

**ZnO ESASLI VARİSTÖRLERDE YÖNLENME
GELİŞİMİ, EVRİK SINIRLARIN YÖNLENME
GELİŞİMİNE ETKİSİ VE YÖNLENME İLE
ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİN İLİŞKİSİ**

İsmail Özgür ÖZER

Doktora Tezi

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Mayıs-2010

Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu Başkanlığı tarafından desteklenmiştir. Proje No: 060243

ÖZET

Doktora Tezi

ZnO ESASLI VARİSTÖRLERDE YÖNLENME GELİŞİMİ, EVRİK SINIRLARIN YÖNLENME GELİŞİMİNE ETKİSİ VE YÖNLENME İLE ELEKTRİKSEL ÖZELİKLERİN İLİŞKİSİ

İ.Özgür Özer

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç.Dr.Ender SUVACI
2010, 182 sayfa

Morfolojik ve kristallografik yönlenmenin ZnO-esaslı varistörlerin elektriksel özellikleri üzerine etkileri incelenmiştir. Yönlenmiş çekirdekli kontrollü tane büyümesi tekniği (Templated Grain Growth-TGG) ile yüksek derecede yönlenmeye sahip ZnO-esaslı varistörler üretilmiştir. İğnemsiz, anizotropik ZnO çekirdekleri hidrotermal yöntem ile sentezlenmiştir. Çekirdeklerin büyüme davranışı farklı matris kompozisyonlarına bağlı olarak incelenmiştir; çekirdek içeren ve içermeyen ZnO, ZnO/Bi₂O₃, ZnO/Bi₂O₃/TiO₂, ZnO/Bi₂O₃/SnO₂ ve bir düşük voltaj varistör kompozisyonu. Yönlenme gelişimi ve dağılımının incelenmesi için stereolojik analizler, geri yansıyan elektron difraktometresi (EBSD) ve x-ışınları difraktometresi (XRD) tekniklerinden yararlanılmıştır. Çekirdek içeren varistör sisteminde, (0001) EBSD pole figürü verilerinden hesaplanan yönlenme dağılımı r ve XRD verilerinden hesaplanan yönlenme fraksiyonu f değerleri sırası ile 0.34 ve 0.98 olarak bulunmuştur. Çekirdek içermeyen varistör sisteminde de, şerit döküm sırasında matris tozunun yönlenmesine bağlı olabilecek belirgin derecede yönlenme gözlenmiştir. Bu sistem için hesaplanan r ve f değerleri sırası ile 0.47 ve 0.52'dir. Her iki sistem için de eşik voltajları mikroyapılarla uyumlu şekilde anizotropik olarak ölçülmüştür. Ancak, yüksek derecede yönlemeye sahip varistör sistemlerinde dahi doğrusal olmayan katsayının (α) izotropik olduğu gözlenmiştir. Diğer taraftan, kapasitans-voltaj (C-V) analizlerinin sonuçlarından, Schottky bariyer yüksekliklerinin anizotropik oldukları hesaplanmıştır.

Anahtar kelimeler: ZnO, varistör, yönlendirme.

ABSTRACT

PhD Dissertation

TEXTURE DEVELOPMENT in ZnO-BASED VARISTORS, EFFECTS of INVERSION BOUNDARIES on TEXTURE DEVELOPMENT and RELATIONSHIPS BETWEEN TEXTURE and ELECTRICAL CHARACTERISTICS

İ.Özgür Özer

**Anadolu University
Graduate School of Sciences
Ceramic Engineering Program**

**Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ender SUVACI
2010, 182 pages**

Effects of morphological and crystallographic texture on the electrical properties of a ZnO-based varistor system were investigated regarding the texture axes. Highly textured ZnO-based varistors were fabricated via Templated Grain Growth (TGG) technique. Rod-like ZnO templates were produced by hydrothermal synthesis method. Behavior of the templates during heating was investigated by quenching the samples with following compositions to room temperature; pure ZnO, ZnO/Bi₂O₃, ZnO/Bi₂O₃/TiO₂, ZnO/Bi₂O₃/SnO₂ and a low voltage varistor system. Stereological analysis, electron back scattered diffractometer (EBSD) and x-ray diffractometer (XRD) were conducted to measure the texture distribution. The degree of orientation, r calculated from the (0001) EBSD pole figure was 0.34 and texture fraction, f (Lotgering factor) calculated from the XRD data was 0.98 for templated varistor system. A significant degree of texture was also observed in the template free varistor system probably as a result of initial particle alignment during tape casting. The r and f parameters calculated for this system were 0.47 and 0.52, respectively. The threshold voltages were found to be anisotropic for both systems in consistent with observed morphological texture. However, the nonlinear coefficients α , did not exhibit a significant difference as a function of direction even in the highly textured samples. On the other hand, Schottky barrier heights calculated from the capacitance-voltage (C-V) measurements were also found to be anisotropic.

Key words: ZnO, varistor, texturing.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın şekillenmesinden tamamlanmasına kadar olan süreçteki tüm katkılarından dolayı başta danışman hocam Doç. Dr. Ender SUVACI olmak üzere, değerli hocalarım Prof. Dr. Muharrem TİMUÇİN, Prof. Dr. Yüksel ERGUN, Doç. Dr. Hüseyin YILMAZ ve Dr. İbrahim ÇAM ile değerli meslektaşlarım Ethem YILDIRIM, Kahraman KESKİNBORA ve Hasan YÜNGEVİŞ'e içten teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca tezin kaleme alınışı süresince gösterdiği sabır ve yardımlarından dolayı eşim Nazlı ÖZER ile tüm destekleri için aileme sonsuz teşekkürler...

İsmail Özgür Özer

Mayıs-2010

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
2. ÇİNKO OKSİT ESASLI VARİSTÖRLER	3
2.1. Geleneksel Üretim Süreci	3
2.2. Doğrusal Olmayan Akım-Voltaj Davranışı	3
2.3. İletim Modeli	5
3. KRİSTAL YAPI	11
4. EVRİK TANE SINIRLARI	14
4.1. Kimyasal Dağlanma Davranışı.....	18
4.2. ZnO Esaslı Varistörlerde Evrik Sınır İçeren Tanelerin Büyüme Davranışı.....	21
5. AMAÇLAR	23
6. HİDROTERMAL YÖNTEMLE MORFOLOJİ KONTROLLÜ ZnO TOZU SENTEZİ	24
6.1. Deneysel Çalışmalar	26
6.2. Sonuçlar	28
6.3. Yorumlar	46
6.4. Genel Değerlendirme.....	55

7. YÖNLENMİŞ MİKROYAPIYA SAHİP ZnO-ESASLI

VARİSTÖRLERDE MİKROYAPI-ELEKTRİKSEL ÖZELLİK İLİŞKİSİ 57

7.1. Deneysel Çalışmalar	62
7.1.1. Numune Üretimi.....	62
7.1.2. Mikroyapı ve Yönlenme Karakterizasyonu	66
7.1.3. Elektriksel Karakterizasyon	68
7.2. Sonuçlar	70
7.2.1. Mikroyapı ve Yönlenme Gelişimi.....	70
7.2.2. Elektriksel Karakterizasyon	88
7.3. Yorumlar	91
7.3.1. Mikroyapı ve Yönlenme Gelişimi.....	91
7.3.2. Elektriksel Özellikler	95
7.4. Genel Değerlendirme.....	98

8. ZnO-ESASLI VARİSTÖRLERDE YÖNLENME GELİŞİMİ ve EVRİK

TANE SINIRLARININ YÖNLENME GELİŞİMİ ÜZERİNE ETKİLERİ 99

8.1. Deneysel Çalışmalar	103
8.1.1. Numune Üretimi	103
8.1.2. Mikroyapı Karakterizasyonu	104
8.2. Sonuçlar	106
8.2.1. Ham Numunelerin Mikroyapı Karakterizasyonu	106
8.2.2. Saf ZnO Sistemi	114
8.2.3. ZnO-Bi ₂ O ₃ Sistemi	119
8.2.4. ZnO-Bi ₂ O ₃ -TiO ₂ Sistemi	133
8.2.5. ZnO-Bi ₂ O ₃ -SnO ₂ Sistemi.....	146
8.3. Yorumlar	159
8.3.1. Ham Numunelerin Mikroyapı Karakterizasyonu	159
8.3.2. Saf ZnO Sistemi.....	160
8.3.3. ZnO-Bi ₂ O ₃ Sistemi.....	161
8.3.4. ZnO-Bi ₂ O ₃ -TiO ₂ Sistemi.....	163
8.3.5. ZnO-Bi ₂ O ₃ -SnO ₂ Sistemi	166
8.4. Genel Değerlendirme.....	168

KAYNAKLAR.....	170
-----------------------	------------

ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1.	ZnO-esashlı varistörlere ait tipik I-V eğrisi.....	4
2.2.	Tane sınırında potansiyel bariyer oluşum mekanizması	7
2.3.	Voltaj altında varistör tane sınırının enerji bant diyagramı	9
3.1.	Çinko oksite ait hekzagonal wurtzite yapısı	12
4.1.	(a) İstiflenme hatası ve (b) evrik tane sınırına ait $[\bar{2}110]$ yönünden şematik görünüm.....	16
4.2.	Sb katkılı evrik sınırın şematik gösterimi.....	17
4.3.	Evrik sınır oluşumu için (a) yüzey çekirdeklenmesi ve (b) büyüme mekanizmasının şematik gösterimi	18
4.4.	(a) Bazal ve (b) prizmatik düzlemler için dağlama morfolojiler	19
4.5.	$\{10\bar{1}0\}$ prizmatik yüzeyinde dağlama izlerinin gelişiminin şematik gösterimi	20
4.6.	(a) Dağlama sırasında oluşan negatif kristale ait ideal geometri. (b)-(d) Farklı kristallografik yönlerden görülen dağlama izleri.....	21
6.1.	Hidrotermal metotla ZnO toz sentezine ait akım şeması.....	28
6.2.	0.1 M jel derişimi, 100°C sıcaklık ve 12 saat bekleme süresi ile hidrotermal işlem uygulanarak sentezlenen tozlara ait XRD deseni	29
6.3.	(a) pH = 7.9, (b) pH = 9.0, (c) pH = 10.5, (d) pH = 11.0, (e) pH = 11.5 ve (f) pH = 12 değerlerine ayarlanan 0.1 M jel derişimine sahip sistemlerin 100°C sıcaklıkta 12 saat süreyle hidrotermal işlemleri sonucu elde edilen tozların SEM resimleri	30
6.4.	Çözelti pH'ının fonksiyonu olarak ürün verimliliğindeki değışim	31
6.5.	(a) 0.1, (b) 0.2, (c) 0.3, (d) 0.4 ve (e) 0.5 M olmak üzere farklı jel derişimlerine sahip sistemlerin, 100°C sıcaklık ve 12 saat bekleme süresi ile hidrotermal işlemleri sonucu elde edilen partiküllere ait SEM resimleri.....	32
6.6.	Ürün verimliliğinin derişime bağılı değışimi.....	34
6.7.	Jelin oda sıcaklığında 12 saat ve 100°C sıcaklıktaki etüvde 8 saat kurutulması ile elde edilen partiküllere ait SEM resmi.....	34

6.8.	0.5 M jel derişimine sahip sistemlerin 100°C sıcaklıkta (a) 2, (b) 3 ve (c) 4 saat bekleme süreleri ile gerçekleştirilen hidrotermal işlemleri sonucu elde edilen partiküllere ait SEM resimleri	35
6.8.	(Devam) 0.5 M jel derişimine sahip sistemlerin 100°C sıcaklıkta (a) 2, (b) 3 ve (c) 4 saat bekleme süreleri ile gerçekleştirilen hidrotermal işlemleri sonucu elde edilen partiküllere ait SEM resimleri	36
6.9.	0.5 M jel derişimine sahip sistemlerin 3 saat bekleme süresi ile (a) 70, (b) 80 ve (c) 90°C sıcaklıklarda gerçekleştirilen hidrotermal işlemleri sonucu elde edilen partiküllere ait SEM resimleri.....	37
6.9.	(Devam) 0.5 M jel derişimine sahip sistemlerin 3 saat bekleme süresi ile (a) 70, (b) 80 ve (c) 90°C sıcaklıklarda gerçekleştirilen hidrotermal işlemleri sonucu elde edilen partiküllere ait SEM resimleri	38
6.10.	(a) 0.1, (b) 0.2, (c) 0.3, (d) 0.4 ve (e) 0.5 M olmak üzere farklı jel derişimlerine sahip sistemlerin, 100°C sıcaklık ve 3 saat bekleme süresi ile hidrotermal işlemleri sonucu elde edilen partiküllere ait SEM resimleri.....	40
6.11.	0.5 M jel derişimine sahip sistemin kontrollü sıcaklık programına sahip yüksek kapasiteli (2.5 lt) reaktörde hidrotermal işlemi ile elde edilen partiküllere ait SEM resmi.....	41
6.12.	0.5 M jel derişimine sahip sistemin 100°C sıcaklık ve 3 saat bekleme süresi ile hidrotermal işlemi sonucu sentezlenen partiküllerin yüzey topografyasını gösteren SEM resmi	42
6.13.	ZnO-Bi ₂ O ₃ matris içerisinde parlatılmış anizometrik ZnO partikülüne ait SEM resmi	43
6.14.	(a) 700°C, (b) 800°C, (c) 900°C, (d) 1000°C ve (e) 1100°C sıcaklıklarda 2 saat süreyle kalsine edilen tozlara ait SEM resimleri.....	44
6.14.	(Devam) (a) 700°C, (b) 800°C, (c) 900°C, (d) 1000°C ve (e) 1100°C sıcaklıklarda 2 saat süreyle kalsine edilen tozlara ait SEM resimleri	45
6.14.	(Devam) (a) 700°C, (b) 800°C, (c) 900°C, (d) 1000°C ve (e) 1100°C sıcaklıklarda 2 saat süreyle kalsine edilen tozlara ait SEM resimleri	46
6.15.	Aşırı doygunluk oranına karşı değişen tane boyutu.....	48
6.16.	(a) ZnO kristalinin ve (b) kristal yapıda atom dizilimlerinin şematik gösterimi	51

6.17. Anizometrik ZnO partiküllerinde gözlenen hata yapısının şematik gösterimi	54
7.1. 0T ve 10T numunelerinin hazırlanmasında kullanılan şerit döküm prosesine ait akım şeması.....	63
7.2. Şerit döküm yöntemi ile şekillendirmede kullanılan bıçağın şematik gösterimi	64
7.3. Tek yönlü presleme ile şekillendirilen numunelerin üretiminde kullanılan sürece ait akım şeması.....	65
7.4. Analiz yönlerinin şematik gösterimi	66
7.5. 1100°C sıcaklıkta 2 saat süreyle sinterlenen R numunesinin kesitine ait SEM resmi	72
7.6. 1100°C sıcaklıkta 2 saat süreyle sinterlenen 0T numunelerine ait (a) z-, (b) y- ve (c) x-yönlerinden alınan SEM görüntüleri	73
7.6. (Devam) 1100°C sıcaklıkta 2 saat süreyle sinterlenen 0T numunelerine ait (a) z-, (b) y- ve (c) x-yönlerinden alınan SEM görüntüleri	74
7.7. 1100°C sıcaklıkta 2 saat süreyle sinterlenen 10T numunelerine ait a) z-, b) y- ve c) x-yönlerinden alınan SEM görüntüleri	75
7.7. (Devam) 1100°C sıcaklıkta 2 saat süreyle sinterlenen 10T numunelerine ait a) z-, b) y- ve c) x-yönlerinden alınan SEM görüntüleri	76
7.8. 10T numunesine ait (a) x-, (b) y- ve (c) z-yönlerinden alınmış SEM görüntüleri	78
7.9. a) 10T-y numunesinde ikincil fazdan EDX analizlerinin alındığı noktaları gösteren geri yansıyan elektron görüntüsü, b) ve c) sırasıyla, mikroyapıda gösterilen 1. ve 2. noktalara ait EDX spektrumları.....	79
7.10. a) 0T ve b) 10T numunelerinin y- ve z-yönleri için hesaplanan sapma açılarının March-Dollase fonksiyonuna oturtulmasıyla elde edilen dağılım	81
7.11. 1100°C sıcaklıkta, 2 saat süreyle sinterlenen R, 0T ve 10T numunelerine ait XRD desenleri.....	82
7.12. a) R numunesine ait EBSD ters pole figür haritası ve b) stereografik üçgen	83
7.13. 0T ve 10T numunelerine ait (a,d) z-, (b,e) y- ve (c,f) x-yönlerinden alınan EBSD ters pole figürü haritaları	85

7.14. R, 0T ve 10T numunelerine ait (a),(c),(e) {0001} ve (d),(e),(f) {10 $\bar{1}$ 0} eşit alan pole figürü projeksiyonları	87
7.15. 0T ve 10T numuneleri için PF verilerinden elde edilen azimuth açılarının March - Dollase fonksiyonuna uydurulması	88
7.16. R, 0T ve 10T numunelerine ait J-E grafikleri.....	89
7.17. R, 0T ve 10T numunelerine ait C – V karakteristikleri. V _T , tek bir tane sınırına uygulanan voltaj	90
7.18. 0T ve 10T numunelerinin mikroyapısal özelliklerinden bazılarının şematik olarak gösterimi	92
8.1. Analiz yönlerinin şematik gösterimi	105
8.2. 24 saat biyeli değirmende öğütülen ticari ZnO tozuna ait tane boyut analizi sonucu.....	106
8.3. (a) Öğütme sonrası ticari ZnO tozuna ve (b) hidrotermal yöntemle sentezlenen anizometrik ZnO partiküllerine ait SEM resimleri	107
8.4. (a) %10 oranında çekirdek içeren saf ZnO numunesine ait ham şeridin z-yönünden alınan SEM resmi ve (b) bu mikroyapıda yer alan çekirdeklere ait sapma açısı – frekans grafiği	108
8.5. (a), (b) sırasıyla Zn-0T-z ve Zn-0T-y ve (c), (d) sırasıyla Zn-10T-z ve Zn-10T-y ham numunelerine ait SEM resimleri	110
8.5. (Devam) (a), (b) sırasıyla Zn-0T-z ve Zn-0T-y ve (c), (d) sırasıyla Zn-10T-z ve Zn-10T-y ham numunelerine ait SEM resimleri	111
8.6. Matris tanelerinin yönlenmesi üzerine (a) preslemenin ve (b) çekirdek ilavesinin etkilerini gösteren sapma açısı – frekans grafikleri.....	112
8.7. ZnO tozu, Zn-0T-z ve Zn-10T-z numunelerine ait XRD desenlerinin karşılaştırılması	113
8.8. (a) Zn-0T-z-1100-2h, (b) Zn-10T-z-1100-2h (c) Zn-0T-x-1100-2h ve (d) Zn-10T-x-1100-2h numunelerine ait SEM resimleri.....	115
8.8. (Devam) (a) Zn-0T-z-1100-2h, (b) Zn-10T-z-1100-2h (c) Zn-0T-x-1100-2h ve (d) Zn-10T-x-1100-2h numunelerine ait SEM resimleri	116
8.9. (a) Zn-0T-z ve Zn-0T-z-1100-2h ve (b) Zn-10T-z ve Zn-10T-z-1100-2h numunelerine ait XRD desenlerinin karşılaştırılması	118

8.10. 780°C sıcaklıkta (a) 1, (b) 5, (c) 15, (d) 30 ve (e) 60 dakika süreler ile sinterlenen ZnBi-0T sistemine ait y-yönünden alınmış SEM görüntüleri ..	119
8.10. (Devam) 780°C sıcaklıkta (a) 1, (b) 5, (c) 15, (d) 30 ve (e) 60 dakika süreler ile sinterlenen ZnBi-0T sistemine ait y-yönünden alınmış SEM görüntüleri	120
8.10. (Devam) 780°C sıcaklıkta (a) 1, (b) 5, (c) 15, (d) 30 ve (e) 60 dakika süreler ile sinterlenen ZnBi-0T sistemine ait y-yönünden alınmış SEM görüntüleri	121
8.11. 780°C sıcaklıkta (a) 1, (b) 5, (c) 15, (d) 30 ve (e) 60 dakika süreler ile sinterlenen ZnBi-10T sistemine ait y-yönünden alınmış SEM görüntüleri.	122
8.11. (Devam) 780°C sıcaklıkta (a) 1, (b) 5, (c) 15, (d) 30 ve (e) 60 dakika süreler ile sinterlenen ZnBi-10T sistemine ait y-yönünden alınmış SEM görüntüleri	123
8.11. (Devam) 780°C sıcaklıkta (a) 1, (b) 5, (c) 15, (d) 30 ve (e) 60 dakika süreler ile sinterlenen ZnBi-10T sistemine ait y-yönünden alınmış SEM görüntüleri	124
8.12. 780°C sıcaklıkta sinterlenen ZnBi-0T ve ZnBi-10T sistemleri için sinterleme süresi – yoğunluk grafiği	124
8.13. 780°C sıcaklıkta sinterlenen ZnBi-0T ve ZnBi-10T sistemleri için sinterleme süresi – ortalama tane boyutu grafiği	125
8.14. 840°C sıcaklıkta 1 dakika süreyle sinterlenen (a) ZnBi-0T ve (b) ZnBi-10T sistemlerine ait y-yönünden alınan SEM görüntüleri.....	126
8.15. 940°C sıcaklıkta 1 dakika süreyle sinterlenen (a) ZnBi-0T ve (b) ZnBi-10T sistemlerine ait y-yönünden alınan SEM görüntüleri.....	127
8.16. 1030°C sıcaklıkta 1 dakika süreyle sinterlenen (a) ZnBi-0T ve (b) ZnBi-10T sistemlerine ait y-yönünden alınan SEM görüntüleri.....	128
8.17. 1100°C sıcaklıkta 1 dakika süreyle sinterlenen (a) ZnBi-0T ve (b) ZnBi-10T sistemlerine ait y-yönünden alınan SEM görüntüleri.....	129
8.18. 1100°C sıcaklıkta 2 saat süreyle sinterlenen (a) ZnBi-0T ve (b) ZnBi-10T sistemlerine ait y-yönünden ve dağlanmış yüzeylerden alınan SEM görüntüleri	130

8.19. ZnBi-0T ve ZnBi-10T sistemleri için sinterleme sıcaklığı/zamanı – yoğunluk grafiği.....	131
8.20. ZnBi-0T ve ZnBi-10T sistemleri için sinterleme sıcaklığı/zamanı – tane boyutu grafiği.....	131
8.21. a) Zn-0T-z ve Zn-Bi-0T-z-1100-2h ve b) Zn-10T-z ve Zn-10T-z-1100-2h numunelerine ait XRD desenlerinin karşılaştırılması	132
8.21. (Devam) a) Zn-0T-z ve Zn-Bi-0T-z-1100-2h ve b) Zn-10T-z ve Zn-10T-z-1100-2h numunelerine ait XRD desenlerinin karşılaştırılması	133
8.22. 840°C sıcaklıkta 1 dakika süreyle sinterlenen a) ZnBiTi-0T ve b) ZnBiTi-10T sistemlerine ait y-yönünden alınan SEM görüntüleri	134
8.23. 840°C sıcaklıkta 1 dakika süreyle sinterlenen a) ZnBiTi-0T ve b) ZnBiTi-10T sistemlerine ait y-yönünün dağlanmış yüzeylerinden alınan SEM görüntüleri	135
8.24. 940°C sıcaklıkta 1 dakika süreyle sinterlenen a) ZnBiTi-0T ve b) ZnBiTi-10T sistemlerine ait y-yönünden alınan SEM görüntüleri	136
8.25. 940°C sıcaklıkta 1 dakika süreyle sinterlenen a) ZnBiTi-0T ve b) ZnBiTi-10T sistemlerine ait y-yönünün dağlanmış yüzeylerinden alınan SEM görüntüleri	137
8.26. 1030°C sıcaklıkta 1 dakika süreyle sinterlenen a) ZnBiTi-0T ve b) ZnBiTi-10T sistemlerine ait y-yönünün dağlanmış yüzeylerinden alınan SEM görüntüleri	138
8.27. 1100°C sıcaklıkta 1 dakika süreyle sinterlenen (a) ZnBiTi-0T ve (b) ZnBiTi-10T sistemlerine ait y-yönünün dağlanmış yüzeylerinden alınan SEM görüntüleri.....	140
8.28. 1100°C sıcaklıkta 2 saat süreyle sinterlenen (a) ZnBiTi-0T ve (b) ZnBiTi-10T sistemlerine ait x-yönünden dağlanmış yüzeylerden alınan SEM görüntüleri	141
8.29. 780°C sıcaklıkta sinterlenen ZnBi-0T ve ZnBi-10T sistemleri için sinterleme süresi – ortalama tane boyutu grafiği	142
8.30. ZnBiTi-0T ve ZnBiTi-10T sistemleri için sinterleme sıcaklığı/süresi – yoğunluk grafiği.....	143

