

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK ENERJİ DEPOLAMA YOĞUNLUĞUNA SAHİP
CAM SERAMİKLERİN GELİŞTİRİLMESİ
VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Mustafa DURMAZ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

ŞUBAT 2023

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK ENERJİ DEPOLAMA YOĞUNLUĞUNA SAHİP
CAM SERAMİKLERİN GELİŞTİRİLMESİ
VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

Mustafa DURMAZ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Şaduman ŞEN

ŞUBAT 2023

Mustafa Durmaz tarafından hazırlanan “YÜKSEK ENERJİ DEPOLAMA YOĞUNLUĞUNA SAHİP CAM SERAMİKLERİN GELİŞTİRİLMESİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ” adlı tez çalışması 20.02.2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Jüri Başkanı :

.....

Jüri Üyesi :

.....

Jüri Üyesi :

.....

Jüri Üyesi :

.....

Jüri Üyesi :

.....



ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğine ve Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesine uygun olarak hazırlamış olduğum “YÜKSEK ENERJİ DEPOLAMA YOĞUNLUĞUNA SAHİP CAM SERAMİKLERİN GELİŞTİRİLMESİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ” başlıklı tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın tüm aşamalarında yukarıda belirtilen yönetmelik ve yönergeye uygun davrandığımı, tezin içerdiği yenilik ve sonuçları başka bir yerden almadığımı, tezde kullandığım eserleri usulüne göre kaynak olarak gösterdiğimi, bu tezi başka bir bilim kuruluna akademik amaç ve unvan almak amacıyla vermediğimi ve 20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince Sakarya Üniversitesi’nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Enstitü tarafından belirlenmiş ölçütlere uygun rapor alındığını, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun ortaya çıkması halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi beyan ederim.

(13/02/2023)

Mustafa DURMAZ





Yola çıkıp varanlara ve yolumu aydınlatanlara...



TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim boyunca değerli bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, her konuda bilgi ve desteğini almaktan çekinmediğim, araştırmanın planlanmasından yazılmasına kadar tüm aşamalarda yardımlarını esirgemeyen, teşvik eden, aynı titizlikle beni yönlendiren değerli danışman hocam Prof. Dr. Şaduman ŞEN'e ve değerli hocam Prof. Dr. Uğur ŞEN'e teşekkürlerimi sunarım.

Fikir ve tecrübelerini benimle paylaşarak desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen Prof. Dr. Şenol YILMAZ'a ve Doç. Dr. Sadık BAĞCI'ya teşekkür ederim.

Bugünlere gelmemde emeği olan anne ve babama, doktora eğitimim boyunca desteğiyle her zaman yanımda olan kıymetli eşime, bu çalışmaya başladıktan sonra aramıza katılan dünyalar tatlısı kızım ve aslan parçası oğluma bu süreçte bana gereğinden fazla sabrettikleri için sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Mustafa DURMAZ



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	v
TEŞEKKÜR	ix
İÇİNDEKİLER	xi
KISALTMALAR	xiii
SİMGELER	xv
TABLO LİSTESİ	xvii
ŞEKİL LİSTESİ	xix
ÖZET	xxv
SUMMARY	xxix
1. GİRİŞ	1
2. ELEKTRONİK SERAMİKLER	5
2.1. Dielektrik Özellik	7
2.1.1. Elektriksel kutuplaşma (polarizasyon)	8
2.1.2. Dielektrik sabit	10
2.1.3. Dielektrik dayanım	11
2.1.4. Dielektrik kayıp	13
2.1.5. Dielektrik sabit ve kaybın frekans ve sıcaklıkla değişimi	14
2.2. Piezoelektrik Özellik	17
2.3. Piroelektrik Özellik	18
2.4. Ferroelektrik Özellik	19
3. CAM ve CAM SERAMİKLER	25
3.1. Camlar	25
3.1.1. Camların yapısı	26
3.2. Cam Seramikler	29
3.2.1. Cam seramiklerin tanımı	29
3.2.2. Cam seramiklerin tarihçesi	29
3.2.3. Cam-seramik üretim yöntemleri	30
3.2.3.1. Klasik cam-seramik üretim yöntemi	30
3.2.3.2. Toz yöntemleriyle cam-seramik üretimi	34
3.2.3.3. Sol-jel tekniği ile cam-seramik üretimi	35
3.2.4. Cam seramik sistemleri	35
3.2.5. Cam-seramiklerin kullanım alanları	36
3.2.6. Elektronik cam seramikler	36
3.2.6.1. Titanat esaslı cam seramikler	38
3.2.6.2. Niobat esaslı cam seramikler	41
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	45
4.1. Elektronik Cam Seramiklerin Üretimi	45
4.1.1. Hammaddeler ve bileşim hazırlama	45
4.1.2. Ergitme, şekillendirme ve karakterizasyon işlemleri	48
4.2. Ham madde ve Cam-Seramik Malzemelerin Karakterizasyonu	51
4.2.1. Termal analiz çalışmaları	51

4.2.2. Faz analizleri	53
4.2.3. Mikroyapı incelemeleri	53
4.2.4. Enerji dağılım spektroskopisi analizleri	54
4.2.5. Yoğunluk ölçümleri	54
4.3. Elektriksel Özelliklerin Belirlenmesi	55
4.3.1. Elektrotlama işlemi	55
4.3.2. Dielektrik özelliklerin tespiti	55
4.3.3. Polarizasyon-elektrik alan (P-E) döngüsü ölçümleri	56
5. DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELEME.....	57
5.1. Ergitme-hızlı soğutma işlemi sonrasında malzemelerin analizleri.....	57
5.1.1. Faz analizleri	57
5.1.2. Termal analiz	58
5.2. Kontrollü kristalizasyon işlemi sonrasında malzemelerin karakterizasyonu	58
5.2.1. Faz analizleri	59
5.2.2. Kristalizasyon kinetiği	67
5.2.3. Mikroyapı incelemeleri	76
5.2.4. Enerji dağılım spektroskopisi analizleri	85
5.2.5. Yoğunluk değerleri	94
5.2.6. Elektriksel özelliklerin analizi	96
5.2.6.1. Frekansa bağlı elektriksel özelliklerin analizi	96
5.2.6.2. Sıcaklığa bağlı elektriksel özelliklerin analizi.....	109
5.2.6.3. Polarizasyon-elektrik alan (P-E) döngüsü analizleri	114
6. SONUÇLAR	123
KAYNAKLAR.....	131
ÖZGEÇMİŞ.....	135

KISALTMALAR

CAS	: CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ sistemi
DF	: Kayıp faktörü
DSC	: Diferansiyel taramalı kalorimetre
DTA	: Diferansiyel termal analiz
EDS	: Enerji dağılım spektroskopisi
HF	: Hidroflorik asit
LAS	: Li ₂ O-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ sistemi
LCR	: İndüktans, kapasitans ve direnç
MAS	: MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ sistemi
PZT	: Kurşun zirkonat titanat
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
TTB	: Tetragonal tungsten bronz
WC	: Tungsten karbür
XRD	: X-ışını difraksiyonu



SİMGELER

ω	: Açısal hız [rad/sn]
ϕ	: Çap [mm]
ρ	: Yoğunluk [g/cm ³]
ϵ	: Dielektrik sabit
A	: Yüzey alanı [m ²]
C	: Kapasitans [F]
d	: Mesafe [m]
E	: Elektrik alan [kV/cm]
E_c	: Zorlayıcı elektrik alan [kV/cm]
P_s	: Kendiliğinden polarizasyon
P_r	: Kalıcı polarizasyon
P_{net}	: Net polarizasyon
P	: Polarizasyon [C]
Q	: Elektriksel yük [C]
T_c	: Küri sıcaklığı [°C]
T_g	: Cam geçiş sıcaklığı [°C]
T_m	: Ergime noktası [°C]
T_p	: Pik sıcaklığı [°C]
$\tan\delta$	: Kayıp katsayısı
V	: Gerilim [V]



TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1. Fonksiyonel seramik malzemelerin elektronik uygulamaları [5,7,8].....	5
Tablo 3.1. Bazı titanat nano-cam seramiklerin bileşim ve özellikleri [43].	40
Tablo 3.2. Bazı niobat nano-cam seramiklerin bileşim ve özellikleri [43].	43
Tablo 4.1. Çalışmada kullanılan seramik hammaddelerin türü ve özellikleri.	46
Tablo 4.2. Çalışmada üretilen cam-seramik malzemelerin bileşimleri (% mol).....	48
Tablo 4.3. Farklı kristalizasyon mekanizmaları için n değerleri [26,39].	52
Tablo 5.1. Tetragonal tungsten bronz yapıdaki farklı kristalografik boşluklara yerleşebilen çeşitli iyonlar [49,50].	61
Tablo 5.2. Termal analiz verilerinden tespit edilen cam geçiş sıcaklığı ve ekzotermik pik sıcaklıkları.	70
Tablo 5.3. Farklı bileşimler için hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri.	73
Tablo 5.4. Kinetik çalışmalar sonucunda hesaplanan Avrami parametresi (n) değerleri ve kristallenme mekanizmaları.	75
Tablo 5.5. Farklı kontrollü kristalizasyon işlemleri sonrasında üretilen MG1 kodlu baz bileşime sahip numunelerin bulk yoğunluk değerleri.	94
Tablo 5.6. Farklı kontrollü kristalizasyon işlemleri sonrasında üretilen La ₂ O ₃ katkılı bileşimlere sahip numunelerin bulk yoğunluk değerleri.	95
Tablo 5.7. Farklı kontrollü kristalizasyon işlemleri sonucunda üretilen Gd ₂ O ₃ katkılı bileşimlere sahip numunelerin bulk yoğunluk değerleri.	96
Tablo 5.8. MG1 kodlu bileşime uygulanan farklı kontrollü kristalizasyon ısıtma işlemlerinde elde edilen dielektrik sabit ve kayıp değerleri.	107
Tablo 5.9. Farklı oranlarda La ₂ O ₃ katkılı bileşimlere uygulanan farklı kontrollü kristalizasyon ısıtma işlemlerinde elde edilen dielektrik sabit ve kayıp değerleri.	108
Tablo 5.10. Farklı oranlarda Gd ₂ O ₃ katkılı bileşimlere uygulanan farklı kontrollü kristalizasyon ısıtma işlemlerinde elde edilen dielektrik sabit ve kayıp değerleri.	109
Tablo 5.11. Elektrik alan - polarizasyon eğrilerinden elde edilen kalıcı polarizasyon (P _r) ve zorlayıcı elektrik alan (E _c) değerleri.	121



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1. Çeşitli enerji depolama ve dönüşüm sistemleri için spesifik güç-enerji grafiği [1].	1
Şekil 2.1. Dielektrik seramik malzemelerin genel sınıflandırılması.....	6
Şekil 2.2. Dielektrik malzemelerin kristal simetrilerine göre sınıflandırılması [11]. ..	7
Şekil 2.3. Malzemelerdeki polarizasyon mekanizmaları [5].	9
Şekil 2.4. Paralel plaka kapasitörde depolanan yükün plakalar arasındaki malzemeye göre değişimi: (a) vakum, (b) dielektrik malzeme [14].	11
Şekil 2.5. Dielektrik sabitin (veya toplam polarizasyon) ve dielektrik kaybın frekans ile değişimi [12].	15
Şekil 2.6. Sıcaklık ve frekansın soda-kireç camının dielektrik sabiti üzerine etkisi [10].	16
Şekil 2.7. Baryum titanat'ın (BaTiO_3) dielektrik sabiti üzerine sıcaklık ve kristal yapısının etkisi [12].	16
Şekil 2.8. (a) Direkt, (b) ters piezoelektrik etki: (i) daralma, (ii) genişleme. Kesikli çizgiler orijinal ölçüleri göstermektedir [9].	17
Şekil 2.9. (a) elektrotsuz, (b) elektrotlu ve sabit sıcaklıkta akımölçere bağlı, (c) ısıtılırken, (c) soğutulurken dipolleri ve polarizasyon vektörlerini içeren piroelektrik numune [17].	19
Şekil 2.10. Ferroelektrik histerezis döngüsü [10].	21
Şekil 2.11. (a) lineer, (b) ferroelektrik, (c)relaksör ferroelektrik ve (d) antiferroelektrik olarak adlandırılan katı dielektrik malzemelerin tipik polarizasyon-elektrik alan (P-E) histerezis döngüleri ve enerji depolama karakteristikleri.	23
Şekil 3.1. Camlaşabilen bir malzemenin sıcaklığa bağlı hacminde meydana gelen değişiklikler [25].	25
Şekil 3.2. (a) Silisyum-oksijen tetrahedrası [32], SiO_2 'nin (b) kristalin, (c) amorf yapısı, (d) SiO_2 yapısına Na^+ katıldığında camın yapısı [25].	27
Şekil 3.3. Klasik cam seramik üretiminde işlem kademeleri [25].	31
Şekil 3.4. Kristallenebilir bir camın tipik DTA veya DSC eğrisinin gösterimi [25].	31
Şekil 3.5. Cam-seramiklerin ısıtılma işlemi [26].	32
Şekil 3.6. Cam, cam-seramik dönüşümü a) çekirdek oluşumu, b) çekirdekler üzerinde kristal büyümesi, c) cam-seramik mikro yapısı [38].	33
Şekil 3.7. Cam seramik üretiminde tek kademeli ısıtılma işlem süreci (sol), çekirdeklenme ve kristal büyütme sıcaklıklarının yakın olduğu sıcaklık-hız grafiği [25].	33
Şekil 3.8. Cam seramik üretiminde iki kademeli ısıtılma işlem süreci (sol), çekirdeklenme ve kristal büyütme sıcaklıklarının farklı olduğu sıcaklık-hız grafiği [25].	34
Şekil 4.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan hammaddelerin faz analizleri.....	46
Şekil 4.2. Cam-seramik malzemelerin üretimi öncesi işlem basamakları.	47
Şekil 4.3. Kontrollü kristalizasyon ısıtılma işleminin şematik gösterimi.	49
Şekil 4.4. Cam-seramik malzemelerin üretimi ve karakterizasyonunda takip edilen işlem basamakları.....	50

Şekil 5.1. Katkısız baz bileşimin ve farklı oranlarda La_2O_3 ve Gd_2O_3 katkılı bileşimlerin ergitme-hızlı soğutma işlemi sonrası x-ışını difraksiyon paternleri.....	57
Şekil 5.2. Farklı bileşimlerdeki camlardan $10\text{ }^\circ\text{C/dk}$ ısıtma hızında elde edilen DTA eğrileri: (a) katkısız baz bileşim ve Gd_2O_3 katkılı bileşimler, (b) La_2O_3 katkılı bileşimler.....	58
Şekil 5.3. MG1 kodlu bileşimin farklı kristalizasyon sıcaklıklarında ısıtma işlemi sonrası x-ışını difraksiyon paternleri (♦: $(\text{Sr}_{4-(m-n)}\text{Ba}_{(m-n)})\text{Ba}_n(\text{K,Na})_{(2-2n)}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$, ●: NaNbO_3).....	60
Şekil 5.4. (a) $\text{A}_4\text{B}_2\text{C}_4\text{M}_{10}\text{X}_{30}$ ($\text{X}=\text{O,F}$) formülüne sahip tetragonal tungsten bronz kristal yapısının (b) stronsiyum baryum niobat kristal yapısının [001] yönündeki görünümü [50]......	60
Şekil 5.5. MG1 kodlu bileşime 775°C 'de 1 saat ve 3 saat kontrollü kristalizasyon işlemi sonrası x-ışını difraksiyon paternleri (♦: $(\text{Sr}_{4-(m-n)}\text{Ba}_{(m-n)})\text{Ba}_n(\text{K,Na})_{(2-2n)}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$, ●: NaNbO_3 ○: $(\text{K}_x\text{Ba}_{1-x})(\text{Al}_y\text{Si}_{1-y})_4\text{O}_8$).....	62
Şekil 5.6. MG1 kodlu bileşime 900°C 'de 1 saat ve 3 saat kontrollü kristalizasyon işlemi sonrası x-ışını difraksiyon paternleri (♦: $(\text{Sr}_{4-(m-n)}\text{Ba}_{(m-n)})\text{Ba}_n(\text{K,Na})_{(2-2n)}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$, ●: NaNbO_3 ○: $(\text{K}_x\text{Ba}_{1-x})(\text{Al}_y\text{Si}_{1-y})_4\text{O}_8$).....	62
Şekil 5.7. Farklı oranlarda La_2O_3 katkılı bileşime sahip numunelerin 775°C 'de 1 saat kontrollü kristalizasyon işlemi sonrası x-ışını difraksiyon paternleri (♦: $(\text{Sr}_{4-(m-n)}\text{Ba}_{(m-n)})\text{Ba}_n(\text{K,Na})_{(2-2n)}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$, ●: NaNbO_3 ○: $(\text{K}_x\text{Ba}_{1-x})(\text{Al}_y\text{Si}_{1-y})_4\text{O}_8$).....	63
Şekil 5.8. Farklı oranlarda La_2O_3 katkılı bileşime sahip numunelerin 775°C 'de 3 saat kontrollü kristalizasyon işlemi sonrası x-ışını difraksiyon paternleri (♦: $(\text{Sr}_{4-(m-n)}\text{Ba}_{(m-n)})\text{Ba}_n(\text{K,Na})_{(2-2n)}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$, ●: NaNbO_3 ○: $(\text{K}_x\text{Ba}_{1-x})(\text{Al}_y\text{Si}_{1-y})_4\text{O}_8$).....	64
Şekil 5.9. Farklı oranlarda La_2O_3 katkılı bileşime sahip numunelerin 900°C 'de 1 saat kontrollü kristalizasyon işlemi sonrası x-ışını difraksiyon paternleri (♦: $(\text{Sr}_{4-(m-n)}\text{Ba}_{(m-n)})\text{Ba}_n(\text{K,Na})_{(2-2n)}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$, ●: NaNbO_3 ○: $(\text{K}_x\text{Ba}_{1-x})(\text{Al}_y\text{Si}_{1-y})_4\text{O}_8$).....	64
Şekil 5.10. Farklı oranlarda La_2O_3 katkılı bileşime sahip numunelerin 900°C 'de 3 saat kontrollü kristalizasyon işlemi sonrası x-ışını difraksiyon paternleri (♦: $(\text{Sr}_{4-(m-n)}\text{Ba}_{(m-n)})\text{Ba}_n(\text{K,Na})_{(2-2n)}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$, ●: NaNbO_3 ○: $(\text{K}_x\text{Ba}_{1-x})(\text{Al}_y\text{Si}_{1-y})_4\text{O}_8$).....	65
Şekil 5.11. Farklı oranlarda Gd_2O_3 katkılı bileşime sahip numunelerin 750°C 'de 1 saat kontrollü kristalizasyon işlemi sonrası x-ışını difraksiyon paternleri (♦: $(\text{Sr}_{4-(m-n)}\text{Ba}_{(m-n)})\text{Ba}_n(\text{K,Na})_{(2-2n)}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$, ●: NaNbO_3 ○: $(\text{K}_x\text{Ba}_{1-x})(\text{Al}_y\text{Si}_{1-y})_4\text{O}_8$).....	66
Şekil 5.12. Farklı oranlarda Gd_2O_3 katkılı bileşime sahip numunelerin 750°C 'de 3 saat kontrollü kristalizasyon işlemi sonrası x-ışını difraksiyon paternleri (♦: $(\text{Sr}_{4-(m-n)}\text{Ba}_{(m-n)})\text{Ba}_n(\text{K,Na})_{(2-2n)}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$, ●: NaNbO_3 ○: $(\text{K}_x\text{Ba}_{1-x})(\text{Al}_y\text{Si}_{1-y})_4\text{O}_8$).....	66
Şekil 5.13. Farklı oranlarda Gd_2O_3 katkılı bileşime sahip numunelerin 910°C 'de 1 saat kontrollü kristalizasyon işlemi sonrası x-ışını difraksiyon paternleri (♦: $(\text{Sr}_{4-(m-n)}\text{Ba}_{(m-n)})\text{Ba}_n(\text{K,Na})_{(2-2n)}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$, ●: NaNbO_3 ○: $(\text{K}_x\text{Ba}_{1-x})(\text{Al}_y\text{Si}_{1-y})_4\text{O}_8$).....	67
Şekil 5.14. Farklı oranlarda Gd_2O_3 katkılı bileşime sahip numunelerin 910°C 'de 3 saat kontrollü kristalizasyon işlemi sonrası x-ışını difraksiyon paternleri (♦: $(\text{Sr}_{4-(m-n)}\text{Ba}_{(m-n)})\text{Ba}_n(\text{K,Na})_{(2-2n)}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$, ●: NaNbO_3 ○: $(\text{K}_x\text{Ba}_{1-x})(\text{Al}_y\text{Si}_{1-y})_4\text{O}_8$).....	67

Şekil 5.15. (a) MG1 kodlu bileşime, (b) %0.5, (c) %1.0 ve (d) %1.5 mol Gd ₂ O ₃ katkılı bileşimlere sahip malzemelerin farklı ısıtma hızlarındaki DTA grafiği. ..	68
Şekil 5.16. (a) %0.5, (b) %1.0, (c) %1.5 ve (d) %2.0 mol La ₂ O ₃ katkılı bileşimlere sahip malzemenin farklı ısıtma hızlarındaki DTA grafiği.	69
Şekil 5.17. MG1 kodlu bileşime ait $\ln(T_x^2/\beta)$ ve $10000/T_x$ ve $\ln(\beta) - 10000/T_x$ eğrileri.	71
Şekil 5.18. %0.5 mol La ₂ O ₃ katkılı bileşime ait $\ln(T_x^2/\beta)$ ve $10000/T_x$ ve $\ln(\beta) - 10000/T_x$ eğrileri.	71
Şekil 5.19. %1.0 mol La ₂ O ₃ katkılı bileşime ait $\ln(T_x^2/\beta)$ ve $10000/T_x$ ve $\ln(\beta) - 10000/T_x$ eğrileri.	71
Şekil 5.20. %1.5 mol La ₂ O ₃ katkılı bileşime ait $\ln(T_x^2/\beta)$ ve $10000/T_x$ ve $\ln(\beta) - 10000/T_x$ eğrileri.	72
Şekil 5.21. %2.0 La ₂ O ₃ mol katkılı bileşime ait $\ln(T_x^2/\beta)$ ve $10000/T_x$ ve $\ln(\beta) - 10000/T_x$ eğrileri.	72
Şekil 5.22. %0.5 mol Gd ₂ O ₃ katkılı bileşime ait $\ln(T_x^2/\beta)$ ve $10000/T_x$ ve $\ln(\beta) - 10000/T_x$ eğrileri.	72
Şekil 5.23. %1.0 mol Gd ₂ O ₃ katkılı bileşime ait $\ln(T_x^2/\beta)$ ve $10000/T_x$ ve $\ln(\beta) - 10000/T_x$ eğrileri.	73
Şekil 5.24. %1.5 mol Gd ₂ O ₃ katkılı bileşime ait $\ln(T_x^2/\beta)$ ve $10000/T_x$ ve $\ln(\beta) - 10000/T_x$ eğrileri.	73
Şekil 5.25. MG1 kodlu numunenin 775 °C'de (a) 1 saat ve (b) 3 saat süreyle kontrollü kristalizasyonu sonrası mikroyapı görüntüleri.	77
Şekil 5.26. MG1 kodlu bileşime sahip numunenin 900 °C'de (a) 1 saat ve (b) 3 saat süreyle kontrollü kristalizasyonu sonrası mikroyapı görüntüleri.	78
Şekil 5.27. %0.5 mol La ₂ O ₃ katkılı bileşime sahip numunenin 775°C'de (a) 1 saat ve (b) 3 saat kontrollü kristalizasyonu sonrası mikroyapı görüntüleri.	78
Şekil 5.28. %0.5 mol La ₂ O ₃ katkılı bileşime sahip numunenin 900°C'de (a) 1 saat ve (b) 3 saat kontrollü kristalizasyonu sonrası mikroyapı görüntüleri.	79
Şekil 5.29. %1.0 mol La ₂ O ₃ katkılı bileşime sahip numunenin 775°C'de (a) 1 saat ve (b) 3 saat kontrollü kristalizasyonu sonrası mikroyapı görüntüleri.	79
Şekil 5.30. %1.0 mol La ₂ O ₃ katkılı bileşime sahip numunenin 900°C'de (a) 1 saat ve (b) 3 saat kontrollü kristalizasyonu sonrası mikroyapı görüntüleri.	80
Şekil 5.31. %1.5 mol La ₂ O ₃ katkılı bileşime sahip numunenin 775°C'de (a) 1 saat ve (b) 3 saat kontrollü kristalizasyonu sonrası mikroyapı görüntüleri.	80
Şekil 5.32. %1.5 mol La ₂ O ₃ katkılı bileşime sahip numunenin 900°C'de (a) 1 saat ve (b) 3 saat kontrollü kristalizasyonu sonrası mikroyapı görüntüleri.	81
Şekil 5.33. %2.0 mol La ₂ O ₃ katkılı bileşime sahip numunenin 775°C'de (a) 1 saat ve (b) 3 saat kontrollü kristalizasyonu sonrası mikroyapı görüntüleri.	81
Şekil 5.34. %2.0 mol La ₂ O ₃ katkılı bileşime sahip numunenin 900°C'de (a) 1 saat ve (b) 3 saat kontrollü kristalizasyonu sonrası mikroyapı görüntüleri.	82
Şekil 5.35. %0.5 mol Gd ₂ O ₃ katkılı bileşime sahip numunenin 750°C'de (a) 1 saat ve (b) 3 saat kontrollü kristalizasyonu sonrası mikroyapı görüntüleri.	82
Şekil 5.36. %0.5 mol Gd ₂ O ₃ katkılı bileşime sahip numunenin 910°C'de (a) 1 saat ve (b) 3 saat kontrollü kristalizasyonu sonrası mikroyapı görüntüleri.	83
Şekil 5.37. %1.0 mol Gd ₂ O ₃ katkılı bileşime sahip numunenin 750°C'de (a) 1 saat ve (b) 3 saat kontrollü kristalizasyonu sonrası mikroyapı görüntüleri.	83
Şekil 5.38. %1.0 mol Gd ₂ O ₃ katkılı bileşime sahip numunenin 910°C'de (a) 1 saat ve (b) 3 saat kontrollü kristalizasyonu sonrası mikroyapı görüntüleri.	84
Şekil 5.39. %1.5 mol Gd ₂ O ₃ katkılı bileşime sahip numunenin 750°C'de (a) 1 saat ve (b) 3 saat kontrollü kristalizasyonu sonrası mikroyapı görüntüleri.	84

Şekil 5.40. %1.5 mol Gd_2O_3 katkılı bileşime sahip numunenin 910°C'de (a) 1 saat ve (b) 3 saat kontrollü kristalizasyonu sonrası mikroyapı görüntüleri.....	85
Şekil 5.41. MG1 kodlu bileşimin 775 °C'de (a) 1 saat ve (b) 3 saat süreyle kontrollü kristalizasyonu sonrası EDS analizleri.	86
Şekil 5.42. MG1 kodlu bileşimin 900 °C'de (a) 1 saat ve (b) 3 saat süreyle kontrollü kristalizasyonu sonrası EDS analizleri.	87
Şekil 5.43. %0.5 mol La_2O_3 katkılı bileşime sahip numunenin 775°C'de (a) 1 saat ve (b) 3 saat süreyle kontrollü kristalizasyonu sonrası EDS analizleri.	87
Şekil 5.44. %0.5 mol La_2O_3 katkılı bileşime sahip numunenin 900°C'de (a) 1 saat ve (b) 3 saat süreyle kontrollü kristalizasyonu sonrası EDS analizleri.	88
Şekil 5.45. %1.0 mol La_2O_3 katkılı bileşime sahip numunenin 775°C'de (a) 1 saat ve (b) 3 saat süreyle kontrollü kristalizasyonu sonrası EDS analizleri.	88
Şekil 5.46. %1.0 mol La_2O_3 katkılı bileşime sahip numunenin 900°C'de (a) 1 saat ve (b) 3 saat süreyle kontrollü kristalizasyonu sonrası EDS analizleri.	89
Şekil 5.47. %1.5 mol La_2O_3 katkılı bileşime sahip numunenin 775°C'de (a) 1 saat ve (b) 3 saat süreyle kontrollü kristalizasyonu sonrası EDS analizleri.	89
Şekil 5.48. %1.5 mol La_2O_3 katkılı bileşime sahip numunenin 900°C'de (a) 1 saat ve (b) 3 saat süreyle kontrollü kristalizasyonu sonrası EDS analizleri.	90
Şekil 5.49. %2.0 mol La_2O_3 katkılı bileşime sahip numunenin 775°C'de (a) 1 saat ve (b) 3 saat süreyle kontrollü kristalizasyonu sonrası EDS analizleri.	90
Şekil 5.50. %2.0 mol La_2O_3 katkılı bileşime sahip numunenin 900°C'de (a) 1 saat ve (b) 3 saat süreyle kontrollü kristalizasyonu sonrası EDS analizleri.	91
Şekil 5.51. %0.5 mol Gd_2O_3 katkılı bileşime sahip numunenin 750°C'de (a) 1 saat ve (b) 3 saat süreyle kontrollü kristalizasyonu sonrası EDS analizleri.	91
Şekil 5.52. %0.5 mol Gd_2O_3 katkılı bileşime sahip numunenin 910°C'de (a) 1 saat ve (b) 3 saat süreyle kontrollü kristalizasyonu sonrası EDS analizleri.	92
Şekil 5.53. %1.0 mol Gd_2O_3 katkılı bileşime sahip numunenin 750°C'de (a) 1 saat ve (b) 3 saat süreyle kontrollü kristalizasyonu sonrası EDS analizleri.	92
Şekil 5.54. %1.0 mol Gd_2O_3 katkılı bileşime sahip numunenin 910°C'de (a) 1 saat ve (b) 3 saat süreyle kontrollü kristalizasyonu sonrası EDS analizleri.	93
Şekil 5.55. %1.5 mol Gd_2O_3 katkılı bileşime sahip numunenin 750°C'de (a) 1 saat ve (b) 3 saat süreyle kontrollü kristalizasyonu sonrası EDS analizleri.	93
Şekil 5.56. %1.5 mol Gd_2O_3 katkılı bileşime sahip numunenin 910°C'de (a) 1 saat ve (b) 3 saat süreyle kontrollü kristalizasyonu sonrası EDS analizleri.	94
Şekil 5.57. 775 °C'de farklı sürelerde kontrollü kristalizasyon ısı işlemi uygulanan MG1 kodlu bileşime sahip numunenin frekansa bağlı dielektrik sabitin ve dielektrik kaybın değişimi grafiği.	97
Şekil 5.58. 900 °C'de farklı sürelerde kontrollü kristalizasyon ısı işlemi uygulanan MG1 kodlu bileşime sahip numunenin frekansa bağlı dielektrik sabitin değişimi grafiği.	98
Şekil 5.59. 775°C'de 1 saat kontrollü kristalizasyon işlemi uygulanan farklı oranlarda La_2O_3 katkılı bileşime sahip numunelerin frekansa bağlı dielektrik sabitin değişimi grafiği.	99
Şekil 5.60. 775°C'de 3 saat kontrollü kristalizasyon işlemi uygulanan farklı oranlarda La_2O_3 katkılı bileşime sahip numunelerin frekansa bağlı dielektrik sabitin değişimi grafiği.	99
Şekil 5.61. 900°C'de 1 saat kontrollü kristalizasyon işlemi uygulanan farklı oranlarda La_2O_3 katkılı bileşime sahip numunelerin frekansa bağlı dielektrik sabitin değişimi grafiği.	100

Şekil 5.62. 900°C'de 3 saat kontrollü kristalizasyon işlemi uygulanan farklı oranlarda La_2O_3 katkılı bileşime sahip numunelerin frekansa bağlı dielektrik sabitin değişimi grafiği.	101
Şekil 5.63. (a) 775 °C'de 1 saat, (b) 775 °C 3 saat, (c) 900 °C 1 saat ve (d) 900 °C'de 3 saat kristalizasyon işlemi görmüş numunelerin (i) tüm frekanslardaki, (ii) belirli frekanslardaki dielektrik sabiti değerlerinin La_2O_3 oranına bağlı değişimleri.....	102
Şekil 5.64. 750°C'de 1 saat kontrollü kristalizasyon işlemi uygulanan farklı oranlarda Gd_2O_3 katkılı bileşime sahip numunelerin frekansa bağlı dielektrik sabitin değişimi grafiği.	103
Şekil 5.65. 750°C'de 3 saat kontrollü kristalizasyon işlemi uygulanan farklı oranlarda Gd_2O_3 katkılı bileşime sahip numunelerin frekansa bağlı dielektrik sabitin değişimi grafiği.	104
Şekil 5.66. 910°C'de 1 saat kontrollü kristalizasyon işlemi uygulanan farklı oranlarda Gd_2O_3 katkılı bileşime sahip numunelerin frekansa bağlı dielektrik sabitin değişimi grafiği.	104
Şekil 5.67. 910°C'de 3 saat kontrollü kristalizasyon işlemi uygulanan farklı oranlarda Gd_2O_3 katkılı bileşime sahip numunelerin frekansa bağlı dielektrik sabitin değişimi grafiği.	105
Şekil 5.68. (a) 750 °C'de 1 saat, (b) 750 °C 3 saat, (c) 910 °C 1 saat ve (d) 910 °C'de 3 saat kristalizasyon işlemi görmüş numunelerin (i) tüm frekanslardaki, (ii) belirli frekanslardaki dielektrik sabiti değerlerinin Gd_2O_3 oranına bağlı değişimleri.....	106
Şekil 5.69. 900°C'de 3 saat süreyle kontrollü kristalizasyon ısı işlemine tabi tutulan MG1 kodlu bileşimin dielektrik sabitinin ve dielektrik kaybın sıcaklıkla değişimi grafiği.	110
Şekil 5.70. 900°C'de 3 saat süreyle kontrollü kristalizasyon ısı işlemine tabi tutulan %0.5 mol La_2O_3 katkılı bileşime sahip numunelerin dielektrik sabitinin ve dielektrik kaybın sıcaklıkla değişimi grafiği.	111
Şekil 5.71. 900°C'de 3 saat süreyle kontrollü kristalizasyon ısı işlemine tabi tutulan %1.0 mol La_2O_3 katkılı bileşime sahip numunelerin dielektrik sabitinin ve dielektrik kaybın sıcaklıkla değişimi grafiği.	111
Şekil 5.72. 900°C'de 3 saat süreyle kontrollü kristalizasyon ısı işlemine tabi tutulan %1.5 mol La_2O_3 katkılı bileşime sahip numunelerin dielektrik sabitinin ve dielektrik kaybın sıcaklıkla değişimi grafiği.	112
Şekil 5.73. 900°C'de 3 saat süreyle kontrollü kristalizasyon ısı işlemine tabi tutulan %2.0 mol La_2O_3 katkılı bileşime sahip numunelerin dielektrik sabitinin (a) ve dielektrik kaybın (b) sıcaklıkla değişimi grafiği.	112
Şekil 5.74. 910°C'de 3 saat süreyle kontrollü kristalizasyon ısı işlemine tabi tutulan %0.5 mol Gd_2O_3 katkılı bileşime sahip numunelerin dielektrik sabitinin (a) ve dielektrik kaybın (b) sıcaklıkla değişimi grafiği.	113
Şekil 5.75. 910°C'de 3 saat süreyle kontrollü kristalizasyon ısı işlemine tabi tutulan %1.0 mol Gd_2O_3 katkılı bileşime sahip numunelerin dielektrik sabitinin ve dielektrik kaybın sıcaklıkla değişimi grafiği.	113
Şekil 5.76. 910°C'de 3 saat süreyle kontrollü kristalizasyon ısı işlemine tabi tutulan %1.5 mol Gd_2O_3 katkılı bileşime sahip numunelerin dielektrik sabitinin ve dielektrik kaybın sıcaklıkla değişimi grafiği.	114
Şekil 5.77. 900 °C'de 3 saat kontrollü kristalizasyon işlemi uygulanan MG1 kodlu bileşime sahip numunenin P-E (a) ve I-E (b) grafiği.	115

Şekil 5.78. 900°C’de 3 saat kontrollü kristalizasyon ısı işlemine tabi tutulan %0.5 mol La_2O_3 katkılı bileşime sahip numunenin P-E (a) ve I-E (b) grafiği.	117
Şekil 5.79. 900°C’de 3 saat kontrollü kristalizasyon ısı işlemine tabi tutulan %1.0 mol La_2O_3 katkılı bileşime sahip numunenin P-E (a) ve I-E (b) grafiği.	117
Şekil 5.80. 900°C’de 3 saat kontrollü kristalizasyon ısı işlemine tabi tutulan %1.5 mol La_2O_3 katkılı bileşime sahip numunenin P-E (a) ve I-E (b) grafiği.	118
Şekil 5.81. 900°C’de 3 saat kontrollü kristalizasyon ısı işlemine tabi tutulan %2.0 mol La_2O_3 katkılı bileşime sahip numunenin P-E (a) ve I-E (b) grafiği.	118
Şekil 5.82. 910°C’de 3 saat kontrollü kristalizasyon ısı işlemine tabi tutulan %0.5 mol Gd_2O_3 katkılı bileşime sahip numunenin P-E (a) ve I-E (b) grafiği.....	120
Şekil 5.83. 910°C’de 3 saat kontrollü kristalizasyon ısı işlemine tabi tutulan %1.0 mol Gd_2O_3 katkılı bileşime sahip numunenin P-E (a) ve I-E (b) grafiği.....	120
Şekil 5.84. 910°C’de 3 saat kontrollü kristalizasyon ısı işlemine tabi tutulan %1.5 mol Gd_2O_3 katkılı bileşime sahip numunenin P-E (a) ve I-E (b) grafiği.....	121



YÜKSEK ENERJİ DEPOLAMA YOĞUNLUĞUNA SAHİP CAM SERAMİKLERİN GELİŞTİRİLMESİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Yüksek enerji yoğunluklu kapasitörler mikro saniyeden mili saniyeye kadar deşarj zamanı, birkaç yüz volttan kilovolt seviyelerine kadar çalışma voltajı, 1 J/cm^3 'ten fazla enerji yoğunluğu ve bazı özel uygulamalar için 250°C 'ye kadar çalışma sıcaklığı gibi özelliklere sahip olmalıdır. Yüksek enerji depolama yoğunluklu dielektrik kapasitörler kısa sürede yüksek miktarda elektrik enerjisi vererek güç elektroniği ve anlık güç uygulamaları için çok yüksek enerji yoğunluğu sağlayan önemli bileşenlerdir. Dielektrik sabit ve dielektrik kırılma dayanımı kapasitörün enerji yoğunluğunu belirleyen iki önemli malzeme özelliğidir. Aynı zamanda, elektriksel iletkenlik ve dielektrik kayıp dielektriklerin enerji depolama kabiliyeti üzerine önemli etkiye sahiptir. Yüksek enerji depolama kapasitörlerinin geliştirilebilmesi için yüksek dielektrik sabit, yüksek kırılma dayanımı, düşük kayıp ve hızlı tepkiye sahip dielektrik malzemelere ihtiyaç duyulmaktadır. Geleneksel ferroelektrik seramikler yüksek dielektrik sabitlerinden dolayı kapasitörlerde yaygın olarak kullanılmaktadır ancak yapılarında bulunan hatalar ve porozitelerden dolayı sergiledikleri düşük kırılma dayanımı ve yüksek kalıcı polarizasyon gibi nedenler yüksek enerji depolama kapasitörlerinde uygulamalarını kısıtlamaktadır. Cam-seramikler, kristallenmeye uygun camlara uygun bir ısıtma işlemi uygulanarak cam matristen bir veya birden fazla seramik kristalin fazın çekirdeklenmesi ve büyümesi sağlanarak elde edilen çok kristalli malzemelerdir. Cam-seramiğin nihai özellikleri ana camın bileşimi ve kristalizasyon koşulları tarafından kontrol edilir. Cam-seramiklerin en önemli avantajlarından biri kristalizasyon koşullarının kontrol edilmesiyle mikro yapının mükemmel bir şekilde kontrol edilebilmesidir. Ayrıca, cam matristen çökelen kristalin fazın dielektrik sabiti camın dielektrik sabitinden daha yüksek olabilir. Dielektrik cam-seramikler ferroelektrik fazın yüksek dielektrik sabiti, cam matrisin yüksek kırılma dayanımı ve düşük kalıcı polarizasyon göstermesi nedeniyle yüksek enerji depolama yoğunluklu dielektrik kapasitörlerden beklenen ihtiyaçları karşılamak için geleneksel ferroelektrik seramiklerin yerini almaktadır.

Bu çalışmada $25\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 12.5\text{BaO} \cdot 12.5\text{SrO} \cdot 35\text{SiO}_2 \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{K}_2\text{O} \cdot 5\text{Na}_2\text{O}$ (%mol) bileşimine sahip stronsiyum/baryum niobat esaslı cam seramiklerin üretimi gerçekleştirilmiştir. Belirlenen bileşime %0.5, %1.0, %1.5 ve %2 mol oranında La_2O_3 ve %0.5, %1.0 ve %1.5 mol oranında Gd_2O_3 katkısı yapılmış ve bu katkıların enerji depolama yoğunluğu ve elektriksel özellikler üzerine etkileri incelenmiştir. Cam-seramik malzemelerin üretimi için ilk olarak belirlenen kimyasal bileşimlere sahip malzemelerden ergitme-hızlı soğutma yoluyla amorf yapılı cam malzemeler üretilmiş ve elde edilen malzemelerin amorf yapıda oldukları X-ışını kırınım analizleri ile doğrulanmıştır. Üretilen amorf yapılı malzemelerin kontrollü kristalizasyon ısıtma işlem parametrelerinin tespiti ve kristalizasyon kinetiği ile ilgili hesaplamaların yapılabilmesi için farklı ısıtma hızlarında termal analiz çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Termal analizlerden elde edilen karakteristik pik sıcaklıkları belirlenerek kontrollü kristalizasyon ısı işlem parametreleri planlanmış ve malzemelere uygun ısı işlemleri gerçekleştirilmiştir. Farklı sıcaklık ve sürelerde uygulanan kontrollü kristalizasyon ısı işlemleri neticesinde elde edilen katkısız ve farklı oranlarda La_2O_3 ve Gd_2O_3 katkılı malzemelerin faz analizleri, mikroyapı incelemeleri, yoğunluk ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Elektriksel özelliklerinin karakterizasyonu için elektrotlanan numunelerden frekansa bağlı dielektrik sabit ve dielektrik kayıp ölçümleri, farklı frekanslarda sıcaklığa bağlı dielektrik sabit ve dielektrik kayıp ölçümleri ve polarizasyon – elektrik alan histerezis döngüsü ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

Faz analizleri sonucunda kontrollü kristalizasyon ısı işlemlerinde birincil faz olarak $(\text{Sr}_{4-(m-n)}\text{Ba}_{(m-n)})\text{Ba}_n(\text{K,Na})_{(2-2n)}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$, ikincil faz olarak NaNbO_3 fazlarının ve eser miktarda $(\text{K}_x\text{Ba}_{1-x})(\text{Al}_y\text{Si}_{1-y})_4\text{O}_8$ fazının kristallendiği belirlenmiştir. Katkısız baz bileşime sahip numunelere 775°C 'de uygulanan kontrollü kristalizasyon işleminde camsı fazın içerisinde kristallenen ve homojen dağılım gösteren niobat fazlarının yanında amorf fazın varlığı belirgin olarak görülmekle birlikte sürenin artışıyla birlikte kristalin yapıların küresel forma dönüştüğü ve anormal niobat fazı (blok faz) büyümeleri görülmüştür. Sıcaklığın artışı ile bu anormal faz büyümelerinin düşük sıcaklığa göre kısa sürelerde oluştuğu ve süreyle birlikte küreselliğe doğru dönüşüm gösterdiği ve oluşan kürelerin tane boyutunun sıcaklıkla arttığı belirlenmiştir.

Kontrollü kristalizasyon ısı işlemi uygulanmış farklı oranlarda La_2O_3 katkılı bileşimlerde, La_2O_3 katkı oranı %0.5 mol olduğunda kristallenen niobat fazlarının keskin köşeli blok fazlar şeklinde olduğu anlaşılmıştır. Bununla birlikte kristallenen NaNbO_3 miktarının arttığı, geometrik formunun keskin köşeli yapıya uyum sağladığı ve genel olarak iri taneli olduğu anlaşılmıştır. La_2O_3 katkı miktarının artışıyla kaba taneli yapıların geometrik formlarını kaybettiği, boyutlarının küçüldüğü ve homojen/karma keskin köşeli yapılardan uzak niobat fazlarının karışımından oluşan bir yapının ortaya çıktığı tespit edilmiştir. %0.5, %1.0 ve %1.5 mol Gd_2O_3 katkılı bileşimlerde, 750°C 'de kristalizasyon işlemi uygulanan numunelerde blok fazların bulunduğu ve anormal büyümüş niobat fazlarının oluştuğu belirlenmiştir. Ayrıca koyu gri renkte olan yapıların daha çok niobat fazlarını çevreleyen matris durumunda dağılım gösterdiği tespit edilmiştir. Gd_2O_3 katkı oranı %0.5 mol'ün üzerinde olan bileşimlerde blok fazların miktarının ve boyutlarının arttığı tespit edilmiştir. Kristalizasyon sıcaklığı arttıkça açık renkte görülen blok niobat fazların miktarlarının arttığı ve koyu gri renkte görülen yapıların şekillerinin blok şekline dönüştüğü gözlemlenmiştir.

Mikroyapı incelemelerinde genel olarak kristalizasyon ısı işlem sıcaklığı arttıkça görülen NaNbO_3 fazının miktarının arttığı gözlemlenmiştir. Katkı miktarının artması blok faz oluşumunu desteklemektedir. %1.5 mol'e kadar La_2O_3 katkısı blok faz oluşumunu desteklerken, çekirdeklendirici etkisinden dolayı bu katkı oranından sonra blok faz oluşumu yerine homojen dağılmış şekilsiz kristalin fazların oluşumuna sebep olmaktadır. Gd_2O_3 ilavesi de La_2O_3 'e benzer şekilde blok fazların oluşumunu desteklemektedir ancak La_2O_3 'e kıyasla etkilerinin daha az olduğu ve düşük katkı oranlarında anormal faz büyümesini arttırdığı görülmektedir. Gd_2O_3 ilavesi ile blok yapı olarak büyümüş NaNbO_3 fazının %1.5 mol Gd_2O_3 oranına kadar çubuksu yapıda olduğu ve Gd_2O_3 katkı miktarı %1.5 mol olduğunda yapının ince ve şekilsiz hale geldiği belirlenmiştir. NaNbO_3 fazının düşük yüzdeli La_2O_3 ilaveli numunelerde daha çok kübik şekilli bloklar halinde olduğu belirlenmiştir.

Üretilen cam-seramik malzemelerin yoğunluklarının $3.34\text{--}3.82\text{ g/cm}^3$ aralığında olduğu tespit edilmiştir. La_2O_3 ve Gd_2O_3 katkısı ile cam-seramik malzemelerin yoğunluklarında artış ve görünür gözenek miktarlarında düşüş gözlemlenmiştir. En yüksek bulk yoğunluk değerleri ve en düşük gözenek miktarları $\%1.5$ mol La_2O_3 katkılı bileşimde elde edilmiştir. La_2O_3 katkısının yoğunlaşma üzerine daha yüksek etkisi olduğu ve bu bileşimlerin yoğunluk değerlerinin Gd_2O_3 katkılı bileşimlerin yoğunluk değerlerinden yüksek olduğu gözlemlenmiştir.

Bütün bileşimlerde dielektrik sabit değerlerinin artan frekansla birlikte düşüş gösterdiği kutuplanma mekanizmasının arayüzey polarizasyonu olduğu tespit edilmiştir. Frekansa bağlı gerçekleştirilen dielektrik sabit ölçümlerinde La_2O_3 katkısıyla birlikte yapı içerisinde kristallenen dielektrik faz miktarındaki artış sayesinde katkısız bileşime göre daha yüksek dielektrik sabit değerleri elde edilmiştir. Benzer şekilde Gd_2O_3 katkısıyla birlikte tespit edilen dielektrik sabit değerleri katkısız bileşime göre yüksek olmasına rağmen La_2O_3 katkılı bileşimlerden daha düşük olduğu tespit edilmiştir. 100 Hz frekansta en yüksek dielektrik sabit değeri $\%2.0$ La_2O_3 katkılı bileşimin $900\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 3 saat kontrollü kristalizasyon ısıl işleminde elde edilmiştir. Bu numune için dielektrik kayıp değeri 0.46 olarak ölçülmüştür. Düşük dielektrik kayıp ve yüksek dielektrik sabit değeri $\%1.0$ ve $\%1.5$ mol La_2O_3 katkılı $900\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 1 saat ve 3 saat süreyle kontrollü kristalizasyon işlemine tabi tutulan numunelerde elde edilmiştir. Bu şartlarda üretilen malzemenin dielektrik sabit değeri katkısız bileşime göre $2.3\text{--}2.9$ kat daha fazladır.

Sıcaklığa bağlı dielektrik sabit değerlerinin değişiminden katkısız baz bileşime sahip numuneler için Curie sıcaklığı yaklaşık $190\pm 3\text{ }^\circ\text{C}$ olarak tespit edilmiştir. $\%0.5$, $\%1.0$ ve $\%1.5$ mol La_2O_3 katkılı bileşime sahip numuneler için Curie sıcaklığı yaklaşık olarak sırasıyla $95\pm 15\text{ }^\circ\text{C}$, $40\pm 20\text{ }^\circ\text{C}$ ve $20\pm 5\text{ }^\circ\text{C}$ olarak tespit edilmiştir. $\%0.5$, $\%1.0$ ve $\%1.5$ mol Gd_2O_3 katkılı bileşime sahip numuneler için Curie sıcaklığı yaklaşık olarak sırasıyla $100\pm 20\text{ }^\circ\text{C}$, $110\pm 5\text{ }^\circ\text{C}$ ve $125\pm 20\text{ }^\circ\text{C}$ olarak tespit edilmiştir. La_2O_3 katkısı ile birlikte Curie sıcaklıklarında düşüş gözlemlenirken, Gd_2O_3 katkısı ile birlikte Curie sıcaklıkları yükselmiştir.

Polarizasyon – elektrik alan (P-E) histerezis döngüsü eğrilerinden en düşük kalıcı polarizasyon miktarı katkısız bileşimde $0.243\text{ }\mu\text{C/cm}^2$, $\%1.5$ mol La_2O_3 katkılı bileşimde $0.019\text{ }\mu\text{C/cm}^2$ ve $\%1.0$ mol Gd_2O_3 katkılı bileşimde en düşük $0.17\text{ }\mu\text{C/cm}^2$ olarak ölçülmüştür. Ek olarak, maksimum polarizasyon miktarı katkısız bileşimde maksimum polarizasyon miktarının $1.06\text{ }\mu\text{C/cm}^2$, $\%1.0$ mol La_2O_3 katkılı bileşimde $1.42\text{ }\mu\text{C/cm}^2$ ve $\%1.0$ mol Gd_2O_3 katkılı bileşimde $0.82\text{ }\mu\text{C/cm}^2$ olarak ölçülmüştür. La_2O_3 katkılı bileşimlere sahip malzemelerin yüksek enerji dönüşüm verimliliğine sahip relaksör ferroelektrik davranış özelliği sergilediği tespit edilmiştir.



DEVELOPMENT OF HIGH ENERGY STORAGE DENSITY GLASS CERAMICS AND INVESTIGATION OF THE PROPERTIES

SUMMARY

High energy density capacitors should have a discharge time of microseconds to milliseconds, an operating voltage of several hundred volts to kilovolts, an energy density of more than 1 J/cm^3 , and an operating temperature of up to 250°C for specific applications. High energy storage density dielectric capacitors are important energy storage systems that provide high energy density for power electronics and pulsed power applications by giving high electrical energy in a short time. Dielectric constant and dielectric breakdown strength are two important material properties that determine the energy density of a capacitor. At the same time, electrical conductivity and dielectric loss have a significant effect on the energy storage ability of dielectrics. In order to develop high energy storage capacitors, dielectric materials with high dielectric constant, high breakdown strength, low loss and fast response are needed. Traditional ferroelectric ceramics are widely used in capacitors due to their high dielectric constants, but their low breakdown strength and high permanent polarization due to the inherent defects and porosities limit their applications in high energy storage capacitors. Glass-ceramics (GCs) are produced by the melt-quenching process followed by heat treatment to precipitate the ceramic crystalline phase from the glass matrix. The composition of the parent glass and the crystallization conditions controls the final properties of GCs. One of the most important advantages of glass-ceramics is that the microstructure can be perfectly controlled by the crystallization conditions. Thus, desired material properties can be obtained by the homogeneous distribution of high dielectric permittivity phases in glassy matrix. GCs provide enhanced breakdown strength by combining the unique advantages of controlled crystalline size and porosity-free structure. In addition, the crystalline phase can have a higher dielectric constant than the glass matrix in the glass-ceramic system. Today, dielectric glass-ceramics meet the requirements expected from dielectric capacitors with high energy storage density due to their ability to combine the high dielectric constant of the ferroelectric phase and the high breaking strength of the glass matrix (breakdown strength up to 10 MV/cm due to its porosity-free glass microstructure) and low permanent polarization.

In this study, strontium/barium niobate-based glass ceramics with the composition of $25\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 12.5\text{BaO} \cdot 12.5\text{SrO} \cdot 35\text{SiO}_2 \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{K}_2\text{O} \cdot 5\text{Na}_2\text{O}$ (%mol) were synthesized and the effect of the 0.5%, 1.0%, 1.5% and 2.0% (mol %) La_2O_3 and 0.5%, 1.0% and 1.5% (mol %) Gd_2O_3 dopants on the energy density and electrical properties were evaluated. Firstly, amorphous glass materials were produced from stoichiometric chemical composition by melt-quenching technique. Amorphous structure of the materials was confirmed by X-ray diffraction analysis. Thermal analysis studies were carried out to determine the crystallization heat treatment conditions and the crystallization kinetics of the amorphous materials. Peak temperatures obtained from thermal analysis curves were used to determine the crystallization heat treatment

parameters and the heat treatments were carried out accordingly to obtain glass-ceramics. Phase analyses, microstructural investigations and density measurements of undoped and La_2O_3 and Gd_2O_3 doped GCs were fulfilled. Frequency-dependent dielectric constant, temperature-dependent dielectric constant and polarization-electric field hysteresis loop measurements were carried out to evaluate electrical properties of the GCs.

Phase analyses revealed $(\text{Sr}_{4-(m-n)}\text{Ba}_{(m-n)})\text{Ba}_n(\text{K,Na})_{(2-2n)}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ as major, NaNbO_3 as the minor and $(\text{K}_x\text{Ba}_{1-x})(\text{Al}_y\text{Si}_{1-y})_4\text{O}_8$ as trace phases were crystallized in the controlled crystallization heat treatments. As a result of the controlled crystallization heat treatment applied to the undoped compositions at 775°C , amorphous phase was detected along with homogeneously distributed crystalline niobate phases. Upon increased heat treatment time, morphology of the crystalline structures transform into spherical form and abnormal niobate phase growth (block shaped) was observed. As the temperature rises, it was determined that the abnormal grain growth occurs in a short period when compared to the heat treated at lower temperatures and transforms towards to spherical shape with the increase of the treatment time, and the grain size of the formed spheres increases with the temperature. In La_2O_3 doped samples, 0.5 mol% La_2O_3 dopant led to the crystallization of block shaped and coarse-grained niobate phases with sharp corner along with the increase of the amount NaNbO_3 phase and it was figured out that the geometric form adapted to the sharp cornered structure. As the La_2O_3 dopant increases, it has been determined that coarse grained structures lose their geometrical forms and transforms into small grained structures, and thus, microstructure exhibits a structure consisting mixture of niobate phases different from homogeneous/mixed sharp-edged structure. As a result of the controlled crystallization heat treatment applied to the Gd_2O_3 doped compositions at 750°C , it was figured out that the microstructure consists of block shaped phases and abnormally grown niobate phases. Furthermore, it was determined that the dark gray colored structures surrounding the niobate phases were distributed as matrix. It was determined that Gd_2O_3 dopant more than 0.5 mol% in the composition let to higher amount and increased size of the block phases. As the crystallization temperature increased, the amount of light-colored niobate phases increased, and the shape of the dark gray colored structures transformed into block shapes. Microstructural analysis revealed that the amount of the NaNbO_3 phase increased as the crystallization heat treatment temperature increased. And also, increasing the amount of the dopants promotes the formation of block phase. La_2O_3 dopant ratios promotes the formation of the block shaped phase structure up to 1.5 mol%. It leads to the formation of the homogeneously distributed shapeless crystalline phases instead of block shaped phases due to its nucleating effect as the dopant amount increased to 1.5 mol% and above. Gd_2O_3 dopants also promotes the formation of the block shaped phases. Similar behavior has been observed for La_2O_3 dopant, but compared to Gd_2O_3 it had less effect on the formation block shaped phase formation, and it increased abnormal phase growth even at low doping ratios. It was determined that the NaNbO_3 phase grown as block structure was in a rod-like structure up to 1.5 mol% Gd_2O_3 doping and the structure became thin and formless when the Gd_2O_3 dopant amount was 1.5 mol%. It has also been determined that the NaNbO_3 phase is usually in the form of cubic shaped blocks in low percent La_2O_3 doped compositions.

It has been determined that the density values of the glass-ceramic materials are in the range of $3.34\text{--}3.82\text{ g/cm}^3$. An increase in the densities and a decrease in apparent porosity of glass-ceramic materials were observed with the addition of La_2O_3 and

Gd₂O₃. The highest bulk density and the lowest porosity were obtained in 1.5 mol% La₂O₃ doped compositions. It was observed that the La₂O₃ doping is more effective on the densification and the density of the materials with these compositions were higher than the Gd₂O₃ doped compositions.

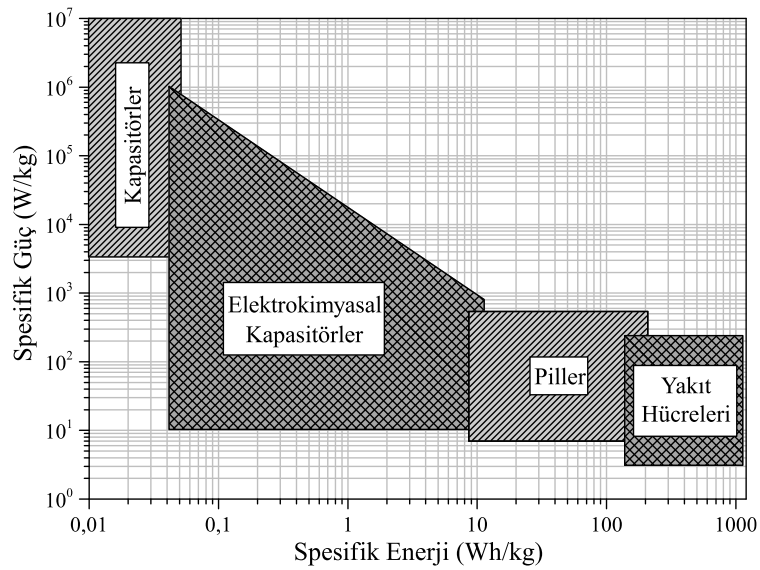
It has been determined that the polarization mechanism of the undoped, La₂O₃ and Gd₂O₃ doped materials is space charge polarization due to the decreasing trend in dielectric constant with the increase in frequency. When the variation of dielectric constant value with frequency is analyzed, higher dielectric constant values were obtained in the La₂O₃ doped compositions compared to the undoped composition due to the increasing amount of dielectric phase crystallized in the structure. Similarly, although high dielectric constant values obtained in Gd₂O₃ doped compositions compared to the undoped composition, the values are lower than the La₂O₃ doped compositions. The highest dielectric constant value at 100 Hz frequency was obtained in 2.0 mol% La₂O₃ doped sample which is the crystallized at 900°C for 3 hours. The dielectric loss for this sample was measured as 0.46. 1.0 and 1.5 mol% La₂O₃ doped samples that were crystallized at 900 °C for 1 hour and 3 hours have low dielectric loss and high dielectric constant. These materials' dielectric constants are 2.3-2.9 times higher than the undoped samples.

The Curie temperature of the undoped composition was determined as approximately 190±3 °C from the variation of the dielectric constant values depending on the temperature at different frequencies. For the samples doped with 0.5, 1.0 and 1.5 mol% La₂O₃, the Curie temperature was determined as approximately 95±15 °C, 40±20 °C and 20±5 °C, respectively. For the samples doped with 0.5, 1.0 and 1.5 mol% Gd₂O₃, the Curie temperature was determined as approximately 100±20 °C, 110±5 °C and 125±20 °C, respectively.

Polarization vs. electric field (P-E) hysteresis loops revealed that the lowest spontaneous polarization values of the undoped, 1.5 mol% La₂O₃ doped and 1.0 mol% Gd₂O₃ doped samples are 0.243, 0.019 and 0.17 μC/cm², respectively. Furthermore, the maximum polarization values obtained from P-E hysteresis loops are 1.06 μC/cm² for undoped, 1.42 μC/cm² for 1.0 mol% La₂O₃ doped and 0.82 μC/cm² for 1.0 mol% Gd₂O₃ doped samples. It has been determined that La₂O₃ doped compositions exhibit relaxor ferroelectric behavior with high energy conversion efficiency.

1. GİRİŞ

Elektrik enerjisi çeşitli yollarla depolanabilir; piller, kapasitörler ve indüktörler. Şekil 1.1'de farklı enerji depolama ve dönüşüm sistemleri için spesifik güç-enerji grafiği görülmektedir. Kapasitörler, daha uzun çalışma ömrü ve çok kısa sürede büyük akım yoğunluklarını boşaltma özelliği sergilemesi bakımından pillerden daha üstündür. Ek olarak, güç dönüşümü büyük uygulamalardan küçük tüketici elektroniği uygulamalarına kadar çoğu sistem için gereklidir. Büyük tüketici pazarının odaklandığı bilgisayarlar, cep telefonları ve 40 volttan daha düşük gerilimlerde çalıştırılan diğer elektronik cihazlar 110-220 volttan güç dönüşümü gerektirmektedir. Çalışma voltajları 10 V ile 5 kV arasında olan hibrit ve elektrikli araçların güç aktarımları orta güç uygulama kategorisinde bulunur. Voltaj azalırken güç seviyesi arttığı için geleceğin tüketici ürünleri için yüksek akım gerekecektir ve bu da dalgalı akım kontrolü için güç devrelerinde daha fazla kapasitör anlamına gelmektedir. Kapasitörlerin kullanımından fayda sağlayan modern teknolojiler arasında elektrikli gemi, hibrit araçlar ve kalp defibrilatörlerini içermektedir. Bütün dünya minyatürleşmeye doğru ilerlerken, enerjiyi mümkün olan en küçük hacimde saklama kabiliyeti temel kriter haline gelmekte ve enerji depolama yoğunluğunu önemli bir değer haline getirmektedir [1].



Şekil 1.1. Çeşitli enerji depolama ve dönüşüm sistemleri için spesifik güç-enerji grafiği [1].

Yüksek enerji yoğunluklu kapasitörler elektromanyetik fırlatma sistemleri, yüksek güç mikrodalgaları, elektrik zırhı, yönlendirilmiş enerji lazeri gibi askeri uygulamaları ve anlık güç uygulamaları için uygun enerji kaynaklarıdır. Ek olarak, anlık güç kapasitörlerine şok cihazı (defibrilatör), x-ışını ekipmanları ve enerji depolama modülleri gibi diğer uygulamalarda da ihtiyaç duyulmaktadır. Geleneksel güç dönüştürücüleri ve anlık güç sistemlerinde toplam hacmin %30'dan fazlasını kapasitörler oluşturduğundan dolayı, düşük hacimli, ağırlıklı ve maliyetli kapasitörlerin geliştirilmesi arzu edilmektedir. Bu cihazların uçak, gemi ve araçlar gibi mobil platformlarda kullanılması gerektiğinde kapasitör hacminin azaltılması çok önem arz etmektedir. Genel olarak yüksek enerji yoğunluklu kapasitörler mikro saniyeden mili saniyeye kadar deşarj zamanı, birkaç yüz volttan kilovolt seviyelerine kadar çalışma voltajı, 1 J/cm³'ten fazla enerji yoğunluğu ve bazı özel uygulamalar için 250 °C'ye kadar çalışma sıcaklığı gibi özelliklere sahip olmalıdır [2].

Anlık güç uygulamalarında hacmi önemli ölçüde azaltılmış hızlı tepki veren kapasitörlere ihtiyaç vardır. Dielektrik sabit ve dielektrik kırılma dayanımı kapasitörün enerji yoğunluğunu belirleyen iki önemli malzeme özelliğidir. Aynı zamanda, elektriksel iletkenlik ve dielektrik kayıp dielektriklerin enerji depolama kabiliyeti üzerine önemli etkiye sahiptir. Bir camın kontrollü olarak kristalleşmesinden oluşan cam-seramikler, çok düşük porozite oranı, çok ince boyutlu tane yapısı, homojen mikroyapısı sebebiyle üstün özellikler sergileyen çok kristalli malzemelerdir. Mikroyapıları artık cam fazı tarafından bir arada tutulan kristalitlerin varlığı ile karakterize edilir. Cam-seramiğin nihai özellikleri ana camın bileşimi ve kristalizasyon koşulları tarafından kontrol edilir. Cam-seramiklerin en önemli avantajlarından biri kristalizasyon koşullarının kontrol edilmesiyle mikro yapının mükemmel bir şekilde kontrol edilebilmesidir.

Enerji depolamada cam-seramik dielektrik malzemeler üzerine yapılan çalışmalarda enerji depolama yoğunluğu ve dielektrik özelliklerin oksit ilaveleriyle (nadir toprak elementleri) veya farklı ısıtma işlem uygulamalarıyla iyileştirildiği gözlemlenmiştir [3,4]. Çeşitli türdeki dielektrikler (lineer, ferroelektrik, antiferroelektrik) enerji depolamada kendilerine has avantaj ve kısıtlamalara sahiptir. En uygun dielektrik tipinin seçimi spesifik çalışma şartlarına göre değişmektedir.

Bu çalışmada stronsiyum/baryum niobat esaslı cam seramiklerin üretilmesi ve farklı oranlarda La₂O₃ ve Gd₂O₃ katkılarının enerji depolama yoğunluğu ve elektriksel

özelliklere etkileri incelenmiştir. Bu amaçla öncelikle saf oksit hammaddeler kullanılarak belirlenen kimyasal bileşimlerde amorf yapılı malzemelerin üretimi ergitme-hızlı soğutma yöntemiyle gerçekleştirilmiş ve X-ışını kırınım analizleri ile üretilen camların amorf yapıda oldukları doğrulanmıştır. Elde edilen malzemelere termal analiz çalışmaları sonucunda tespit edilen kontrollü kristalizasyon parametreleri doğrultusunda ısıt işlemler uygulanarak cam-seramik formunda malzemeler üretilmiştir. Üretilen katkılı ve katkısız amorf yapılı malzemelerin kontrollü kristalizasyonu ile elde edilen cam-seramik formundaki malzemelerin karakterizasyonları gerçekleştirilerek farklı oranlardaki La_2O_3 ve Gd_2O_3 katkılarının ve kontrollü kristalizasyon ısıt işlemi parametrelerinin elektriksel özellikler ve enerji depolama yoğunluğu üzerine etkileri incelenmiş ve literatürde yer alan bilgilerle karşılaştırmalı olarak sunulmuştur.



2. ELEKTRONİK SERAMİKLER

Seramik malzemeler özelliklerine ve uygulama alanlarına göre geleneksel ve ileri seramik malzemeler olarak iki ana grup altında ayrılmaktadır. Yüksek sertlik, basma dayanımı, aşınma direnci, yüksek sıcaklık mukavemeti, sürünme dayanımı vb. üstün mekanik özellikler, korozyon ve oksidasyon dayanımı, elektriksel, optik ve manyetik özellik gösteren ileri seramik malzemeler; özel, teknik ve mühendislik seramikleri olarak da isimlendirilmektedir. Kimyasal bileşimleri ve mikroyapılarına bağlı olarak seramik malzemelerin yerine getirdiği fonksiyonlar değişmektedir. Seramik malzemeler tuğla, fayans, vitrifiye gibi geleneksel seramik malzemelerden; kapasitör, termistor, varistör vb. çeşitli elektronik ve manyetik bileşenler gibi ileri seramik malzemelere kadar çeşitli alanlarda uygulama imkânı bulmaktadır [5,6]. Tablo 2.1’de fonksiyonel seramik malzemelerin elektronik uygulamaları listelenmiştir.

