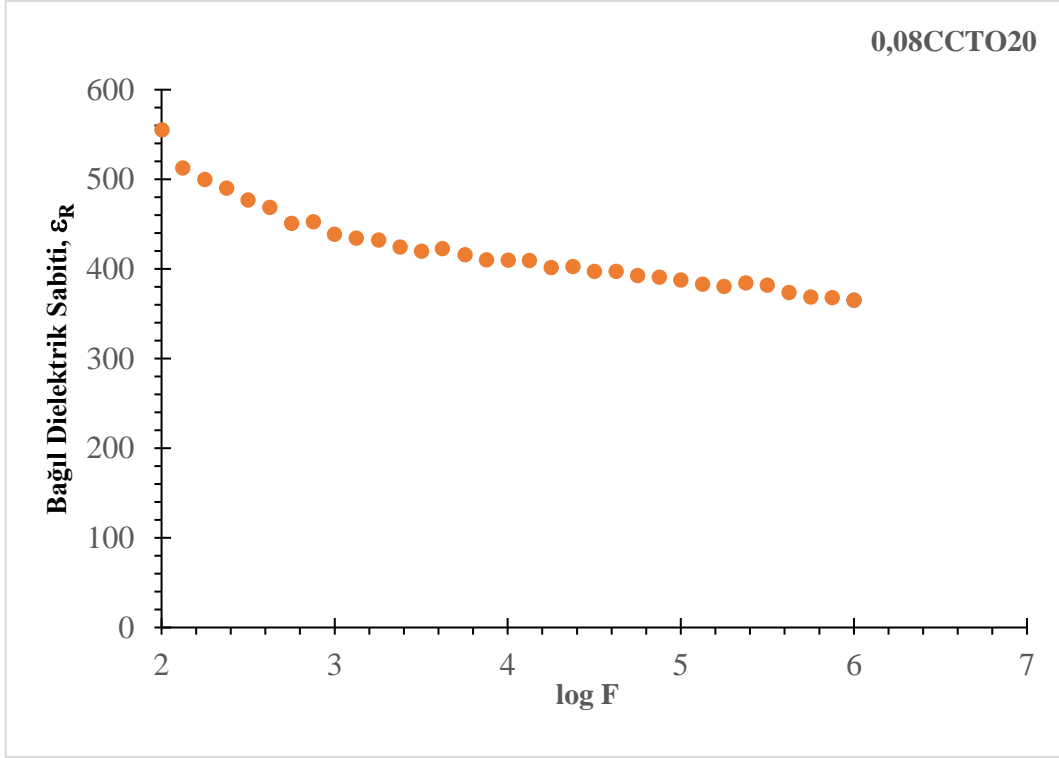


(a)

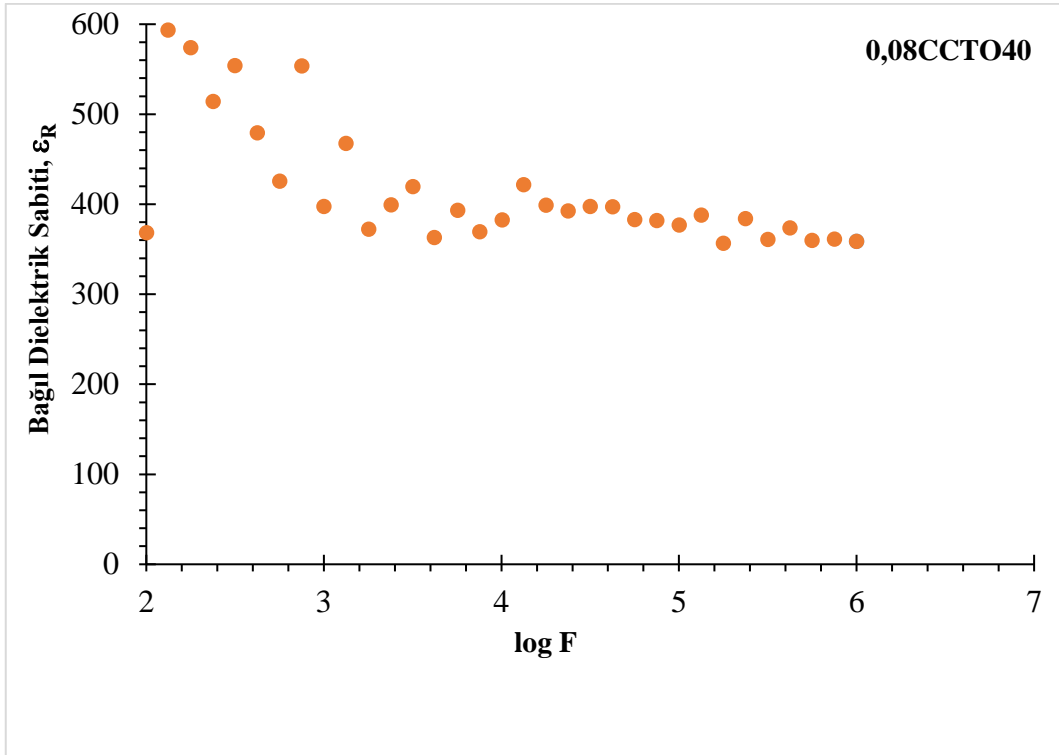


(b)