8.31. ZnBiTi-0T, ZnBiTi-10T ve ZnBi-0T sistemleri için sinterleme sıcaklığı/zamanı – tane boyutu grafiği	144
8.32. a) Ham Zn-0T-z ve ZnBiTi-0T-z-1100-2h ve b) ham Zn-10T-z ve ZnBiTi-10T-z-1100-2h numunelerine ait XRD desenlerinin karşılaştırılması	145
8.33. 840°C sıcaklıkta 1 dakika süreyle sinterlenen a) ZnBiSn-0T ve b) ZnBiSn-10T sistemlerine ait y-yönünden alınan SEM görüntüleri	147
8.34. 840°C sıcaklıkta 1 dakika süreyle sinterlenen a) ZnBiSn-0T ve b) ZnBiSn-10T sistemlerine ait y-yönünün dağlanmış yüzeylerinden alınan SEM görüntüleri	148
8.35. Şekil 3.33 b)'de sunulan mikroyapının yüksek büyütmede alınmış görüntüsü	149
8.36. 940°C sıcaklıkta 1 dakika süreyle sinterlenen a) ZnBiSn-0T ve b) ZnBiSn-10T sistemlerine ait y-yönünden alınan SEM görüntüleri	150
8.37. 940°C sıcaklıkta 1 dakika süreyle sinterlenen a) ZnBiSn-0T ve b) ZnBiSn-10T sistemlerine ait y-yönünün dağlanmış yüzeylerinden alınan SEM görüntüleri	151
8.38. 1030°C sıcaklıkta 1 dakika süreyle sinterlenen a) ZnBiSn-0T ve b) ZnBiSn-10T sistemlerine ait y-yönünün dağlanmış yüzeylerinden alınan SEM görüntüleri	152
8.39. 1100°C sıcaklıkta 1 dakika süreyle sinterlenen a) ZnBiSn-0T ve b) ZnBiSn-10T sistemlerine ait y-yönünün dağlanmış yüzeylerinden alınan SEM görüntüleri	153
8.40. 1100°C sıcaklıkta 2 saat süreyle sinterlenen a) ZnBiSn-0T ve b) ZnBiSn-10T sistemlerine ait x-yönünün dağlanmış yüzeylerinden alınan SEM görüntüleri	154
8.41. 1100°C sıcaklıkta 2 saat süreyle sinterlenen a) ZnBiSn-0T ve b) ZnBiSn-10T sistemlerine ait y-yönünün dağlanmış yüzeylerinden alınan SEM görüntüleri	155
8.42. ZnBiSn-0T ve ZnBiSn-10T sistemleri için sinterleme sıcaklığı/süresi – yoğunluk grafiği.....	156
8.43. ZnBiTi-0T, ZnBiTi-10T ve ZnBi-0T sistemleri için sinterleme sıcaklığı/zamanı – tane boyutu grafiği	157

8.44. a) Ham Zn-0T-z ve ZnBiSn-0T-z-1100-2h ve b) ham Zn-10T-z ve ZnBiSn-10T-z-1100-2h numunelerine ait XRD desenlerinin karşılaştırılması.....	158
---	-----

ÇİZELGELER DİZİNİ

6.1. 0.1-0.5 M arasında değişen jel derişimlerine sahip sistemlerin, 100°C sıcaklık ve 12 saat bekleme süresi ile hidrotermal işlemleri sonucu elde edilen partiküllere ait boyut analizleri.....	33
6.2. 0.1-0.5 M arasında değişen jel derişimlerine sahip sistemlerin, 100°C sıcaklık ve 3 saat bekleme süresi ile hidrotermal işlemleri sonucu elde edilen partiküllere ait boyut analizleri	41
7.1. 1100°C sıcaklıkta 2 saat süreyle sinterlenen R, 0T ve 10T numunelerine ait stereolojik analiz sonuçları	71
7.2. Şekil 3.5 (c)'de sunulan EDX spektrumuna ait elementer analiz verileri	80
7.3. R, 0T ve 10T numunelerine ait J-E analizi sonuçları.....	89
7.4. R, 0T ve 10T numunelerine ait C-V analizi sonuçları	91
8.1. Zn-0T-1100-2h ve Zn-10T-1100-2h numunelerine ait relatif ham yoğunluk, relatif sinterlenmiş yoğunluk ve tane boyutu değerleri.....	117
8.2. Zn-0T-1100-2h ve Zn-10T-1100-2h numunelerine ait doğrusal çekme verileri	117

1. GİRİŞ

Çok kristalli (polikristalin) yarı iletken seramiklerin özellikleri ve performansları tane sınırlarının fiziği ve kimyası ile yakından ilişkilidir. Tane sınırlarının varlığı, silisyum güneş hücreleri veya zirkonya katı elektrolit örneklerinde olduğu gibi elektriksel iletkenliği düşürerek cihaz performansını negatif yönde etkilerken varistör, termistör ve gaz sensörü gibi bir çok elektroseramik malzemenin çalışma prensibinin temelini oluşturmaktadır [1,2]. Her iki durum için de makroskopik malzeme özelliklerinin iyileştirilmesi tane sınırı özelliklerinin hangi düzeyde kontrol edilebildiğine bağlıdır. Geleneksel üretim süreçleri ile tane boyut dağılımı, tane-tane oryantasyonu, safsızlıkların segregasyonu ve ikincil fazların dağılımı yüksek toleransla kontrol edilemediği için tane sınırlarının manipülasyonu da oldukça sınırlıdır. Bu nedenle, benzer tane sınırlarına sahip ince filmlerin aksine çok kristalli elektroseramikler farklı özelliklere sahip ve heterojen olarak dağılmış tane sınırları ile karakterize edilirler [3,4]. Tane sınırlarının elektronik ve atomik yapıları veya enerjileri üzerine temel bir anlayış ve geçerli modeller bulunmasına rağmen, heterojen tane sınırı dağılımı malzeme özelliklerinin tahminini ve kontrolünü güçleştirmektedir.

Temel özellikleri elektriksel olarak aktif tane sınırları tarafından kontrol edilen ZnO esaslı varistörler, sahip oldukları doğrusal olmayan akım – voltaj ($I - V$) karakteri sayesinde elektronik devreleri veya elektrikli cihazları voltaj dalgalanmalarına karşı koruyan seramik malzemelerdir [5]. Polikristalin çinko oksitin bu özelliği ilk kez 1960’larda Sovyetler Birliği’nde keşfedilse de teknolojik öneme sahip çok bileşenli varistör sisteminin temelleri, 1968 yılında Japonya’da, Matsuoka ve araştırma grubu tarafından atılmıştır [6,7]. Bu tarihten sonra hızla ticarileşen ZnO-esaslı varistörler, yüksek gerilim hatlarından, otomobillerdeki elektronik devrelere kadar çok farklı elektriksel yükleme koşullarının uygulandığı değişik sistemlerde kullanılmaya başlanmıştır. Varistör teknolojisinde günümüzdeki eğilim ise, elektronik cihazlarda artan devre yoğunluklarına bağlı olarak, diğer birçok katı hal bileşeninde olduğu gibi boyutsal küçülme ve fonksiyonelliğin artırılmasını sağlayacak üretim teknolojilerinin geliştirilmesi yönündedir [8,9]. Varistörlerden istenen elektriksel özelliklere çok

daha küçük hacimlerde, çok daha az tane sınırı sayısı ile ulaşılması, iletim modelini temel alan yeni mikroyapı tasarımları geliştirerek tane sınırı özellikleri üzerindeki kontrolün artırılmasını gerekli kılmaktadır.

ZnO-esaslı varistörlerde mikroyapının kristallografik olarak yönlendirilmesi, tanelerin yönlendirilmesine ve sıvı fazın anizotropik ısıtma davranışına bağlı olarak, belirli bir yön için benzer özelliklerde tane sınırlarının eldesini ve mikroyapı ile elektronik yapının birlikte kontrolünü sağlayabilir. Bu malzemede, yönlendirilmiş çekirdekli kontrollü tane büyümesi tekniği (Templated Grain Growth – TGG) ile yüksek derecede kristallografik ve morfolojik yönlendirme elde edilebilirliği daha önce grubumuzda gerçekleştirilen başka bir projemizde gösterilmişti [10,11]. Bu tez çalışmasının temel amaçları ise TGG tekniği ile üretilen ZnO-esaslı varistörlerde yönlendirme gelişiminin bilimsel temellere oturtulması ve yönlendirme ile elektriksel özellik ilişkilerinin kurulması olarak belirlenmiştir.

Tez teorik kısım hariç üç ana bölümden oluşmaktadır. Her bir bölüm makale düzeninde yazıldığı için bazı bilgiler farklı bölümler içinde tekrarlanmış olabilir. Bölümlerin başında ilgili literatür bilgisi ayrıntılı şekilde sunulmuştur. Teorik kısımda ise diğer bölümlerde ihtiyaç duyulacağı düşünülen varistör fiziki ve evrik sınırların yapısı ile ilgili kavramlar açıklanmıştır. ZnO-esaslı varistörlerde sinterleme ve mikroyapı gelişimi ile ayrıntılı literatür bilgisi yazarın yüksek lisans tezinde bulunabilir [11]. Birinci bölümde (6. başlık), TGG tekniği için gerekli olan anizometrik ZnO tozlarının hidrotermal sentez yöntemi ile üretimi üzerine yapılan çalışmalara yer verilmiştir. Tez çalışması, daha önce belirli bir kompozisyonda üretilebilirliği gösterilen yönlendirilmiş mikroyapıya sahip ZnO-esaslı varistörlerin üzerine kurulu olduğu için; bu malzemenin tekrar üretimini ve ayrıntılı mikroyapı, yönlendirme ve elektriksel karakterizasyonunu kapsayan çalışmalara öncelik verilerek ikinci bölümde (7. başlık) yönlendirme – elektriksel özellik ilişkisi anlatılmıştır. Tezin son bölümünde (8. başlık) ise üretilen bu malzemedeki mikroyapı ve yönlendirme gelişimi mekanizmalarının anlaşılması üzerine ikili ve üçlü sistemlerde yapılan çalışmalar sunulmuştur.

2. ÇİNKO OKSİT ESASLI VARİSTÖRLER

Güç sistemleri veya elektronik cihazlar, açma/kapama sırasında meydana gelen elektrik atlamaları, insan veya objelerden statik elektriğin boşalması veya yıldırım düşmesi gibi iç ve dış etkiler nedeniyle voltaj dalgalanmalarına maruz kalabilirler. Endüstriyel cihazlar, mikrosaniyelerle ölçülen anlık bir dalgalanma sonucu normal çalışma voltajının yaklaşık 3 katı gibi bir voltaj değerine dayanabilirken, katı hal cihazlarının kullanıldığı hassas elektronik sistemler maksimum 1.5 katlık artışlarda bozunmadan kalabilirler [12].

Elektrikli cihazları ve/veya elektronik devreleri voltaj dalgalanmalarına karşı korumanın en etkin ve ekonomik yöntemi, oluşacak aşırı akımın yolunu değiştirme prensibi üzerine kuruludur. Bu fonksiyon için en yaygın olarak kullanılan malzemeler, sahip oldukları yüksek doğrusal olmayan akım – voltaj (I-V) karakterleri, kısa tepki verme süresi ve yüksek enerji absorplama kapasitelerinden dolayı ZnO-esaslı varistörlerdir.

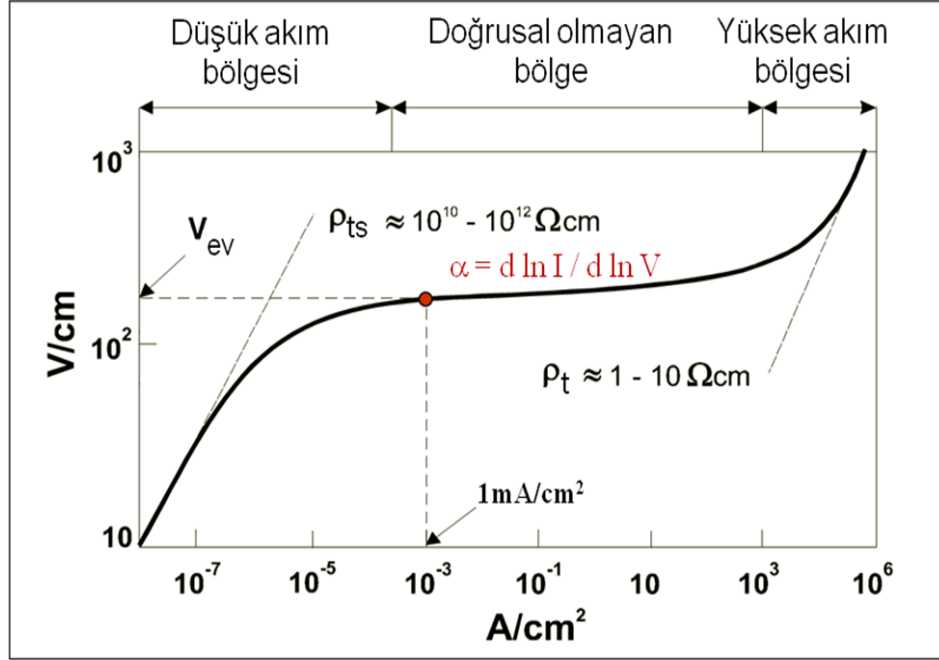
2.1. Geleneksel Üretim Süreci

ZnO esaslı varistörler çok bileşenli, kompleks, polikristalin seramiklerdir. Kompozisyonları üreticiden üreticiye farklılıklar gösterse de temelde % 90'ın üzerinde ZnO ile Bi, Sb, Co, Mn ve Cr gibi metallerin oksitlerini içerirler. Genelde varistörler öğütme, sprey kurutucu, presleme ve sinterleme basamaklarını içeren geleneksel seramik üretim süreçleri ile üretilirler. Sinterleme 1000-1400°C sıcaklıkları arasında gerçekleştirilir [12]. Sinterlenmiş ürünler Ag ile elektrotlandıktan sonra tekrar 500°-700°C sıcaklıkları arasında ısı işleme tabi tutulur ve devre ayakları kaynaklanır. Son olarak çevre koşullarından koruma işlemi için polimer ile kaplanırlar [13].

2.2. Doğrusal Olmayan Akım-Voltaj Davranışı

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

Doğrusal olmayan I-V karakteristiği Şekil 2.1’de görüldüğü gibi üç bölgeden oluşan bir davranış sergiler [5., 14. ve 15. referanslara uygun olarak tekrar çizdirilmiştir].



Şekil 2.1. ZnO-esaslı varistörlere ait tipik I-V eğrisi [5,14,15]

ZnO tane sınırlarının direnci tarafından kontrol edilen düşük akım bölgesinde I-V karakteristiği ohmiktir ($<10^{-4}$ A/cm²). Varistör, izolatör gibi davrandığı bu bölgede henüz bekleme konumundadır ve üzerinden sadece düşük sızıntı akımları geçirir. Sızıntı akımları, bekleme konumu altında varistörün ürettiği güç kaybını belirlediği ve varistörde elektriksel yorulmaya neden olduğu için mümkün olduğunca düşük tutulmak istenir [5].

Varistörün, bu bölgede yer alan normal çalışma voltajı, genelde devreye gireceği voltajın %70-80'i civarındadır [6]. Örneğin; 220 V’da çalışan bir cihaz için kullanılacak varistör yaklaşık olarak 275 V’da devreye girecek şekilde tasarlanır. Varistörün devreye gireceği bu voltaj değeri eşik voltajı olarak adlandırılır. Eşik voltajı aşıldıktan sonra doğrusal olmayan bölgeye giren varistör iletken hale geçerek devreyi koruma görevini yerine getirir. Doğrusal olmamanın derecesi α katsayısı ile tanımlanır ve II. bölge eğiminin tersi ile ifade edilir (Eşitlik 2.1) [5].

$$\alpha = \frac{d \ln I}{d \ln V} \quad (2.1)$$

II. bölge ne kadar düz ve geniş ise α katsayısı o kadar yüksek ve cihaz özelliği o kadar iyi olur. ZnO-esaslı varistörlerin SiC, TiO₂, SrTiO₃ ve SnO₂ gibi diğer varistörlere göre temel avantajlarından biri sahip oldukları yüksek α (35-100) katsayısıdır [16]. Varistör özelliğinin doğduğu bu bölge Bölüm 2.3'te özetlenen iletim modelinde açıklanacağı üzere tane sınırlarında gelişen Schotkky bariyerleri tarafından kontrol edilir [1-4].

Çok yüksek akım değerlerinde ($>10^3$ A/cm²) varistörün iletkenliği, ZnO tanelerinin iletkenliği ile sınırlıdır. Oluşan aşırı yükleme, varistörün tekrar doğrusal I-V karakteristiği sergilediği yukarı dönüş bölgesine geçilmesine neden olur. Bu bölgedeki davranış, mikroyapıdaki ZnO tanelerinin direnci ile ilişkili olduğu için, tanelerin katkılanması ile kontrol edilebilir. Örneğin, ZnO tane direncini düşüren Al⁺³ ve Ga⁺³ gibi katkılar bu bölgeyi daha yüksek akım bölgelerine taşıyabilir [5].

2.3. İletim Modeli

Varistörlerin sergilediği doğrusal olmayan I-V davranışında ilk iki bölgenin ve bu bölgeler arasındaki geçişin açıklanabilmesi için birçok farklı model öne sürülmüştür [5,17,18]. Bu modellerin ortak noktası, varistör özelliğini tane sınırlarındaki elektrostatik engellerin varlığıyla açıklamalarıdır. Ancak, farklı iletim mekanizmalarını temel alan bu modellerden bir çoğu, tane sınırı tabakasının yapısı, eşik voltajı, varistörün termal davranışı ve yüksek doğrusal olmayan katsayı gibi özellikleri kendi içinde tutarlı ve ZnO-esaslı varistörlerde yapılan ölçümlerle uyumlu bir şekilde ortaya koyamamıştır [17, 18].

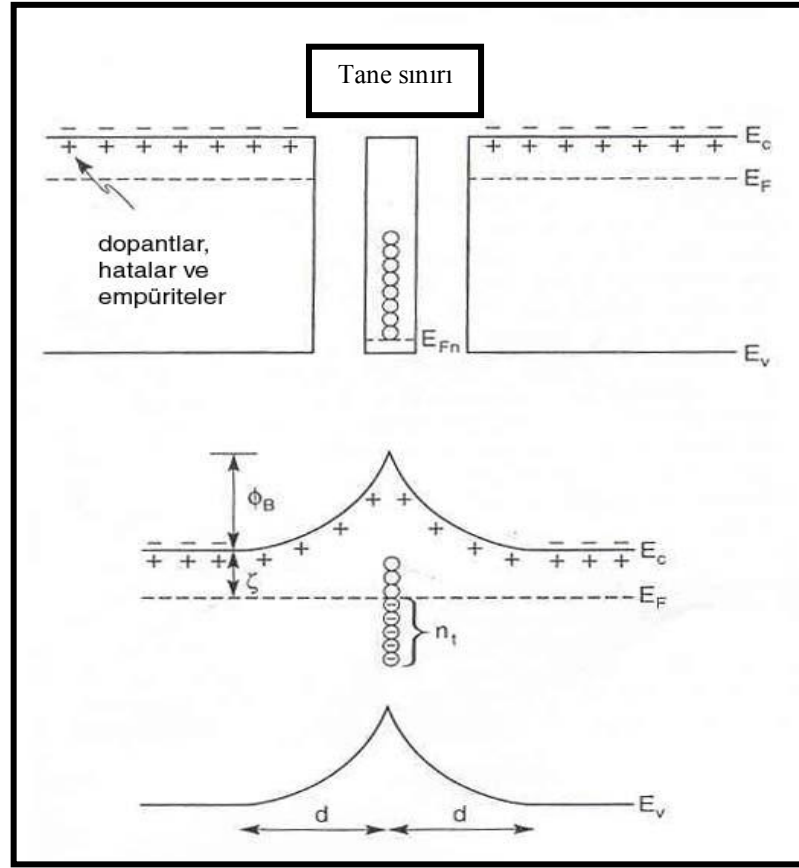
ZnO-esaslı varistörlerde gözlenen doğrusal olmayan davranış ilk kez Matsuoka [20] tarafından yorumlanmıştır. Matsuoka, modelini iletken ZnO taneleri ve bu taneleri çevreleyen dirençli segrege tabakada hapsolmuş elektronların varlığı üzerine kurmuştur. İletim mekanizması, *boşluk şarjı limitli akım (space charge limited current)* prensibi ile açıklanmıştır. Buna göre, düşük

enerji ile hareket eden elektronlar tane sınırındaki kapanlarda (boşluklar) hapsolarak net akıma katkı sağlamamaktadır. Kapanlar dolduğunda ise akım kademeli olarak yükselmektedir. Kapanların dolduğu voltaj ise eşik voltajını göstermektedir. Bu model, hesaplanan eşik voltajı değerleri (1 V) ile ZnO-esaslı varistörlerde ölçülen eşik voltajı değerlerinin (2-4 V) uyumsuz olması nedeniyle geçerlilik kazanmamıştır [17,18,20].

İkinci model Levinson ve Philipp [21] tarafından Nordheim-Fowler tünellemesi temel alınarak kurulmuştur. Bu modelde arayüz bölgeleri enerji bant diyagramında dikdörtgen kesitli bariyerler oluşturur. Bu bariyerler, düşük voltajlarda yük taşıyıcıların termiyonik etkiyle üzerinden geçemeyeceği kadar yüksek ve kuantum mekaniksel tünelleme yapamayacak kadar kalın kabul edilmektedirler. Yüksek voltajlarda bariyer, daralarak üçgen şeklini almakta ve böylece, doğrusal olmayan davranışa yol açan tünelleme etkisine izin vermektedir. Ancak bu model sadece belirli kalınlıktaki tane sınırları için uygulanabilir olduğundan, heterojen tane sınırlarına sahip ZnO-esaslı varistörlerde geçerlilik kazanamamıştır [17,21].

Bu dönemde ZnO-esaslı varistörler üzerine yürütülen geçirimli elektron mikroskobu (TEM) çalışmaları, mikroyapıda ikincil fazların oluşturduğu üç boyutlu bir ağıın bulunmadığı yorumlarıyla sonuçlanmıştır [22,23]. Bu bulgular üzerine iletim mekanizmasının ZnO'nun kendi özellikleriyle ilişkili olabileceği düşünülmüş ve Einzinger [24] tarafından enerji bant boşlukları arasında direk tünellemenin olduğu eş birleşimler (ZnO-ZnO) modeli ortaya komuştur. ZnO'nun sahip olduğu 3.2 eV'luk bant boşluğu ile ölçülen eşik voltajlarının yakın oluşu da yazarı bu modeli kurmaya yöneltmiştir. Ancak, bu model ZnO-esaslı varistörlerde gözlenen yüksek α 'ları açıklayamaması ile birlikte taneler arası bir arayüz içermediğinden dolayı reddedilmiştir. İlerleyen dönemlerde ortaya konan modellerin birçoğunun ortak noktası, ZnO tane sınırlarında oluşan sırt sırta Schottky bariyerlerini temel almalarıdır (Çifte Schottky Bariyer modeli) [18].

Çifte Schottky Bariyer modeli, varistörler için aralarında bir tane sınırı katmanı bulunduran hetero birleşimlerdir (Şekil 2.2). Buna göre, tane sınırı ve taneleri oluşturan malzeme aynı yarı iletkenenden oluşmaktadır. Ancak tane sınırı hatalar ve katkılar içerdiğinden dolayı Fermi enerji düzeyi diğer iki taneninkinden



Şekil 2.2. Tane sınırında potansiyel bariyer oluşum mekanizması [15,19]

farklılık göstermektedir. Termodinamik dengeye gelmek amacıyla elektronlar, Gibbs serbest enerjileri eşitleninceye kadar hata ve katkıların tutulduğu yer olan tane sınırına doğru hareket ederler. Bu dengenin sonucunda, arkalarında pozitif yüklü verici bölgeler bırakarak sınırdaki kapanlarda tutulan elektronlar, tane sınırında negatif yüklü bir katman oluştururlar. Geride bırakılan pozitif yüklü bölge, *elektronca* fakirleşme bölgesi (depletion layer) olarak adlandırılır. Bu yer değiştirme sonucu pozitif yüklü fakirleşme bölgesi ile sınırdaki negatif bölge arasında bir elektrostatik alan meydana gelir. Yüklerin rastlantısal doğalarının ihmal edilebileceği düşünüldüğünde (katkıların tane sınırları ve tane içlerinde düzenli dağılıma sahip oldukları kabulü ile) ve tane sınırı yük yoğunluğu ($\rho(x)$) bilindiği durumda potansiyel engelin büyüklüğü ($\phi(x)$) Poisson denklemi çözülerek hesaplanabilir (Eşitlik 2.2) [15].

$$\frac{d^2}{dx^2} \phi_{(x)} = \frac{\rho(x)}{\epsilon \epsilon_0} \quad (2.2)$$

ϵ = relatif geçirgenlik

ϵ_0 = boşluğun geçirgenliği

Poisson denkleminin çözümü ile bariyer yüksekliği ($\phi_{(B)}$) ve fakirleşme tabakasının genişliği (d) hesaplanabilir [15].

$$\phi_B(V=0) = \frac{e^2 n_t^2}{8 \epsilon \epsilon_0 n_0} = \frac{Q_i^2}{8 \epsilon \epsilon_0 n_0} \quad (2.3)$$

$$d = \frac{Q_i}{2 n_0} \approx \left(\frac{\epsilon \phi_B}{n_0} \right)^{1/2} \quad (2.4)$$

n_t = tane sınırında tutulmuş yükün alansal yoğunluğu

n_0 = tanelerdeki taşıyıcı konsantrasyonu

Bariyer yüksekliği uygulanan voltaja ve ara yüzey durumundaki enerji dağılımına bağlıdır. Eşitlik 2.3'te görüldüğü gibi bariyer yüksekliği, taşıyıcı konsantrasyonu ve ilişkili olarak tane iletkenliği arttıkça düşmektedir. Dolayısıyla iletkenliğin çok yüksek olduğu durumlarda bariyer çökmektedir. Bunun aksine, eğer tane iletkenliği çok düşük ise bu durumda da bariyer oluşmamaktadır. Çünkü bariyer oluşumu tane ile tane sınırlarının Fermi enerji düzeyleri arasında bir fark gerektirmektedir [15,25,26]. Ayrıca tane ve tane sınırları ard arda olduğundan direnç çok yüksek olursa varistörün genel iletkenliği kullanım için yetersiz kalmaktadır. Dolayısıyla uygun bariyer yüksekliğinin oluşumu ve varistör özelliğinin gelişebilmesi için kullanılan katkı konsantrasyonu oldukça önemlidir [15]. Literatürde rapor edilen ve katkılama ile önemli derecede ilişkili olan arayüz bölgelerinin ve vericilerin yoğunluğu sırasıyla 10^{12} cm^{-2} ve 10^{18} cm^{-3} düzeylerinde, bariyer yüksekliği ise yaklaşık 1 eV civarında değişir. Bu değerler ile elde edilen fakirleşme bölgesi derinliği yaklaşık 50-100 nm'dir [27].