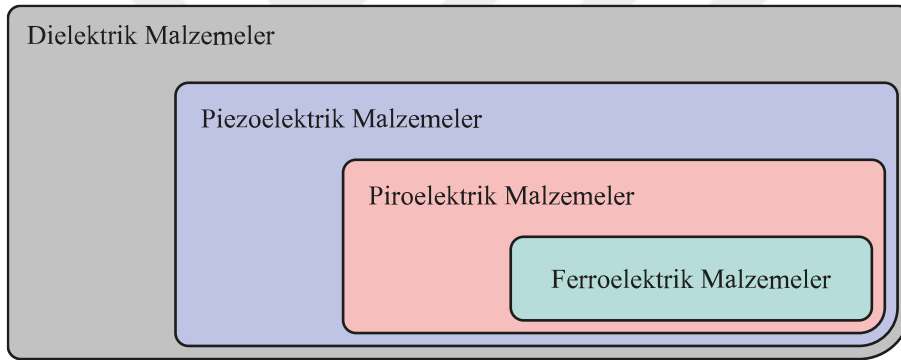
Tablo 2.1. Fonksiyonel seramik malzemelerin elektronik uygulamaları [5,7,8].

Özellik	Malzeme	Uygulama
Yalıtım	Al_2O_3 , BeO, SiC	Altlık
Dielektrik	BaTiO_3	Kapasitör
Piezoelektrik	$\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$, ZnO, SiO_2	Osilatör, ateşleme yüzey akustik dalga cihazları
Manyetizma	$\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$	Veri depolama
Yarı iletkenlik	Fe_3O_4 , SnO_2 , ZnO- Bi_2O_3 , BaTiO_3	Manyetik çekirdek, Gaz sensörleri, Varistör
İyonik iletkenlik	$\beta\text{Al}_2\text{O}_3$ Stabilize ZrO_2	NaS pil Oksit sensörleri
Süperiletkenlik	YBaCuO_7	Süperiletken kuantum girişim cihazı (SQUIDS)
Elektriksel direnç	SiC, MoSi_2	Isı üreteçleri

Malzemeler elektron hareketlerine karşı davranışlarına göre iletkenler, yarı iletkenler ve yalıtkanlar olmak üzere üç gruba ayrılırlar. Seramik malzemelerin çoğu elektriksel olarak yalıtandır ancak bazıları yarı iletken, iyonik iletken ve hatta elektronik iletken

ve süperiletkenlerdir. Seramik yalıtkanlarda elektronlar malzeme içerisinde akmasa bile elektrik alan etkilenecek kısmen pozisyonlarını değiştirirler ve elektriksel kutuplaşma meydana gelir. Ayrıca, atomların veya iyonların hareketi veya simetrik olmayan moleküllerin yönelimindeki değişiklikler neticesinde de elektriksel kutuplaşma meydana gelebilir. Meydana gelen elektriksel kutuplaşma elektriksel yük birikimi, piezoelektriklik ve ferroelektriklik gibi özelliklerin doğmasına neden olur. Kazanılan bu özellikler sayesinde seramik malzemeler kapasitörler, varistörler, termistörler, piezoelektrik seramikler, elektro-optik seramikler gibi çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır [9,10].

Elektronik seramik malzemeler genel olarak dielektrik, piezoelektrik, piroelektrik ve ferroelektrik malzemeler olarak sınıflandırılmaktadırlar. Ferroelektrik malzemeler piroelektrik özellik, piroelektrik malzemeler piezoelektrik özellik, piezo elektrik malzemeler dielektrik özellik sergilemektedir (Şekil 2.1).

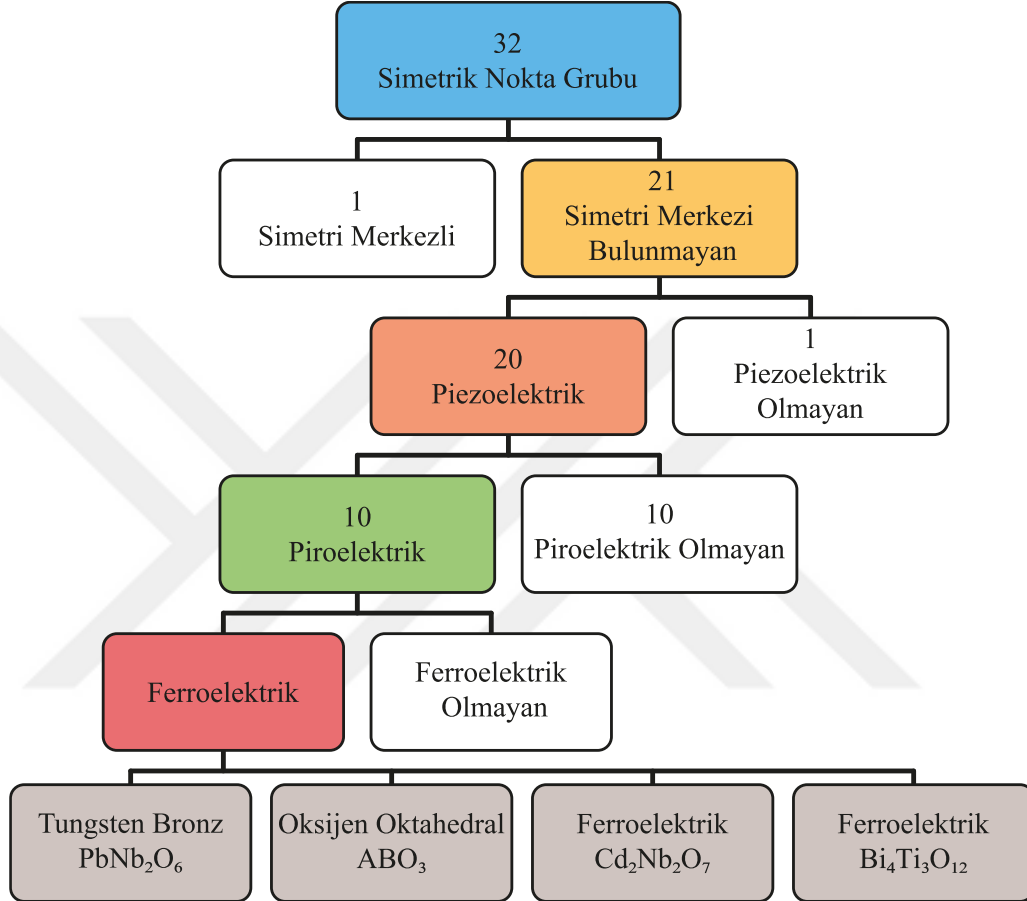


Şekil 2.1. Dielektrik seramik malzemelerin genel sınıflandırılması.

Katılarda piezoelektriklik kavramını anlayabilmek için malzemelerin iç yapısını anlamakla başlar. Bir kristalit ele alındığında, bu kristalit belirli bir kimyasal kompozisyona sahiptir ve iyonlardan meydana gelir (pozitif veya negatif yüklü atomlar) ve birbirlerine göre spesifik tekrarlı ilişkilere sahip pozisyonlarda yer alırlar. Böylece kristal yapısı ve latis meydana gelir. Tekrar eden en küçük latis birim hücre olarak isimlendirilir ve birim hücrenin sahip olduğu simetri kristalde piezoelektrikliğin var olup olmadığını belirler. Ayrıca, kristalin iç yapısındaki simetri, dış özelliklerindeki simetriyi yansıtmaktadır (Neuman prensibi) [11].

Kristalografya tarafından uzayda bir noktanın simetrisi simetri merkezi (1), dönme eksenini (2), ayna düzlemi (3) ve bunların kombinasyonu (4) ele alınarak tanımlanmıştır. Tüm kristaller bu simetri tanımlamaları kullanılarak 32 farklı sınıfa veya nokta grubuna ayrılmıştır (Şekil 2.2). Bu 32 nokta grubu, 7 temel kristal sisteminin (artan

simetri sırasına göre triklinik, monoklinik, ortorombik, tetragonal, rombohedral, hekzagonal ve kübik) alt bölümleridir. 32 nokta grubunun 21 tanesinin simetri merkezi yoktur (piezoelektriklik için gerekli) ve bunların 20 tanesi piezoelektrik özellik gösterir [9,11]. Piezoelektrik özellik gösteren 20 nokta grubunun 10 tanesi piroelektrik özellik sergilemektedir.



Şekil 2.2. Dielektrik malzemelerin kristal simetrisine göre sınıflandırılması [11].

2.1. Dielektrik Özellik

Bütün malzemeler elektriksel yüklü parçacıklar içerirken, çoğu seramik malzemeler elektriksel yüklü iyonları içermektedir (iyonik bağlı bileşikler). Elektriksel iletkenlik malzemelerde yük taşıyıcıların uzun mesafede hareketinden kaynaklanırken, dielektrik davranış elektrik alan altında bu yük taşıyıcıların kısa mesafede yer değiştirmesinden kaynaklanmaktadır. Dielektrik malzemelerin değerlik (valans) ve iletim bantları arası enerji miktarı çok büyük olduğundan dolayı elektronlar değerlik bandından iletim bandına geçemezler ve bu nedenle elektriği iletmezler ve yalıtkan olarak davranış sergilerler. Dielektrik malzemelere elektrik alan uygulandığında elektrik akımına karşı gösterdikleri yüksek dirençten dolayı elektriği iletmemelerine

rağmen uygulanan bu elektrik alandan etkilenirler. Uygulanan elektrik alan neticesinde malzeme içerisindeki yük dengesinde elektrik dipollerini (belirli bir mesafede ayrılmış zıt yük çifti) oluşturan küçük değişiklikler meydana gelir ve bu malzemeler dielektrik malzeme olarak isimlendirilir. Dielektrik malzemeler, elektriksel olarak yalıtkan özelliktedir ve elektronik uygulamalarında kapasitif devre bileşenleri ve yalıtkanlar olarak kritik öneme sahip malzemelerdir. Dielektrik malzemelerin elektriksel olarak yalıtkan (yüksek elektrik direnci) olmalarının yanı sıra yüksek dielektrik sabite (ϵ), düşük kayıp katsayısına ($\tan\delta$) ve yüksek dielektrik dayanıma sahip olmaları gerekmektedir [5,8,9,12].

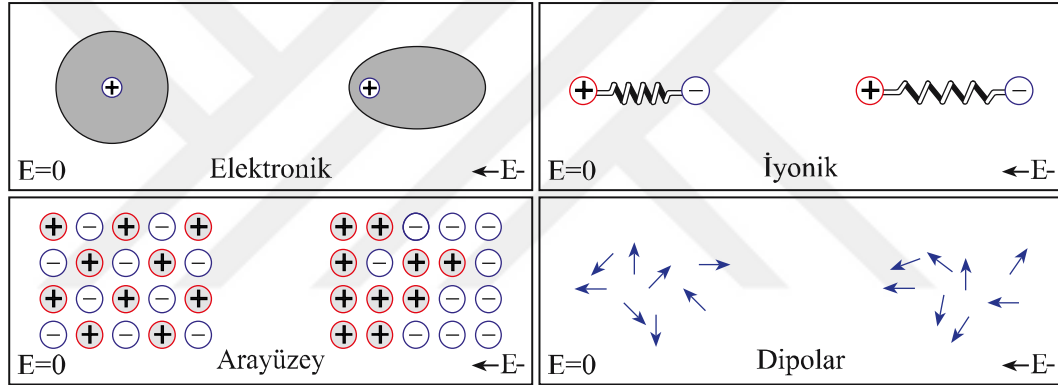
Dielektrik seramiklerin dielektrik sabit değerleri tek rakamlı değerlerden (örneğin steatit, 5.5-7.5) binlerle ifade edilen (örneğin kompleks ferroelektrik bileşimlerde 20000 civarı) değerlere kadar geniş bir aralıkta değişmektedir. Dielektrik sabit değeri çok düşük olan seramikler yalıtkan, çok yüksek olanlar ise dielektrik olarak kullanılmaktadır. Bu nedenle sınıf I, II, III ve IV şeklinde sınıflandırılmıştır. Sınıf I dielektrikler düşük ve orta dielektrik sabit değerine sahip seramiklerdir ve kayıp katsayıları 0.003'ten düşüktür. Orta dielektrik sabit değerine sahip seramikler 15-500 arasında dielektrik sabit değerine ve ek olarak stabil sıcaklık katsayısına sahiptirler. Sınıf II/III dielektrikler, ferroelektrik esaslı yüksek dielektrik sabit değerine sahip seramiklerdir ve dielektrik sabit değerleri 2000-20000 arasında değişmektedir. Kayıp katsayıları genellikle 0.3'ün altındadır ancak bazı sıcaklık aralıklarında ve çoğu zaman yüksek AC elektrik alan altında daha yüksek olmaktadır. Sınıf IV dielektrikler kapasitördeki dielektriğin kalınlığını etkili bir şekilde düşüren iletken faz içermektedir ve iki elektrotlu küçük disk ve tüp şeklindeki basit yapılarda 1 μF 'nin üzerinde kapasitans sağlayabilirler ancak düşük çalışma gerilimi (2-25V) ve yüksek kayıp gibi dezavantajlara sahiptirler [9]. Malzemelerin dielektrik özellikleri sıcaklık, uygulanan elektrik alanın frekansı, nem, kristal yapısı ve diğer çevresel faktörlerin etkisiyle birbirlerinden büyük ölçüde farklılıklar gösterebilir ve dielektrik davranışları doğrusal veya doğrusal olmayan şekilde olabilir [8].

2.1.1. Elektriksel kutuplaşma (polarizasyon)

Bir malzemeye elektrik alan uygulandığında, atomik veya moleküler yapıda dipoller indüklenir ve ek olarak malzemede halihazırda kalıcı dipoller varsa elektrik alan doğrultusunda hizalanırlar. Dielektrik malzemelere elektrik alan uygulandığında elektriksel dipollerin oluşumu elektriksel kutuplaşma veya polarizasyon olarak

isimlendirilmektedir. Yüklerdeki herhangi bir ayrışma (örn. çekirdek ve elektron bulutu arasında) veya yüklerin ayrışmasına sebep olabilecek herhangi bir mekanizma (örn. İyonik malzemelerde iyonların hareketi veya titreşimi) polarizasyona neden olmaktadır. Dielektriklerde elektronik, iyonik, dipolar (moleküler veya yönsel) ve arayüzey (uzay yükü) olmak üzere dört polarizasyon mekanizması gözlemlenmektedir (Şekil 2.3). Bu mekanizmaların gerçekleşmesi uygulanan elektrik alanın frekansına bağlı olarak değişmektedir [5,10,12].

Polarizasyon mekanizmaları iki önemli role sahiptir. Bunlardan birincisi, malzemede oluşan polarizasyon sonucu oluşan dipoller kapasitörün elektrotlarında bir miktar yükün depolanmasını sağlamaktadır. İkincisi ise, AC elektrik alan uygulanması durumunda, yükler ileri geri hareket etmektedir ve bunun sonucunda dielektrik kayıplar meydana gelerek enerji ısı olarak kaybedilir [13].



Şekil 2.3. Malzemelerdeki polarizasyon mekanizmaları [5].

Elektronik polarizasyon bütün dielektrik malzemelerde gözlemlenmektedir. Dielektrik malzemeye elektrik alan uygulandığında, her bir çekirdeği çevreleyen elektronlar elektrik alanın pozitif kutbuna, çekirdek ise elektrik alanın negatif kutbuna doğru yer değiştirir. Atomlar geçiçi olarak indüklenmiş dipol olarak davranmaktadır. Elektrik alan kaldırıldığında, elektronlar ve çekirdek orijinal pozisyonlarına dönmektedir ve polarizasyon ortadan kalkmaktadır. Elektronik polarizasyonda yükün yer değiştirme miktarı çok düşüktür ve toplam polarizasyon miktarı diğer polarizasyon mekanizmaları ile kıyaslandığında oldukça düşüktür [5,10].

İyonik polarizasyon, iyonik bağlı malzemelerde görülmektedir. Bu malzemelere elektrik alan uygulandığında, iyonların etrafındaki bağlar elastik olarak deforme olmakta ve malzeme içerisindeki yük yavaşça yer değiştirmektedir. Uygulanan elektrik alanın yönüne göre anyonlar ve katyonlar birbirlerine yaklaşır veya

birbirinden uzaklaşır. Yer değişimi çok düşük olduğundan dipol momentleri de düşüktür. Geçici indüklenen dipoller malzemenin boyutlarında değişikliğe neden olabilir [5,12].

Dipolar (moleküler veya yönsel) asimetrik moleküllerde kalıcı dipollerin elektrik alanla yönelmesiyle oluşmaktadır. Dipolar polarizasyon çoğu kalıcı dipolün kristal yapıyı bozmadan yeniden yönlendirilememesinden dolayı seramiklerde yaygın olmayan bir polarizasyon mekanizmasıdır. Malzemeye elektrik alan uygulandığında dipoller elektrik alan doğrultusunda hizalanırlar. Elektrik alan kaldırıldığında bazı dipoller eski konumlarına dönemez ve kalıcı kutuplaşma meydana gelir [5,12].

Arayüzey (veya uzak yükü) polarizasyonu çok fazla dielektriklerde yükün arayüzeylerde (tane veya faz sınırlarında ve serbest yüzeylerde) yığılmasından kaynaklı oluşmaktadır. Bir fazın direnci diğer fazdan yüksekse, malzeme elektrik alanına maruz bırakıldığında yükler yüzeyde hareket etmektedir. Bu tip polarizasyon sıklıkla ferritler ve yarıiletkenlerde yüksek sıcaklıklarda gözlemlenmektedir. Uzay yükleri, kozmik ışınların veya termal bozulmanın neden olduğu veya üretim süreci sırasında malzemede hapsolan rastgele yüklerdir [5,12].

Malzemede meydana gelen toplam polarizasyon bahsi geçen tüm polarizasyon mekanizmalarından gelen katkıların toplamına eşittir (denklem 2.1) [5].

$$P_{toplam} = P_{elektronik} + P_{iyonik} + P_{dipolar} + P_{arayüzey} \quad (2.1)$$

2.1.2. Dielektrik sabit

Elektrik devrelerinde kapasitörler engelleme, eşleştirme, ayırıklaştırma, AC ve DC ayırıştırma, filtreleme ve enerji depolama gibi çeşitli fonksiyonları yerine getirmektedir. Kapasitans (C, Farad), kapasitörün yük depolama kabiliyetidir ve kapasitörün elektrot yüzeylerinde depolanan yük (Q, Coulomb) uygulanan gerilimle (V, Volt) doğru orantılıdır (denklem 2.2). Paralel plaka kapasitörlerin kapasitansı (C_0) plakaların yüzey alanıyla doğru ($C_0 \propto A$), plakalar arası mesafeyle de ters orantılıdır ($C_0 \propto 1/d$) [10,12,13].

$$Q = C \cdot V \quad (2.2)$$

Vakum ortamında paralel plaka kapasitörün (Şekil 2.4a) kapasitansı denklem 2.3'te tanımlanmıştır. Burada ϵ_0 vakumun geçirgenliğidir ve $8.854187817 \cdot 10^{-12}$ F/m'dir [12].

$$C = \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (2.3)$$

Paralel plaka kapasitörde, plakalar arasında dielektrik malzeme koyulursa denklem 2.3 yeniden yazılarak denklem 2.4 halini alır ve burada ϵ malzemenin geçirgenliği olarak tanımlanmaktadır [12].

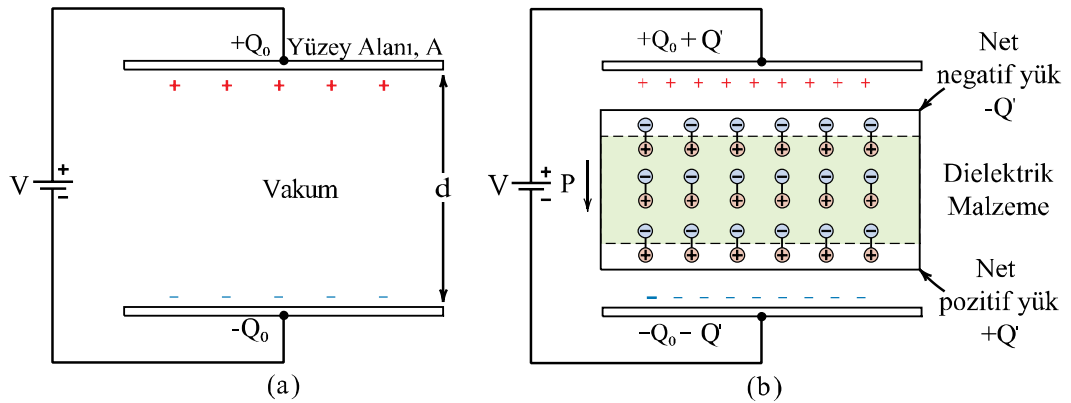
$$C = \epsilon \frac{A}{d} \quad (2.4)$$

Dielektrik malzemenin geçirgenliğinin vakumun geçirgenliğine oranı relatif geçirgenlik (dielektrik sabit) (ϵ_r) olarak tanımlanmaktadır (denklem 2.5. Ek olarak, arasına dielektrik malzeme konulmuş kapasitörün kapasitans denklemi (denklem 2.4 yeniden yazılarak denklem 2.6 halini alır [12].

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (2.5)$$

$$C = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{A}{d} = \epsilon_r C_0 \quad (2.6)$$

Paralel plaka kapasitörün plakaları arasında dielektrik bir malzeme yerleştirildiğinde (Şekil 2.4b), kapasitans değeri (C_0) relatif geçirgenlik değeri (dielektrik sabit) (ϵ_r) kadar artmaktadır [12].



Şekil 2.4. Paralel plaka kapasitörde depolanan yükün plakalar arasındaki malzemeye göre değişimi: (a) vakum, (b) dielektrik malzeme [14].

2.1.3. Dielektrik dayanım

Kapasitör uygulamalarında kullanılan dielektrik malzemeler voltaj gradyanına tabi tutulur. Dielektrikler belirli bir elektrik alana kadar akım geçişine müsaade etmezler ve malzeme boyunca elektriksel kısa devre oluştuğunda elektrik iletimi meydana gelir.

Malzemenin elektrik akımının geçmesine izin vermeden dayanabileceği maksimum elektrik alan dielektrik dayanım olarak adlandırılır ve birimi V/cm ile ifade edilir. Uygulamalarda (örn. kapasitörler) malzeme kalınlığının küçük olduğu durumlarda yüksek dielektrik dayanım önemli bir parametredir [2,5].

Dielektrik dayanım sınırının aşılması karmaşık bir olaydır. Katı malzemelerde bu sınırın aşılma mekanizmaları genellikle yapısal bozulma, termal bozulma ve iyonlaşma bozulması olarak sınıflandırılabilir. Yapısal bozulma olarak adlandırılan kırılma dayanımı numune şekli ve elektrot malzemesinden bağımsız olarak yalnızca sıcaklıkla değişen dielektrik malzemenin yapısında bulunan bir özelliktir. Yüksek elektrik alanda elektronlar elektrot (katot) malzemesinden veya değerlik bandından fırlayabilir. Sonrasında yüksek alanın etkisi altında elektronlar ivmelenir, diğer elektronlara çarparak onları iletim bandına yükseltir. Bu yeni oluşan elektronlar sırasıyla elektrik alanın oluşturduğu diğer elektronlar tarafından hızlandırılır ve dar bir alanda yoğunlaşan elektron çığı oluştururlar ve bu da bir kanal boyunca kırılmaya neden olur. İçsel bozulma çok kısa sürede (10^{-8} - 10^{-7} saniye) ve yüksek elektrik alan altında (~ 1 - 10 MV/cm) oluşur. Sıcaklık elektron-fonon etkileşimlerini etkilediğinden içsel bozulma üzerinde belirgin bir etkiye sahiptir. Elektron-fonon etkileşimi yoğunlaştığında, oda sıcaklığı civarında içsel bozulma dayanımı en yüksek seviyeye ulaşır [2].

Termal bozulma, elektrik iletimi ve polarizasyon nedeniyle dielektrik malzemede sürekli olarak üretilen ısınnın termal iletim ve konveksiyonla yeterince hızlı bir şekilde uzaklaştırılamaması nedeniyle bozulması, içsel bozulmadan daha çok gözlemlenir. İletkenlik ve dielektrik kayıp ısı oluşumunu, dolayısıyla termal bozulma dayanımını belirleyen iki önemli faktördür. Özellikle AC alanda, dielektrik kaybı mümkün olduğu kadar düşük tutmak termal bozulma gerilimini arttırmak için birinci derecede önemlidir.

Homojen dielektrik malzemelerin iyonlaşma bozulması esas olarak seramikteki gözenekler ve çatlaklarda bulunan kısmi gaz çıkış mekanizması vasıtasıyla gerçekleşir. Gözeneklerdeki gazın iyonlaşması gözenekler etrafında yoğunlaşan yüksek bölgesel elektrik alandan dolayı meydana gelmektedir. Bu, bölgesel ısınmaya ve çevredeki malzemeye ısıyı ileten bir dizi iyonlaşmış yükün oluşumuna neden olur. Oluşan sıcaklık gradyanı ve termal gerilim çatlak oluşturabilir ve daha fazla iyonlaşmaya ve termal bozulmadakine benzer şekilde termal süreçle bozulmaya neden

olur. Bu nedenle, özellikle nemli ortamlarda ve yüksek sıcaklıklarda dielektrik malzemelerde bulunan poroziteler dielektrik dayanımı düşürür [2].

Dielektrik dayanım; bileşim, mikro yapısal özellikler (porozite, gözenek boyutu, tane boyutu, tane sınırı şartları, çatlaklar, kusurlar, ikinci fazlar) ve ölçüm parametreleri (elektrot konfigürasyonu, numune kalınlığı, sıcaklık, zaman, voltaj artış hızı, frekans, rutubet ve ısı transfer koşulları vb.) gibi faktörlere göre büyük ölçüde değişmektedir [15].

Dielektrik sabit ve dielektrik dayanım dielektrik malzemelerin enerji yoğunluğun belirleyen iki önemli faktördür. İdeal olarak yüksek dielektrik sabit ve yüksek dielektrik dayanıma sahip dielektrik malzemeler enerji depolama için istenilen seçimlerdir. Ancak, yüksek dielektrik sabite ve yüksek dielektrik dayanımına sahip dielektrik malzemeler mevcut değildir. Deneysel çalışmalar dielektrik sabitin artışıyla birlikte dielektrik dayanımının düştüğünü göstermektedir. Yüksek dielektrik dayanıma sahip malzemeler sayesinde daha küçük hacimlerde (daha ince ve/veya küçük boyutta) daha fazla yük depolanabilmekte ve enerji depolama yoğunluğu artmaktadır [2,15].

2.1.4. Dielektrik kayıp

Dielektrik sabit ve dielektrik dayanımın yanında bir diğer önemli malzeme özelliği elektriksel iletkenliktir. Düşük iletkenlik ($<10^{-12}$ S/cm) mikro yapısal hatalardan dolayı yüksek dielektrik dayanım sağlamayabilir. Ancak, yüksek dielektrik dayanıma sahip dielektrik malzemeler nispeten düşük iletkenliğe sahiptir. İdeal bir dielektrik malzeme kendi içerisinde elektrik alan altında elektrik yüklerinin geçmesine izin vermez. Malzeme içerisindeki yükler sadece alanın etkisiyle yer değiştirir (polarizasyon gerçekleşir). Bununla birlikte, pratikte dielektrik malzemeler kullanılırken (yani alternatif elektrik alan altında polarize olurken) ısı şeklinde bir miktar enerji kaybedilir ve kaybedilen enerjinin miktarına dielektrik kayıp adı verilir. Malzemeye uygulanan yüksek elektrik alan altında kaçak akım kritik seviyeye ulaşırsa ısınma etkisinden dolayı termal bozulma tetiklenecektir. Ayrıca, iletkenliğin azalması özellikle düşük frekans aralığında dielektrik kaybı azaltmaktadır [2,15].

Kapasitörde paralel plakalar arasına dielektrik malzeme yerleştirildiğinde ve AC gerilim (sinüs dalgası) uygulandığında, akım ve gerilim arasında 90° faz açısı meydana gelir. Bu durumda, dielektrik malzeme tarafından güç absorbe edilmez ve kapasitör kaybı yoktur. Gerçek malzemelerde akım ve voltaj arasındaki faz farkı 90° değildir ve

akım biraz geride kalır. Gecikme açısı δ sembolü ve gecikme miktarı $\tan\delta$ ile tanımlanır. $\tan\delta$ aynı zamanda kayıp tanjantı olarak isimlendirilir ve relatif kayıp faktörünün relatif geçirgenliğe oranına eşittir. Çokkristalli malzemelerde dielektrik kayıp ve dielektrik sabit genellikle yüksektir. Dielektrik kayıp iyon hareketi, iyon titreşimi ve deformasyonu ve elektronik polarizasyon gibi birçok mekanizma sonucunda ortaya çıkmaktadır. Çoğu seramik malzemede en önemli mekanizma iyon hareketidir ve sıcaklık ve frekanstan güçlü bir şekilde etkilenmektedir. Düşük frekanslarda iyon hareketine bağlı kayıplar sıcaklıkla birlikte artmaktadır [10].

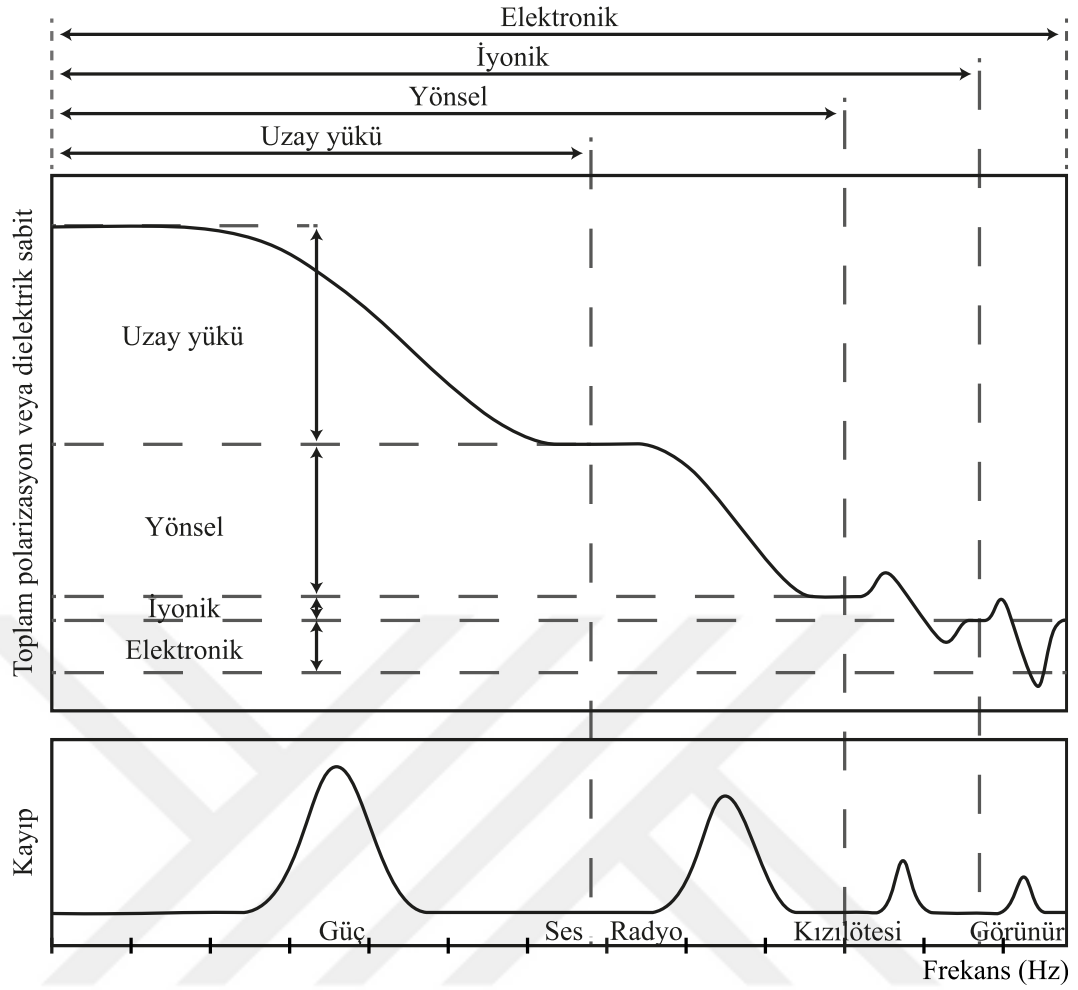
Dielektrik kayıp ($\tan\delta$) veya kayıp faktörü kapasitör performansı için çok önemli bir parametredir. Isı olarak kaybedilen güç denklem 2.7’de verilmiştir. Burada V uygulanan gerilim (Volt, V), C kapasitans (Farad, F), ω açısal frekans (rad/sn) ve DF kayıp faktörüdür (boyutsuz).

$$P = V^2 \omega C (DF) \quad (2.7)$$

İletkenlik sıcaklık ile üstel olarak arttığı için ve iletkenliğin artışı ile birlikte daha fazla ısı oluştuğundan dolayı sıcaklık artışı seramik kapasitörlerde dielektrik kayıpların artmasına neden olmaktadır [2,15].

2.1.5. Dielektrik sabit ve kaybın frekans ve sıcaklıkla değişimi

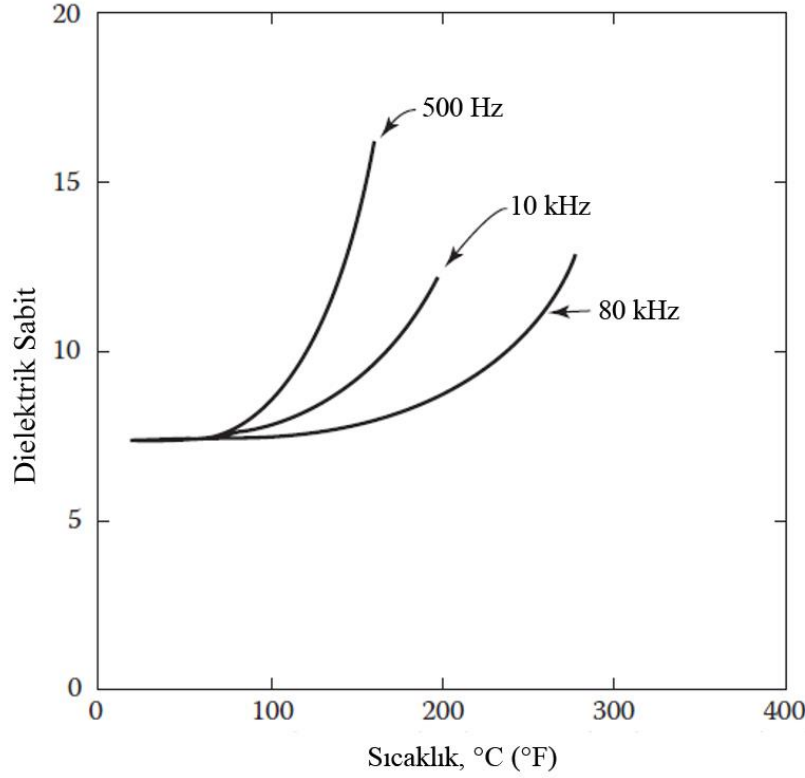
AC gerilim altında çalışan paralel plaka kapasitörlerde toplam polarizasyon ve dielektrik sabit, dipollerin elektrik alan altında yönelmeleriyle ilişkilidir. Bazı polarizasyon mekanizmaları dipollerin hızlı bir şekilde yön değiştirmelerine müsaade etmez. Yönelimin dengeye erişmesi için gerekli olan süreye gevşeme süresi ve gevşeme süresinin tersi gevşeme frekansıdır. Bahsi geçen dört farklı polarizasyon mekanizmasının dielektrik sabit ve dielektrik kayıp üzerine etkisi Şekil 2.5’te verilmiştir. Her bir polarizasyon mekanizmasının birbirinden ayrımının yapılabildiği karakteristik frekans aralıkları söz konusudur [12].



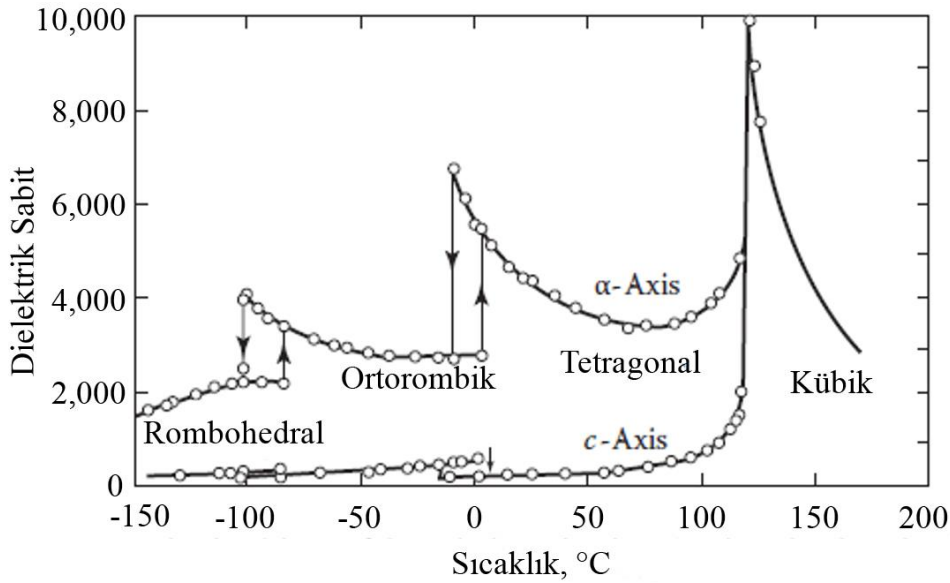
Şekil 2.5. Dielektrik sabitin (veya toplam polarizasyon) ve dielektrik kaybın frekans ile değişimi [12].

İyonik malzemelerde düşük sıcaklıklarda (eğer yapısal bir değişiklik söz konusu değilse) sıcaklığın dielektrik sabit üzerine etkisi genellikle yüksektir. Yüksek sıcaklıklarda, iyon hareketliliği düşük sıcaklıklara göre daha yüksektir ve sıcaklık arttığında bazı malzemelerde dielektrik sabit değerinde büyük ve ani değişiklikler meydana gelebilir. Sıcaklık ve frekans etkisinin bileşimi önemlidir. Şekil 2.6'da soda-kireç camının dielektrik sabiti üzerine sıcaklık ve frekansın etkisi görülmektedir. Dielektrik sabit, sabit frekansta genellikle sıcaklıkla birlikte artmakta ve sabit sıcaklıkta artan frekansla birlikte azalmaktadır. Bununla birlikte, dielektrik sabit değeri 100°C'den düşük sıcaklıklarda çok düşük miktarlarda değişmektedir. Ayrıca, sıcaklıkla birlikte kristal yapıda meydana gelen değişimlerin polarizasyon karakteristiği üzerine etkisi çok fazladır. Örnek olarak BaTiO₃ 120°C üzerindeki sıcaklıklarda kübik yapıdadır ve bu sıcaklık değerlerinde en yüksek dielektrik sabit değerine sahiptir. Termal titreşimler Ti iyonlarının rasgele yönlendirmeleri için yeterli seviyededir ve dielektrik sabit a ve c eksenleri boyunca aynıdır. 120°C'nin altındaki

sıcaklıklarda, kristal yapı tetragonaldir ve Ti iyonu merkezde değildir. Bu nedenle a ekseninde büyük kalıcı dipoller oluşur. Kübik yapıdan tetragonal yapıya ve rasgele polarizasyondan kalıcı polarizasyona geçişin olduğu sıcaklık Curie sıcaklığı (T_c) olarak isimlendirilir [10,12].



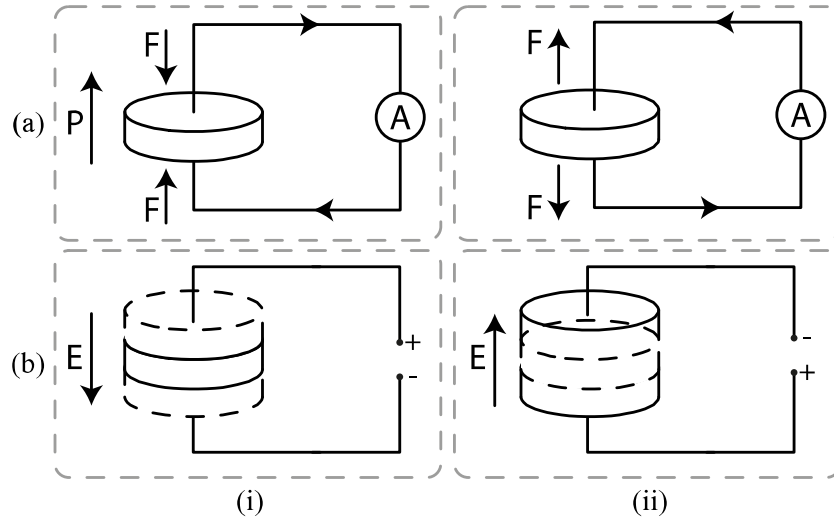
Şekil 2.6. Sıcaklık ve frekansın soda-kireç camının dielektrik sabiti üzerine etkisi [10].



Şekil 2.7. Baryum titanat'ın ($BaTiO_3$) dielektrik sabiti üzerine sıcaklık ve kristal yapısının etkisi [12].

2.2. Piezoelektrik Özellik

Simetri merkezine sahip olmayan kristal sınıftaki kutuplu dielektrik malzemeler piezoelektrik malzemeler olarak sınıflandırılır. Simetri merkezine sahip olmayan anizotropik malzemelere uygulanan harici kuvvet etkisiyle polarizasyon meydana gelir ve malzemenin bir tarafında pozitif yükler diğer tarafında da negatif yükler oluşur. Sadece belirli yönlerde oluşan bu etki piezoelektriklik olarak tanımlanmaktadır. Örneğin, Kuartz kristaline [100] yönünde uygulanan gerilme sonucunda polarizasyon meydana gelirken, [001] yönünde bu etki görülmez. Uygulanan basınç ölçülebilir elektrik potansiyeli üretir (direkt etki). Ters bir etkiyle, malzemeye uygulanan elektrik alan sonucunda düşük miktarlarda mekanik deformasyon meydana gelir (ters etki)(Şekil 2.8). Curies tarafından piezoelektrikliğin keşfinden sonra dielektrik malzemelerin piezoelektrik etki gösterdikleri ortaya koyulmuştur. Ancak bunların sadece bazıları pratik uygulamalar için optimum özellikleri taşımaktadır. Piezoelektrik özellik, bu özelliğe sahip seramik malzemelerin ultrasonik cihazlarda dönüştürücüler, mikrofonlar, fonograf, ivmeölçerler, gerinim ölçerler ve sonar cihazları gibi geniş bir yelpazede kullanımına olanak sağlamıştır. Ticari olarak yaygın bir şekilde kullanılan piezoelektrikler kurşun içeren $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT) malzemelerdir. Kurşundan kaynaklı sağlık ve çevre sorunları nedeniyle kurşun içermeyen piezoelektrik malzemeler üzerine çok fazla araştırma yapılmaktadır [9,10,16].

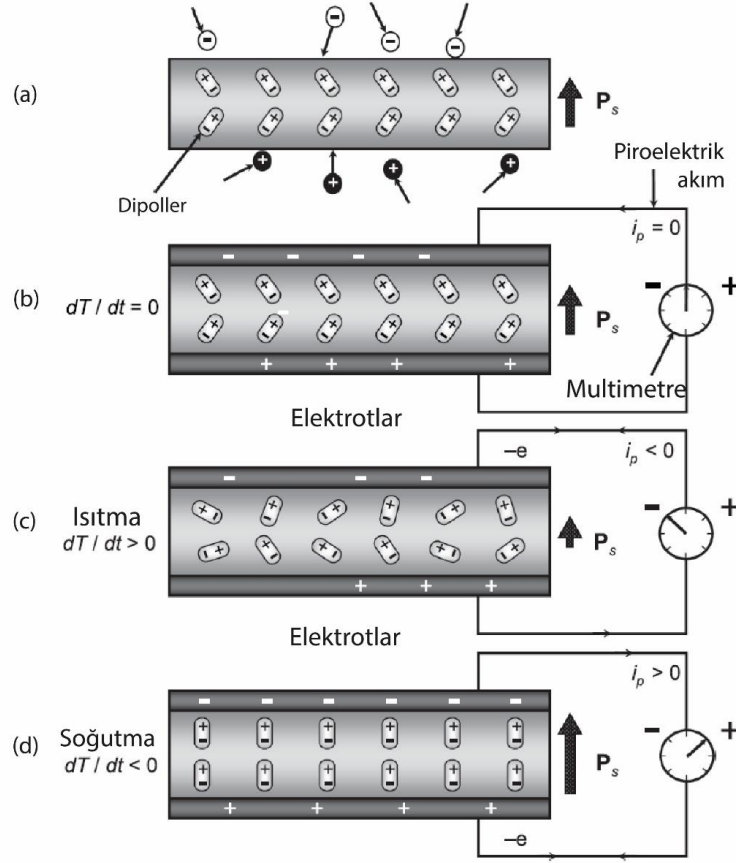


Şekil 2.8. (a) Direkt, (b) ters piezoelektrik etki: (i) daralma, (ii) genişleme. Kesikli çizgiler orijinal ölçüleri göstermektedir [9].

2.3. Piroelektrik Özellik

Piroelektrikler piezoelektrik kristallerin özel bir sınıfıdır. Isıtıldığında ($dT/dt > 0$) veya soğutulduğunda ($dT/dt < 0$) yüzeyde elektrik yükleri üretebilen dielektrik malzemelerdir. Piroelektriklerin kristal yapısında en az bir kristalografik yönde halihazırda mevcut kendiliğinden polarizasyona sahiptir. Kristalin ısıtılmasıyla birlikte termal genişlemeye bağlı olarak meydana gelen mekanik deformasyon, polarizasyonu artırır. Piezoelektrik özellik gösteren 20 nokta grubunun 10 tanesi piroelektrik özellik göstermektedir. Piroelektrik kristallere örnek olarak hekzagonal ZnS, BaTiO₃, Pb(Zr,Ti)O₃ ve lityum sülfat verilebilir. Ayrıca, çoğu piroelektrik malzeme sahip oldukları piroelektrik davranışı birkaç yüz santigrat derece sıcaklıktan sonra kaybederken, LiTaO₃ 609°C'ye kadar bu özelliğini korumaktadır. Piroelektrik seramikler sıcaklık sensörlerinde, optik sensörlerde, kızılötesi ölçüm için termal ısıtım ölçerlerde ve gaz debi ölçümü uygulamalarında kullanılmaktadır [9,10,12].

Piroelektrik malzemenin ısıtma ve soğutma esnasında yük ve akım oluşturma şematik olarak Şekil 2.9'da gösterilmiştir. Elektrotlar olmadan piroelektrik malzemenin kendiliğinden polarizasyonu malzemenin yüzeyine serbest yükleri (çember içerisinde pozitif ve negatif olarak gösterilmiştir) çeker ve böylece yükleri maskeler (Şekil 2.9a). Sabit bir sıcaklıkta piroelektrik malzemenin kendiliğinden polarizasyonu sabitti ve dış devreden hiç akım geçmez (Şekil 2.9b). Elektrotlu piroelektrik malzeme ısıtıldığında ($dT/dt > 0$) polar hizalanma yönünde dipol hareketinde bir azalma yoluyla kendiliğinden polarizasyon azalır ve malzemenin yük depolama kapasitesi düşer. Elektrotlardaki yükün miktarındaki azalma, yüklerin dağıtımına ve dış devre üzerinden akım geçişini meydana getirir ve bu yükler uygun bir yöntemle depolanabilir (Şekil 2.9c). Elektrotlu numune soğutulduğunda ($dT/dt < 0$) ortamdaki yükler malzemenin elektro yüzeyine çekilerek ters yönde akıma neden olur (Şekil 2.9d) [17].



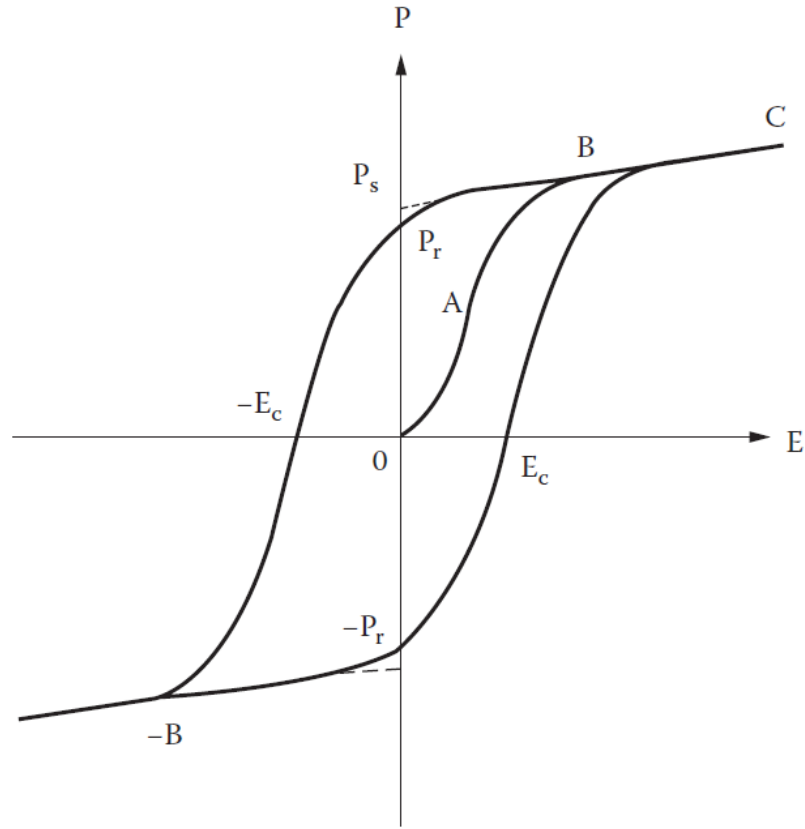
Şekil 2.9. (a) elektrotsuz, (b) elektrotlu ve sabit sıcaklıkta akımölçere bağlı, (c) ısıtılırken, (c) soğutulurken dipolleri ve polarizasyon vektörlerini içeren piroelektrik numune [17].

2.4. Ferroelektrik Özellik

Ferroelektrik malzemeler piezoelektrik malzemelerin alt sınıfı olan piroelektrik malzemelerin alt sınıfıdır. Ferroelektrik malzemeler hem piezo hem de piroelektrik özellik sergilemektedir. Malzemenin ferroelektrik özelliği kalıcı polarizasyon göstermesi ve kalıcı polarizasyonun elektrik alanla birlikte tersine çevrilebilmesi ile karakterize edilmektedir. Genellikle malzemeler elektrik alan altında polarize edildiğinde, indüklenen polarizasyon (P) uygulanan elektrik alanının (E) büyüklüğü ile doğru orantılıdır ve bu dielektrik polarizasyon olarak bilinmektedir. Uygulanan elektrik alan ve buna karşılık oluşan polarizasyon veya elektriksel hareket doğrusal değildir ve belirli sıcaklık bölgelerinde (Curie sıcaklığı, T_c) histerezis şeklindedir (Şekil 2.10). Curie sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda malzeme artık ferroelektrik değil dielektrik davranış sergilemektedir. Ferroelektrik malzemeler genellikle Curie sıcaklığı üzerinde kutupsuz fazlardan oluşur ve Curie sıcaklığına yakın sıcaklıklarda yüksek dielektrik sabit değerine sahiptirler. Bu sıcaklıkta malzemenin ferroelektrik fazdan paraelektrik faza geçişi söz konusudur [17–19].

Ferroelektrik davranış kristal yapıya bağlıdır. Kristal yapısı simetrik olmamalı ve dipollerin tersine çevrilmesine ve elektrik alan kaldırıldıktan sonra polarizasyonun kalıcı olmasına müsaade eden alternatif atom pozisyonları veya moleküler yönelimler içermelidir. Ferroelektrik malzemelerdeki elektriksel dipoller malzemenin kristal latisine bağlıdır ve latisdeki değişiklikler dipollerin dayanımını ve kalıcı polarizasyonu değiştirir. Kalıcı polarizasyonda meydana gelen değişimler yüzey yüklerini değiştirir. Ferroelektrik malzemenin latis yapısını değiştiren iki durum vardır: (i) mekanik kuvvet ve (ii) sıcaklık. Harici gerilmelerin uygulanması durumunda yüzeyde yük oluşumu piezoelektriklik ve sıcaklık değişimlerine bağlı kalıcı kendiliğinden polarizasyonda meydana gelen değişimler piroelektrik olarak bilinmektedir [10,12,18].

Ferroelektrik malzemeler sahip oldukları kristal yapılarına göre dört alt kategoride gruplandırılabilir: perovskit grubu, payroklor grubu, tungsten-bronz grubu ve bizmut tabakalı yapı grubu. Bu gruplar içerisinde perovskit grubu üzerinde en çok çalışılan en çok önemli gruptur. Çoğu ferroelektrik malzeme yüksek sıcaklıktaki paraelektrik fazdan düşük sıcaklıktaki ferroelektrik faza geçişe neden olan faz dönüşümüne uğrar. Paraelektrik faz ferroelektrik fazdan daha yüksek simetriye sahiptir. Paraelektrik fazdan ferroelektrik faza geçişin gerçekleştiği sıcaklık Curie sıcaklığı (T_c) olarak tanımlanmaktadır. Farklı ferroelektrik malzemelerin farklı Curie sıcaklıklarına sahiptir ve Curie sıcaklığı malzemenin bileşimi ve mikroyapısı (tane boyutu ve dağılımı, yoğunluk, gözenek miktarı ve boyutları, safsızlıklar vb.) ile yakından ilgilidir. Genellikle Curie sıcaklığı tane boyutundaki düşüş ile birlikte azalmaktadır [18].



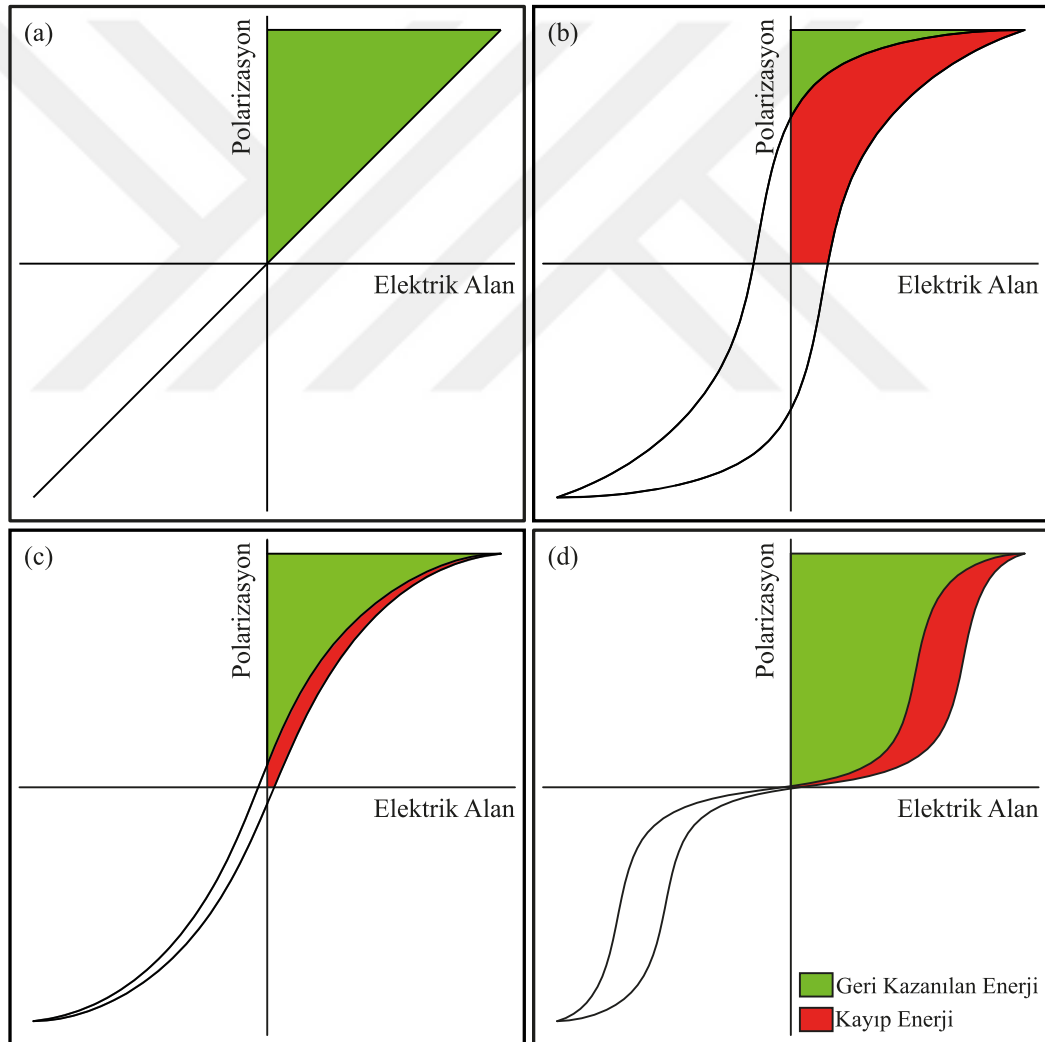
Şekil 2.10. Ferroelektrik histerezis döngüsü [10].

Şekil 2.10'da elektrik alan değişimiyle birlikte malzemenin polarizasyonunda meydana gelen değişimleri gösteren ferroelektrik histerezis döngüsü verilmiştir. Başlangıç noktasında (O, orijin) tüm atomlar latis pozisyonundadır, ferroelektrik domainler rasgele yönlenmiştir ve net polarizasyon sıfıra eşittir ($P_{net} = 0$). Pozitif yönde elektrik alan uygulandığında ve elektrik alanın büyüklüğü artırıldığında domainler hareket eder ve uygulanan elektrik alan doğrultusunda hizalanırlar. OA hattı boyunca polarizasyon miktarında artış meydana gelir ve B noktasında polarizasyon doyuma ulaşır ve tüm domainler elektrik alan doğrultusunda hizalanırlar. Bu süreç polarizasyon işlemi olarak isimlendirilir ve bu işlemden sonra polarizasyon dönüşümü mümkündür. Pozitif yönde uygulanan elektrik alanın büyüklüğü sıfıra kadar azaltıldığında çoğu domain hala yönlenmiş haldedir pozitif yönde polarizasyon korunur ve bu polarizasyon ve kalıcı polarizasyon (P_r) olarak isimlendirilir. Polarizasyon eksenini kesene kadar BC hattının ekstrapolasyonu ile kendiliğinden polarizasyon (P_s) değeri elde edilir. Elektrik alan negatif yönde uygulandığında ve büyüklüğü artırıldığında domainler yön değiştirmeye zorlanırlar. Yeterli sayıda domain yön değiştirdiğinde zıt yönlerdeki domainleri dengeye ulaşır ve net polarizasyon sıfırlanır. Zıt yönde domainlerin dengelendiği ve net polarizasyonun

sıfırlandığı elektrik alana zorlayıcı (koersif) (E_c) alan adı verilir. Negatif yönde elektrik alan arttırılmaya devam ettiğinde -B noktasında polarizasyon doyuma ulaşır ve domainler ters yönde tamamen yönlenmiş olurlar. Negatif yönde uygulanan elektrik alan büyüklüğü azaltıldığında ve elektrik alan sıfırlandığında negatif yönde kalıcı polarizasyon korunur. Elektrik alan pozitif yönde uygulanmaya devam ettiğinde ve zıt yönlü domainler dengeye ulaştığında polarizasyon kaybolur (pozitif yönde koersif alan). Son olarak, pozitif yönde polarizasyon C noktasında doyuma ulaşır [10,20,21].

Lineer dielektriklerin uygulanan elektrik alan altında dielektrik sabitleri değişiklik göstermezler. Lineer olmayan dielektriklerin dielektrik sabitleri alana bağlıdır ve polarizasyon-elektrik alan davranışları ferroelektrik ve antiferroelektrik malzemelerin karakteristik histerezis döngüleri ile temsil edilir. Kapasitörlerin üretiminde kullanılan malzemelerin çoğu lineer dielektrikler, ferroelektrikler, relaksör ferroelektrikler ve antiferroelektriklerden oluşur. Şekil 2.11'de her bir malzeme türü ve enerji depolama karakteristikleri polarizasyon-elektrik alan (P-E) histerezis eğrisi üzerinde grafiksel olarak gösterilmiştir. Histerezis döngülerinde yeşil renkte gösterilen alan depolama sonrası geri kazanılan (deşarj edilen) enerjiyi temsil ederken, histerezis döngüsü içinde kalan alan (kırmızı renk) kayıp enerjiyi temsil etmektedir. Ayrıca, bu enerjilerin oranı malzemenin enerji depolama verimliliğini belirlemek için kullanılabilir. Cam, lineer dielektriklere iyi bir örnektir. Lineer dielektrikler genellikle düşük dielektrik sabitleri ve yüksek dielektrik kırılma dayanımları ile karakterize edilirler (Şekil 2.11a). Bunun aksine, kapasitör uygulamaları için ikinci en çok tercih edilen ferroelektrik malzemeler daha yüksek dielektrik sabite sahiptir ancak düşük dielektrik kırılma dayanımına sahiptirler. Buna ek olarak, ferroelektrik malzemeler, ferroelektrik histerezisin sonucu olarak şarj-deşarj döngüleri sırasında dielektrik kayıp göstermektedirler (Şekil 2.11b). Bununla birlikte, malzeme kimyası ve imalat yöntemleri alanındaki ilerlemelerle bu tür malzemelerin dielektrik davranışlarının ayarlanması mümkündür. Relaksör ferroelektrikler, ferroelektrik domainlere göre uzun mesafede düzen eksikliği gösteren dipolar camlar olarak nitelendirilir. Sonuç olarak, neredeyse ihmal edilebilir kalıcı polarizasyon ve zorlayıcı elektrik alana sahiptirler (Şekil 2.11c). Böylece, kapasitör uygulamaları için klasik ferroelektrik malzemelerden daha fazla ilgi görmektedirler. Ancak, relaksör karakteristik gösteren malzeme sistemleri nispeten azdır ve çoğunlukla kurşun esaslıdır (örneğin, $x\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-(1-x)\text{PbTiO}_3$). Bu nedenle, ferroelektrik malzemelerdeki kurşun kullanımını azaltmaya yönelik çevresel

kaygıların artması nedeniyle daha uygun bir malzeme aranmaktadır. Antiferroelektrik malzemeler, nispeten daha büyük enerji depolama yoğunluğuna sahiptirler, ferroelektrik-antiferroelektrik faz dönüşümünden dolayı daha düşük kalıntı polarizasyon, zorlayıcı elektrik alan ve daha yüksek deşarj hızı gösterirler (Şekil 2.11d). Düşük elektrik alan altında ferroelektrik domainlerin eksikliğinden dolayı, antiferroelektrik malzemeler önemli bir histerezise sahip değildir ve düşük kalıntı polarizasyon, zorlayıcı elektrik alan ve dielektrik kayba sahiptir. Bununla birlikte, daha yüksek elektrik alanlarında paralel olmayan dipoller ferroelektrik faz oluşturacak şekilde hizalanır. Böylece, bu malzemeler dikkate değer oranda enerji depolayabilir ve daha yüksek deşarj hızı sağlarlar [22].



Şekil 2.11. (a) lineer, (b) ferroelektrik, (c)relaksör ferroelektrik ve (d) antiferroelektrik olarak adlandırılan katı dielektrik malzemelerin tipik polarizasyon-elektrik alan (P-E) histerezis döngüleri ve enerji depolama karakteristikleri.

Genelde tüm dielektrikler için enerji yoğunluğu birim hacimde depolanan enerjinin ölçüsüdür ve denklem 2.8 ile ifade edilir [23].

$$E_{vol} = \int P dE \quad (2.8)$$

$$E_{vol} = \int \epsilon E dE = \frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_r E^2 \quad (2.9)$$

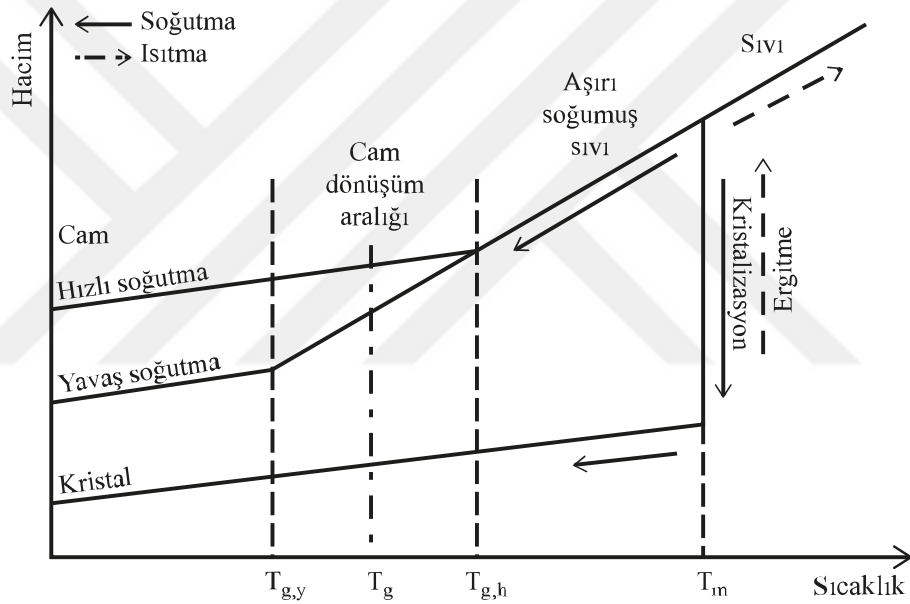
$$\eta = \frac{W_{kazanilan}}{W_{kazanilan} + W_{kayıp}} \times 100 \quad (2.10)$$

Denklem 2.9 mika, çoğu polimer, porselen, cam vs. gibi dielektrik sabit değeri elektrik alandan bağımsız lineer dielektrik malzemeler için doğrudan uygulanabilir. Ferroelektrik ve antiferroelektrik seramikler ve kompozitler gibi lineer olmayan dielektrik malzemelerin enerji yoğunlukları denklem 2.9'daki integral denklemi kullanılarak tespit edilmektedir. Ferroelektrik malzemeler elektrik alan uygulandığında yönlenebilen doğal dipol momentine sahiptir. Baryum titanat, kurşun titanat gibi seramikler ve PVDF gibi polimerler ferroelektrik malzemelere örnek gösterilebilir. Ferroelektrik malzemelerin dielektrik sabiti düşük elektrik alan altında yüksektir ve yüksek elektrik alanda iletim veya histerezis kayıplarından dolayı orijinal değerinin biraz altına düşer ve başlangıçta depolanan enerjinin çoğunu kaybeder. Antiferroelektrikler, kutuplanma yönleri antipolar olan ve malzemede net sıfır polarizasyon sağlayan iki adet birbirine geçmiş kutup kafesi içermektedir. Yeterli büyüklükte elektrik alan uygulandığında polarizasyonda ani bir artışla ferroelektrik duruma dönüşürler. Böylece ferroelektriklerle kıyaslandığında daha yüksek enerji yoğunluğu elde edilir. Kurşun zirkonat ve sodyum niobat gibi seramikler bu malzemeler tipik örneklerdir. Denklem 2.9'a göre dielektriklerin enerji depolama yoğunluğu ağırlıklı olarak malzemenin dielektrik sabiti (lineer orantılı) ve dielektrik dayanımı ile belirlenmektedir. Histerezis döngüsünde elde edilen enerji verimliliği denklem 2.10 yardımıyla hesaplanmaktadır [22,23].