Şekil 5.26 (a) 0,07CCTO20 numunesinin bağıl dielektrik sabitinin frekansla değişimi
(b) 0,07CCTO40 numunesinin bağıl dielektrik sabitinin frekansla değişimi



(a)



(b)

Şekil 5.27 (a) 0,08CCTO20 numunesinin bağlı dielektrik sabitinin frekansla değişimi
(b) 0,08CCTO40 numunesinin bağlı dielektrik sabitinin frekansla değişimi

5.3.9. $\text{Ca}_{0,93}\text{Mg}_{0,07}\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0,07$) seramiğinin dielektrik sabitleri

Şekil 5.27 (a) ve (b), $x=0,08$ için sırasıyla 20 saat ve 40 saat sinterlenen numunelere ait bağıl dielektrik sabitinin frekansa göre değişimi grafikleridir. 40 saat sinterlenen $0,08\text{CCTO}40$ numunesi, $0,04\text{CCTO}20$ ve $0,07\text{CCTO}20$ numunelerine benzer şekilde, 100 Hz ilâ 3160 Hz frekans değerleri aralığında sapmalar göstermiştir. Numunelerde tespit edilen CuO safsızlığının numunelerin dielektrik özelliklerine etkisi aşikârdır. Yüksek dielektrik sabiti numunenin daha fazla yük depo edebileceği anlamına gelir [33]. Bu durumda, CCTO numunelerinin oluşumunda CuO safsızlığının boşluklarda bulunması numunelerin dielektrik özelliklerini etkilemesi söz konusudur.

6. SONUÇ

6.1. Sonuç ve Tartışma

$\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ numuneleri katı hal tepkime yöntemiyle $0 \leq x \leq 0,08$ aralığında hesaplanan reçeteye göre MgO ile katkılanarak hazırlanmıştır. 1030°C 'de 20 ve 40 saat sinterleme işlemine tabi tutulan numunelerin bağıl dielektrik sabitleri 100 Hz ile 1 MHz aralığındaki frekans değerlerine bağlı olarak değişimleri incelenmiştir. 0CCTO40 numunesi ($x=0$ ve 40 saat) için 100 Hz değerinde $\epsilon_R=1216,92$ bağıl dielektrik sabiti ölçülmüştür. Bu frekans değeri için en küçük dielektrik sabiti $\epsilon_R=356,42$ olarak 0,03CCTO40 numunesi ($x=0,03$ ve 40 saat) için belirlenmiştir. 1 kHz'lik frekans değeri için ölçülen en büyük bağıl dielektrik sabiti 0,03CCTO40 numunesine ait olup, $\epsilon_R=788,32$ olarak ölçülmüştür. Aynı frekans değeri için en düşük bağıl dielektrik sabiti ($\epsilon_R=391,732$) 0,06CCTO20 numunesine aittir. Aynı numunenin 10 kHz'lik frekans değerindeki dielektrik sabiti ($\epsilon_R=377,86$) diğer numunelere göre ölçülen en düşük değer olarak elde edilmiştir. Bu numunenin 100 kHz ve 1 MHz frekanslarındaki dielektrik sabitleri (sırasıyla 361,59 ve 339,43) diğer numunelerle karşılaştırıldığında, dielektrik sabiti en düşük numune olmuştur. Bunun nedeni, kristal yapısında TiO_2 safsızlığına ait olan ikincil bir fazın ortaya çıkması olabilir (Bkz. Şekil 5.7 (a)). 0,01CCTO40 numunesinin dielektrik sabiti değerleri diğer numuneler ile kıyaslandığında en yüksek değerlere sahip olduğu görülmektedir. Bu numunenin XRD analizinde CaTiO_3 ve CuO fazları görülmektedir. XRD analizi sonuçları ile ölçülen bağıl dielektrik sabiti değerlerinin uyumlu olduğu görülmektedir.

Sinterleme süresinin 20 saatten 40 saate çıkması neticesinde numunede daha fazla oksijen boşluğu ve yüzey yükü oluşmaktadır. Bu boşluklara daha fazla Mg^{+2} gireceği için dielektrik sabitinde bir artışa sebep olması beklenen bir sonuçtur.