Tane sınırlarına bir voltaj uygulandığı zaman Şekil 2.3’de görüldüğü gibi bant yapısı eğilir. Uygulanan voltaj altında akım, termiyonik emisyon (Schottky emisyonu) mekanizması ile sınırı geçer. Bu süreçte elektronlar bir taraftan sınırı geçerken diğer taraftan tane sınırlarında hapsolmeye devam ederler. Akım yoğunluğunun (J) voltaja bağımlılığı aşağıda verilen denklem ile ifade edilir [15,25,26].

$$J = AT^2 \exp\left[-\left(e\phi_B(V) + \varepsilon_\xi\right) / kT\right] \exp(-eV / kT) \quad (2.5)$$

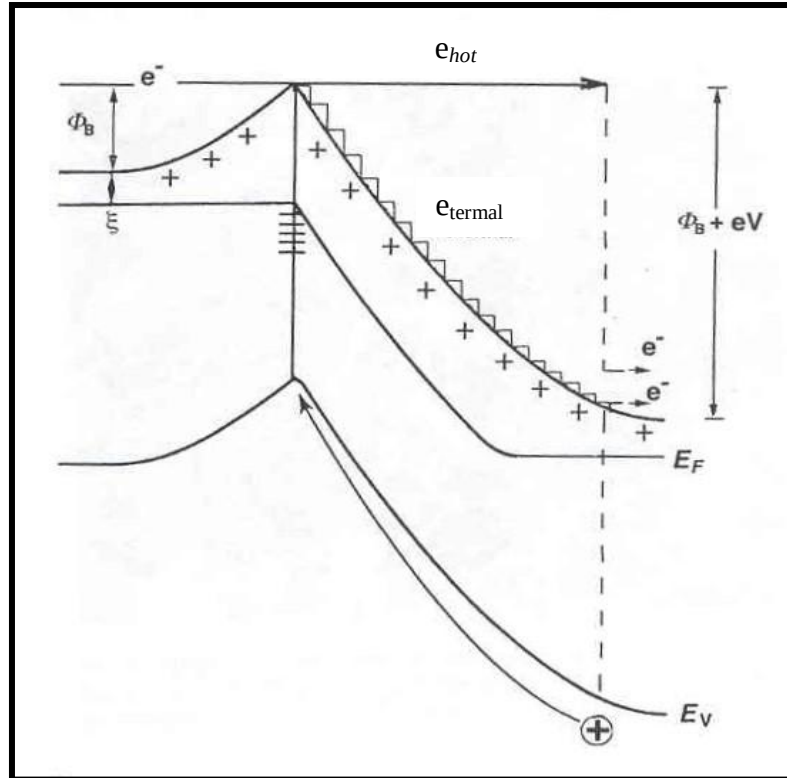
J = akım yoğunluğu

A = Richardson sabiti

T = sıcaklık (K)

ε_ξ = komşu tanelerdeki Fermi düzeyi

k = Boltzmann sabiti



Şekil 2.3. Voltaj altında varistör tane sınırının enerji bant diyagramı [15,19]

Yukarıda sunulan Çifte Schottky Bariyer modelinde meydana gelen Schottky emisyonu mekanizması düşük akım bölgesindeki sızıntı akımlarını ve sızıntı akımları-sıcaklık ilişkisini açıklamak için yeterlidir. Ayrıca varistörün gösterdiği doğrusal olmayan davranışta belirli bir düzeye kadar sadece bu model ile açıklanabilmektedir. Ancak, ZnO-esaslı varistörlerde gözlenen yüksek lineer olmayan davranış ($\alpha \sim 100$) ve ZnO'nun bant boşluğu üzerine çıkan eşik voltajı değeri modelin modifikasyonunu gerektirmektedir [15,17]. ZnO varistörlerin bu iki önemli karakteristiğine ilişkin birçok araştırma yapılmıştır. Ancak 1982'de Pike'ın [15,28] yaptığı çalışmaya değin tutarlı bir tablo ortaya çıkamamıştır. Pike, tane sınırı bölgesine yüksek elektrik alanı uygulandığında, engeli geçen bazı elektronların (*hot electron*) yeterli kinetik enerjiyi kazanarak fakirleşme bölgesindeki değerlilik ve alıcı (acceptor) bölgelerini iyonize edebileceğini ve böylece azınlık yük taşıyıcısı oluşturulabileceğini göstermiştir [28]. Bu denge dışı durum Şekil 2.3'de şematik olarak gösterilmiştir. Azınlık yük taşıyıcıları, yani n-tipi yarıiletkende boşluklar, elektrostatik alanın etkisiyle sınıra difüze olmaktadır. Böylece, sınırdaki bariyerin yüksekliği azalarak her seferinde bariyeri geçen elektron sayısı artmakta ve çığ etkisiyle doğrusal olmayan davranış gözlenmektedir.

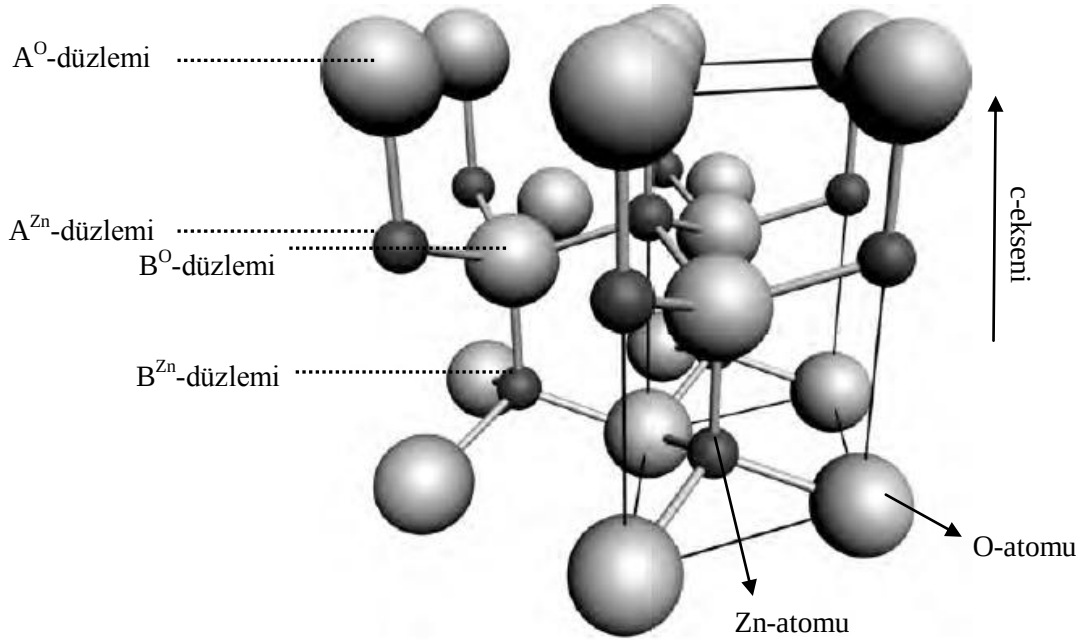
Çifte Schottky bariyer modelinin en önemli eksikliği sadece tek bir tane sınırı boyunca gerçekleşen elektron taşınmasını tasvir etmesidir. Ancak varistörler, her biri farklı özelliklerde bir çok tane sınırı bulunduran polikristalin malzemelerdir. Bu da akımın varistörün tüm kesitinde homojen olarak akmamasıyla sonuçlanır. Bunun sebebi tek bir tane sınırında oluşan potansiyelin tüm varistöre uygulanan potansiyele doğrusal olarak bağımlı olmamasıdır [15].

3. KRİSTAL YAPI

II-VI grubu çift bileşenli yarıiletkenlerin birçoğunda olduğu gibi çinko oksit wurtzite, çinko blend veya sodyum klorür yapısında kristallenmektedir. ZnO, çinko blend yapısında sadece kübik kristal yapıya sahip altlıklar üzerinde büyütüldüğünde kararlı kalabilmekte ve sodyum klorür yapısına ise ancak yüksek hidrostatik basınçlarda (10 GPa) dönüşebilmektedir [29]. Bu üç polimorfun dışında Kulkarni ve ark. [30] ZnO nanoçubuklarda yüksek çekme gerilimi altında wurtzite yapıdan hacim merkezli tetragonal yapıya dönüşüm gözlemiştir.

Bu bölümde sadece ZnO'nun normal koşullarda termodinamik olarak kararlı olduğu wurtzite yapısı incelenecektir. ZnO'nun wurtzite yapısına ait şematik görünüm Şekil 3.1'de sunulmuştur. Hekzagonal birim hücreye sahip olan wurtzite, $P6_3mc$ (Hermann-Mauguin gösterimi, 186) uzay grubuna aittir. Zn ve O atomlarının tetrahedral koordinasyona sahip olduğu yapı, bu atomların meydana getirdiği hekzagonal sıkı paket yapıdaki iki ayrı altlatisin c-yönünde tekrarlı dizilimleri sonucu oluşmaktadır [31]. Oksijen atomlarınca oluşturulan hekzagonal sıkı paket alt-latis baz alındığında, tetrahedral pozisyonların yarısının Zn atomlarınca doldurulduğu, oktahedral pozisyonların ise tamamının boş olduğu bir yapı görülmektedir. Wurtzite yapısında, hekzagonal sıkı paket yapıda bulunan 2 tip tetrahedral boşluğun sadece tek tipinin dolu olması nedeniyle birbirini tekrar eden tabakalarda Zn atomu c-ekseni boyunca 3-fold simetri ile ilerlemekte ve ilişkili olarak yapı merkezi simetri (centro symmetric) göstermemektedir. Yarıiletken teknolojisinde wurtzite yapısının önemli rol oynamasının sebeplerinden biri yapıdaki bu boşluklara bağlı olarak latisin kolay katkılanabilmesidir [32].

Wurtzite yapısının bir diğer önemli özelliği polar karakter seğılemesidir. Polar yapı ideal wurtzite yapısı ve gerçek kristal yapı için eksenel oranların (c/a) ve u parametresinin (c -eksenine paralel bağ uzunluklarının c latis parametresine oranı) karşılaştırılması ile incelenebilir. ZnO'nun wurtzite yapısındaki latis parametreleri $a = 3,2495 \text{ Å}$ ve $c = 5,2069 \text{ Å}$ değerlerindedir. İdeal yapıda c/a oranı ve u parametresi sırası ile 1.633 ve 0,375 değerine sahip iken gerçek yapı için bulunan deneysel sonuçlar c/a oranı için 1,593 – 1,6035 ve u parametresi için



Şekil 3.1. Çinko oksite ait hekzagonal wurtzite yapısı. Büyük küreler O, küçük küreler Zn atomlarını temsil etmektedir [31]

0,3817 – 0,3856 aralığındadır [29,31,32]. Gerçek ZnO kristalinde ideal yapıdan sapma hem c/a oranının hem de u parametresinin değişimi ile gerçekleşir. c/a oranı düşerken u parametresi değeri artmaktadır. Böylece tetrahedral mesafeler korunurken açılar değişime uğrar. Bu oluşum ile polarizasyon ilişkisi, Zn ve O atomlarınca oluşturulan alt latislerin, A ve B'nin atomik pozisyonları temsil ettiği $A^O A^{Zn} B^O B^{Zn} A^O A^{Zn} B^O B^{Zn} \dots$ diziliminde gösterilmesi ile farklı şekilde ifade edilebilir (Şekil 3.1) [6]. Bu dizilimde, O ve Zn atomları A düzleminde üst üste geldiğinden, Zn atomlarınca oluşturulan A düzlemi c -ekseninde hareket ederek, O atomlarınca oluşturulan B düzlemine doğru yaklaşır. A ve B düzlemleri kendi içlerinde sadece c -ekseninde, birbirlerine göre ise x - y düzleminde pozisyon almaktadırlar. Dolayısıyla aynı konfigürasyona sahip iki düzlem (iki A veya iki B düzlemi) arasındaki mesafe farklı konfigürasyondaki düzlemler arasındaki mesafeden (A ve B düzlemleri arasındaki mesafe) daha fazladır. c -ekseninde meydana gelen bu kayma wurtzite yapısında polar (0001) ve (000 $\bar{1}$) yüzeylerin oluşmasına neden olur [6,31]. Bu bazal düzlemlerde (0001) yüzeyi Zn atomlarınca, (000 $\bar{1}$) yüzeyi ise O atomlarınca zengindir. İki polar yüzey fiziksel ve kimyasal özellikler bakımından farklılıklar sergiler. Örneğin, (000 $\bar{1}$) düzlemi, bu

yüzeydeki boş bağlar nedeniyle (0001) düzlemine göre daha hızlı dağlanma davranışı gösterir [33,34]. Dağlanma davranışının yanında ZnO kristalinin sergilediği bu polarite, kristal büyütme proseslerinde ve hata oluşum mekanizmalarında da önemli rol oynamakta ve ZnO'ya kalıcı polarizasyon ve piezoelektrik özellik kazandırmaktadır [31,35].

4. EVRİK TANE SINIRLARI

Evrık tane sınırları (inversion grain boundary, IB), III-V veya II-VI grubu yarıiletkenlerde olduğu gibi merkezi simetri göstermeyen kristallerde meydana gelen düzlemsel bir yapı hatasıdır. Evrik tane sınırı, evrik ikiz sınırı (inversion twin boundary, ITB) veya evrik küme sınırı (inversion domain boundary, IDB) olarak adlandırılan ve wurtzite yapısında bazal düzlemlerde gelişen bu hata basitçe evirme ve öteleme operasyonlarıyla türetilen iki latisi birleştiren sınır olarak tanımlanmıştır [36].

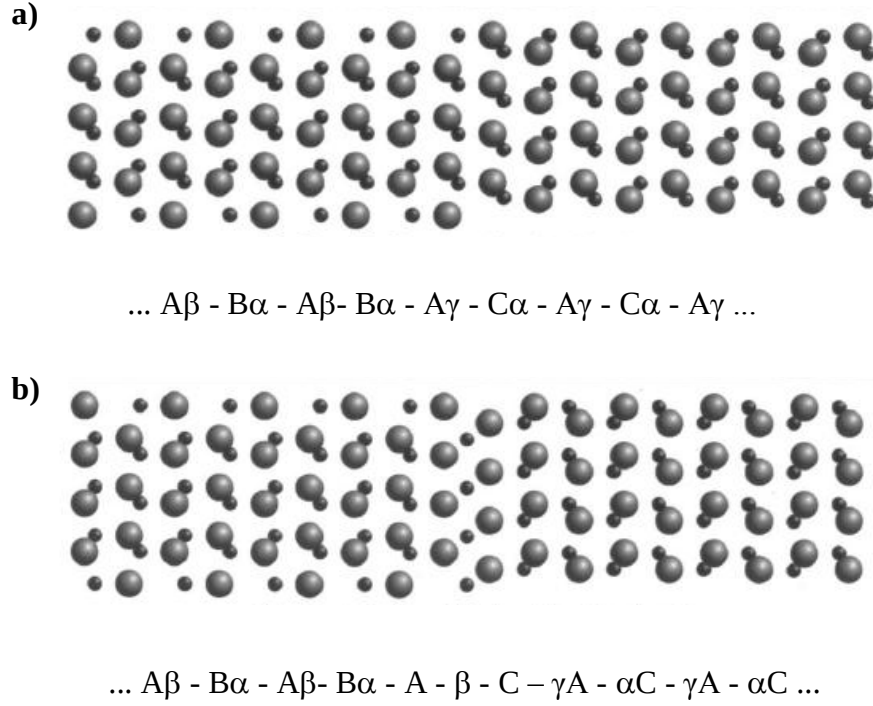
Bu hata yapısı üzerine yürütülen farklı çalışmalarda, yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskobu (HRTEM) ile yine TEM’de spektroskopi tekniklerinin birlikte kullanılmasına değin, hatanın istiflenme hatası (stacking fault) veya antifaz sınırı (antiphase boundary) olabileceği yönünde bulgulara varılmış ve hatanın kimyasal kompozisyonu net bir şekilde ortaya konulamamıştır [37,38]. Wurtzite yapısındaki evrik sınır, BeO sisteminde Austerman ve Gehman [39] tarafından açıklanmıştır. Bu sistem üzerine yapılan ilk önerme, evrik sınır boyunca oksijen altlatisinin süreklilik gösterdiği, Be atomlarınca oluşturulan latisin ise evrilme operasyonu ile tetrahedral pozisyonunu değiştirdiği şeklindedir. Ancak, Chikawa ve Austerman [37,40] başka bir çalışmada bu önermeyi düzelterek oksijen alt latisinin c-yönünde ötelemeye uğradığını ($R=1/16[0001]$) göstermiştir. Trontelj ve Kraševac [36,41] ZnO-Sb₂O₃ sisteminde gözledikleri bu hatayı antimuanca zengin istiflenme hatası olarak yorumlamışlardır. Kim ve Goo [38] ZnO’nun wurtzite yapısı için 24 farklı konfigürasyonda evrik sınır oluşumu önermişler ve katkısız polikristalin ZnO sisteminde ayrıntılı TEM analizleri yürüterek, hatanın bazal düzlemde iki çinko yüzeyi tarafından oluşturulduğunu ve oksijen latisinin $R = 1/2[01\bar{1}0]$ öteleme vektörüne sahip olduğunu göstermişlerdir. Takip eden farklı çalışmalarda ise evrik sınırın sadece uygun katkı elemanı varlığında gözlenebildiği ortaya konmuş ve sınırın iki yakası ile birlikte, sınırın kristal yapısı da çalışılmıştır [36,42-44]. Rečnik ve ark. [36] ZnO – Sb₂O₃ sisteminde geleneksel ve yüksek çözünürlüklü TEM ile ve yine TEM’de yürüttükleri spektroskopik tekniklerle i) evrik sınırın iki yanında polar c-eksenlerinin yönlenmesini, ii) evrik sınırı geçerken oksijen alt latisinde meydana

gelen ötelenmeyi, iii) evrik sınırın içerdiği antimuan miktarını ve iv) evrik sınırı oluşturan tek tabaka oktahedral içinde antimuan ve çinko dizilimini ortaya koymuşlardır.

Evrik sınırın iki yanında polar c-eksenin yönlenmesini ve sınırın birbirine bakan iki oksijen yüzeyince mi yoksa iki çinko yüzeyince mi oluşturulduğunun açığa kavuşturulması, evrik sınır içeren tanenin hem elektriksel hem de matris içerisindeki sinterleme davranışının yorumlanması açısından oldukça önem taşımaktadır. ZnO sisteminde evrik sınırın iki tarafında polaritenin varlığı gösterilmesine rağmen +c veya -c oluşumu üzerine yapılan çalışmalar sınırlıdır. Kim ve Goo [38] her iki olasılığın da olabileceğini önermiş ve McCoy ve ark. [44] +c-düzlemlerince oluşturulan evrik sınırlara çoğu kez -c-düzlemlerince oluşturulanların eşlik ettiğini göstermişlerdir. Rečnik ve ark. [36] ise TEM'de mikrodifraksiyon kullanarak evrik sınırın birbirine bakan iki çinko yüzeyince oluşturulduğunu ($\rightarrow|\leftarrow$, +c-düzlemlerince) göstermişler ve malzemelerinde oksijen yüzeylerince (-c-düzlemlerince) oluşturulan evrik sınırlara ($\leftarrow| \rightarrow$) rastlamamışlardır. Ancak, evrik sınırlarla birlikte çoğu kez istiflenme hatasının bulunduğunu gözlemişler ve McCoy ve ark.'nın [44] -c-düzlemlerince oluşturulan evrik sınır gözlemlerinin gerçekte istiflenme hatası olabileceğine dikkat çekmişlerdir.

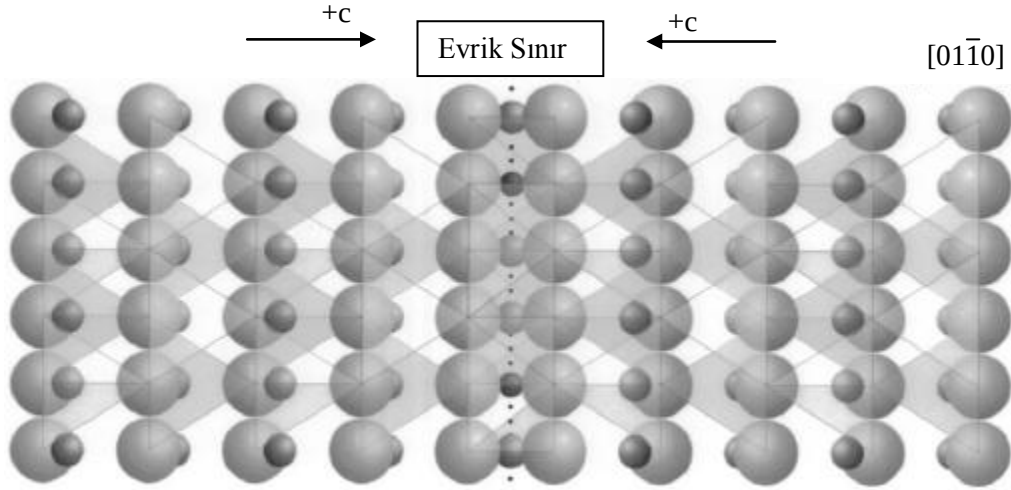
Şekil 4.1'de istiflenme hatası ve evrik sınıra ait $[21\bar{1}0]$ yönünden şematik gösterimler sunulmuştur. Kusursuz bir ZnO latisi için sıkı paket oksijen ve çinko dizilimi ... $A\beta_I - B\alpha_I - A\beta_I - B\alpha_I$... şeklinde gösterilebilir. Bu dizilimde A ve B oksijen alt latisini, β ve α çinko latisini ve I alt indisi ise tetrahedral boşluk tipini ifade etmektedir. Şekil 4.1 a'da görülen ve ... $A\beta_I - B\alpha_I - A\beta_I - B\alpha_I - A\gamma_I - C\alpha_I - A\gamma_I - C\alpha_I - A\gamma_I$... dizilimi ile gösterilen istiflenme hatasında ise hata düzleminde kübik, hata sınırının ötesinde ise tekrar hekzagonal yapı gözlenmektedir (BABABACACAC). Eğer istiflenme hatasına evirme simetrisi uygulanırsa I. tip tetrahedral boşluktaki tüm katyonlar II. tipe transfer olacaktır ve ... $A\beta_I - B\alpha_I - A\beta_I - B\alpha_I - A - \beta_I - C - \gamma_{II}A - \alpha_{II}C - \gamma_{II}A - \alpha_{II}C$... dizilimi ile gösterilen iki çinko yüzeyi tarafından oluşturulmuş evrik sınır elde edilecektir (Şekil 4.1b). Yapılan TEM çalışmaları her iki hatanın da $1/3[01\bar{1}0]$ öteleme vektörüne sahip olduğunu göstermiştir. Bu ötelemenin yanında, evrik sınır istiflenme hatasından farklı

olarak, hata düzlemine dik yönde 0.102[0001] öteleme vektörüne sahiptir. Evirme operasyonunun dışında bu iki hatayı birbirinden ayıran bir başka özellik ise farklı öteleme vektörlerine sahip olmalarıdır [36].



Şekil 4.1. (a) İstiflenme hatası ve (b) evrik tane sınırına ait $[\bar{2}110]$ yönünden şematik görünüm. Büyük küreler O, küçükler Zn atomlarını temsil etmektedir [36]

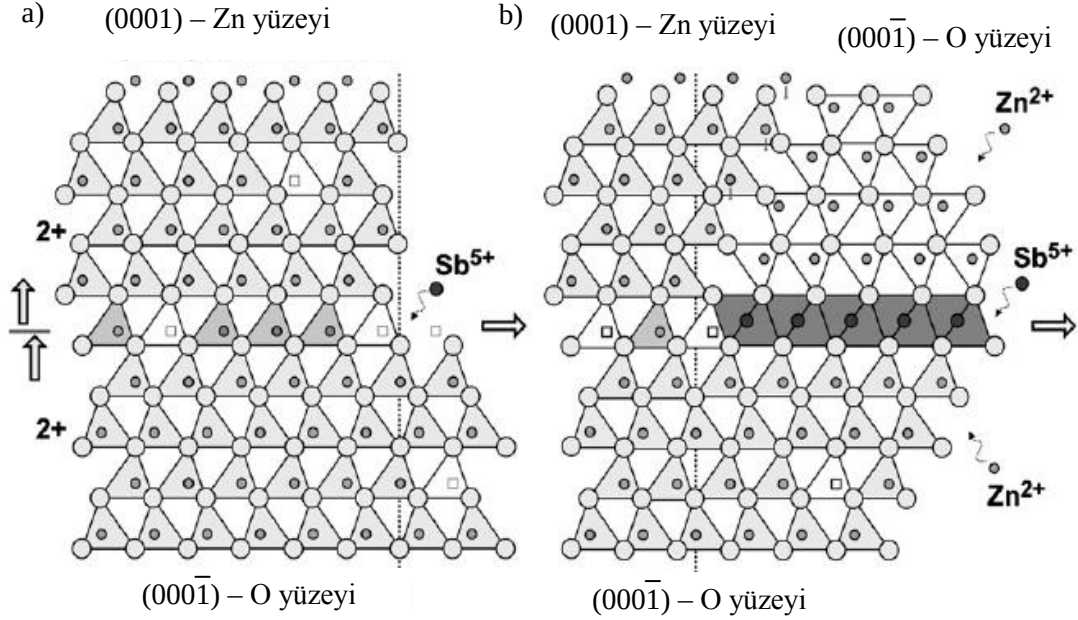
ZnO sisteminde evrik tane sınırları, Sb_2O_3 , SnO_2 , TiO_2 , In_2O_3 , Fe_2O_3 ve Ga_2O_3 gibi katkılara bağlı olarak gelişmektedir. Katkısız ZnO'da ise birçok istiflenme hatası bulunmasına rağmen evrik sınır oluşumu mümkün değildir [45]. Evrik sınırdan Sb katkısının buharlaştırılması ile sınırın, istiflenme hatası ve ikiz sınırına dönmesi, bu hatanın kararlılığı için katkı bileşenine gerek olduğunu doğrulamaktadır. Rečnik ve ark. [36] antimuanca oluşturulan evrik tane sınırının düzenli SbZn_2 tabakasından oluştuğunu ve bu yapıda katyonların sınırda meydana gelen oktahedral boşluğu doldurduğunu göstermişlerdir. Bu yapıya ait şematik gösterim Şekil 4.2'de sunulmuştur.