3. CAM VE CAM SERAMİKLER

3.1. Camlar

Sıvı halde bulunan malzemenin soğutulması sırasında belirli bir sıcaklıkta kristallenme ve/veya sıvının birden faza ayrışması gibi süreksizlik göstermeyen, bununla birlikte soğumasına paralel olarak viskozitesinde de artış gözlenen amorf haldeki katıya cam denir. Cam oluşum davranışı sıcaklığın bir fonksiyonu olarak hacimde meydana gelen değişiklikler esas alınarak Şekil 3.1’de verilen grafikte açıklanmıştır [24,25].



Şekil 3.1. Camlaşabilen bir malzemenin sıcaklığa bağlı hacminde meydana gelen değişiklikler [25].

Sıvı halden soğutma esnasında soğutma hızına bağlı olarak farklı davranışlar söz konusudur. Eriyik haldeki sıvı soğutulduğunda, eriyik kütlenin atomik yapısında sıcaklıkla birlikte değişim meydana gelir ve sıcaklık ve yapı arasında bir ilişki söz konusudur. Sıcaklığın azalması ile birlikte sıvının yapısındaki değişiklikler ve atomik titreşimlerin genliklerinin azalmasından dolayı hacimsel küçülme meydana gelir. Ergime noktasının (T_m) altındaki bir sıcaklığa çok yavaş soğutulması durumunda kristalin hale dönüşüm gerçekleşir ve hacimde ani bir azalma meydana gelir. Bu şartlar altında hacim neredeyse kristalin hacim değerine yakın bir değere erişir. Soğuma devam ettiğinde hacim düz bir hat boyunca yavaşça azalır ve kristalin hacmiyle aynı

değere gelir. Özetle sıvı halden yavaşça soğutma sırasında atomların yayınması ve böylece düzenli bir yapı oluşturmaları için gerekli zaman sağlanır ve kristalin haldeki düzenli yapı oluşur. Kristalin yapının oluşması ile birlikte hacimde ani bir düşüş meydana gelir [24–28].

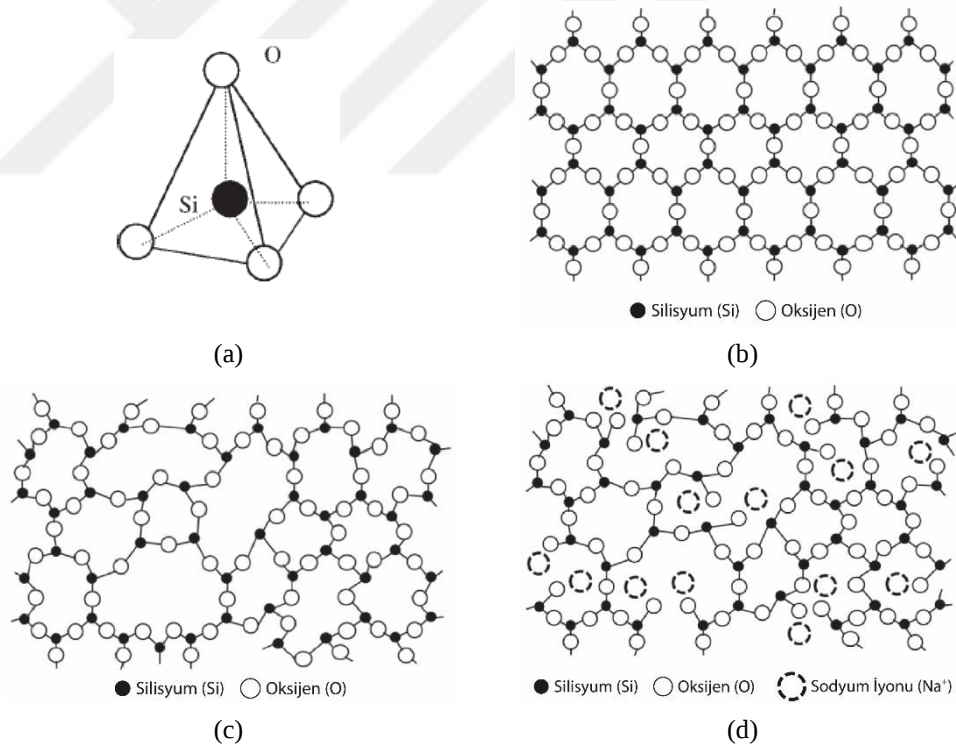
Eriyik haldeki sıvı, kristalizasyonun oluşmasına mâni olacak kadar hızlı soğutulursa yani soğutma işlemi yeterinde yüksek hızda gerçekleşirse aşırı soğutulmuş sıvı hal elde edilir ve T_m sıcaklığında kristalin hale dönüşüm gerçekleşmez. Sıcaklığın düşüşü ile birlikte sıvının yapısı hacimde ani değişiklikler olmaksızın yeniden düzenlenmeye devam eder ve bu süreçte sıvının hacminde düşüş meydana gelirken viskozitesi artar. Viskozitedeki değeri kademeli olarak artarak çok yüksek değerlere erişir ve sıvıdaki atomlar denge sıvı yapısını oluşturmak için tamamen yeniden düzenlenemezler. Yeterli bir süre sonunda denge sıvı yapısı elde edilir. Sonuç olarak donmuş sıvının ısı kapasitesine erişene kadar hacimdeki düşüşün eğimi kademeli olarak azalarak denge çizgisinden ayrılmaya başlar. Bu durumda, sıvının viskozitesi aşırı derecede yüksektir (10^{13} poise) ve artık sıcaklığa bağlı değildir. Denge sıvısı ile donmuş sıvının (katı) hacminin sınırları arasında kalan sıcaklık aralığı “cam dönüşüm aralığı” olarak isimlendirir ve donmuş sıvıya cam denir. Hızlı ve yavaş soğutma hızlarına bağlı olarak denge eğrileri sırasıyla yüksek ve düşük sıcaklıklara kayar. Benzer şekilde cam dönüşüm bölgeleri de yüksek ve düşük sıcaklık bölgelerine kaymaktadır. Bunun nedeni, hızlı soğuma hızlarında elde edilen camın entalpi değerinin yavaş soğutma hızlarında elde edilen camdan daha yüksek olmasıdır. Cam ve aşırı soğutulmuş sıvı eğrileri ekstrapole edildiğinde, kesişim noktalarından $T_{g,y}$ ve $T_{g,h}$ sıcaklıkları elde edilir. Bu sıcaklık değerleri sabit değildir ve camın termal geçmişine bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Bu yüzden camın ısıtılması esnasında cam dönüşüm aralığının başladığı sıcaklığı belirten sabit bir sıcaklığın indikatör olarak kullanılması daha uygundur. Bu sıcaklığa “cam dönüşüm sıcaklığı” veya “camsı geçiş sıcaklığı” (T_g) adı verilir. T_g sıcaklığı $T_{g,y}$ ve $T_{g,h}$ arasında bir değere sahiptir. Özetle sıvı halden hızlı soğutma esnasında atomların yayınarak düzenli bir yapı oluşturmaları için yeterli zaman yoktur ve bu nedenle amorf yapı elde edilir [24–28].

3.1.1. Camların yapısı

Camın yapısının ortaya koymak için temelde camın yapısal olarak kısa mesafede düzenli olduğunu ortaya koyan çeşitli teoriler geliştirilmiştir. Bu teorileri birbirlerinden ayıran temel farklılıklar, yapı içerisinde var olan küçük boyutlarda

düzenli oluşumlar ve bu oluşumların çevresel ilişkilerine bağlı yorumlanması ve bunlara bağlı olarak genel yapının değerlendirilmesinden kaynaklanmaktadır [29].

Camın yapısı birim boyutta belirli bir düzene sahiptir. Örnek olarak silikat bazlı camların yapısı silisyum dioksitten (SiO_2) meydana gelir. Merkezde silisyum atomu ve etrafında dört oksijen atomunun konumlandığı düzgün tetrahedallardan oluşur. İki silisyum atomu arasında oksijen atomu bulunarak tetrahedalların birbirlerine bağlanmasını sağlar (Şekil 3.2c) fakat kristalin silikada (kuartz) olduğu gibi uzun mesafede düzenli (Şekil 3.2b) bir yapıya sahip değildir. Kristalin silikada altı silisyum-oksijen tetrahedrasından (Şekil 3.2a) halkalar bulunurken, silika camında dört veya daha fazla tetrahedra içermektedir. Yapıya Na_2O eklendiğinde (alkali veya toprak alkali oksit), Na^+ iyonları silikat camındaki $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ bağ oluşumunu bozarak oksijen köprülerini kopartır. Silikat camında şebeke yapısını bozarak yeniden düzenleyen Na^+ iyonlarının yapı içerisinde dağılımı gösterilmiştir (Şekil 3.2d) [27,30–32].



Şekil 3.2. (a) Silisyum-oksijen tetrahedrası [32], SiO_2 'nin (b) kristalin, (c) amorf yapısı, (d) SiO_2 yapısına Na^+ katıldığında camın yapısı [25].

Silikat esaslı camlarda aralarında çok fazla sayıda oksijen köprülerinin ($\equiv \text{Si} - \text{O} - \text{Si} \equiv$) yer aldığı SiO_4^{4-} tetrahedalların bulunduğu üç boyutlu şebeke yapısı vardır. Silikat camlardaki en kısa $\text{Si} - \text{O}$ (~ 0.162 nm) ve $\text{O} - \text{O}$ (~ 0.265 nm) bağ uzunlukları

kristalin silikatlarda bağ uzunluklarına çok yakındır ancak camın yapısındaki benzer bağlar arasındaki açılar belirli sınırlar dahilinde değişkenlik gösterir. Bağ uzunluklarındaki bu değişiklikler kristalin malzemelerde karşılaşılan simetrisinin bozulmasına neden olan atomlar arası mesafenin değişmesine neden olur [25,33].

Cam yapıcı tetrahedra yapısının oluşumunu sağlayan katyonlar cam veya şebeke yapıcı olarak isimlendirilmektedir. SiO_2 'ye ek olarak B_2O_3 , GeO_2 , P_2O_5 , V_2O_3 , As_2O_5 , Sb_2O_3 , In_2O_3 , Tl_2O_3 , SnO_2 , PbO_2 ve SeO_2 gibi oksitler de önemli cam (şebeke) yapıcılarıdır. Alkali iyonları yapı içerisinde rasgele dağılım gösterirler ve alkali silikatlar cam oluşumu kolaylaştırır. Yapı içerisindeki dağılımda en önemli parametre toplam net yükün sıfır olmasıdır [13,26,28,34].

Camın şebeke yapısını bozarak daha yoğun dizilimli düzen oluşturan bileşenlere şebeke düzenleyici (modifiye edici) oksitler denir. Şebeke düzenleyici oksit iyonları şebeke içerisindeki tetrahedraların birleşim noktalarından içeri girerek şebeke yapısını bozarak arayer boşluklarında rasgele konumlanırlar. Na_2O , K_2O , CaO , MgO , PbO , BaO , Li_2O ve Y_2O_3 gibi oksitler şebeke düzenleyici bileşenlerdir. Şebeke düzenleyiciler eriyik haldeki camın viskozitesini düşürerek daha düşük sıcaklıklarda üretimini mümkün kılmaktadır. Yüksek ergime sıcaklığına sahip (1713°C) silika camlarının yapılarına %25 oranında Na_2O ilave edildiğinde ergime sıcaklıkları 793°C 'ye düşmektedir. Na^+ gibi alkali iyonları yer değiştirebilir ve elektriksel iletkenlik ve iyon göçüne müsaade etmektedir. Bunun aksine, Ca^{+2} gibi toprak alkali iyonlar nispeten daha az yer değiştirebilir ve diğer iyonların difüzyonunu engelleyerek camın kimyasal direncini artırır. Bu durum aynı zamanda neden en önemli ticari cam bileşiminin SiO_2 (cam yapıcı), Na_2O (alkali şebeke düzenleyici) ve CaO (toprak alkali şebeke düzenleyici) karışımı esaslı soda–kireç–silika camı olduğunu da göstermektedir [13,26,28,32].

Tek başlarına cam yapıcı özellikleri olmayan ancak şebeke yapısının oluşmasında yer alabilen bir diğer oksit grubu da ara oksitler veya şartlı cam yapıcı oksitler olarak isimlendirilir. Bu gruba dahil olan Al_2O_3 , PbO , BeO , TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , TeO_2 , ScO_2 , MoO_3 , WO_3 , Bi_2O_3 ve V_2O_5 gibi oksitler şebeke yapıcı ve/veya düzenleyici oksitler gibi davranabilmektedir [13,26,28].

3.2. Cam Seramikler

3.2.1. Cam seramiklerin tanımı

Kristallenmeye uygun camlara (sadece uygun bileşime sahip bazı spesifik camlar) uygun bir ısı işlem uygulanarak (kontrollü kristalizasyon veya seramikleştirme) yapısında bir veya birden fazla kristalin fazın çekirdeklenmesi ve büyümesi sağlanarak elde edilen çok kristalli malzemelere cam-seramik denir. Cam matris içerisinde kristal fazların çekirdeklenme (yüksek olmalı) ve büyüme (çok yüksek olmamalı) hızlarının dikkate alındığı kontrollü kristalizasyon işlemi uygulanarak cam-seramik malzemeler elde edilebilir. Amorf yapıdaki cama ısı işlem uygulanmasıyla yapı içerisinde kristalin faza dönüşüm gerçekleşir ve moleküler yeniden düzenlemeler meydana gelir. Yapılarında genellikle mikro ve/veya nano boyutlu kristaller ve bunların yanı sıra başlangıç bileşimi ve kontrollü kristalizasyon ısı işlemi değişkenlerine bağlı olarak farklı oranlarda kalıntı cam içermektedir [7,25,26,35].

İç yapıları kalıntı cam ve kristalizasyon işlemi sonrası oluşan kristalin fazlardan oluştuğu için cam-seramik olarak isimlendirilirler. Cam matris içerisinde oluşan fazların mikro/nano boyutlarda olması bu malzemelerin aşınma, tokluk ve darbe direnci gibi mekanik özelliklerini iyileştirmektedir. Kristalizasyon işlemi sonucunda istenilen büyüklükte ve düzende kristallerin oluşumunu sağlamak için çekirdek sayısının 10^{12} - 10^{15} çekirdek/cm³ aralığında olması gerekmektedir ve bu nedenle camın ergitilmesi ve şekillendirilmesi sürecinde çekirdek oluşumunu arttıran katkılar (ZrO₂, TiO₂, P₂O₅ ve Cr₂O₃ oksitleri, Pt grubu metaller, soy metaller ve floritler) kullanılır. Bu katkılar camın kristalizasyonu sırasında çekirdeklenme merkezi gibi davranarak çok sayıda kristal fazın çökmesini sağlar. Kristal büyüme morfolojileri dendritik, çubuk, levha, spiral gibi çeşitli biçimlerde olabilir. Cam-seramik üretiminde amorf yapılı camın içerisinde kristallenen fazların ince taneli ve düzenli dağılımının sağlanması için çekirdeklendiriciler kullanılarak ısı işlem süresi ve sıcaklığı optimize edilmektedir [35–37].

3.2.2. Cam seramiklerin tarihçesi

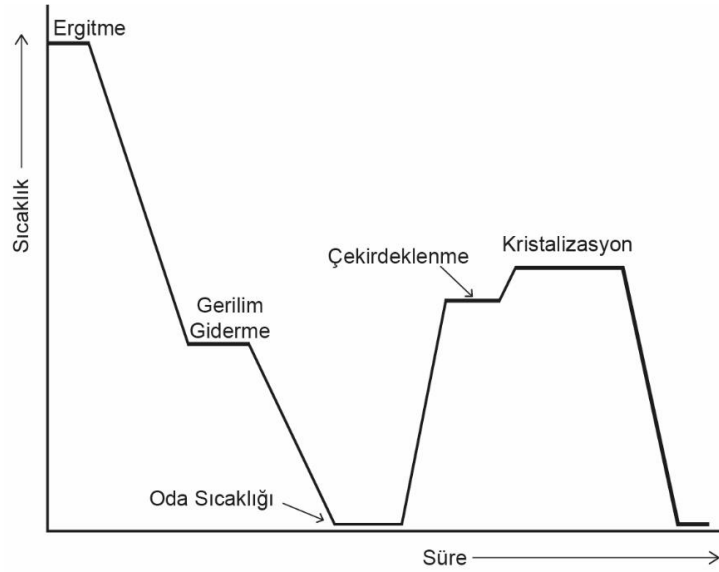
Birçok camın uygun bir sıcaklıkta belirli bir süre bekletildiğinde kristallenebildiği bilinmesine rağmen cam-seramik malzemelerin geliştirilmesi yakın zamana dayanmaktadır. 1739 yılında Fransız kimyacı Reamur cam şişelerin kum ve alçıtaşı karışımı içerisinde yüksek sıcaklıkta bekletilmesi halinde çok kristalli seramiğe dönüştüğünü göstermiştir. Reamur camları çok kristalli seramik haline

dönüştürebilmesine rağmen kristalizasyon işleminin kontrolünü sağlayamayarak düşük dayanımlı ve ısıl işlem sonucunda şekil bozukluklarına sahip malzemeler elde etmiştir. 1900'li yıllarda ABD merkezli Corning Glass Works'da gerçekleştirilen çalışmalar günümüzdeki cam-seramik malzemelerin gelişimini sağlamıştır. Stookey tarafından ışığa duyarlı opak camların yüksek sıcaklıklara ısıtıldığında çok kristalli opak seramik haline dönüştüğü belirlenmiştir. Bununla birlikte malzemenin elektriksel yalıtkanlık ve mekanik dayanım gibi özelliklerinde de iyileşmeler sağlanmıştır. Üretilen bu malzeme ilk cam-seramik malzeme olarak kabul edilmiştir. Bu camlarda az miktarda yer alan bakır, gümüş ve altın metalleri çekirdeklendirici etkisi göstermiştir. Işığa duyarlı camlarda bulunan az miktardaki metallerin çekirdeklendirici etki göstermesi başka çekirdeklendiricilerin geliştirilmesi için yol gösterici olmuştur. Stookey tarafından çekirdeklendirici olarak TiO_2 'nin kullanıldığı geniş bir bileşim aralığında camlar geliştirmiştir. İlerleyen yıllarda yapılan çalışmalarda camların kontrollü kristalizasyonunda çekirdeklendirici etki gösteren çeşitli katalistler bulunmuştur. Günümüzde geniş bir aralıkta cam-seramik malzeme elde etmek mümkündür ve sürekli yenileri eklenmektedir. Bu sayede istenilen özelliklere sahip cam-seramik malzemelerin üretimi mümkün hale gelmiştir [26].

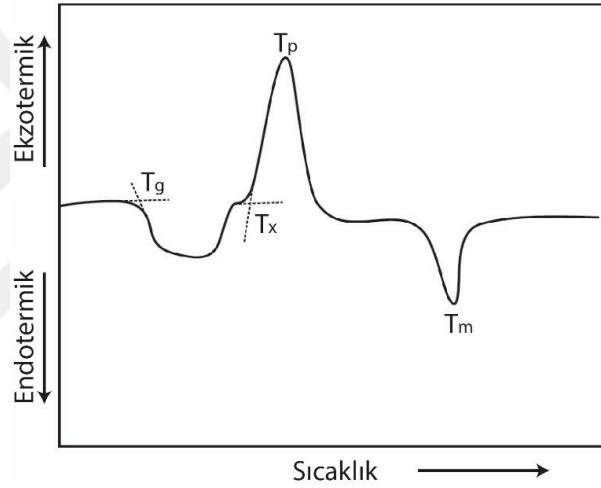
3.2.3. Cam-seramik üretim yöntemleri

3.2.3.1. Klasik cam-seramik üretim yöntemi

Klasik yöntemle cam seramik üretiminde kristallenmeye uygun homojen bir camın hazırlanması ve şekillendirilmesi, devamında cam matris içerisinde kristalin fazların çekirdeklendirilmesi ve kristalizasyon işlemlerini içeren kontrollü kristalizasyon süreci Şekil 3.3'te verilmiştir [25,26]. Isıl işlemler için uygun sıcaklıklar DTA veya DSC analizi ile deneysel olarak belirlenmelidir. Kristallenmeye uygun bir camın tipik bir DTA veya DSC eğrisinin şematik gösterimi Şekil 3.4'te verilmiştir. Şematik gösterimde belirtilen T_g , T_x , T_p ve T_m sıcaklıkları sırasıyla camsı geçiş sıcaklığı, kristalizasyon pikinin başlangıç sıcaklığı, ekzotermik kristalizasyon pik sıcaklığı ve endotermik ergime sıcaklıklarıdır. Çekirdeklenme işlemi için en uygun sıcaklık T_g ve T_x arasında iken kristal büyütme işlemi için T_x ve T_p arasındadır [25].



Şekil 3.3. Klasik cam seramik üretiminde işlem kademeleri [25].



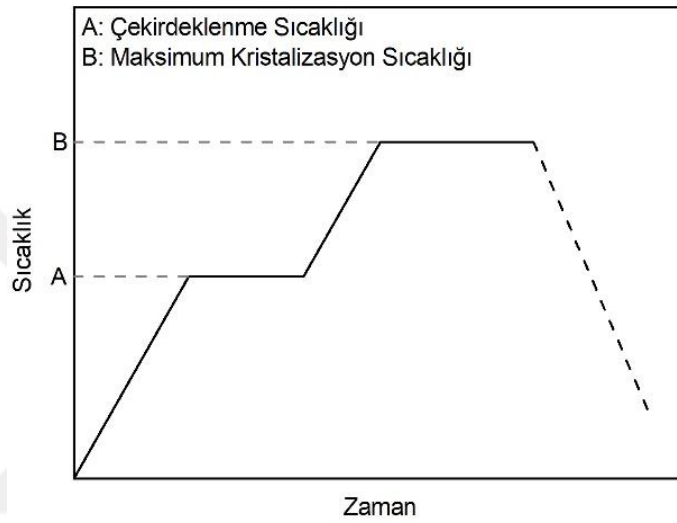
Şekil 3.4. Kristallenebilir bir camın tipik DTA veya DSC eğrisinin gösterimi [25].

Cam-seramik üretimi kristallenmeye uygun camların üretimi ile başlamaktadır. Kristallenmeye uygun camların üretiminde de hammaddelerin basit bileşime sahip olması, saflık derecelerinin yüksek olması ve ekonomik olmaları başlıca aranan özelliklerdir. Bunlara ek olarak, hammaddelerin hazırlanması, harmanlanması ve ergitme sıcaklıkları da diğer önemli parametrelerdir. Cam-seramik malzemenin sergileyeceği özellikler camın kimyasal kompozisyonu ile doğrudan ilgili olduğundan, yapı içerisinde yer alan düşük oranlı safsızlıklar bu özellikleri olumsuz etkilemektedir.

Uygun bileşime sahip camı oluşturan hammaddeler homojen bir şekilde karıştırıldıktan sonra kimyasal kompozisyona bağlı olarak yüksek sıcaklıklarda (1250-1600 °C) ergitilirler. Eriyik cama şekil vermek için döküm, haddeleme, çekme, presleme gibi yöntemlerle çeşitli formlarda (çubuk, plaka, boru, tüp vb.) ürünlerin

üretimi yapılabilir. Hızlı soğuma sırasında oluşan gerilmeleri gidermek için şekillendirilmiş cama gerilim giderme ısı işlemi uygulanır.

Üretilen cam malzemelere uygulanacak ısı işlemi ile malzemelerin kontrollü bir şekilde kristalizasyon işlemi gerçekleştirilir. Buradaki temel amaç, cam matris içerisinde belirli özelliklere sahip kristallerin çekirdeklenmesi ve büyütülmesi ve bu sayede ana cam yapısında gözlemlenmeyen özelliklerin malzemeye kazandırılmasıdır. Bu amaçla cam malzemelere uygulanan kontrollü kristalizasyon ısı işleminin genel gösterimi Şekil 3.5’te verilmiştir [26].

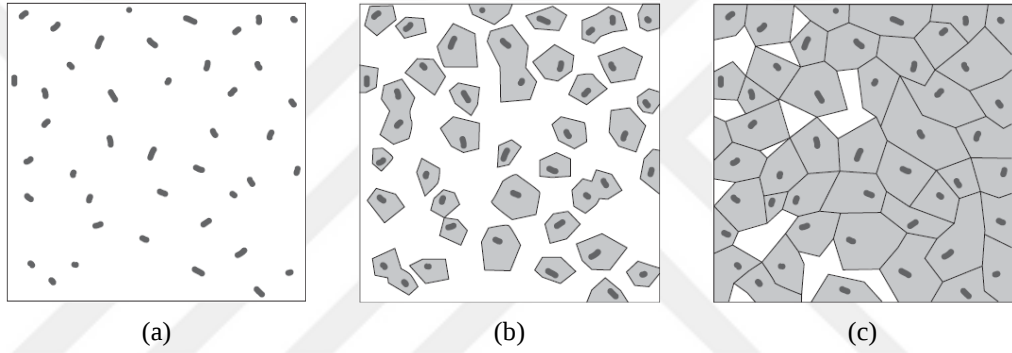


Şekil 3.5. Cam-seramiklerin ısı işlemi [26].

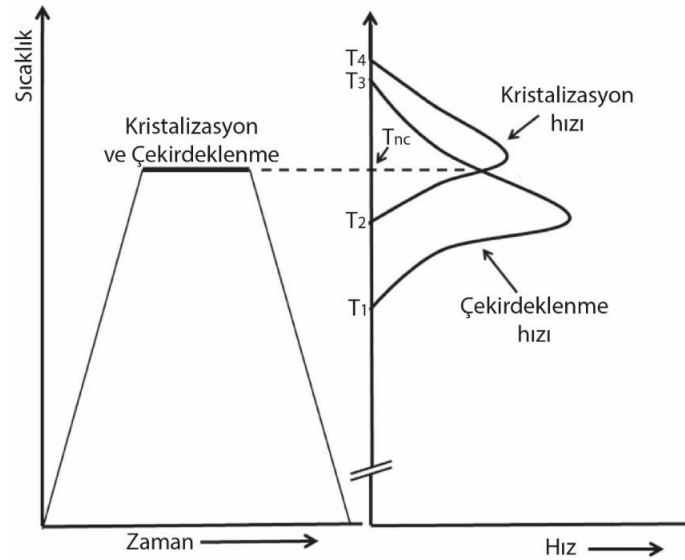
Camlara uygulanan ısı işlemin çekirdeklenme aşaması kontrol altında tutularak mikroyapıda çok sayıda ve ince kristallerin üretilmesi mümkündür. Isıtma aşamasında camın bileşimi çökelen bileşiklere bağlı değişmekle birlikte kristalizasyon sonucunda kalıntı cam fazın refrakterlik özelliği artmaktadır. Isıl işlem esnasında çökelen kristal fazların yoğunlukları orijinal camdan çok farklı olabilmekte ve bu nedenle de cam matris içerisinde çökelen kristal fazlar ile matris arasında oluşan gerilmeler çatlama ve/veya kırılmalara neden olabilmektedir. Bu nedenle uygulanan ısı işlemlerde ısıtma ve soğutma hızları dikkatli bir şekilde kontrol altında tutulmalıdır [26].

Camların cam-seramik formuna dönüştürülmesine uygulanan kontrollü kristalizasyon ısı işlemi iki aşamadan oluşmakta ve birinci aşamada cam çekirdeklenme sıcaklığına kadar düşük ısıtma hızıyla ($2-10\text{ }^{\circ}\text{C/dk}$) ısıtılmaktadır. En uygun çekirdeklenme sıcaklığı viskozite değerinin $10^{11}-10^{12}$ poise olduğu sıcaklıktır. Camın kimyasal kompozisyonuna bağlı olarak çekirdeklenme sıcaklığında bekleme süresi yarım saat

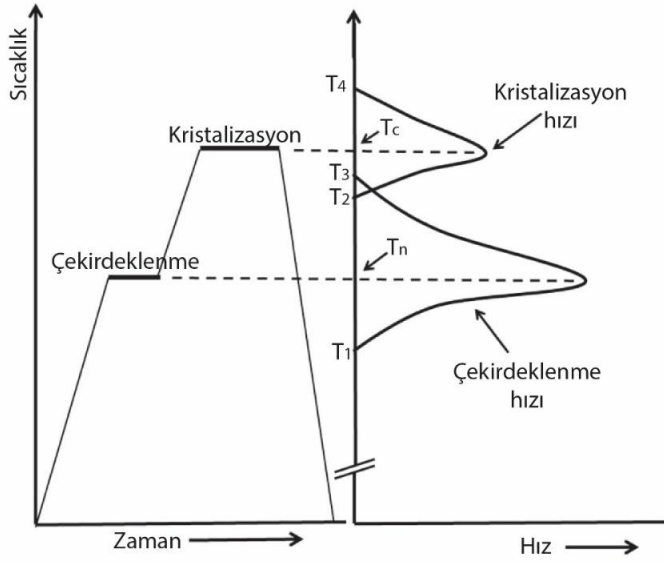
ile 2 saat arasında değişmektedir. Bu aşamadan sonra, çekirdeklenen kristallerin büyütülmesi amacıyla nispeten daha yüksek bir sıcaklığa kontrollü bir ısıtma hızında ısıtılır. Kristalizasyon hızının yüksek olduğu ve malzemede distorsiyonun olmadığı sıcaklık kristal büyütme sıcaklığı olarak kabul edilmektedir. Camın kontrollü kristalizasyon ısıtma işlemiyle cam-seramik formuna dönüşmesi süreci şematik olarak Şekil 3.6'da gösterilmiştir. İyi yapılan kontrollü kristalizasyon işlemi neticesinde mikron veya mikron altı tane boyutlarına sahip mikroyapı elde etmek mümkündür. Çekirdek sayısına, kristal büyüme hızına ve ana camın viskozitesine bağlı olarak çökelen kristallerin oluşumu değişkenlik göstermektedir. Çekirdeklenme sıcaklığı ile kristal büyüme sıcaklığı birbirine yakın olursa, uygulanan ısıtma işleminin kontrolü zor olacağından iyi bir sonuç almak mümkün olmayabilir.



Şekil 3.6. Cam, cam-seramik dönüşümü a) çekirdek oluşumu, b) çekirdekler üzerinde kristal büyümesi, c) cam-seramik mikro yapısı [38].



Şekil 3.7. Cam seramik üretiminde tek kademeli ısıtma süreci (sol), çekirdeklenme ve kristal büyütme sıcaklıklarının yakın olduğu sıcaklık-hız grafiği [25].



Şekil 3.8. Cam seramik üretiminde iki kademeli ısıtma işlem süreci (sol), çekirdeklenme ve kristal büyütme sıcaklıklarının farklı olduğu sıcaklık-hız grafiği [25].

Kontrollü kristalizasyon ısıtma işlemi Şekil 3.7'deki gibi çekirdeklenme ve kristal büyütme sıcaklıkları birbirine yakın olduğu durumda gerçekleştirilirse, T_2 ve T_3 sıcaklıkları arasında çekirdekler oluşur oluşmaz çökelen kristal büyümeye başlar ve kaba kristallerin oluşumuna neden olur. Şekil 3.8'de gösterildiği gibi T_1 ve T_2 sıcaklıkları arasındaki fark ne kadar büyük olursa çekirdeklenme ve kristal büyütme süreçleri birbirinden belirgin bir şekilde ayrılarak kontrollü kristalizasyon ısıtma işleminin kontrolüne imkân tanır. Bu sayede, çekirdeklenme sürecinde yeterli sayıda çekirdek oluşturularak, daha sonra sıcaklığın T_3 ve T_4 sıcaklıklarına yükseltilmesi ile hızlı kristal büyümesini sağlamak mümkün olur [26,36].

3.2.3.2. Toz yöntemleriyle cam-seramik üretimi

Amorf yapıda başlangıç tozları kullanılarak cam-seramik malzeme üretimi gerçekleştirilebilir. Bu yöntemde ergitme-hızlı soğutma yöntemiyle eriyik camların hızlıca soğutulmasıyla elde edilen amorf yapıdaki camlar öğütülerek 1-30 μm aralığında toz haline getirilir. Elde edilen amorf yapıdaki tozların şekillendirilmesi ve sinterlenmesi ile cam-seramik üretimi gerçekleştirilir. Bu işlem şekillendirilen malzemenin camsı bir yapı oluşturacak şekilde sinterlenmesi ve sonrasında ısıtma işlem uygulanması ile veya sinterleme sürecinde kontrollü çekirdeklenme ve kristal büyütme aşamalarının uygulanması ile gerçekleştirilir [26].

3.2.3.3. Sol-jel tekniği ile cam-seramik üretimi

Cam ve cam-seramik malzemelerin üretiminde kullanılan bir diğer yöntem ise sol-jel tekniğidir. Bu yöntemde yüksek sıcaklıklarda ergitilmiş camlardan değil, oda sıcaklığında hazırlanan çözeltilerden yola çıkılmaktadır. Başlangıç malzemesi olarak alkoksitler ve metal tuzları kullanılmaktadır. Bu malzemeler su, asit veya alkol ile karıştırılarak elde edilen çözeltiler hidroliz ve kondensasyon reaksiyonları neticesinde jel haline dönüşmektedir. Elde edilen jel malzemeler ısıt işleme tabi tutularak cam haline dönüştürülürler. Hidroliz ürünleri ve organik kalıntıların uzaklaştırılması esnasında malzemede çatlaklar oluşabilir. Sol-jel tekniğiyle üretilen amorf yapılı tozların preslenip sinterlenmesiyle cam-seramik formunda malzemeler üretilir [26].

3.2.4. Cam seramik sistemleri

Ticarileşmiş ve teknolojik öneme sahip cam-seramik sistemleri, $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (LAS), $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (MAS), $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$, $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$, $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ve $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (CAS) sistemleridir. Yaygın kullanım alanına sahip ticari olarak en önemli cam-seramik sistemi termal genleşme katsayısı düşük cam-seramik malzemelerin üretiminde kullanılan LAS sistemidir. Düşük termal genleşme katsayısına (termal şok dayanımı yüksek) sahip opak ve şeffaf mutfak eşyaları, aynalar, laboratuvarlarda kullanılan malzemeler ve ısı eşanjörleri olarak geniş bir alanda kullanım imkanına sahiptirler. MAS sistemindeki cam-seramik malzemelerin elektriksel direnci yüksektir ve alkali iyonları içermedikleri ve yapılarında kordiyerit fazı ($2\text{MgO}-2\text{Al}_2\text{O}_3-5\text{SiO}_2$) bulunduğundan dolayı mekanik dayanımları oldukça iyidir. $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ cam-seramik sisteminde bazı bileşimler çok yüksek termal genleşme katsayısına (140×10^{-7} 'ye kadar) sahiptir. $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$ sistemindeki cam-seramikler yüksek mekanik dayanıma ve bununla birlikte geniş bir termal genleşme katsayısı aralığına sahiptir. Bu sistemde çekirdeklendirici olarak gümüş, altın ve bakır gibi metaller veya metalik fosfatlar kullanılır. %30'a kadar PbO içerebilen bu cam-seramik sisteminde yüksek termal genleşme katsayısına sahiptir ve dielektrik kayıp düşüktür. $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ cam-seramik sistemi ağırlıkça %40-42 BaO, %17-19 Al_2O_3 ve geriye kalan kısım SiO_2 'den oluşmakta ve çekirdeklendirici olarak TiO_2 kullanılmaktadır. Bu sistemde yapıda yer alan birincil fazlar $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (Selsian) ve BaTiO_3 'tür. Termal şok dirençlerinin iyi olmasının yanı sıra yüksek dayanımından dolayı mutfak eşyalarında yaygın kullanım alanına sahiptir. $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (CAS) yüksek refrakterlik özelliğinin yanı sıra mekanik ve optik özelliklerinden dolayı birçok

alandayaygın olarak kullanım imkanı bulan temel silikat sistemlerinden birisidir. CAS sisteminde yer alan camlar kontrollü kristalizasyon ısılı işlemleri ile cam-seramik formuna dönüştürülebilmektedir. Saf hammaddelerin yanı sıra atıklardan da toz veya geleneksel yöntemlerle CAS cam-seramikler üretilebilmektedir. Yüksek sertlik, iyi aşınma ve korozyon direnci sayesinde pompa, boru gibi uygulamalarda ve yapı malzemesi olarak yer karoları ve dış cephe kaplamalarında kullanılmaktadır [26,39].

3.2.5. Cam-seramiklerin kullanım alanları

Cam-seramik malzemeler mühendislik seramikleri grubunda yer almaktadır. Aşınma direnci, sertlik, korozyon ve oksidasyon direnci, yüksek sıcaklık dayanımı, termal stabilite, optik ve elektriksel özellikleri sayesinde çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır. İç yapısına bağlı olarak cam-seramikler bu özelliklerin hepsine aynı anda sahip olmasa bile, bu özellikler spesifik uygulamalarda cam-seramik malzemeleri avantajlı kılmaktadır. Cam-seramikler sahip olduğu farklı özellikler sayesinde motor, pompa ve boru uygulamaları, refrakter malzemeler, yüksek dielektrik sabite sahip elektronik seramikler, elektronik devre uygulamalarında altlık malzemesi, radyoaktif atık depolama, düşük/çok düşük termal genleşme katsayısına sahip malzemeler, süperiletkenler ve biyomedikal uygulamalar gibi birçok kullanım alanına sahiptir. Ek olarak, gözeneksiz formda üretilebilmelerinden dolayı elektronik endüstrisinde avantajlı malzemeler olarak ön plana çıkmaktadır. Cam yapısı içerisinde piezoelektrik, piroelektrik ve ferroelektrik özellik gösteren fazların kristallendirilmesiyle çeşitli alanlarda kullanılmaktadır [26,39].

3.2.6. Elektronik cam seramikler

Seramik kapasitörlerin enerji yoğunluklarının gözenekler gibi yapısal kusurların varlığına bağlı olarak düşük kırılma dayanımları ile sınırlandırıldığı görülmektedir. Polimerlerde düşük dielektrik sabite sahiptirler ve zayıf sıcaklık dayanımı gösterirler. Cam-seramikler, ergitme-döküm işlemi ve bunu takiben cam matrinden seramik kristalin fazın çökmesi için uygulanan ısılı işlem ile üretildikleri için, porozitesiz ve kontrollü kristalin boyutuna sahip malzemelerin eşsiz avantajları sayesinde gelişmiş kırılma dayanımı sağlamaktadır. Ek olarak, kristalin faz cam-seramik sisteminde cam matrinden daha yüksek dielektrik sabite sahip olabilir [1,2].

Elektronik endüstrisinde çeşitli uygulamalarda cam seramikler yüksek hacimli, kompleks ve gözeneksiz yapılarının getirdiği avantajlardan dolayı kullanılmıştır.

Laboratuvar ortamında yapılan çalışmalarda uygun bileşimde seçilen camların termal ve basınç algılama elemanı olarak kullanılabilen kutupsal cam seramik formunda kristallendirilebileceği anlaşılmıştır. Bu malzemelerde kristalin faz kutupludur ve kristalitler kutuplara paralel dizilimde hizalanmaktadır. Elde edilen makroskobik kutuplanma, kutuplanmış ferroelektrik seramiklerde elde edilenden daha farklı özelliklere sahip hem piroelektrik hem de piezoelektrik etiklere neden olmaktadır. Piroelektrik ve piezoelektrik aygıtlar için bu cam seramik malzemelerin özelliklerinin değerlendirilmesi için kapsamlı araştırmalar yapılmıştır. Piroelektrik dedektörler, hidrofonlar ve yüzey akustik dalga cihazları gibi cihazlar için umut verici aday malzemelerdir [30].

Yüksek enerji depolama yoğunluklu dielektrik kapasitörler kısa sürede yüksek miktarda elektrik enerjisi vererek güç elektroniği ve anlık güç uygulamaları için çok yüksek enerji yoğunluğu sağlayan önemli bileşenlerdir. Daha kompakt ve güvenilir elektrik güç sistemleri için sürekli talebi karşılamak için kapasitör teknolojisinde iyileştirmelerin yapılması şarttır. Yüksek güç gerektiren sistemlerde kullanılan kapasitörler çok fazla hacme sahiptir ve bu nedenle enerji yoğunlukları geliştirilmiş kapasitörler yüksek verimlilik ve kompaktlık koşullarının sağlanması için gereklidir [40,41].

Darbeli güç uygulamalarında yüksek enerji depolama yoğunluğuna, yüksek şarj/deşarj hızına ve yüksek şarj/deşarj verimliliğine sahip kapasitörler giderek artan öneme sahiptir. Yüksek enerji depolama kapasitörlerinin geliştirilebilmesi için yüksek dielektrik sabit, yüksek kırılma dayanımı, düşük kayıp ve hızlı tepkiye sahip dielektrik malzemelere ihtiyaç duyulmaktadır. Geleneksel ferroelektrik seramikler yüksek dielektrik sabitlerinden dolayı kapasitörlerde yaygın olarak kullanılmaktadır ancak yapılarında bulunan hatalar ve porozitelerden dolayı sergiledikleri düşük kırılma dayanımı ve yüksek kalıcı polarizasyon gibi nedenler yüksek enerji depolama kapasitörlerinde uygulamalarını kısıtlamaktadır. Yüksek enerji yoğunluğu hedefini sağlamak için yüksek kırılma dayanımı, yüksek dielektrik sabit ve şarj/deşarj çevriminde yüksek enerji verimliliği gibi üstün özelliklere sahip dielektrik malzemelerin geliştirilmesi gerekmektedir. Günümüzde dielektrik cam-seramikler ferroelektrik fazın yüksek dielektrik sabiti ve cam matrisin yüksek kırılma dayanımını (gözeneksiz cam mikroyapısı sayesinde 10 MV/cm'e kadar kırılma dayanımı) bir araya getirme yeteneği ve düşük kalıcı polarizasyon göstermesi nedeniyle yüksek

enerji depolama yoğunluklu dielektrik kapasitörlerden beklenen ihtiyaçları karşılamak için geleneksel ferroelektrik seramiklerin yerini almaktadır. Darbeli güç kapasitörlerinin uygulamaları göz önüne alındığında, yüksek enerji yoğunluğunun yanı sıra yüksek enerji dönüşüm verimliliği de arzu edilmektedir. Kapasitörlerde enerji kayıpları ısınmaya ve dolayısıyla kapasitörün performansı ve güvenilirliği üzerine olumsuz etkilere neden olabilir [3,40–42].

Yüksek enerji yoğunluklu dielektrik malzemelerin üretimi için ergitme döküm yöntemi oldukça elverişlidir. Geleneksel katı hal işlemleri ile üretilen dielektrik malzemelerin kırılma dayanımına yapıda bulunan poroziteler olumsuz yönde etki etmektedir. Ergitme döküm yönteminde elde edilen amorf yapı porozite ve hata içermez. Elde edilen amorf yapının kontrollü kristalizasyonu ile cam-seramik malzeme elde edilerek malzemenin enerji yoğunluğunu arttırmak için dielektrik özellikler uygun hale getirilebilir. Cam-seramiklerin kırılma dayanımı mikroyapı ile yakından ilgilidir ve özellikle homojen mikroyapı dielektrik kırılma dayanımını iyileştirmektedir. Ancak, geleneksel ısıtma yöntemlerinde düşük yüzey aktivasyonu ve var olan hatalar kristalizasyonun yüzeyden başlamasına ve dendritik yapı gibi istenmeyen yapıların oluşumuna neden olmaktadır. Son yıllarda cam-seramiklerin hazırlanmasında mikrodalga prosesi uygulanmıştır. Mikrodalga prosesi ile hızlı ve homojen ısıtma sağlanarak yüzey kristalizasyonu yerine hacim kristalizasyonunun gerçekleşmesi ile daha homojen mikroyapıya ve düşük tane boyutuna sahip cam-seramiklerin geliştirilmesi mümkün olmuştur [41,42].

3.2.6.1. Titanat esaslı cam seramikler

Son yıllarda çoğu araştırmacı tarafından çeşitli ana ferroelektrik faz olarak perovskit titanatları (BaTiO_3 , PbTiO_3 ve SrTiO_3 vb.) içeren cam seramik malzemelerin üretimi ve özelliklerinin iyileştirilmesi için çalışmalar yapmıştır. Perovskit titanat fazları içeren bazı nano-yapılı cam-seramiklerin bileşimleri, elde edilen fazlar ve özellikleri Tablo 3.1’de verilmiştir [43].

Ferroelektrik perovskitler saf halde camsı yapıda herhangi bir şebeke yapıcı ilave edilmeden üretilmektedir ancak eriyiğin sahip olduğu nispeten düşük viskozite değerinden dolayı çok yüksek hızda soğutma gerektirmekte ve bu nedenle de çok küçük miktarlarda üretilmektedir. Ayrıca, camsı yapıdaki malzemenin kristalizasyonu sonucunda istenmeyen poroz yapılar oluşmaktadır. Bu nedenle SiO_2 , B_2O_3 ve Al_2O_3 gibi şebeke yapıcıların ilave edilmesiyle eriyiğin viskozitesi artırılarak

ortalama soğutma hızlarında birkaç milimetre kalınlıkta disk veya plakaların üretimi mümkün olmaktadır. Ek olarak, bu camların yüksek çekirdeklenme hızından dolayı genellikle kristalizasyon sürecinde çekirdeklendiriciye ihtiyaç yoktur. PbO, BaO, SrO ve TiO₂ gibi perovskit yapıcı oksitlerden oluşan çeşitli camların kristalizasyonunda saf perovskit titanat yapısının oluşumu gözlemlenmiştir. Bu oksit bileşiklerinin bağıl oranları oluşacak perovskit fazını da belirlemektedir. Örneğin, Pb,Ba(TiO₃) perovskitlerinde PbO/BaO ve (PbO+BaO)/TiO₂ oranı kristalizasyon sürecinde PbTiO₃ veya BaTiO₃'ün hangisinin kristalleneceğini belirlemektedir. Stronsiyum yerine baryum, titanyum yerine zirkonyum elementleri koyulduğunda diğer fazların kristallenmesi de mümkündür [43].

Perovskit tipi baryum titanat (BaTiO₃) cam seramik ilk olarak Herzog tarafından 1964 yılında üretilmiştir ve BaTiO₃'ün kristalizasyonu için uygun cam bileşimlerini ve özelliklerini raporlamıştır. Bazı camların kristalizasyonu sonucunda birincil faz olarak BaTiO₃ ve bunun yanında ikincil faz olarak BaAl₂SiO₂ oluşumu gözlemlenmiştir. Yapıda yaklaşık 1 µm tane boyutunda ve hacimce %30-60 oranında BaTiO₃ tespit edilmiş ve dielektrik sabit değeri 100'den 1200'e kadar yükselmiştir. Tane boyutu 0.1 µm'ye düşürüldüğünde dielektrik sabit düşmüş ve neredeyse sıcaklığa bağımsız hale gelmiştir [43].

Nano-yapılı BaTiO₃ cam seramik ilk olarak Sadhukhan vd. tarafından PbO-BaO-V₂O₅ sisteminde geleneksel yöntemle (ergitme-hızlı soğutma ve sonrasında kontrollü kristalizasyon işlemi) 1999 yılında üretilmiştir. Yapılan faz analizleri ve taramalı elektron mikroskobu incelemelerinde ağırlıkça %30'a kadar BaTiO₃ içeren geniş bir kompozisyon aralığında homojen camların üretilebildiği ve geçirimli elektron mikroskobu incelemelerinde bazı nano-kristalin parçacıkların varlığı tespit edilmiştir. Elde edilen dielektrik sabit değerlerinin çok yüksek ve bulk BaTiO₃ ile kıyaslanabilir seviyede ve BaTiO₃ içermeyen 80V₂O₅-20PbO camından 2 kat daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Ağırlıkça %30 BaTiO₃ içeren cam-seramik bileşiminde gerçekleştirilen sıcaklığa bağlı dielektrik sabit ölçümlerinde yaklaşık 115 °C'de bulk BaTiO₃ kristalinin ferroelektrik Curie sıcaklığına benzeyen geniş bir pik gözlemlenmektedir. Cam-seramik yapısında yer alan camsı faz ve empürite fazlarından dolayı pik genişlemesinin olduğu düşünülmektedir [43].

Kurşun titanat (PbTiO₃) BaTiO₃ yapısına benzer ve yüksek Curie noktasına sahip (490 °C) ferroelektrik malzemedir. PbTiO₃'ün Curie noktasının altına soğuması esnasında

paralektrik kübik fazdan ferroelektrik tetragonal faza geçişinde %6'dan daha fazla gerinim meydana gelir. Bu nedenle saf PbTiO_3 'ün geleneksel seramik üretim yöntemleriyle bulk formda üretimi çok zordur. PbTiO_3 sahip olduğu özelliklerden dolayı yüksek sıcaklık veya yüksek frekans uygulamaları için piroelektrik ve piezoelektrik malzeme olarak umut veren malzemelerdir. Kurşun titanatın $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ camından kontrollü kristalizasyonu ilk olarak Bergeron ve Russel tarafından 1965 yılında gerçekleştirilmiştir. Daha sonra 1969 yılında Grossman ve Isard tarafından 23.8PbO , 20BaO , 23.8TiO_2 , $25\text{B}_2\text{O}_3$, 3SiO_2 , $3\text{Al}_2\text{O}_3$, 1.5TiO_2 (ağ. %) camından ve PbO yerine ZnO koyularak Ba/Pb oranı etkin bir şekilde arttırarak PbTiO_3 ferroelektrik kristalinin çekirdeklenmesini sağlamıştır. Tüm cam numunelere 520°C 'de çekirdeklenme ve 610°C 'de kristal büyütme ısı işlemi yapılarak $0.5\mu\text{m}$ kristallerden oluşan $2\text{-}3\mu\text{m}$ kristal kümelerini içeren ince taneli malzeme üretmişlerdir [43].

Tablo 3.1. Bazı titanat nano-cam seramiklerin bileşim ve özellikleri [43].

Kimyasal Kompozisyon	Kristalin Faz	Oda Sıcaklığında Dielektrik Sabit (100 kHz)
$(80\text{V}_2\text{O}_5\text{-}20\text{PbO})\text{+xBaTiO}_3$ (x= ağ. % 5-30)	BaTiO_3 (x=30)	~1500
$\text{xBaTiO}_3\text{-(}100\text{-x)V}_2\text{O}_5$ (x=35-50)	BaTiO_3	~ 10^4
39PbO , 1BaO , 25TiO_2 , $1\text{B}_2\text{O}_3$, $9.7\text{Al}_2\text{O}_3$, 24.3SiO_2 (mol %)	PbTiO_3	70-8
46.67PbO , 23.33TiO_2 , $20\text{B}_2\text{O}_3$, 10SiO_2 , $(0.5 - 1 \text{ Bi}_2\text{O}_3)$ (mol %)	PbTiO_3	140-400
37.9SrO , 26.6TiO_2 , 23.1SiO_2 , $12.4\text{Al}_2\text{O}_3$ (ağ. %)	SrTiO_3	~35
$65(\text{SrO}\cdot\text{TiO}_2)$, $35(2\text{SiO}_2\cdot\text{B}_2\text{O}_3)$ (ağ. %)	$\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$	~55
29BaTiO_3 , 17PbTiO_3 , 38TiO_2 , $13\text{Al}_2\text{O}_3$, $3\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$	640

PbO-BaO-TiO₂-Al₂O₃-SiO₂ cam sisteminden perovskit PbTiO₃ kristallerinin kristalizasyonu Shyu ve Yang tarafından 1995 yılında çalışılmıştır. Yapıda hacim kristalizasyonu sonucu birincil faz olarak PbTiO₃ ve ikincil faz olarak geçiş PbTi₃O₇ fazı tespit edilmiştir. Ayrıca yüzey kristalizasyonu sonucu PbO·Al₂O₃·2SiO₂ fazı da yapıda yer almaktadır. 830 °C’de 3 – 12 saat ısıtılma uygulanan cam-seramiklerde 200 Hz – 100 kHz frekans aralığında ~70 – 80 aralığında dielektrik sabit değeri tespit edilmiştir.

SrTiO₃ cam seramikler kriyojenik kapasitif sıcaklık sensörleri ve çeşitli kriyojenik uygulamalarda uygulama alanına sahiptir. Ayrıca, uygun oranda negatif sıcaklık katsayısına sahip SrTiO₃ ve pozitif sıcaklık katsayısına sahip cam matris sayesinde ortam sıcaklığı uygulamalarında da kullanılmaktadır. TiO₂-SiO₂-Al₂O₃ sisteminde SrTiO₃’ün kristalizasyonu üzerine Swartz vd. 1988 yılında çalışma yapmıştır ve 800-900 °C kristalizasyon sıcaklıklarında SrTiO₃’ün kristallendiğini tespit etmiştir. Ek olarak, kristalizasyon süresindeki artışla birlikte SrAl₂Si₂O₈ fazının kristallendiği tespit edilmiştir.

3.2.6.2. Niobat esaslı cam seramikler

Güç elektroniği ve darbeli güç sistemleri uygulamalarında kurşun içeren dielektriklerin çevre ve insanlara zararından dolayı kurşun içermeyen niobat cam-seramiklerin geliştirilmesi yüksek öneme sahiptir. Niobatlar, köşe paylaşımli NbO₆ oktahedralardan oluşur ve bu diziliş Ba, Sr, Ca, Na diğer benzer boyuttaki elementlerinin yerleşebileceği 3 tür arayer konumuna sahiptir. Böylelikle niobatların dielektrik özellikleri ve kompozisyonları ayarlanabilir hale gelmektedir. Amorf haldeki camsı fazın varlığı cam-seramik malzemenin daha yüksek kırılma dayanımına sahip olmasını sağlamaktadır. Ba₂NaNb₅O₁₅, NaNbO₃, (Sr,Ba)Nb₂O₆ gibi niobat kristalin fazların sahip olduğu ferroelektrik ve optik özelliklerden dolayı kurşun içermeyen niobat cam-seramik dielektrikler üzerine çok fazla sayıda araştırmacı odaklanmıştır [44]. Enerji depolamada cam-seramik dielektrik malzemeler üzerine yapılan çalışmalarda enerji depolama yoğunluğu ve dielektrik özelliklerin oksit ilaveleriyle (nadir toprak elementler) veya farklı ısıtılma uygulamalarıyla iyileştirildiği gözlemlenmiştir [3,4].

Son yıllarda NaNbO₃, KNbO₃, LiNbO₃, Sr_xBa_{1-x}Nb₂O₆ gibi niobat esaslı cam-seramik malzemelerin üretimi ve özelliklerinin iyileştirilmesi üzerine çok sayıda çalışma yapılmaktadır. Niobat fazları içeren bazı nano-yapılı cam-seramiklerin bileşimleri,

elde edilen fazlar ve özellikleri Tablo 3.2’de verilmiştir. Simetri merkezi bulunmayan niobat kristalleri ferroelektrik uygulamalarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Uygun bir bileşime sahip cam yapısı içerisinde çözünmüş bileşenlerin kontrollü kristalizasyon ısı işlemi sonucunda yapı içerisinde ferroelektrik kristallerin çekirdeklenmesi ve büyütülmesi sağlanarak ferroelektrik cam-seramiklerin üretimi mümkündür. $K_2O-Nb_2O_5-SiO_2$ cam sisteminde $KNbO_3$ ve tellür-fosfat camlarında $LiNbO_3$ fazlarının kristallendirildiği çalışmalar yapılmıştır [25,43].

Zhou vd. $BaO-Na_2O-Nb_2O_5-SiO_2$ cam seramiğe Gd_2O_3 ilavesiyle kırılma dayanımını 32.39 kV/mm’dan 56.16 kV/mm’ye çıkartmıştır [45]. Tian vd. $BaO-Na_2O-Nb_2O_5-SiO_2$ cam seramiğe Lu_2O_3 katkısı yaparak kırılma dayanımını iyileştirmiştir ve dielektrik kayıpları azaltmıştır [46]. Xue vd. $BaO-Na_2O-Nb_2O_5-SiO_2$ sistemine La_2O_3 katkısı yaparak kırılma dayanımında ve dielektrik sabitte büyük bir artış ile enerji yoğunluğunu $8.4 J/cm^3$ ’e arttırmıştır [47].

Liu vd. stronsiyum baryum niobat/titanat esaslı cam-seramiklerin mikroyapı ve enerji depolama yoğunluğunu iyileştirmek için iki kademeli kristalizasyon işlemi uygulamıştır. İki kademeli kristalizasyon işlemi ile en uygun çekirdeklenme sıcaklığı tespit edilerek dielektrik kırılma dayanımı iyileştirilmiştir. Homojen çekirdeklenme cam seramiğin mikroyapısını iyileştirdiği için tek kademeli kristalizasyon işlemi ile kıyaslandığında uygun çekirdeklenme sıcaklığında iki kademeli kristalizasyon işlemi ile ~ 1.9 kat daha yüksek kırılma dayanımı (1817 ± 111 kV/cm) elde edilmiştir. Benzer şekilde enerji depolama yoğunluğu da $2.63 J/cm^3$ ’ten $7.73 J/cm^3$ ’e ~ 2.9 kat arttırılmıştır [48].

Liu vd. değişen oranlarda SiO_2 kullanarak stronsiyum sodyum niobat esaslı cam-seramiklerin özelliklerini incelemiştir. Bileşimdeki SiO_2 içeriği arttıkça teorik enerji depolama yoğunluğu öncelikle artmış sonra azalmıştır. %35 SiO_2 içeren bileşimde yüksek dielektrik sabit (124) ve kırılma dayanımı 1669 kV/cm elde edilmiş ve teorik enerji depolama yoğunluğu $15.3 J/cm^3$ olarak tespit edilmiştir. Elde edilen yüksek kırılma dayanımı mikroyapının homojen ve kompakt olmasına bağlanmıştır. SiO_2 içeriği arttıkça deşarj verimliliği %74.2’den %91.5’e yükselmiştir [40].

Yang vd. $BaO-K_2O-Nb_2O_5-SiO_2$ cam-seramik dielektriklere farklı oranlarda Gd_2O_3 katkısı yapılarak enerji depolama yoğunluğu ve şarj/deşarj verimliliği özelliklerini arttırılmaya çalışmıştır. Gd_2O_3 katkısı ile mikroyapı iyileştirilmiştir. %1 Gd_2O_3 katkısı

ile dielektrik sabiti 83 ve kırılma dayanımı 1818 kV/cm olan malzemenin enerji depolama yoğunluğu 12.14 kJ/cm³ olarak tespit edilmiştir. Deşarj verimliliği %80 olarak tespit edilmiştir [4].

Tablo 3.2. Bazı niobat nano-cam seramiklerin bileşim ve özellikleri [43].

Kimyasal Kompozisyon	Kristalin Faz	Oda Sıcaklığında Dielektrik Sabit
12.3Na ₂ O, 52.7Nb ₂ O ₅ , 30SiO ₂ , 5Al ₂ O ₃ (mol %)	NaNbO ₃	220-230 (1 kHz)
29.2Li ₂ O, 28.2Nb ₂ O ₅ , 37.2SiO ₂ , 5.4Al ₂ O ₃ (mol%)	LiNbO ₃	~155 – 185 (1 kHz)
(100-x) LiNbO ₃ , xSiO ₂ (20 ≤ x ≤ 35) (mol%)	LiNbO ₃	~140 (100 kHz)
25K ₂ O, 25Nb ₂ O ₅ , 50SiO ₂ (mol%)	KNbO ₃	-
40K ₂ O, 20Nb ₂ O ₅ , 40SiO ₂ (mol%)	KNbO ₃	54
16.6K ₂ O, 16.6Nb ₂ O ₅ , 66.7SiO ₂ (mol%)	KNbSi ₂ O ₇	300
xSrO, (32-x)BaO, 32Nb ₂ O ₅ , 36B ₂ O ₃ (x=16, 19.5, 24) (mol%)	Sr _{0.61} Ba _{0.39} Nb ₂ O ₆	129

Xiu vd. stronsiyum baryum niobat esaslı cam seramiklere La₂O₃ katkısı yapmıştır. La⁺³’ün TTB faz yapısına kolaylıkla dahil olduğu ve cam-seramik bünyesinde tane boyutu küçülmesi ve kristalizasyon üzerine önemli etkisi tespit edilmiştir. La₂O₃ miktarı arttıkça daha yoğun ve homojen mikroyapı elde edilmiştir. Bütün malzemelerde kalıcı polarizasyon düşük seviyededir. La₂O₃ miktarındaki artış ile birlikte dielektrik sabit düşerken kırılma dayanımı artmıştır. %0.2 mol La₂O₃ katkısı ile maksimum teorik enerji depolama yoğunluğu 7.2 J/cm³ tespit edilmiştir. La₂O₃ miktarındaki artışla birlikte enerji deşarj verimliliği yavaş bir şekilde artmıştır [3].

Xue vd. BaO-Na₂O-Nb₂O₅-SiO₂ cam seramik dielektrik malzemeleri geleneksel ısıtma yöntemi ve mikrodalga prosesi ile üretmiştir. Mikrodalga prosesi düşük tane boyutuna

sahip homojen mikroyapı oluşmasını sağlamıştır. Mikrodalga prosesi ile dielektrik kırılma dayanımı 1248 kV/cm ve deşarj verimliliği %92 elde edilmiştir [42].

Zhou vd. BaO-Na₂O-Nb₂O₅-SiO₂ (BNNS) cam-seramik sistemine Sm₂O₃ katkısı yapmıştır. %2 Sm₂O₃ katkısı yapılan cam-seramik sisteminde optimum mikroyapı elde edilmiştir. Dielektrik sabit ve kutuplaşabilirlik Sm₂O₃ katkısının artışı ile artmıştır. Delinme dayanımı ve enerji depolama davranışları artan Sm₂O₃ içeriğiyle artmıştır. En yüksek kırılma dayanımı (21.2 kV/mm) ve en yüksek şarj (0.74 J/cm³) ve deşarj (0.45 J/cm³) enerji yoğunluğu %2 Sm₂O₃ katkılanmış cam-seramik malzemede elde edilmiştir [44].

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada, yüksek enerji depolama yoğunluğuna sahip niobat esaslı cam seramik malzemelerin üretimi için stronsiyum oksit, baryum karbonat, niyobyum penta oksit, silisyum dioksit, bor oksit (dibor trioksit), sodyum karbonat, potasyum karbonat kullanılmıştır. Kullanılan hammaddeler belirli oranlarda karıştırılarak ergitme-döküm işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen amorf yapıdaki malzemelerin termal karakterizasyonları gerçekleştirilmiş ve belirlenen kontrollü kristalizasyon parametreleri kullanılarak toz metalurjisi yöntemiyle cam seramik yapıları malzemeler üretilmiştir. Üretilen cam seramik malzemelerin faz analizleri, mikroyapı incelemeleri, yoğunluk ölçümleri, frekansa ve sıcaklığa bağlı dielektrik geçirgenlik ölçümleri ve ferroelektrik histerezis döngüsü ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

4.1. Elektronik Cam Seramiklerin Üretimi

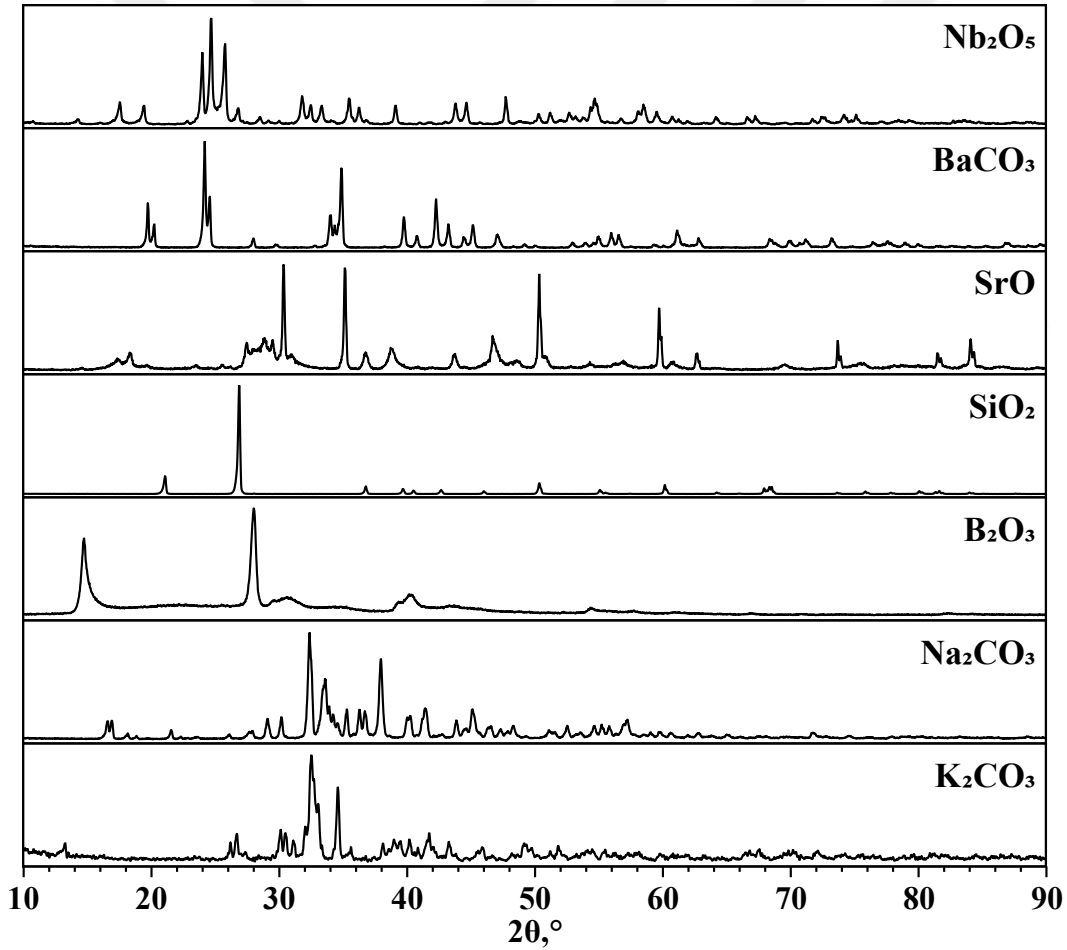
Niobat esaslı elektronik cam-seramiklerin üretimi iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada çalışmada üretilmesi planlanan malzeme bileşimleri hazırlanmış ve harmanlama işlemi gerçekleştirilmiştir. İkinci aşamada hazırlanan bileşimlerin ergitme-döküm işlemleri yapılarak amorf yapıları malzemelerin elde edilmesi sağlanmıştır. Elde edilen amorf yapıları malzemelerin kontrollü kristalizasyonu cam-seramik formunda malzemeler üretilmiştir.

4.1.1. Hammaddeler ve bileşim hazırlama

Çalışmada, üretilen cam-seramik malzemelerde herhangi bir safsızlığın ve istenilmeyen ürünlerin oluşmaması için detayları Tablo 4.1’de verilen yüksek saflıkta ticari hammaddeler tedarik edilerek kullanılmıştır ve kullanılan hammaddelerin karakterizasyonu faz analizleri yapılarak gerçekleştirilmiştir. Faz analizi incelemelerinde çalışmada kullanılan hammaddelerin herhangi bir safsızlık içermediği tespit edilmiş olup XRD paternleri Şekil 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1. Çalışmada kullanılan seramik hammaddelerin türü ve özellikleri.

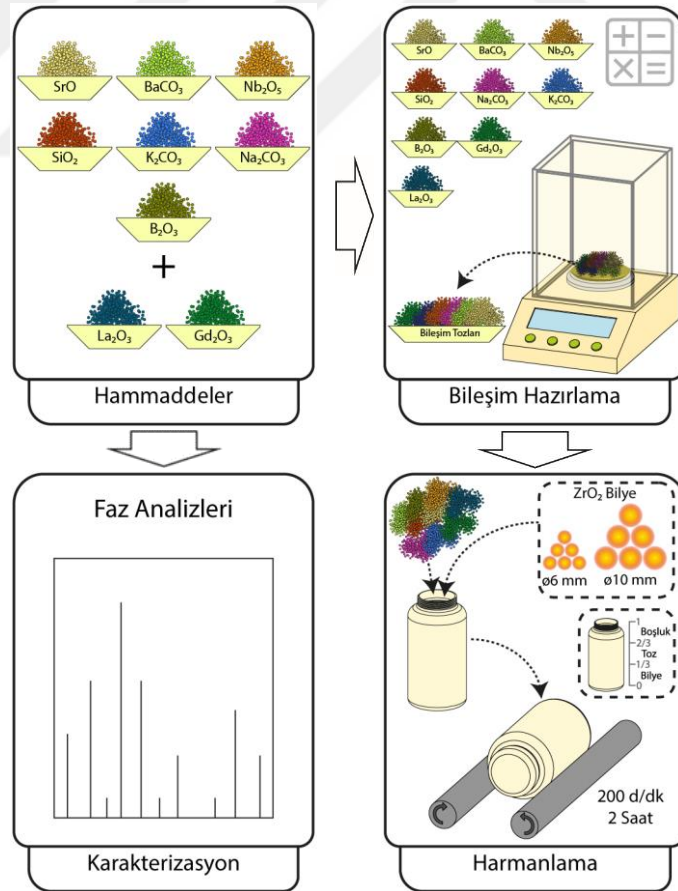
Hammadde	Saflık Derecesi (%)	Tedarikçi Firma
SrO (Stronsiyum oksit)	> 99.9	Alfa Aesar
BaCO ₃ (Baryum karbonat)	> 99.5	Alfa Aesar
Nb ₂ O ₅ (Niobyum oksit)	> 99.5	Alfa Aesar
SiO ₂ (Silisyum dioksit)	> 99.5	Carlo Erba
K ₂ CO ₃ (Potasyum karbonat)	> 99.5	Carlo Erba
Na ₂ CO ₃ (Sodyum karbonat)	> 99.5	Carlo Erba
B ₂ O ₃ (Bor oksit)	> 98	Eti Maden
La ₂ O ₃ (Lantan oksit)	> 99.9	Carlo Erba
Gd ₂ O ₃ (Gadolinium oksit)	> 99.9	Carlo Erba



Şekil 4.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan hammaddelerin faz analizleri.