0,04CCTO20 seramik numunesi için yaklaşık 1 μm ile 0,01CCTO20 için ise maksimum 30 μm arasında değişen tane boyutunda önemli bir fark gözlenmiştir. Aslında, büyük taneler sadece bakır oksit fazını içeren seramiklerde gözlenir.

Son yıllarda kapasitör teknolojisi gelişiminde elektroseramiklerin önemli bir araştırma konusu olmasının nedeni, yüksek dielektrik sabitli kapasitörlere olan acil taleptir. Bu kapsamda araştırmacıların, yüksek dielektrik sabiti ve düşük kayıp tanjant değerleri elde etmek için $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) seramiklerine ilgisi artmıştır. Yeni CCTO malzemelerin istenilen özelliklere sahip olması, yüzey morfolojisi, parçacık boyutu,

kristal yapısı gibi dielektrik özelliklerini kontrol eden hazırlama koşullarına bağlıdır. Bu özellikleri elde etmek için, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ tozlarının pratik uygulamaları için olabildiğince küçük parçacık boyutu, dar boyut dağılımı, tekdüze morfoloji, optimum kristallenme derecesi, yüksek özgül yüzey alanı, minimum kusurlar, aglomerasyon ve dışarıdan metal katkılama gereklidir. Yapılan çalışmalar ışığında $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ bileşiğinin geniş uygulamalarını kısıtlayan tek sınırlamanın dielektrik kayıp olduğu bilinmektedir.

6.2. Öneriler

Çalışmada katı hal yöntemi tercih edilmiş ve başarı ile uygulanmıştır. Ancak farklı yöntemlerle hazırlanmış $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ tozlarının kristallerinin değişen tanecik boyutuyla özelliklerinin incelenmesi ilgi çekici olabilir. Tutuşma metodu kullanılarak nano boyuttaki kristallerin ya da sol-gel metodu ile elde edilmiş tek kristal yapıdaki $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ilerleyen çalışmalarda gerçekleştirilerek bu çalışmada elde edilen sonuçlarla karşılaştırılması planlanabilir. Farklı sıcaklıklarda oluşturulmuş kompozisyonlarının karakterizasyonlarının yapılması da diğer bir çalışma konusudur.

KAYNAKÇA

- [1] Mu, C., Zhang, H., He, Y., and Liu, P. (2010). Influence of temperature on dielectric properties of Fe-doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. *Physica B: Condensed Matter.*, 405(1), 386–389.
- [2] Zhao, J., Liu, J., and Ma, G. (2012). Preparation, characterization and dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. *Ceramics International*, 38(2), 1221–1225.
- [3] He, K., Luo, Y., Yu, R., Qi, J., Sun, X., Yang, Y., Xu, H., Ma, J., and Xu, D. (2015). Influence of Yb_2O_3 on electrical and microstructural characteristics of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. *Materials Research Bulletin*, 69, 98–103.
- [4] Yu, H., Liu, H., Hao, H., Luo, D., and Cao, M. (2008). Dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics modified by SrTiO_3 . *Materials Letters*, 62(8–9), 1353–1355.
- [5] Wang, C. M., Kao, K. S., Lin, S. Y., Chen, Y. C., and Weng, S. C. (2008). Processing and properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69(2–3), 608–610.
- [6] Rahman, M. F. A., Abu, M. J., Ain, M. F., Mohamed, J. J., and Ahmad, Z. A. (2016). Effect of calcination temperature on dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. *Procedia Chemistry*, 19, 910–915.
- [7] Adams, T. B., Sinclair, D. C., and West, A. R. (2006). Influence of processing conditions on the electrical properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 89(10), 3129–3135.
- [8] Cai, J., Lin, Y.-H., Cheng, B., Nan, C.-W., He, J., Wu, Y., and Chen, X. (2007). Dielectric and nonlinear electrical behaviors observed in Mn-doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramic. *Applied Physics Letters*, 91(25), 252905.
- [9] Mohamed, J. J., Hutagalung, S. D., Ain, M. F., Deraman, K., and Ahmad, Z. A. (2007). Microstructure and dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramic. *Materials Letters*, 61(8–9), 1835–1838.
- [10] Ren, L., Yang, L., Xu, T., Cui, X., Liao, Z. R. (2018) Improvement of breakdown field and dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics by Bi and Al co-doping. *Journal of Alloys and Compounds*, 768, 652–658.
- [11] Barsoum, M.W. (2003). *Fundamentals of Ceramics*. New York: Taylor&Francis Group.
- [12] Smith, W. F. (2001). *Malzeme Bilimi ve Mühendisliği*. (Çev: N. Kınıkoğlu). İstanbul: Literatür Yayıncılık.
- [13] Ayvacıklı, M. (2011). *Nadir Toprak elementleri ile Katkılandırılmış Seramik Fosforların Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu*. Doktora Tezi. Manisa: Celal Bayar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