Şekil 4.2. Sb katkılı evrik sınırın şematik gösterimi [36]

Evrik sınır için kimyasal kompozisyonu temel alarak önerilen çekirdeklenme mekanizması, spinel gibi ikincil bir faz oluşturan katkı elemanının yüksek sıcaklıkta ZnO üzerinde reaktif bir yüzey oluşturması ile başlamaktadır. Bu yüzeyin oluşumu için katkı elemanının değerliliğine bağlı olarak geçerli olan iki farklı çekirdeklenme mekanizması önerilmiştir; i) hacimsel difüzyon ve ii) yüzey çekirdeklenmesi ve büyüme [45]. İlk mekanizma In ve Fe gibi +III değerlikli katkıların varlığında gözlenmekte ve Zn-boşluk difüzyonuna kontrol edilmektedir. İkinci mekanizma ise değerlilikten bağımsız olarak tüm evrik sınır oluşturan katkılar için geçerli olmakta ve katkının, Zn'ce eksik (0001) yüzeyine kimyasal absorpsiyonu ile kontrol edilmektedir. Her iki mekanizmada da Şekil 4.3'de (Şekil 4.3'deki örnek antimuan katkısı ile yüzey difüzyonunu şematize etmektedir) görüldüğü gibi katkının yerleşeceği pozisyon oktahedral boşluklardır. Bu nedenle katkı çekirdeklenme genelde istiflenme hatalarında başlamaktadır. Şekil 4.3 a'da görüldüğü gibi hata sınırının oluşumu katkı iyonunun oktahedral boşluğa yönelmesiyle başlamaktadır. Oktahedral pozisyonların katkı elemanı ile işgal edilmesi iki boyutta kararlı bir yapı oluşumu gibi düşünülebilir. Bu boşluğun doldurulması, komşu tetrahedra ile yüz paylaşımına neden olabileceği için Zn^{+2} iyonları en yakın oktahedral boşluklara yönelerek katkı elemanı ile birlikte çift bileşenli oktahedral bir düzlem oluşturur (bu düzlem ancak $[01\bar{1}0]$ yönünden görülebilir Şekil 4.2). Oktahedral boşlukların dolması ile hata sınırının üstünde wurtzite yapısı, ilk kristale göre evrilerek yinelemeye başlar (Şekil 4.3 b). Evrilme

ile kristallenmenin devam etmesindeki ana nedenler bölgesel şarj dengesinin korunması, oktahedral-tetrahedral yüzey paylaşımının engellenmesi ve kısa mesafe katyon-katyon itme kuvvetlerinin minimize edilmesi olarak sıralanabilir.

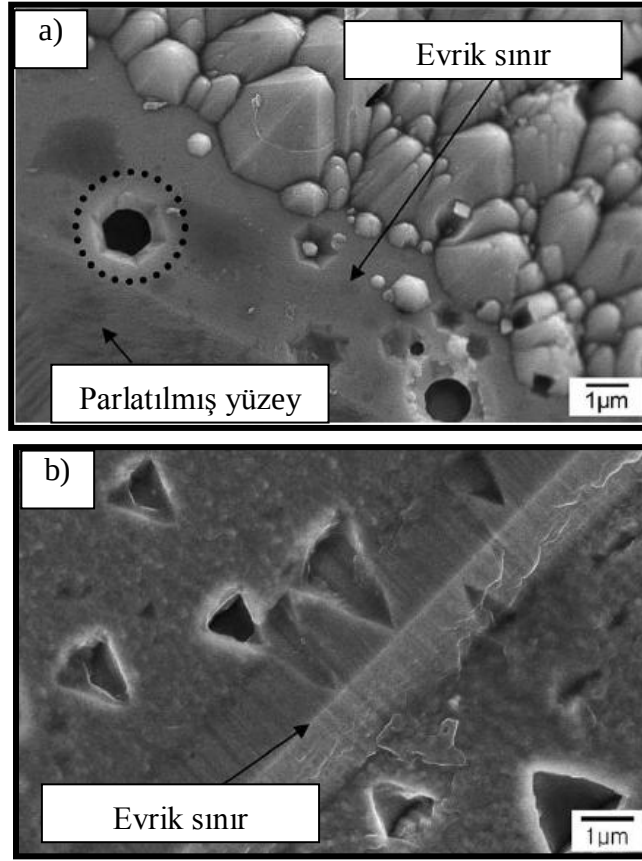


Şekil 4.3. Evrik sınır oluşumu için (a) yüzey çekirdeklenmesi ve (b) büyüme mekanizmasının şematik gösterimi [45]

4.1. Kimyasal Dağlanma Davranışı

Evrik sınırların oluşumu ve davranışı üzerine yürütülen çalışmaların bir kısmında yukarıda özetlenen TEM çalışmalarının yanında, wurtzite kristalinin sahip olduğu anizotropik dağlanma özellikleri de kullanılmaktadır. Wurtzite kristali polar yapısına bağlı olarak seyreltik asit veya baz çözeltileriyle dağlandığında farklı düzlemlerde farklı çözünme hızları sergilemektedir. Yapıda oksijen atomlarınca oluşturulan (000 $\bar{1}$) yüzeyi hızlı ve homojen şekilde dağlanırken, çinko atomlarınca oluşturulan (0001) yüzeyi yavaş ve heterojen biçimde dağlanmaktadır. Bu kimyasal işlem sonucunda ise yapı; (0001) düzleminde hekzagonal dağlama izleri, (000 $\bar{1}$) düzleminde piramitlerden oluşan bir topografi ve prizmatik düzlemlerde ise üçgen dağlama izleri sergilemektedir

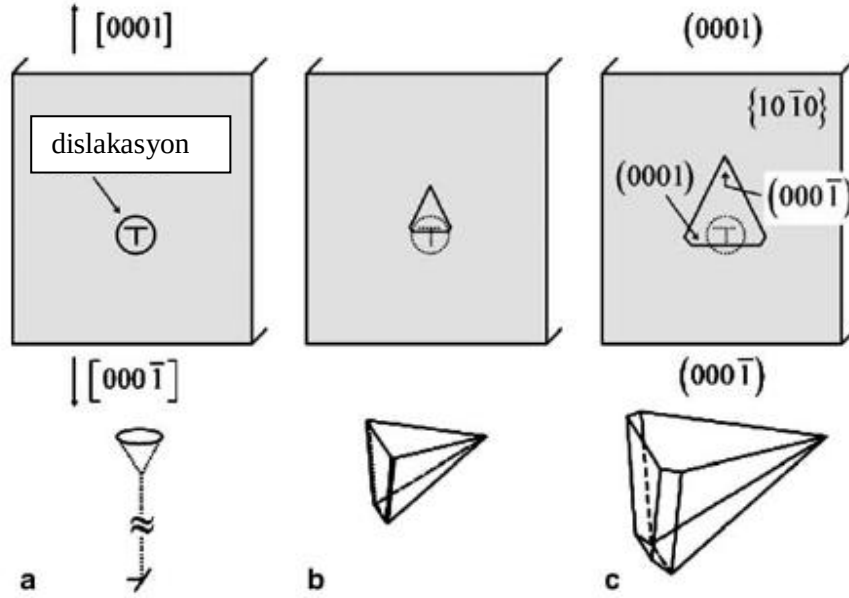
[45,46]. ZnO yapısında kristallografik düzleme bağı olarak farklı motiflerde gelişen bu dağlama izleri Şekil 4.4’de sunulan mikroyapılarda gösterilmektedir.



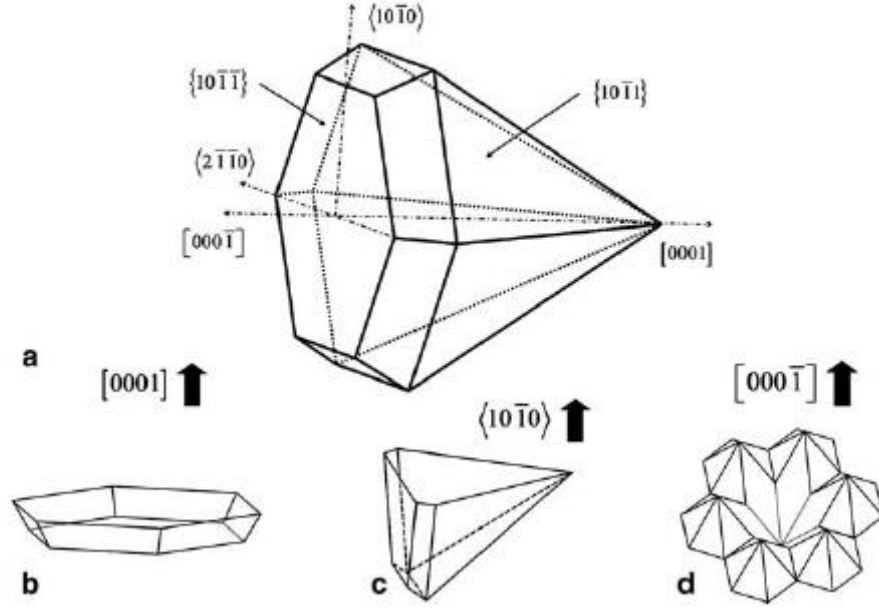
Şekil 4.4. (a) Bazal ve (b) prizmatik düzlemlerde dağlama sonrası oluşan farklı morfolojiler [46]

Jo ve ark. [46] wurtzite sisteminde görülen farklı dağlama desenlerinin oluşumunu çözünme hızına bağlı olarak Şekli 4.5 ve Şekil 4.6’da sunulan şemalarla açıklamışlardır. Şekil 4.5’de görüldüğü gibi dağlanma dislokasyon veya benzeri hatalardan başlamaktadır. Dağlama ile oluşan üçgen desen kristalin negatifi gibi düşünülebilir. Bu durumda $[0001]$ yönünde gelişen desen gerçekte aynı yön için $-c$ -yönüne sahiptir. Wurtzite kristalinde dağlanma $-c$ -düzleminde $+c$ -düzlemine göre daha hızlı meydana geldiği için, $(10\bar{1}0)$ gibi prizmatik düzlemlere yakın olan düzlemlerde, asimetrik üçgen desenler oluşmaktadır (polar düzlemlerin dağlanma hızı farkı kesitte yani prizmatik düzlemlerde üçgen geometriyle sonuçlanmaktadır). Ancak, Şekil 4.4 a’da (0001) düzleminde görülen

hekzagonal dağlama izleri veya $(000\bar{1})$ düzlemindeki piramit topografi prizmatik düzlemlerde meydana gelen desenin üç boyutta basit üçgen piramit olamayacağını önermektedir. Şekil 4.4 a'da $(000\bar{1})$ düzleminde görülen piramit topografide gelişen $(10\bar{1}\bar{1})$ düzlemleri, dağlama izlerinde yani negatif kristalde $(10\bar{1}1)$ şeklinde görülmelidir. Öyleyse üçgen dağlama izlerinin kenarları $(10\bar{1}1)$ düzlemlerine ait olmalıdır (Şekil 4.6 a). Üçgen dağlama izlerinin üç boyutlu şeklini tahmin etmede hekzagonal dağlama izleri de kullanılmalıdır. Şekil 4.4 a'da daire içindeki hekzagonal dağlama izlerinin duvarları $\{10\bar{1}\bar{1}\}$ düzlem ailesine aittir. Jo ve ark. [46] bu düzlemleri temel alarak üçgen dağlama izlerinin üç boyutlu geometrisi için Şekil 4.6 a'da görülen polihedral konik şekli önermişlerdir. Şekil 4.6 b-d'de bu geometrinin farklı yönler için kesitleri sunulmuştur. Üçgen dağlama izleri negatif olarak kabul edildiği için Şekil 4.6 d'de sunulan geometride bu iz piramitlerin içi olarak görülmektedir. Ters şekilde (0001) düzleminde oluşan pozitif kristal piramit adalar şeklinde oluşmaktadır.



Şekil 4.5. $\{10\bar{1}0\}$ prizmatik yüzeyinde dağlama izlerinin gelişiminin şematik gösterimi [46]



Şekil 4.6. (a) Dağlama sırasında oluşan negatif kristale ait ideal geometri. (b)-(d) Farklı kristallografik yönlerden görülen dağlama izleri [46]

4.2.ZnO Esaslı Varistörlerde Evrik Sınır İçeren Tanelerin Büyüme Davranışı

Evrik sınır, antifaz sınırı ve ikizlenme gibi düzlemsel hata içeren tanelerin, sinterleme sırasında genelde abartılı tane büyümesi davranışı sergiledikleri bilinmektedir. ZnO esaslı varistörlerde evrik tane sınırlarının büyüme davranışı üzerine yapılan çalışmalar bu tane sınırlarının kontrollü geliştirilmesinin, mikroyapı tasarımında kullanılabileceğini göstermiştir [45,47-49].

ZnO esaslı varistörlerde tane büyümesi genelde Sb_2O_3 , SnO_2 ve TiO_2 gibi spinel oluşturunucu katkıları ile kontrol edilmektedir. Bu katkıları aynı zamanda, yukarıda değinildiği gibi ZnO tanelerinde evrik sınır oluşumundan da sorumludur. Sb_2O_3 ve SnO_2 katkıları nihai mikroyapıda ince tane boyut eldesi sağlarken, TiO_2 ilavesi kaba tane boyutu ile sonuçlanmaktadır. Sb_2O_3 varlığında tane büyümesinin yavaşlaması genelde, oluşan spinel fazın tane sınırı hareketini engellemesiyle açıklanmaktadır. Ancak Senda ve Bradt [43] tane boyutu kontrolünde Sb_2O_3 ilavesine bağlı olarak ZnO matrisinde gelişen evrik sınırların da rol

oynayabileceklerini önermişlerdir. Benzer şekilde Makovec ve ark. [50] TiO_2 ilavesi ile spinel oluşumuna rağmen gözlenen abartılı tane büyümesi davranışını evrik sınırların varlığına bağlamışlardır. Bu sistemde evrik sınır içeren taneler spinel tanelerini kolayca yutarak hata sınırına paralel şekilde anizometrik olarak büyümektedirler. Benzer davranış, Daneu ve ark. [49] tarafından SnO_2 katkısıyla gelişen evrik sınırlı ZnO tanelerinde de gözlenmiştir. Daneu ve ark. [47,49] evrik sınır içeren ZnO tanelerinde gözlenen abartılı tane büyümesi davranışını iki kademe ile açıklamışlardır. Spinel oluşum sıcaklığının altında ve tane büyümesinin başlangıcında bir önceki bölümde anlatıldığı şekilde bazı ZnO taneleri üzerinde evrik sınırlar oluşmaktadır. Evrik sınır içeren ZnO taneleri anizometrik şekilde anormal tane büyümesi için çekirdek gibi davranmaktadırlar. İlk kademede taneler birbirlerini durduruncaya kadar anizometrik olarak büyümekte ve bu aşamadan sonraki ikinci kademede kalınlaşarak dairesele yakın bir şekil almaktadırlar. Daneu ve ark. [47,49] bu iki kademe ile ilerleyen tane büyümesine bağlı olarak nihai tane boyutunun sistemde oluşacak çekirdek sayısı ile kontrol edilebileceğini önermişlerdir. Buna göre çekirdek sayısı fazla olduğunda büyüme için kullanılacak mesafe daralmakta ve nihai mikroyapı ince tane boyutuyla sonuçlanmaktadır. Çekirdek sayısı az olduğunda ise iri tane boyutu elde edilmektedir. Bernik ve ark. [48] bu yaklaşım ile spinel oluşturmayacak kadar düşük miktarlarda Sb_2O_3 (<500 ppm) kullanarak mikroyapıda evrik sınır oluşturulması ile tane boyutunu kontrol edebilmişler ve 250 ppm'in altında Sb_2O_3 ilavesinin mikroyapıda iri (55-70 μm), 500 ppm Sb_2O_3 ilavesinin ise ince (12 μm) tane boyutu ile sonuçlandığını bildirmişlerdir.

Evrik sınır içeren ZnO tanelerinin anizometrik büyüme davranışı Lee ve Wiederhorn [51] tarafından ZnO tek kristalinin tercihli büyüme yönleri ve evrik sınırın fiziksel yapısı ile açıklanmaktadır. ZnO kristalinde $[0001]$ yönünün büyüme hızı $[000\bar{1}]$ yönününkinden çok daha yüksektir. Polar olmayan yönler için büyüme hızları ise bu iki yönün sahip olduğu büyüme hızları arasında değerler alır. Evrik tane sınırları, birbirine bakan iki (0001) düzlemine oluşturulduğu için hızlı büyüyen $[0001]$ yönleri kapanmaktadır. Dolayısıyla, bu hata sınırına sahip taneler ikinci en yüksek hıza sahip prizmatik yönlerde, hata sınırına paralel şekilde anizometrik olarak büyüme eğilimindedirler [51].

5. AMAÇLAR

Bu projenin temel amaçları, yönlendirilmiş çekirdekli kontrollü tane büyümesi tekniği (Templated Grain Growth – TGG) ile üretilen ZnO esaslı varistörlerde yönelme gelişiminin bilimsel temellere oturtulması ve üretilen bu malzemenin teknolojik potansiyelinin araştırılması olarak belirlenmiştir. İlk hedefe ulaşmak için yapılan çalışmalar, farklı kompozisyonlarda malzemenin sinterleme ve mikroyapı gelişimi davranışını inceleyerek, ZnO tanelerinde meydana gelen evrik sınır ile yönelme arasındaki ilişkileri anlamak üzerine şekillendirilmiştir. Çalışmalar, evrik sınırların ZnO-esaslı varistörlerde tane büyümesi üzerinde etkin rol oynaması sebebiyle bu hata sınırına odaklanarak tasarlanmıştır. İkinci amaca ulaşmak için ise, bir düşük voltaj varistör kompozisyonu ile üretilen yönelmiş mikroyapıya sahip malzemede detaylı mikroyapı, yönelme ve elektriksel karakterizasyon çalışmaları yürütülerek, yönelmenin elektriksel özellikler üzerindeki etkisi incelenmiştir.

6. HİDROTERMAL YÖNTEMLE MORFOLOJİ KONTROLLÜ ZnO TOZU SENTEZİ

Çinko oksit, varistör, gaz sensörü ve optoelektronik gibi yarıiletken teknolojisi ile beraber lastik, kimya, seramik, kozmetik ve farmakoloji sektörlerinde de geniş bir uygulama alanına sahiptir [52-54]. Küresel tüketimi 2000 yılı için yaklaşık olarak 600000 tondur [55]. Ticari olarak kullanılan çinko oksitin % 98 – 99'u Fransız ve Amerikan prosesleri olarak bilinen iki farklı gaz fazından çöktürme işlemiyle üretilir [55,60]. Fransız prosesinde, çinko metali 900°C'nin üzerinde buharlaştırılarak bir yanma odasında hava ortamında oksitlenir [56]. Amerikan prosesinde ise antrasit ile karıştırılan konsantre çinko sülfür indirgenerek çinko buharı elde edilir. Daha sonra Fransız prosesine benzer şekilde kontrollü koşullarda buharın oksitlenmesiyle ZnO tozu çöktürülür [56]. Bu proseslerle üretilen tozun kalitesi saflık, beyazlık, ağır metal içeriği, reaksiyona girmemiş kalıntı Zn metali ve tane boyutu gibi parametrelerle değerlendirilmektedir [56,57]. Ancak, çinko oksitin farklı uygulamaları için gerekli olan kimyasal, elektriksel ve optik özelliklerin eldesi için saflık, kompozisyon ve tane boyutu kadar morfoloji kontrolü de önem taşımaktadır. Örneğin, çinko oksitin luminesans özelliklerinin partikül morfolojisiyle önemli derecede değiştiği farklı araştırmacılar tarafından gösterilmiştir [57-59]. Koudelka ve ark. [57] iğnemi morfolojideki ZnO partiküllerinin nodüler yapıdakilerden daha yüksek yeşil luminesans gösterdiklerini bildirmişlerdir. Morfolojiye bağlı olarak değişen fiziksel özellikler yine morfolojiyle ilişkili olarak değişen oksijen boşluğu konsantrasyonuna bağlanmıştır [57,58]. Yang ve ark.'nın [60] [0001] yönlü ZnO nanotellerin nanolazer uygulamaları için kullanılabileceğini göstermesi de nano boyutta farklı morfolojilerde ZnO sentezi ve morfoloji-özellik ilişkisi üzerine olan çalışmaları hızlandırmıştır [54,61-63]. Bunların dışında, teknolojik olarak potansiyel taşıyan yönlendirilmiş mikroyapıya sahip varistör ve termoelektrik gibi ZnO-esaslı polikristalin elektroseramiklerin üretimi için morfoloji kontrollü ZnO tozu sentezine ihtiyaç duyulmaktadır [10,64,65]. Fransız ve Amerikan prosesleri ile sıcaklık ve gaz akış hızını kontrol ederek iğnemi, çubuksu, çok bacaklı (multi-pod) partiküller sentezlenebilmektedir [55,66,67].

Ancak bu proseslerde kullanılan yüksek reaksiyon sıcaklıkları ($>900^{\circ}\text{C}$), genellikle kuvvetli aglomerelerin oluşumuna yol açmaktadır. Aglomerelerin kırılması için kullanılan öğütme basamağı ise morfoloji kontrolünü zorlaştırmaktadır [58]. Dolayısıyla, farklı morfoloji ve aspekt oranlarında ZnO tozu gerektiren özellikle optik ve elektronik üzerine olan bilimsel çalışmalar için ticari toz bulunmamakta ve gereken tozlar laboratuvar ortamında sentezlenmektedir.

Literatürde gaz fazı, sol-jel ve yaş kimyasal metotlarla nano ve mikro boyutlarda farklı morfolojilerin elde edildiği ZnO tozu sentezi üzerine yürütülmüş çok sayıda çalışma bulunmaktadır [52-63,68-71]. Yaş kimyasal metotlardan hidrotermal sentez, relatif olarak düşük sıcaklıklarda yürütülmesi ($100-300^{\circ}\text{C}$), kalsinasyon ve öğütme basamağı gerektirmeden tek adımda oksit fazın çöktürülmesi, düşük aglomerasyon seviyeleri ile dar tane boyut dağılımı eldesi, yüksek saflık ve yüksek hassasiyette morfoloji ve boyut kontrolüne imkan tanınması gibi özellikleri ile farklı sentez teknikleri arasında ön plana çıkmaktadır. Bunların yanında, hidrotermal sentez ile farklı hata yapıları içeren tozlar üretilmektedir [68].

Projenin bu bölümünde, yönlendirilmiş mikroyapıya sahip ZnO-esaslı varistörlerin yönlendirilmiş çekirdeklerle kontrollü tane büyümesi tekniği (Templated Grain Growth – TGG) ile üretimi için gerekli olan anizometrik ZnO tozlarının hidrotermal yöntemle sentezlenmesi amaçlanmıştır. TGG için gerekli olan toz özellikleri aşağıdaki şeklide sıralanabilir [72];

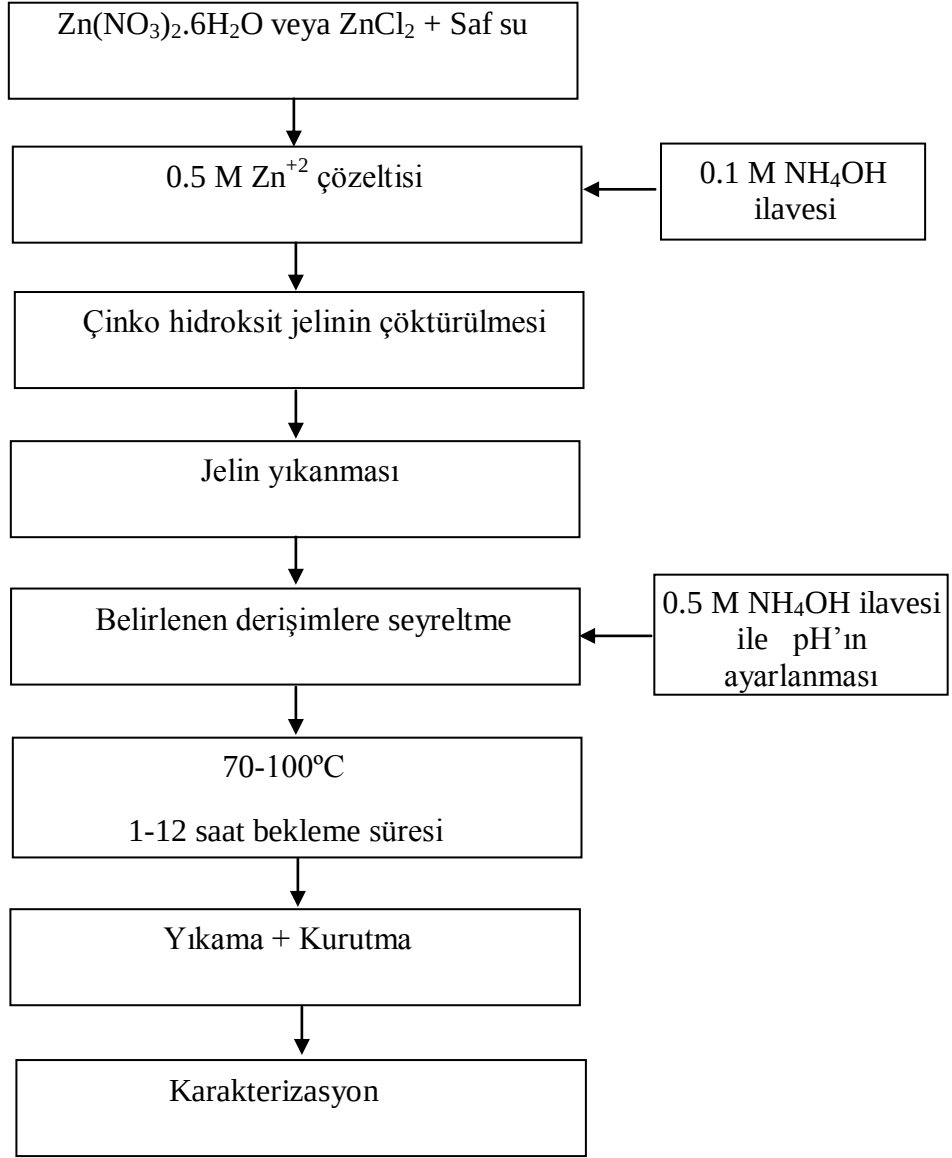
- i) Şekillendirme sırasında uygulanan kayma kuvvetleri ile yönlendirilebilmeleri için yüksek aspekt oranına sahip visker, çubuk veya plaka gibi morfolojilere sahip olmalıdırlar (manyetik veya elektrik alan altında yönlendirilen çekirdeklerde anizometri aranmamaktadır).
- ii) Uygulanan sinterleme koşullarında termodinamik olarak kararlı kalmalıdırlar (matris veya sıvı faz içerisinde çözünmemeleri gerekmektedir).
- iii) Matrisle aynı veya benzer kristal yapıya sahip olmalıdırlar (latis uyumsuzluğu %15'ten küçük olmalıdır).