Niobat esaslı cam-seramik malzemelerin üretimi öncesinde gerçekleştirilen işlemler Şekil 4.2’de şematik olarak özetlenmiştir. Cam-seramik malzeme üretiminde belirlenen hammadde toz bileşim oranları ve numune kodlamaları Tablo 4.2’de

verilmiştir. %35 mol SiO_2 , %25 mol Nb_2O_5 , %12.5 mol BaO , %12.5 mol SrO , %5 mol B_2O_3 , %5 mol K_2O , %5 mol Na_2O içeren bileşim MG1 olarak kodlanmış ve katkısız baz bileşim olarak belirlenmiştir. Bu bileşime %0.5, %1.0, %1.5 ve %2.0 mol La_2O_3 katkılanmış ve bu bileşimler sırasıyla MG1L5, MG1L10, MG1L15 ve MG1L20 olarak kodlanmıştır. Ek olarak, katkısız baz bileşime %0.5, %1.0 ve %1.5 mol Gd_2O_3 katkılanmış ve bu bileşimler sırasıyla MG1G5, MG1G10 ve MG1G15 olarak kodlanmıştır. Stokiyometrik hesaplamalar sonucu belirlenen hammadde kullanım miktarları 1 mg hassasiyete sahip Shimadzu marka hassas terazide tartılarak belirlenen bileşimlerde toz karışımları hazırlanmıştır. Ergitme öncesi kimyasal ve fiziksel (tane boyut) homojenliğini sağlamak amacıyla, hazırlanan bileşim/karışımlar 6 ve 10 mm çaplı zirkonya (ZrO_2) bilyeler kullanılarak 2 saat süreyle 200 d/dk hızla değirmende döndürülerek harmanlanmıştır. Harmanlama işleminde bilye ve toz hacmi eşit tutulmuştur. Harmanlama işlemi sonrası toz karışımları, atmosferik koşullardan etkilenmemesi için kapalı ortamda muhafaza edilmiştir.



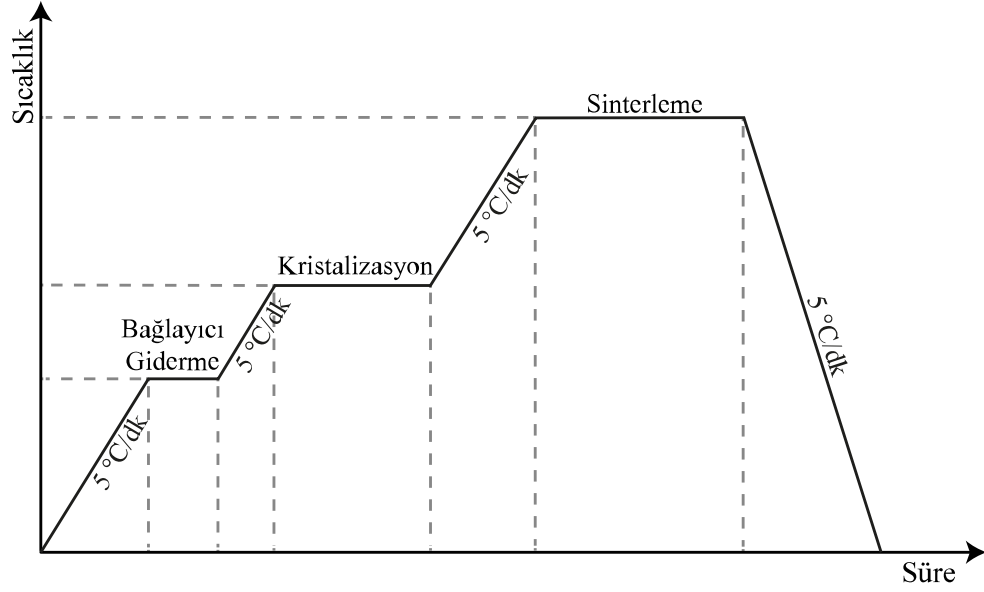
Şekil 4.2. Cam-seramik malzemelerin üretimi öncesi işlem basamakları.

Tablo 4.2. Çalışmada üretilen cam-seramik malzemelerin bileşimleri (% mol).

Bileşim	SiO ₂	Nb ₂ O ₅	BaO	SrO	B ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	La ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃
MG1	35	25	12.5	12.5	5	5	5	-	-
MG1L5	35	25	12.5	12.5	5	5	5	0.5	-
MG1L10	35	25	12.5	12.5	5	5	5	1.0	-
MG1L15	35	25	12.5	12.5	5	5	5	1.5	-
MG1L20	35	25	12.5	12.5	5	5	5	2.0	-
MG1G5	35	25	12.5	12.5	5	5	5	-	0.5
MG1G10	35	25	12.5	12.5	5	5	5	-	1.0
MG1G15	35	25	12.5	12.5	5	5	5	-	1.5

4.1.2. Ergitme, şekillendirme ve karakterizasyon işlemleri

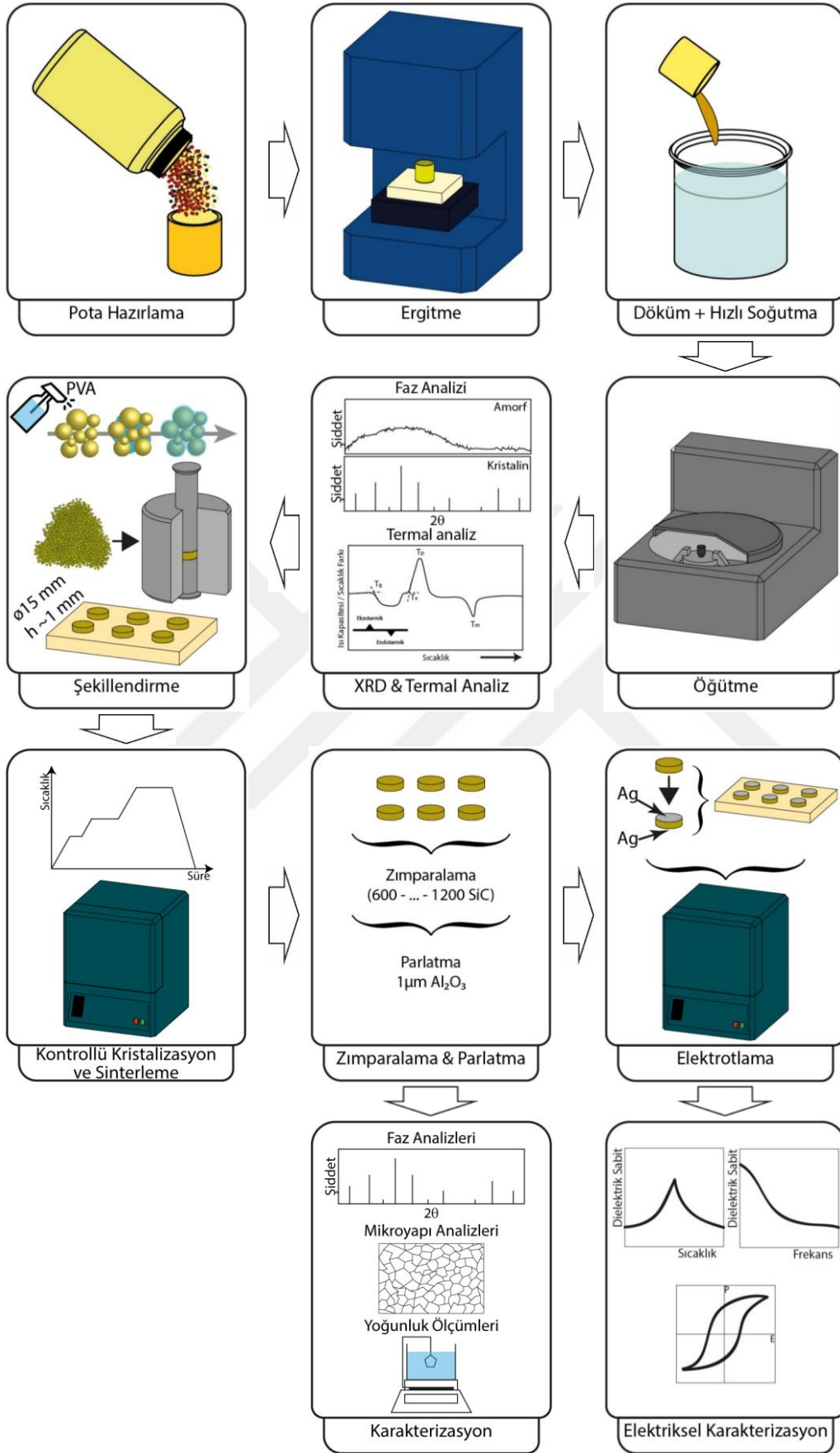
Hazırlanan bileşimlerden cam seramik malzemelerin üretilebilmesi için öncelikle karışımların bir potada ergitilmesi ve ergitme işlemi sonrası kristalizasyonun gerçekleşmeyeceği bir hızda hızlıca soğutulmaları gerekmektedir. Bu kapsamda, ergitme işleminin gerçekleştirileceği yüksek sıcaklığa dayanıklı alümina (Al₂O₃) potalar kullanılmıştır. Pota hacminin yarısını dolduracak şekilde potalara koyulan bileşim tozları MSE marka asansör fırında 1500 °C’de 1 saat ergitme işlemine tabi tutulmuştur. Ergitme işlemi sonrasında hızlı soğumanın sağlanması amacıyla eriyik haldeki bileşimin suya dökümü gerçekleştirilmiştir. Toz metalurjisi yöntemleri ile cam-seramik yapıları malzemeler üretileceği için suya dökümü yapılarak elde edilen malzemeler gezegensel değirmende 200 d/dk dönme hızında 1 saat süreyle tungsten karbür (WC) bilyeler kullanılarak öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen toz formundaki malzemelerin amorf yapıda olduklarını doğrulamak için faz analizleri gerçekleştirilmiştir. Faz analizi incelemelerinde amorf yapıda oldukları doğrulanan bileşimlerin kontrollü kristalizasyon parametrelerinin belirlenmesi ve kristalizasyon kinetiği çalışmalarının yapılabilmesi amacıyla termal analiz incelemeleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.3. Kontrollü kristalizasyon ısıl işleminin şematik gösterimi.

Şekillendirme için toz formundaki bileşimlere bağlayıcı olarak %2 oranında PVA ilave edilmiştir. Hazırlanan toz karışımı silindirik kalıp içerisinde tek eksenli pres kullanılarak 250 MPa basınç altında $\phi 15$ mm çapında ve yaklaşık 1 mm yüksekliğinde disk formuna getirilmiştir. Üretilen disk formundaki numuneler, termal analiz çalışmaları sonucunda belirlenen kontrollü kristalizasyon parametreleri kullanılarak, açık atmosferli fırında kristalizasyon ve sinterleme işlemine tabi tutulmuştur. Uygulanan ısıl işlem prosedürü şematik olarak Şekil 4.3’de verilmiştir. Üretilen bütün numunelere 500 °C’de 2 saat bağlayıcı giderme ve termal analiz verilerinden tespit edilen pik sıcaklıklarında (Tablo 5.2) 1 saat ve 3 saat kristalizasyon ve bu işlemleri takiben 1200 °C’de 30 dk sinterleme işlemi uygulanmıştır. Tüm ısıtma ve soğutma kademelerinde sıcaklık değişim hızı 5 °C/dk olarak ayarlanmıştır.

Cam-seramik malzemelerin üretim süreci Şekil 4.4’de grafiksel olarak özetlenmiştir.



Şekil 4.4. Cam-seramik malzemelerin üretimi ve karakterizasyonunda takip edilen işlem basamakları.

4.2. Hammadde ve Cam-Seramik Malzemelerin Karakterizasyonu

4.2.1. Termal analiz çalışmaları

Ergitme-hızlı soğutma yöntemiyle amorf yapıda elde edilen malzemelerin kontrollü kristalizasyon parametrelerinin belirlenmesi ve kristalizasyon kinetiği çalışmalarının yapılması amacıyla diferansiyel termal analizleri (DTA) gerçekleştirilmiştir. Termal analiz çalışmaları Perkin Elmer STA 6000/8000 cihazında 25µm'den küçük bileşim tozları kullanılarak farklı ısıtma hızlarında (5, 10 ve 15 °C/dk), 25-1200°C sıcaklık aralığında ve argon atmosferinde yapılmıştır.

Farklı ısıtma hızlarında gerçekleştirilen termal analiz çalışmaları camsı geçiş (T_g , endotermik pik) ve kristalizasyon pikleri (T_p , ekzotermik pik) tespit edilmiştir. Eğrilerden tespit edilen sıcaklık verileri kullanılarak Johson-Mehl-Avrami eşitliğini (denklem 4.1a) temel alan denklemler vasıtasıyla kinetik hesaplamalar gerçekleştirilmiştir. Denklem 4.1a yeniden düzenlenerek denklem 4.1b elde edilir [26].

$$1 - X = e^{-kt^n} \quad (4.1a)$$

$$\ln[-\ln(1 - X)] = n \ln k + n \ln t \quad (4.1b)$$

Denklem 4.1'de zaman "t", t zamanındaki kristallenme oranı "X", kristallenme türünü tanımlayan Avrami parametresi "n" ve reaksiyon hız sabiti "k" sembolleri ile belirtilmiştir.

Reaksiyon hız sabiti (k) ile sıcaklık arasındaki ilişki Arrhenius denklemi ile ifade edilir (denklem 4.2a). Denklem 4.2a yeniden düzenlenerek denklem 4.2b elde edilir [26].

$$k = V e^{-E_a/RT} \quad (4.2a)$$

$$\ln k = \ln V - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (4.2b)$$

Denklem 4.2'de frekans faktörü "V", aktivasyon enerjisi " E_a ", gaz sabiti "R" (8.314 J/molK) ve sıcaklık "T" sembolleri ile belirtilmiştir.

Denklem 4.1a'da belirtilen kristallenme türünü tanımlayan Avrami parametresinin (n) değeri denklem 4.3 ile hesaplanmaktadır [26].

$$n = \left(\frac{2.5}{\Delta T} \right) \left(\frac{T_p^2}{E_a/R} \right) \quad (4.3)$$

Denklem 4.3'te kristalizasyon pikinin yarı yüksekliğindeki genişliği “ ΔT ”, kristalizasyon pik sıcaklığı “ T_p ”, gaz sabiti “ R ” ve aktivasyon enerjisi “ E_a ” sembolleri ile belirtilmiştir.

Farklı kristalizasyon mekanizmaları için Avrami parametresi (n) değerleri Tablo 4.3'te verilmiştir. Büyüme mekanizması ve çekirdeklenme türü Avrami parametresine göre değişmektedir [26].

Tablo 4.3. Farklı kristalizasyon mekanizmaları için n değerleri [26,39].

Kristalizasyon Mekanizması	Avrami Parametresi (n)	
Hacim kristalizasyonu	3-boyutlu büyüme	4
	2-boyutlu büyüme	3
	1-boyutlu büyüme	2
Yüzey kristalizasyonu		1

Kissinger, Johson-Mehl-Avrami eşitliğinden yola çıkarak, farklı ısıtma hızlarında (β) elde edilen termal analiz eğrilerinden tespit edilen kristalizasyon pik sıcaklıklarını (T_p) kullanarak kristallenme aktivasyon enerjisini (E_a) denklem 4.4 ile hesaplamıştır. Viskoz akış aktivasyon enerjisinin (E_c) hesaplanması için Mahdevan ve arkadaşları tarafından denklem 4.5 uyarlanmıştır [26].

$$\ln \left[\frac{T_p^2}{\beta} \right] = \ln \left[\frac{E_a}{R} \right] - \ln V_a + \frac{E_a}{RT_p} \quad (4.4)$$

$$\ln \left[\frac{T_g^2}{\beta} \right] = \ln \left[\frac{E_g}{R} \right] - \ln V_g + \frac{E_g}{RT_g} \quad (4.5)$$

Denklem 4.4 ve 4.5'te, ısıtma hızı “ β ”, kristalizasyon pik sıcaklığı “ T_p ”, camsı geçiş sıcaklığı “ T_g ”, kristalizasyon aktivasyon enerjisi “ E_a ”, viskoz akış aktivasyon enerjisi “ E_g ”, kristalizasyon frekans faktörü “ V_a ”, viskoz akış frekans faktörü “ V_g ”, gaz sabiti “ R ” ile belirtilmiştir.

Aktivasyon enerjisinin hesaplanmasında yaygın olarak kullanılan bir diğer yöntemde Ozawa tarafından geliştirilmiştir (denklem 4.6).

$$\ln \beta = -1.0516 \frac{E_a}{RT_p} + C \quad (4.6)$$

Denklem 4.6’da ısıtma hızı (β), aktivasyon enerjisi “ E_a ” ve sabit “ C ” ile belirtilmiştir.

Denklem 4.4 ve 4.5’ten yararlanarak $1/T_p$ ’ye karşılık $\ln(T_p^2/\beta)$ ve $1/T_g$ ’ye karşılık $\ln(T_g^2/\beta)$ eğrileri çizilerek, eğri uydurma yöntemleriyle çizilen lineer eğrilerin eğim değerleri (E_a/R ve E_c/R) kullanılarak kristalizasyon aktivasyon enerjisi (E_a) ve viskoz akış aktivasyon enerjisi (E_c) ve ayrıca y-eksenini kestiği noktalar ($\ln(E_a/R) - \ln V_a$ ve $\ln(E_g/R) - \ln V_g$) kullanılarak sırasıyla kristalizasyon frekans faktörü ve viskoz akış frekans faktörü değerleri hesaplanmaktadır [26].

Denklem (4.6’dan yararlanarak $1/T_p$ ’ye karşılık $\ln \beta$ eğrisi çizilerek, eğri uydurma yöntemleriyle çizilen lineer eğrinin eğim değerinden ($-1.0516E_a/R$) faydalananarak aktivasyon enerjisi (E_a) değeri hesaplanmaktadır.

4.2.2. Faz analizleri

Cam-seramik malzemelerin üretiminde kullanılan hammaddelerin, ergitme-hızlı soğutma sonrası elde edilen malzemenin amorf yapıda olup olmadığının kontrolü ve kontrollü kristalizasyon ısıtma işlemleri sonucunda üretilen cam-seramik formundaki malzemelerin faz analizleri RIGAKU/D/Max/2200/PC marka x-ışınları difraktometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kontrollü kristalizasyon sonucu elde edilen cam-seramik formundaki malzemelerin hangi fazları içerdiği, ısıtma işlem parametrelerine ve katkılara bağlı olarak yapıda meydana gelen değişimler faz analizleri kullanılarak tespit edilmeye çalışılmıştır. Fazların tespiti için x-ışını paternleri karakteristik piklerin yer aldığı 20-60° tarama aralığında 2 °/dk tarama hızında ve Cu K α ışın demeti (dalga boyu, $\lambda=1.5408$ Å) kullanılarak alınmıştır. Sonuçlar MDI Jade 6 ve X’pert Highscore yazılımları kullanılarak analiz edilerek yapı içerisinde yer alan fazlar tespit edilmiştir.

4.2.3. Mikroyapı incelemeleri

Farklı şartlarda kontrollü kristalizasyon ısıtma işlemine tabi tutularak üretilen cam-seramik formundaki malzemelerin tane şekli/yapısı, faz oluşumları ve yüzey morfolojisi JEOL JSM 6060-LV taramalı elektron mikroskopu (SEM) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Mikroskobik incelemeler öncesinde cam-seramik formundaki numuneler SiC zımparalar kullanılarak 600, 800, 1000 ve 1200 grid zımpara kademelerinde zımparalanmış ve ardından 1 µm Al₂O₃ pasta ile parlatma işlemine tabi tutulmuştur. Parlatma işlemi sonrasında numuneler hacimce %5 HF içeren dağlama çözeltisi ile dağlanmıştır. Numune hazırlama işlemleri sonrasında numuneler 5 dk süreyle oda sıcaklığındaki saf su içerisinde temizlenmiştir. Elektron mikroskopu (SEM) ve enerji dağılım spektroskopisi (EDS) incelemeleri için numune yüzeyleri Polaron Range Sputter Coater SC7620 kaplama cihazı kullanılarak Au/Pd alaşımı ile kaplanmıştır.

4.2.4. Enerji dağılım spektroskopisi analizleri

Farklı şartlarda kontrollü kristalizasyon ısıtma işlemine tabi tutularak üretilen cam-seramik formundaki malzemelerin mikroyapısını oluşturan fazların/tanelerin kalitatif ve kantitatif element analizleri taramalı elektron mikroskopuna entegre halde çalışan Oxford-Inca 7274 marka enerji dağılım spektroskopisi (EDS) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

4.2.5. Yoğunluk ölçümleri

Kontrollü kristalizasyon ısıtma işlemi ile üretimi gerçekleştirilen farklı bileşimlerdeki cam-seramik malzemelerin yoğunluk ölçümleri Arşimet prensibine göre ölçülerek hesaplanmıştır. Disk formunda üretilen cam-seramik malzemelerin ağırlıkları etüvde 90°C'de 2 saat kurutulduktan sonra hassas terazide ölçülmüştür (W_k). Numuneler saf su dolu kaplara konularak suyun (kabın) bir ısıtıcı üzerinde 15 dk boyunca kaynaması sağlanmıştır. Ardından, yoğunluk ölçüm düzeneği kullanılarak su içerisinde asılı haldeki ağırlığı tartılmıştır (W_a). Daha sonra, numuneler sudan çıkartılarak kapiler etkilerle yüzeye tutunmuş olan fazla su, su emici özelliği bulunmayan bir bezle silinerek alınmıştır. Bu numunelerin ıslak ağırlıkları (W_d) hassas terazide tekrar ölçülmüştür.

Elde edilen tartım değerleri kullanılarak malzemelerin bulk yoğunluk (ρ_b) değerleri denklem 4.7 ve görünür gözenek miktarları (%) denklem 4.8 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Bulk yoğunluk, } \rho_b = \frac{W_k}{W_d - W_a} \cdot \rho_s \quad (4.7)$$

$$\text{Görünür gözenek miktarı (\%)} = \frac{W_d - W_k}{W_d - W_a} \cdot 100 \quad (4.8)$$

Denklemlerde, kuru haldeki numunenin ağırlık değeri “ W_k ”, sıvı içinde asılı haldeki ağırlık değeri “ W_a ”, sıvı emdirilmiş numunenin havadaki ağırlığı “ W_d ”, teorik malzeme yoğunluğu “ ρ_t ”, ölçümlerde kullanılan sıvının (saf su) yoğunluğu “ ρ_s ” ile belirtilmiştir. Ölçümlerde kullanılan sıvının (saf su) ölçümün yapıldığı andaki sıcaklık değerine karşılık gelen yoğunluk değeri hesaplamalarda kullanılmıştır.

Gerçekleştirilen ölçümler her bir numune için 3 kez tekrar edilmiş ve elde edilen sonuçların aritmetik ortalamaları alınarak ilgili değerler tespit edilmiştir.

4.3. Elektriksel Özelliklerin Belirlenmesi

4.3.1. Elektrotlama işlemi

Üretilen disk formundaki cam-seramik malzemelerin elektriksel özelliklerinin test edilebilmesi için malzemelerin elektrotlama işlemi gerçekleştirilmiştir. Elektrotlama işlemi malzeme yüzeylerinde elektriksel olarak iletken katmanların oluşturulması olarak tanımlanabilir. Oluşturulacak iletken tabaka, gerçekleştirilecek elektriksel özellik belirleme testleri esnasında yapısını koruyucu özellikte olmalıdır. Üretilen malzemelerin elektriksel özelliklerinin sıcaklıkla değişimleri gözlemleneceği için elektrot malzemesi olarak yüksek sıcaklığa dayanıklı gümüş pasta kullanılmıştır. Üretilen cam-seramik malzemelerin elektrotlama işlemi uygulanacak alt ve üst yüzeyleri 600, 800, 1000 ve 1200 numara SiC zımpara kademelerinde zımparalanma ve sonrasında ultrasonik banyoda 60 dk yıkanarak yüzeylerinde olabilecek kirliliklerden arındırma işlemlerinden sonra gerçekleştirilmiştir. Malzemeler yıkama işlemi sonrasında 80 °C’de 24 saat kurutulmuştur. Yüzeyleri hazır hale getirilen numunelerin her bir yüzeyine sırasıyla ince bir katman halinde gümüş pasta uygulaması yapılmıştır. Gümüş pasta uygulaması yapılmış numunelerin yüzeylerindeki iletken gümüş katmanlarının oluşması için numuneler 500 °C’de (5 °C/dk ısıtma ve soğutma hızı) 1 saat süreyle ısıl işleme tabi tutularak elektriksel ölçümlere hazır hale getirilmiştir.

4.3.2. Dielektrik özelliklerin tespiti

Elektrotlanmış cam-seramik malzemelerin elektriksel özelliklerinin tayini için GW INSTEK LCR-8110G LCR (İndüktans, kapasitans ve direnç) metre cihazı

kullanılmıştır. Malzemelerin kapasitans (C) ve dielektrik kayıp ($\tan\delta$) değerleri oda sıcaklığında ve 100 Hz – 10 MHz frekans aralığında gerçekleştirilen ölçümler sonucunda tespit edilmiştir. Elde edilen kapasitans değerlerinden denklem 2.6’da verilen eşitlik yardımıyla malzemelerin dielektrik sabit (ϵ_r) değerleri hesaplanmıştır. Ayrıca, dielektrik sabit ve dielektrik kayıp değerlerinin sıcaklıkla değişiminin incelenmesi için 5 °C/dk ısıtma hızında 25 °C’den 500 °C’ye kadar 100Hz, 1kHz, 10 kHz, 100 kHz ve 1 MHz frekans değerlerinde ölçümler gerçekleştirilmiştir.

4.3.3. Polarizasyon-elektrik alan (P-E) döngüsü ölçümleri

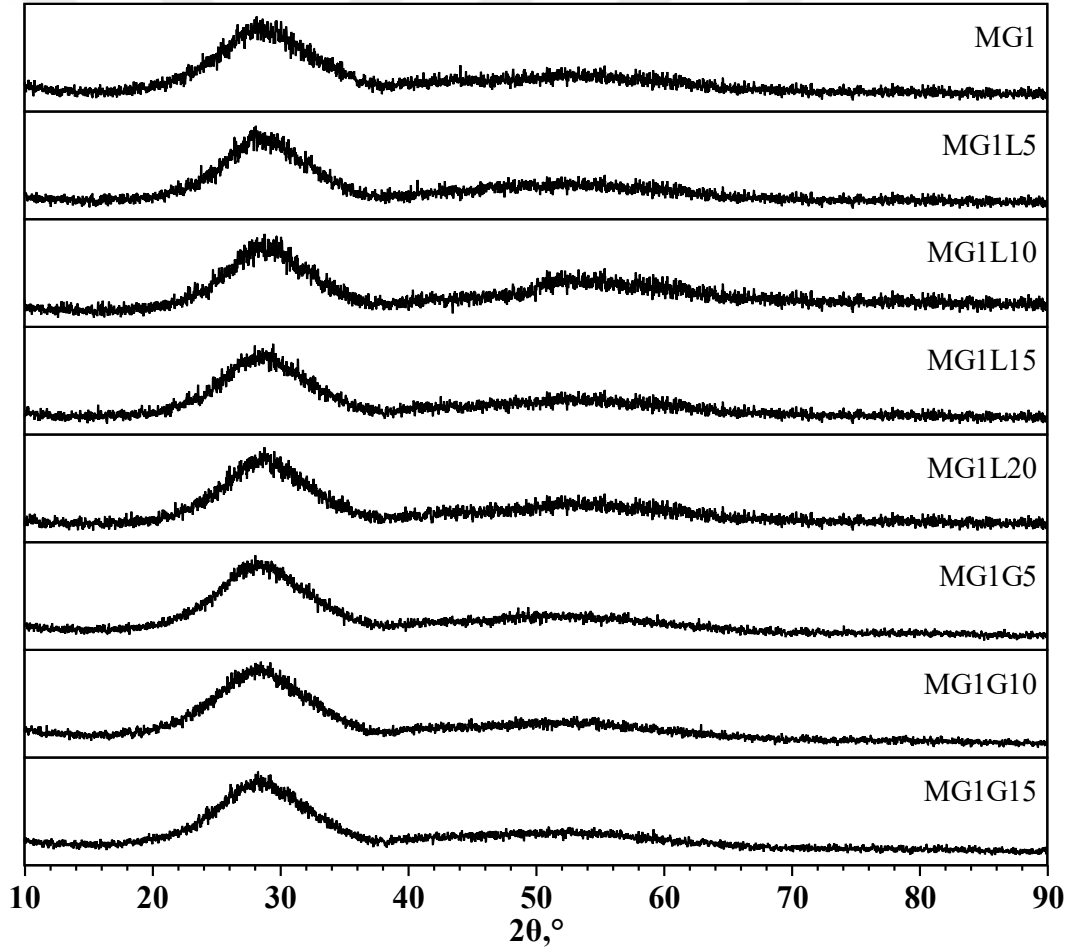
Elektrotlanmış cam-seramik malzemelerin elektrik alan altında polarizasyonlarında meydana gelen değişimi gözlemlemek adına polarizasyon-elektrik alan (P-E) döngüsü ölçümleri Radiant Precision LC test sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Polarizasyon-elektrik alan ölçümleri 10 – 40 kV/cm elektrik alan değerleri arasında, üçgen dalga kullanılarak 20 Hz (50 ms periyot) frekansta gerçekleştirilmiştir. Ölçüm sonucu elde edilen P-E döngülerinden malzemelerin zorlayıcı elektrik alan (E_c), kalıntı polarizasyon (P_r) değerleri tespit edilmiştir.

5. DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELEME

5.1. Ergitme-hızlı soğutma işlemi sonrasında malzemelerin analizleri

5.1.1. Faz analizleri

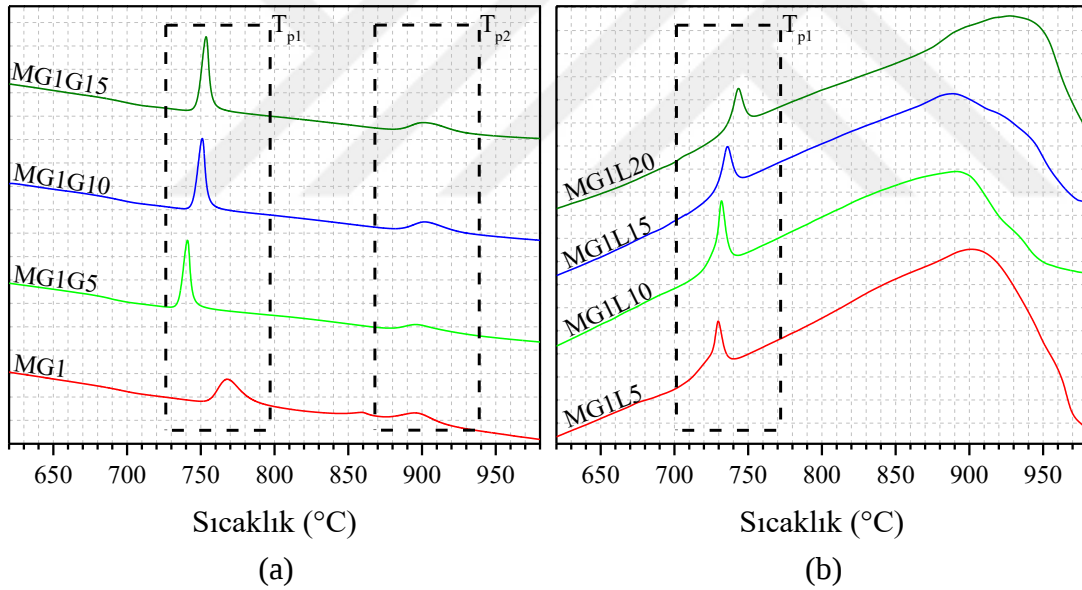
Niobat esaslı cam seramik malzemelerin üretimi için belirlenen toz bileşimlerinin (Tablo 4.2) ergitme-hızlı soğutma işlemi sonrasında amorf yapıda olup olmadıklarının kontrolü için gerçekleştirilen faz analizlerinin sonuçları Şekil 5.1’de verilmiştir. Elde edilen x-ışını difraksiyon paternlerinden ergitme ve takiben hızlı soğutma işlemi sonrasında tüm bileşimlerdeki malzemelerin amorf yapılı oldukları tespit edilmiştir.



Şekil 5.1. Katkısız baz bileşimin ve farklı oranlarda La_2O_3 ve Gd_2O_3 katkılı bileşimlerin ergitme-hızlı soğutma işlemi sonrası x-ışını difraksiyon paternleri.

5.1.2. Termal analiz

Çalışmada ergitme ve takiben hızlı soğutma ile üretimi gerçekleştirilen farklı bileşimlere sahip amorf yapılı malzemelerin 10 °C/dk ısıtma hızında elde edilen DTA eğrilerinin 620 – 980 °C aralığındaki bölümleri Şekil 5.2’te verilmiştir. Termal analiz eğrilerinde ekzotermik piklerden daha düşük sıcaklıkta gözlemlenen endotermik pikten cam geçiş sıcaklığı (T_g) ve daha yüksek sıcaklıklarda yer alan ekzotermik piklerden de kristalizasyon pik sıcaklıkları (T_p) tespit edilmiştir. La_2O_3 ve Gd_2O_3 katkısıyla birlikte katkısız bileşime göre (MG1) pik sıcaklıklarının düştüğü gözlemlenmiştir. Elde edilen termal analiz eğrilerinde farklı sıcaklıklarda 2 tane ekzotermik pik, yapı içerisinde farklı fazların kristallenebileceğini göstermektedir. Tespit edilen pik sıcaklıkları kullanılarak malzemelere farklı sıcaklıklarda ve sürelerde kontrollü kristalizasyon ısıl işlemi uygulanmış ve devamında faz analizleri gerçekleştirilerek bu sıcaklıklarda kristallenen fazların tespitine yönelik çalışmalar yapılmıştır.



Şekil 5.2. Farklı bileşimlerdeki camlardan 10 °C/dk ısıtma hızında elde edilen DTA eğrileri: (a) katkısız baz bileşim ve Gd_2O_3 katkılı bileşimler, (b) La_2O_3 katkılı bileşimler.

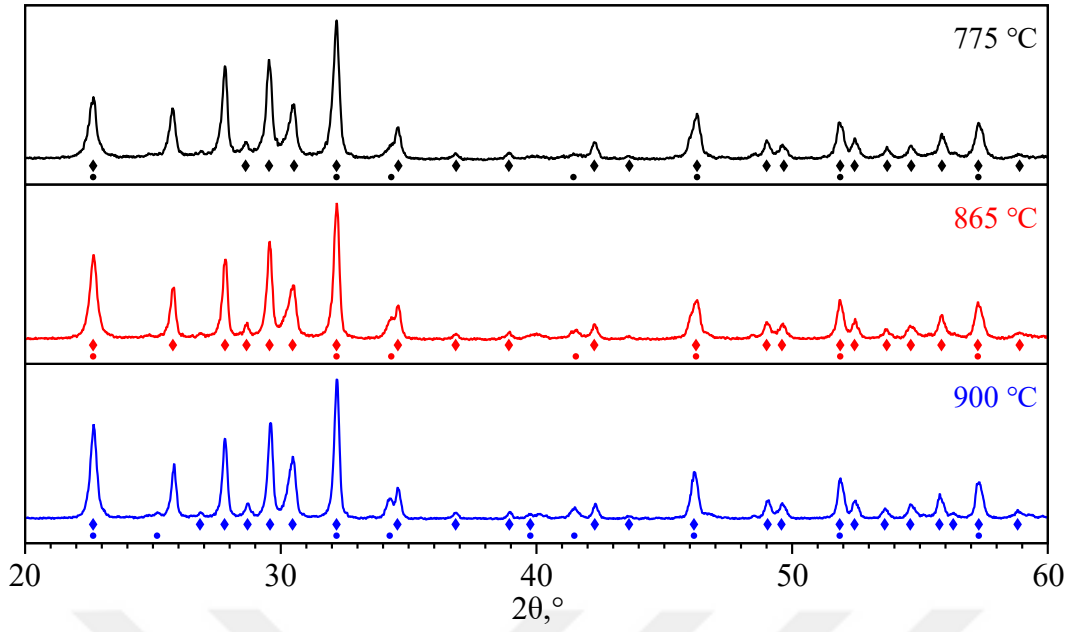
5.2. Kontrollü kristalizasyon işlemi sonrasında malzemelerin karakterizasyonu

Ergitme-hızlı soğutma işlemi sonrasında elde edilen amorf yapılı malzemelerin termal analiz verilerinden tespit edilen pik sıcaklıklarına göre belirlenen kontrollü kristalizasyon parametrelerine göre malzemelere ısıl işlem uygulanarak cam-seramik formunda malzemeler üretilmiştir. Üretilen numunelerin karakterizasyonu için faz

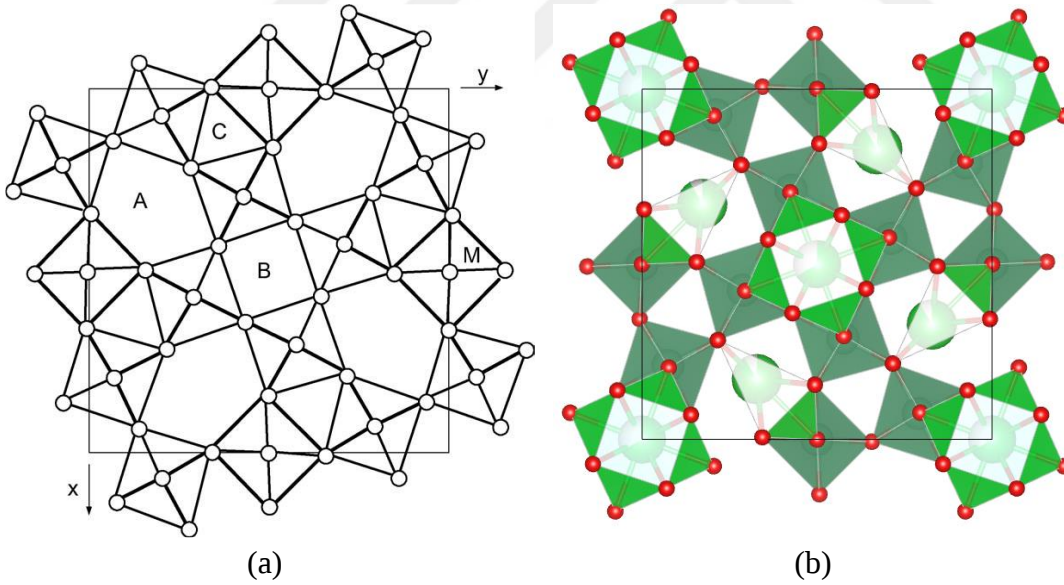
analizleri, taramalı elektron mikroskobu ile mikroyapı incelemeleri ve enerji dağılım spektroskopisi analizleri gerçekleştirilmiştir. Farklı ısıtma hızlarında elde edilen termal analiz eğrilerinden tespit edilen karakteristik sıcaklık değerleri kullanılarak farklı bileşimdeki camların kristalizasyon kinetikleri ile ilgili hesaplamalar yapılmıştır. Arşimet yöntemi ile üretilen malzemelerin bulk yoğunluk değerleri ve görünür gözenek miktarları hesaplanmıştır. Elektriksel özelliklerin karakterizasyonu için frekansa bağlı dielektrik sabit ve dielektrik kayıp ölçümleri, sıcaklığa bağlı dielektrik sabit ve dielektrik kaybın değişimi ölçümleri ve elektrik alan – polarizasyon (P-E) döngüsü ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

5.2.1. Faz analizleri

MG1 kodlu baz bileşim kullanılarak termal analiz verilerinden elde edilen pik sıcaklıklarında (775, 865 ve 900 °C) kristallenen fazların tespitine yönelik olarak toz formundaki malzemelere alümina kroze içerisinde 5 saat süreyle ısıtma işlemi tabi tutulmuştur. Uygulanan ısıtma işlemi sonrası elde edilen malzemelerin faz analizleri Şekil 5.3'te verilmiştir. Uygulanan ısıtma işlemleri sonucunda yapıda birincil faz olarak tetragonal tungsten bronz (TTB) yapıda $(\text{Sr}_{4-(m-n)}\text{Ba}_{(m-n)})\text{Ba}_n(\text{K,Na})_{(2-2n)}\square_n\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ ($\square$ boşluk, $\text{A}_4\text{B}_2\text{C}_4\text{M}_{10}\text{X}_{30}$ yapısındaki C konumu) ($\blacklozenge$) fazının, ikincil faz olarak kübik perovskit yapıdaki NaNbO_3 ($\bullet$) fazının kristallendiği tespit edilmiştir. 865 °C'de ve 900 °C'de gerçekleştirilen ısıtma işlemleri sonucunda 22.68°, 34.3°, 46.3°'de yer alan karakteristik NaNbO_3 piklerinin şiddetlerindeki artış, artan sıcaklıkla birlikte NaNbO_3 fazının kristallenme miktarının arttığını göstermektedir. Şekil 5.4a'da $\text{A}_4\text{B}_2\text{C}_4\text{M}_{10}\text{X}_{30}$ ($\text{X}=\text{O},\text{F}$) genel formülüne sahip tetragonal tungsten bronz kristal yapısının [100] doğrultusundaki görünümü verilmiştir. Büyük katyonlar 15 koordinasyon numarasına sahip pentagonal boşluklara (A) ve 12 koordinasyon numarasına sahip kare boşluklara (B), küçük katyonlar ise 9 koordinasyon numarasına sahip üçgen boşluklara (C), küçük ve yüksek yüklü katyonlar ise oktahedral boşluklara (M) yerleşmektedir. TTB yapıda belirtilen kristalografik boşluklara yerleşebilen çeşitli iyonlar Tablo 5.1'de verilmiştir [49,50].



Şekil 5.3. MG1 kodlu bileşimin farklı kristalizasyon sıcaklıklarında ısıtıl işlemi sonrası x-ışını difraksiyon paternleri (◆: $(\text{Sr}_{4-(m-n)}\text{Ba}_{(m-n)})\text{Ba}_n(\text{K,Na})_{(2-2n)}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$, ●: NaNbO_3).

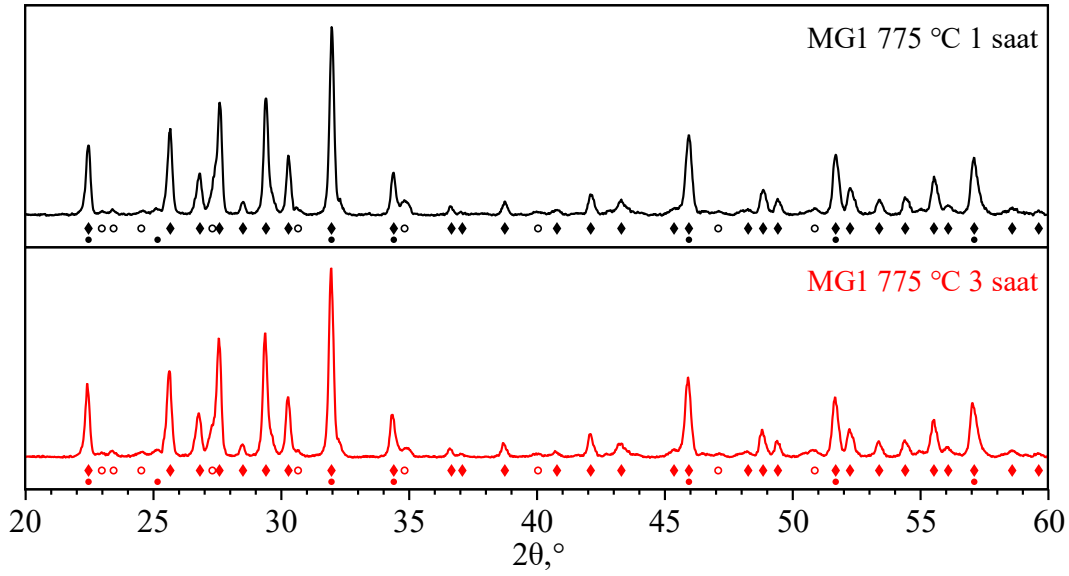


Şekil 5.4. (a) $\text{A}_4\text{B}_2\text{C}_4\text{M}_{10}\text{X}_{30}$ ($\text{X}=\text{O}, \text{F}$) formülüne sahip tetragonal tungsten bronz kristal yapısının (b) stronsiyum baryum niobat kristal yapısının [001] yönündeki görünümü [50].

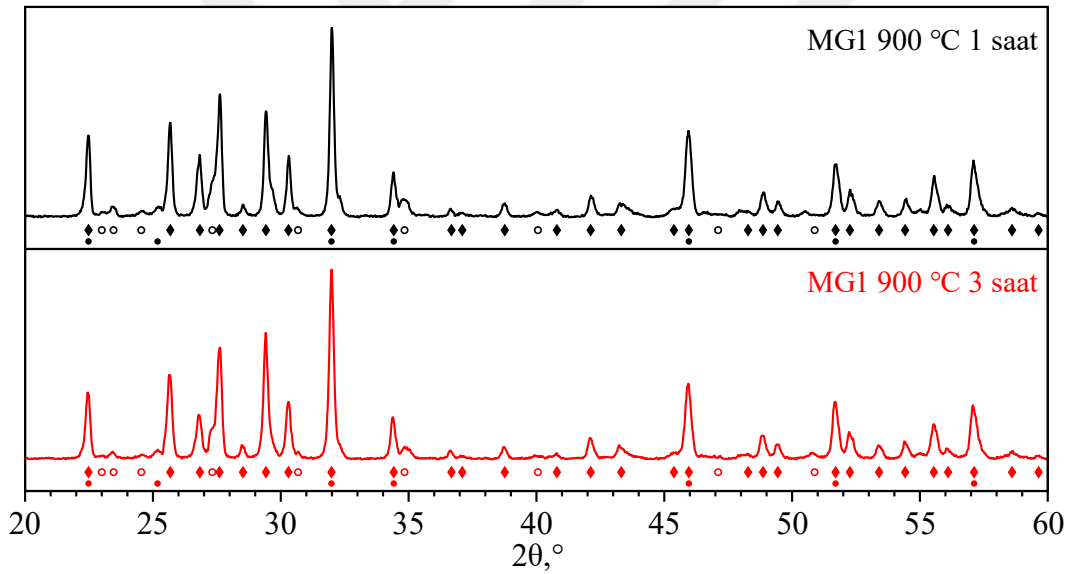
Tablo 5.1. Tetragonal tungsten bronz yapıdaki farklı kristalografik boşluklara yerleşebilen çeşitli iyonlar [49,50].

Gösterim	İyonlar
A	K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Tl^+ Ca^{+2} , Sr^{+2} , Ba^{+2} , Pb^{+2}
B	Na^+ , K^+ , Ag^+ Ca^{+2} , Sr^{+2} , Ba^{+2} , Cd^{+2} , Eu^{+2} , Pb^{+2} Ln^{+3} , Bi^{+3} vb. Ce^{+4} , Th^{+4} , U^{+4} vb.
C	Li^+ , Na^+ Mg^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} vb.
M	Mg^{+2} , V^{+2} , Fe^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} V^{+3} , Mn^{+3} , Fe^{+3} Ti^{+4} , Zr^{+4} , Sn^{+4} , Nb^{+4} V^{+5} , Nb^{+5} , Ta^{+5} , W^{+5} Mo^{+6} , W^{+6}
X	F^- , O^{-2}

Termal analiz verilerinden elde edilen kristalizasyon pik sıcaklıklarına göre farklı bileşimdeki malzemelere uygulanan kontrollü kristalizasyon ısı işlemi sonucunda malzemelerin yapılarında kristallenen fazların tespitine yönelik faz analizleri gerçekleştirilmiştir. MG1 kodlu baz bileşime 775 °C’de ve 900 °C’de 1 saat ve 3 saat süreyle uygulanan kontrollü kristalizasyon ısı işlemi sonucunda elde edilen x-ışını difraksiyon paternleri ve tespit edilen fazlar Şekil 5.5 ve Şekil 5.6’da gösterilmiştir. $(Sr_{4-(m-n)}Ba_{(m-n)})Ba_n(K,Na)_{(2-2n)}Nb_{10}O_{30}$ (♦) fazının yapıda kristallenen birincil faz olduğu ve bunun yanında ikincil faz olarak $NaNbO_3$ (●) fazının ve eser miktarda $(K_xBa_{1-x})(Al_ySi_{1-y})_4O_8$ (○) ($x=0.4$ ve $y=0.355$) fazının kristallendiği tespit edilmiştir. Eser miktarda tespit edilen fazda yer alan alüminyumun, bileşimlerde yer almamasına rağmen ergitme-döküm işlemleri için kullanılan alümina potadan bileşimlere geçtiği düşünülmektedir. Alümina potadan cam bileşimine karışan alüminyumun, kristallenen tanelerin birbiriyle daha iyi bağlanmalarını sağlamak adına 1200 °C’de 30 dk gerçekleştirilen sinterleme kademesinde eser miktarda potasyum baryum alümina silikat fazının oluşumuna neden olduğu düşünülmektedir.



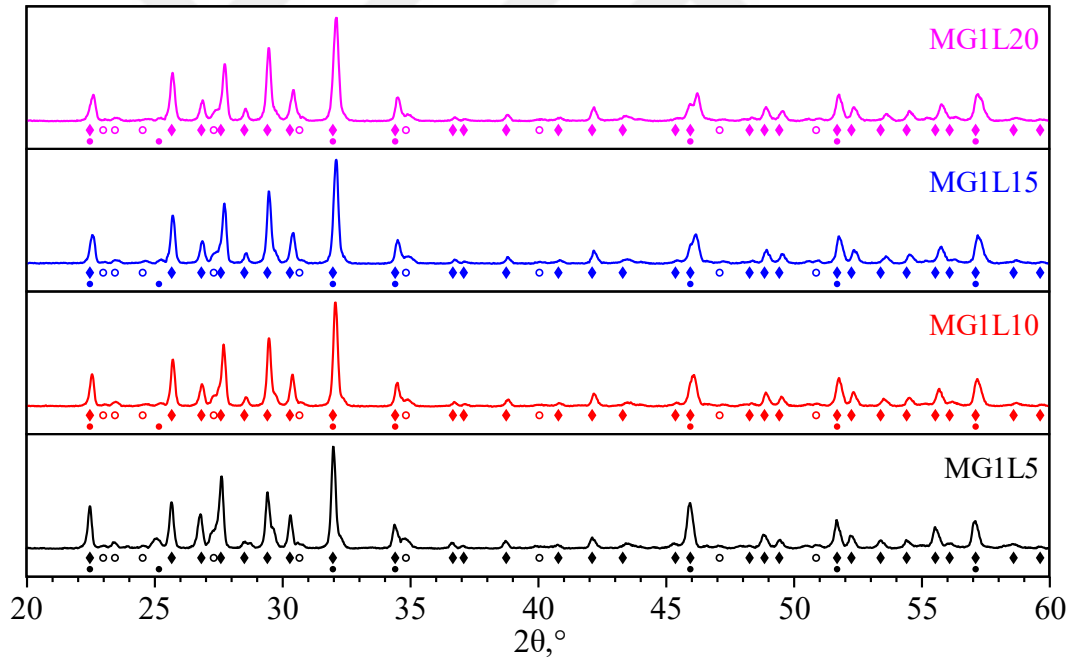
Şekil 5.5. MG1 kodlu bileşime 775°C'de 1 saat ve 3 saat kontrollü kristalizasyon işlemi sonrası x-ışını difraksiyon paternleri (♦: $(\text{Sr}_{4-(m-n)}\text{Ba}_{(m-n)})\text{Ba}_n(\text{K,Na})_{(2-2n)}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$, ●: NaNbO_3 ○: $(\text{K}_x\text{Ba}_{1-x})(\text{Al}_y\text{Si}_{1-y})_4\text{O}_8$).



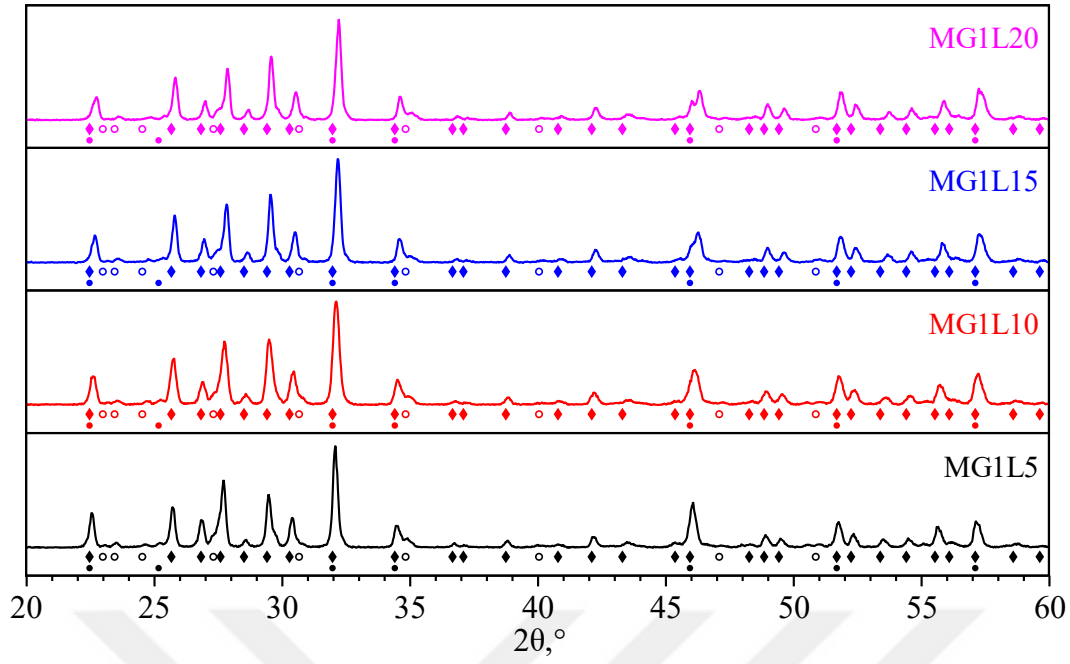
Şekil 5.6. MG1 kodlu bileşime 900°C'de 1 saat ve 3 saat kontrollü kristalizasyon işlemi sonrası x-ışını difraksiyon paternleri (♦: $(\text{Sr}_{4-(m-n)}\text{Ba}_{(m-n)})\text{Ba}_n(\text{K,Na})_{(2-2n)}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$, ●: NaNbO_3 ○: $(\text{K}_x\text{Ba}_{1-x})(\text{Al}_y\text{Si}_{1-y})_4\text{O}_8$).

MG1 kodlu baz bileşime farklı oranlarda La_2O_3 katkılanarak 750 °C'de ve 910 °C'de 1 saat ve 3 saat süreyle uygulanan kontrollü kristalizasyon ısıl işlemi sonucunda elde edilen x-ışını difraksiyon desenleri ve tespit edilen fazlar Şekil 5.7 - 5.10'da verilmiştir. La_2O_3 katkısı ile birlikte camın yapısında yeni ve/veya farklı bir fazın kristallenme durumu tespit edilmemiştir ve katkısız bileşimde olduğu gibi birincil faz olarak $(\text{Sr}_{4-(m-n)}\text{Ba}_{(m-n)})\text{Ba}_n(\text{K,Na})_{(2-2n)}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ (♦) fazının yapıda kristallenen birincil faz olduğu ve bunun yanında ikincil faz olarak NaNbO_3 (●) fazının ve eser miktarda

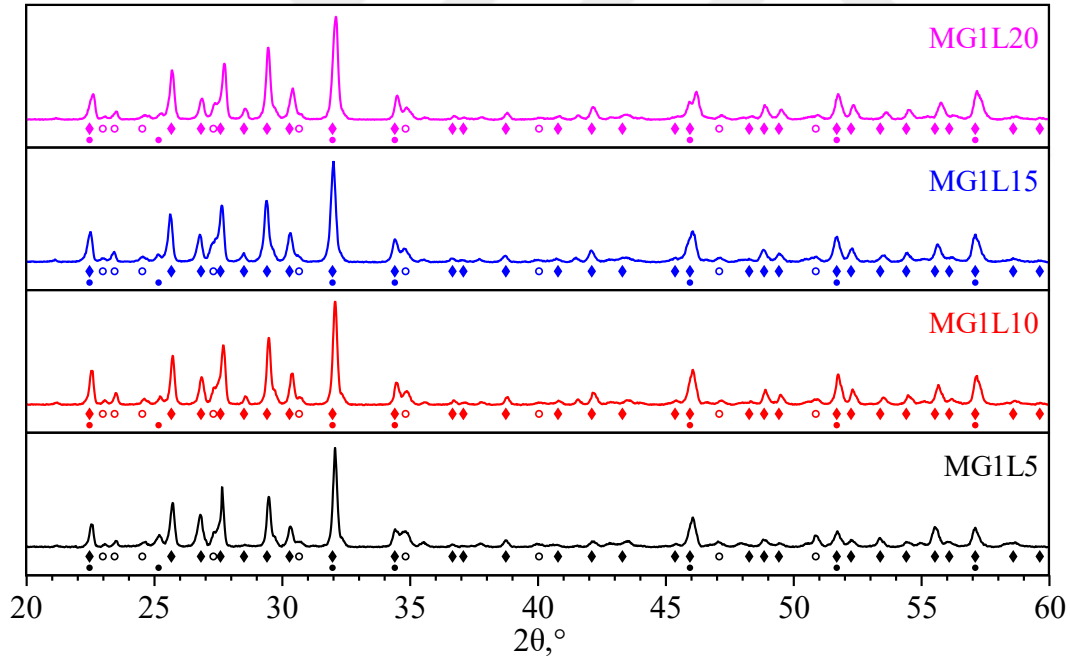
$(K_xBa_{1-x})(Al_ySi_{1-y})_4O_8$ (○) fazının kristallendiği tespit edilmiştir. Artan oranlarda La_2O_3 katkısı ile birlikte yapıda yeni fazların oluşumu gözlemlenmemesine rağmen pik pozisyonlarında değişimler gözlemlenmiştir. 775 °C'de ve 900 °C'de uygulanan 1 ve 3 saatlik ısıtıl işlem sonucunda %1.5 mol La_2O_3 katkısına kadar pik pozisyonlarının daha büyük 2θ değerlerine doğru kaydığı ve %2.0 mol La_2O_3 katkısı ile birlikte pik pozisyonlarının daha düşük 2θ değerlerine kaydığı tespit edilmiştir. Yeni bir faz oluşumuna sebebiyet vermeksizin La_2O_3 içeriğine bağlı olarak meydana gelen pik pozisyonlarındaki yüksek 2θ değerlerine doğru kayma kristallenen $(Sr_{4-(m-n)}Ba_{(m-n)})Ba_n(K,Na)_{(2-2n)}Nb_{10}O_{30}$ fazının latis parametrelerinde düşüşü göstermektedir. La^{+3} iyon yarıçapı (1.03 Å), Sr^{+2} (1.12 Å) ve Ba^{+2} (1.34 Å) iyon yarıçaplarından düşük olduğundan dolayı La^{+3} iyonları kristal yapı içerisinde Sr^{+2} ve Ba^{+2} iyonlarının yerine geçerek latis parametresinin düşüşüne neden olmaktadır. Benzer etkiler $(BaO, Na_2O)-Nb_2O_5-SiO_2$, $Na_2O-BaO-Nb_2O_5-SiO_2$, $SrO-BaO-Nb_2O_5-B_2O_3$ cam-seramik bileşimlerinde de gözlemlenmiştir [3,47,51,52].



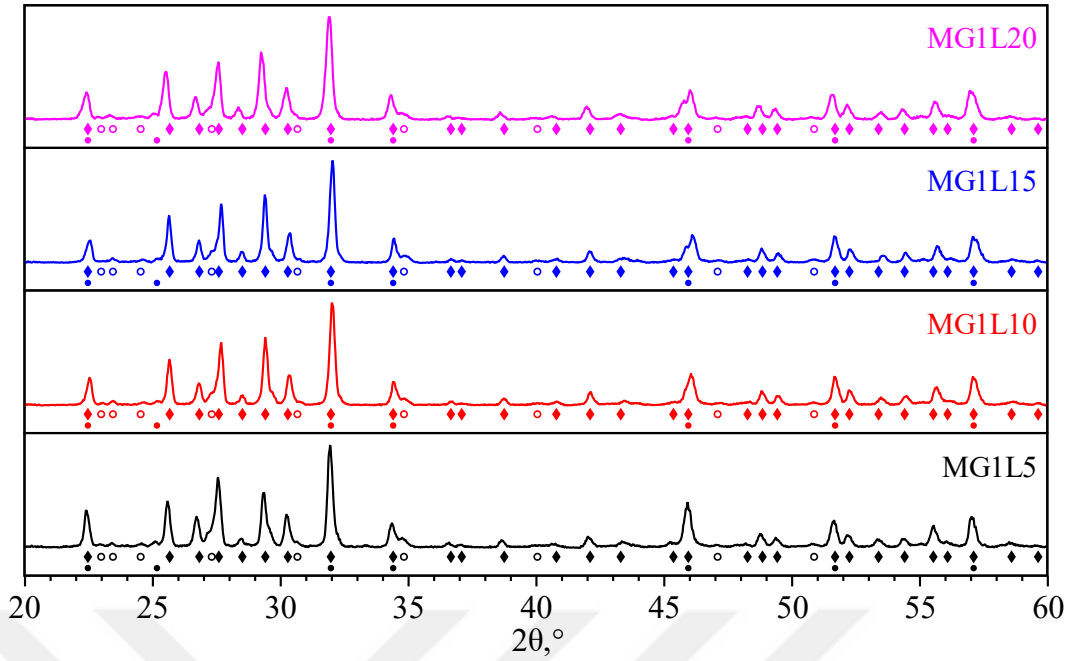
Şekil 5.7. Farklı oranlarda La_2O_3 katkılı bileşime sahip numunelerin 775°C'de 1 saat kontrollü kristalizasyon işlemi sonrası x-ışını difraksiyon paternleri (◆: $(Sr_{4-(m-n)}Ba_{(m-n)})Ba_n(K,Na)_{(2-2n)}Nb_{10}O_{30}$, ●: $NaNbO_3$ ○: $(K_xBa_{1-x})(Al_ySi_{1-y})_4O_8$).



Şekil 5.8. Farklı oranlarda La_2O_3 katkılı bileşime sahip numunelerin 775°C 'de 3 saat kontrollü kristalizasyon işlemi sonrası x-ışını difraksiyon paternleri (♦: $(\text{Sr}_{4-(m-n)}\text{Ba}_{(m-n)})\text{Ba}_n(\text{K,Na})_{(2-2n)}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$, ●: NaNbO_3 ○: $(\text{K}_x\text{Ba}_{1-x})(\text{Al}_\gamma\text{Si}_{1-y})_4\text{O}_8$).



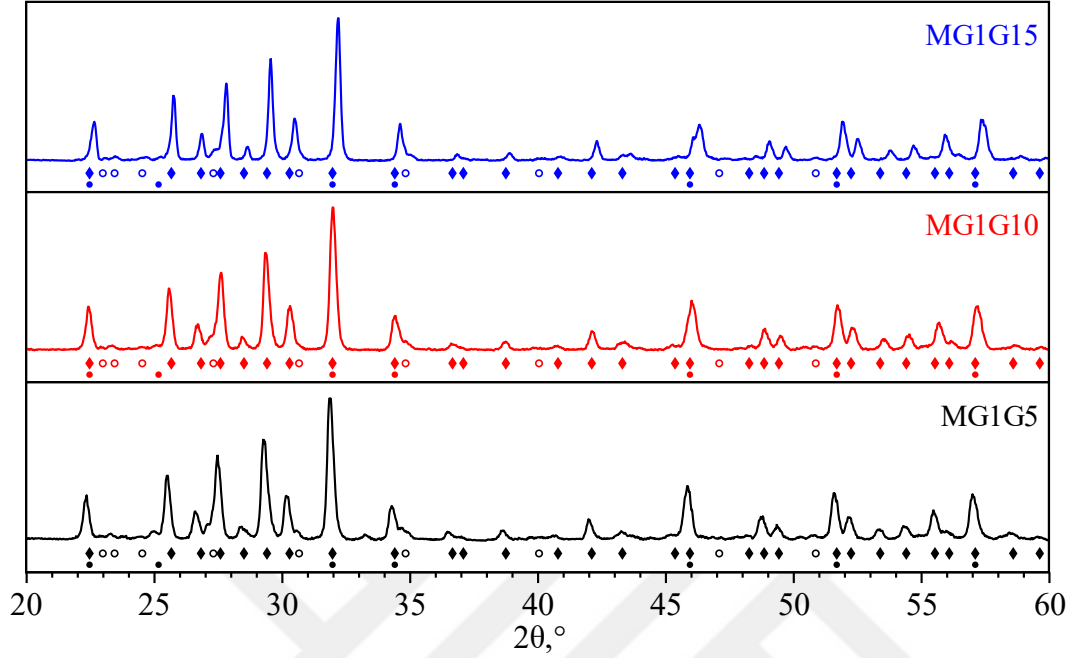
Şekil 5.9. Farklı oranlarda La_2O_3 katkılı bileşime sahip numunelerin 900°C 'de 1 saat kontrollü kristalizasyon işlemi sonrası x-ışını difraksiyon paternleri (♦: $(\text{Sr}_{4-(m-n)}\text{Ba}_{(m-n)})\text{Ba}_n(\text{K,Na})_{(2-2n)}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$, ●: NaNbO_3 ○: $(\text{K}_x\text{Ba}_{1-x})(\text{Al}_\gamma\text{Si}_{1-y})_4\text{O}_8$).