- [14] Öztürk, M. (2007). *SiC İlaveli Alumina Seramik Kompozitler*. Yüksek Lisans Tezi. Sakarya: Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [15] Geçkinli, E. (1992). *İleri Teknoloji Malzemeleri*. İstanbul: Teknik Üniversite Matbaası.
- [16] Richerson, D. (1992). *Modern Ceramic Engineering*. New York: New Castle Library.
- [17] Nalbant, E. C. (2014). *Bigadiç Kolemanit Konsantrelerinin Yapısal Seramik Üretiminde Alüminaya Katkısının İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul: İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [18] Erdoğan, M. (2001). *Malzeme bilimi ve mühendislik malzemeleri*. Ankara: Nobel yayın evi.
- [19] Ilgar, F. (2008). *TiO₂ Katkısının Alüminanın Sinterleme Davranışına Etkisinin İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi. Sakarya: Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [20] Kang, S.J.L. (2005). *Sintering: Densification, Grain Growth and Microstructure*. England: Butterworth Heinemann Elsevier.
- [21] Özer, S. Ç. (2015). *Bor Karbür-Tungsten Esaslı Kompozitlerin Spark Plazma sinterleme (sps) Yöntemi ile Üretimi ve Karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul: İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
- [22] Zheng, Q., Fan, H., and Long, C. (2012). Microstructures and electrical responses of pure and chromium-doped CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 511(1), 90–94.
- [23] Amaral, F., Costa, L. C., and Valente, M. A. (2011). Decrease in dielectric loss of CaCu₃Ti₄O₁₂ by the addition of TeO₂. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357(2), 775–781.
- [24] Amaral, F., Clemente, E., Valente, M. A., Costa, L. C., and Costa, F. M. (2014). Effects of Mn doping on the electrical and dielectric properties of CaCu₃Ti₄O₁₂ fibres. *Ceramics International*, 40(10), 16503–16511.
- [25] Griffiths, D. J. (1996). *Elektromanyetik Teori*. (Çev: B. Karaoğlu), İstanbul: Arte BilgiTek Yayıncılık.
- [26] Cheng, D.K., (2012). *Mühendislik Elektromanyetiğin Temelleri*. (Çev: A. Köksal). Ankara: Palme Yayıncılık.
- [27] İzci, E. (2001). *Gördes Yöresi Doğal Klinoptilolit Doğal ve Çeşitli Katyonik Formlarının Dielektrik Özelliklerinin İncelenmesi*. Doktora Tezi. Eskişehir: Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [28] R. E. Uyar, (2016). *Silisyum Nitrat Arayüzey Yalıtkan Tabakalı Yapının Elektrik ve Dielektrik Parametreleri Üzerine Gama Radyasyonunun Etkileri*. Doktora Tezi. Ankara: Gazi Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü.

- [29] Jumptam, J., Putasaeng, B., Yamwong, T., Thongbai, P., and Maensiri, S. (2013). Enhancement of giant dielectric response in Ga-doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. *Ceramics International*, 39(2), 1057–1064.
- [30] Tilley, R. J. D., (2006). *Crystals and Crystal Structures*, Sussex: John Wiley & Sons Ltd.
- [31] Sulaiman, M. A., Hutagalung, S. D., Ain, M. F., and Ahmad, Z. A. (2010). Dielectric properties of Nb-doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ electroceramics measured at high frequencies. *Journal of Alloys and Compounds*, 493(1–2), 486–492.
- [32] Li, M., Feteira, A., Sinclair, D. C., and West, A. R. (2006). Influence of Mn doping on the semiconducting properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. *Applied Physics Letters*, 88(23), 232–903.
- [33] Jumptam, J., Putasaeng, B., Yamwong, T., Thongbai, P., and Maensiri, S. (2014). A novel strategy to enhance dielectric performance and non-Ohmic properties in $\text{Ca}_2\text{Cu}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. *Journal of the European Ceramic Society*, 34(12), 2941–2950.
- [34] Liu, P., Lai, Y., Zeng, Y., Wu, S., Huang, Z., and Han, J. (2015). Influence of sintering conditions on microstructure and electrical properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 650, 59–64.
- [35] Ab Rahman, M. F., Hutagalung, S. D., Ahmad, Z. A., Ain, M. F., and Mohamed, J. J. (2015). The effect of different dopant site (Cu and Ca) by magnesium on $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ dielectric properties. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26(6), 3947–3956.
- [36] He, K., Luo, Y., Yu, R., Qi, J., Sun, X., Yang, Y., Xu, H., Ma, J., and Xu, D. (2015). Influence of Yb_2O_3 on electrical and microstructural characteristics of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. *Materials Research Bulletin*, 69, 98–103.