Bu bölümde yürütülen deneylerde, Lu ve Yeh [52] tarafından hidrotermal yöntemle ZnO tozu sentezi üzerine yapılan bir çalışma temel alınmış ve derişim, pH, sıcaklık, zaman ve başlangıç hammaddesi gibi koşullar değiştirilerek sentezlenen tozların özelliklerinin TGG çalışmalarına uygunluğu test edilmiştir. Lu ve Yeh [52] tarafından yapılan çalışmadan farklı olarak bu çalışmada başlangıç hammadesinin etkisi gösterilmiş, sentezlerin yüksek kapasitede tekrarlanabilirliği denenmiş ve en önemlisi sentezlenen tozlar için sistemde bulunan düzlemsel hatalara bağlı olarak gelişen bir yapı önerilmiştir.

6.1. Deneysel Çalışmalar

Hidrotermal yöntemle toz sentezi çalışmalarında derişim, pH, sıcaklık, zaman ve başlangıç hammaddesi değişkenlerine karşı sentezlenen tozların morfolojileri, tane boyutları ve tane boyut dağılımları incelenmiştir. Şekil 6.1’de izlenen yöntemle ait akım şeması sunulmaktadır. Çinkonitrathekhzahidrat ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Merck, Darmstadt, Almanya) veya çinkoklorür (ZnCl_2 , Merck, Darmstadt, Almanya) oda sıcaklığında saf suda çözülerek 0.5 M Zn^{+2} derişimine sahip solüsyonlar hazırlanmıştır. Hazırlanan solüsyonlara, belirli oranlarda 0.1 M’lık amonyum hidroksit (NH_4OH , Riedel, Almanya) çözeltisi ilave edilerek çinko hidroksit jeli çöktürülmüştür. Çöktürülen jel, sistemdeki nitrat iyonlarının partikül büyümesi üzerine olası etkisini kaldırmak için saf su ile yıkanmıştır. Yıkama işlemi, her yıkama sonrasında alınan pH değerleri sabitleninceye kadar tekrarlanmıştır. 0.5 M’ın altında yürütülecek sentezler için molarite yıkanan jelin seyreltilmesi ile ayarlanmıştır. pH’ın ayarlandığı sistemlerde seyreltme işlemi için saf su ile birlikte 0.5 M’lık amonyum hidroksit (NH_4OH , Riedel, Almanya) çözeltisi kullanılmıştır. pH, derişim, sıcaklık, zaman ve başlangıç hammaddesi değişkenlerinin incelendiği çalışmalarda hazırlanan jeller düşük kapasiteli (23 ml) hidrotermal bombalara beslenerek uygun sıcaklıktaki (70-100°C) etüve yerleştirilmiş ve belirlenen süreler sonunda (1-12 saat) etüvden alınarak oda sıcaklığına soğutulmuşlardır. Reaktörlerden alınan tozlar reaksiyona girmemiş bileşenlerin uzaklaştırılması için tekrar saf su ile yıkanmış ve 100°C’lik etüvde kurutulmuşlardır.

Sentezlenen tozların faz analizleri x-ışınları difraktometresi (XRD, Rigaku, Rint 2200, Tokyo, Japonya) ile morfoloji, tane boyutu ve tane boyut dağılımları ise taramalı elektron mikroskobu (SEM, Zeiss EVO 50-VP, Almanya) ile analiz edilmiştir. Ortalama tane boyutu en az 200 tane üzerinden yapılan stereolojik analizlerle (Image Tool, University of Texas Health Science Center, San Antonio, Teksas, Amerika Birleşik Devletleri) hesaplanmıştır. TGG çalışmaları için uygun özelliklere sahip tozların sentezlendiği kompozisyonlar kontrollü sıcaklık programına sahip 2.5 lt hacmindeki hidrotermal reaktöre (Parr Instrument 4550, ABD) beslenerek sonuçların yüksek kapasitede tekrarlanabilirliği incelenmiştir. Bu sentezler, etüvde yapılan sentez koşullarının yakalanması için 100°C sıcaklığa 3 saatte çıkılarak gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, küçük hacimde yürütülen sentezlerden farklı olarak dar tane boyut dağılımı eldesi için 50 rpm karıştırma hızı uygulanmış ve sentezlenen tozlar etüv yerine, negatif basınçta 24 saat süreyle dondurmalı kurutucu (Labconco FreeZone 6, ABD) ile kurutulmuşlardır.

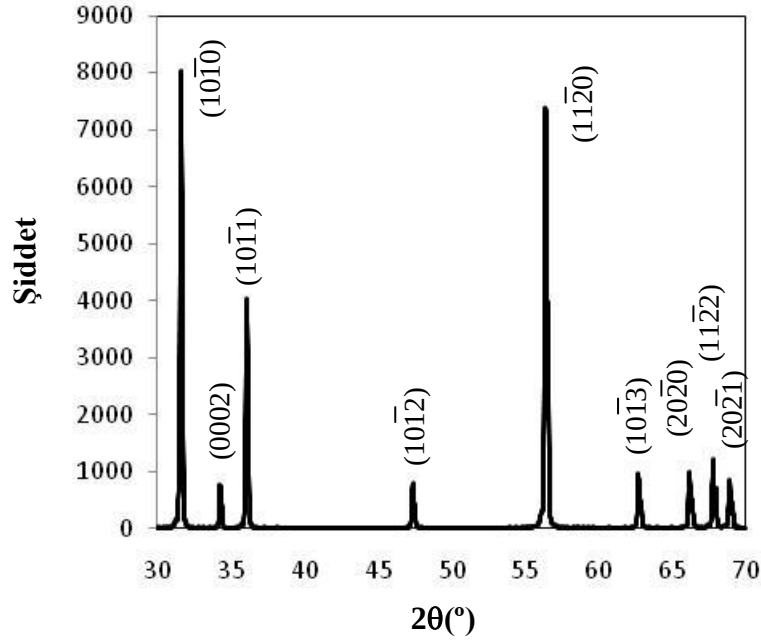


Şekil 6.1. Hidrotermal metotla ZnO toz sentezine ait akım şeması

6.2. Sonuçlar

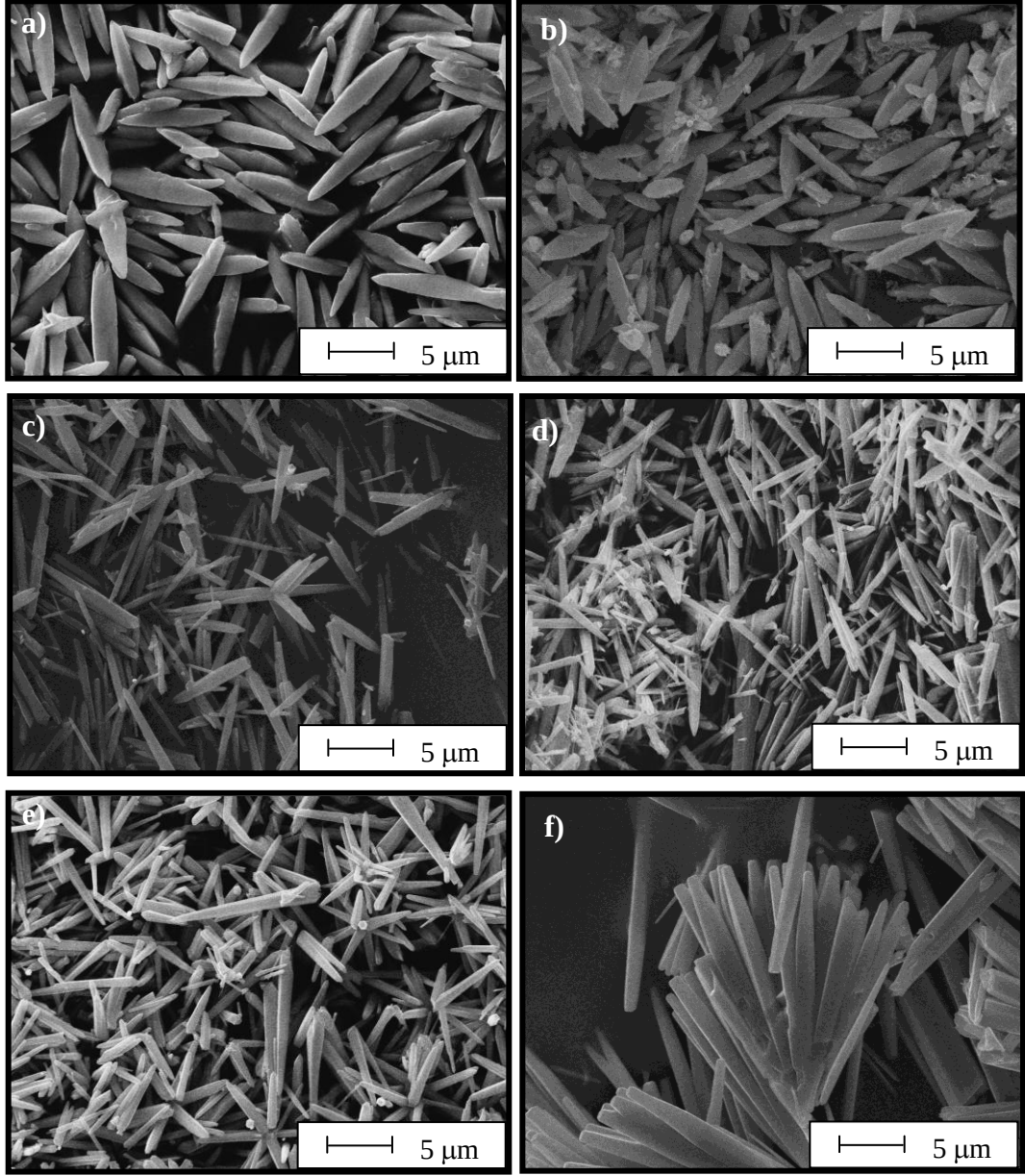
0.1 M'lık jel derişimine sahip sistemin, 100°C sıcaklık ve 12 saat süreyle hidrotermal işlemin sonucu elde edilen tozlara ait XRD deseni Şekil 6.2'de sunulmuştur. pH, derişim, sıcaklık ve başlangıç hammaddesi değişkenlerine karşı yürütülen deneylerin her birinde elde edilen tozların kırınım desenleri benzerdir. XRD deseninde görülen tüm pikler ZnO'ya aittir. Bu sonuç, uygulanan

hidrotermal sentez koşulları ile sentez sonrası kalsinasyon basamağı gerektiren hidroksit fazı oluşturulmadan direk olarak ZnO çöktürülebildiğini göstermektedir.



Şekil 6.2. 0.1 M jel derişimi, 100°C sıcaklık ve 12 saat bekleme süresi ile hidrotermal işlem uygulanarak sentezlenen tozlara ait XRD deseni

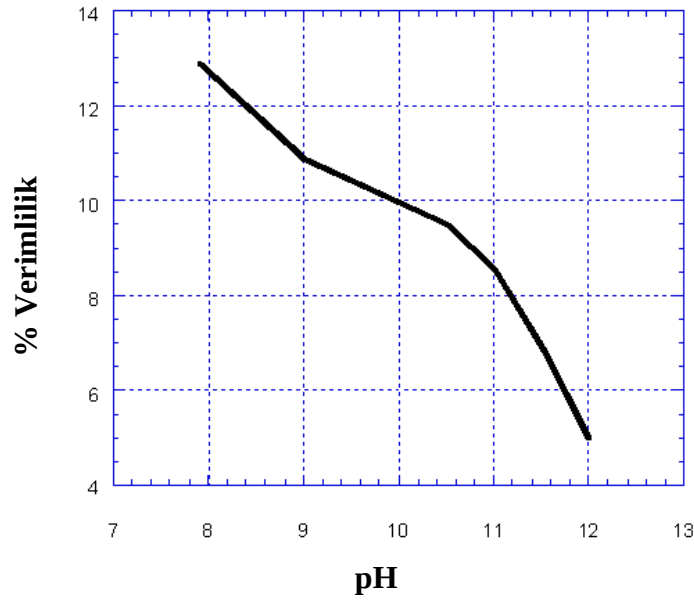
Şekil 6.3’de pH değerleri yaklaşık a) 7.9, b) 9.0, c) 10.5, d) 11.0, e) 11.5 ve f) 12 değerlerine ayarlanan, 0.1 M jel derişimindeki sistemlerin 100°C sıcaklıkta 12 saat süreyle hidrotermal işlemleri sonucu sentezlenen tozlara ait SEM resimleri sunulmuştur. Şekil 6.3 a’da gösterilen ilk sistemin pH değeri, herhangi bir ilave yapılmadan (0.5 M NH_4OH çözeltisi), jelin 0.1 M derişime seyreltilmesi ile 7.9 değerini almıştır. SEM resimlerinden görüldüğü gibi tozlar, düşük pH’larda (Şekil 6.3 a ve b) eliptik geometriye yakın, yüksek pH’lar da ise (Şekil 6.3 c-f) çubuksu şekilde büyümüşlerdir.



Şekil 6.3. (a) pH = 7.9, (b) pH = 9.0, (c) pH = 10.5, (d) pH = 11.0, (e) pH = 11.5 ve (f) pH = 12 değerlerine ayarlanan 0.1 M jel derişimine sahip sistemlerin 100°C sıcaklıkta 12 saat süreyle hidrotermal işlemleri sonucu elde edilen tozların SEM resimleri

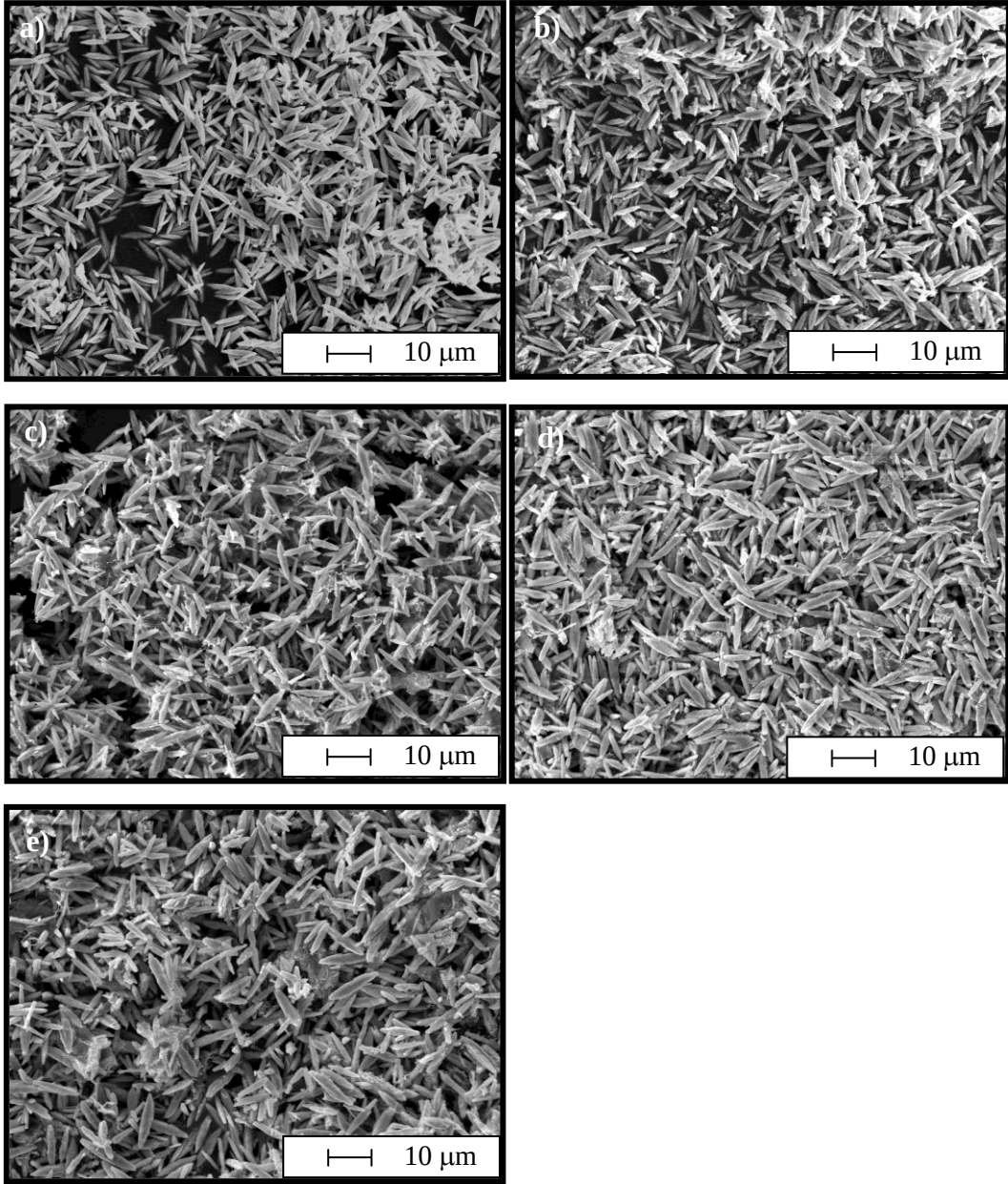
Şekil 6.4’de, çözelti pH’ının fonksiyonu olarak ürün verimliliğindeki değişim sunulmuştur. Verimlilik, 0.1 M jel derişimine sahip sistemdeki Zn^{+2} iyonlarının ($[Zn^{+2}] = 0.1 \text{ M}$) tamamının ZnO’ya dönüştükleri varsayılarak hesaplanmıştır. Grafikten görüldüğü gibi ürün verimliliği artan pH değeri ile

birlikte düşmektedir. Verimliliğin düşmesinin yanında, pH artışıyla birlikte partikül boyutu ve morfolojisinin heterojenleştiği ve çubuksu morfolojinin yanında çok bacaklı (multi-pod) partiküllerin de oluştuğu gözlenmektedir (Şekil 6.3 b-f). Bu nedenle, derişim, sıcaklık, süre ve başlangıç hammaddesi değişkenlerine karşı yürütülen deneylerde, jel yıkandıktan sonra pH yükseltilmemiştir.



Şekil 6.4. Çözelti pH'nın fonksiyonu olarak ürün verimliliğindeki değişim

Şekil 6.5 (a) 0.1, (b) 0.2, (c) 0.3, (d) 0.4 ve (e) 0.5 M olmak üzere farklı derişimlerine sahip sistemlerin, 100°C sıcaklık ve 12 saat bekleme süresi ile hidrotermal işlemleri sonucu elde edilen partiküllere ait SEM resimlerini göstermektedir. SEM resimlerinden görüldüğü gibi farklı derişimlerde sentezlenen tozların hepsi eliptik morfolojiye sahiptir. Çizelge 6.1'de ise sentezlenen bu partiküllere ait boy, kalınlık, aspekt oranı ve standart sapma değerleri sunulmuştur. Partiküller, ölçüm alınan düzleme paralel durmadıkları için tabloda verilen ortalama değerler, gerçek ortalama partikül boyutundan farklılık gösterebilir. Ancak, bu hata, her bir kompozisyonda elde edilen partiküllerin ölçümü için geçerli olduğundan ihmal edilmiştir.



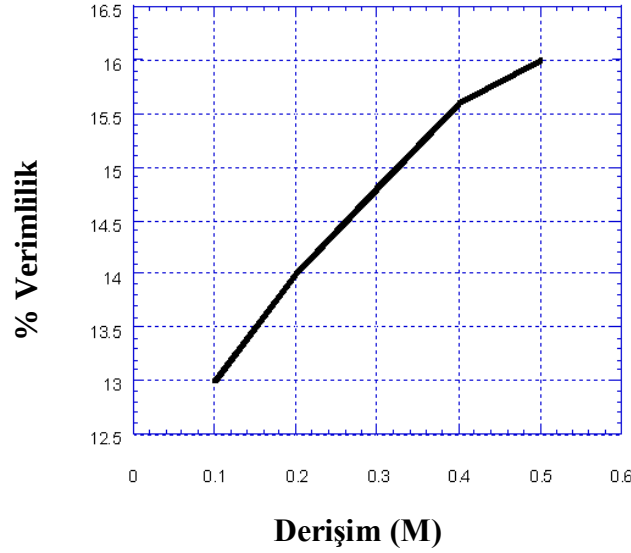
Şekil 6.5. (a) 0.1, (b) 0.2, (c) 0.3, (d) 0.4 ve (e) 0.5 M olmak üzere farklı jel derişimlerine sahip sistemlerin, 100°C sıcaklık ve 12 saat bekleme süresi ile hidrotermal işlemleri sonucu elde edilen partiküllere ait SEM resimleri

Çizelge 6.1. 0.1-0.5 M arasında değişen jel derişimlerine sahip sistemlerin, 100°C sıcaklık ve 12 saat bekleme süresi ile hidrotermal işlemleri sonucu elde edilen partiküllere ait boyut analizleri

Jel derişimi (M)	Ortalama boy (μm)	Standart sapma	Ortalama kalınlık (μm)	Standart sapma	Aspekt oranı
0.1	5,91	1,77	1,16	0,35	5,10
0.2	6,22	1,61	1,11	0,35	5,60
0.3	6,45	1,86	1,16	0,31	5,56
0.4	6,83	2,19	1,28	0,40	5,34
0.5	7,22	2,16	1,51	0,42	4,78

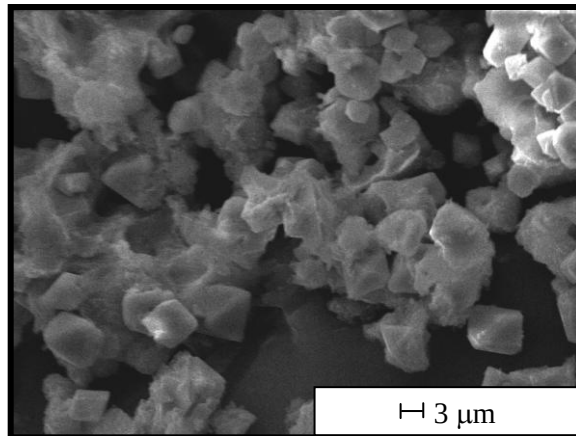
Şekil 6.6’da ürün verimliliğindeki değişim derişimin fonksiyonu olarak verilmiştir. Görüldüğü gibi verimlilik derişim artışıyla birlikte yükselmektedir. 0.1 M’lık sistemin verimliliği ($\sim \%13$) ile karşılaştırıldığında, 0.5 M’lık sistemin verimliliğindeki artış küçüktür ($\sim \%16$). Ancak, iki sistemin verimlilikleri aynı olsa bile, eş hacimlerde yürütülen iki sentezde 0.5 M jel derişimine sahip çözeltide diğer çözeltiye göre 5 kattan daha fazla ürün elde edilir. Şekil 6.6’da sunulan verimlilik grafiğı ve Çizelge 6.1 birlikte değerlendirildiğinde, göreceli olarak yüksek ürün eldesi ve TGG tekniğı için kullanılan çekirdeklerde aranan yüksek çekirdek/matris boyut oranı (Bölüm 6.3’de tekrar değinilecektir), 0.5 M derişimindeki sistemi anizometik ZnO çekirdek üretimi için en uygun sistem haline getirmektedir. Çizelge 6.1’de dikkat çeken bir nokta ortalama partikül boyutunun, klasik çekirdeklenme teorisinin aksine derişimin yükselmesiyle birlikte artmasıdır. Sıcaklığın veya reaksiyon süresinin yüksek tutulması ile meydana gelebilecek Ostwald büyümesi bu duruma neden olabilir. Tane boyut

kontrolünün daha iyi sağlanması için 0.5 M'lık jel derişimde daha düşük bekleme süreleri ve sıcaklıklarda sentezler yürütölerek sonuçlar değeriendirilmiştir.



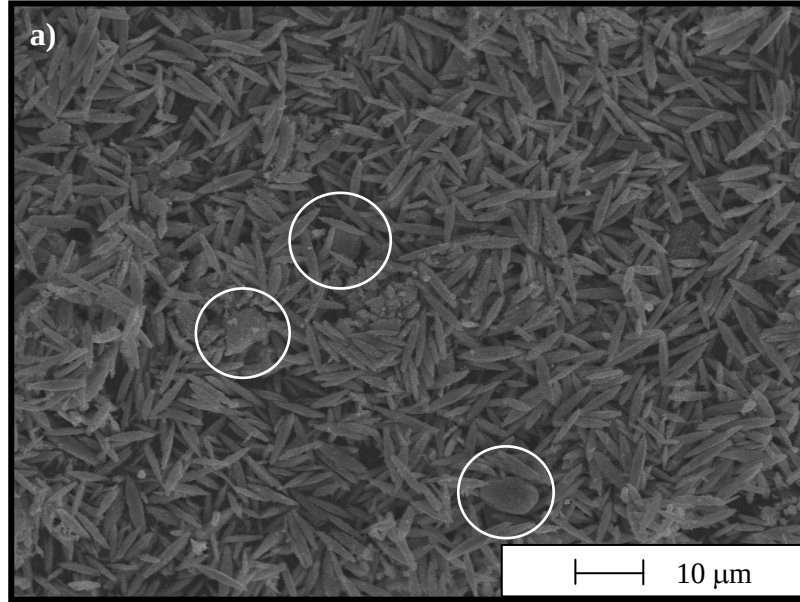
Şekil 6.6. Ürün verimliliğinin derişime bağı değışimi.