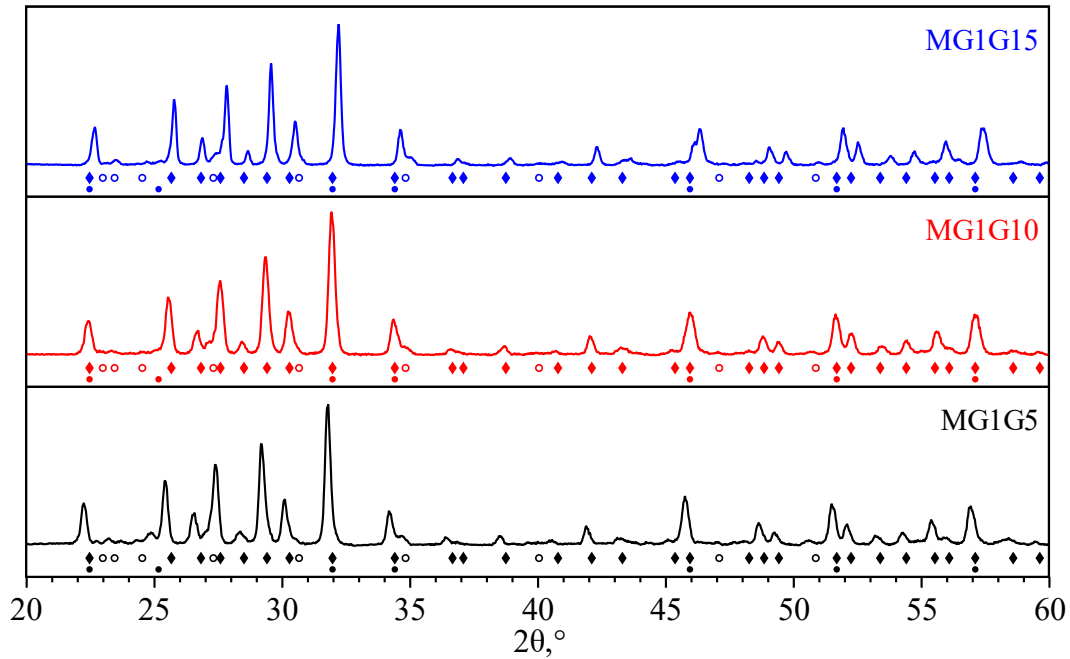
Şekil 5.10. Farklı oranlarda La_2O_3 katkılı bileşime sahip numunelerin 900°C 'de 3 saat kontrollü kristalizasyon işlemi sonrası x-ışını difraksiyon paternleri (◆: $(\text{Sr}_{4-(m-n)}\text{Ba}_{(m-n)})\text{Ba}_n(\text{K,Na})_{(2-2n)}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$, ●: NaNbO_3 ○: $(\text{K}_x\text{Ba}_{1-x})(\text{Al}_y\text{Si}_{1-y})_4\text{O}_8$).

MG1 kodlu baz bileşime farklı oranlarda Gd_2O_3 katkılanarak 750°C 'de ve 910°C 'de 1 saat ve 3 saat süreyle uygulanan kontrollü kristalizasyon ısıtma işlemi sonucunda elde edilen x-ışını difraksiyon desenleri ve tespit edilen fazlar Şekil 5.11 - 5.14'te verilmiştir. Gd_2O_3 katkısı ile birlikte yeni bir fazın kristallenme durumu tespit edilmemiştir ve katkısız bileşimde olduğu gibi birincil faz olarak $(\text{Sr}_{4-(m-n)}\text{Ba}_{(m-n)})\text{Ba}_n(\text{K,Na})_{(2-2n)}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ (◆) fazının yapıda kristallenen birincil faz olduğu ve bunun yanında ikincil faz olarak NaNbO_3 (●) fazının ve eser miktarda $(\text{K}_x\text{Ba}_{1-x})(\text{Al}_y\text{Si}_{1-y})_4\text{O}_8$ (○) fazının kristallendiği tespit edilmiştir. Gd_2O_3 katkısı ile birlikte yapıda yeni fazların oluşumu gözlemlenmemesine rağmen pik pozisyonlarında değişimler gözlemlenmiştir. 750°C 'de uygulanan 1 ve 3 saatlik ısıtma işlemi sonucunda %0.5 mol Gd_2O_3 katkısı ile birlikte pik pozisyonlarının daha düşük 2θ değerlerine doğru ve artan Gd_2O_3 miktarı ile birlikte pik pozisyonlarının daha yüksek 2θ değerlerine kaydığı tespit edilmiştir. 900°C 'de uygulanan 1 ve 3 saatlik ısıtma işlemleri sonucunda pik pozisyonlarının artan Gd_2O_3 miktarı ile birlikte daha yüksek 2θ değerlerine kaydığı belirlenmiştir. Yeni bir faz oluşumuna sebebiyet vermeksizin Gd_2O_3 içeriğine bağlı olarak meydana gelen pik pozisyonlarındaki değişim kristallenen fazların latis parametrelerindeki değişimi göstermektedir. Gd^{+3} iyon yarıçapı ($0.938 \text{ \AA}$), Sr^{+2} ($1.12 \text{ \AA}$) ve Ba^{+2} ($1.34 \text{ \AA}$) iyon yarıçaplarından düşük olduğundan dolayı Gd^{+3} iyonları kristal yapı içerisinde Sr^{+2} ve Ba^{+2} iyonlarının yerine

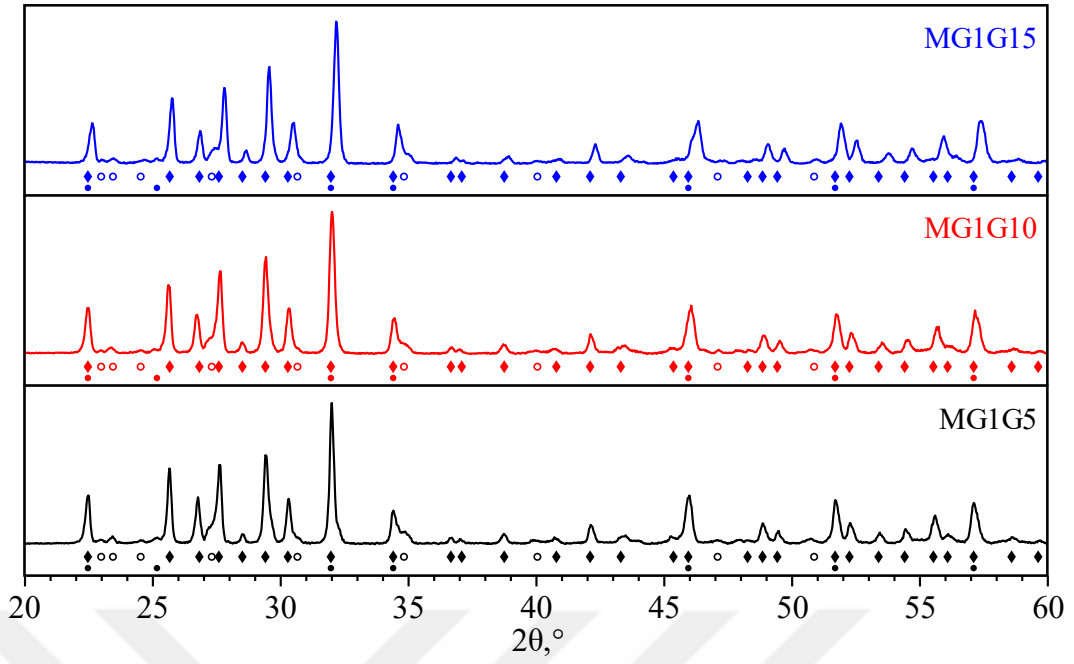
geçerek $(\text{Sr}_{4-(m-n)}\text{Ba}_{(m-n)})\text{Ba}_n(\text{K,Na})_{(2-2n)}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ fazının latis parametresinin düşüşüne neden olmaktadır. Benzer etkiler $\text{BaO-Na}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$, $\text{SrO-BaO-Nb}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ ve $\text{BaO-K}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ cam-seramik bileşimlerinde de gözlemlenmiştir [4,45,53].



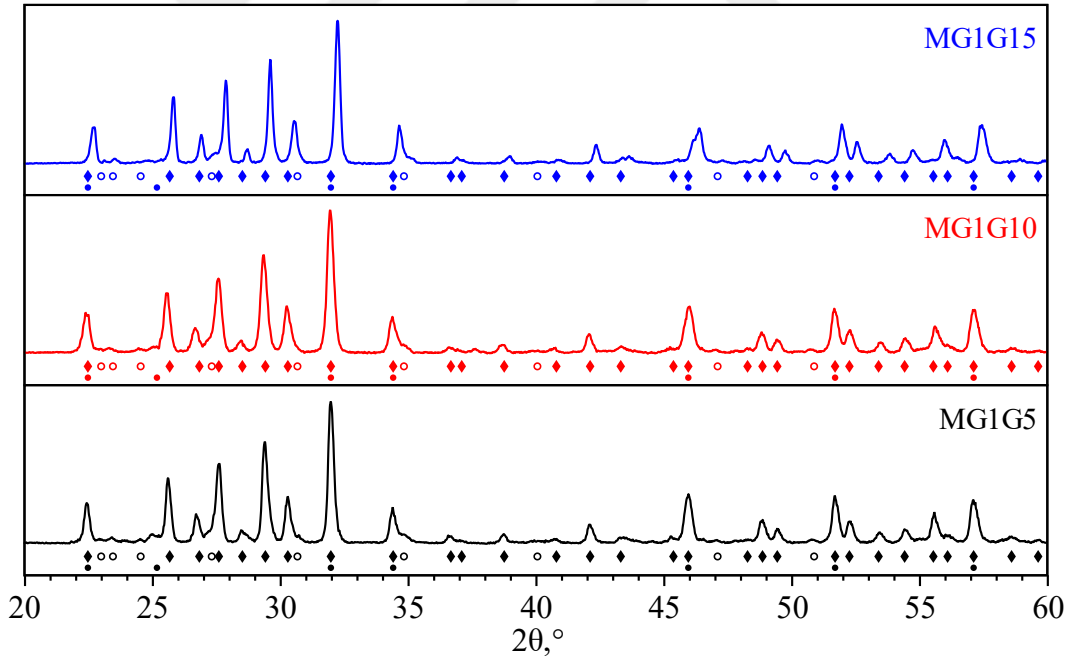
Şekil 5.11. Farklı oranlarda Gd_2O_3 katkıli bileşime sahip numunelerin 750°C 'de 1 saat kontrollü kristalizasyon işlemi sonrası x-ışını difraksiyon paternleri (♦: $(\text{Sr}_{4-(m-n)}\text{Ba}_{(m-n)})\text{Ba}_n(\text{K,Na})_{(2-2n)}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$, ●: NaNbO_3 ○: $(\text{K}_x\text{Ba}_{1-x})(\text{Al}_y\text{Si}_{1-y})_4\text{O}_8$).



Şekil 5.12. Farklı oranlarda Gd_2O_3 katkıli bileşime sahip numunelerin 750°C 'de 3 saat kontrollü kristalizasyon işlemi sonrası x-ışını difraksiyon paternleri (♦: $(\text{Sr}_{4-(m-n)}\text{Ba}_{(m-n)})\text{Ba}_n(\text{K,Na})_{(2-2n)}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$, ●: NaNbO_3 ○: $(\text{K}_x\text{Ba}_{1-x})(\text{Al}_y\text{Si}_{1-y})_4\text{O}_8$).



Şekil 5.13. Farklı oranlarda Gd_2O_3 katkılı bileşime sahip numunelerin $910^\circ C$ 'de 1 saat kontrollü kristalizasyon işlemi sonrası x-ışını difraksiyon paternleri (◆: $(Sr_{4-(m-n)}Ba_{(m-n)})Ba_n(K,Na)_{(2-2n)}Nb_{10}O_{30}$, ●: $NaNbO_3$ ○: $(K_xBa_{1-x})(Al_ySi_{1-y})_4O_8$).



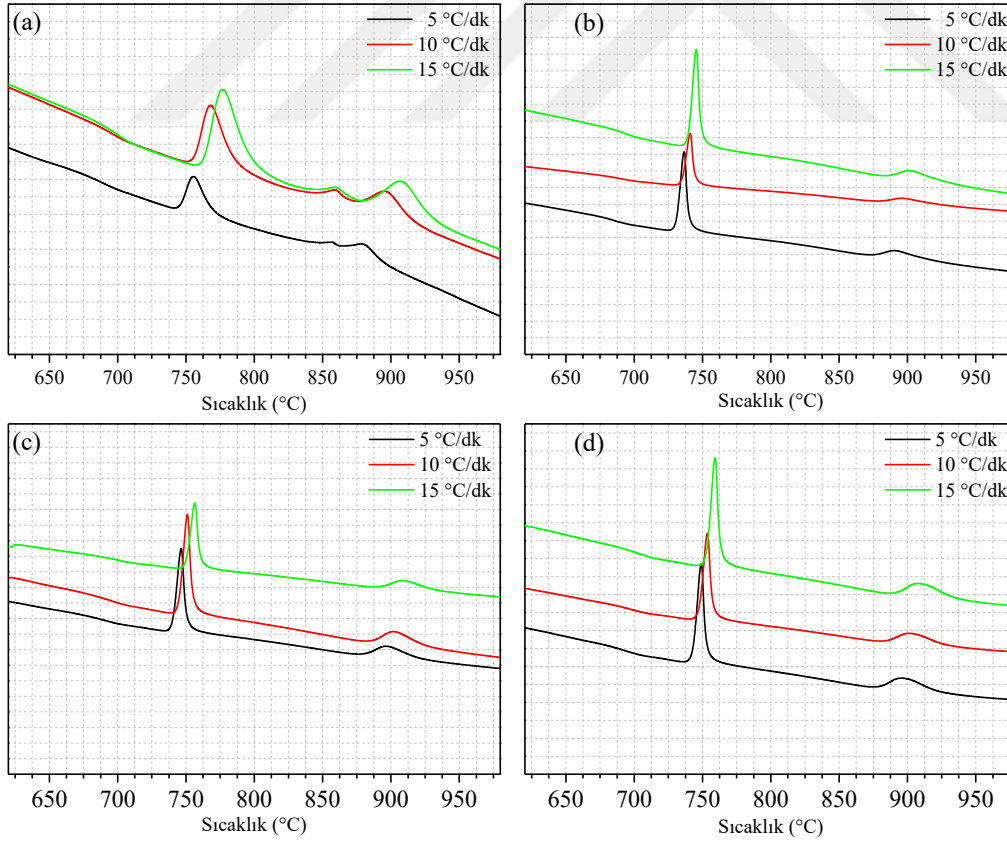
Şekil 5.14. Farklı oranlarda Gd_2O_3 katkılı bileşime sahip numunelerin $910^\circ C$ 'de 3 saat kontrollü kristalizasyon işlemi sonrası x-ışını difraksiyon paternleri (◆: $(Sr_{4-(m-n)}Ba_{(m-n)})Ba_n(K,Na)_{(2-2n)}Nb_{10}O_{30}$, ●: $NaNbO_3$ ○: $(K_xBa_{1-x})(Al_ySi_{1-y})_4O_8$).

5.2.2. Kristalizasyon kinetiği

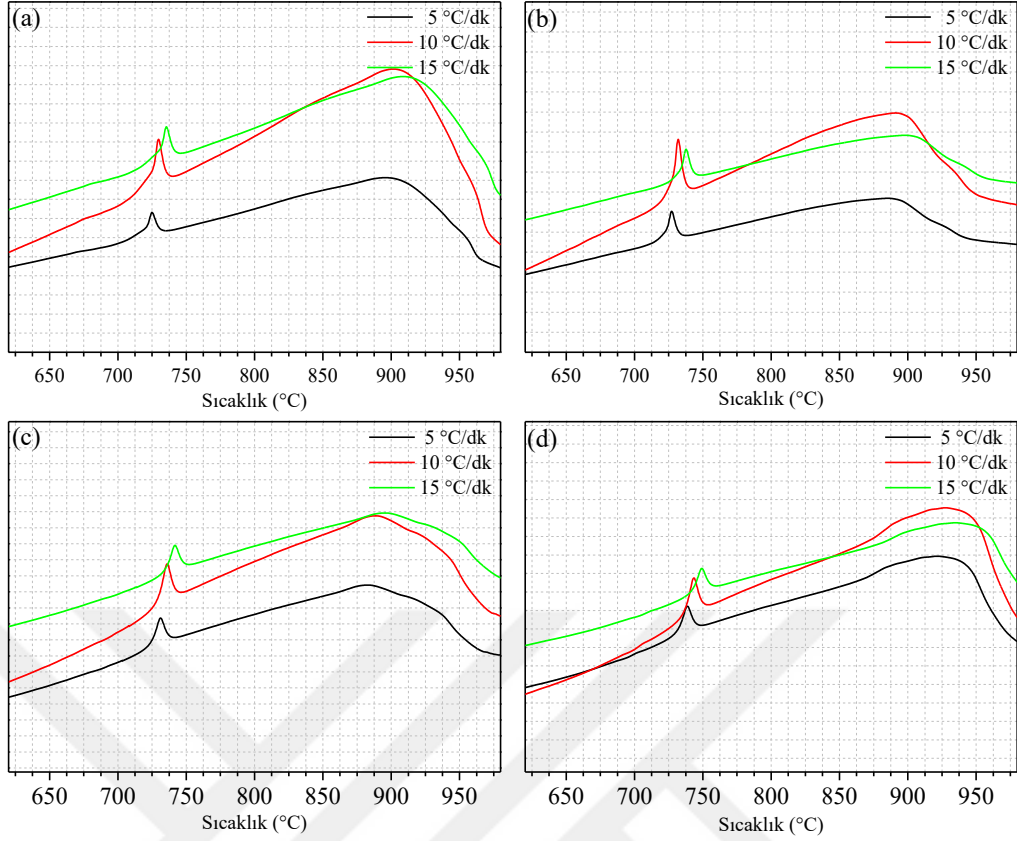
Çalışmada üretimi gerçekleştirilen farklı bileşimlere sahip amorf yapıları malzemelerin farklı ısıtma hızlarında (5, 10 ve $15^\circ C/dk$) elde edilen DTA eğrilerinin $620 - 980^\circ C$ aralığındaki bölümleri katkısız ve Gd_2O_3 katkılı bileşimler için Şekil 5.15'te, La_2O_3

katkılı bileşimler için Şekil 5.16’da verilmiştir. Farklı ısıtma hızlarında elde edilen termal analiz eğrilerinden tespit edilen pik sıcaklıkları kullanılarak denklem 4.3 – 4.6 yardımıyla farklı bileşimdeki camların kristalizasyon kinetikleri ile ilgili hesaplamalar gerçekleştirilmiştir.

Termal analiz verilerinden elde edilen cam geçiş sıcaklığı (T_g), kristalizasyon pik sıcaklıkları (T_{p1} , T_{p2}) ve Avrami parametresinin hesaplanmasında (denklem 4.3) kullanılan kristalizasyon pikinin yarı yüksekliğindeki genişliği (ΔT_{p1} , ve ΔT_{p2}) Tablo 5.2’de verilmiştir. La_2O_3 katkılı bileşimlerde diğer bileşimlerde olduğu gibi ikinci bir ekzotermik kristalizasyon piki tespit edilememiştir. La_2O_3 katkı miktarındaki artış ile birlikte cam geçiş sıcaklığında düşüş gözlemlenmekle birlikte %1.5 mol katkı oranından sonra cam geçiş sıcaklığı yükselmiştir. Benzer şekilde %1.0 mol’e kadar Gd_2O_3 katkısı ile birlikte cam geçiş sıcaklığı düşerken %1.5 mol Gd_2O_3 katkısı ile cam geçiş sıcaklığını tekrar yükseltmiştir. Literatür araştırmalarında da uygun oranlarda La_2O_3 katkısının camın şebeke yapısının güçlendirdiği ve kristalizasyon sıcaklıklarını yükselttiği bildirilmiştir [47].



Şekil 5.15. (a) MG1 kodlu bileşime, (b) %0.5, (c) %1.0 ve (d) %1.5 mol Gd_2O_3 katkılı bileşimlere sahip malzemelerin farklı ısıtma hızlarındaki DTA grafiği.



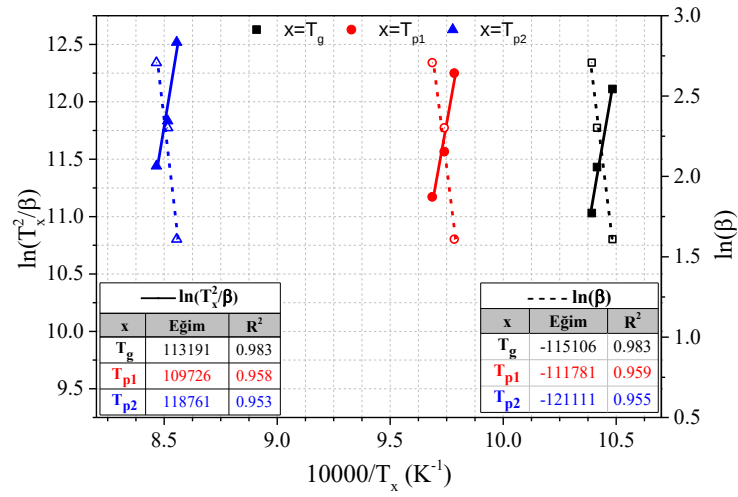
Şekil 5.16. (a) %0.5, (b) %1.0, (c) %1.5 ve (d) %2.0 mol La_2O_3 katkılı bileşimlere sahip malzemenin farklı ısıtma hızlarındaki DTA grafiği.

Farklı oranlarda La_2O_3 ve Gd_2O_3 katkısı ile birlikte birinci kristalizasyon pik sıcaklıklarının katkısız bileşime göre düşük olduğu belirlenmiştir. Düşük miktarlardaki La_2O_3 ve Gd_2O_3 katkısı ile birlikte birinci kristalizasyon pik sıcaklıkları düşerken, artan katkı oranları ile birlikte kristalizasyon pik sıcaklıklarının artmasına rağmen yine de katkısız bileşimden daha düşük oldukları tespit edilmiştir. %0.5 mol Gd_2O_3 katkısına kadar ikinci kristalizasyon pik sıcaklığında belirgin bir değişim olmamasına rağmen, artan katkı oranıyla birlikte pik sıcaklıklarının yükseldiği belirlenmiştir. Benzer şekilde Yang ve ark. tarafından gerçekleştirilen çalışmada $\text{BaO-K}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ esaslı cam-seramiklere farklı oranlarda katkılanan Gd_2O_3 ile birlikte kristalizasyon pik sıcaklıklarının artan katkı oranlarıyla birlikte yükseldiği tespit edilmesine rağmen her durumda katkısız bileşimden yüksek kristalizasyon pik sıcaklıkları tespit edilmiştir [4]. Termal analiz çalışmaları sonucunda tespit edilen endotermik ve ekzotermik pik sıcaklıkları bileşimle doğrudan ilişkili olduğu için, bu çalışmada katkılanan farklı oranlardaki Gd_2O_3 ile birlikte tespit edilen ekzotermik pik sıcaklıklarının katkısız bileşimden daha düşük olmasının bileşimde yer alan farklı bileşenler ve kompozisyonel farklılıklarından kaynaklandığı düşünülmektedir.

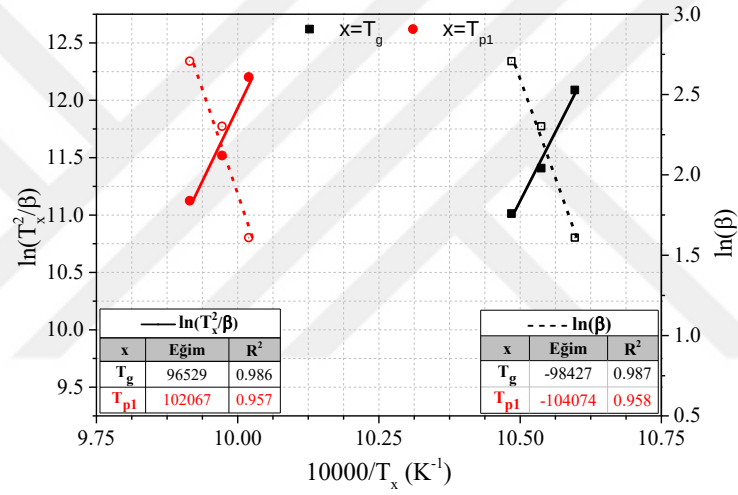
Termal analiz eğrilerinden tespit edilen ve Tablo 5.2’de verilen cam geçiş sıcaklığı ve pik sıcaklıkları kullanılarak çizilen sırasıyla $1/T_x$ ’e ($x=T_g$ ve $T_{p1,2}$) karşılık çizdirilen $\ln(T_x^2/\beta)$ ve $\ln(\beta)$ eğrilerine (Şekil 5.17 - 5.24) y-eksenini belirli bir noktada kesen birinci dereceden lineer denklem ($y=a+bx$) uydurularak çizilen eğrilerin eğim değerleri elde edilmiştir. $1/T_g$ ’ye karşılık çizdirilen $\ln(T_g^2/\beta)$ eğrisinin eğiminden denklem 4.5 yardımıyla viskoz akış aktivasyon enerjisi (E_c) değeri, $1/T_{p1,2}$ ’ye karşılık çizdirilen $\ln(T_{p1,2}/\beta)$ eğrilerinin eğiminden denklem 4.4 yardımıyla farklı sıcaklıklardaki kristallenme aktivasyon enerjileri ($E_{a1,2}$) ve $1/T_{p1,2}$ ’ye karşılık çizdirilen $\ln(\beta)$ eğrilerinin eğiminden denklem 4.6 yardımıyla viskoz akış ve kristallenme aktivasyon enerjisi değerleri ayrı ayrı hesaplanmıştır. İlgili hesaplamalar sonucunda elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri Tablo 5.3’te verilmiştir.

Tablo 5.2. Termal analiz verilerinden tespit edilen cam geçiş sıcaklığı ve ekzotermik pik sıcaklıkları.

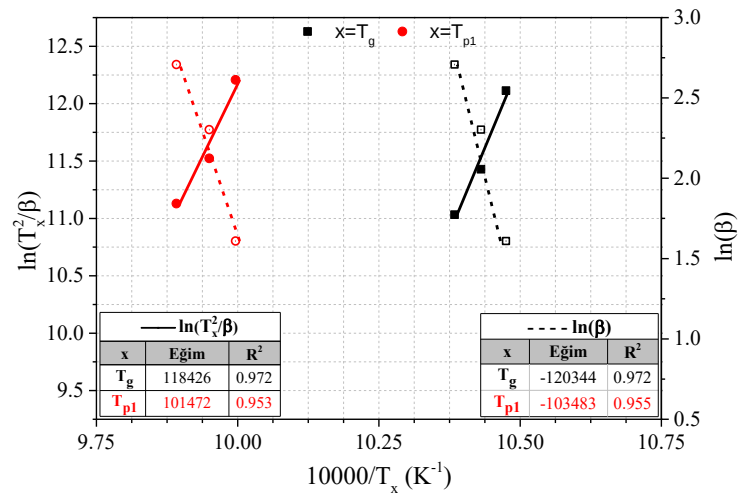
Bileşim Kodu	Isıtma Hızı, β ($^{\circ}\text{C}/\text{dk}$)	Pik Sıcaklıkları ($^{\circ}\text{C}$)			ΔT_{p1} ($^{\circ}\text{C}$)	ΔT_{p1} ($^{\circ}\text{C}$)
		T_g	T_{p1}	T_{p2}		
MG1	5	673.2	755.5	879.4	14.45	18.42
	10	684.6	768.0	895.2	18.08	22.84
	15	686.5	776.8	906.5	21.09	26.93
MG1L5	5	670.5	724.9	-	6.43	-
	10	675.8	729.6	-	6.38	-
	15	680.6	735.4	-	6.46	-
MG1L10	5	681.5	727.2	-	5.87	-
	10	685.6	731.9	-	5.77	-
	15	689.9	737.8	-	6.07	-
MG1L15	5	679.0	731.3	-	7.84	-
	10	683.8	735.9	-	7.64	-
	15	688.9	741.8	-	7.95	-
MG1L20	5	686.1	738.7	-	7.80	-
	10	690.6	743.4	-	7.67	-
	15	697.6	749.3	-	7.94	-
MG1G5	5	674.7	736.4	890.5	5.35	27.04
	10	680.0	740.2	895.8	5.43	27.71
	15	684.4	745.4	901.3	5.46	27.05
MG1G10	5	675.3	746.6	896.6	5.85	24.33
	10	681.6	751.0	901.5	5.91	24.80
	15	684.9	756.5	908.3	5.90	24.98
MG1G15	5	680.7	749.0	895.7	5.78	28.85
	10	687.0	753.6	901.2	5.88	28.35
	15	689.1	759.2	908.1	5.88	28.88



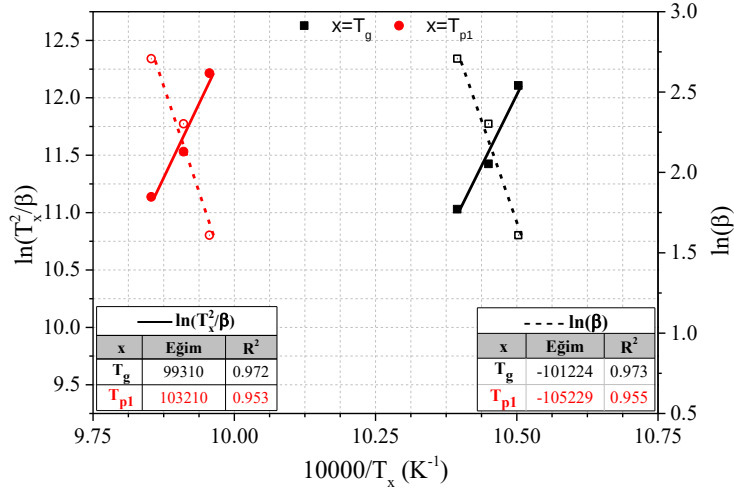
Şekil 5.17. MG1 kodlu bileşime ait $\ln(T_x^2/\beta)$ ve $10000/T_x$ ve $\ln(\beta) - 10000/T_x$ eğrileri.



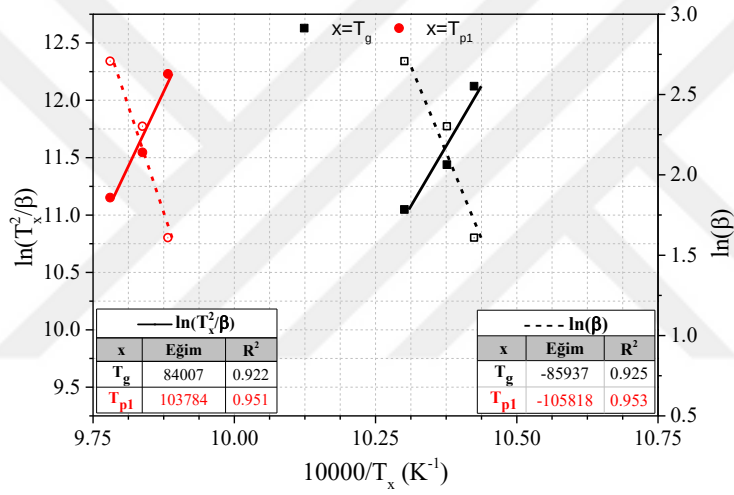
Şekil 5.18. %0.5 mol La₂O₃ katkılı bileşime ait $\ln(T_x^2/\beta)$ ve $10000/T_x$ ve $\ln(\beta) - 10000/T_x$ eğrileri.



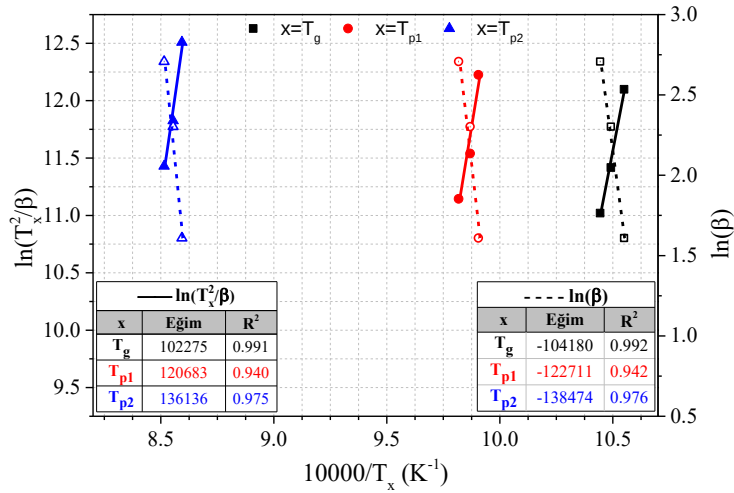
Şekil 5.19. %1.0 mol La₂O₃ katkılı bileşime ait $\ln(T_x^2/\beta)$ ve $10000/T_x$ ve $\ln(\beta) - 10000/T_x$ eğrileri.



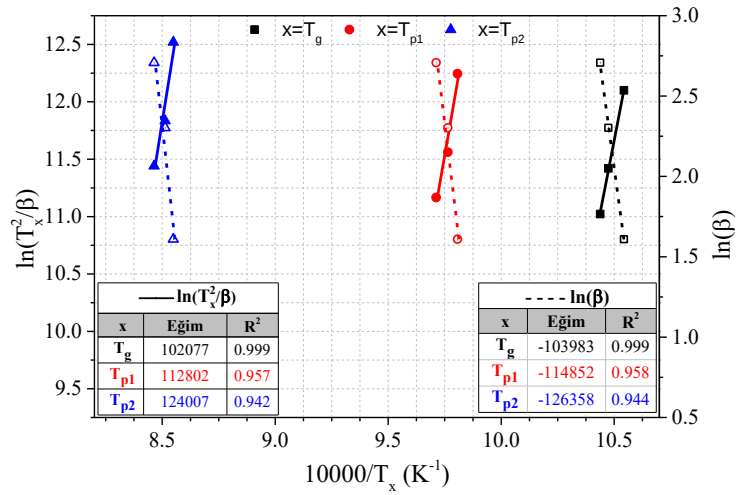
Şekil 5.20. %1.5 mol La₂O₃ katkılı bileşime ait $\ln(T_x^2/\beta)$ ve $10000/T_x$ ve $\ln(\beta) - 10000/T_x$ eğrileri.



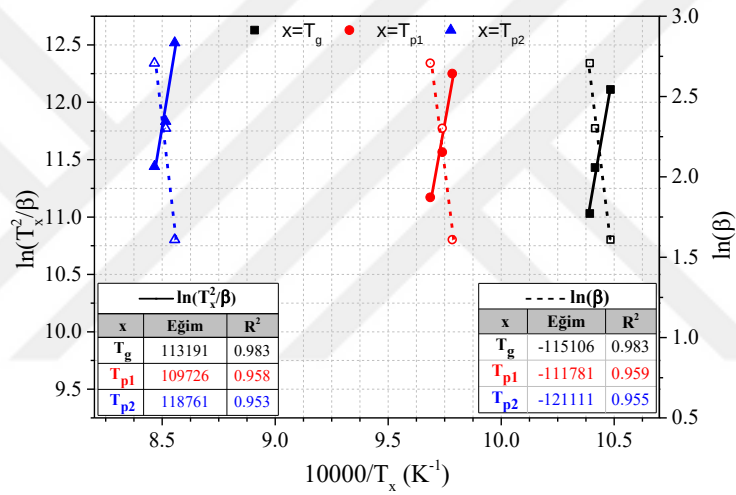
Şekil 5.21. %2.0 La₂O₃ mol katkılı bileşime ait $\ln(T_x^2/\beta)$ ve $10000/T_x$ ve $\ln(\beta) - 10000/T_x$ eğrileri.



Şekil 5.22. %0.5 mol Gd₂O₃ katkılı bileşime ait $\ln(T_x^2/\beta)$ ve $10000/T_x$ ve $\ln(\beta) - 10000/T_x$ eğrileri.



Şekil 5.23. %1.0 mol Gd₂O₃ katkılı bileşime ait $\ln(T_x^2/\beta)$ ve $10000/T_x$ ve $\ln(\beta) - 10000/T_x$ eğrileri.



Şekil 5.24. %1.5 mol Gd₂O₃ katkılı bileşime ait $\ln(T_x^2/\beta)$ ve $10000/T_x$ ve $\ln(\beta) - 10000/T_x$ eğrileri.

Tablo 5.3. Farklı bileşimler için hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri.

Bileşim Kodu	Kissinger (kJ/mol)			Ozawa (kJ/mol)		
	E _c	E _{a1}	E _{a2}	E _c	E _{a1}	E _{a2}
MG1	549.80	446.95	440.20	537.89	441.44	437.03
MG1L5	802.54	848.59	-	778.17	822.81	-
MG1L10	984.60	843.63	-	951.45	818.14	-
MG1L15	825.66	858.09	-	800.28	831.95	-
MG1L20	698.43	862.86	-	679.42	836.60	-
MG1G5	850.31	1003.36	1131.84	823.65	970.16	1094.78
MG1G10	848.67	937.84	1030.99	822.09	908.02	998.99
MG1G15	941.07	912.26	987.38	910.04	883.74	957.51

Katkısız MG1 kodlu bileşimin Kissinger metoduyla hesaplanan camsı geçiş için aktivasyon enerjisi (E_c) değeri 549.8 kJ/mol ve kristalizasyon piklerindeki aktivasyon enerjisi değerleri 446.95 kJ/mol (E_{a1}) ve 440.2 kJ/mol (E_{a2}) olarak tespit edilmiştir. Benzer şekilde Ozawa metodu ile hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri de yakın değerlere sahiptir. La_2O_3 ve Gd_2O_3 katkısı ile birlikte camsı geçiş aktivasyon enerjisi yaklaşık 700 - 980 kJ/mol aralığına ve kristalizasyon piklerindeki aktivasyon enerjileri ise yaklaşık 840 - 1130 kJ/mol aralığına yükselmiştir. (BaO, Na₂O)–Nb₂O₅–SiO₂ cam seramik sistemine farklı oranlarda La_2O_3 katkılanarak yapılan çalışmada da La_2O_3 katkısı ile birlikte kristalizasyon aktivasyon enerjisi değerlerinin arttığı tespit edilmiştir [47,54]. Hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri ve Tablo 5.2'de verilen ekzotermik kristalizasyon piki sıcaklıkları ($T_{p1,2}$) ve kristalizasyon piklerinin yarı yüksekliklerindeki genişlikleri ($\Delta T_{1,2}$) kullanılarak denklem 4.3 yardımıyla hesaplanan kristallenme türünü tanımlayan Avrami parametresi (n) değerleri Tablo 5.4'te verilmiştir. Cam-seramik sistemlerinde kristalizasyon mekanizması olarak hacim veya yüzey kristalizasyonu gözlemlenmektedir. Homojen bir mikroyapı için hacim kristalizasyonu tercih edilir ve bunun sağlanması için dışarıdan ilave edilen çekirdeklendiricilere ihtiyaç duyulmaktadır [39]. Hesaplanan Avrami parametresi değerleri tüm bileşimler için çoğu durumda kristalizasyon mekanizmasının hacim kristalizasyonu olduğunu göstermesine rağmen bazı koşullarda aktif kristalizasyon mekanizmasının yüzey kristalizasyonu olduğunu göstermektedir. Tüm bileşimler için termal analiz verilerinden tespit edilen birinci kristalizasyon piki sıcaklıklarında farklı ısıtma hızlarındaki Avrami parametresi değerleri 2.43 – 4.31 arasında değişkenlik göstermektedir. Bu değerler, kristallenme mekanizmasının hacim kristalizasyonu olduğunu göstermektedir. Katkısız bileşimin farklı ısıtma hızlarındaki ikinci kristalizasyon pik sıcaklıklarında kristallenen fazlar için Avrami parametresi değerleri 2.44 - 3.4 arasında değişkenlik göstermektedir. Tespit edilen değerlerden katkısız bileşimin ikinci kristalizasyon pikinin kristallenme mekanizmasının hacim kristalizasyonu olduğunu tespit edilmiştir. Bununla birlikte, Gd_2O_3 katkılı bileşimlerde farklı ısıtma hızlarında tespit edilen ikinci kristalizasyon pik sıcaklıklarında hesaplanan Avrami parametresi değerleri 0.91 - 1.13 arasında değişkenlik göstermektedir. %0.5 mol Gd_2O_3 katılı bileşimlerde kristalizasyon mekanizmasını yüzey kristalizasyonu olduğu ve artan Gd_2O_3 içeriği ile birlikte kristalizasyon

mekanizmasının yüzey kristalizasyonundan hacim kristalizasyonuna dönüştüğü tespit edilmiştir.

Tablo 5.4. Kinetik çalışmalar sonucunda hesaplanan Avrami parametresi (n) değerleri ve kristallenme mekanizmaları.

Bileşim Kodu	Isıtma Hızı, β (°C/dk)	Avrami Parametresi, n		Kristallenme Mekanizması	
		T_{p1}	T_{p2}	T_{p1}	T_{p2}
MG1	5	3.41	3.40	Hacim	Hacim
	10	2.79	2.82	Hacim	Hacim
	15	2.43	2.44	Hacim	Hacim
MG1L5	5	3.80	-	Hacim	-
	10	3.86	-	Hacim	-
	15	3.86	-	Hacim	-
MG1L10	5	4.20	-	Hacim	-
	10	4.31	-	Hacim	-
	15	4.15	-	Hacim	-
MG1L15	5	3.12	-	Hacim	-
	10	3.23	-	Hacim	-
	15	3.14	-	Hacim	-
MG1L20	5	3.16	-	Hacim	-
	10	3.24	-	Hacim	-
	15	3.17	-	Hacim	-
MG1G5	5	3.94	0.92	Hacim	Yüzey
	10	3.92	0.91	Hacim	Yüzey
	15	3.93	0.94	Hacim	Yüzey
MG1G10	5	3.94	1.13	Hacim	Hacim
	10	3.94	1.12	Hacim	Hacim
	15	3.98	1.13	Hacim	Hacim
MG1G15	5	4.12	1.00	Hacim	Hacim
	10	4.09	1.02	Hacim	Hacim
	15	4.13	1.02	Hacim	Hacim

5.2.3. Mikroyapı incelemeleri

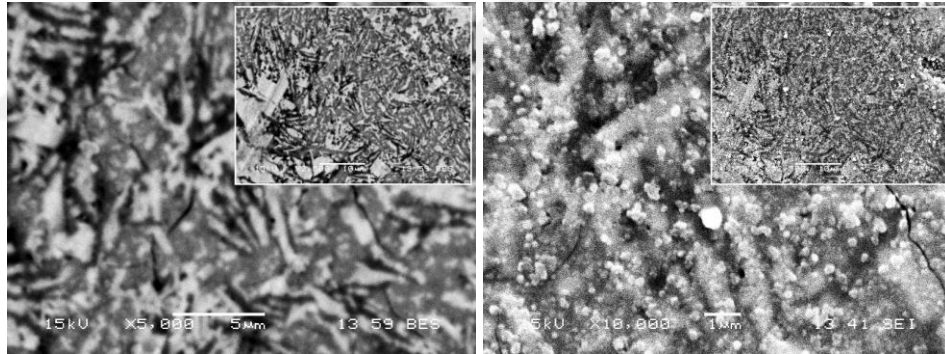
MG1 kodlu bileşime sahip numunelerin farklı sıcaklık ve sürelerde kontrollü kristalizasyon ısı işlemi sonrasında elde edilen mikroyapı görüntüleri Şekil 5.25 ve Şekil 5.26'da verilmiştir. 775 °C'de yapılan kristalizasyon işleminde camı fazın içerisinde kristallenen ve homojen dağılım gösteren niobat fazlarının yanında amorf fazın (siyah) varlığı belirgin olarak görülmektedir. Sürenin artışıyla birlikte kristalin yapıların küreselliğe gittiği ve anormal niobat fazı (blok faz) büyümeleri görülmüştür. Sıcaklığın artışı bu anormal faz büyümelerinin düşük sıcaklığa göre kısa sürelerde oluştuğunu ve süreyle birlikte küreselliğe doğru dönüşüm gösterdiğini ve oluşan kürelerin tane boyutunun sıcaklıkla arttığını göstermektedir. Mikroyapılar incelendiğinde blok fazların geometrik çizgilerini keskin düz hat olacak şekilde yönlendirdiğini yani blok fazların şekilsiz formlarının geometrik forma doğru yöneldiğini göstermektedir (Şekil 5.27 - 5.40).

%0.5, %1.0, %1.5 ve %2.0 mol La_2O_3 katkılı bileşimlere farklı sıcaklık ve sürelerde kontrollü kristalizasyon ısı işlemi sonrasında elde edilen mikroyapı görüntüleri Şekil 5.27 - 5.34 arasında verilmiştir. %0.5 mol La_2O_3 katkısı kristallenmede niobat fazlarının keskin köşeli blok fazlar şeklinde oluşmasına neden olmuştur. Bunun yanı sıra kristallenen NaNbO_3 miktarının arttığı, geometrik formunun keskin köşeli yapıya uyum sağladığı ve genel olarak iri taneli olduğu görülmektedir. Oluşan bu iki yapının arasında/yanında küçük kalıntılar şeklinde (siyah renkte) camı faz olduğu düşünülen oluşumların yer aldığı görülmektedir. Ancak La_2O_3 katkı miktarının artışıyla kaba taneli yapıların geometrik formlarını kaybetmesi, boyutlarının küçülmesi ve homojen/karma keskin köşeli yapılardan uzak niobat fazlarının karışımından oluşan bir yapının ortaya çıktığı görülmektedir (Şekil 5.27 - 5.34).

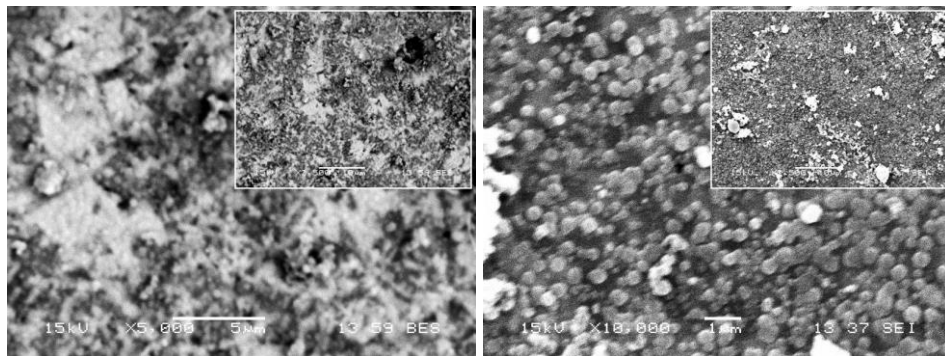
%0.5, %1 ve %1.5 mol Gd_2O_3 katkılı bileşimlere farklı sıcaklık ve sürelerde kontrollü kristalizasyon ısı işlemi sonrasında elde edilen mikroyapı görüntüleri Şekil 5.35 - 5.40 arasında verilmiştir. Gd_2O_3 katkılı numunelerin mikroyapı incelemelerinde 750°C'de kristalizasyon işlemi uygulanan numunelerde blok fazların bulunduğu ve anormal büyümüş niobat fazlarının olduğu belirlenmiştir. Ayrıca koyu gri renkte olan yapıların daha çok niobat fazlarını çevreleyen matris durumunda dağılım gösterdiği görülmektedir. Gd_2O_3 katkı oranı %0.5 mol'ün üzerinde olan bileşimlerde blok fazların miktarının ve boyutlarının arttığı görülmektedir. Yine sıcaklık arttıkça açık renkte görülen blok niobat fazların miktarlarının arttığı (kristallenme hızı arttığı için)

ve koyu gri renkte görülen yapıların şekillerinin blok şekline dönüştüğü gözlemlenmiştir (Şekil 5.35 - 5.40).

Genel olarak kristalizasyon ısı işlem sıcaklığı arttıkça koyu gri renkte görünen NaNbO_3 fazının miktarının arttığı görülmektedir. Katkı miktarının artması blok faz oluşumunu desteklemektedir. %1.5 mol'e kadar La_2O_3 katkısı blok faz oluşumunu desteklerken, çekirdeklendirici etkisinden dolayı bu katkı oranından sonra blok faz oluşumu yerine homojen dağılmış şekilsiz kristalin fazların oluşumuna sebep olmaktadır. Gd_2O_3 ilavesi ile blok fazların oluşumunu desteklenmektedir. La_2O_3 'te benzer davranış gözlemlenmiştir ancak La_2O_3 'e kıyasla etkilerinin daha az olduğu ve düşük katkı oranlarında anormal faz büyümesini arttırdığı görülmektedir. Gd_2O_3 ilavesi ile blok yapı olarak büyümüş koyu gri renkte olan NaNbO_3 fazının %1.5 mol Gd_2O_3 oranına kadar çubuksu yapıda olduğu görülmektedir. Gd_2O_3 katkı miktarı %1.5 mol olduğunda yapının ince ve şekilsiz hale geldiği görülmektedir. Koyu gri renkte görünen NaNbO_3 fazının düşük yüzdeli La_2O_3 ilaveli numunelerde daha çok kübik şekilli bloklar halinde olduğu belirlenmiştir.

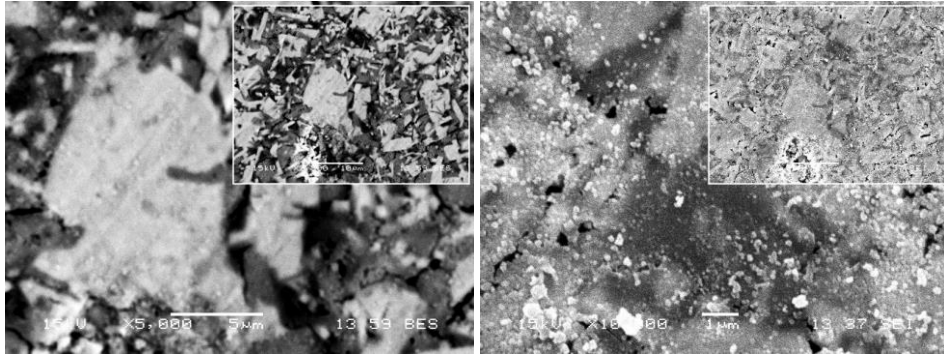


(a)

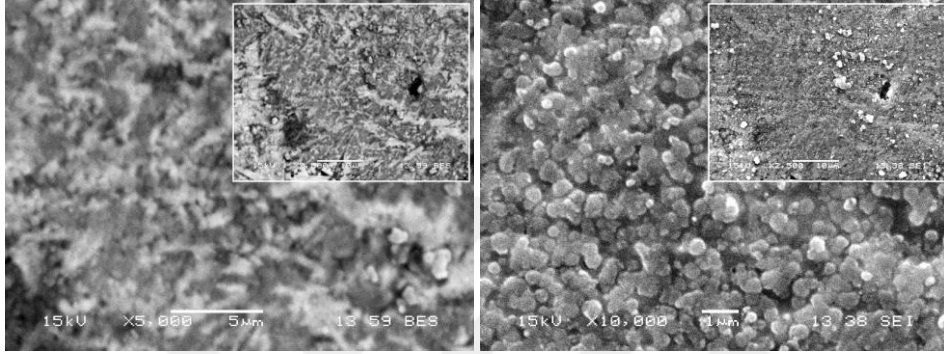


(b)

Şekil 5.25. MG1 kodlu numunenin 775 °C'de (a) 1 saat ve (b) 3 saat süreyle kontrollü kristalizasyonu sonrası mikroyapı görüntüleri.

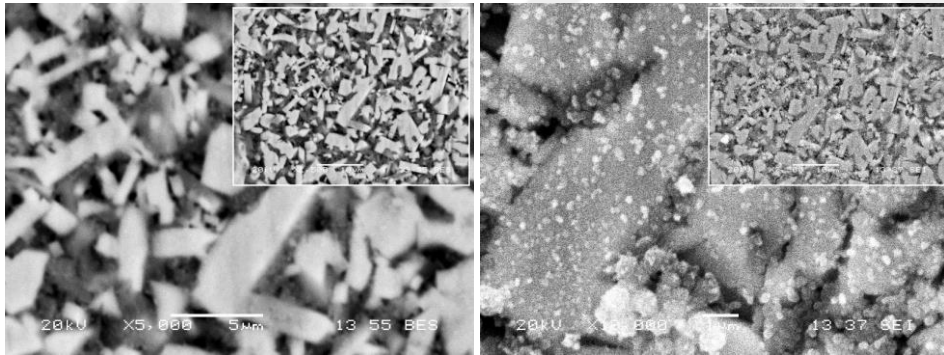


(a)

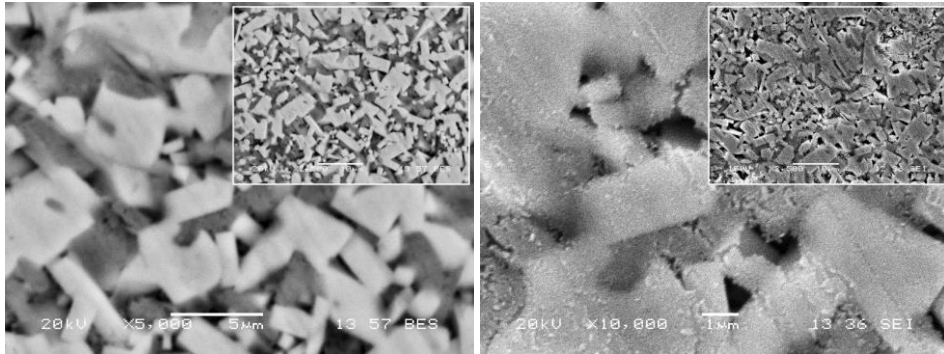


(b)

Şekil 5.26. MG1 kodlu bileşime sahip numunenin 900 °C'de (a) 1 saat ve (b) 3 saat süreyle kontrollü kristalizasyonu sonrası mikroyapı görüntüleri.

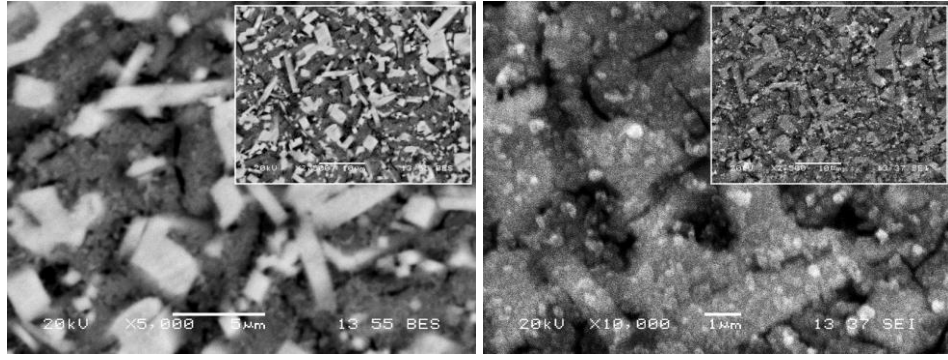


(a)

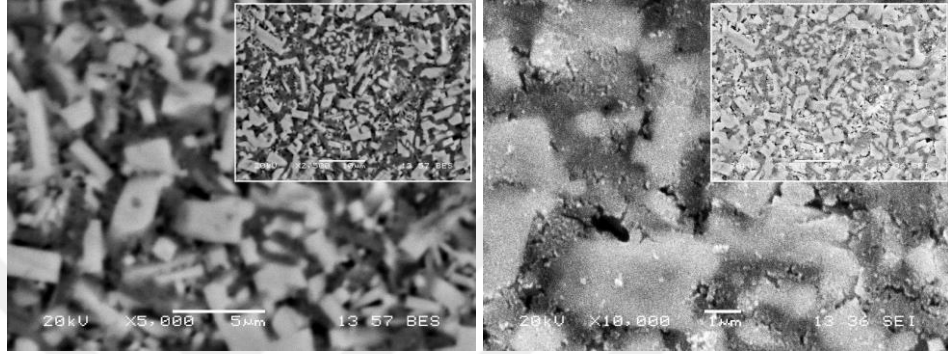


(b)

Şekil 5.27. %0.5 mol La_2O_3 katkılı bileşime sahip numunenin 775°C'de (a) 1 saat ve (b) 3 saat kontrollü kristalizasyonu sonrası mikroyapı görüntüleri.

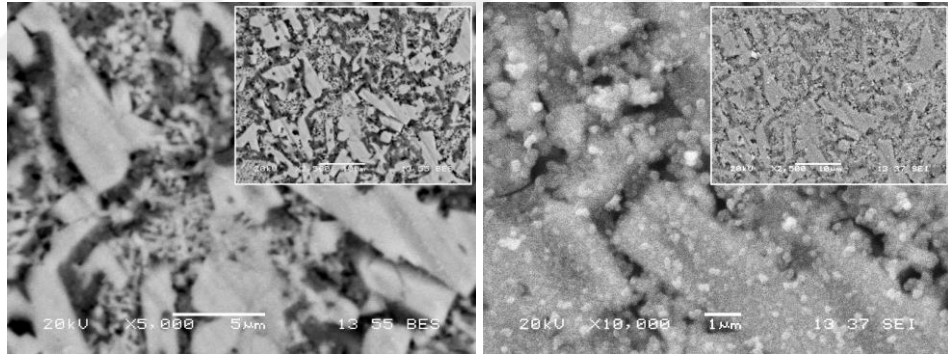


(a)

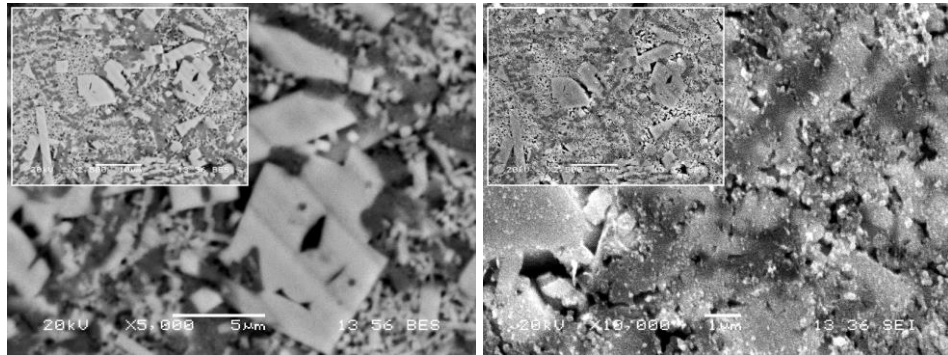


(b)

Şekil 5.28. %0.5 mol La_2O_3 katkılı bileşime sahip numunenin 900°C'de (a) 1 saat ve (b) 3 saat kontrollü kristalizasyonu sonrası mikroyapı görüntüleri.

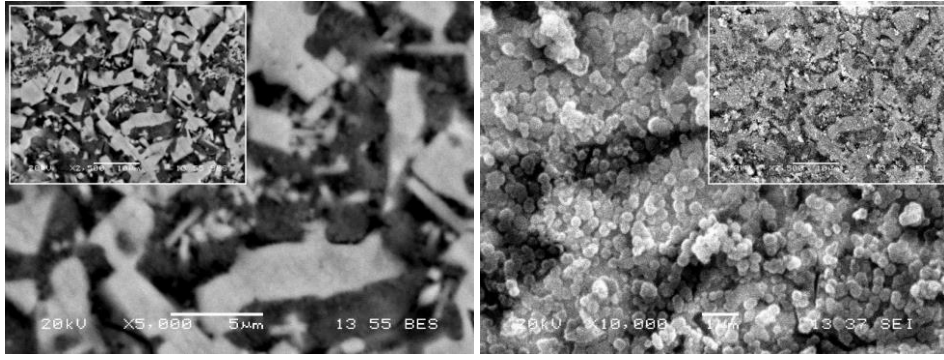


(a)

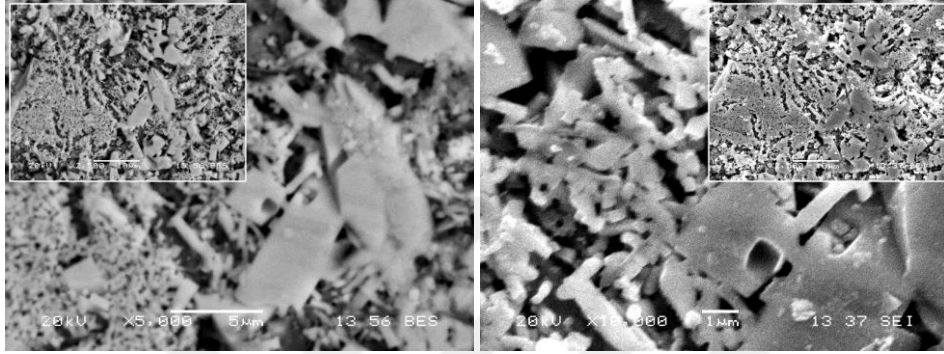


(b)

Şekil 5.29. %1.0 mol La_2O_3 katkılı bileşime sahip numunenin 775°C'de (a) 1 saat ve (b) 3 saat kontrollü kristalizasyonu sonrası mikroyapı görüntüleri.

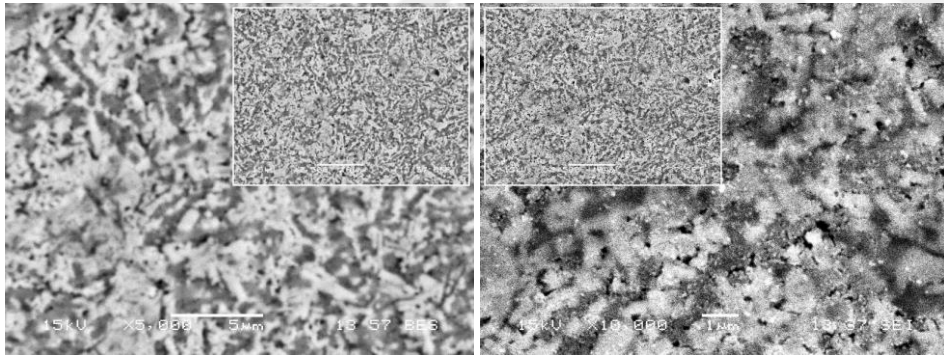


(a)

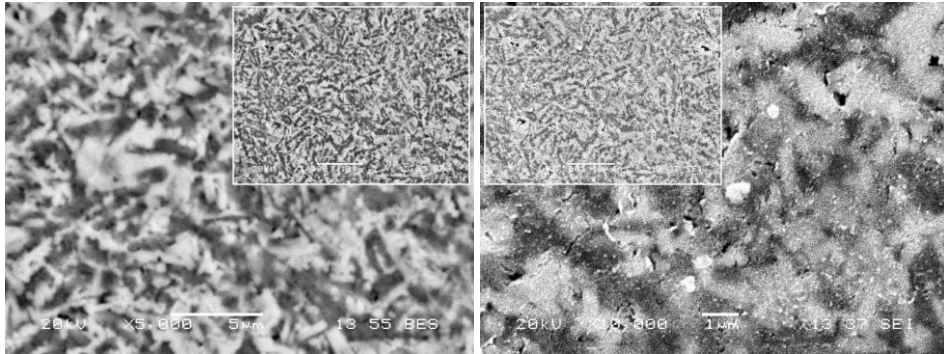


(b)

Şekil 5.30. %1.0 mol La_2O_3 katkılı bileşime sahip numunenin 900°C 'de (a) 1 saat ve (b) 3 saat kontrollü kristalizasyonu sonrası mikroyapı görüntüleri.

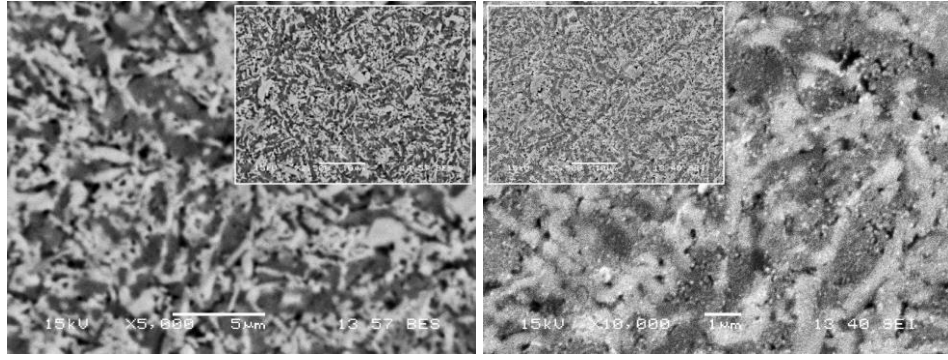


(a)

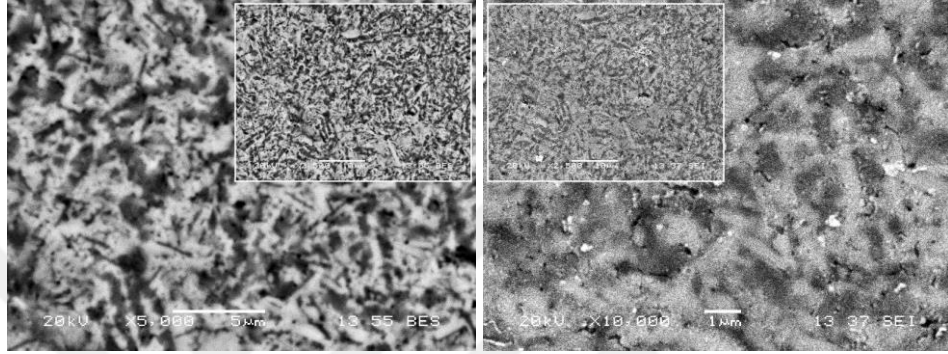


(b)

Şekil 5.31. %1.5 mol La_2O_3 katkılı bileşime sahip numunenin 775°C 'de (a) 1 saat ve (b) 3 saat kontrollü kristalizasyonu sonrası mikroyapı görüntüleri.

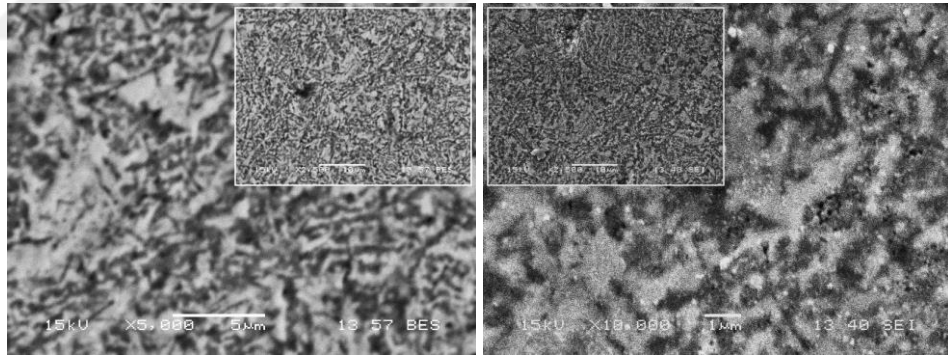


(a)

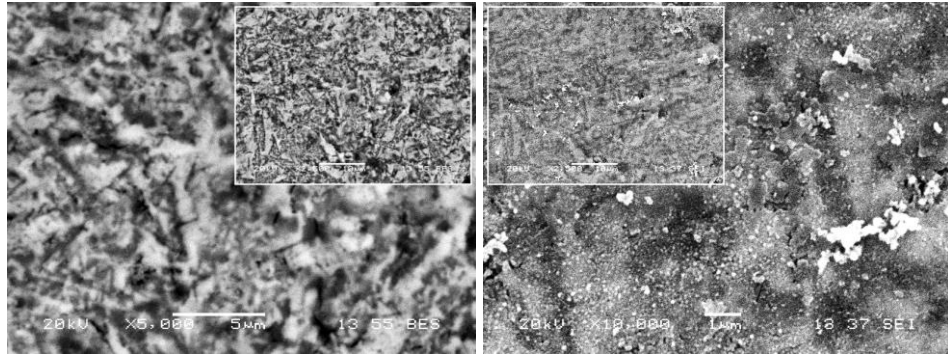


(b)

Şekil 5.32. %1.5 mol La_2O_3 katkılı bileşime sahip numunenin 900°C'de (a) 1 saat ve (b) 3 saat kontrollü kristalizasyonu sonrası mikroyapı görüntüleri.

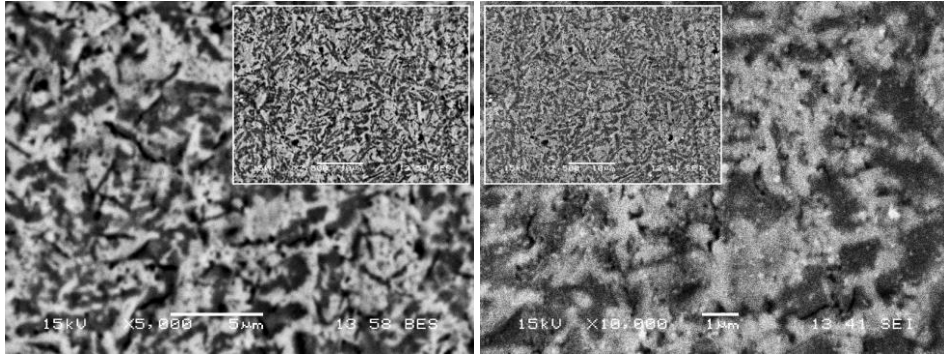


(a)

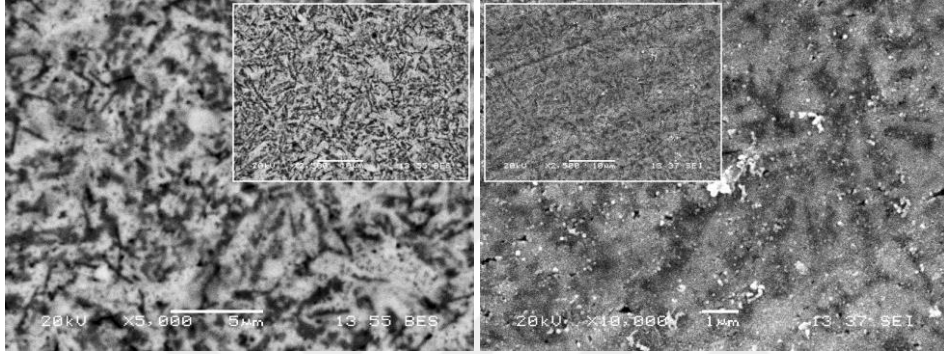


(b)

Şekil 5.33. %2.0 mol La_2O_3 katkılı bileşime sahip numunenin 775°C'de (a) 1 saat ve (b) 3 saat kontrollü kristalizasyonu sonrası mikroyapı görüntüleri.