Farklı sentez süreleri ve sıcaklıklarda çinkohidroksit jelinden kristalin faza dönüşüm reaksiyonunun tamamlanma derecesini izleyebilmek için sentezlenen tozlar, oda sıcaklığında 12 saat ve 100°C sıcaklıktaki etüvde 8 saat süreyle kurutulan jelle karşılaştırılmıştır. Şekil 6.7’de direk kurutulan jelden elde edilen tozların mikroyapı resmi verilmiştir. Mikroyapıdan görüldüğü gibi tozlar oktahedral morfolojiye sahiptir.

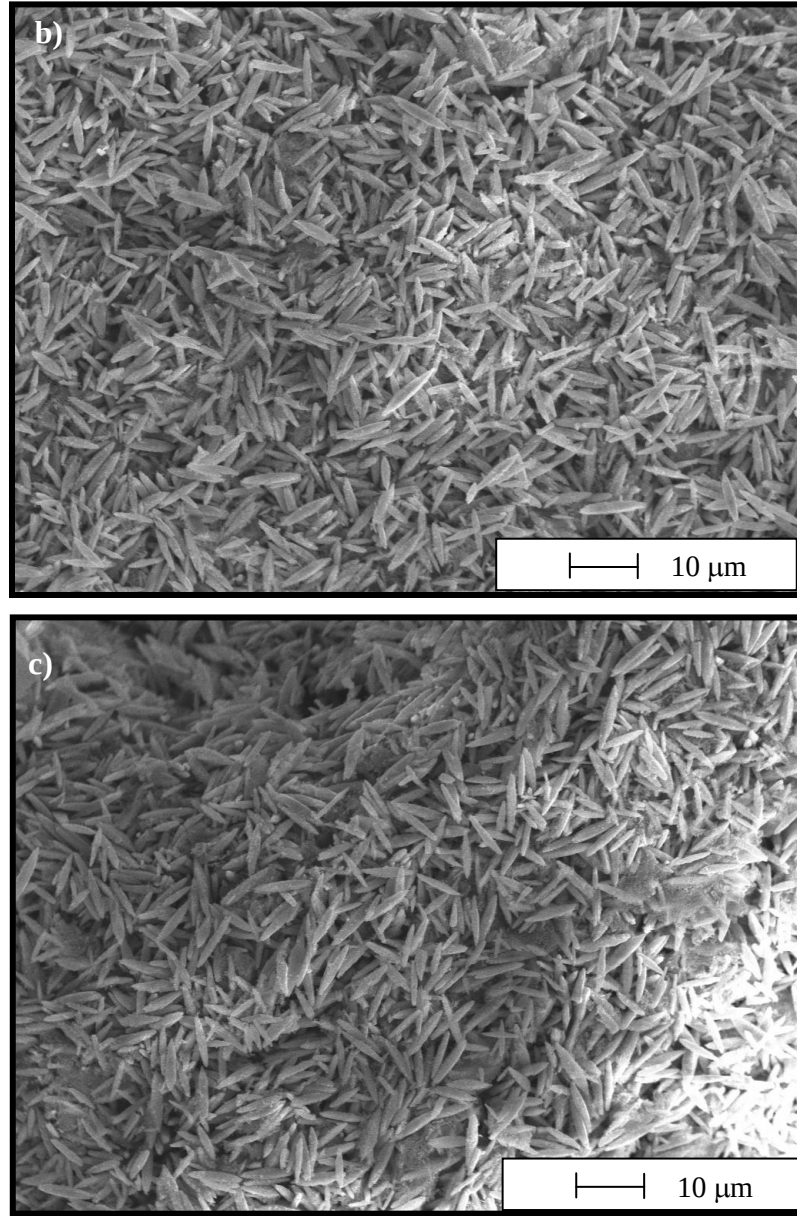


Şekil 6.7. Jelin oda sıcaklığında 12 saat ve 100°C sıcaklıktaki etüvde 8 saat kurutulması ile elde edilen partiküllere ait SEM resmi

0.5 M jel derişimine sahip sistemlerin 100°C sıcaklıkta 2, 3 ve 4 saat bekleme süreleri ile gerçekleştirilen hidrotermal işlemleri sonucu elde edilen partiküllere ait SEM resimleri sırasıyla Şekil 6.8 a-c’de sunulmuştur. Hidrotermal sentezin yürütüldüğü her bir reaksiyon süresi için, aynı sistemin 12 saatlik reaksiyon süresi sonunda elde edilen partiküllerle benzer özellikte ürün elde edilebilmiştir (Şekil 6.5 e). Ancak 2 saatlik sentez süresi sonunda elde edilen partiküller, çubuksu partiküllerin yanında eş eksenli yapılarda içermektedir (Şekil 6.8 a). Bu partiküller, jelin direk olarak kurutulmasıyla elde edilen oktahedral yapıdaki partiküllerle benzerlik göstermektedir (Şekil 6.7). Bu sonuç, 2 saatlik sentez süresinin jelin reaksiyonunun tamamlanması için yeterli olmadığını ve 100°C’lik sentez sıcaklığı için minimum 3 saat gerektiğini önermektedir.



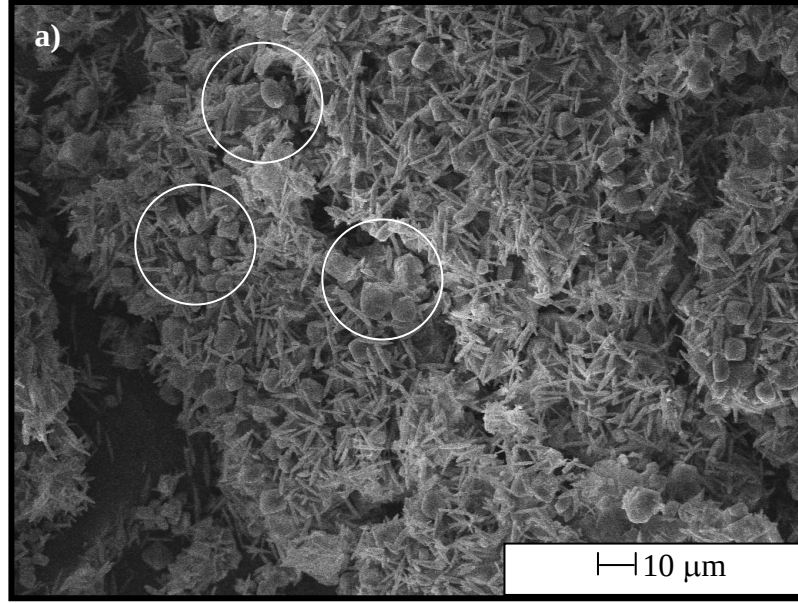
Şekil 6.8. 0.5 M jel derişimine sahip sistemlerin 100°C sıcaklıkta (a) 2, (b) 3 ve (c) 4 saat bekleme süreleri ile gerçekleştirilen hidrotermal işlemleri sonucu elde edilen partiküllere ait SEM resimleri.(a)’da daire içine alınan partiküller jelin direk kurutulması ile elde edilen oktahedral morfolojideki partiküllerle benzerlik göstermektedir



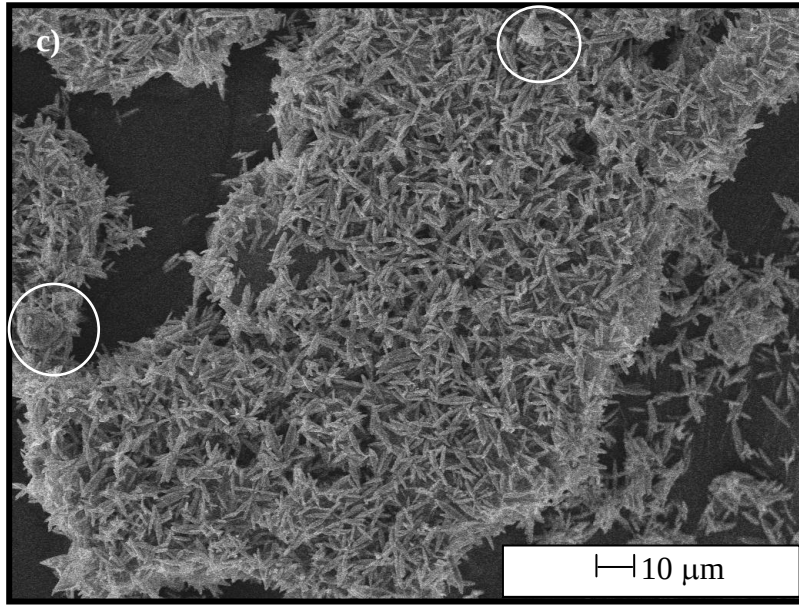
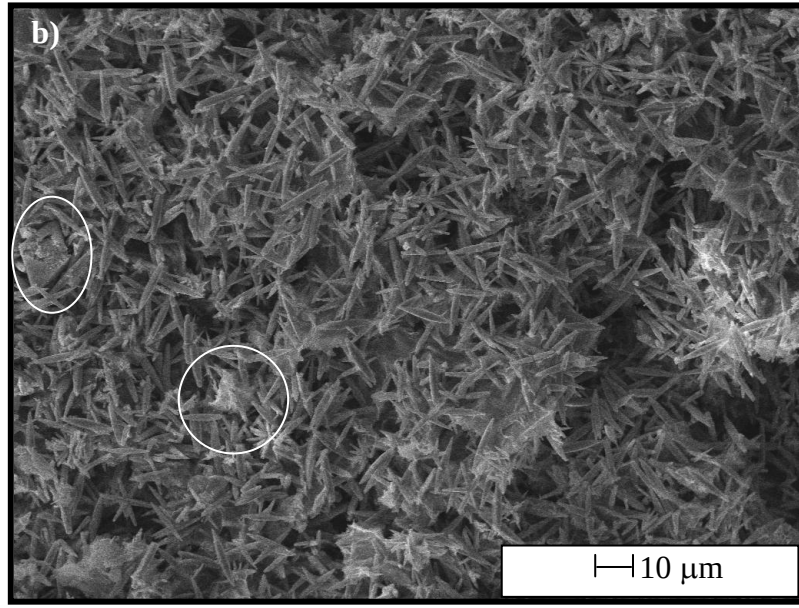
Şekil 6.8. (Devam) 0.5 M jel derişimine sahip sistemlerin 100°C sıcaklıkta (a) 2, (b) 3 ve (c) 4 saat bekleme süreleri ile gerçekleştirilen hidrotermal işlemleri sonucu elde edilen partiküllere ait SEM resimleri.(a)'da daire içine alınan partiküller jelin direk kurutulması ile elde edilen oktahedral morfolojideki partiküllerle benzerlik göstermektedir

0.5 M jel derişimine sahip sistemlerin 3 saat bekleme süresi ile 70, 80 ve 90°C sıcaklıklarda gerçekleştirilen hidrotermal işlemleri sonucu elde edilen partiküllere ait SEM resimleri sırasıyla Şekil 6.9 a-c'de sunulmuştur. Şekil 6.9 a-

c'deki SEM resimlerinin her birinde çubuksu partiküllerin yanında reaksiyona girmemiş jelden kaynaklanan oktahedral şekilli partiküller de gözlenmektedir. Bu sonuç, 3 saatlik sentez süresinde 100°C'nin altındaki sıcaklıklarda reaksiyonun tamamlanmadığını göstermektedir (70°C'lik sıcaklıkta eliptik partiküllerin oluşumu bu sıcaklıkta da uzun süreler beklenerek sentezin tamamlanabileceğini göstermektedir).



Şekil 6.9. 0.5 M jel derişimine sahip sistemlerin 3 saat bekleme süresi ile (a) 70, (b) 80 ve (c) 90°C sıcaklıklarda gerçekleştirilen hidrotermal işlemleri sonucu elde edilen partiküllere ait SEM resimleri

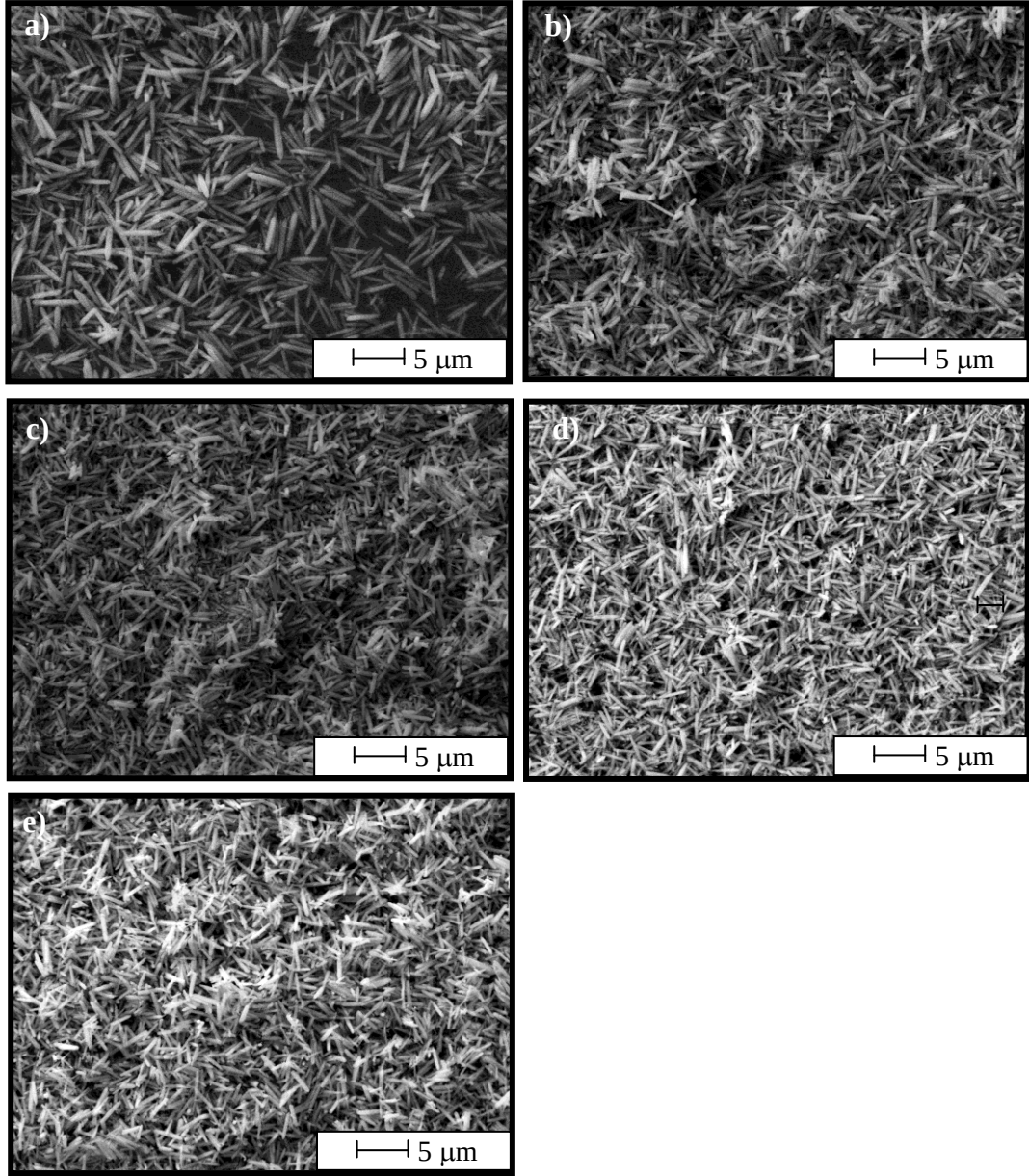


Şekil 6.9. (Devam) 0.5 M jel derişimine sahip sistemlerin 3 saat bekleme süresi ile (a) 70, (b) 80 ve (c) 90°C sıcaklıklarda gerçekleştirilen hidrotermal işlemleri sonucu elde edilen partiküllere ait SEM resimleri

Sıcaklık ve sentez sürelerinin incelendiği hidrotermal deneylerin sonuçları, 100°C sıcaklık ve 3 saatlik sentez sürelerinde TGG çalışmaları için uygun morfoloji ve boyutlarda partiküller sentezlenebildiğini göstermektedir. Bu koşullarda, çinko kaynağı olarak çinko nitrat hekzahidrat yerine çinko klorürün kullanılmasıyla yürütülen hidrotermal işlemler ile başlangıç hammaddesinin etkisi incelenmiştir.

Şekil 6.10 a) 0.1, b) 0.2, c) 0.3, d) 0.4 ve e) 0.5 M olmak üzere $ZnCl_2$ ile hazırlanan farklı jel derişimlerine sahip sistemlerin, 100°C sıcaklık ve 3 saat bekleme süresi ile hidrotermal işlemleri sonucu elde edilen partiküllere ait SEM resimlerini göstermektedir. SEM resimlerinden görüldüğü gibi kompozisyonların her biri için çinko nitrat sisteminden farklı olarak çubuksu morfolojide partiküller sentezlenmiştir. Çizelge 6.2’de sentezlenen bu partiküllere ait boy, kalınlık, aspekt oranı ve standart sapma değerleri sunulmuştur. Çizelgeden görüldüğü gibi partikül boyutu derişimin fonksiyonu olarak azalmaktadır. Klorürlü sistem ile çubuksu morfolojide ve homojen boyut dağılımına sahip partiküller elde edilmesine rağmen ortalama tane boyutu ve kalınlık değerleri, TGG prosesinde çekirdek olarak kullanmak için yetersiz kalabilir.

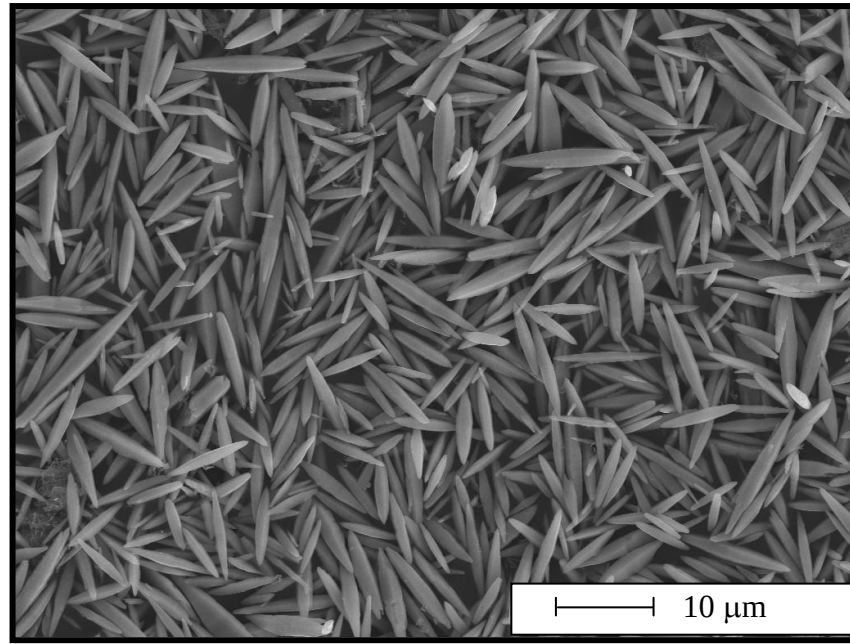
pH, derişim, süre, sıcaklık ve başlangıç hammaddesi değişkenlerine karşı sentezlenen tozlar, Bölüm 6.3’de ayrıntılı olarak anlatılacağı üzere morfoloji, boyut ve aspekt oranı özellikleri ile TGG prosesi için uygunluklarına göre değerlendirilmiştir. Buna göre, 0.5 M çinko nitrat hekzahidrat ile çöktürülen jel 100°C sıcaklık ve 3 saat sentez süresi ile hidrotermal işleme tabi tutulduğunda çalışmalarımız için en uygun çekirdekler elde edilmektedir. Bu koşullar ile yapılan deneyler, kontrollü sıcaklık programına sahip 2.5 lt’lik yüksek kapasiteli hidrotermal reaktörde tekrarlanmıştır. Şekil 6.11’da, 0.5 M jel derişimine sahip sistemin yüksek kapasiteli (2.5 lt) reaktörde hidrotermal işlemi ile elde edilen partiküllere ait SEM resmi sunulmuştur. Deney sonucunda elde edilen partiküllerin ortalama boy ve kalınlıkları sırası ile yaklaşık 7 μm ve 1.5 μm ’dur. Bu sonuçlar, etüvde 20 ml’lik hidrotermal reaktörler ile yapılan deneylerin büyük hacimlerde tekrar edilebildiğini göstermektedir.



Şekil 6.10. (a) 0.1, (b) 0.2, (c) 0.3, (d) 0.4 ve (e) 0.5 M olmak üzere farklı jel derişimlerine sahip sistemlerin, 100°C sıcaklık ve 3 saat bekleme süresi ile hidrotermal işlemleri sonucu elde edilen partiküllere ait SEM resimleri. Jel çinko kaynağı olarak çinko klorürün kullanılmasıyla çöktürülmüştür

Çizelge 6.2. 0.1-0.5 M arasında değişen jel derişimlerine sahip sistemlerin, 100°C sıcaklık ve 3 saat bekleme süresi ile hidrotermal işlemleri sonucu elde edilen partiküllere ait boyut analizleri

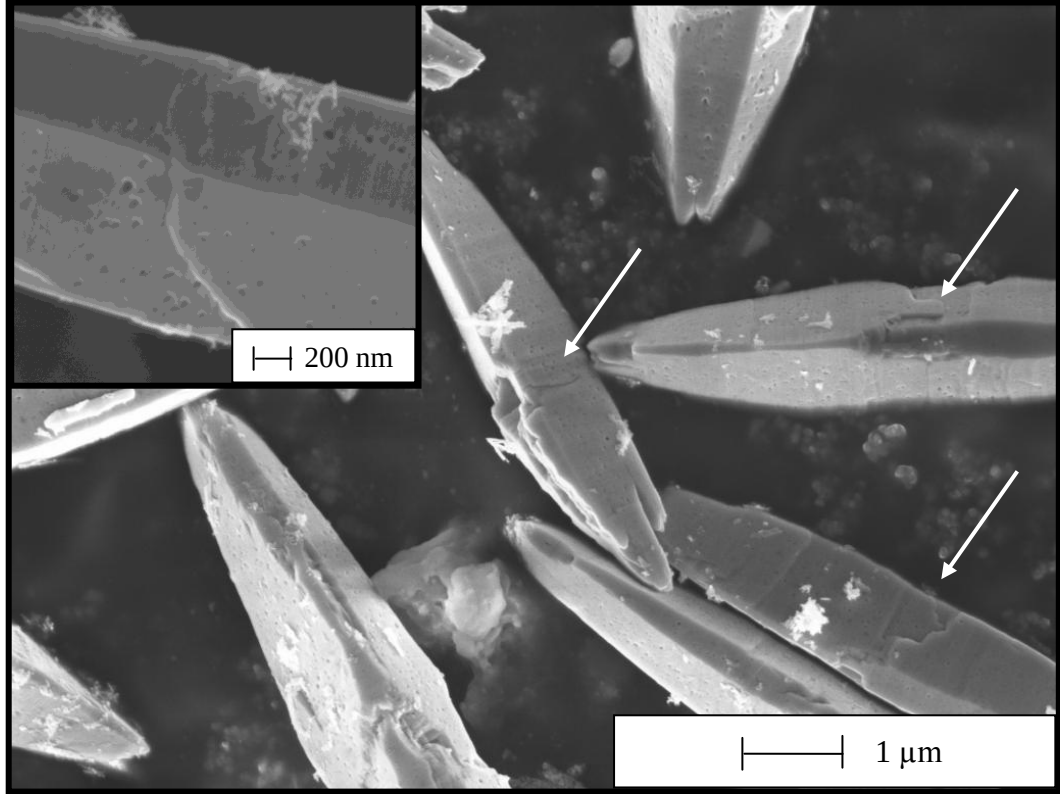
Jel Derişimi (M)	Ortalama boy (μm)	Standart sapma	Ortalama kalınlık (μm)	Standart sapma	Aspekt oranı
0.1	2.89	0.70	0.41	0.09	7.04
0.2	2.23	0.52	0.36	0.10	6.19
0.3	1.82	0.41	0.32	0.10	5.69
0.4	1.76	0.50	0.32	0.10	5.50
0.5	1.73	0.40	0.33	0.10	5.24



Şekil 6.11. 0.5 M jel derişimine sahip sistemin kontrollü sıcaklık programına sahip yüksek kapasiteli (2.5 lt) reaktörde hidrotermal işlemleri ile elde edilen partiküllere ait SEM resmi

Şekil 6.12’de sentezlenen tozların yüzey topografyalarının görüntülenmesi için düşük hızlandırma voltajı ile çekilen SEM resmi sunulmuştur. SEM

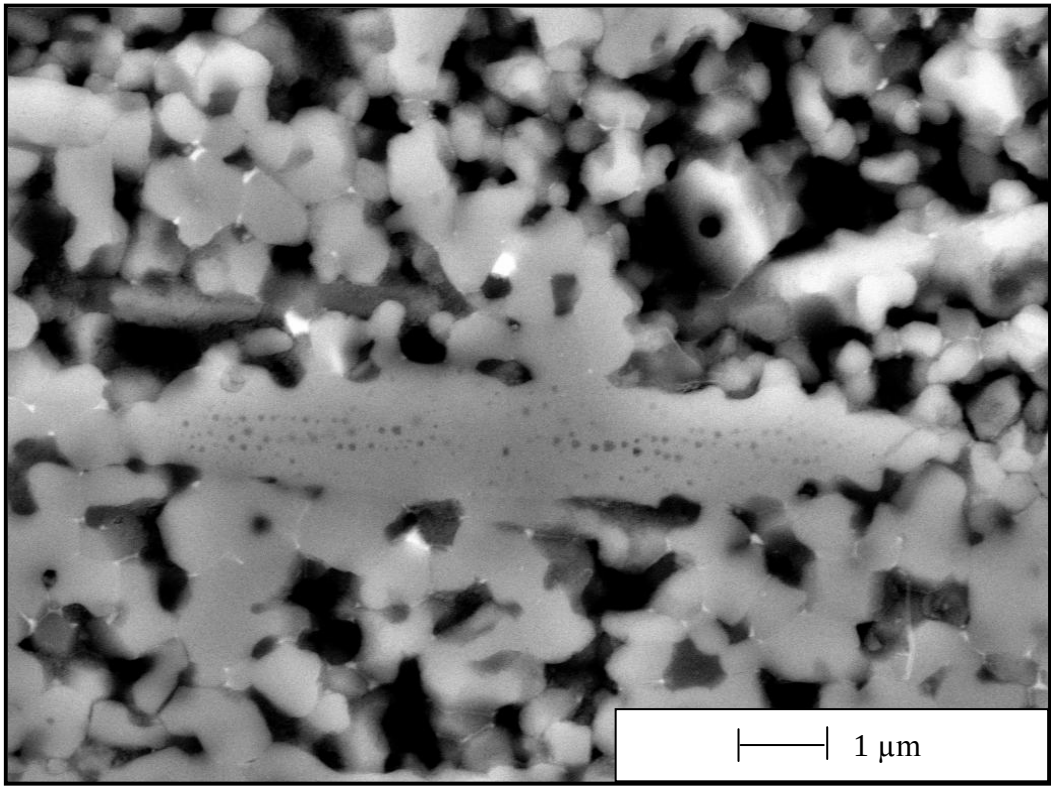
resminden görüldüğü gibi partiküllerin yaklaşık olarak ortalarında, kalınlık boyunca düzgün olmayan bir hat izleyen düzlemsel bir hata bulunmaktadır. Bununla birlikte partiküller, bu hattın her iki yanında düzlemsel hatayı işaret eden, wurtzite yapısına özgü dağlama çukurlarına benzer izler içermektedirler. Bu yapı, belirginliği farklı olmakla birlikte sentezlenen tüm tozlarda gözlenmiştir.