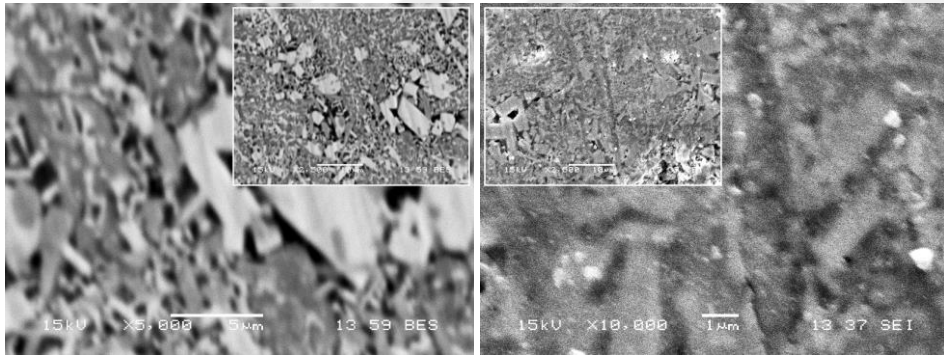


(a)

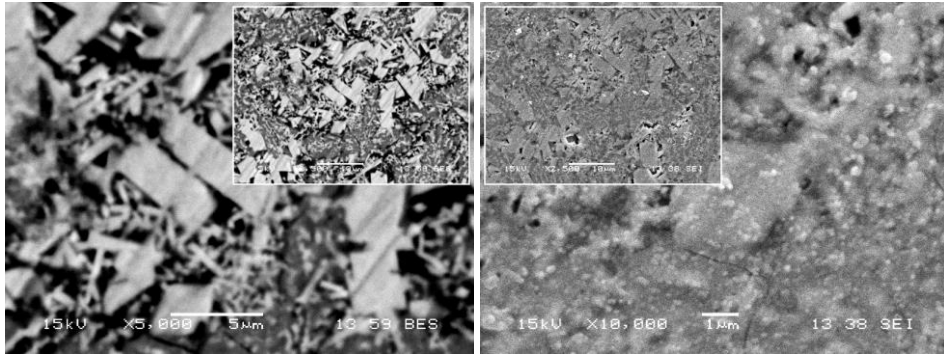


(b)

Şekil 5.34. %2.0 mol La_2O_3 katkılı bileşime sahip numunenin 900°C'de (a) 1 saat ve (b) 3 saat kontrollü kristalizasyonu sonrası mikroyapı görüntüleri.

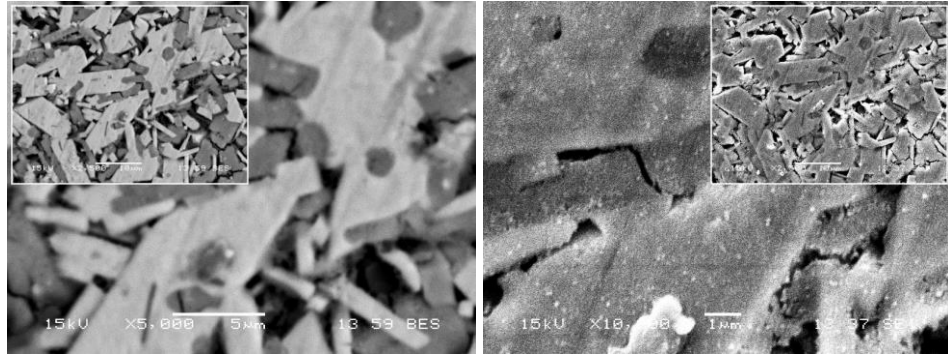


(a)

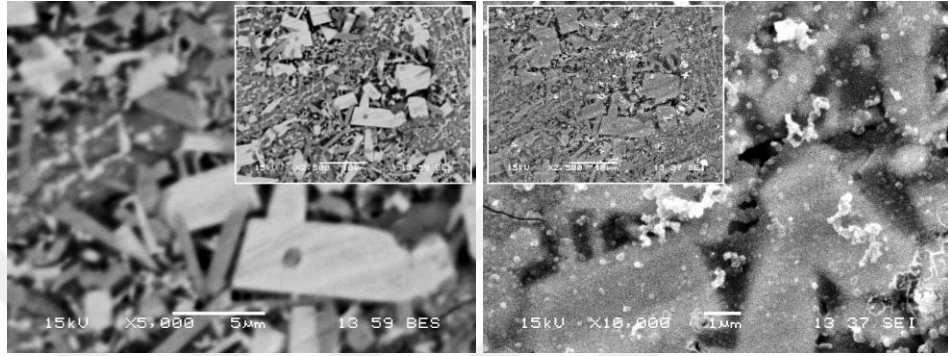


(b)

Şekil 5.35. %0.5 mol Gd_2O_3 katkılı bileşime sahip numunenin 750°C'de (a) 1 saat ve (b) 3 saat kontrollü kristalizasyonu sonrası mikroyapı görüntüleri.

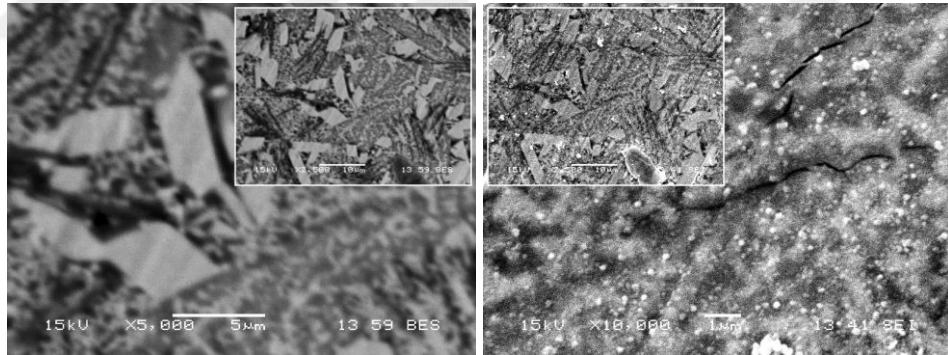


(a)

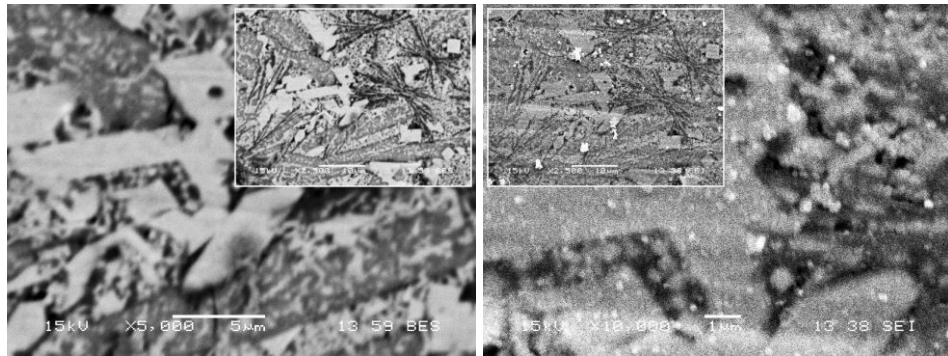


(b)

Şekil 5.36. %0.5 mol Gd₂O₃ katkılı bileşime sahip numunenin 910°C'de (a) 1 saat ve (b) 3 saat kontrollü kristalizasyonu sonrası mikroyapı görüntüleri.

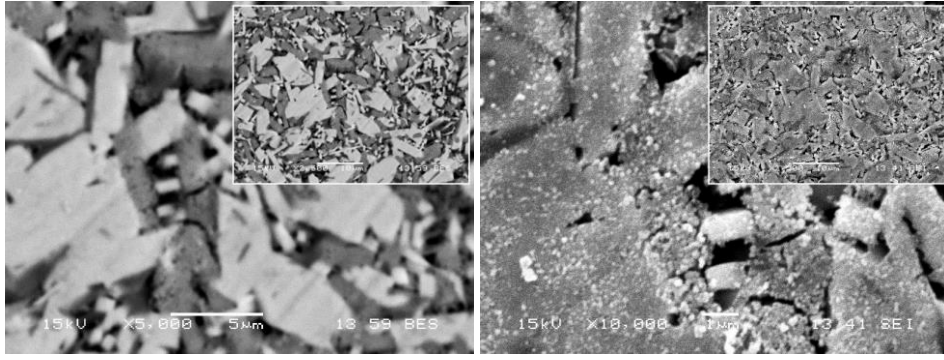


(a)

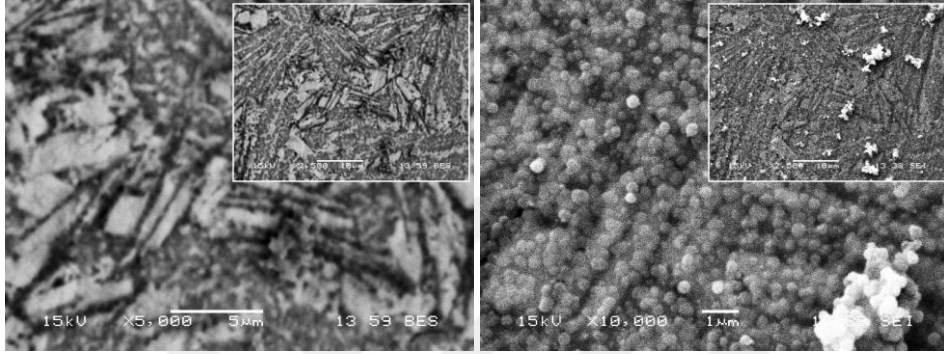


(b)

Şekil 5.37. %1.0 mol Gd₂O₃ katkılı bileşime sahip numunenin 750°C'de (a) 1 saat ve (b) 3 saat kontrollü kristalizasyonu sonrası mikroyapı görüntüleri.

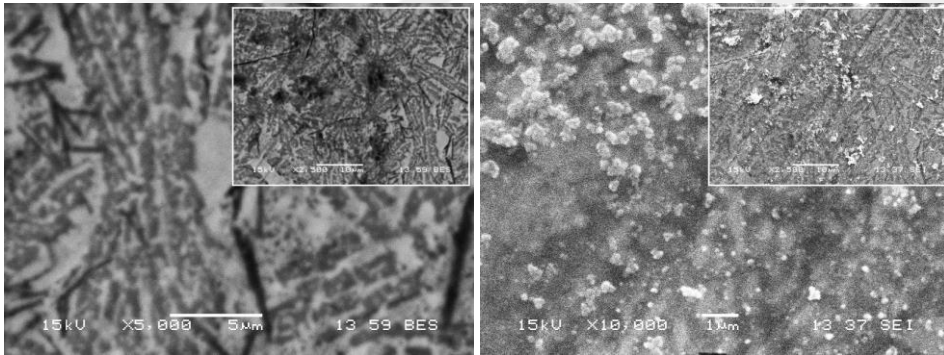


(a)

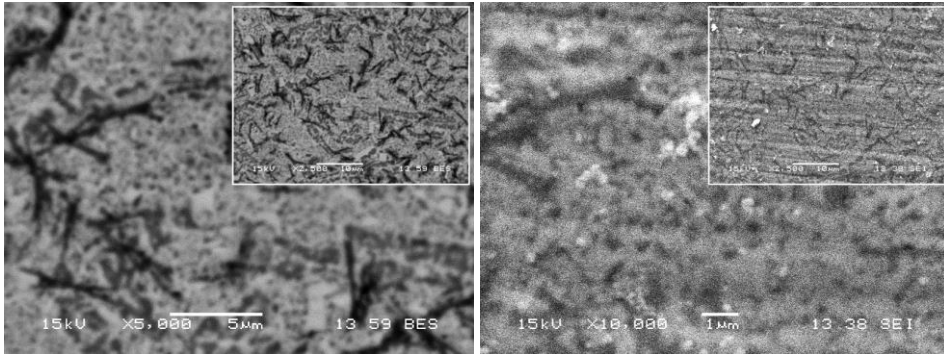


(b)

Şekil 5.38. %1.0 mol Gd_2O_3 katkılı bileşime sahip numunenin 910°C'de (a) 1 saat ve (b) 3 saat kontrollü kristalizasyonu sonrası mikroyapı görüntüleri.

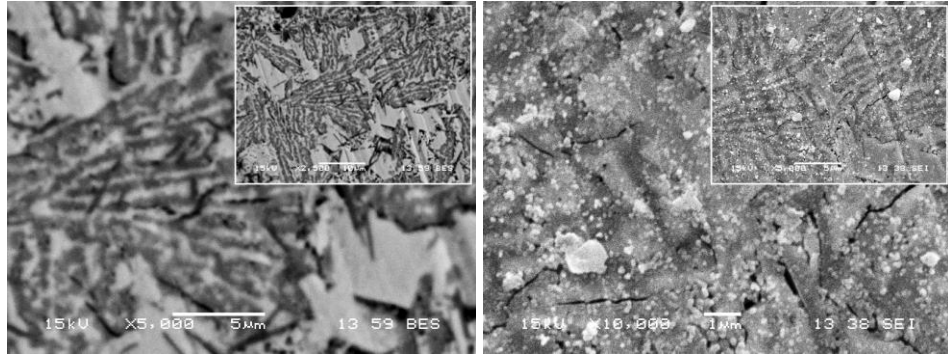


(a)

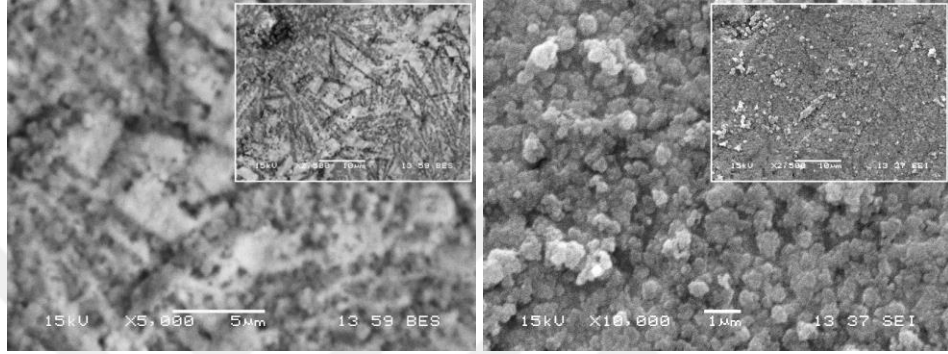


(b)

Şekil 5.39. %1.5 mol Gd_2O_3 katkılı bileşime sahip numunenin 750°C'de (a) 1 saat ve (b) 3 saat kontrollü kristalizasyonu sonrası mikroyapı görüntüleri.



(a)



(b)

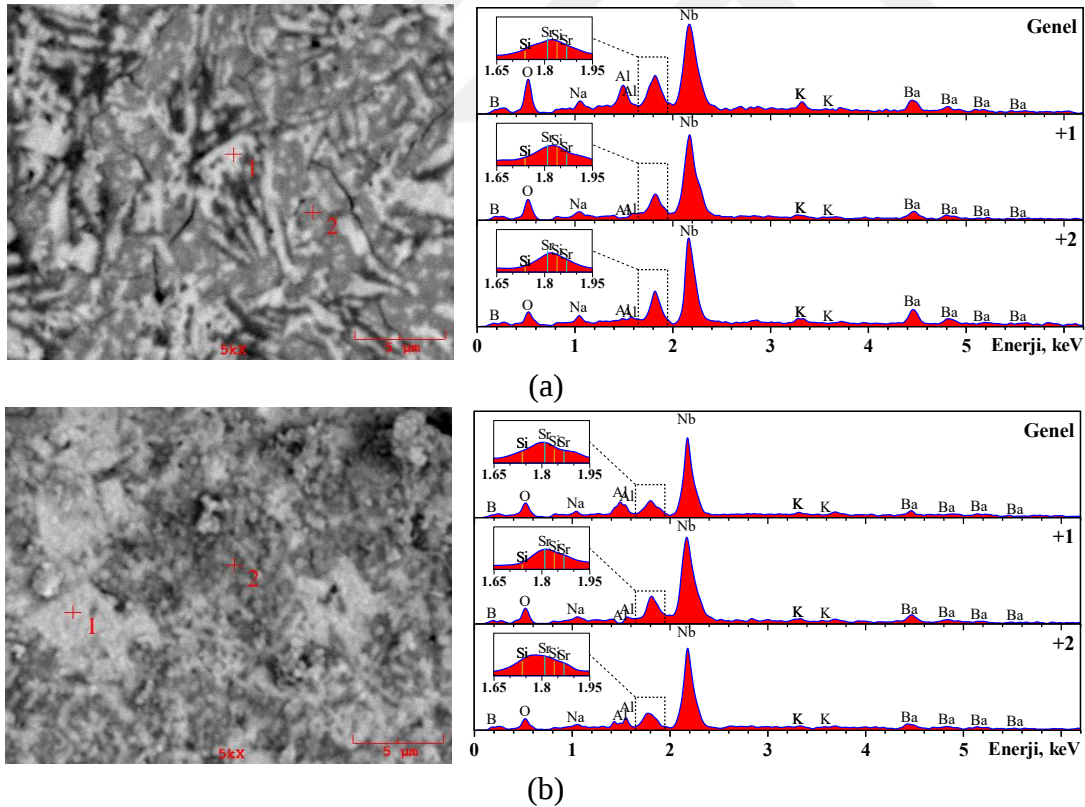
Şekil 5.40. %1.5 mol Gd_2O_3 katkılı bileşime sahip numunenin $910^\circ C$ 'de (a) 1 saat ve (b) 3 saat kontrollü kristalizasyonu sonrası mikroyapı görüntüleri.

5.2.4. Enerji dağılım spektroskopisi analizleri

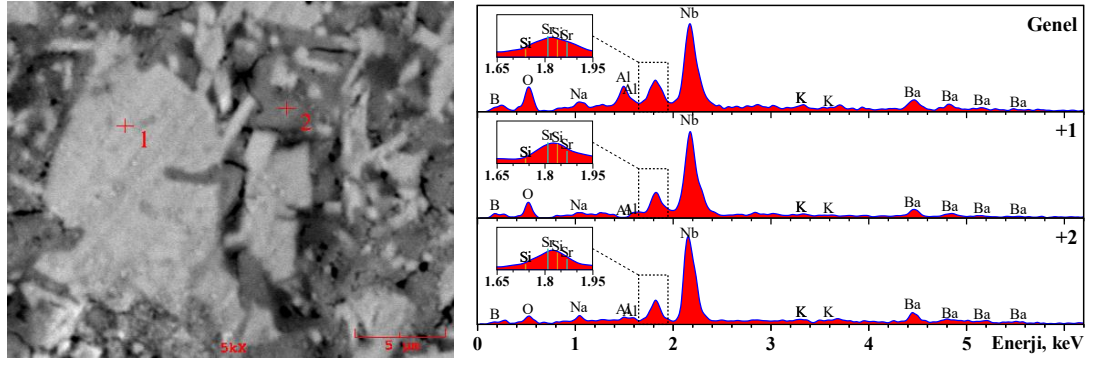
Farklı sıcaklık ve sürelerde kontrollü kristalizasyon ısıtma işlemi uygulanan MG1 kodlu bileşime sahip numunelerden alınan enerji dağılım spektroskopisi analizleri Şekil 5.41 ve Şekil 5.42'de verilmiştir. EDS analizleriyle birlikte verilen mikroyapılarda açık renkli görülen fazlardan alınan elementel analizlerde Nb içeriğinin koyu renkli görülen fazlardan daha fazla olduğu, bu nedenle açık renkli görülen fazların $(Sr_{4-(m-n)}Ba_{(m-n)})Ba_n(K,Na)_{(2-2n)}Nb_{10}O_{30}$ fazı olduğu düşünülmektedir. Stronsiyum baryum niobat fazı TTB yapıya sahiptir ve katyonik iyonların yerleşebileceği çeşitli boşluklar içermektedir ve bu kristal yapı içerisinde birbirlerine yakın iyonik yarıçaplara sahip Na^+ ($1.02 \text{ \AA}$) ve Sr^{+2} ($1.12 \text{ \AA}$) iyonları ile K^+ ($1.38 \text{ \AA}$) ve Ba^{+2} ($1.34 \text{ \AA}$) iyonları aynı konumlara yerleşmektedir. EDS analizi bulgularında tespit edilen Sr, Ba, Nb, Na ve K elementlerinin atomik oranları ve bunların birbirlerine oranları dikkate alındığında, mikroyapıda açık ve koyu gri renklerde görülen yapıların, XRD analizlerinde tespit edilen $(Sr_{4-(m-n)}Ba_{(m-n)})Ba_n(K,Na)_{(2-2n)}Nb_{10}O_{30}$ ve $NaNbO_3$ fazları olduğunu doğrulamaktadır. Kristalizasyon süresinin 1 saatten 3 saate çıkmasıyla

birlikte, x-ışınları difraksiyon analizinde de tespit edildiği gibi, genel EDS sonuçlarında Nb içeriğinin artış göstermesi bu fazın miktarının arttığını destekler niteliktedir. Ayrıca, açık renkli fazlardan alınan EDS analizinde de Nb içeriği nispeten daha yüksek olması, kristalizasyon sırasında camsı fazdan kristalin faza doğru atom boyutu büyük olan Nb elementinin transferinin yüksek olduğunu ve kristallenmeyi desteklediğini ortaya koymaktadır. Geri kalan camsı fazda silisyumun yoğunlaştığı düşünülmektedir.

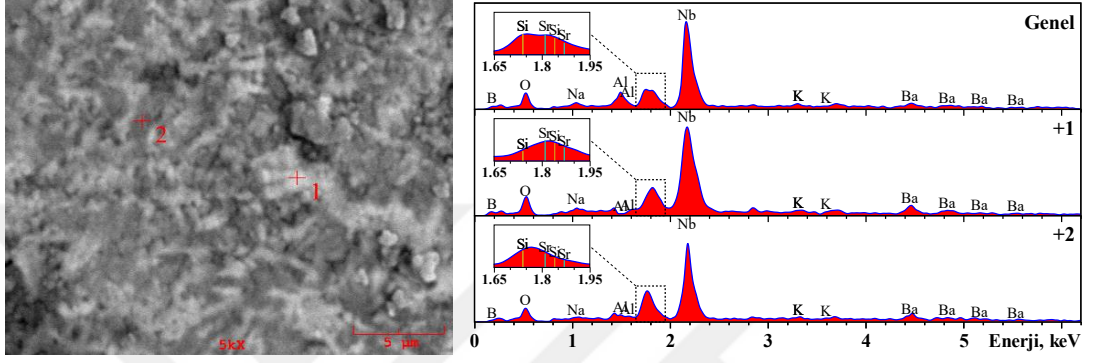
750 °C'de ve 900 °C sıcaklıklarda farklı sürelerde kontrollü kristalizasyon ısıl işlemi uygulanan %0.5, %1.0, %1.5 ve %2.0 mol La_2O_3 katkılı numunelerden alınan enerji dağılım spektroskopisi analizleri Şekil 5.43 - 5.50 arasında ve %0.5, %1.0 ve %1.5 mol Gd_2O_3 katkılı MG1 kodlu bileşime farklı sıcaklık ve sürelerde kontrollü kristalizasyon ısıl işlemi uygulanan malzemelerden alınan enerji dağılım spektroskopisi analizleri Şekil 5.51 - 5.56 arasında verilmiştir. La_2O_3 ve Gd_2O_3 katkılı numunelerin EDS analizlerinde elde edilen elementel analiz sonuçları yukarıda detaylı olarak açıklanan MG1 numuneleri ile benzer davranış göstermektedir.



Şekil 5.41. MG1 kodlu bileşimin 775 °C'de (a) 1 saat ve (b) 3 saat süreyle kontrollü kristalizasyonu sonrası EDS analizleri.

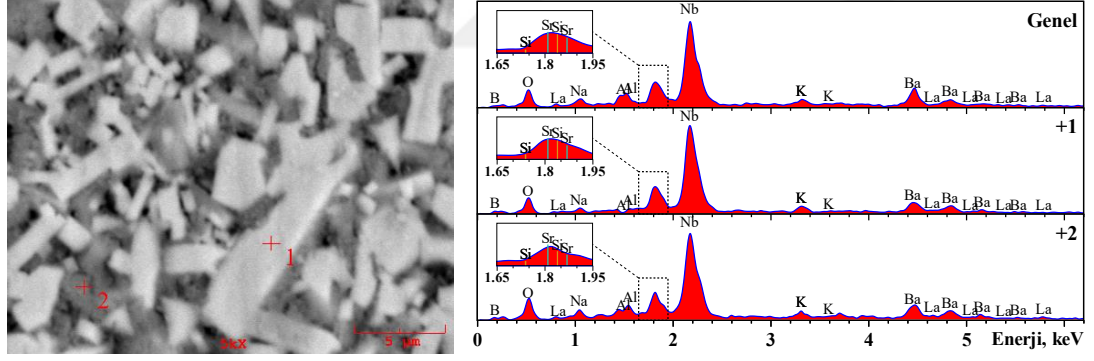


(a)

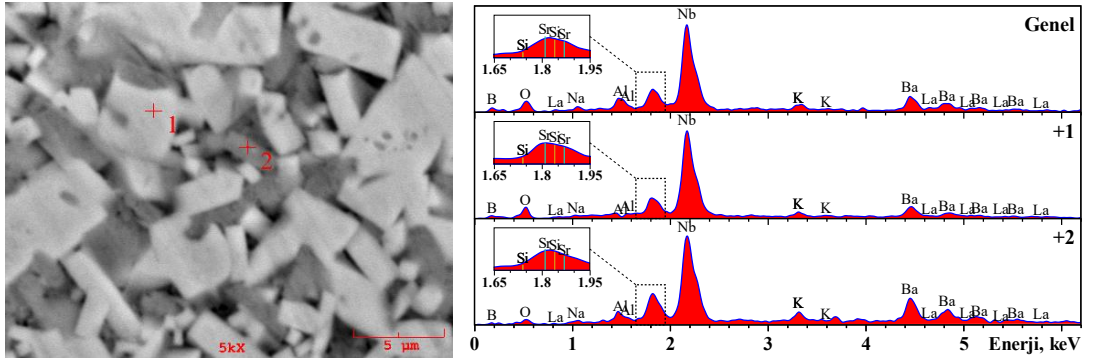


(b)

Şekil 5.42. MG1 kodlu bileşimin 900 °C'de (a) 1 saat ve (b) 3 saat süreyle kontrollü kristalizasyonu sonrası EDS analizleri.

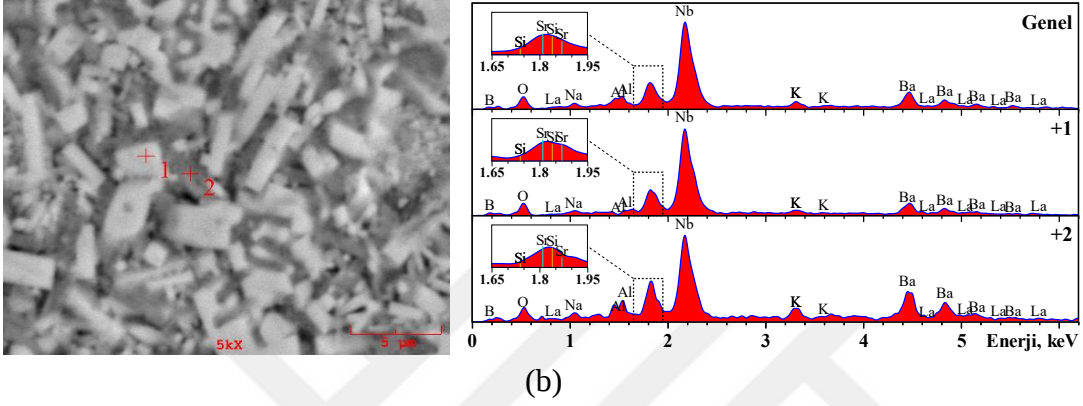
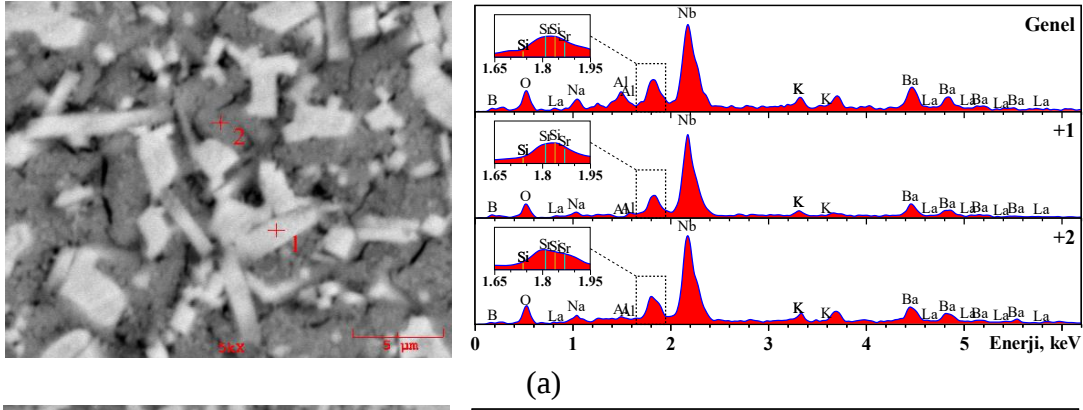


(a)

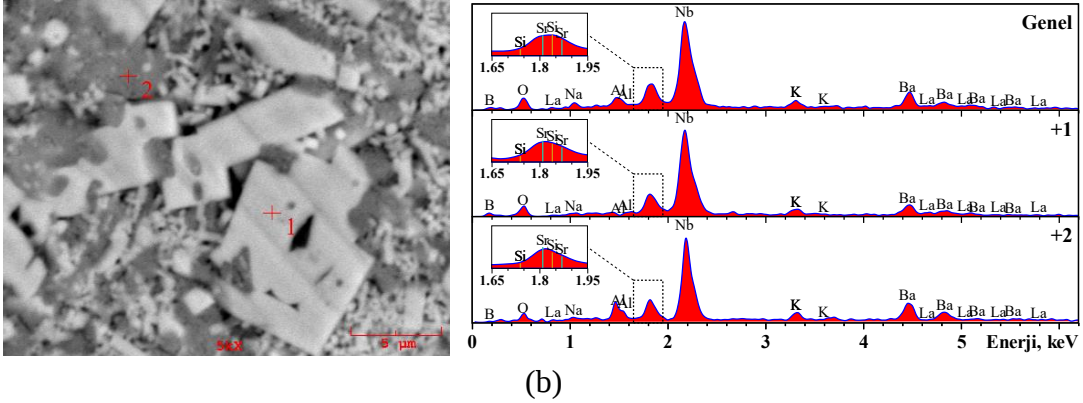
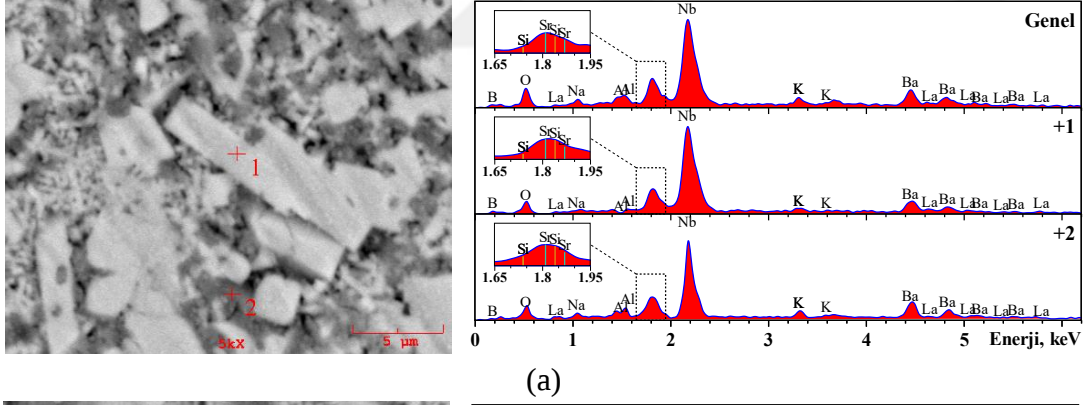


(b)

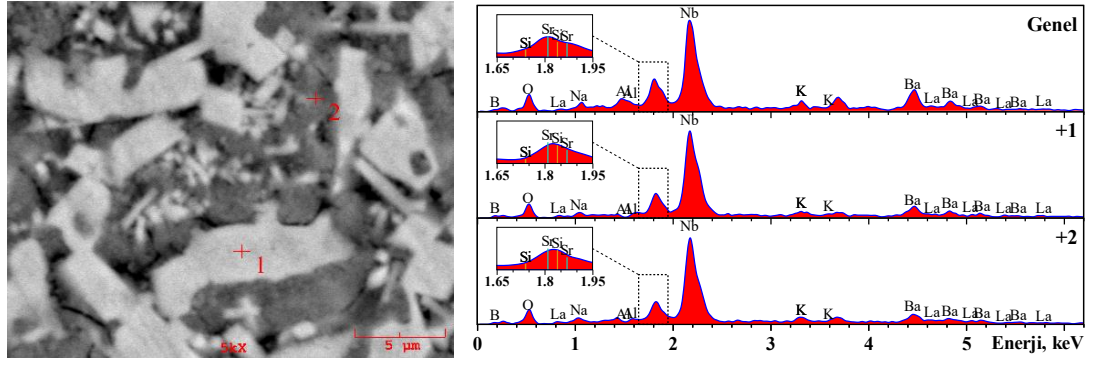
Şekil 5.43. %0.5 mol La_2O_3 katkılı bileşime sahip numunenin 775°C'de (a) 1 saat ve (b) 3 saat süreyle kontrollü kristalizasyonu sonrası EDS analizleri.



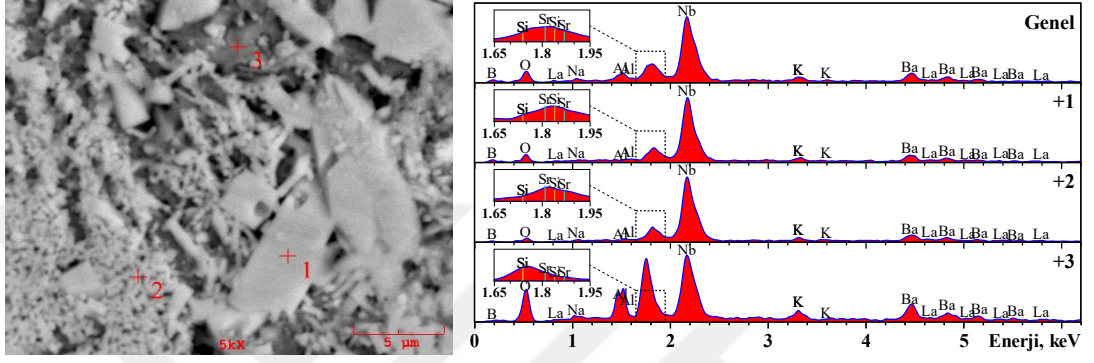
Şekil 5.44. %0.5 mol La_2O_3 katkılı bileşime sahip numunenin 900°C'de (a) 1 saat ve (b) 3 saat süreyle kontrollü kristalizasyonu sonrası EDS analizleri.



Şekil 5.45. %1.0 mol La_2O_3 katkılı bileşime sahip numunenin 775°C'de (a) 1 saat ve (b) 3 saat süreyle kontrollü kristalizasyonu sonrası EDS analizleri.

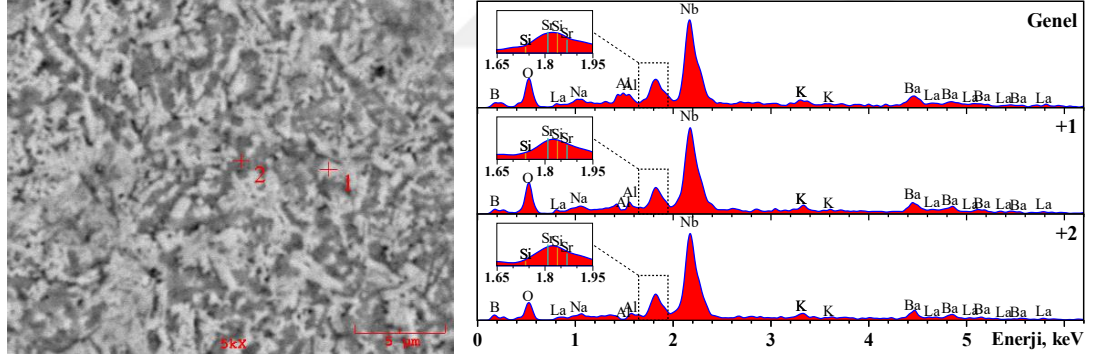


(a)

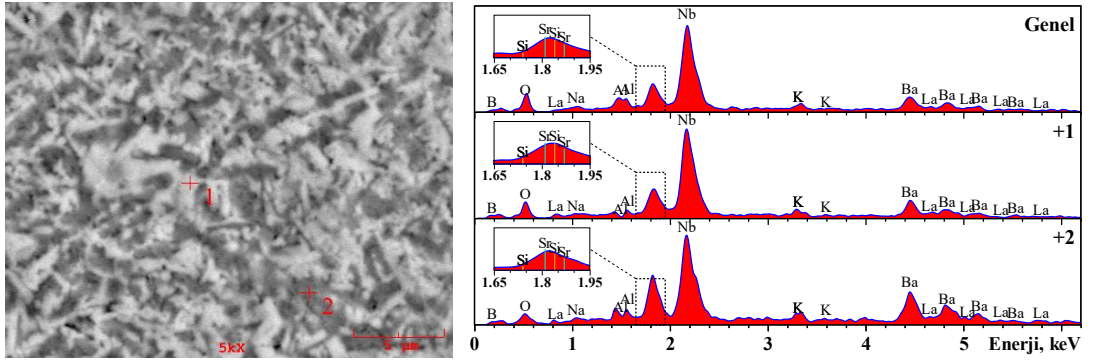


(b)

Şekil 5.46. %1.0 mol La_2O_3 katkılı bileşime sahip numunenin 900°C'de (a) 1 saat ve (b) 3 saat süreyle kontrollü kristalizasyonu sonrası EDS analizleri.

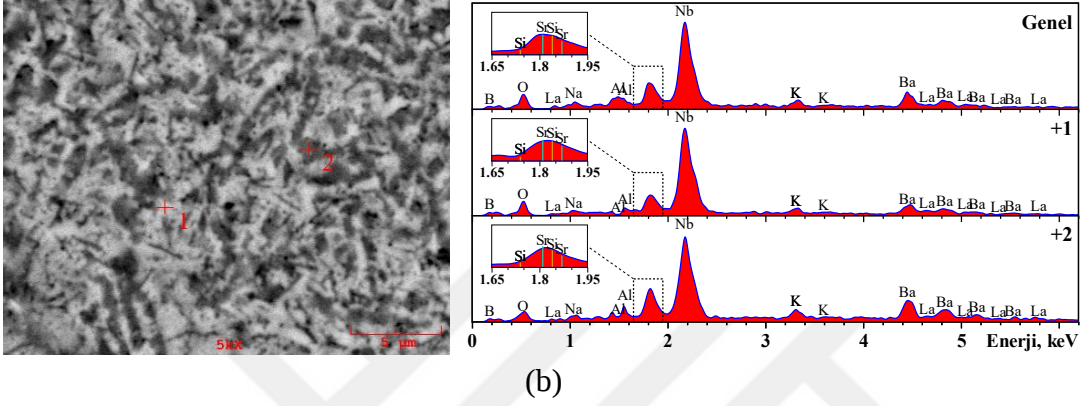
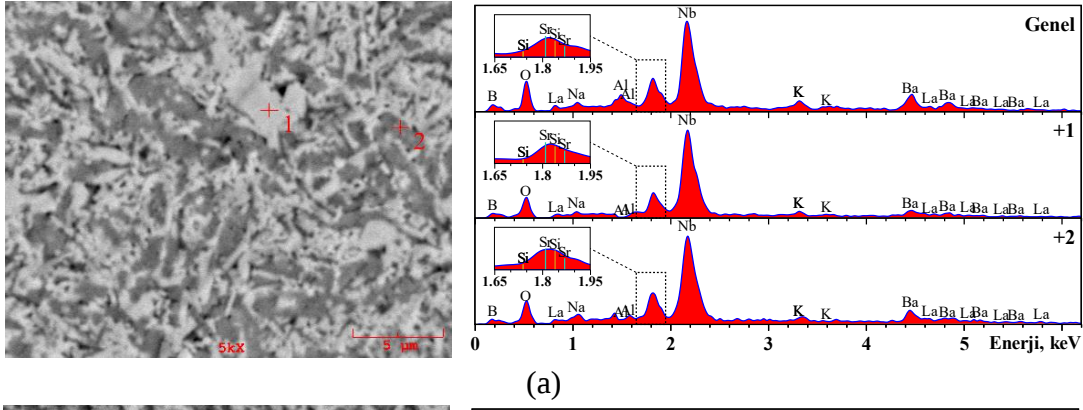


(a)

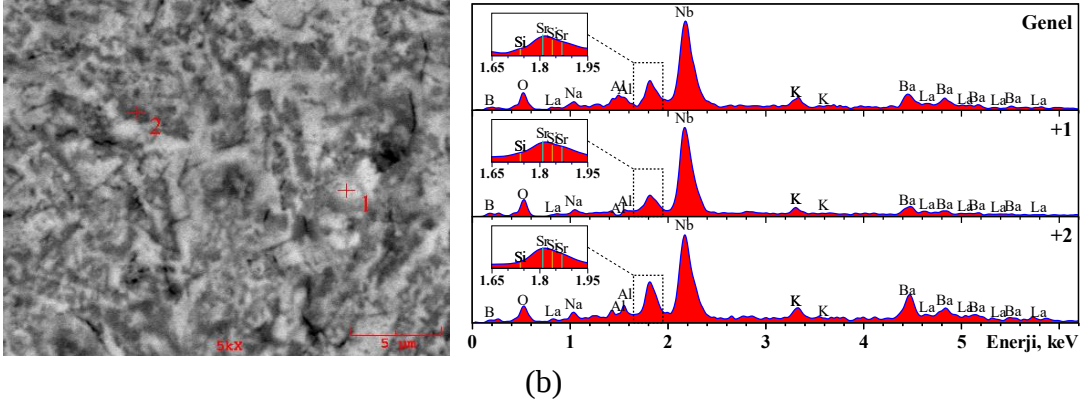
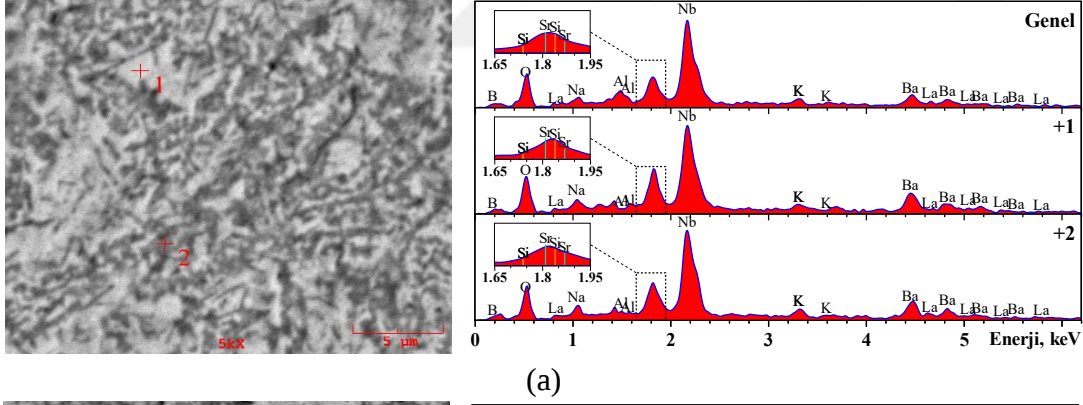


(b)

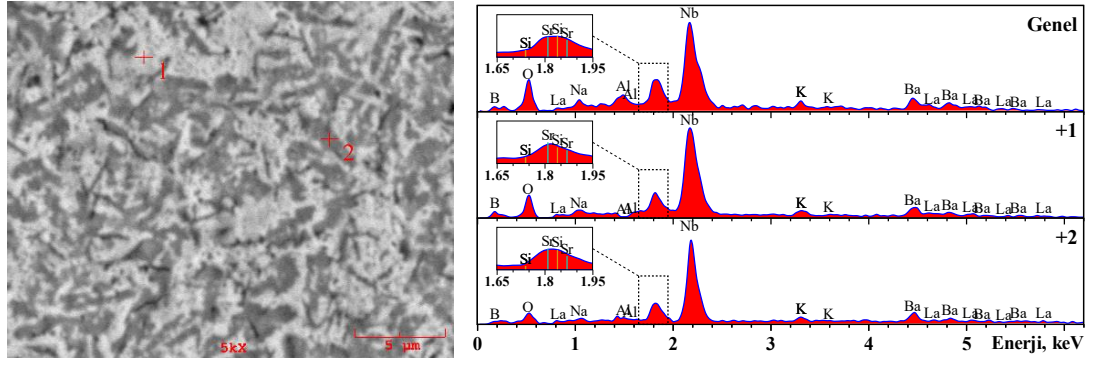
Şekil 5.47. %1.5 mol La_2O_3 katkılı bileşime sahip numunenin 775°C'de (a) 1 saat ve (b) 3 saat süreyle kontrollü kristalizasyonu sonrası EDS analizleri.



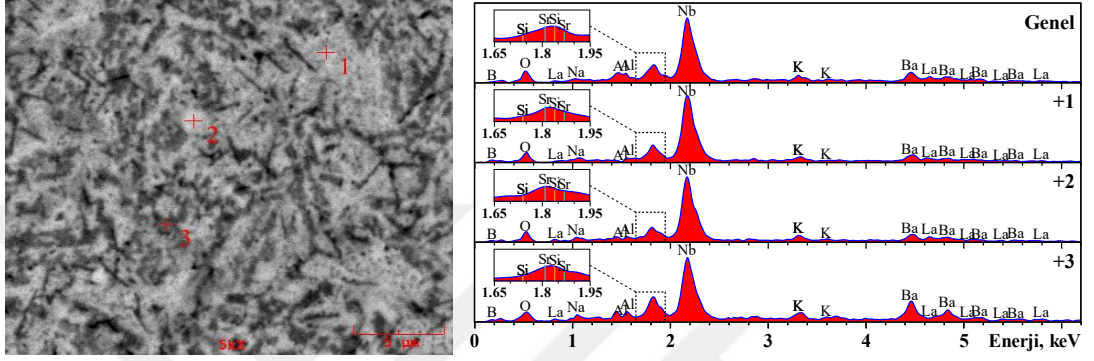
Şekil 5.48. %1.5 mol La_2O_3 katkılı bileşime sahip numunenin 900°C'de (a) 1 saat ve (b) 3 saat süreyle kontrollü kristalizasyonu sonrası EDS analizleri.



Şekil 5.49. %2.0 mol La_2O_3 katkılı bileşime sahip numunenin 775°C'de (a) 1 saat ve (b) 3 saat süreyle kontrollü kristalizasyonu sonrası EDS analizleri.

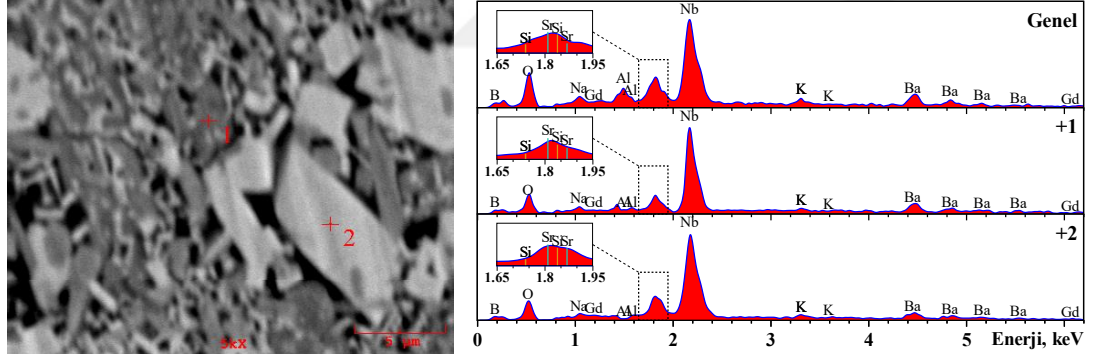


(a)

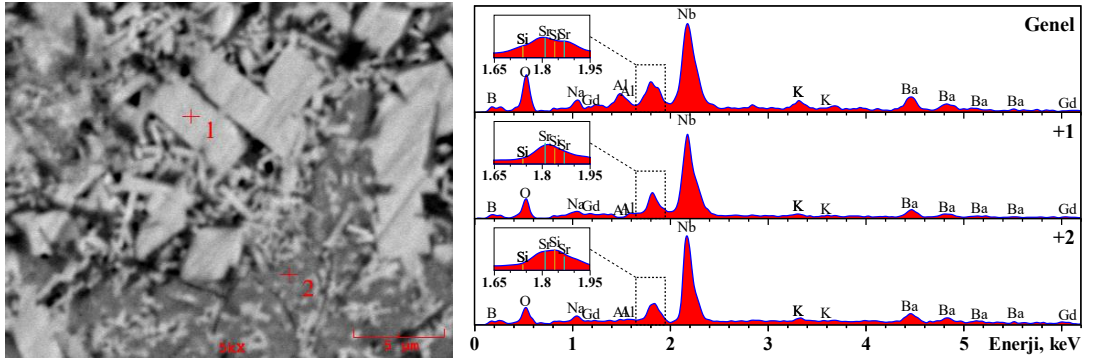


(b)

Şekil 5.50. %2.0 mol La_2O_3 katkılı bileşime sahip numunenin 900°C'de (a) 1 saat ve (b) 3 saat süreyle kontrollü kristalizasyonu sonrası EDS analizleri.

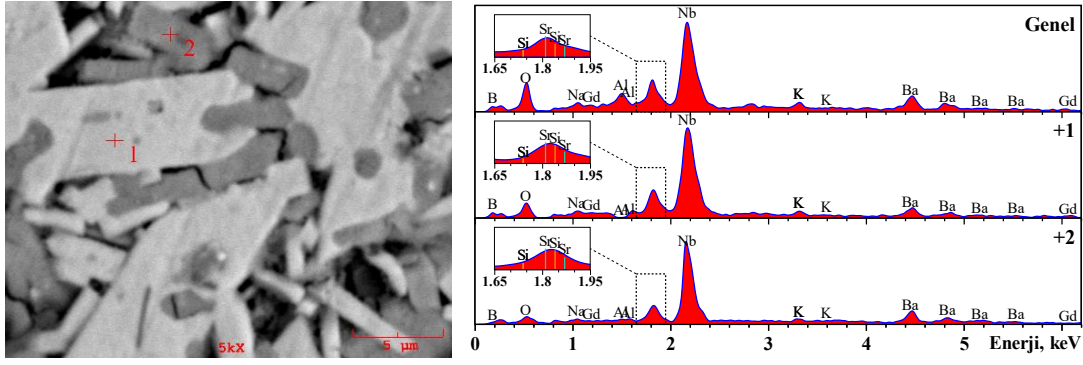


(a)

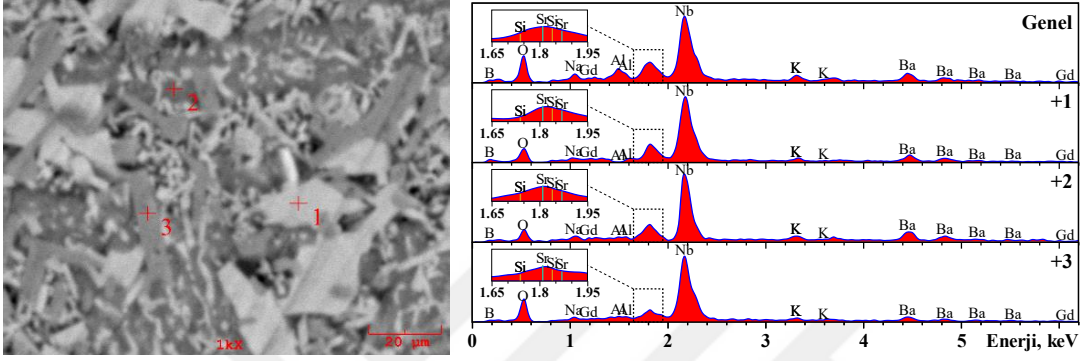


(b)

Şekil 5.51. %0.5 mol Gd_2O_3 katkılı bileşime sahip numunenin 750°C'de (a) 1 saat ve (b) 3 saat süreyle kontrollü kristalizasyonu sonrası EDS analizleri.

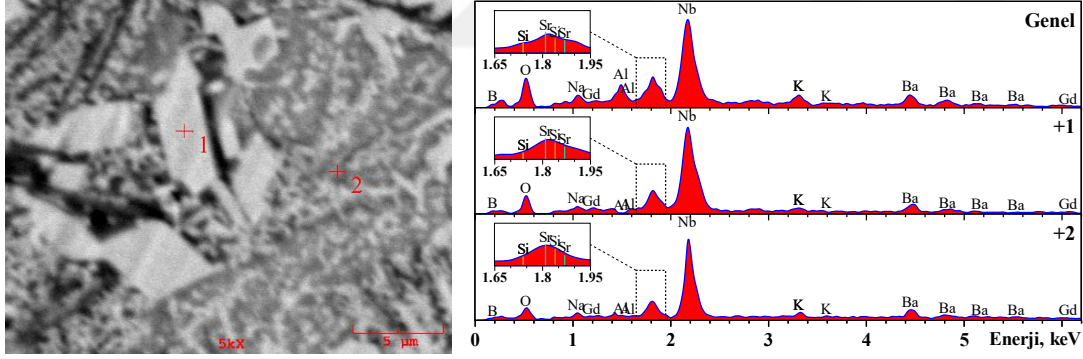


(a)

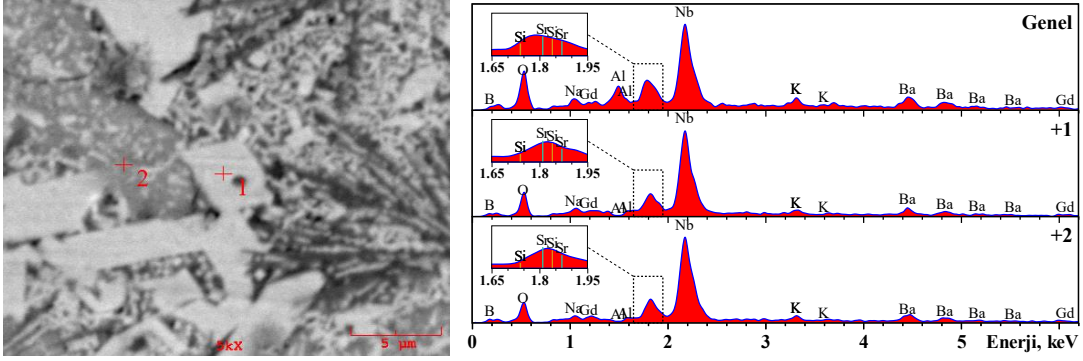


(b)

Şekil 5.52. %0.5 mol Gd_2O_3 katkılı bileşime sahip numunenin 910°C'de (a) 1 saat ve (b) 3 saat süreyle kontrollü kristalizasyonu sonrası EDS analizleri.

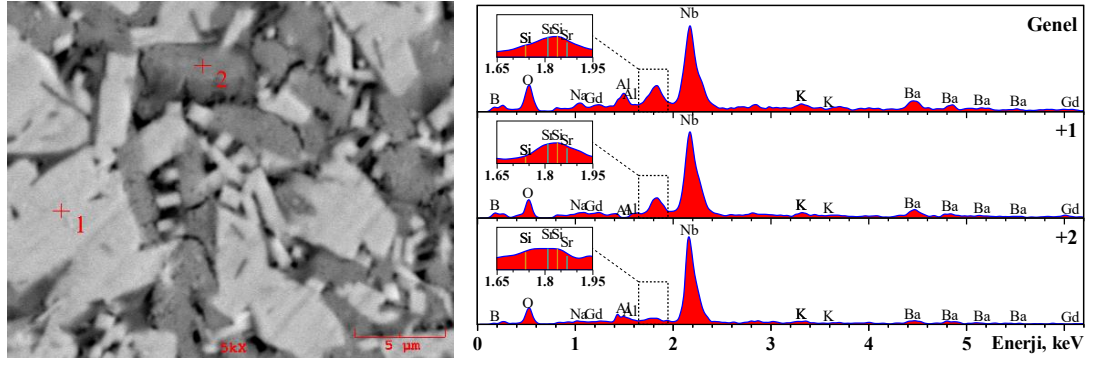


(a)

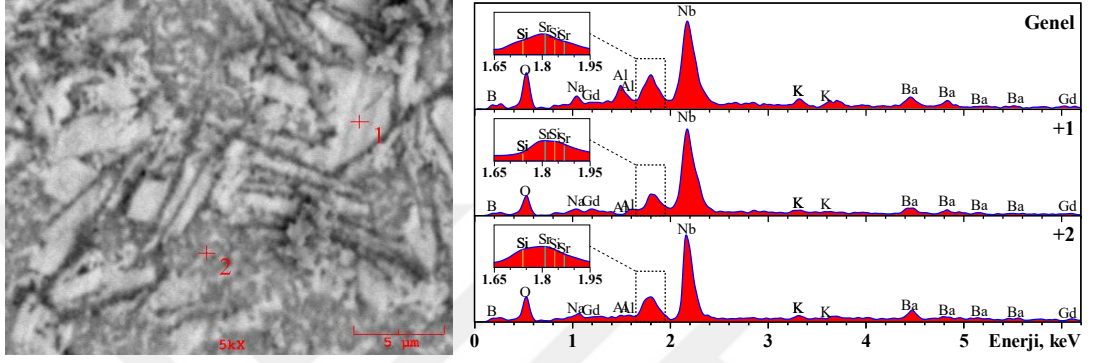


(b)

Şekil 5.53. %1.0 mol Gd_2O_3 katkılı bileşime sahip numunenin 750°C'de (a) 1 saat ve (b) 3 saat süreyle kontrollü kristalizasyonu sonrası EDS analizleri.

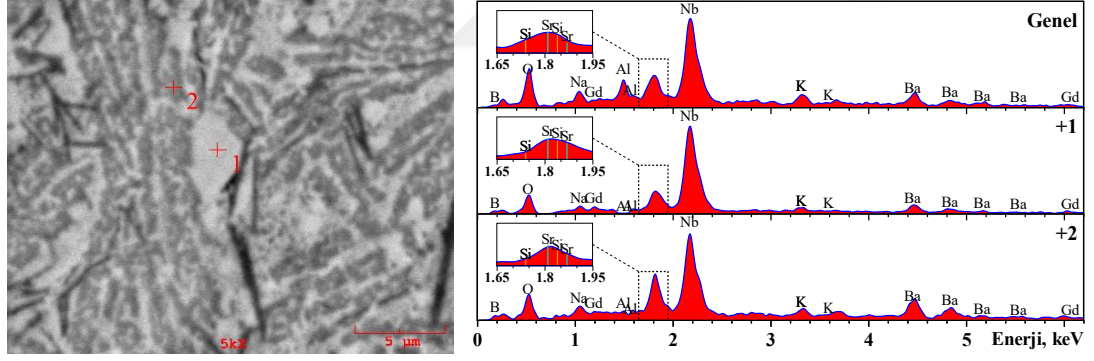


(a)

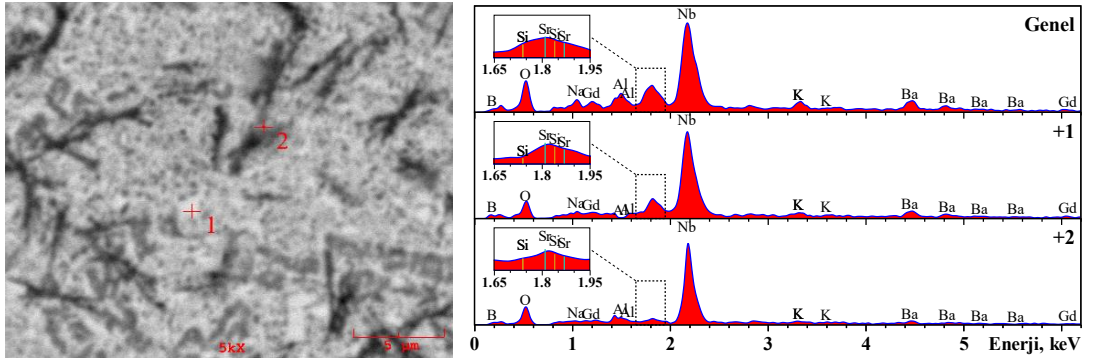


(b)

Şekil 5.54. %1.0 mol Gd_2O_3 katkılı bileşime sahip numunenin 910°C'de (a) 1 saat ve (b) 3 saat süreyle kontrollü kristalizasyonu sonrası EDS analizleri.

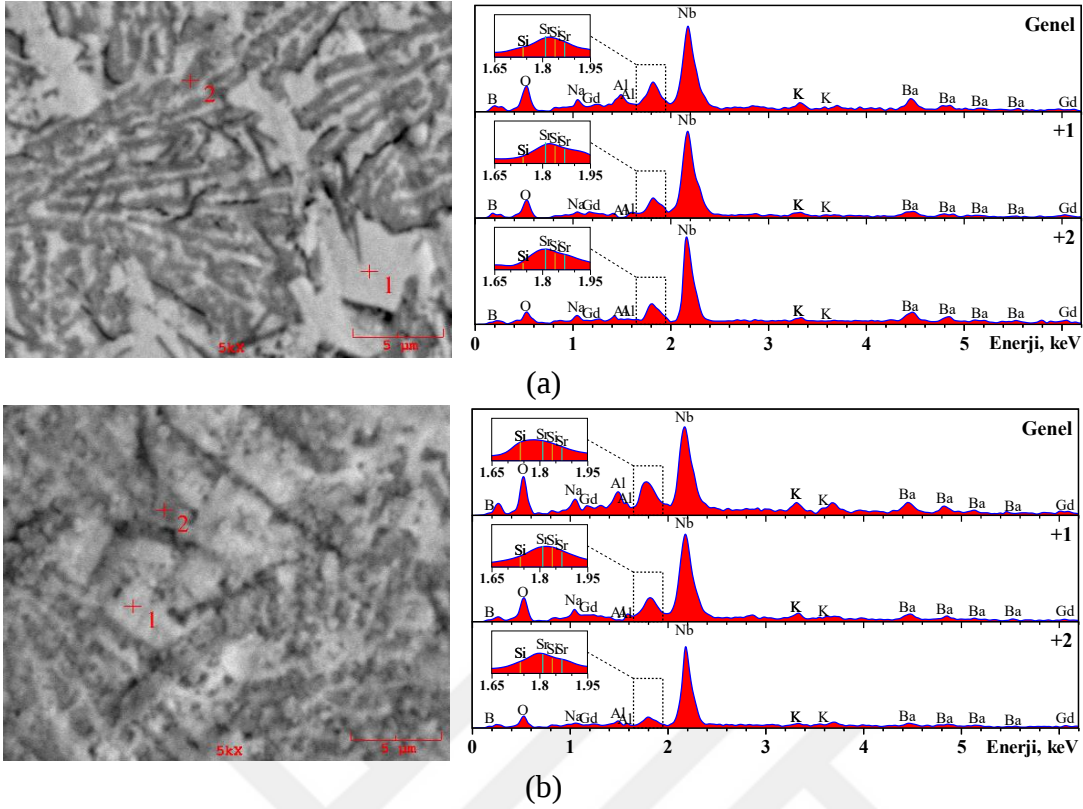


(a)



(b)

Şekil 5.55. %1.5 mol Gd_2O_3 katkılı bileşime sahip numunenin 750°C'de (a) 1 saat ve (b) 3 saat süreyle kontrollü kristalizasyonu sonrası EDS analizleri.



Şekil 5.56. %1.5 mol Gd_2O_3 katkılı bileşime sahip numunenin 910°C'de (a) 1 saat ve (b) 3 saat süreyle kontrollü kristalizasyonu sonrası EDS analizleri.

5.2.5. Yoğunluk değerleri

Farklı bileşimlere sahip hammadde karışımlarından ergitme ve takiben hızlı soğutma yoluyla üretilen amorf yapılı malzemelerin farklı kontrollü kristalizasyon ısı işlemlerine tabi tutulması sonucunda elde edilen cam-seramiklerin Arşimet prensibine göre gerçekleştirilen testler sonucu hesaplanan bulk yoğunluk değerleri ve gözenek miktarları sırasıyla MG1 kodlu baz bileşime, La_2O_3 katkılı ve Gd_2O_3 katkılı bileşimlere sahip malzemeler için sırasıyla Tablo 5.5, Tablo 5.6 ve Tablo 5.7'de verilmiştir.

Tablo 5.5. Farklı kontrollü kristalizasyon işlemleri sonrasında üretilen MG1 kodlu baz bileşime sahip numunelerin bulk yoğunluk değerleri.

Kontrollü Kristalizasyon İşlem Bilgileri	Bulk Yoğunluk (g/cm^3)	Görünür Gözenek (%)
775 °C 1 saat	3.34	7.61
775 °C 3 saat	3.36	6.37
900 °C 1 saat	3.37	6.91
900 °C 3 saat	3.38	6.57

Üretilen cam-seramik malzemelerin yoğunluklarının 3.34 – 3.82 g/cm³ aralığında değişkenlik gösterdiği tespit edilmiştir. La₂O₃ ve Gd₂O₃ katkısı ile cam-seramik malzemelerin yoğunluklarında artış ve görünür gözenek miktarlarında düşüş gözlemlenmiştir. Kontrollü kristalizasyon ısıtma işlemi sonrasında katkısız bileşimlerde bulk yoğunluk değerleri 3.34 - 3.38 g/cm³ aralığında değişirken, La₂O₃ katkılı bileşimlerde bulk yoğunluk değerleri 3.64 - 3.82 g/cm³ aralığında (Tablo 5.6) ve Gd₂O₃ katkılı numunelerin bulk yoğunluk değerleri 3.49 - 3.69 g/cm³ aralığında değişmektedir (Tablo 5.7).

Tablo 5.6. Farklı kontrollü kristalizasyon işlemleri sonrasında üretilen La₂O₃ katkılı bileşimlere sahip numunelerin bulk yoğunluk değerleri.

Bileşim Kodu	Kontrollü Kristalizasyon İşlem Bilgileri	Bulk Yoğunluk (g/cm ³)	Görünür Gözenek (%)
MG1L5	775 °C 1 saat	3.71	1.53
	775 °C 3 saat	3.73	1.25
	900 °C 1 saat	3.76	1.42
	900 °C 3 saat	3.75	1.81
MG1L10	775 °C 1 saat	3.74	1.21
	775 °C 3 saat	3.68	1.43
	900 °C 1 saat	3.78	1.07
	900 °C 3 saat	3.64	1.68
MG1L15	775 °C 1 saat	3.82	0.48
	775 °C 3 saat	3.77	0.45
	900 °C 1 saat	3.80	0.63
	900 °C 3 saat	3.77	0.77
MG1L20	775 °C 1 saat	3.68	2.72
	775 °C 3 saat	3.73	2.65
	900 °C 1 saat	3.76	1.11
	900 °C 3 saat	3.71	2.68

En yüksek bulk yoğunluk değerleri ve en düşük gözenek miktarları %1.5 mol La₂O₃ katkılı bileşimde elde edilmiştir. La₂O₃ katkısının yoğunlaşma üzerine daha yüksek etkisi olduğu ve bu bileşimlerin yoğunluk değerlerinin Gd₂O₃ katkılı bileşimlerin

yoğunluk değerlerinden yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Katkısız bileşimlerde tespit edilen görünür gözenek miktarları ~%7 iken Gd_2O_3 ve La_2O_3 katkısıyla birlikte gözenek miktarlarında düşüş gözlemlenmiştir. En düşük gözenek miktarları La_2O_3 katkılı bileşimlerde tespit edilmiştir. Genel olarak La_2O_3 katkısının bulk yoğunluk ve görünür gözenek değerlerine etkisi Gd_2O_3 katkısından daha yüksek olduğu ve bu özellikleri iyi yönde etki ettiği belirlenmiştir. Mikroyapı incelemelerinden de anlaşıldığı gibi La_2O_3 katkısıyla birlikte yapı içerisinde oluşan fazların homojen bir dağılım göstermesi bu durumu desteklemektedir.

Tablo 5.7. Farklı kontrollü kristalizasyon işlemleri sonucunda üretilen Gd_2O_3 katkılı bileşimlere sahip numunelerin bulk yoğunluk değerleri.

Bileşim Kodu	Kontrollü Kristalizasyon İşlem Bilgileri	Bulk Yoğunluk (g/cm^3)	Görünür Gözenek (%)
MG1G5	750 °C 1 saat	3.50	4.51
	750 °C 3 saat	3.54	3.86
	910 °C 1 saat	3.58	1.31
	910 °C 3 saat	3.53	3.88
MG1G10	750 °C 1 saat	3.49	5.45
	750 °C 3 saat	3.50	4.05
	910 °C 1 saat	3.62	1.87
	910 °C 3 saat	3.57	4.87
MG1G15	750 °C 1 saat	3.50	3.64
	750 °C 3 saat	3.49	4.98
	910 °C 1 saat	3.69	3.72
	910 °C 3 saat	3.55	4.39

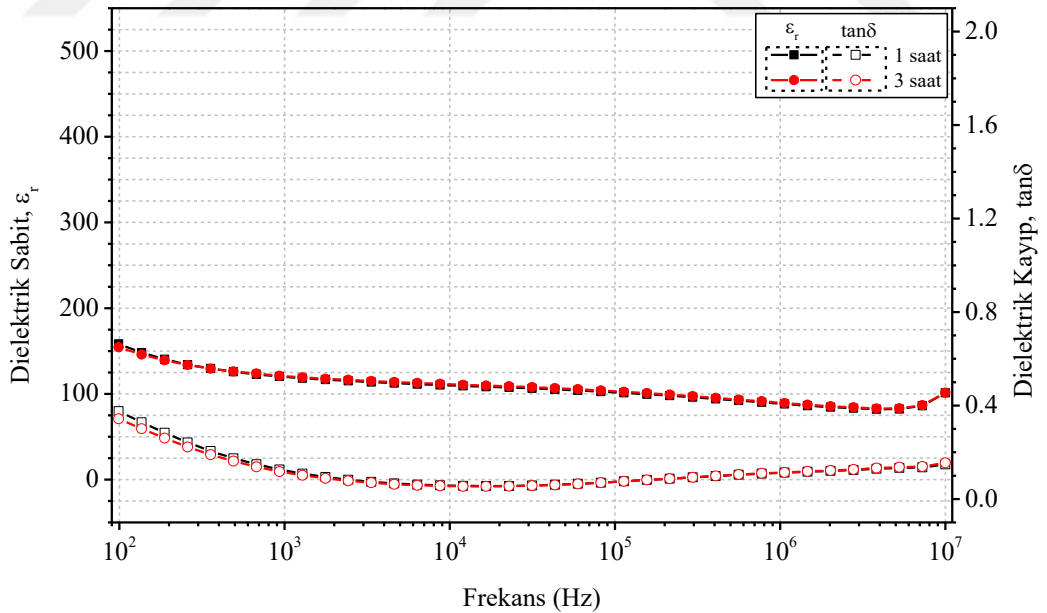
5.2.6. Elektriksel özelliklerin analizi

5.2.6.1. Frekansa bağlı elektriksel özelliklerin analizi

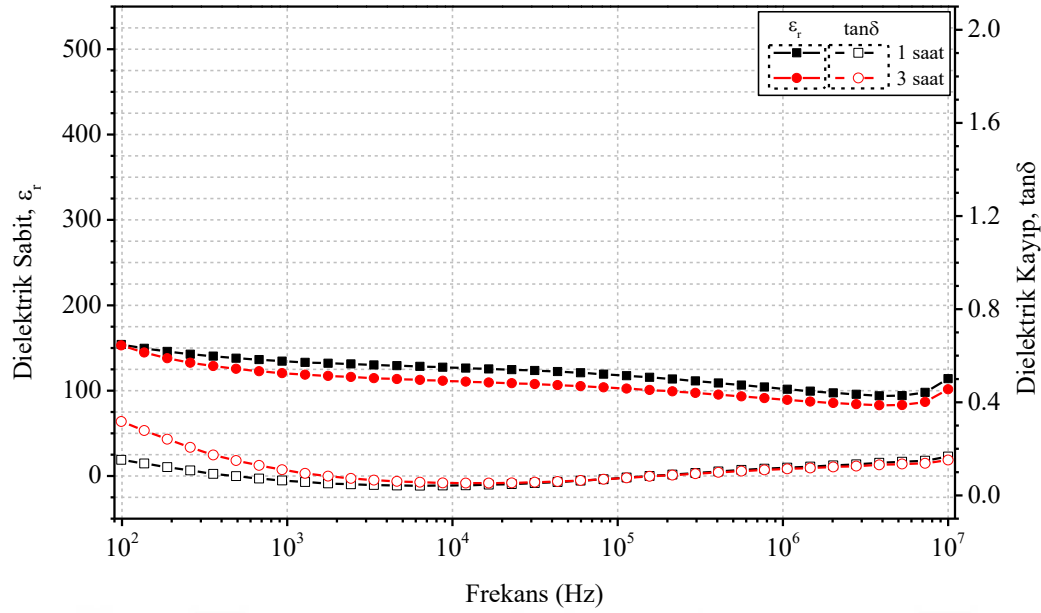
Gerçekleştirilen çalışmalarda üretilen cam-seramik formundaki niobat esaslı malzemelerin dielektrik sabit değerinin frekansla değişiminin incelenmesi için ölçümler gerçekleştirilmiştir. Frekansa bağlı gerçekleştirilen dielektrik sabit ölçümlerinden elde edilen dielektrik sabitin frekansın bir fonksiyonu olarak değişimi grafikleri MG1 kodlu katkısız bileşim için Şekil 5.57 ve Şekil 5.58’de, farklı oranlarda

La_2O_3 katkılı bileşimler için Şekil 5.59 - 5.62 arasında ve farklı oranlarda Gd_2O_3 katkılı bileşimler için Şekil 5.64 - 5.67 arasında verilmiştir. La_2O_3 katkısıyla birlikte kontrollü kristalizasyon işleminde yapı içerisinde kristallenen dielektrik faz miktarındaki artış sayesinde katkısız bileşime göre daha yüksek dielektrik sabit değerleri elde edilmiştir. Benzer şekilde Gd_2O_3 katkısıyla birlikte tespit edilen dielektrik sabit değerleri katkısız bileşime göre yüksek olmasına rağmen La_2O_3 katkılı bileşimlerden daha düşüktür. Aynı zamanda Gd_2O_3 katkılı bileşimlerde dielektrik sabitin frekansla değişimi katkısız bileşimle benzerlik göstermektedir.

775 °C'de ve 900 °C'de farklı sürelerde kontrollü kristalizasyon ısı işlemi uygulanan MG1 kodlu bileşime sahip numunelerin dielektrik sabit ve dielektrik kayıp değerlerinin frekansın bir fonksiyonu olarak değişimi Şekil 5.57 ve Şekil 5.58'de verilmiştir. Artan frekansla birlikte dielektrik sabit değerlerinin düştüğü gözlemlenmiştir. 775 °C ve 900 °C için kontrollü kristalizasyon ısı işlem süresinin dielektrik sabit üzerine etkisi gözlemlenmemiştir. Radyo frekanslarının altındaki frekanslarda frekansın artışı ile birlikte dielektrik sabit değerinde gözlemlenen düşüş arayüzey polarizasyonunun göstergesidir. Artan frekansla birlikte dielektrik kayıplar 100 kHz frekansa kadar düşüş göstermiş ve sonrasında tekrar artış eğilimine geçmiştir.

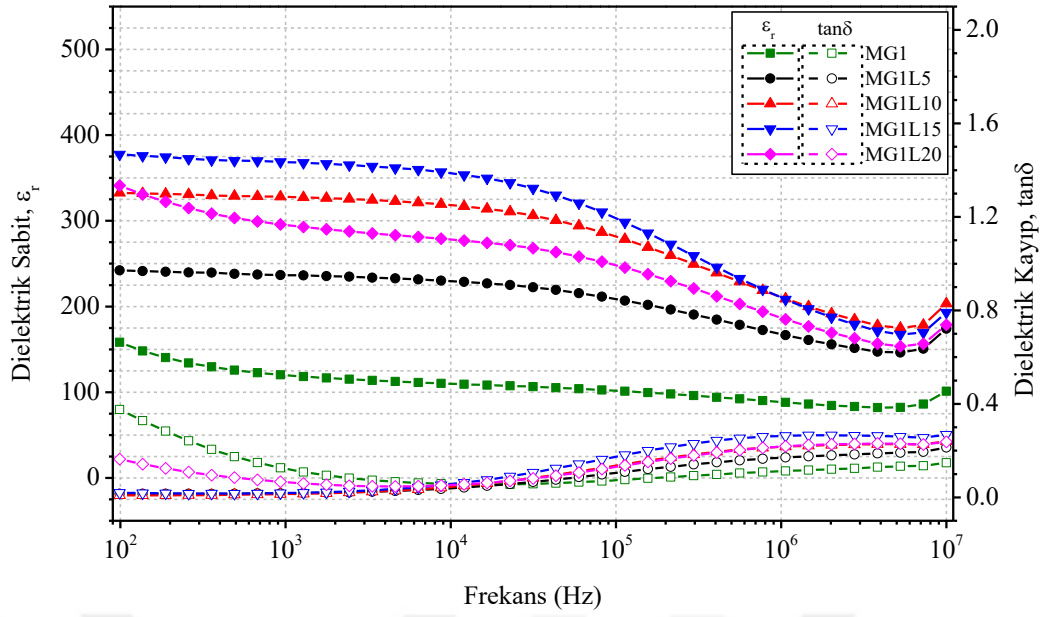


Şekil 5.57. 775 °C'de farklı sürelerde kontrollü kristalizasyon ısı işlemi uygulanan MG1 kodlu bileşime sahip numunenin frekansa bağlı dielektrik sabitin ve dielektrik kaybın değişimi grafiği.

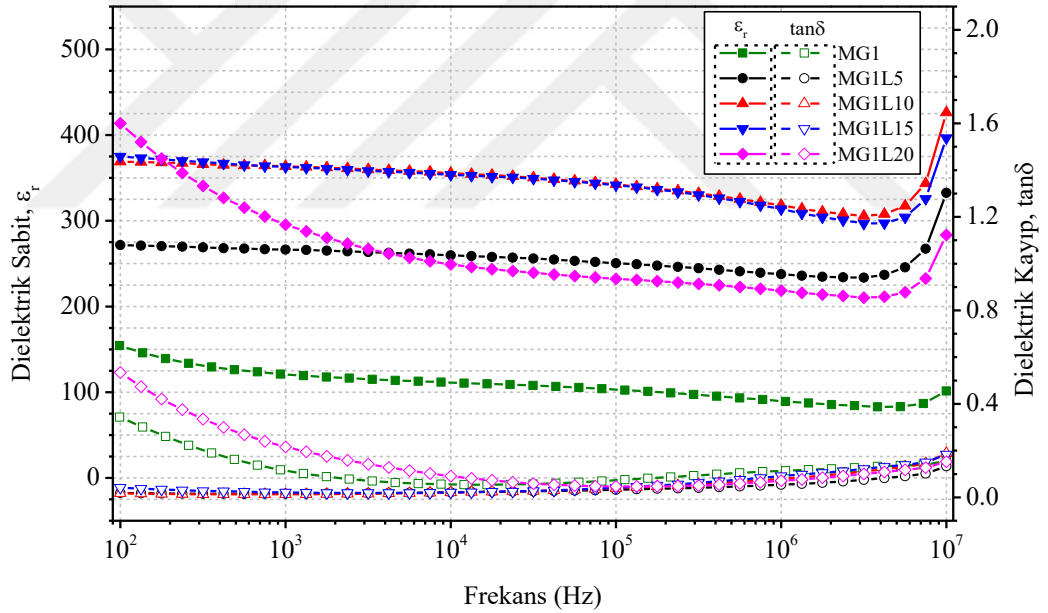


Şekil 5.58. 900 °C'de farklı sürelerde kontrollü kristalizasyon ısı işlemi uygulanan MG1 kodlu bileşime sahip numunenin frekansa bağlı dielektrik sabitin değişimi grafiği.

775 °C'de 1 saat kontrollü kristalizasyon ısı işlemine tabi tutulan farklı oranlarda La_2O_3 katkılı bileşimin dielektrik sabit değerinin frekansla değişimini gösteren grafik Şekil 5.59'da verilmiştir. Artan frekansla birlikte dielektrik sabit değerlerinde düşüş gözlemlenmiştir. Bununla birlikte %2.0 mol La_2O_3 katkılı bileşimde frekansla birlikte dielektrik sabit değerindeki düşüş oranı diğer La_2O_3 katkılı bileşimlerden daha yüksektir. %0.5, %1.0 ve %1.5 La_2O_3 mol katkılı bileşimlerde artan frekansla birlikte yaklaşık 30-40 kHz değerine kadar dielektrik sabitin düşüş oranı çok düşükken, bu frekans değerinden sonra belirgin bir şekilde artmaktadır. %0.5, %1.0 ve %1.5 mol La_2O_3 katkılı bileşimlerin dielektrik sabit değeri yaklaşık 30 kHz frekans değerine kadar sırasıyla 220-242, 305-332 ve 332-377 aralığında tespit edilmiştir. Aynı kontrollü kristalizasyon ısı işlemine tabi tutulan katkısız MG1 kodlu bileşimle kıyaslandığında, La_2O_3 katkısıyla birlikte dielektrik sabit değerinin arttığı ve yaklaşık 30 kHz'e kadar frekansa bağımlılığının ortadan kalktığı gözlemlenmiştir. Bu bileşime 775 °C'de 3 saat kontrollü kristalizasyon ısı işlemi sonucunda elde edilen dielektrik sabitin frekansla değişimi grafiği Şekil 5.60'da verilmiştir. Benzer şekilde, %2.0 mol La_2O_3 katkılı bileşim hariç dielektrik sabitin frekansa bağımlılığı yaklaşık 1 MHz'de kadar ortadan kalkmıştır ve %1.0 ve %1.5 mol La_2O_3 katkılı bileşimlerden farklı frekanslarda ölçülen dielektrik sabit değerlerinin birbirine çok yakın değerlerde olduğu gözlemlenmiştir.



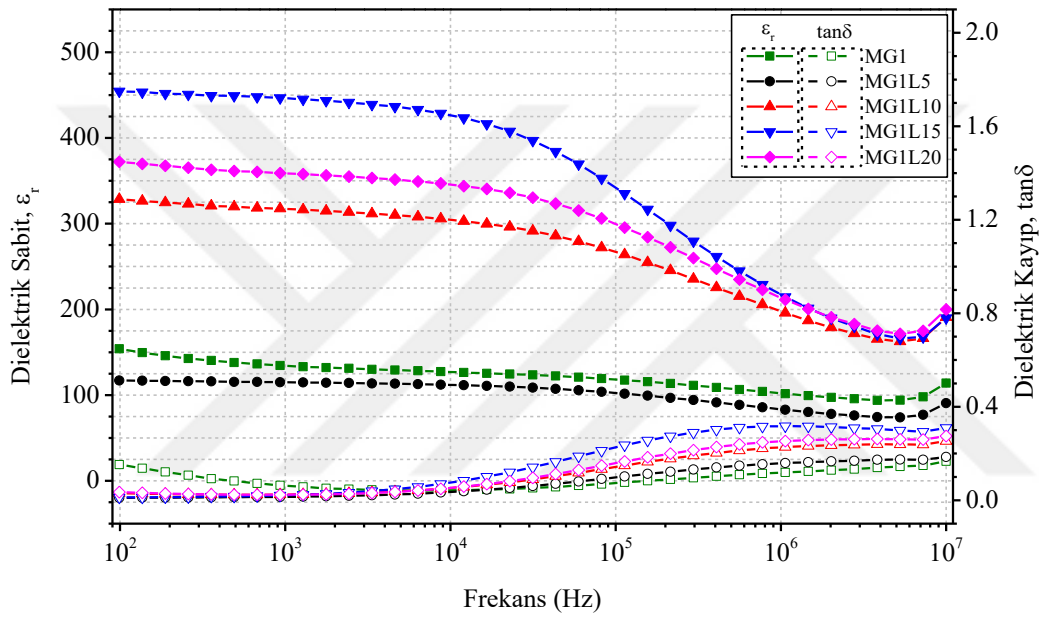
Şekil 5.59. 775°C'de 1 saat kontrollü kristalizasyon işlemi uygulanan farklı oranlarda La_2O_3 katkıli bileşime sahip numunelerin frekansa bağlı dielektrik sabitin değişimi grafiği.



Şekil 5.60. 775°C'de 3 saat kontrollü kristalizasyon işlemi uygulanan farklı oranlarda La_2O_3 katkıli bileşime sahip numunelerin frekansa bağlı dielektrik sabitin değişimi grafiği.

900 °C'de 1 ve 3 saat süreyle kontrollü kristalizasyon ısıtıl işlemine tabi tutulan La_2O_3 katkıli bileşimlerin dielektrik sabit değerinin frekansla değişimini gösteren grafikler sırasıyla Şekil 5.61 ve Şekil 5.62'de verilmiştir. Artan frekansla birlikte dielektrik sabit değerlerinde meydana gelen düşüş kutuplanma türünün arayüzey polarizasyonu olduğunu göstermektedir. 1 saat süreli kristalizasyon ısıtıl işlemi neticesinde %0.5 mol La_2O_3 katkıli bileşim hariç diğer katkıli bileşimlerde artan frekansla birlikte yaklaşık

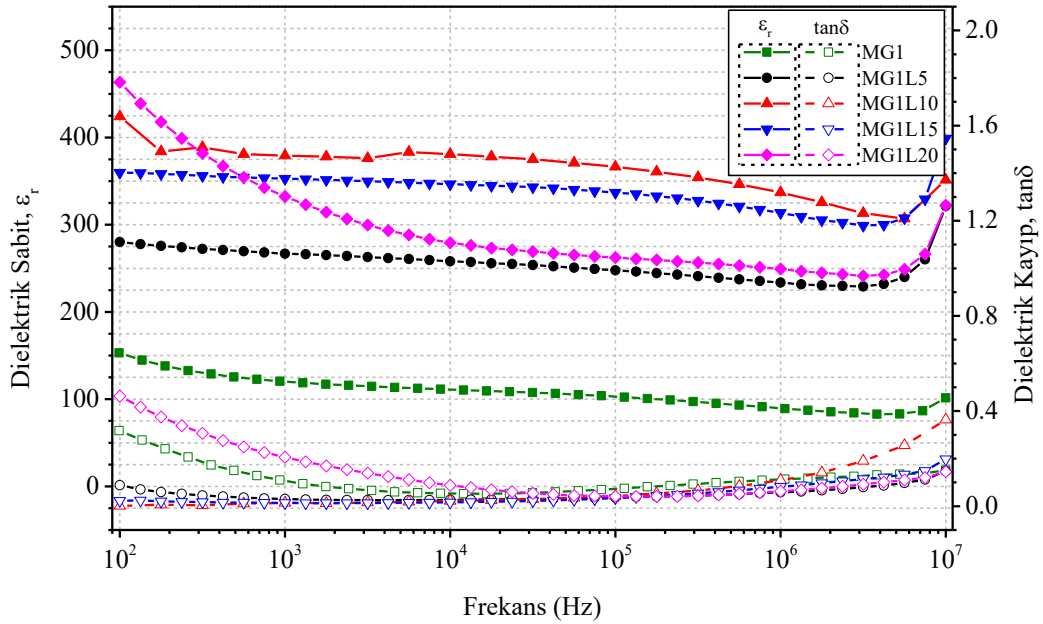
25 kHz değerine kadar dielektrik sabitin düşüş oranı çok düşükken, bu frekans değerinden sonra belirgin bir şekilde artmaktadır. Aynı kontrollü kristalizasyon ısı işlemine tabi tutulan katkısız MG1 kodlu bileşimle kıyaslandığında, %0.5 mol katkılı hariç diğer tüm oranlarda La_2O_3 katkısıyla birlikte dielektrik sabit değerinin arttığı ve yaklaşık 25 kHz'e kadar frekansa bağlılığının ortadan kalktığı gözlemlenmiştir. Bu bileşimlere uygulanan kristalizasyon işleminin süresi 3 saate çıkarıldığında %2.0 mol La_2O_3 katkılı bileşimde frekansla birlikte dielektrik sabit değerindeki düşüş oranı diğer La_2O_3 katkılı bileşimlerden daha yüksektir. %0.5, %1.0 ve %1.5 mol La_2O_3 katkı oranlarında 3 MHz'e kadar dielektrik sabitteki değişim düşük oranlardadır.



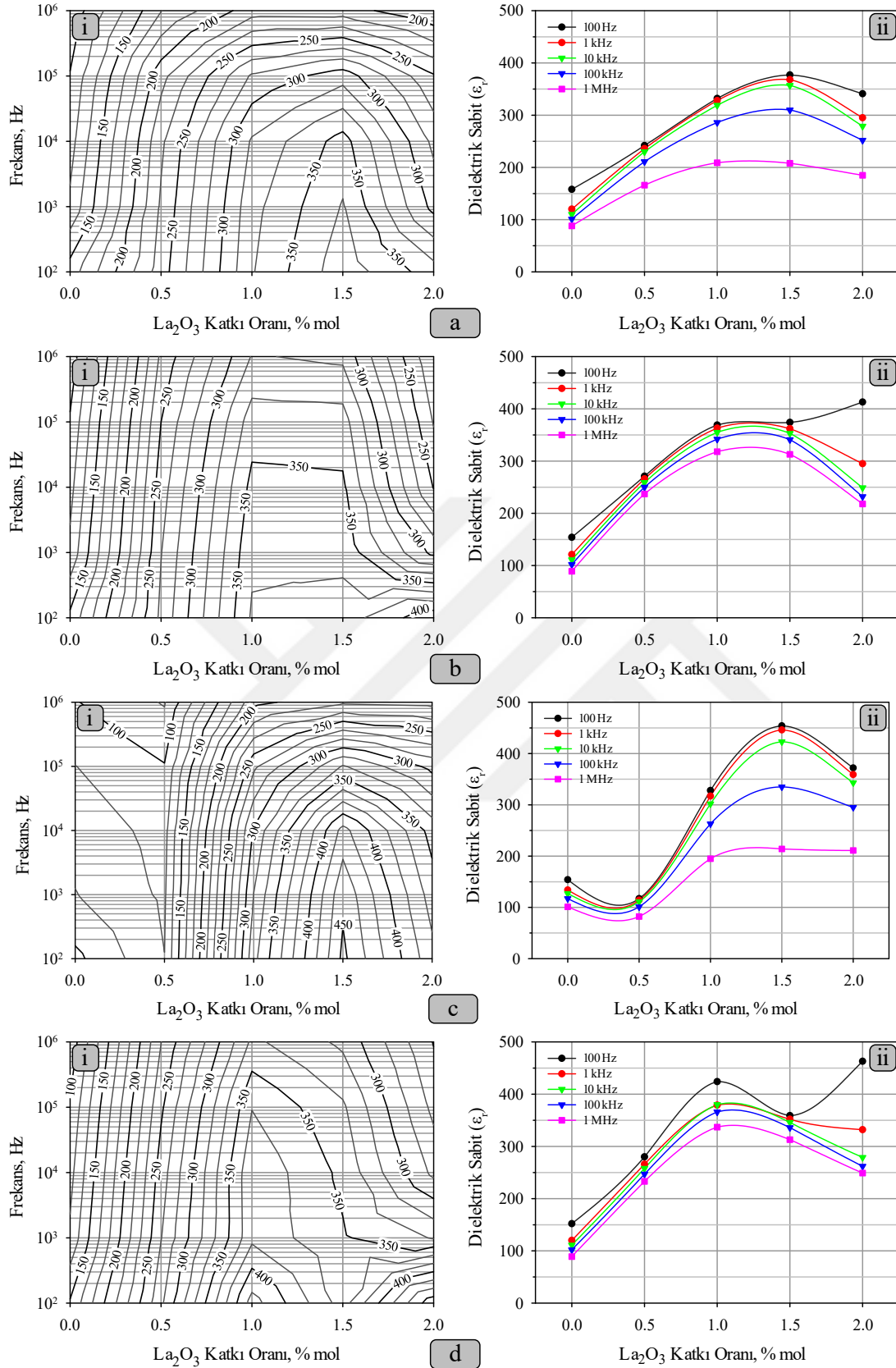
Şekil 5.61. 900°C'de 1 saat kontrollü kristalizasyon işlemi uygulanan farklı oranlarda La_2O_3 katkılı bileşime sahip numunelerin frekansa bağlı dielektrik sabitin değişimi grafiği.

Şekil 5.63 farklı sıcaklık ve sürelerde kristalizasyon işlemi görmüş numunelerin tüm frekanslardaki ve belirli frekanslardaki dielektrik sabiti değerlerinin La_2O_3 oranına bağlı değişimlerini gösteren kontür (i) ve çizgi grafikleri (ii) verilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere genel olarak artan La_2O_3 miktarı %1.5 mol oranına kadar dielektrik sabitini arttırmakta ve daha yüksek ilavelerde tekrardan düşüşe neden olmaktadır. 100 Hz'de yapılan ölçümlerde genel davranıştan farklı olarak yüksek kristalizasyon sürelerinde dielektrik sabitin artış gösterdiği görülmektedir (Şekil 5.63b-ii ve Şekil 5.63d-ii). Kristalizasyon sıcaklığı yüksek ve kristalizasyon süresinin düşük olduğu şartlarda La_2O_3 katkısız bileşime göre %0.5 mol La_2O_3 ilaveli bileşimlerde dielektrik sabiti bir düşüş göstermekte, sonrasında artan ilave La_2O_3 ile birlikte tekrardan artış

göstermektedir (Şekil 5.63c-ii). Genel davranış parabolik olup frekans düşüşü ile dielektrik sabit değerleri yüksek çıkmaktadır (Şekil 5.63 i ve ii). La_2O_3 ilavesine bağlı olarak ortalama dielektrik sabit değeri %195 oranında artış göstermiştir. La_2O_3 'ün iyi bir çekirdeklendirici olması sebebiyle kristalin niobat fazlarının artmasına, La_2O_3 miktarının artışıyla birlikte çok sayıda kristal fazın çekirdeklerinin oluşması homojen dağılımlı bir mikroyapının oluşmasına sebep olmakta ve camsı fazı mümkün olduğunca azaltmaktadır. Yine La_2O_3 'ün artışı kristalizasyonu kolaylaştırmakta ve gözenek miktarını azaltmaktadır. Bütün bu olumlu etkiler dielektrik sabitinin yükselmesinde önemli rol oynamaktadır [49]. Mikroyapı incelemelerinde La_2O_3 katkısıyla birlikte primer blok faz yapılarının oluştuğu ve katkı oranının artmasıyla (özellikle %1 mol'den fazla) tane boyutunun küçülmesi tespit edilmiştir. Burada etkin olan faktörün La_2O_3 miktarının artmasına bağlı olarak, %1.5 mol'ün üzerinde La_2O_3 ilavesinde yeterince çekirdeklenmeyi sağladıktan sonra geri kalan miktarı tane sınırı segregasyonuna yol açarak bariyer oluşturması [55] ve elektrik iletkenliği üzerine etki etmesi dielektrik sabitin düşüşünde etkin faktör olabilir. Y.J. Oh ve ark. yapmış oldukları çalışmada La_2O_3 miktarının artışının benzer şekilde YSZ seramiklerde segrege olduğunu ve tane sınır hareketlerini engelleyerek ince taneli yapının oluşmasına ve dolayısıyla tane sınırının miktarının artışına sebep olduğunu, bu sayede malzemenin elektriksel özellikleri üzerinde etkili rol oynadığını açıklamışlardır [56].

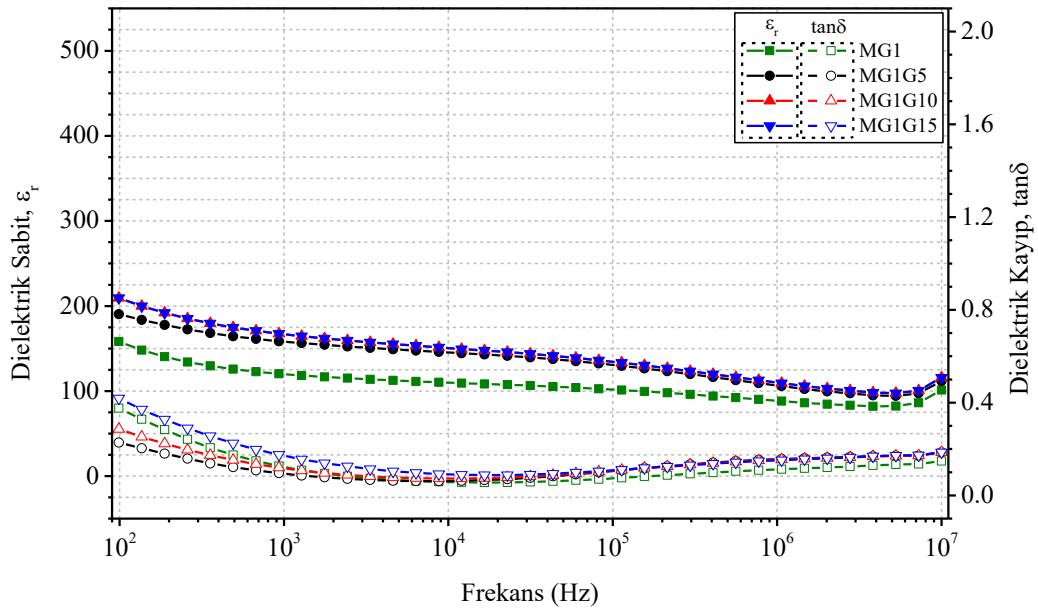


Şekil 5.62. 900°C'de 3 saat kontrollü kristalizasyon işlemi uygulanan farklı oranlarda La_2O_3 katkılı bileşime sahip numunelerin frekansa bağlı dielektrik sabitin değişimi grafiği.

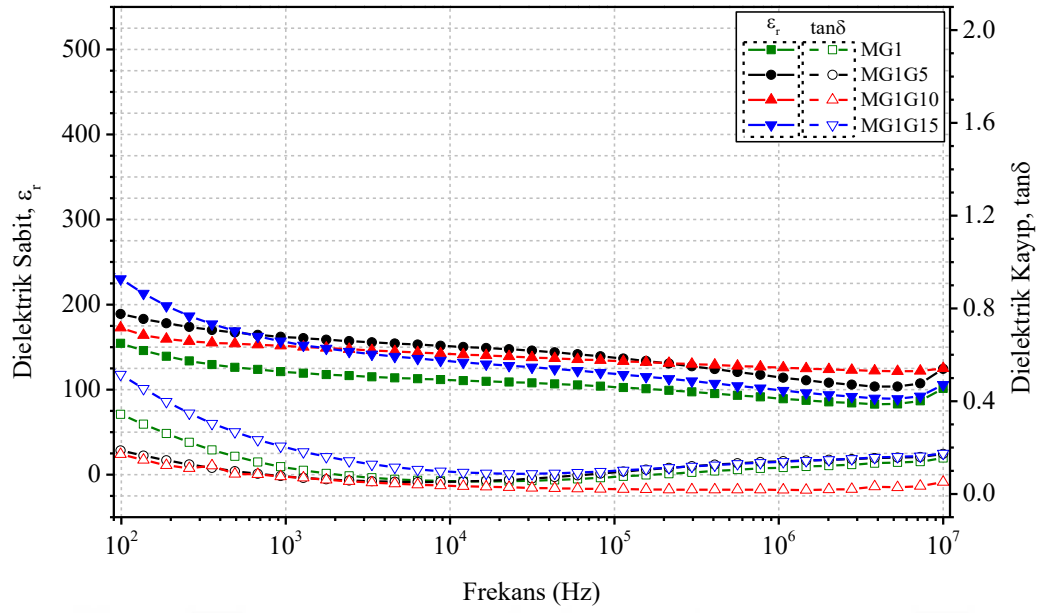


Şekil 5.63. (a) 775 °C’de 1 saat, (b) 775 °C 3 saat, (c) 900 °C 1 saat ve (d) 900 °C’de 3 saat kristalizasyon işlemi görmüş numunelerin (i) tüm frekanslardaki, (ii) belirli frekanslardaki dielektrik sabiti değerlerinin La_2O_3 oranına bağlı değişimleri.

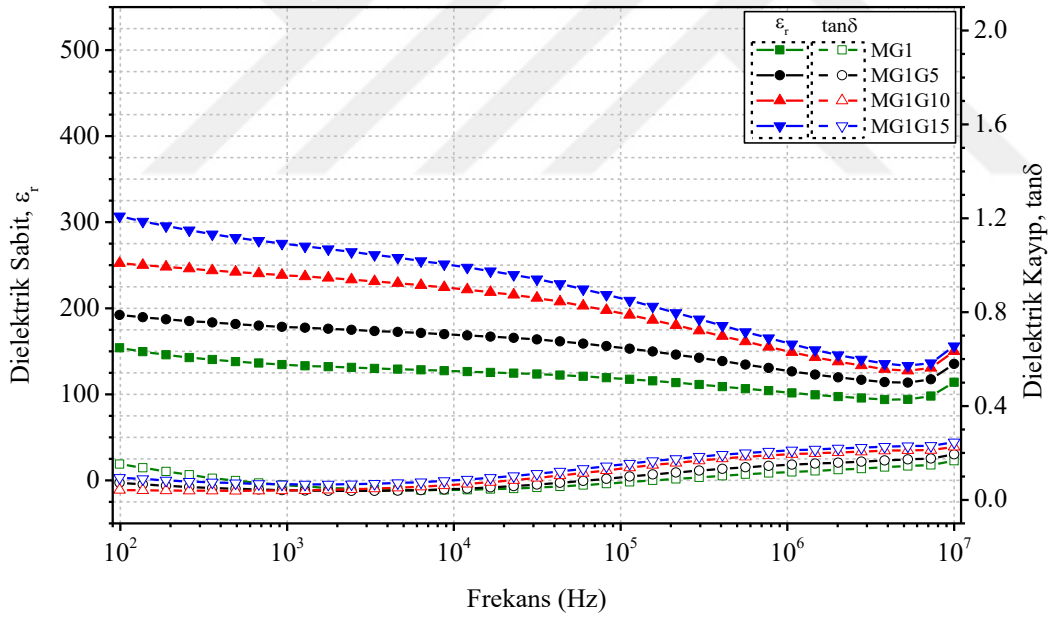
750 °C'de ve 900 °C'de 1 ve 3 saat kontrollü kristalizasyon ısı işlemine tabi tutulan Gd_2O_3 katkılı bileşimlerin dielektrik sabit ve dielektrik kayıp değerlerinin frekansla değişimini gösteren grafikler Şekil 5.64 - 5.67 arasında verilmiştir. Gd_2O_3 katkısıyla birlikte farklı frekanslarda tespit edilen dielektrik sabit değerleri katkısız bileşime göre daha yüksektir. Katkısız, La_2O_3 katkılı bileşimlerde gözlemlenen duruma benzer şekilde Gd_2O_3 katkılı bileşimlerde de artan frekansla birlikte dielektrik sabit değerlerinde gözlemlenen düşüş polarizasyon türünün arayüzey polarizasyonu olduğunu göstermektedir. Gd_2O_3 katkısının dielektrik sabit üzerine etkisi La_2O_3 katkılı numunelerden daha az olmuştur. 750 °C'de 1 ve 3 saat uygulanan ısı işlemler neticesinde tespit edilen dielektrik sabit değerleri benzerlik gösterdiği ve ısı işlem süresindeki artışın dielektrik sabit değerleri üzerine büyük bir etkisi olmadığı gözlemlenmiştir (Şekil 5.64 ve Şekil 5.65). 910°C'de 3 saat kontrollü kristalizasyon ısı işlemine tabi tutulan bileşimlerde dielektrik sabitin frekanslara birlikte değişimi 750 °C'de kristalizasyon ısı işlem uygulanan numunelere benzerlik göstermektedir. 910 °C'de 1 saat kontrollü kristalizasyon ısı işlemine tabi tutulan numunelerde tespit edilen dielektrik sabit değerleri diğer şartlarda üretilen Gd_2O_3 katkılı bileşimlerde elde edilen değerlerden daha yüksektir. Bu durumun 910 °C'de 1 saat süreyle ısı işleme tabi tutulan Gd_2O_3 katkılı numunelerde tespit edilen bulk yoğunluk değerlerinin diğer şartlarda üretilen numunelere göre daha yüksek olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Tablo 5.7).



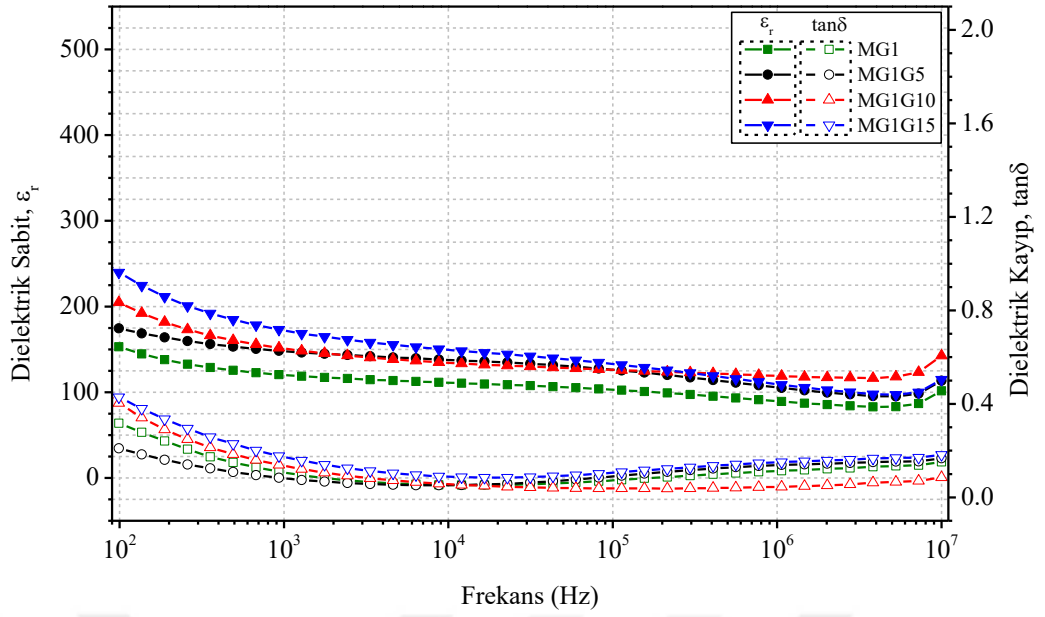
Şekil 5.64. 750°C'de 1 saat kontrollü kristalizasyon işlemi uygulanan farklı oranlarda Gd_2O_3 katkılı bileşime sahip numunelerin frekansa bağlı dielektrik sabitin değişimi grafiği.



Şekil 5.65. 750°C'de 3 saat kontrollü kristalizasyon işlemi uygulanan farklı oranlarda Gd_2O_3 katkılı bileşime sahip numunelerin frekansa bağlı dielektrik sabitin değişimi grafiği.

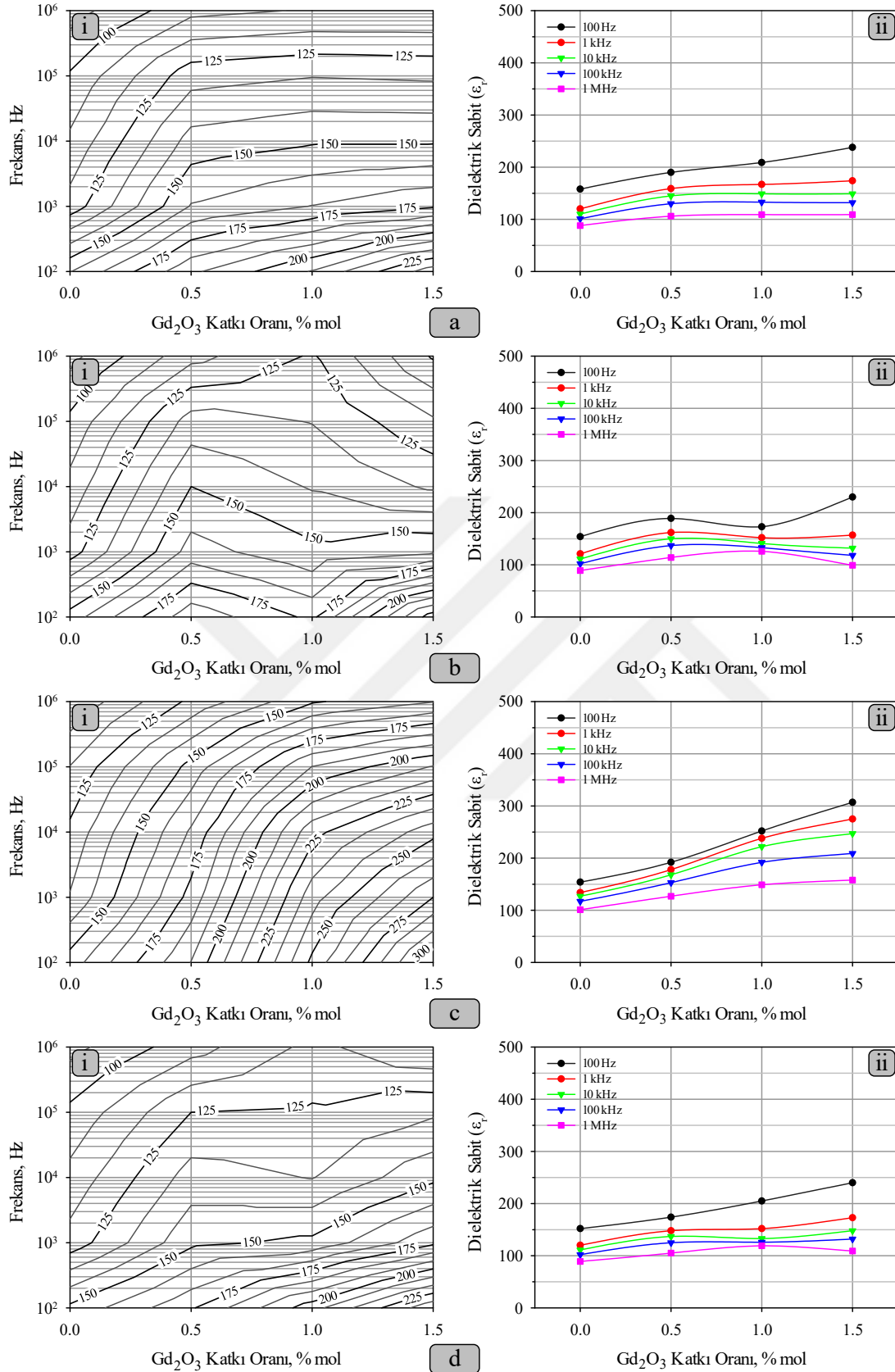


Şekil 5.66. 910°C'de 1 saat kontrollü kristalizasyon işlemi uygulanan farklı oranlarda Gd_2O_3 katkılı bileşime sahip numunelerin frekansa bağlı dielektrik sabitin değişimi grafiği.



Şekil 5.67. 910°C'de 3 saat kontrollü kristalizasyon işlemi uygulanan farklı oranlarda Gd_2O_3 katkılı bileşime sahip numunelerin frekansa bağlı dielektrik sabitin değişimi grafiği.

Farklı sıcaklık ve sürelerde kristalizasyon işlemi görmüş numunelerin tüm frekanslarda ve belirli frekanslardaki dielektrik sabiti değerlerinin Gd_2O_3 oranına bağlı değişimlerini gösteren kontür (i) ve çizgi grafikleri (ii) Şekil 5.68'de verilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere genel olarak artan Gd_2O_3 miktarı %1.5 mol oranına kadar dielektrik sabitini arttırmaktadır. 100 Hz'de yapılan ölçümlerde yüksek kristalizasyon sürelerinde dielektrik sabitin artış gözlemlenmiştir (Şekil 5.68b-ii ve Şekil 5.68d-ii). 750 °C ve 910 °C'de 1 saat süreyle kristalizasyon işlemi uygulanan numunelerde yapılan ölçümler sonucunda dielektrik sabitin sürekli artış gösterdiği bütün frekans değerleri için gözlemlenirken 3 saat süreyle uygulanan kristalizasyon sonrasında 100 Hz haricindeki frekans değerleri için %0.5 mol Gd_2O_3 katkısına kadar arttığı, %0.5-1.0 mol Gd_2O_3 ilavesi için sabit bir davranış gösterirken, %1.0 mol Gd_2O_3 katkısının üzerinde tekrar arttığı belirlenmiştir. Genel davranış parabolik olup frekans düşüşü ile dielektrik sabit değerleri yüksek çıkmaktadır (Şekil 5.68 i ve ii). Gd_2O_3 ilavesine bağlı olarak ortalama dielektrik sabit değeri %56.5 oranında artış göstermiştir.



Şekil 5.68. (a) 750 °C'de 1 saat, (b) 750 °C 3 saat, (c) 910 °C 1 saat ve (d) 910 °C'de 3 saat kristalizasyon işlemi görmüş numunelerin (i) tüm frekanslardaki, (ii) belirli frekanslardaki dielektrik sabiti değerlerinin Gd_2O_3 oranına bağlı değişimleri.

Farklı frekans değerlerinde tespit edilen dielektrik sabit ve dielektrik kayıp değerleri MG1 kodlu katkısız bileşim için Tablo 5.8’de, La_2O_3 katkılı bileşimler için Tablo 5.9’de ve Gd_2O_3 katkılı bileşimler için Tablo 5.10’de verilmiştir. Katkısız MG1 kodlu bileşimde tespit edilen dielektrik sabit değerlerinin belirtilen frekanslardaki değerleri benzerlik göstermektedir.

La_2O_3 katkılı bileşimlerde katkısız bileşimlere oranla daha yüksek dielektrik sabit değeri elde edilmekle birlikte dielektrik kayıp değerleri de katkısız bileşime oranlara çok düşük seviyede olduğu tespit edilmiştir. 100 Hz frekansta tespit edilen en yüksek dielektrik sabit değeri %2.0 mol La_2O_3 katkılı bileşimin 900 °C’de 3 saat kontrollü kristalizasyon ısıtılmasında elde edilmiştir. Bu numune için dielektrik kayıp değeri 0.46 olarak ölçülmüştür. Düşük dielektrik kayıp ve yüksek dielektrik sabit değeri %1.0 ve %1.5 mol La_2O_3 katkılı 900 °C’de 1 saat ve 3 saat süreyle kontrollü kristalizasyon işlemine tabi tutulan numunelerde elde edilmiştir. Bu şartlarda üretilen malzemenin dielektrik sabit değeri katkısız bileşime göre 2.3 - 2.9 kat daha fazladır.

Gd_2O_3 katkılı bileşimlerde tespit edilen dielektrik sabit değerleri katkısız bileşimlere göre daha yüksek olmasına rağmen dielektrik kayıp değerleri de katkısız bileşimdeki kayıp değerlerinden daha yüksektir. Düşük frekans değerlerinde Gd_2O_3 katkılı numunelerde tespit edilen dielektrik kayıp değerlerinin La_2O_3 katkılı numunelere göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

Tablo 5.8. MG1 kodlu bileşime uygulanan farklı kontrollü kristalizasyon ısıtılma işlemlerinde elde edilen dielektrik sabit ve kayıp değerleri.

Bileşim Kodu ve İşlem Bilgisi		Dielektrik Sabit, ϵ_r					Dielektrik Kayıp, $\tan\delta$				
		100 Hz	1 kHz	10 kHz	100 kHz	1 MHz	100 Hz	1 kHz	10 kHz	100 kHz	1 MHz
MG1	775 °C 1 sa.	158	120	110	101	88	0.37	0.12	0.05	0.07	0.11
	775 °C 3 sa.	154	121	111	102	89	0.34	0.11	0.05	0.07	0.11
	900 °C 1 sa.	154	134	127	117	101	0.15	0.06	0.04	0.07	0.11
	900 °C 3 sa.	152	120	111	102	89	0.31	0.10	0.05	0.07	0.11

Tablo 5.9. Farklı oranlarda La_2O_3 katkılı bileşimlere uygulanan farklı kontrollü kristalizasyon ısı işlemlerinde elde edilen dielektrik sabit ve kayıp değerleri.

Bileşim Kodu ve İşlem Bilgisi		Dielektrik Sabit, ϵ_r					Dielektrik Kayıp, $\tan\delta$				
		100 Hz	1 kHz	10 kHz	100 kHz	1 MHz	100 Hz	1 kHz	10 kHz	100 kHz	1 MHz
MG1L5	775 °C 1 sa.	242	236	230	211	166	0.01	0.01	0.03	0.09	0.17
	775 °C 3 sa.	271	266	259	250	237	0.01	0.01	0.02	0.03	0.05
	900 °C 1 sa.	117	114	111	101	82	0.01	0.01	0.03	0.10	0.15
	900 °C 3 sa.	280	266	258	247	233	0.08	0.03	0.02	0.03	0.05
MG1L10	775 °C 1 sa.	332	328	319	286	209	0.01	0.01	0.04	0.12	0.21
	775 °C 3 sa.	369	363	355	342	318	0.01	0.01	0.02	0.03	0.07
	900 °C 1 sa.	328	317	302	263	195	0.03	0.02	0.05	0.14	0.22
	900 °C 3 sa.	424	379	380	366	337	0.01	0.01	0.02	0.04	0.10
MG1L15	775 °C 1 sa.	377	368	357	310	208	0.02	0.01	0.05	0.16	0.26
	775 °C 3 sa.	374	362	353	341	313	0.04	0.02	0.02	0.04	0.09
	900 °C 1 sa.	454	446	423	335	214	0.01	0.02	0.08	0.23	0.31
	900 °C 3 sa.	359	352	346	336	313	0.02	0.01	0.01	0.03	0.08
MG1L20	775 °C 1 sa.	341	295	279	252	185	0.16	0.06	0.05	0.12	0.21
	775 °C 3 sa.	413	295	249	232	218	0.53	0.21	0.09	0.04	0.07
	900 °C 1 sa.	372	359	343	295	211	0.03	0.02	0.05	0.16	0.25
	900 °C 3 sa.	463	332	279	262	249	0.46	0.20	0.08	0.04	0.06

Tablo 5.10. Farklı oranlarda Gd_2O_3 katkılı bileşimlere uygulanan farklı kontrollü kristalizasyon ısı işlemlerinde elde edilen dielektrik sabit ve kayıp değerleri.

Bileşim Kodu ve İşlem Bilgisi		Dielektrik Sabit, ϵ_r					Dielektrik Kayıp, $\tan\delta$				
		100 Hz	1 kHz	10 kHz	100 kHz	1 MHz	100 Hz	1 kHz	10 kHz	100 kHz	1 MHz
MG1G5	750 °C 1 sa.	190	159	145	130	106	0.23	0.10	0.06	0.11	0.16
	750 °C 3 sa.	189	162	150	137	114	0.19	0.08	0.05	0.10	0.14
	910 °C 1 sa.	192	178	168	153	127	0.07	0.04	0.05	0.10	0.15
	910 °C 3 sa.	174	148	137	125	105	0.21	0.08	0.05	0.09	0.14
MG1G10	750 °C 1 sa.	209	167	149	133	109	0.29	0.12	0.07	0.11	0.15
	750 °C 3 sa.	173	152	141	133	126	0.17	0.07	0.03	0.02	0.02
	910 °C 1 sa.	252	238	222	192	149	0.04	0.04	0.07	0.14	0.19
	910 °C 3 sa.	205	152	133	126	119	0.40	0.14	0.05	0.04	0.05
MG1G15	750 °C 1 sa.	238	174	149	132	109	0.42	0.18	0.09	0.11	0.15
	750 °C 3 sa.	230	157	132	118	99	0.52	0.21	0.09	0.10	0.14
	910 °C 1 sa.	307	275	247	209	158	0.09	0.07	0.09	0.15	0.21
	910 °C 3 sa.	240	173	148	132	109	0.43	0.18	0.09	0.11	0.15

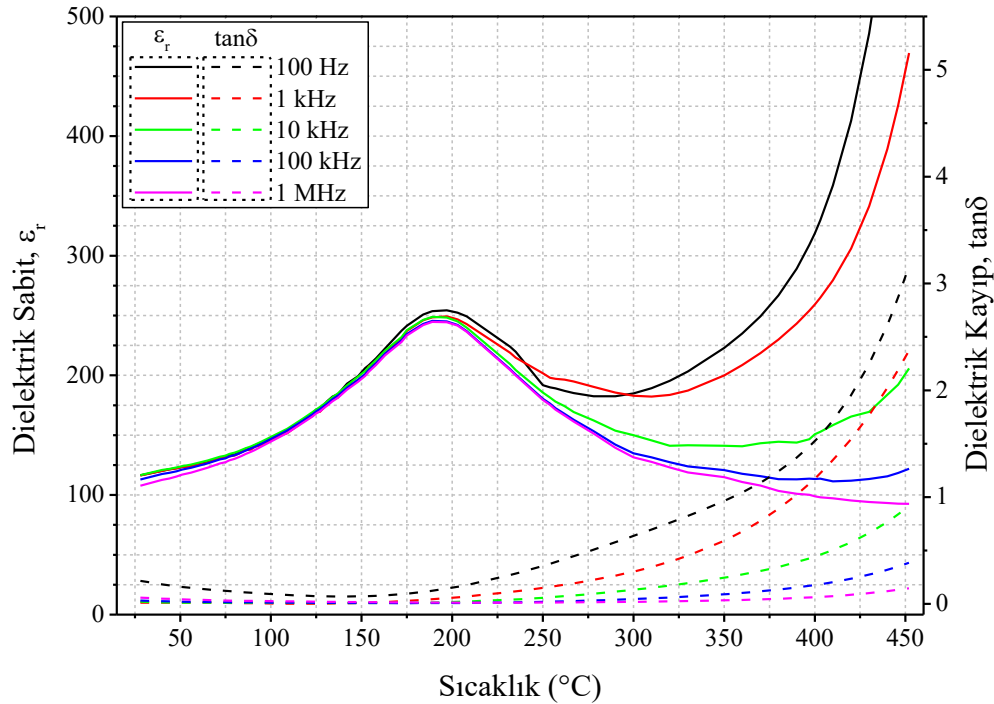
5.2.6.2. Sıcaklığa bağlı elektriksel özelliklerin analizi

900 °C’de (Gd_2O_3 katkılı numunelerde 910 °C) 3 saat süreyle kontrollü kristalizasyon işlemine tabi tutulan MG1 kodlu katkısız bileşim ve farklı oranlarda La_2O_3 ve Gd_2O_3 katkılı bileşimlerin sıcaklığa bağlı elektriksel özelliklerinin değişiminin incelenmesi için dielektrik sabit ve dielektrik kayıp değerlerinin ölçümü gerçekleştirilmiştir.

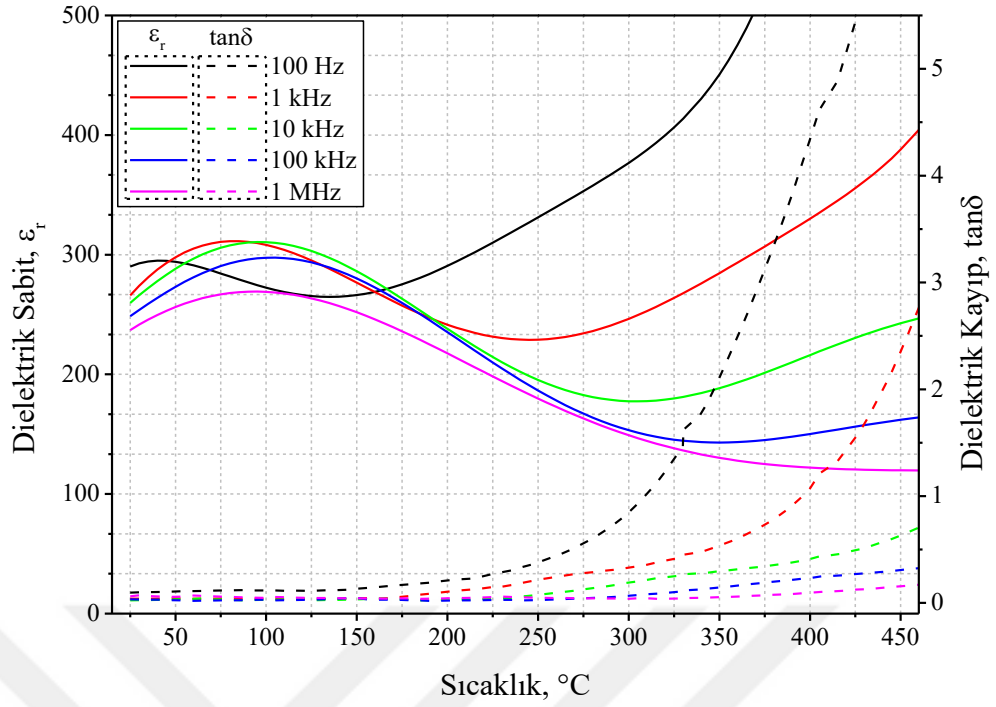
Şekil 5.69’da MG1 kodlu bileşimin farklı frekanslarda sıcaklığa bağlı dielektrik sabit ve dielektrik kayıp değerlerinin değişimi grafiği verilmiştir. Bu bileşimin Curie sıcaklığı yaklaşık 190 ± 3 °C’de geniş bir pik şeklinde tespit edilmiştir. Artan sıcaklıkla birlikte Curie sıcaklığına kadar dielektrik sabit değeri 100 ± 5 ’ten 250 ± 8 ’e yükselmektedir. Curie sıcaklığının üzerinde dielektrik sabit değerleri artan sıcaklıkla birlikte azalmaktadır. Oda sıcaklığından artan sıcaklıkla birlikte Curie sıcaklığına kadar dielektrik kayıp miktarlarında azalış gözlemlenirken, Curie sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda 1 kHz ve 10 kHz frekanslarda dielektrik kayıp miktarı belirgin

bir şekilde artmaktadır. Curie sıcaklığına kadar dielektrik kayıp değerinin 100 Hz hariç diğer frekanslarda 0.1'in altında olduğu tespit edilmiştir.

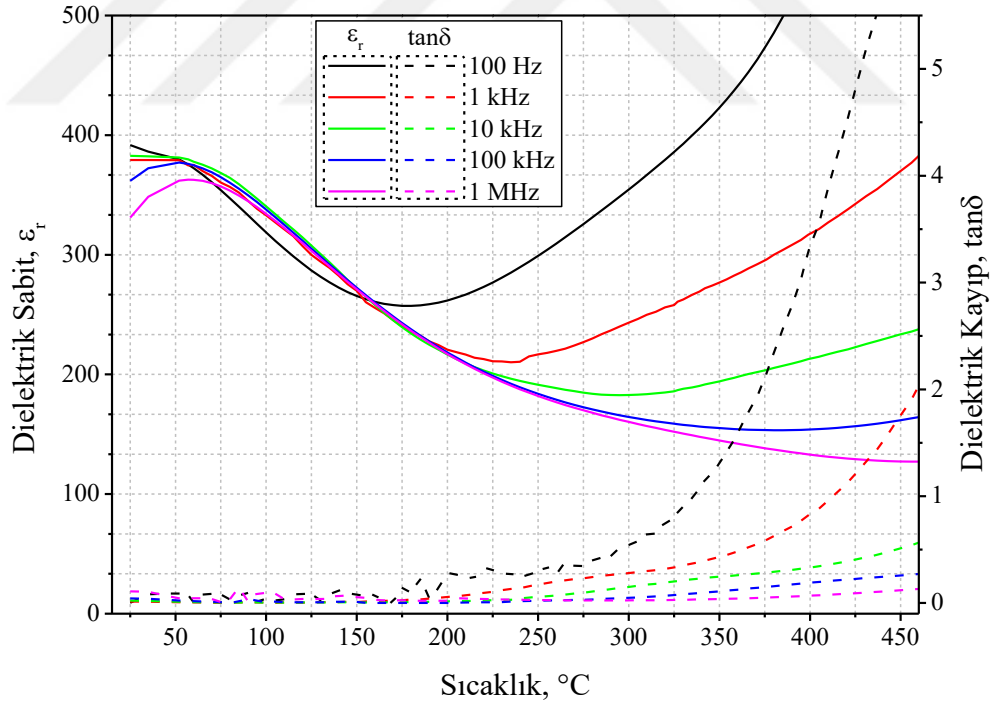
Farklı oranlarda La_2O_3 katkılı bileşimlerin farklı frekanslarda sıcaklığa bağlı dielektrik sabit ve dielektrik kayıp değerlerinin değişimi grafikleri Şekil 5.70 - 5.73 arasında verilmiştir. %0.5, %1.0 ve %1.5 mol La_2O_3 katkılı bileşime sahip numuneler için Curie sıcaklığı yaklaşık olarak sırasıyla 95 ± 15 °C, 40 ± 20 °C ve 20 ± 5 °C olarak tespit edilmiştir. %2 mol La_2O_3 katkılı bileşime sahip numune için Curie sıcaklığı ölçüm yapılan sıcaklık aralığında tespit edilememiştir. Gd_2O_3 katkılı bileşimlerin farklı frekanslarda sıcaklığın bir fonksiyonu olarak dielektrik sabit ve dielektrik kayıp değerlerinin değişimi grafikleri Şekil 5.74 - 5.76 arasında verilmiştir. %0.5, %1.0 ve %1.5 mol Gd_2O_3 katkılı bileşime sahip numuneler için Curie sıcaklığı yaklaşık olarak sırasıyla 100 ± 20 °C, 110 ± 5 °C ve 125 ± 20 °C olarak tespit edilmiştir. Sıcaklığa bağlı olarak kristal yapının kafes parametrelerinde değişiklik meydana geldiğinden dielektrik sabit değeri de değişkenlik gösterir. Sıcaklıkla birlikte atom titreşimleri artar, kafes içerisindeki boşluklar değişir ve iyonların hareket kabiliyeti kolaylaşır ya da zorlaşır. Bu durum farklı frekanslarda uygulanan AC elektrik gerilimi altında iyonların kutuplaşma karakteristiğini değiştirerek dielektrik sabitin değişimine neden olur.



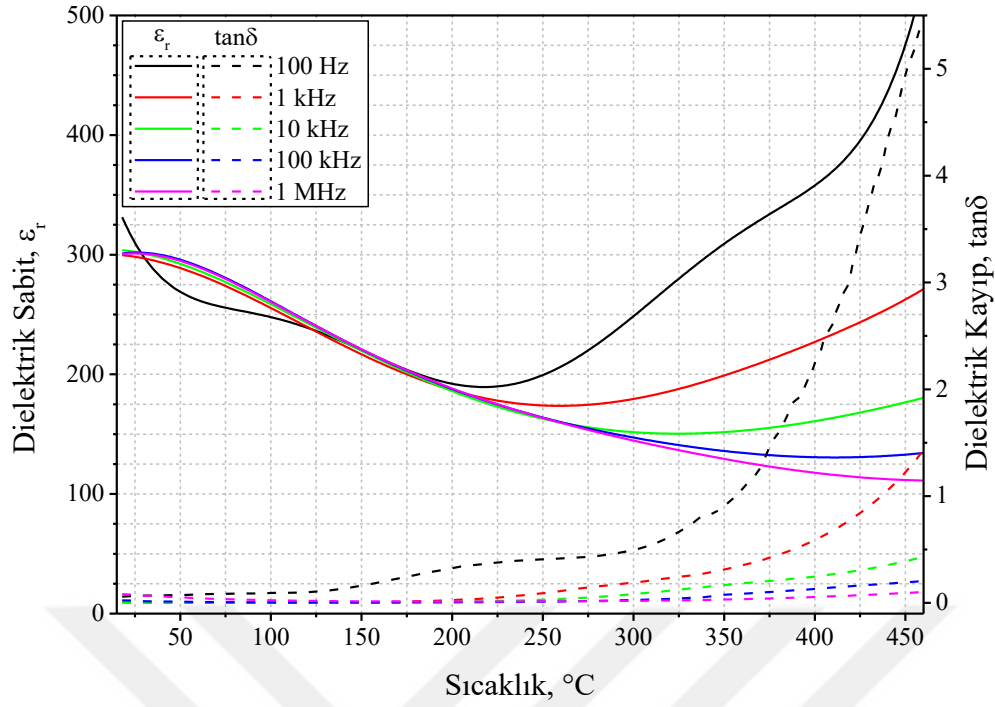
Şekil 5.69. 900°C'de 3 saat süreyle kontrollü kristalizasyon ısı işlemine tabi tutulan MG1 kodlu bileşimin dielektrik sabitinin ve dielektrik kaybının sıcaklıkla değişimi grafiği.



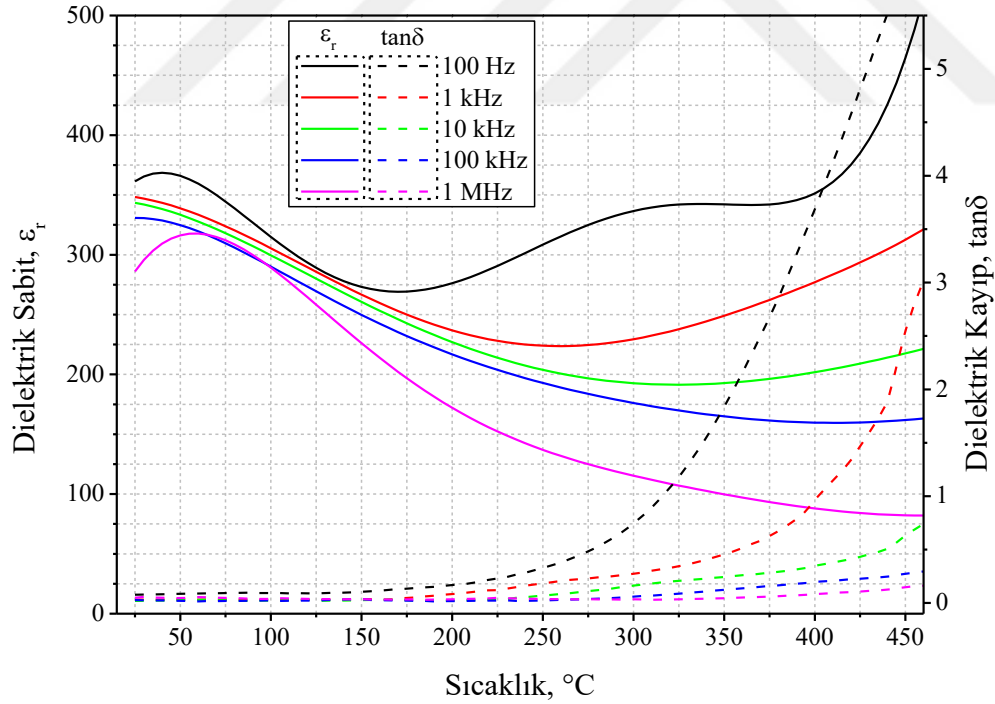
Şekil 5.70. 900°C’de 3 saat süreyle kontrollü kristalizasyon ısıl işlemine tabi tutulan %0.5 mol La_2O_3 katkılı bileşime sahip numunelerin dielektrik sabitinin ve dielektrik kaybın sıcaklıkla değişimi grafiği.