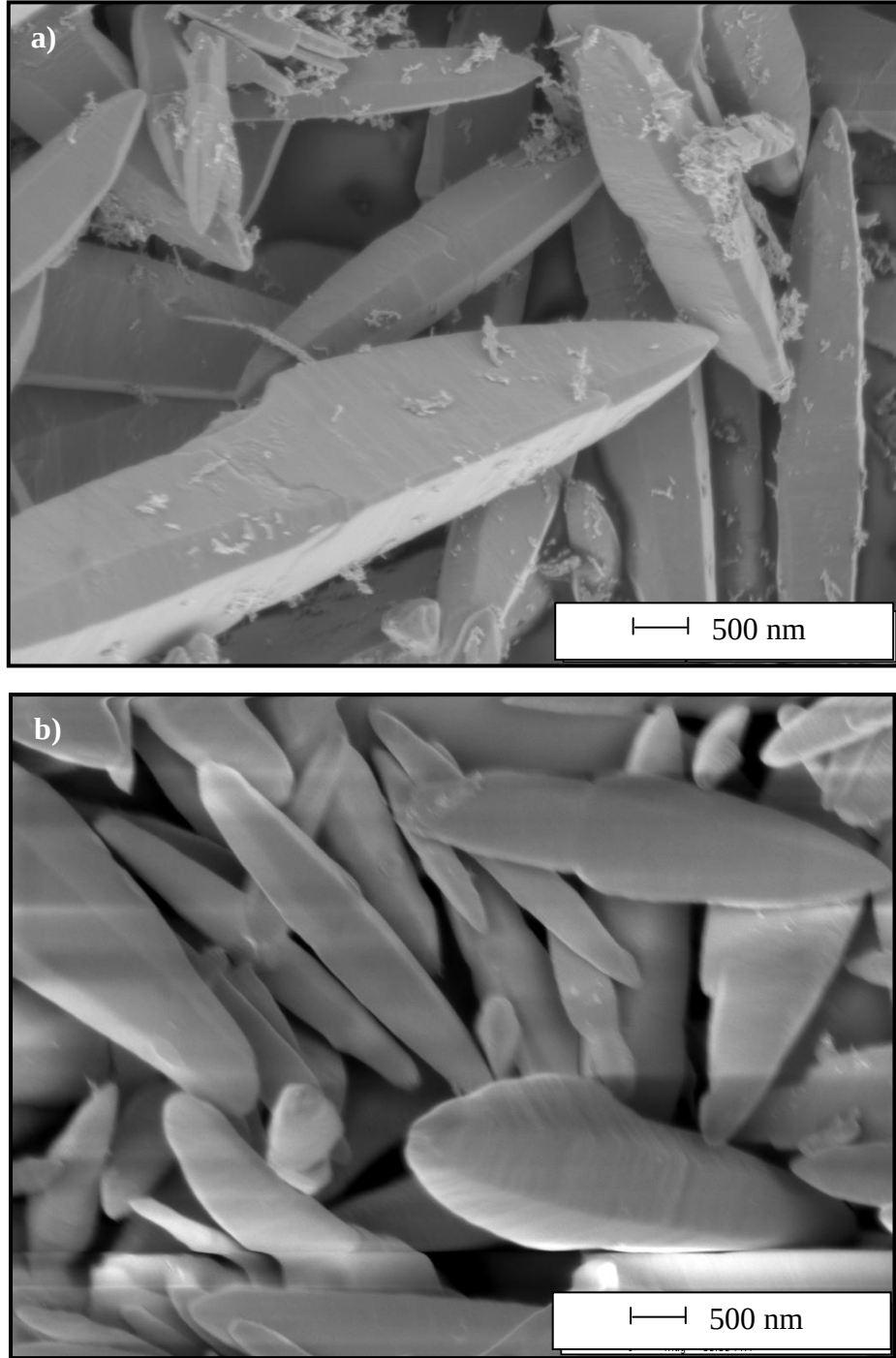
Şekil 6.12. 0.5 M jel derişimine sahip sistemin 100°C sıcaklık ve 3 saat bekleme süresi ile hidrotermal işlemi sonucu sentezlenen partiküllerin yüzey topografyasını gösteren SEM resmi. Oklar düzlemsel hatalara işaret etmektedir. Yüksek büyütmede çekilen içteki resim dağlama izlerini göstermektedir

Şekil 6.13, ZnO-Bi₂O₃ matris içerisinde parlatılmış anizometrik ZnO partikülüne ait SEM resmini göstermektedir (bu sistem 750°C’de 0 dk süre ile ısıtılmış işlem görmüştür). SEM resminden görüldüğü gibi partikülün iç kısmında yer alan dağlama izleri, Şekil 6.12’deki gözlemin aksine partikülün uçlarını işaret etmektedir.

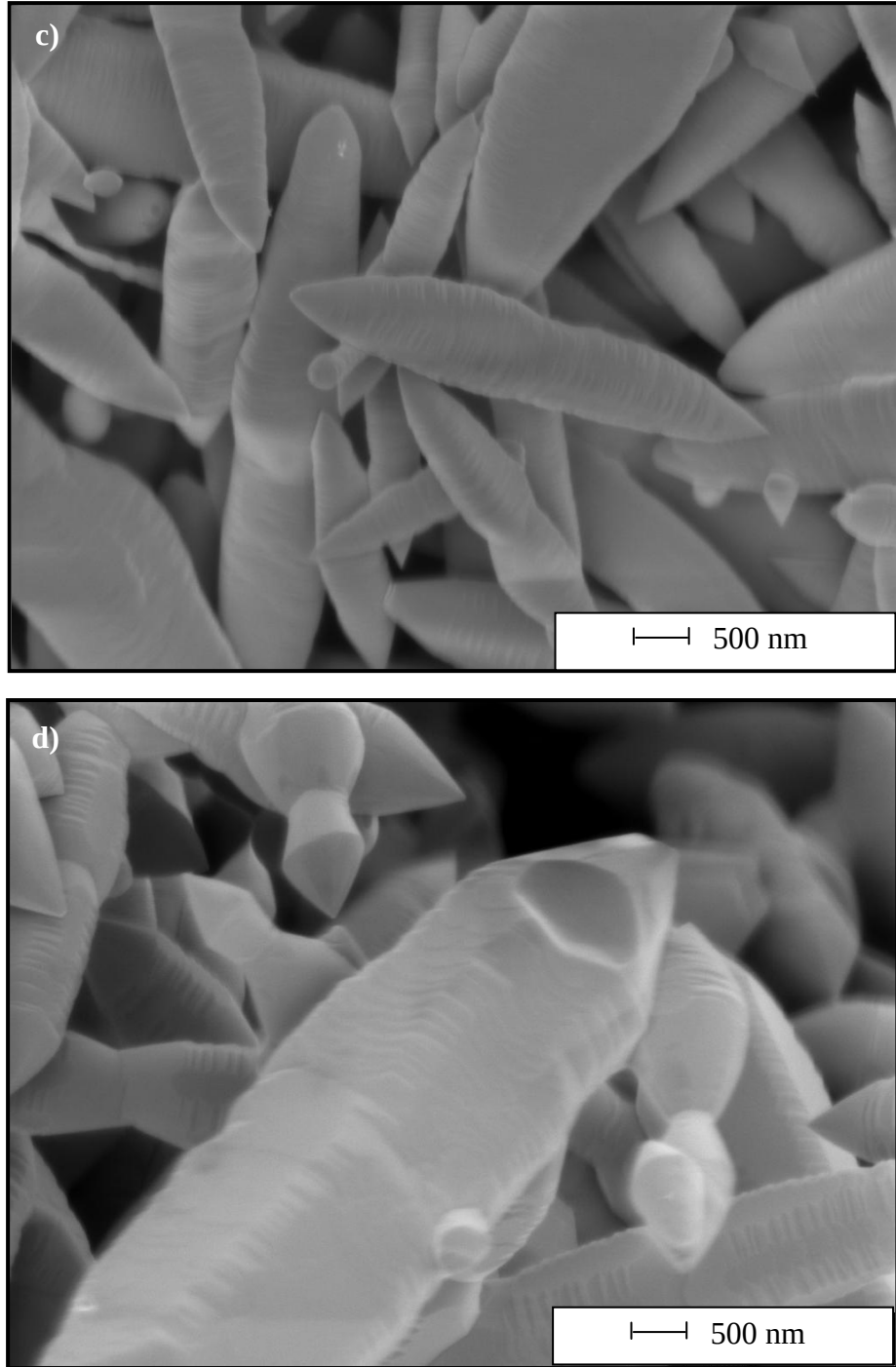
Sentezlenen tozların sinterleme sırasında davranışlarının anlaşılabilmesi için yüksek sıcaklık kararlılıkları incelenmiştir. Bu deneylerde, 0.2 M jel derişimine sahip sistemin 100°C sıcaklık ve 3 saat bekleme süresi ile hidrotermal işlemleri sonucu sentezlenen partiküller kullanılmıştır. Şekil 6.14 (a)-(e)'de sırasıyla 700, 800, 900, 1000 ve 1100°C sıcaklıklarda 2 saat süreyle kalsine edilen tozlara ait SEM resimleri sunulmuştur. SEM resimleri, tozların 700 ve 800°C sıcaklıklarında kararlı kaldıklarını, 900°C'den sonra ise yüzeylerinden başlayarak morfolojilerinde değişim olduğunu göstermektedir.



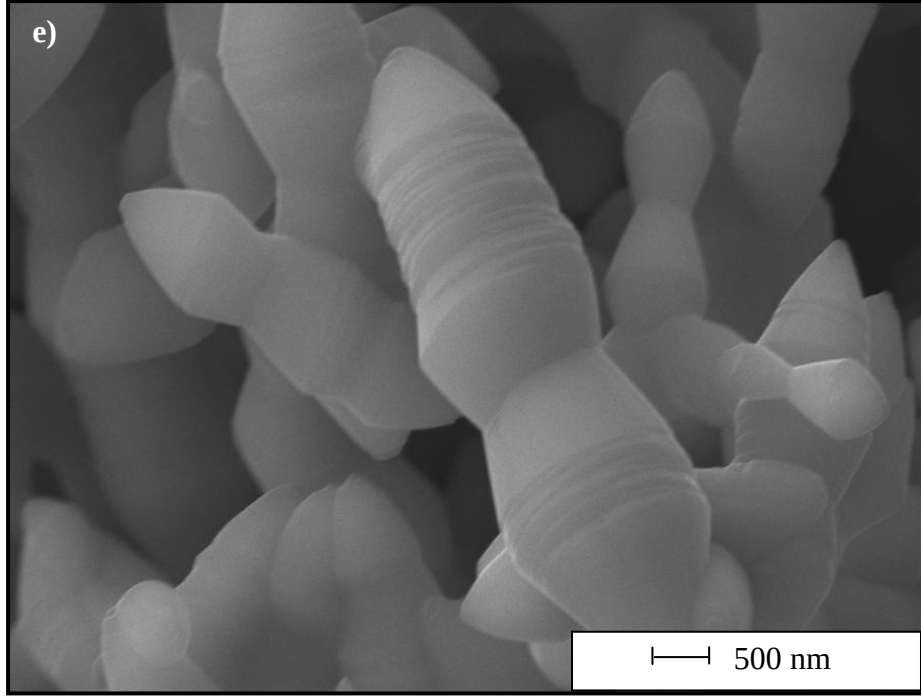
Şekil 6.13. ZnO-Bi₂O₃ matris içerisinde parlatılmış anizometrik ZnO partikülüne ait SEM resmi



Şekil 6.14. (a) 700°C, (b) 800°C, (c) 900°C, (d) 1000°C ve (e) 1100°C sıcaklıklarda 2 saat süreyle kalsine edilen tozlara ait SEM resimleri. Kalsine edilen tozlar, 0.2 M jel derişimine sahip sistemin 100°C sıcaklık ve 3 saat bekleme süresi ile hidrotermal işlemin sonucu sentezlenmiştir



Şekil 6.14. (Devam) (a) 700°C, (b) 800°C, (c) 900°C, (d) 1000°C ve (e) 1100°C sıcaklıklarda 2 saat süreyle kalsine edilen tozlara ait SEM resimleri. Kalsine edilen tozlar, 0.2 M jel derişimine sahip sistemin 100°C sıcaklık ve 3 saat bekleme süresi ile hidrotermal işlemin sonucu sentezlenmiştir



Şekil 6.14. (Devam) (a) 700°C, (b) 800°C, (c) 900°C, (d) 1000°C ve (e) 1100°C sıcaklıklarda 2 saat süreyle kalsine edilen tozlara ait SEM resimleri. Kalsine edilen tozlar, 0.2 M jel derişimine sahip sistemin 100°C sıcaklık ve 3 saat bekleme süresi ile hidrotermal işlemin sonucu sentezlenmiştir

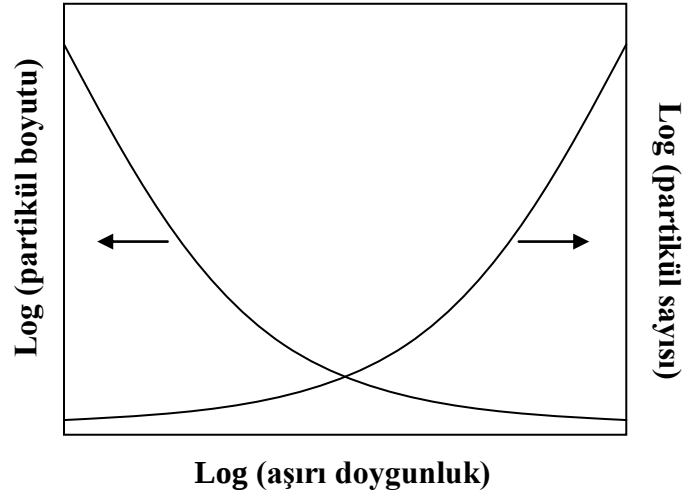
6.3. Yorumlar

Sentezlenen partiküllerin, TGG tekniğinde çekirdek olarak kullanılıma uygunlukları üzerine ilk değerlendirmeler boyut ve morfolojileri göz önünde bulundurularak yapılmıştır. Şekil 6.3’de sunulan mikroyapılar yakından incelendiğinde, pH artışıyla birlikte partiküllerin daha fasetalı (kenar ve köşeleri belirgin) bir yüzeye sahip oldukları gözlenmektedir. Bu davranış, Lu ve Yeh [52] tarafından yapılan çalışmada da gözlenmiş ve sonuçlar ZnO’nun amfoterik karakter göstermesine bağlanmıştır. ZnO amfoterik karaktere sahip olması nedeniyle düşük pH’larda olduğu kadar yüksek pH’larda da çözünmektedir [73]. Dolayısıyla çözelti pH’ının artması, aşırı doygunluğu düşürerek ZnO’nun daha yavaş büyümesine ve buna bağlı olarak daha iyi kristallenmesine (kristalin denge

şeklini almasına) neden olmaktadır [52]. Artan pH'la birlikte aşırı doymunluktaki düşüş Şekil 6.4'de görüldüğü gibi verimliliği de düşürmektedir.

Yüksek pH'larda iyi fasetleşen kristallerin relatif olarak daha kararlı oluşları, bu partikülleri TGG tekniğinde çekirdek olarak kullanmak üzere daha uygun hale getirebilir. Ancak, pH artışıyla birlikte partikül boyutu ve morfolojisinin heterojenleştiği ve çubuksu morfolojinin yanında çok bacaklı (multi-pod) partiküllerin de oluştuğu gözlenmektedir. Bu partiküllerin oluşumu, pH ayarlanması sırasında sisteme dahil olan NH_4^+ iyonlarına bağlı olarak gelişebilir. Bu yapıdaki partiküller, mikroyapıda yönelme gelişimini ve matrisin sinterleme davranışını negatif yönde etkileyebilir. Bu nedenle çalışmalarda kullanılan sentez koşullarında jel yıkandıktan sonra pH'ı ayarlamak üzere herhangi bir ilave yapılmamıştır.

Çizelge 6.1'de görüldüğü gibi nitrat sistemi ile sentezlenen partiküllerde boyut derişimin fonksiyonu olarak artmaktadır. Yaş kimyasal metotlar ile toz sentezinde derişime bağlı olarak değışebilen aşırı doymunluk oranı partikül boyutu kontrolünde önemli derecede bir etkindir. Şekil 6.15'de aşırı doymunluk oranının partikül boyutu üzerine etkisi gösterilmektedir [74]. Grafikten görüldüğü gibi, deney sonuçlarında elde ettiğimiz bulgulara ters olarak, aşırı doymunluk oranının artmasıyla birlikte tane boyutu düşmektedir. Aynı derişimde iki çözelti için, aşırı doymunluk noktası yüksek olanda büyüme birimi başına düşen çekirdek sayısı daha fazladır. Dolayısıyla yüksek aşırı doymunluğa ve buna bağlı olarak yüksek çekirdek miktarına sahip olan çözeltide nihai tane boyutu, aşırı doymunluk oranı düşük olan çözeltiye göre daha düşük olacaktır.



Şekil 6.15. Aşırı doymuluk oranına karşı değişen tane boyutu [74]

Deney sonuçlarında gözlenen, tane boyutunun derişime bağılı olarak aşırı doymuluk noktası ile birlikte artması, yukarıda özetlenen klasik aşırı doymuluk oranı - tane boyutu ilişkisinden farklı olarak, Kelvin denklemi [75] ile açıklanabilir (Eşitlik 4.1).

$$S(R^*) = \exp\left(\frac{2\beta_a}{3R^*\beta_v} \frac{\gamma \mathcal{N}}{R_g T}\right) \quad (4.1)$$

$S(R^*) = R^*$ kritik boyutuna sahip partiküllerin çözündüğü aşırı doymuluk oranı

β_a ve β_v = şekil faktörleri

γ = yüzey enerjisi

R_g = gaz sabiti

T = sıcaklık

V = molar hacim

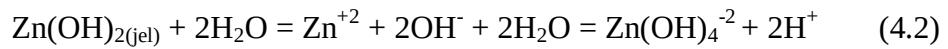
Kelvin denklemi, kritik boyutu R^* 'ın altında olan partiküllerin çözüneceği aşırı doymuluk oranını vermektedir. Denkleme göre, $S-S(R^*)$ pozitif olduğunda belirli boyut dağılımına sahip partiküllerin tamamı çökecek, ancak $S-S(R^*)$ negatif

olduğunda kritik boyutun altındaki partiküller çözünürken bu boyutun üstündeki partiküller büyüyecektir. Yüksek aşırı doymunluk oranları sistemde birçok çekirdeğin oluşumuna neden olur. Çekirdeklenmenin oluşumuyla birlikte aşırı doymunluk kademeli olarak düşer ve buna bağlı olarak büyüme yavaşlar. Çözeltinin doymunluğu kritik bir noktanın altına düştüğünde sistem, yüzey enerjisi yüksek küçük partikülleri tekrar çözerek doymunluk noktasını sabit tutmaya çalışır. Bu sabit doymunluk noktasında kritik boyutun (R^*) üstündeki partiküller çözünen küçük partikülleri yutarak büyümeye devam ederler. Küçük partiküllerin çözünerek büyük partiküller üzerine tekrar çökeldiği bu olay Ostwald büyümesi olarak adlandırılır [75]. Şekil 6.6'da ve Çizelge 6.1'de görüldüğü gibi partikül boyutlarının derişimle birlikte artışı, özetlenen bu mekanizmayla açıklanabilir. Sentez süresinin veya sıcaklığın yüksek tutulduğu durumlarda bu mekanizma daha etkin rol oynayabilir. 0.5 M jel derişimine sahip sistemin 100°C'de 3 saat'lik sentezi sonunda elde edilen ortalama tane boyutu yaklaşık 6.9 μm 'dur. Aynı sistemde sentez süresi 12 saate çıkarıldığında ortalama tane boyutu 7.2 μm 'ye yükselmektedir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra tane boyutunda meydana gelen artış, belirgin olmamasına rağmen, uzun sentez sürelerinde gözlenen Ostwald büyümesini destekleyici niteliktedir. Tane boyut dağılımı daha homojen olan (Şekil 6.10) çinko klorür sistemi ile sentezlenen partiküllerde ise tane boyutunun artan derişimle birlikte düşmesi (Çizelge 6.2) bu sistemde Ostwald büyümesi mekanizmasının baskın olmadığını göstermektedir.

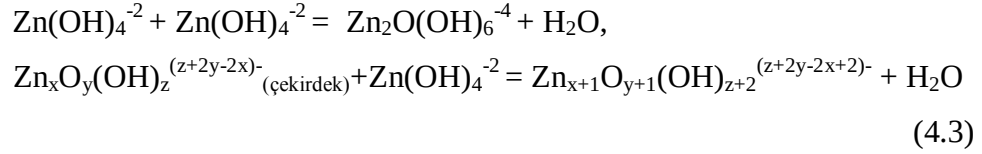
Giriş bölümünde değinildiği üzere, TGG sisteminde çekirdek olarak kullanılacak partiküllerin ortalama boyut ve aspekt oranları yönlenme ve sinterleme davranışı ile ilişkilidir. Şekillendirme sırasında yüksek aspekt oranına sahip çekirdeklerin, matris içerisinde daha iyi yönlendirilebildikleri bilinmektedir [76]. Sinterleme sırasında ise çekirdek boyutunun önemi, büyüme için itici gücün boyutla ilişkili olamasından kaynaklanır. Suvacı ve Messing [77] alumina sisteminde çekirdek büyümesi için uygun termodinamik koşulların, çekirdek kalınlığının matris tane boyutuna oranının 1.5'dan büyük olduğu durumlarda sağlandığını göstermişlerdir. Çinko klorür ve çinko nitrat sistemleri ile sentezlenen partiküller boyutları açısından karşılaştırıldığında nitrat sisteminin daha avantajlı olduğu gözlenmektedir (Çizelge 6.1 ve Çizelge 6.2). Nitrat

sisteminde ise 0.5 M'lık derişim ile yürütölen sentezlerde aspekt oranı nispeten düşük olmasına rağmen en yüksek tane boyutu ve kalınlığı elde edilmiştir. Ayrıca bu derişimde verimlilik ve ürün eldesi de yükselmektedir. Farklı sentez koşulları ile elde edilen tüm bulgular değerlendirildiğinde, TGG alışmaları için gereken partiköllerin, 0.5 M derişimde nitrat sistemi ile öktürölen jelin 100°C'de 3 saat hidrotermal sentezi ile yürütölmesine karar verilmiştir. Bu koşullar kullanılarak 2.5 lt'lik hidrotermal reaktör ile yüksek hacimde sentezler gerçekleştirilmiş ve sonuçların tekrarlanabilirliği gösterilmiştir (şekil 6.11).

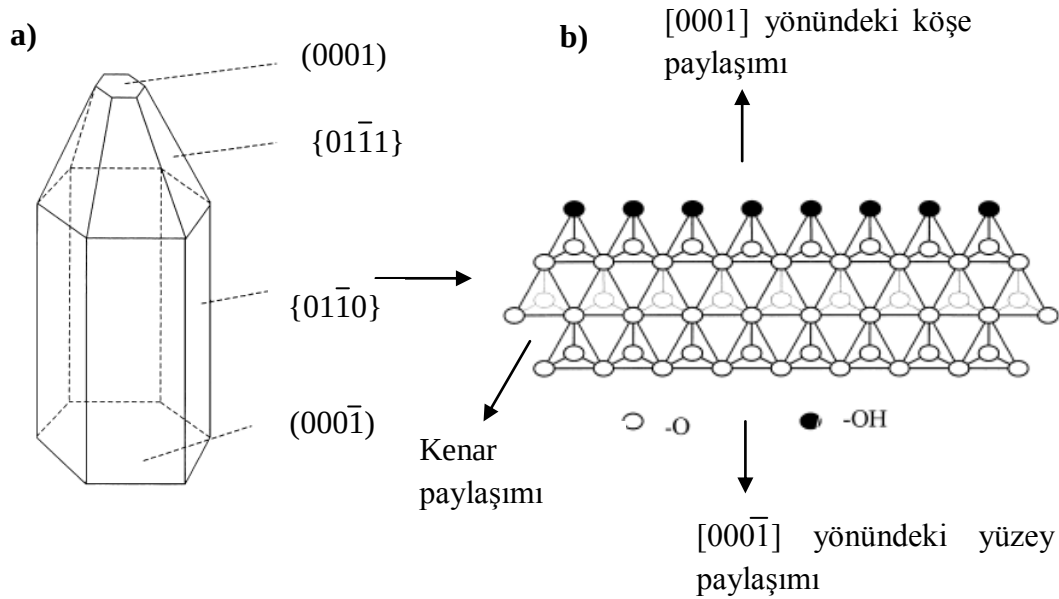
Sonuçlar bölümünde sunulan ve derişim, pH, sıcaklık, zaman ve başlangıç hammaddesi değişkenlerine karşı yürütölen sentezlerin tümünde üretilen ZnO partiköllerini eliptik veya çubuksu morfolojide anizometrik yapıdadırlar. Yaş kimyasal metotlar ile üretilen ZnO kristallerinde benzer morfolojilerin oluşumu, Li ve ark. [78] tarafından, büyüme birimlerinin (embriyo) gelişimini ve bu birimlerin katı yüzeyinde kristale dahil oluşlarını temel alan bir büyüme mekanizması ile açıklanmıştır. Bu hipoteze göre büyüme birimleri, çözeltide katyon ve OH⁻ iyonlarının tepkimesiyle meydana gelen OH⁻ kompleksleridir. Bu komplekslerdeki koordinasyon sayısı, katyonun kristal yapıda sahip olduğu koordinasyon sayısı ile aynıdır. Dolayısıyla, wurtzite yapısında koordinasyon sayısı dört olan Zn'nin oluşturacağı kompleks Zn(OH)₄⁻² olmalıdır. Hidrotermal işlem sırasında reaktöre beslenen jel sıcaklıkla birlikte özölmekte ve çözelti aşırı doygunluğa ulaştığında Zn(OH)₄⁻² büyüme birimleri oluşmaktadır (Eşitlik 4.2) [78].