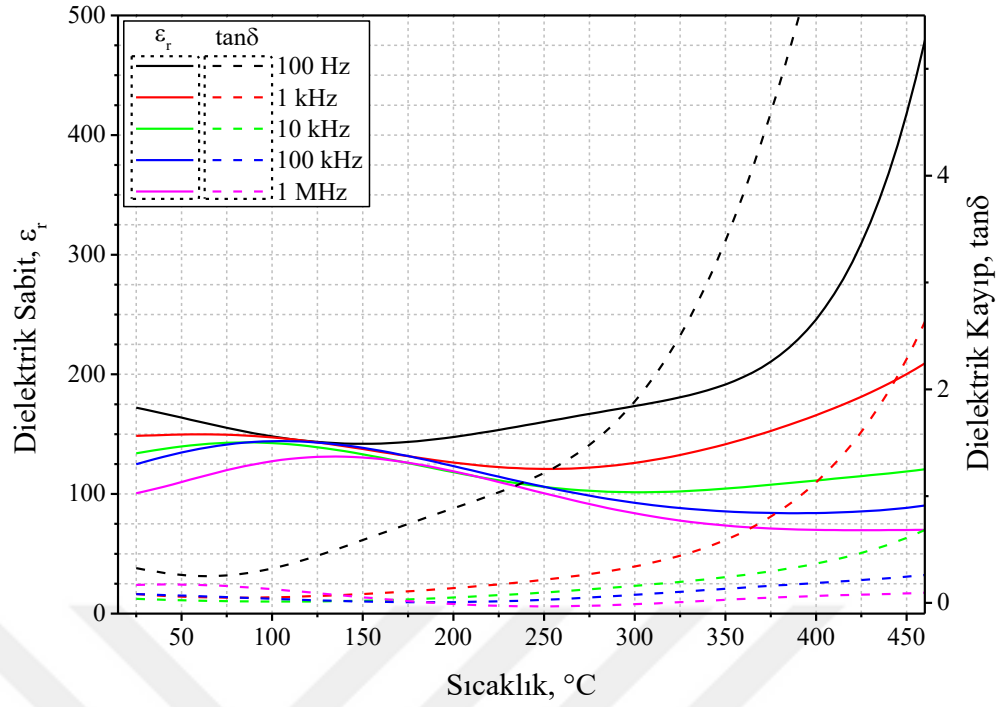
Şekil 5.71. 900°C’de 3 saat süreyle kontrollü kristalizasyon ısıl işlemine tabi tutulan %1.0 mol La_2O_3 katkılı bileşime sahip numunelerin dielektrik sabitinin ve dielektrik kaybın sıcaklıkla değişimi grafiği.



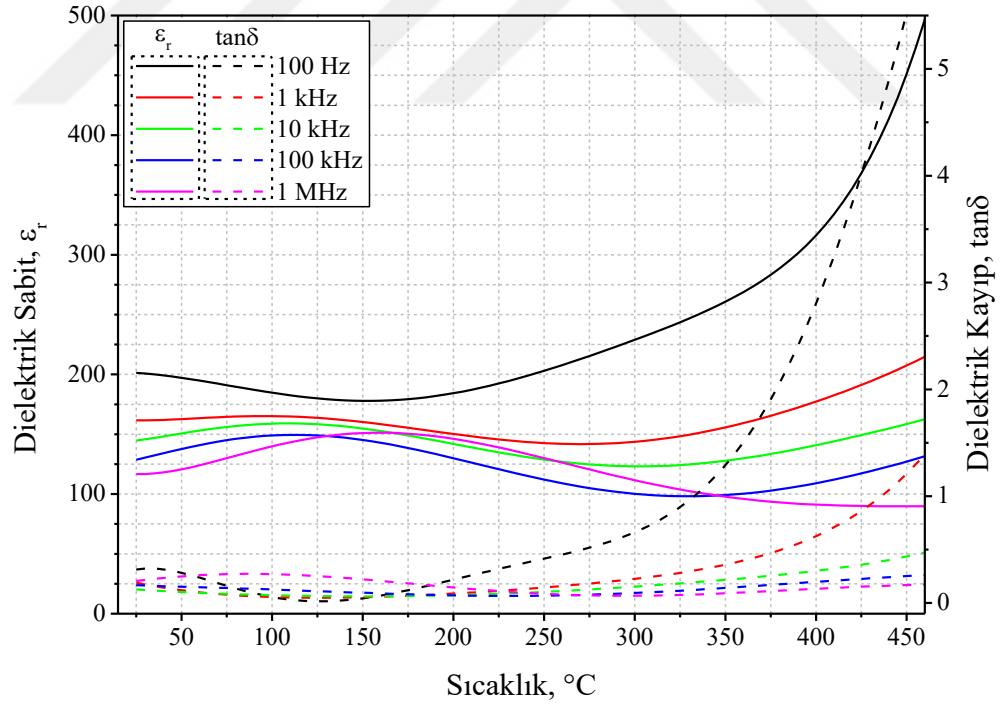
Şekil 5.72. 900°C’de 3 saat süreyle kontrollü kristalizasyon ısıl işlemine tabi tutulan %1.5 mol La_2O_3 katkılı bileşime sahip numunelerin dielektrik sabitinin ve dielektrik kaybın sıcaklıkla değişimi grafiği.



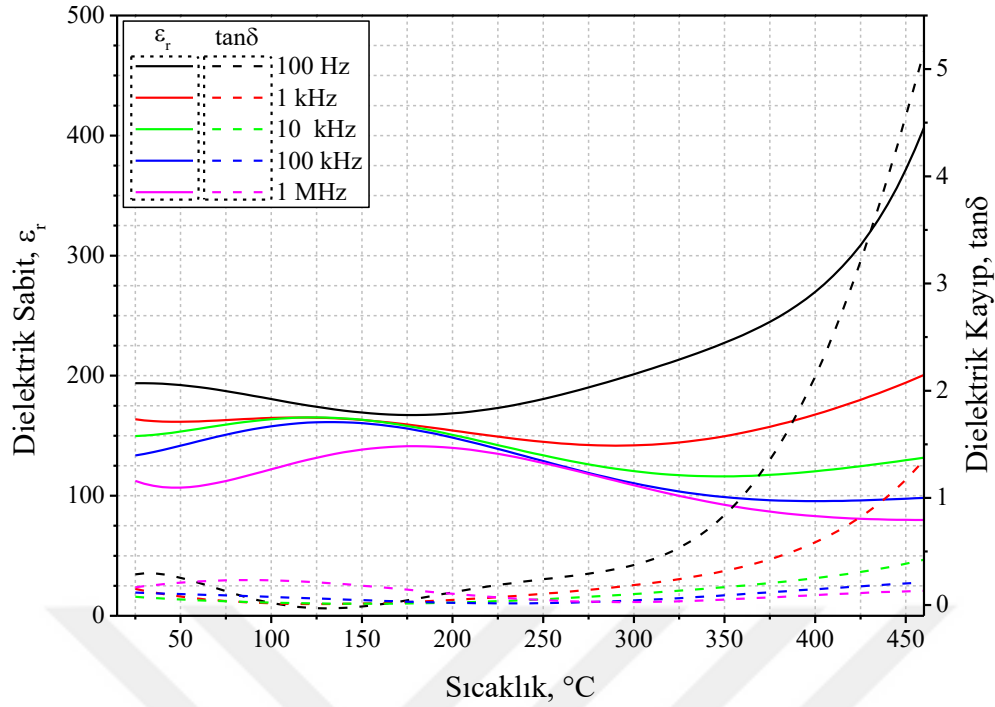
Şekil 5.73. 900°C’de 3 saat süreyle kontrollü kristalizasyon ısıl işlemine tabi tutulan %2.0 mol La_2O_3 katkılı bileşime sahip numunelerin dielektrik sabitinin (a) ve dielektrik kaybın (b) sıcaklıkla değişimi grafiği.



Şekil 5.74. 910°C’de 3 saat süreyle kontrollü kristalizasyon ısıl işlemine tabi tutulan %0.5 mol Gd_2O_3 katkılı bileşime sahip numunelerin dielektrik sabitinin (a) ve dielektrik kaybın (b) sıcaklıkla değişimi grafiği.



Şekil 5.75. 910°C’de 3 saat süreyle kontrollü kristalizasyon ısıl işlemine tabi tutulan %1.0 mol Gd_2O_3 katkılı bileşime sahip numunelerin dielektrik sabitinin ve dielektrik kaybın sıcaklıkla değişimi grafiği.



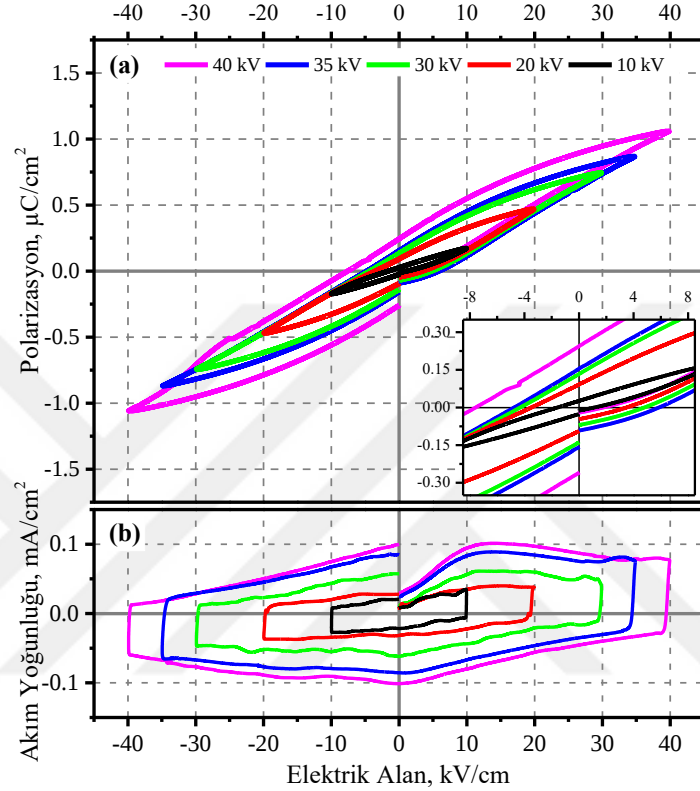
Şekil 5.76. 910°C’de 3 saat süreyle kontrollü kristalizasyon ısı işlemine tabi tutulan %1.5 mol Gd_2O_3 katkılı bileşime sahip numunelerin dielektrik sabitinin ve dielektrik kaybın sıcaklıkla değişimi grafiği.

5.2.6.3. Polarizasyon-elektrik alan (P-E) döngüsü analizleri

Gerçekleştirilen çalışmalarda 900 °C’de (Gd_2O_3 katkılı numunelerde 910 °C) 3 saat süreyle kontrollü kristalizasyon işlemine tabi tutulan MG1 kodlu katkısız bileşim ve farklı oranlarda La_2O_3 ve Gd_2O_3 katkılı bileşimlerin 10, 20, 30, 35 ve 40 kV/cm elektrik alan altında polarizasyon – elektrik alan (P-E) histerezis döngüsü ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Polarizasyon – elektrik alan histerezis eğrilerinde P-E histerezis eğrisi ile polarizasyon eksenini altında kalan alan malzemenin depoladığı enerjiyi göstermektedir. Malzemede yer alan gözeneklerin dielektrik kırılmaya sebebiyet vermesinden ve P-E ölçümleri esnasında elde edilen verilerde bozulma meydana gelmesinden dolayı maksimum elektrik alan değeri 40 kV/cm olarak belirlenmiştir.

Katkısız MG1 kodlu bileşimin farklı elektrik alan değerleri altındaki polarizasyon – elektrik alan (P-E) histerezis döngüsü eğrisi Şekil 5.77’de verilmiştir. Eğri incelendiğinde 40kV/cm elektrik alanda kalıcı polarizasyon değeri (P_r) $0.243 \mu C/cm^2$, zorlayıcı elektrik alan değerinin 7.57 kV/cm ve maksimum polarizasyon miktarının $1.06 \mu C/cm^2$ olduğu tespit edilmiştir. Akım yoğunluğu – elektrik alan eğrileri incelendiğinde belirgin bir domain dönüşüm piki tespit edilememiştir. P-E histerezis

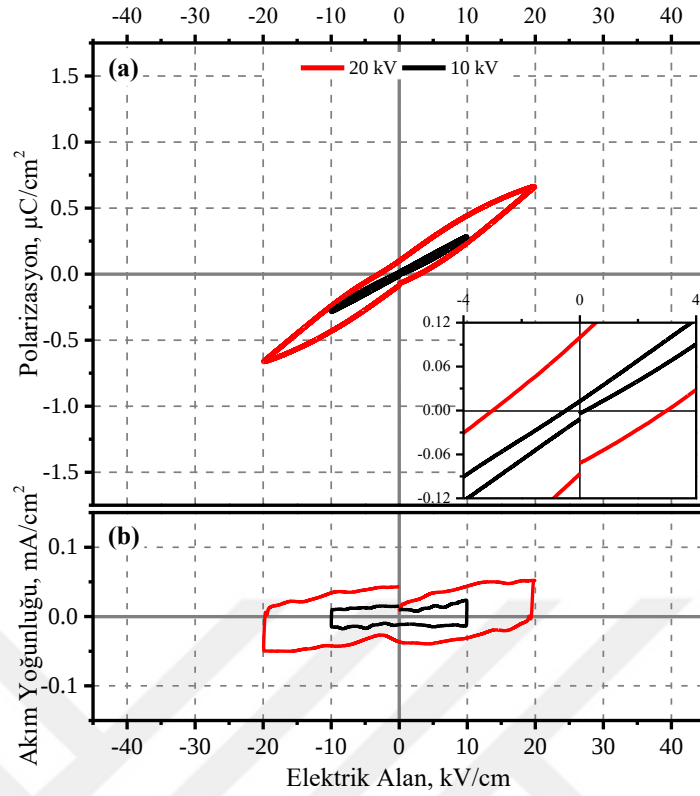
eğrileri içinde kalan bölge diğer bileşimlere sahip numunelere oranla daha yüksek (%0.5 ve %1.5 mol Gd_2O_3 katkılı bileşimler hariç) alana sahiptir. Mikroyapıda gözlemlenen gözenekler ve bulk yoğunluk değerinin katkılı bileşimlerden daha düşük olmasından dolayı katkısız bileşimde enerji depolamadaki kayıp miktarının daha yüksek olduğu düşünülmektedir.



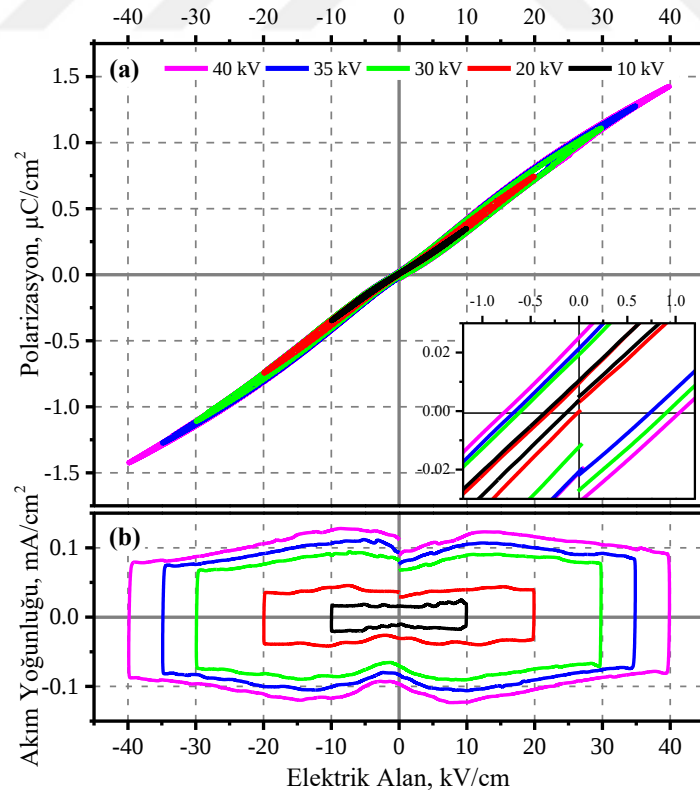
Şekil 5.77. 900 °C'de 3 saat kontrollü kristalizasyon işlemi uygulanan MG1 kodlu bileşime sahip numunenin P-E (a) ve I-E (b) grafiği.

%0.5, %1.0, %1.5 ve %2.0 mol La_2O_3 katkılı bileşimlere sahip numunelerin farklı elektrik alan değerlerindeki polarizasyon – elektrik alan (P-E) histerezis döngüsü eğrileri Şekil 5.78 - 5.81 arasında verilmiştir. %0.5 mol La_2O_3 katkılı bileşimde 30 kV/cm elektrik alanda dielektrik kırılma meydana gelmiştir. Bu nedenle 35 ve 40 kV/cm elektrik alan değerinde ölçümler gerçekleştirilememiştir. Eğriler incelendiğinde 40kV/cm elektrik alanda La_2O_3 katkı oranı arttıkça kalıcı polarizasyon değerinin (P_r) 0.03 $\mu C/cm^2$ 'den 0.061 $\mu C/cm^2$ 'ye yükseldiği ve zorlayıcı elektrik alan değerinin 0.57 – 2.24 kV/cm aralığında olduğu tespit edilmiştir. Katkısız bileşimle kıyaslandığında kalıcı polarizasyon miktarının La_2O_3 katkılı numunelerde daha düşük ve yakın değerlerde olduğu gözlemlenmiştir. %1.5 mol'e kadar La_2O_3 katkı oranına arttıkça malzemelerin relaksör ferroelektrik davranışlarının iyileştiği ve en düşük

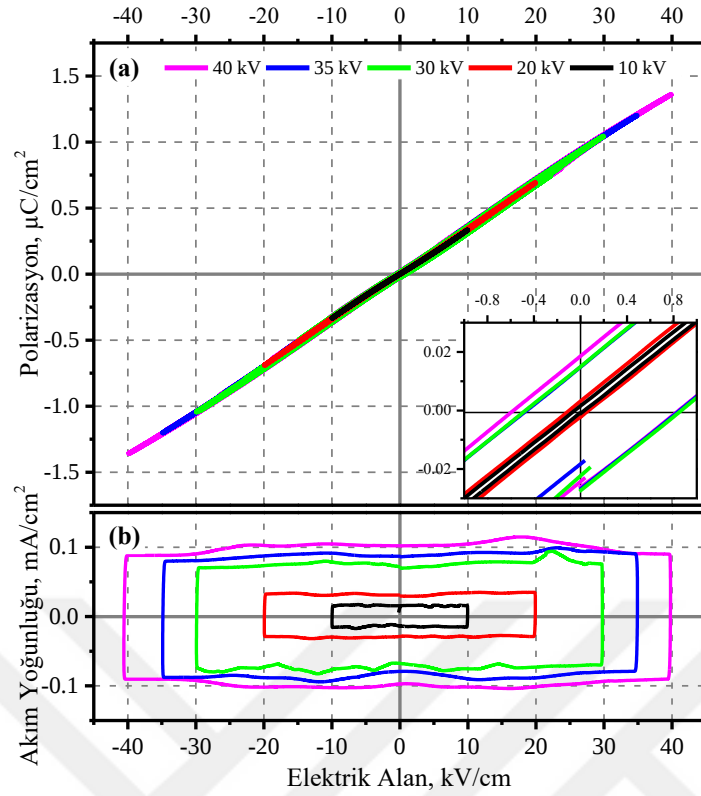
kalıcı polarizasyon miktarının ve zorlayıcı elektrik alan değerin %1.5 mol katkı oranında elde edildiği tespit edilmiştir. La_2O_3 katkılı bileşimlerde de düşük kalıcı polarizasyon miktarı ve histerezis döngüleri içerisinde kalan alanın dar ve az olması bu malzemelerin relaksör ferroelektrik davranış özelliği sergilediğini göstermektedir. Relaksör ferroelektrik malzemelerin histerezis döngülerinde depolanan enerjinin geri kazanılmasında histerezis kayıpları çok düşüktür ve şarj-deşarj verimlilikleri ferroelektrik malzemelerle kıyaslandığında çok yüksektir (Bölüm 2.4 ve Şekil 2.11c) [4,22,23]. 20 kV/cm elektrik alan altında ölçülen maksimum polarizasyon miktarları La_2O_3 katkısına bağlı olarak %0.5, %1.0, %1.5 ve %2.0 mol için sırasıyla 0.66, 0.75, 0.69 ve 0.55 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ olarak ölçülmüştür. 40 kV/cm elektrik alan altında ölçülen maksimum polarizasyon miktarları La_2O_3 katkısına bağlı olarak %1.0, %1.5 ve %2.0 mol için sırasıyla 1.42, 1.36 ve 1.08 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ olarak ölçülmüştür. Malzemelerde meydana gelen polarizasyon mikroyapıdaki fazlar ve bu fazların boyutları ve şekilleriyle doğrudan ilişkilidir. %1.0 mol La_2O_3 katkı oranına kadar mikroyapıda kristallenen blok şeklindeki fazların yerini bu katkı oranından daha yüksek katkı oranlarında daha küçük boyutlu ve homojen dağılım göstermiş fazlar almaktadır. Elde edilen maksimum polarizasyon değerleri incelendiğinde %1.0 mol katkı oranına kadar La_2O_3 katkı oranı arttıkça maksimum polarizasyon miktarının arttığı ve sonrasında azaldığı gözlemlenmiştir. %1.0 mol katkı oranından sonra kristallenen faz boyutlarındaki azalış malzemelerin polarizasyonunu olumsuz yönde etkilemiştir. P-E histerezis eğrileri içinde kalan bölge diğer bileşimlere sahip numunelere oranla daha düşük alana sahiptir ve depolanan enerji yüksek oranda geri kazanılmaktadır. La_2O_3 katkısıyla birlikte malzemelerde gözlemlenen relaksör ferroelektrik davranışın katkısız bileşime göre yapıda kristallenen niobat fazının mikroyapıda daha homojen dağılması ve daha yüksek yoğunluk ve düşük gözenek miktarıyla ilişkili olduğu düşünülmektedir.



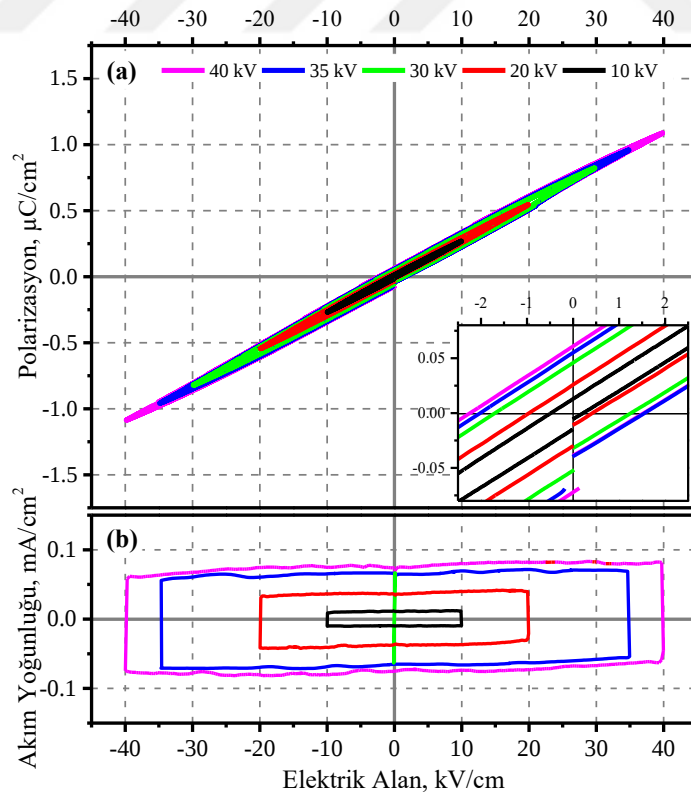
Şekil 5.78. 900°C 'de 3 saat kontrollü kristalizasyon ısıl işlemine tabi tutulan %0.5 mol La_2O_3 katkılı bileşime sahip numunenin P-E (a) ve I-E (b) grafiği.



Şekil 5.79. 900°C 'de 3 saat kontrollü kristalizasyon ısıl işlemine tabi tutulan %1.0 mol La_2O_3 katkılı bileşime sahip numunenin P-E (a) ve I-E (b) grafiği.

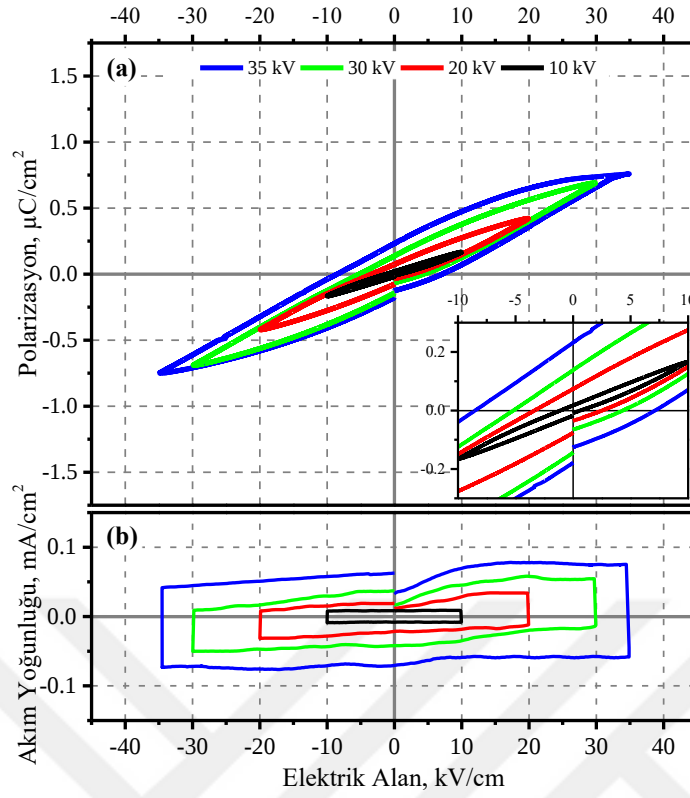


Şekil 5.80. 900°C’de 3 saat kontrollü kristalizasyon ısıl işlemine tabi tutulan %1.5 mol La_2O_3 katkılı bileşime sahip numunenin P-E (a) ve I-E (b) grafiği.

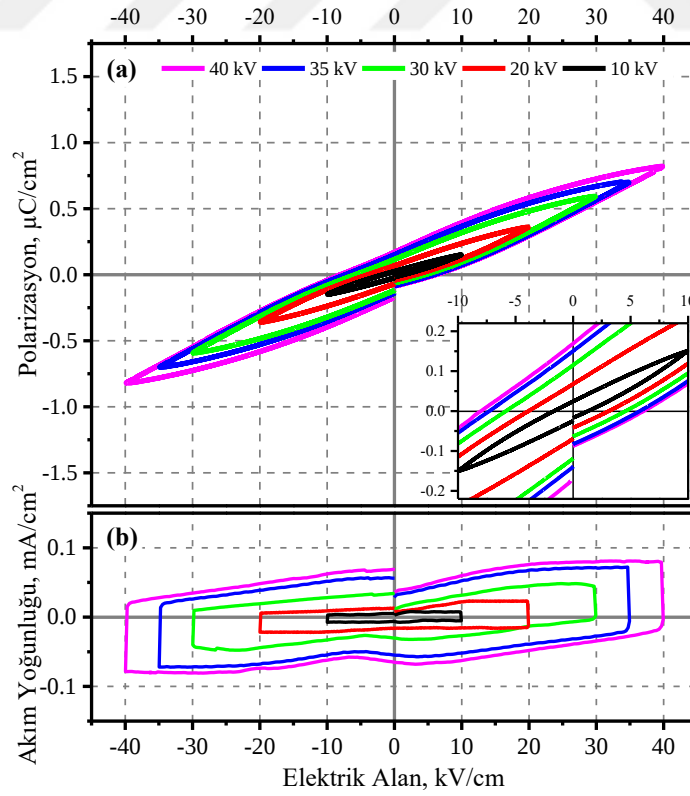


Şekil 5.81. 900°C’de 3 saat kontrollü kristalizasyon ısıl işlemine tabi tutulan %2.0 mol La_2O_3 katkılı bileşime sahip numunenin P-E (a) ve I-E (b) grafiği.

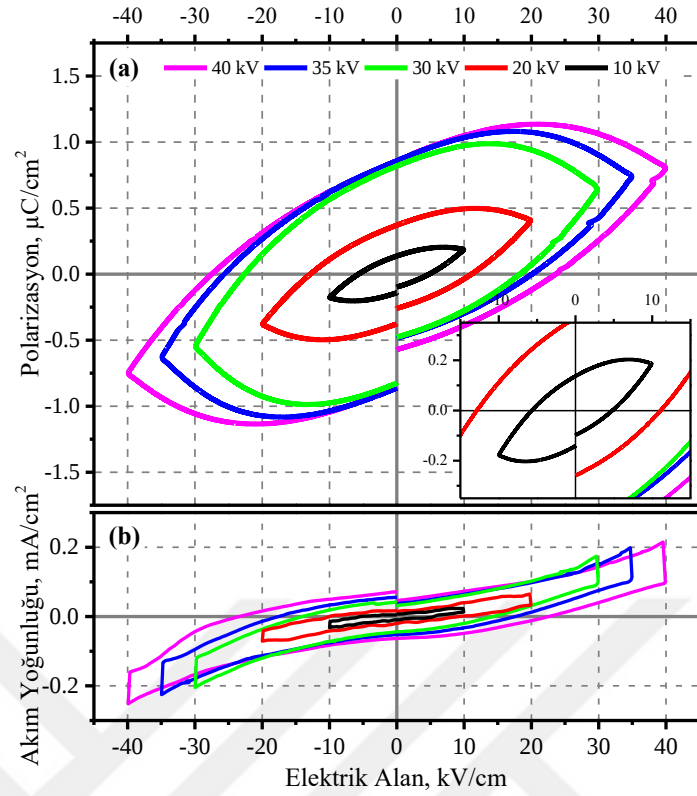
%0.5, %1.0 ve %1.5 Gd₂O₃ katkılı bileşimlere sahip numunelerin farklı elektrik alan değerlerindeki polarizasyon – elektrik alan (P-E) histerezis döngüsü eğrileri Şekil 5.82 - 5.84 arasında verilmiştir. %0.5 mol Gd₂O₃ katkılı bileşime sahip numunelerde 40 kV/cm elektrik alanda dielektrik kırılma meydana geldiği için maksimum 35 kV/cm elektrik alan altında histerezis döngüsü ölçümü alınmıştır. Eğriler incelendiğinde 40kV/cm elektrik alanda Gd₂O₃ katkı oranı arttıkça kalıcı polarizasyon değerinin (P_r) 0.42 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 'den 0.86 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 'ye yükseldiği ve zorlayıcı elektrik alan değerinin 8.01 – 15.64 kV/cm aralığında olduğu tespit edilmiştir. Katkısız bileşimle kıyaslandığında kalıcı polarizasyon miktarının Gd₂O₃ katkılı numunelerde daha düşük ve La₂O₃ katkısına oranla da daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. En düşük kalıcı polarizasyon miktarı %1.0 mol Gd₂O₃ katkılı bileşime sahip numunede 0.17 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ olarak ölçülmüştür. Tespit edilen maksimum polarizasyon miktarları %0.5 ve %1.0 mol Gd₂O₃ katkılı bileşime sahip numuneler için sırasıyla 0.76 (35 kV/cm) ve 0.82 (40 kV/cm) $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 'dir. %1.5 mol Gd₂O₃ katkılı bileşime sahip numunelerin histerezis eğrilerinin diğer bileşimlerde gözlemlenen histerezis eğrilerinden tamamen farklı bir yapıdadır ve kayıplı dielektrik karakteristiği sergilemektedir. Gd₂O₃ katkılı numunelerde gözlemlenen kayıplı dielektrik davranışı ve katkısız bileşimlere oranla gözlemlenen daha düşük polarizasyon miktarlarının mikroyapıda yer alan çatlaklar, düşük bulk yoğunluk değerleri ve yapıda yer alan gözeneklerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Yapıda yer alan gözenekler ve çatlaklar elektrik alan altında malzemenin polarizasyonunu olumsuz yönde etkilediği için daha düşük polarizasyon miktarları elde edilmiştir. Akım yoğunluğu – elektrik alan eğrilerinde belirgin bir domain dönüşüm piki tespit edilememiştir. %1.0 mol Gd₂O₃ katkısı hariç diğer katkı oranlarında P-E histerezis eğrileri içinde kalan bölge diğer bileşimlere sahip numunelere oranla daha yüksek alana sahip olduğundan depolanan enerjinin geri kazanılmasında histerezis kayıpları daha yüksek ve enerji dönüşüm verimliliği daha düşüktür. Mikroyapıda gözlemlenen gözenekler ve bulk yoğunluk değerinin katkılı bileşimlerden daha düşük olmasından dolayı katkısız bileşimde enerji depolamadaki kayıp miktarının daha düşük olduğu düşünülmektedir.



Şekil 5.82. $910^\circ C$ 'de 3 saat kontrollü kristalizasyon ısı işlemine tabi tutulan %0.5 mol Gd_2O_3 katkılı bileşime sahip numunenin P-E (a) ve I-E (b) grafiği.



Şekil 5.83. $910^\circ C$ 'de 3 saat kontrollü kristalizasyon ısı işlemine tabi tutulan %1.0 mol Gd_2O_3 katkılı bileşime sahip numunenin P-E (a) ve I-E (b) grafiği.



Şekil 5.84. 910°C’de 3 saat kontrollü kristalizasyon ısı işlemine tabi tutulan %1.5 mol Gd₂O₃ katkılı bileşiğe sahip numunenin P-E (a) ve I-E (b) grafiği.

Tablo 5.11. Elektrik alan - polarizasyon eğrilerinden elde edilen kalıcı polarizasyon (P_r) ve zorlayıcı elektrik alan (E_c) değerleri.

Parametre	Kalıcı Polarizasyon, P_r ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)					Zorlayıcı Elektrik Alan, E_c (kV/cm)				
	10	20	30	35	40	10	20	30	35	40
Elektrik Alan (kV/cm)										
MG1	0.03	0.09	0.133	0.154	0.243	1.57	3.49	4.30	4.77	7.57
MG1L5	0.01	0.10	-	-	-	0.47	3.0	-	-	-
MG1L10	0.01	0.01	0.02	0.02	0.03	0.33	0.29	0.6	0.64	0.76
MG1L15	0.002	0.03	0.015	0.015	0.019	0.05	0.10	0.47	0.46	0.57
MG1L20	0.013	0.026	0.046	0.055	0.061	0.47	0.95	1.69	2.01	2.24
MG1G5	0.02	0.07	0.14	0.23	-	1.10	3.34	5.19	8.51	-
MG1G10	0.02	0.07	0.12	0.15	0.17	1.66	3.87	5.84	7.28	8.01
MG1G15	0.14	0.37	0.82	0.86	0.86	5.69	12.86	22.6	25.6	27.5

Katkısız ve La_2O_3 katkılı numuneler için 900 °C ve Gd_2O_3 katkılı numuneler için 910 °C’de 3 saat süreyle kontrollü kristalizasyon ısıl işlemi uygulanan numunelerin polarizasyon – elektrik alan (P-E) histerezis ölçümlerinden elde edilen kalıcı polarizasyon ve zorlayıcı alan değerleri Tablo 5.11’de listelenmiştir. Tespit edilen en düşük kalıcı polarizasyon miktarı katkısız bileşimde $0.243 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, La_2O_3 katkılı bileşimlerden %1.5 mol katkılı bileşimde $0.019 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ve Gd_2O_3 katkılı bileşimlerden de %1.0 mol katkılı bileşimde en düşük $0.17 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ olarak ölçülmüştür.



6. SONUÇLAR

Bu çalışmada $25\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 12.5\text{BaO} \cdot 12.5\text{SrO} \cdot 35\text{SiO}_2 \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Na}_2\text{O}$ (%mol) bileşimine sahip stronsiyum/baryum niobat esaslı cam seramik malzemelerin üretimi ve enerji depolama yoğunluğu üzerine etki eden özelliklerin iyileştirilmesi için La_2O_3 ve Gd_2O_3 katkılarının etkileri incelenmiştir. Bu amaçla belirlenen 4 farklı oranda (%0.5, %1.0, %1.5 ve %2.0 mol) La_2O_3 ve 3 farklı oranda (%0.5, %1.0 ve %1.5) Gd_2O_3 katkısı ile katkısız bileşimlerden cam-seramik formunda malzemeler üretilmiş ve üretilen cam-seramik malzemelerin karakterizasyonu ile ilgili çalışmalardan elde edilen bulgular aşağıda listelenmiştir.

Çalışmada belirlenen bileşimlerin camlaşma özelliği gösterdiği gerçekleştirilen XRD analizlerinden görülmüş ve farklı sıcaklıklarda 2 tane kristalizasyon piki içerdiği termal analiz verilerinden tespit edilmiştir.

Termal analiz verilerinden belirlenen kristalizasyon pik sıcaklıklarında yapılan kontrollü kristalizasyon ısıtma işlemleri neticesinde yapı içerisinde birincil faz olarak tetragonal tungsten bronz yapıda $(\text{Sr}_{4-(m-n)}\text{Ba}_{(m-n)})\text{Ba}_n(\text{K},\text{Na})_{(2-2n)}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ ve bunun yanında ikincil faz olarak kübik perovskit yapıda NaNbO_3 fazının kristallendiği tespit edilmiştir.

Kinetik çalışmalarda MG1 kodlu katkısız bileşim için camın viskoz akış aktivasyon enerjisi (E_c) Kissinger metoduna göre 549.8 kJ/mol ve Ozawa metoduna göre 537.9 kJ/mol olarak tespit edilmiştir. La_2O_3 ve Gd_2O_3 katkısıyla birlikte camların viskoz akış aktivasyon enerjisi değerlerinin Kissinger metoduna göre sırasıyla 698-984 ve 848-941 kJ/mol, Ozawa metoduna göre sırasıyla 679-951 ve 822-910 kJ/mol aralığına yükseldiği tespit edilmiştir.

Kinetik çalışmalarda kristalizasyon aktivasyon enerjileri La_2O_3 katkılı bileşimlerde Kissinger ve Ozawa metoduna göre T_{p1} için sırasıyla 843-862 kJ/mol ve 818-831 kJ/mol olarak tespit edilmiştir. Gd_2O_3 katkılı bileşimlerde kristalizasyon aktivasyon enerjileri Kissinger metoduna göre T_{p1} için 912-1003 kJ/mol, T_{p2} için 987-1131 kJ/mol ve Ozawa metoduna göre T_{p1} için 883-970 kJ/mol, T_{p2} için 957-1094 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Tüm bileşimler için birinci kristalizasyon piki sıcaklıklarında farklı ısıtma hızlarındaki Avrami parametresi değerleri 2.43 - 4.31 arasında değişkenlik gösterdiği ve kristallenme mekanizmasının hacim kristalizasyonu olduğunu göstermektedir. Katkısız bileşimin farklı ısıtma hızlarındaki ikinci kristalizasyon pik sıcaklıklarında kristallenen fazlar için Avrami parametresi değerleri 2.44 – 3.4 arasında değişkenlik gösterdiği ve kristallenme mekanizmasının hacim kristalizasyonu olduğunu tespit edilmiştir. Gd_2O_3 katkılı bileşimlerde farklı ısıtma hızlarında tespit edilen ikinci kristalizasyon pik sıcaklıklarında hesaplanan Avrami parametresi değerleri 0.91 – 1.13 arasında değişkenlik gösterdiği ve %0.5 mol katkılı bileşimlerde kristalizasyon mekanizmasının yüzey kristalizasyonu olduğu ve artan Gd_2O_3 içeriği ile birlikte kristalizasyon mekanizmasının yüzey kristalizasyonundan hacim kristalizasyonuna dönüştüğü tespit edilmiştir.

MG1 kodlu katkısız baz bileşim, farklı oranlarda La_2O_3 ve Gd_2O_3 katkılı bileşimlere farklı şartlarda uygulanan kontrollü kristalizasyon işlemleri neticesinde $(Sr_{4-(m-n)}Ba_{(m-n)})Ba_n(K,Na)_{(2-2n)}Nb_{10}O_{30}$ fazının yapıda kristallenen birincil faz olduğu ve bunun yanında ikincil faz olarak $NaNbO_3$ fazının ve eser miktarda $(K_xBa_{1-x})(Al_ySi_{1-y})_4O_8$ ($x=0.4$ ve $y=0.355$) fazının kristallendiği tespit edilmiştir.

MG1 kodlu katkısız baz bileşime sahip numunelere 775 °C’de uygulanan kontrollü kristalizasyon işlemi camsı fazın içerisinde kristallenen ve homojen dağılım gösteren niobat fazlarının yanında amorf fazın (siyah) varlığı belirgin olarak görülmekle birlikte sürenin artışıyla birlikte kristalin yapıların küresel forma dönüştüğü ve anormal niobat fazı (blok faz) büyümeleri görülmüştür. Sıcaklığın artışı bu anormal faz büyümelerinin düşük sıcaklığa göre kısa sürelerde oluştuğunu ve süreyle birlikte küreselliğe doğru dönüşüm gösterdiğini ve oluşan kürelerin tane boyutunun sıcaklıkla arttığı belirlenmiştir.

Farklı oranlarda La_2O_3 katkılı bileşimlerde, La_2O_3 katkı oranı %0.5 mol olduğunda kristallenen niobat fazlarının keskin köşeli blok fazlar şeklinde olduğu anlaşılmıştır. Bununla birlikte, kristallenen $NaNbO_3$ miktarının arttığı, geometrik formunun keskin köşeli yapıya uyum sağladığı ve genel olarak iri taneli olduğu anlaşılmıştır. La_2O_3 katkı miktarının artışıyla kaba taneli yapıların geometrik formlarını kaybetmesi, boyutlarının küçülmesi ve homojen/karma keskin köşeli yapılardan uzak niobat fazlarının karışımından oluşan bir yapının ortaya çıktığı tespit edilmiştir.

Farklı oranlarda Gd_2O_3 katkılı bileşimlere uygulanan kontrollü kristalizasyon ısı işlemi sonrasında elde edilen mikroyapı görüntülerinden $750\text{ }^{\circ}C$ 'de kristalizasyon işlemi uygulanan numunelerde blok fazların bulunduğu ve anormal büyümüş niobat fazlarının olduğu belirlenmiştir. Ayrıca koyu gri renkte olan yapıların daha çok niobat fazlarını çevreleyen matris durumunda dağılım gösterdiği tespit edilmiştir. Gd_2O_3 katkı oranı %0.5 mol'ün üzerinde olan bileşimlerde blok fazların miktarının ve boyutlarının arttığı tespit edilmiştir. Kristalizasyon sıcaklığı arttıkça açık renkte görülen blok niobat fazların miktarlarının arttığı ve koyu gri renkte görülen yapıların şekillerinin blok şekline dönüştüğü gözlemlenmiştir.

Mikroyapı incelemelerinde genel olarak kristalizasyon ısı işlem sıcaklığı arttıkça koyu gri renkte görünen $NaNbO_3$ fazının miktarının arttığı gözlemlenmiştir. Katkı miktarının artması blok faz oluşumunu desteklemektedir. %1.5 mol'e kadar La_2O_3 katkısı blok faz oluşumunu desteklerken, çekirdeklendirici etkisinden dolayı bu katkı oranından sonra blok faz oluşumu yerine homojen dağılmış şekilsiz kristalin fazların oluşumuna sebep olmaktadır. Gd_2O_3 ilavesi de La_2O_3 'e benzer şekilde blok fazların oluşumunu desteklemektedir ancak La_2O_3 'e kıyasla etkilerinin daha az olduğu ve düşük katkı oranlarında anormal faz büyümesini arttırdığı görülmektedir. Gd_2O_3 ilavesi ile blok yapı olarak büyümüş koyu gri renkte olan $NaNbO_3$ fazının %1.5 mol Gd_2O_3 oranına kadar çubuksu yapıda olduğu ve katkı miktarı %1.5 mol olduğunda yapının ince ve şekilsiz hale geldiği görülmektedir. Koyu gri renkte görünen $NaNbO_3$ fazının düşük yüzdeli La_2O_3 ilaveli numunelerde daha çok kübik şekilli bloklar halinde olduğu belirlenmiştir.

Üretilen cam-seramik malzemelerin yoğunluklarının $3.34 - 3.82\text{ g/cm}^3$ aralığında değişkenlik gösterdiği tespit edilmiştir. Kontrollü kristalizasyon ısı işlemi sonrasında katkısız bileşimlerde bulk yoğunluk değerleri $3.34 - 3.38\text{ g/cm}^3$ aralığında değişirken, La_2O_3 katkılı bileşimlerde bulk yoğunluk değerleri $3.64 - 3.82\text{ g/cm}^3$ aralığında ve Gd_2O_3 katkılı numunelerin bulk yoğunluk değerleri $3.49 - 3.69\text{ g/cm}^3$ aralığında değişmektedir. La_2O_3 ve Gd_2O_3 katkısı ile cam-seramik malzemelerin yoğunluklarında artış ve görünür gözenek miktarlarında düşüş gözlemlenmiştir. En yüksek bulk yoğunluk değerleri ve en düşük gözenek miktarları %1.5 mol La_2O_3 katkılı bileşimde elde edilmiştir. La_2O_3 katkısının yoğunlaşma üzerine daha yüksek etkisi olduğu ve bu bileşimlerin yoğunluk değerlerinin Gd_2O_3 katkılı bileşimlerin yoğunluk değerlerinden yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Katkısız bileşimlerde tespit edilen görünür gözenek

miktarları ~%7 iken, Gd_2O_3 ve La_2O_3 katkısıyla birlikte gözenek miktarlarında düşüş gözlemlenmiştir. En düşük gözenek miktarları La_2O_3 katkılı bileşimlerde tespit edilmiştir. Genel olarak La_2O_3 katkısının bulk yoğunluk ve görünür gözenek değerlerine etkisi Gd_2O_3 katkısından daha yüksek olduğu ve bu özelliklere iyi yönde etki ettiği belirlenmiştir.

MG1 kodlu katkısız baz bileşime, farklı oranlarda La_2O_3 ve Gd_2O_3 katkılı bileşimlere sahip malzemelerin dielektrik sabiti değerlerinin artan frekansla birlikte düşüş gösterdiği kutuplanma mekanizmasının arayüzey polarizasyon olduğu tespit edilmiştir.

Frekansa bağlı gerçekleştirilen dielektrik sabit ölçümlerinde La_2O_3 katkısıyla birlikte kontrollü kristalizasyon işleminde yapı içerisinde kristallenen dielektrik faz miktarındaki artış sayesinde katkısız bileşime göre daha yüksek dielektrik sabit değerleri elde edilmiştir. Benzer şekilde Gd_2O_3 katkısıyla birlikte tespit edilen dielektrik sabit değerleri katkısız bileşime göre yüksek olmasına rağmen La_2O_3 katkılı bileşimlerden daha düşük olduğu ve Gd_2O_3 katkılı bileşimlerde dielektrik sabitin frekansla değişiminin katkısız bileşimle benzerlik gösterdiği tespit edilmiştir.

%1.5 mol oranına kadar La_2O_3 katkısı dielektrik sabitini arttırmakta ve daha yüksek ilavelerde tekrardan düşüşe neden olmaktadır. Kristalizasyon sıcaklığı yüksek ve kristalizasyon süresinin düşük olduğu şartlarda La_2O_3 katkısız bileşime göre %0.5 mol La_2O_3 ilaveli bileşimlerde dielektrik sabiti bir düşüş göstermekte, sonrasında artan ilave La_2O_3 ile birlikte tekrardan artış göstermektedir. Genel davranış parabolik olup frekans düşüşü ile dielektrik sabit değerleri yüksek çıkmaktadır. La_2O_3 ilavesine bağlı olarak ortalama dielektrik sabit değeri %195 oranında artış göstermiştir. Ek olarak La_2O_3 katkı miktarının artışı kristalizasyonu kolaylaştırmakta ve gözenek miktarını azaltarak dielektrik sabitin yükselmesinde önemli rol oynamaktadır.

Dielektrik sabiti değerlerinin Gd_2O_3 oranına bağlı değişimleri incelendiğinde genel olarak artan Gd_2O_3 miktarı %1.5 mol oranına kadar dielektrik sabitini arttırmaktadır. 750 °C ve 910 °C'de 1 saat süreyle kristalizasyon işlemi uygulanan numunelerde yapılan ölçümler sonucunda dielektrik sabitin sürekli artış gösterdiği bütün frekans değerleri için gözlemlenirken 3 saat süreyle uygulanan kristalizasyon sonrasında 100 Hz haricindeki frekans değerleri için %0.5 mol Gd_2O_3 katkısına kadar arttığı, %0.5-1.0 mol Gd_2O_3 ilavesi için sabit bir davranış gösterirken, %1.0 mol Gd_2O_3 katkısının

üzerinde tekrar arttığı belirlenmiştir. Genel davranış parabolik olup frekans düşüşü ile dielektrik sabit değerleri yüksek çıkmaktadır. Gd_2O_3 ilavesine bağlı olarak ortalama dielektrik sabit değeri %56.5 oranında artış göstermiştir.

La_2O_3 katkılı bileşimlerde katkısız bileşimlere oranla daha yüksek dielektrik sabit değeri elde edilmekle birlikte dielektrik kayıp değerleri de katkısız bileşime oranlara çok düşük seviyede olduğu tespit edilmiştir. 100 Hz frekansta tespit edilen en yüksek dielektrik sabit değeri %2.0 mol La_2O_3 katkılı bileşimin 900 °C'de 3 saat kontrollü kristalizasyon ısıtılmasında elde edilmiştir. Bu numune için dielektrik kayıp değeri 0.46 olarak ölçülmüştür. Düşük dielektrik kayıp ve yüksek dielektrik sabit değeri %1 ve %1.5 mol La_2O_3 katkılı 900 °C'de 1 saat ve 3 saat süreyle kontrollü kristalizasyon işlemine tabi tutulan numunelerde elde edilmiştir. Bu şartlarda üretilen malzemenin dielektrik sabit değeri katkısız bileşime göre 2.3 - 2.9 kat daha fazladır.

Gd_2O_3 katkılı bileşimlerde tespit edilen dielektrik sabit değerleri katkısız bileşimlere göre daha yüksek olmasına rağmen dielektrik kayıp değerleri de katkısız bileşimdeki kayıp değerlerinden daha yüksektir. Düşük frekans değerlerinde Gd_2O_3 katkılı numunelerde tespit edilen dielektrik kayıp değerlerinin La_2O_3 katkılı numunelere göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

MG1 kodlu bileşimin farklı frekanslarda sıcaklığa bağlı dielektrik sabit değerlerinin değişiminden Curie sıcaklığı yaklaşık 190 ± 3 °C'de geniş bir pik şeklinde tespit edilmiştir. Farklı oranlarda La_2O_3 katkılı bileşimlerden %0.5, %1.0 ve %1.5 mol La_2O_3 katkılı bileşime sahip numuneler için Curie sıcaklığı yaklaşık olarak sırasıyla 95 ± 15 °C, 40 ± 20 °C ve 20 ± 5 °C olarak tespit edilmiştir. %2.0 mol La_2O_3 katkılı bileşime sahip numune için Curie sıcaklığı ölçüm yapılan sıcaklık aralığında tespit edilememiştir. %0.5, %1.0 ve %1.5 mol Gd_2O_3 katkılı bileşime sahip numuneler için Curie sıcaklığı yaklaşık olarak sırasıyla 100 ± 20 °C, 110 ± 5 °C ve 125 ± 20 °C olarak tespit edilmiştir. La_2O_3 katkısı ile birlikte Curie sıcaklıklarında düşüş gözlemlenirken, Gd_2O_3 katkısı ile birlikte Curie sıcaklıkları yükselmiştir.

Katkısız MG1 kodlu bileşimin P-E histerezis döngülerinden 40kV/cm elektrik alanda kalıcı polarizasyon değeri (P_r) $0.243 \mu C/cm^2$, zorlayıcı elektrik alan değerinin 7.57 kV/cm ve maksimum polarizasyon miktarının $1.06 \mu C/cm^2$ olduğu tespit edilmiştir. P-E histerezis eğrileri içinde kalan bölge diğer bileşimlere sahip numunelere oranla daha yüksek (%0.5 ve %1.5 mol Gd_2O_3 katkılı bileşimler hariç) alana sahiptir. Mikroyapıda

gözlemlenen gözenekler ve bulk yoğunluk değerinin katkılı bileşimlerden daha düşük olmasından dolayı katkısız bileşimde enerji depolamadaki kayıp miktarının daha yüksek olduğu düşünülmektedir.

Farklı oranlarda La_2O_3 katkılı bileşimlere sahip numunelerin P-E histerezis döngülerinden 40kV/cm elektrik alanda La_2O_3 katkı oranı arttıkça kalıcı polarizasyon değerinin (P_r) $0.03 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 'den $0.061 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 'ye yükseldiği ve zorlayıcı elektrik alan değerinin 0.57 – 2.24 kV/cm aralığında olduğu tespit edilmiştir. Katkısız bileşimle kıyaslandığında kalıcı polarizasyon miktarının La_2O_3 katkılı numunelerde daha düşük ve yakın değerlerde olduğu gözlemlenmiştir. %1.5 mol'e kadar La_2O_3 katkı oranına arttıkça malzemelerin relaksör ferroelektrik davranışlarının iyileştiği ve en düşük kalıcı polarizasyon miktarının ve zorlayıcı elektrik alan değerinin %1.5 mol katkı oranında elde edildiği tespit edilmiştir. 20 kV/cm elektrik alan altında ölçülen maksimum polarizasyon miktarları La_2O_3 katkısına bağlı olarak %0.5, %1.0, %1.5 ve %2.0 mol için sırasıyla 0.66, 0.75, 0.69 ve $0.55 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ olarak ölçülmüştür. 40 kV/cm elektrik alan altında ölçülen maksimum polarizasyon miktarları La_2O_3 katkısına bağlı olarak %1.0, %1.5 ve %2.0 mol için sırasıyla 1.42, 1.36 ve $1.08 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ olarak ölçülmüştür. Maksimum polarizasyon değerlerinin blok şeklindeki niobat fazlarının yapıya homojen bir şekilde dağılım gösterdiği %1.0 mol katkı oranına kadar artan La_2O_3 katkı oranıyla birlikte arttığı ve sonrasında azaldığı gözlemlenmiştir. La_2O_3 katkılı bileşimlere sahip malzemelerin yüksek enerji dönüşüm verimliliğine sahip relaksör ferroelektrik davranış özelliği sergilediği belirlenmiştir.

Farklı oranlarda Gd_2O_3 katkılı bileşimlere sahip numunelerin P-E histerezis döngülerinden 40kV/cm elektrik alanda Gd_2O_3 katkı oranı arttıkça kalıcı polarizasyon değerinin (P_r) $0.42 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 'den $0.086 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 'ye yükseldiği ve zorlayıcı elektrik alan değerinin 8.01 – 15.64 kV/cm aralığında olduğu tespit edilmiştir. Katkısız bileşimle kıyaslandığında kalıcı polarizasyon miktarının Gd_2O_3 katkılı numunelerde daha düşük ve La_2O_3 katkısına oranla da daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. En düşük kalıcı polarizasyon miktarı %1.0 mol Gd_2O_3 katkılı bileşime sahip numunede $0.17 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ve tespit edilen maksimum polarizasyon miktarları %0.5 ve %1.0 mol Gd_2O_3 katkılı bileşime sahip numuneler için sırasıyla 0.76 (35 kV/cm) ve $0.82 (40 \text{ kV/cm}) \mu\text{C}/\text{cm}^2$ olarak tespit edilmiştir. Gd_2O_3 katkılı bileşime sahip numunelerde depolanan enerjinin geri kazanılmasında histerezis kayıplarının yüksek ve enerji dönüşüm verimliliğin düşük olduğu belirlenmiştir.

Tespit edilen en düşük kalıcı polarizasyon miktarı katkısız bileşimde $0.243 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, La_2O_3 katkılı bileşimlerden %1.5 mol katkılı bileşimde $0.019 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ve Gd_2O_3 katkılı bileşimlerden de %1.0 mol katkılı bileşimde en düşük $0.17 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ olarak ölçülmüştür.





KAYNAKLAR

- [1] Rangarajan, B. (2009). *Nanophase Glass Ceramics for Capacitive Energy Storage* [Doktora Tezi]. The Penn State University.
- [2] Chao, S. (2010). *Ceramic Dielectrics for High Energy Density Capacitor Application* [Doktora Tezi]. Missouri University of Science and Technology.
- [3] Xiu, S., Xiao, S., Shen, B., & Zhai, J. (2017). The Structure, Dielectric and Energy Storage Properties of Strontium Barium Niobate-Based Glass–Ceramics Doped with La_2O_3 . *Journal of Electronic Materials*, 46(7), 4557–4561. <https://doi.org/10.1007/s11664-017-5422-z>
- [4] Yang, K., Liu, J., Shen, B., Zhai, J., & Wang, H. (2017). Large improvement on energy storage and charge-discharge properties of Gd_2O_3 -doped $\text{BaO-K}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ glass-ceramic dielectrics. *Materials Science and Engineering: B*, 223, 178–184. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.06.011>
- [5] Carter, C. B., Norton, M. G. (2013). *Ceramic Materials: Science and Engineering* (2nd ed.). Springer Science+ Business Media.
- [6] Carter, C. B., Norton, M. G. (2007). *Ceramic Materials: Science and Engineering*. Springer.
- [7] Smallman, R. E., & Ngan, A. H. W. (2007). *Physical Metallurgy and Advanced Materials Engineering* (7th ed.). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-7506-6906-1.X5000-8>
- [8] Barsoum, M. W. (2020). *Fundamentals of Ceramics* (2nd ed.). CRC Press.
- [9] Moulson, A. J., & Herbert, J. M. (2003). *Electroceramics: Materials, Properties and Applications* (2nd ed.). Wiley.
- [10] Richerson, D. W., & Lee, W. E. (2018). *Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing and Use in Design* (4th ed.). CRC Press.
- [11] Haertling, G. H. (1999). Ferroelectric Ceramics: History and Technology. *Journal of the American Ceramic Society*, 82(4), 797–818. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb01840.x>
- [12] Gao, W., & Sammes, N. M. (1999). *An Introduction to Electronic and Ionic Materials*. World Scientific.
- [13] Askeland, D. R., Fullay, P. P., & Wright, W. J. (2011). *The Science and Engineerin of Materials* (6th ed.). Cengage Learning.
- [14] Callister, W. D., & Rethwisch, D. G. (2008). *Fundamentals of Materials Science and Engineering* (3rd ed.). John Wiley & Sons Ltd.

- [15] Uzun, M. (2005). *Katı-Hal Reaksiyonu İle Sentezlenen $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ 'ın Elektriksel Özellikleri* [Yüksek Lisans Tezi]. Dumlupınar Üniversitesi.
- [16] Uchino, K. (2010). *Ferroelectric Devices* (2nd ed.). CRC Press.
- [17] Batra, A. K., & Aggarwal, M. D. (2013). *Pyroelectric Materials*. SPIE Press.
- [18] Huang, H., & Scott, J. F. (2018). *Ferroelectric Materials for Energy Applications*. Wiley-VCH.
- [19] Maurya, D., Pramanick, A., & Viehland, D. (Eds.). (2021). *Ferroelectric Materials for Energy Harvesting and Storage*. Elsevier.
- [20] Onishi, T. (2022). *Ferroelectric Perovskites for High-Speed Memory*. Springer Nature Singapore. <https://doi.org/10.1007/978-981-19-2669-3>
- [21] Xu, Y. (1991). *Ferroelectric materials and their applications*. North-Holland.
- [22] Patel, S., Chauhan, A., & Vaish, R. (2014) Enhancing electrical energy storage density in anti-ferroelectric ceramics using ferroelastic domain switching. *Material Research Express*, 1(4), <http://doi.org/10.1088/2053-1591/1/4/045502>
- [23] Tong, X.-Y., Song, M.-W., Zhou, J.-J., Wang, K., Guan, C.-L., Liu, H., & Fang, J.-Z. (2019). Enhanced energy storage properties in Nb-modified $Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO_3$ - $SrTiO_3$ lead-free electroceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30(6), 5780–5790. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-00876-2>
- [24] Copley, G. J. (1981). Properties and applications of glass. *Materials Science and Engineering*, 50(1), 148. [https://doi.org/10.1016/0025-5416\(81\)90097-5](https://doi.org/10.1016/0025-5416(81)90097-5)
- [25] Karmakar, B., Rademann, K., & Stepanov, A. L. (2016). *Glass Nanocomposites: Synthesis, Properties and Applications*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/C2014-0-02375-1>
- [26] Yılmaz, Ş., & Günay, V. (2010). *Cam-Seramikler Bilim ve Teknolojisi*. Tübitak-MAM.
- [27] Jackson, K. A. (2004). *Kinetic Processes: Crystal Growth, Diffusion, and Phase Transitions in Materials* (2nd ed.). Wiley-VCH.
- [28] Rao, K. J. (2002). *Structural Chemistry of Glasses*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-043958-7.X5017-1>
- [29] Kocabağ, D. (2005). *Camların Kimyası ve Özellikleri*. Birsan Yayınları.
- [30] Lewis, M. H. (1989). *Glasses and Glass-Ceramics*. Chapman and Hall.
- [31] Karasu, B., & Ay, N. (2000). *Cam Teknolojisi*. Milli Eğitim Basımevi.
- [32] Bourhis, E. Le. (2008). *Glass: Mechanics and Technology*. Wiley-VCH.
- [33] Orbay, B. (2007). *Potasyum Mikası ve Kordierit İçeren İşlenebilir Cam Seramiklere Çekirdeklenme Katalisti (TiO_2) İlavesinin Kristalizasyon Davranışı ve Elektriksel Özellikler Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi* [Yüksek Lisans Tezi]. İstanbul Teknik Üniversitesi.

- [34] Callister, W. D. (2007). *Material Science and Engineering: An Introduction* (7th ed.). John Wiley & Sons Ltd.
- [35] Headley, T. J., & Loehman, R. E. (1984). Crystallization of a Glass-Ceramic by Epitaxial Growth. *Journal of the American Ceramic Society*, 67(9), 620–625. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1984.tb19606.x>
- [36] McMillan, P. W. (1979). *Glass-Ceramics* (2nd ed.). Academic Press.
- [37] Yılmaz, Ş. (1997). *Volkanik Bazalt Kayaçlarından Cam-Seramik Malzeme Üretim Koşullarının Araştırılması ve Özelliklerinin İncelenmesi* [Doktora Tezi]. İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [38] Höland, W., & Beall, G. H. (2012). *Glass-Ceramic Technology* (2nd ed.). Wiley.
- [39] Ercenk, E. (2011). *Bazalt Esaslı SiC Takviyeli Cam ve Cam-Seramik Kaplamaların Özellikleri* [Doktora Tezi]. Sakarya Üniversitesi.
- [40] Liu, J., Wang, H., Shen, B., Zhai, J., Pan, Z., Yang, K., Liu, J. (2017). Crystallization kinetics, breakdown strength, and energy-storage properties in niobate-based glass-ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, 722, 212–218. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.06.066>
- [41] Davis, C., Pertuit, A. L., & Nino, J. C. (2017). Effect of Microwave Processing on the Crystallization and Energy Density of BaO-Na₂O-Nb₂O₅-SiO₂-B₂O₃ Glass-Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 100(1), 65–73. <https://doi.org/10.1111/jace.14485>
- [42] Xue, S., Zhai, J., Xiao, S., Xiu, S., & Shen, B. (2017). Improved dielectric breakdown strength and suppressed energy loss in niobate glass-ceramics crystallized by microwave process. *Materials Letters*, 190, 154–156. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.01.002>
- [43] Marghussian, V. (2015). *Nano-Glass Ceramics: Processing, Properties and Applications*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/C2014-0-01294-4>
- [44] Zhou, Y., Qiao, Y., Tian, Y., Wang, K., Li, G., & Chai, Y. (2017). Improvement in structural, dielectric and energy-storage properties of lead-free niobate glass-ceramic with Sm₂O₃. *Journal of the European Ceramic Society*, 37(3), 995–999. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.10.022>
- [45] Zhou, Y., Zhang, Q., Luo, J., Tang, Q., & Du, J. (2011). Structural and dielectric characterization of Gd₂O₃-added BaO-Na₂O-Nb₂O₅-SiO₂ glass-ceramic composites. *Scripta Materialia*, 65(4), 296–299. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2011.04.027>
- [46] Tian, Y., Zhou, Y., & Du, J. (2014). Preparation and Dielectric Characterization of Lead-Free Niobate Glass-Ceramic Composites Added with Lu₂O₃. *Journal of the American Ceramic Society*, 97(8), 2353–2356. <https://doi.org/10.1111/jace.13010>
- [47] Xue, S., Liu, S., Zhang, W., Shen, B., & Zhai, J. (2015). Improved discharged property for (BaO, Na₂O)-Nb₂O₅-SiO₂ glass-ceramics by La₂O₃ addition. *Ceramics International*, 41, 441–446. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.03.176>

- [48] Liu, J., Wang, H., Shen, B., Zhai, J., Li, P., & Pan, Z. (2017). Significantly enhanced energy-storage density in the strontium barium niobate-based/titanate-based glass-ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 100(2), 506–510. <https://doi.org/10.1111/jace.14627>
- [49] Simon, Q., Dorcet, V., Boullay, P., Demange, V., Députier, S., Bouquet, V., & Guilloux-Viry, M. (2013). Nanorods of potassium tantalum niobate tetragonal tungsten bronze phase grown by pulsed laser deposition. *Chemistry of Materials*, 25(14), 2793–2802. <https://doi.org/10.1021/cm401018k>
- [50] Simon, A., & Ravez, J. (2006). Solid-state chemistry and non-linear properties of tetragonal tungsten bronzes materials. *Comptes Rendus Chimie*, 9(10), 1268–1276. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2006.04.001>
- [51] Zhou, Y., Zhang, Q., Luo, J., Tang, Q., & Du, J. (2013). Structural optimization and improved discharged energy density for niobate glass-ceramics by La_2O_3 addition. *Journal of the American Ceramic Society*, 96(2), 372–375. <https://doi.org/10.1111/jace.12159>
- [52] Zheng, J., Chen, G. H., Yuan, C. L., Zhou, C. R., Chen, X., Feng, Q., & Li, M. (2016). Dielectric characterization and energy-storage performance of lead-free niobate glass-ceramics added with La_2O_3 . *Ceramics International*, 42(1), 1827–1832. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.09.146>
- [53] Song, J., Chen, G. H., & Tang, Y. (2014). Effect of $\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{BaF}_2$ Addition on Dielectric Behavior and Energy Storage Properties of Strontium Barium Niobate Glass-Ceramics. *Key Engineering Materials*, 633, 422–426. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.633.422>
- [54] Zheng, H., Pu, Y., Liu, X., & Wan, J. (2016). Correlation between dielectric properties and crystallization treatment in potassium sodium niobate glass-ceramics for energy storage application. *Journal of Alloys and Compounds*, 674, 272–276. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.03.025>
- [55] Zhang, W., Bao, J., Song, X., & An, S. (2018). The effect of La_2O_3 on the microstructure and mechanical properties of 12Ce-TZP. *Ceramics International*, 44(6), 6713–6718. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.01.086>
- [56] Oh, Y.-J., Jung, H.-J., & Lee, H.-S. (1988). Segregation Phenomenon and Electrical Properties of Ytria Stabilized Zirconia Ceramics by the Addition of La_2O_3 . *MRS Proceedings*, 122, 497. <https://doi.org/10.1557/PROC-122-497>

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Mustafa DURMAZ

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2011, Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü
2011, Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü
- **Yüksek Lisans** : 2015, Sakarya Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- 2011 yılında Sakarya Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nü 3.lükle bitirdi.
- 2011-2013 yılları arasında Bozok Traktör Üretim Paz. San. Ve Dış Tic. Ltd. Şti.'nde AR-GE ve Homologasyon mühendisi olarak çalıştı.
- 2013 yılında "50-75 HP Gücündeki Traktörlere Ait Aktarma Organlarının İyileştirilerek Yerli Üretime Kazandırılması" isimli TÜBİTAK 1507 projesini yürütücü olarak tamamladı.
- 2016 yılında TÜBİTAK 1512 Teknogirişim Sermaye Desteği Programı'ndan destek almaya hak kazandı ve Biomec Elektrik Mekanik Yazılım Biyomedikal Sanayi ve Ticaret Limited Şirketinde kurucu ortak olarak görev aldı.