Kompleks oluşumundan sonra, çözeltide ısı transferi, iyonların difüzyonu ve moleköller ile iyonlar arasındaki tekrar düzenlenme hareketleri ile meydana gelen büyüme birimlerinin dehidratasyonu sonucu Zn_xO_y(OH)_z^{(z+2y-2x)-} kümeleri gelişmektedir. Bu kümelerin boyutu kritik bir değeri aştıktan sonra sistemde kararlı ZnO çekirdekleri oluşmakta (Eşitlik 4.3) ve bu çekirdekler büyüyerek ZnO tanelerinin çökelmesini sağlamaktadır [52,73,74].



x,y,z sırası ile kristal yapıdaki Zn^{+2} , O^{-2} , OH^- iyonlarının sayısını göstermektedir. Li ve ark. [78] kristal yüzeylerinin büyüme hızlarının ve buna bağlı olarak şeklin, büyüme birimleri tarafından oluşturulan tetrahedraların kristal yapıdaki dizilimleri ile ilişkili olduğunu öne sürmüşlerdir. Kristal yapının içinde tetrahedralar O^{-2} iyonlarını paylaşarak dizilirler. Kızıl ötesi (IR) ve Raman spektroskopisi analizlerine göre ise kristal yüzeyindeki tetrahedraların uçları OH^- ligandlarınca oluşturulmuştur. Tetrahedraların kristal yapı içerisindeki dizilimleri kristalografik yöne göre köşe, kenar veya yüzey paylaşımı ile gerçekleşir. Örneğin, ZnO kristalinde O^{-2} iyonları, [0001] yönü boyunca tetrahedraların sadece köşeleri, [0001] yönünde ise sadece yüzeyleri kullanılarak paylaşır (Şekil 6.16).



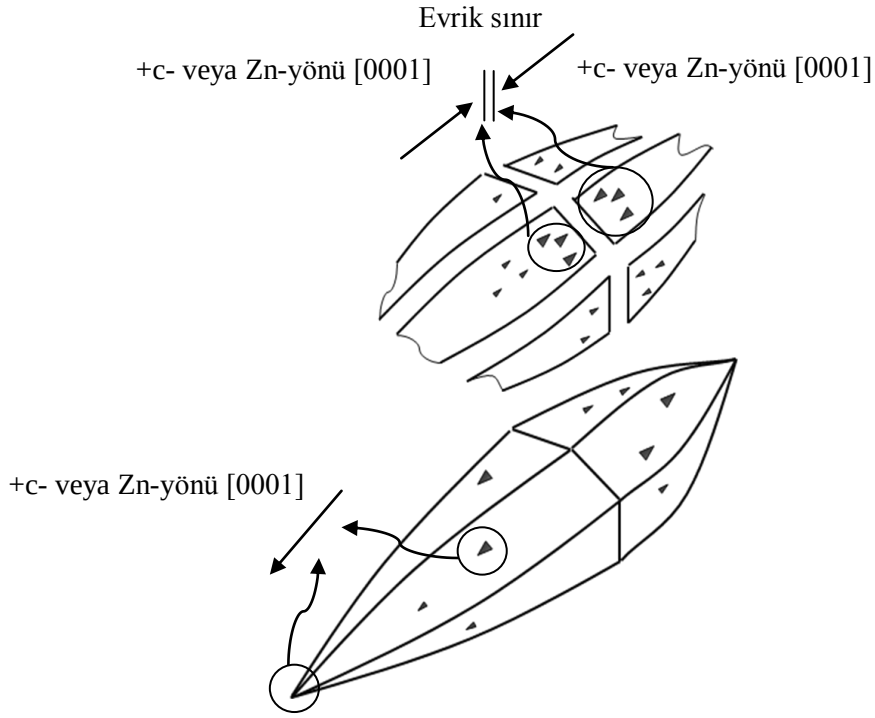
Şekil 6.16. (a) ZnO kristalinin ve (b) kristal yapıda atom dizilimlerinin şematik gösterimi [78]

ZnO kristalinde koordinasyon sayısı dört olduğuna göre köşe paylaşımına sahip [0001] yönündeki tetrahedra üç büyüme birimi ile daha bağ yapabilir. Benzer şekilde kenar paylaşımına sahip tetrahedra iki büyüme birimiyle daha bağ

yapabilirken, yüzey paylaşımına sahip tetrahedra yalnızca bir büyüme birimiyle daha bağ yapabilir. Böylece tetrahedraların bağlanma kuvvetleri köşe paylaşımına sahip olanda en büyük, yüzey paylaşımına sahip olanda ise en küçük değeri alır. Dolayısıyla kristalin köşe paylaşımına sahip olan yüzeyleri (0001) en hızlı büyürken, yüzey paylaşımına sahip olanları (000 $\bar{1}$) en yavaş hızda büyür. Kenar paylaşımına sahip prizmatik düzlemlerin büyüme hızları ise, zıt yöndeki iki bazal düzlemin büyüme hızlarının arasında bir değer alır. Li'nin [78] öne sürdüğü bu hipotezdeki düzlemlerin büyüme hızlarına göre, yaş kimyasal metotlarla sentezlenen ZnO partikülleri uygun çökeltme kinetikleri yakalandığında çubuksu yapıda gelişmelidir. Yaş kimyasal metotlarla sentezlenen ve benzer morfolojiye sahip ZnO tozlarının özelliklerinin incelendiği farklı çalışmalarda da çubuksu tanelerin [0001] yönünde (c-yönünde) büyüdükleri geçirimli elektron mikroskobu (TEM) analizleri ile gösterilmiştir [79-81].

Yukarıda verilen bilgiler doğrultusunda yapılan ilk değerlendirmeler sentezlenen eliptik veya çubuksu morfolojideki tozların prizmatik düzlemleri büyütecek şekilde c-doğrultusunda büyüdükleri yönündedir. Şekil 6.2'de verilen XRD desenindeki (10 $\bar{1}$ 0) pik şiddeti ile (10 $\bar{1}$ 1) pik şiddetleri arasındaki oranın (1.56), JCPDS kartındaki orandan (0.57) yüksek oluşu da prizmatik düzlemlerin geliştiğini göstermektedir (XRD numunesi hazırlanırken tozlara uygulanan kayma kuvvetinin, tozların uzun eksenlerini veya c-doğrultusunu analiz yönüne dik konuma getirmesi beklenmektedir). Ancak, Şekil 6.12'deki partikülde görülen düzlemsel hata ve dağlama izleri yapının çok daha karmaşık olabileceğine işaret etmektedir. Şekil 6.11 ve Şekil 6.12'de sunulan SEM resimleri birlikte incelendiğinde partiküllerin, yaklaşık olarak ortalarında bulunan bir düzlemsel hatanın iki yanında uca doğru sivrilerek, simetrik bir şekilde geliştikleri gözlenmektedir. P. Li ve ark. [54] hidrotermal yöntemle sentezledikleri anizometrik ZnO partiküllerinin, [0001] yönünde (+c-yönü) uç kısımda nokta şeklini alacak şekilde giderek inceldiklerini, [0001] yönünde ise (-c-yönü) daha düz yapıda olduklarını göstermişlerdir. Li ve ark. [78] ise yine hidrotermal yöntemle sentezlenen ZnO da piramit şekline sahip sivri uçların +c-yönü olduğunu bildirmişlerdir. Benzer morfolojiler hidrotermal yöntemle büyütülen ZnO tek kristalinde de gözlenmiştir [82]. Dolayısıyla, Şekil 6.11'de görülen

partiküller mikroskopik boyutta değerlendirildiğinde düzlemsel hatanın iki yanında +c-yönünün geliştiği ve oksijen düzlemlerinin (0001) birbirlerine baktığı bir yapının oluşturulduğu ($\leftarrow||\rightarrow$) söylenebilir. Diğer taraftan, bu bulgunun aksine, Şekil 6.12'deki hata düzleminin her iki yanında düzlemi işaret eden üçgen dağlama izleri, +c-yönünün hata düzlemini gösterdiğini ve hatanın birbirine bakan çinko düzlemlerince (0001) oluşturulduğunu ifade etmektedir ($\rightarrow||\leftarrow$). Bu durumda, görülen düzlemsel hata sistemde bulunabilecek safsızlıkların (Fe^{+2} ve Si^{+4} gibi) neden olabileceği evrik sınır hatası olabilir. Evrik sınır içeren ZnO tanelerinde hızlı büyüyen +c-yönü kapanmaktadır. Geriye yavaş büyüyen -c-yönleri ile bu iki yön arasında büyüme hızına sahip prizmatik yönler kalmaktadır. Dolayısıyla evrik sınır içeren taneler, hata sınırına paralel şekilde ikinci en yüksek hıza sahip prizmatik yönlerde büyüme eğilimindedirler [83-36,45,51]. Öyleyse bu hata yapısına sahip bir partikül, gelişimini eliptik veya çubuksu morfolojide değil plaka morfolojisine sahip olarak tamamlamalıdır (tanenin uzun eksenini hata yapısına dik değil paralel doğrultuda olmalıdır). Sentezlenen ZnO partiküllerinin yapılarının detaylı olarak incelenmesi tez çalışmasının dışında tutularak geçirimli elektron mikroskobu analizleri ile yürütülmektedir. Ancak yukarıda sunulan ilk gözlemler, yapıda bulunabilecek paralel evrik sınırların, iç kısımda +c-yönlerinin dışarı bakmasına ($\leftarrow||\rightarrow$), kabuk kısmında ise bu yönlerin hata sınırını göstermesine ($\rightarrow||\leftarrow$) neden olarak tabakalı bir yapı oluşturduğu yönündedir. Tabakalı yapının, polar eksenlerin 180° dönmesiyle, prizmatik yönlerde homoepitaksial büyümeyle oluştuğu önerilmektedir. Parlatılmış partiküle ait SEM resminde (Şekil 6.13) görülen uç kısımlara bakan dağlama izleri, partikülün çekirdeğinde +c-yönlerinin dışa doğru geliştiğini göstermekte ve yapının tabakalı olduğu hipotezini doğrulamaktadır. Önerilen bu yapı, Şekil 6.17'te şematize edilen eliptik ZnO partikülü ile özetlenmektedir.



Şekil 6.17. Anizometrik ZnO partiküllerinde gözlenen hata yapısının şematik gösterimi

Şekil 6.17’te görüldüğü gibi;

- i) Partiküller eliptik morfolojide, tane uçlarına doğru sivrilen uzamış yapıya sahiptirler.
- ii) Partiküllerin yaklaşık olarak ortalarında düzlemsel bir hata bulunmaktadır.
- iii) Düzlemsel hatayı işaret eden dağlama izleri, bu hatanın birbirlerine bakan iki çinko yüzeyi tarafından $(0001) \parallel (0001)$ ($\rightarrow \parallel \leftarrow$) oluşturulan evrik sınır olabileceğini göstermektedir.
- iv) Üst tabakadaki dağlama izleri, +c-yönlerinin evrik sınıra doğru olduğunu işaret ederken, tanelerin plaka değil uçlara doğru sivrilen uzamış yapısı ve parlatılmış partiküllerin iç kısmındaki dağlama izleri bu yönlerin hata düzleminden dışarı doğru olduğunu göstermektedir.

Sentezlenen tozların yüksek sıcaklık kararlılıkları üzerine yapılan çalışmalar tozların, 800 ve 900°C sıcaklıklarında morfolojilerini koruduklarını (Şekil 6.14 a ve b), 1000 ve özellikle 1100°C sıcaklıklarında ise damla şeklinde süreksizlik sergilediklerini göstermektedir (Şekil 6.14 c ve d). Fiber veya visker gibi yüksek aspekt oranına sahip katılarda uzun eksen boyunca sinüzoidal düzensizlikler şeklinde görülen bu yapı Plateau - Rayleigh kararsızlığı olarak adlandırılmaktadır [84-88]. Çubuksu yapılardaki bu bozunum süreci için itici güç, sistemde bulunan morfolojik düzensizliklerin yarattığı kimyasal potansiyel farkıdır [87]. Şekil 6.14 d’de görülen yapı 1100°C’nin üzerindeki sıcaklıklarda eliptik partikülün tamamen bozularak küresel partiküller oluşturacağını işaret etmektedir. Partiküllerde 1100°C’de Plateau - Rayleigh kararsızlığı gözlenmesine rağmen, TGG tekniği ile ZnO-esaslı varistör üretiminde denenmişler ve 1100°C’de 2 saat süreyle sinterlenen numunelerde yönlenmeyi önemli derecede arttırmışlardır. Partiküllerin kararlılıklarını koruyamamalarına rağmen yönlenme üzerinde oynadıkları rol 3. bölümde (8. Başlık) ayrıntılı olarak ele alınacaktır.

6.4. Genel Değerlendirme

Yönlenmiş çekirdekle kontrollü tane büyümesi tekniği (TGG) ile yönlenmiş mikroyapıya sahip ZnO-esaslı varistörlerin üretimi için gerekli olan anizometrik ZnO çekirdekleri hidrotermal yöntem ile sentezlenmiştir. Hidrotermal toz sentezi çalışmalarında derişim, pH, sıcaklık, zaman ve başlangıç hammaddesi değişkenlerine karşı üretilen tozların morfolojileri, tane boyutları ve tane boyut dağılımları incelenmiş ve elde edilen bulgular değerlendirilerek TGG tekniği için uygun toz özelliklerini veren sentez koşulları belirlenmiştir. Bu bulgulara göre çinkonitrathekhzahidrat başlangıç hammaddesi kullanarak 0.5 M derişiminde hazırlanan jelin 100°C’de 3 saat hidrotermal sentezi ile elde edilen tozlar TGG çalışmaları için en uygun özelliklere sahiptir. Taramalı elektron mikroskobu analizleri sentezlenen partiküllerin yaklaşık olarak ortalarında düzlemsel bir hata olduğunu göstermektedir. Bu hatayı işaret eden dağlama izleri, hatanın birbirlerine bakan iki çinko yüzeyi tarafından (0001)|| $\overleftarrow{(0001)}$ ($\rightarrow||\leftarrow$) oluşturulan

evrik sınır olabileceğini göstermektedir. Dağlama izleri, +c-yönlerinin evrik sınıra doğru olduğunu işaret ederken, tanelerin plaka değil uçlara doğru sivrilen uzamış yapısı bu yönlerin hata düzleminden dışarı doğru olduğunu göstermektedir. Bu bulgular doğrultusunda sentezlenen partiküllerin yapısı için; iç kısımda +c-yönlerinin dışa, kabuk kısmında ise içe baktığı, paralel evrik sınırlar içeren tabakalı bir dizilim önerilmiştir.

Sentezlenen tozların yüksek sıcaklık kararlılığı denendiğinde, 1000°C'nin üzerinde tozlar Plateau-Rayleigh kararsızlığı sergilemişlerdir. Ancak buna rağmen, TGG tekniği ile varistör üretiminde denenmişler ve 1100°C'de 2 saat süreyle sinterlenen numunelerde yönlenmeyi önemli derecede arttırmışlardır.

7. YÖNLENMİŞ MİKROYAPIYA SAHİP ZnO-ESASLI VARİSTÖRLERDE MİKROYAPI-ELEKTRİKSEL ÖZELLİK İLİŞKİSİ

Çinko oksit esaslı varistörler sahip oldukları doğrusal olmayan akım-voltaj (I-V) karakteri ve yüksek enerji absorplama kapasiteleri sayesinde elektrikli cihazları veya elektronik devreleri voltaj dalgalanmalarına karşı koruyan seramik malzemelerdir [5,15]. Keşiflerinden bugüne kadar, ZnO-esaslı varistörlerde elektriksel performansı arttırmak için yapılan çalışmalar temelde, elektronik ve mikroyapıyı kontrol eden varistör kimyası ve sinterleme koşulları üzerinedir [5,14,15]. Varistör teknolojisinde günümüzdeki eğilim ise, elektronik cihazlarda artan devre yoğunluklarına bağlı olarak, diğer birçok katı hal bileşeninde olduğu gibi boyutsal küçülme ve fonksiyonelliğin artırılmasını sağlayacak üretim teknolojilerinin geliştirilmesi yönündedir [8,9]. Örneğin; yeni nesil düşük voltaj varistörlerinden elektrostatik boşalmaya karşı koruma sağlamakla birlikte elektromanyetik girişimi de azaltmaları beklenmektedir [89]. Varistörlerden istenen elektiksel özelliklerin çok daha küçük hacimlerde kontrolü, iletim modelini temel alan yeni mikroyapı tasarımlarının geliştirilmesini gerekli kılmaktadır.

ZnO esaslı varistörlerde iletim modeli kompozisyona ve uygulanan ısıl rejime bağlı olarak gelişen tane sınırlarındaki elektronik yapı üzerine kuruludur. Kompozisyon, üreticiden üreticiye farklılıklar gösterse de temelde % 90'ın üzerinde ZnO ile Bi_2O_3 , Sb_2O_3 , CoO , Cr_2O_3 , Mn_3O_4 ve NiO gibi katkıları içerir [5,7]. Kullanılan bu katkıların ısıl rejim süresince mikroyapıda dağılımı, doğrusal olmayan I-V davranışının gelişimini sağlar [15]. Bizmut iyonlarının tane sınırlarına çökmesi alıcı tipi arayüz bölgeleri oluşturur. Bu arayüz bölgeleri iletim elektronlarını hapseder ve geride tane sınırının her iki yanında da pozitif olarak yüklü bölgeler oluşmasına neden olurlar. Böylece tane sınırlarında, belirli bir eşik voltajının altında akım geçmesini engelleyen elektrostatik bariyerler (çift Schotkky bariyeri modeli) meydana gelir [90-93]. Tek bir ZnO-ZnO tane sınırı için eşik voltajı yaklaşık olarak 3 V'dur. Varistörün sahip olduğu eşik voltajı ise verilen bir kalınlık için iki elektrot arasındaki tane sınırı veya ZnO tanelerinin

sayısı ile ilişkilidir. Dolayısıyla farklı uygulamalarda kullanılacak farklı eşik voltajı değerlerine sahip varistörler mikroyapıda ZnO tane boyutu kontrol edilerek ve/veya malzeme kalınlığı ayarlanarak üretilebilir [15]. Uygulanan voltaj eşik voltajı değerini aştığı zaman, tane sınırlarındaki elektrostatik bariyerler çöker ve malzeme bu noktadan sonra belirli bir aralıkta doğrusal olmayan akım-voltaj davranışı sergiler. Bu bölgede varistör, iletken hale geçerek oluşan yüksek miktardaki akımı üzerinden geçirmeye başlar ve böylece devreyi koruma görevini yerine getirir. Bu bölgedeki davranışı kontrol eden parametreler kantitatif olarak henüz anlaşılamamıştır. Ancak ZnO tane ve tane sınırı arasındaki elektriksel direnç farkının doğrusal olmayan davranışı arttırdığı bilinmektedir [5]. Görüldüğü gibi varistör davranışı temel olarak tane sınırlarındaki elektronik yapıya bağlı olarak gelişmektedir. Elektronik yapının kontrolü genelde varistör özelliğini arttırıcı Co, Mn, Cr gibi katkıları kullanılarak veya bu katkıların ve oksijenin difüzyonunu kontrol eden ısı rejimleri uygulanarak sağlanmaktadır [5,15]. Bunlarla birlikte, diğer yarıiletkenlerde olduğu gibi varistörlerde de tane sınırı açısının ve tane sınırı oryantasyonunun elektronik yapı üzerinde önemli etkileri olduğu bilinmektedir.

Saf ZnO üzerine yapılan çalışmalar, tane sınırı oryantasyonuna bağlı olarak gelişen arayüzdeki elektronik yapının sisteme doğrusal olmayan I-V özelliği kazandıracak nitelikte olmadığını göstermiştir [94,95]. Bu çalışmalar, tane sınırında bağ yapmamış veya tane içiyle farklı koordinasyon sayısına sahip atomların elektronik bant boşluğunda derin bölgeler meydana getirmediğini ortaya koymuştur. Ancak, katkılı ZnO'da tane sınırlarının elektronik yapısının, tane sınırı oryantasyonuna göre önemli derecede değiştiği gözlenmiştir. Leach [96,97] ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃ sisteminde, elektron demeti ile indüklenmiş akım kullanarak farklı tane sınırlarında elektronik yapının da farklı olduğunu göstermiş ve bunu tane sınırı oryantasyonuna bağlamıştır. Sato ve ark. [95] Pr katkılı ZnO tek kristalleri belirli açılarda birleştirerek farklı oryantasyondaki tane sınırlarına benzetim yapmışlar ve doğrusal olmayan davranış ile tane sınırı oryantasyonu arasındaki ilişkiyi göstermişlerdir. Bu çalışmaya göre tane sınırı uyumsuzluğu arttıkça Pr iyonunun yerleşebileceği uygun bölgelerin sayısı da artmaktadır. Pr katkısı, Bi gibi tane sınırlarında alıcı tipi hata oluşturduğu için doğrusal olmayan I-V

katsayısı (α), Pr konsantrasyonu ile ilişkili olarak değişmektedir. Buna bağlı olarak, yapılan çalışma α 'nın, tane sınırı oryantasyonu ile ilişkili olarak değiştiğini ortaya koymaktadır [95].

Pr, Bi gibi varistör yapıcı katkıların segregasyonu tane sınırı oryantasyonuyla birlikte tane sınırı düzlemiyle de ilişkilidir. Clarke [22] ZnO-esaslı varistörlerde sürekli sıvı fazın bulunduğu tane sınırlarının, komşu iki taneden en az birinin bazal düzlemince oluşturulduğunu gözlemlemiştir. Elfving ve ark. [98] ZnO kristalinin sahip olduğu polar yapının ZnO tanesi ile bizmutça zengin sıvı faz arasındaki dihedral denge açısını etkileyebileceğini önermişlerdir. Luo ve Chiang [99] Bi₂O₃ katkılı ZnO tozlarının yüzeylerinde anizotropik amorf film oluşumu gözlemlemiştir. Bu çalışmada, tozların {1 $\bar{1}$ 00} yüzeylerinde film oluşmamasına rağmen hemen hemen tüm {11 $\bar{2}$ 0} yüzeylerinin Bi₂O₃'ce zengin filmle kaplı oldukları gösterilmiştir. Gözlenen anizotropi ZnO'nun {11 $\bar{2}$ 0} yüzeyleri ile Bi₂O₃'ce zengin filmdeki hücrelerin uyumluluğuna bağlanmıştır. Luo ve Chiang [100] bir başka çalışmalarında ZnO tek kristalinin Bi₂O₃'ce zengin sıvı faz tarafından anizotropik olarak ıslatılmasını yine kristalin yüzeyinde anizotropik olarak gelişen amorf yüzey filmleri oluşumuna bağlı olarak göstermişlerdir. Doğrusal olmayan I-V karakterinin oluşumu için varistör mikroyapısında ZnO taneleri arasında üç boyutlu sürekli bir ağ oluşumunun gerekli olmadığı bilinmesine rağmen Bi₂O₃'ce zengin sıvı fazın taneleri ıslatma derecesi hem sinterleme hem de elektriksel özellikler üzerinde önemli bir rol oynamaktadır [101,102]. Çünkü, Bi₂O₃ sinterleme süresince ZnO tanelerini katkılarken tanelerin elektriksel direncini etkileyen iyonları taşımaktadır. Ayrıca soğutma sırasında tane sınırlarına segrege olan bizmut oksitçe zengin fazın kalınlığı tane sınırının elektriksel karakterini belirlemektedir [103-105]. Görüldüğü gibi tane sınırı düzlemleri, Bi₂O₃'ce zengin sıvı fazın anizotropik ıslatma karakterine ve tane sınırı oryantasyonu ise katkıların yerleşebileceği bölgelere bağlı olarak elektriksel özellikler üzerinde önemli rol oynamaktadır. Dolayısıyla, tane sınırlarının manipülasyonuna imkan tanıyan mikroyapı tasarımları, Bi₂O₃'ce zengin sıvı fazın dağılımını etkileyerek varistörün elektriksel performansını kontrol edebilir.

ZnO-esaslı varistörlerde tane sınırları gibi elektriksel özellikleri etkilediği düşünülen bir diğer düzlemsel hata evrik tane sınırlarıdır. Evrik tane sınırları ZnO-esaslı varistörlerin mikroyapısında Sb_2O_3 , TiO_2 , SnO_2 , Fe_2O_3 , In_2O_3 gibi katkılara bağlı olarak gelişmektedir. Geçirimli elektron mikroskobu çalışmaları (TEM) bu sınırların tek bir tabaka katkı atomu ile kaplı olduğunu ve sınırın her iki yanında Zn^{+2} atomlarınca oluşturulan (0001) düzlemlerinin birbirlerine baktığını göstermektedir [36,106]. Evrik sınırlar, mikroyapıda ZnO tane büyümesi üzerine önemli bir rol oynamakta ve böylece varistörün eşik voltajını belirlemek için mikroyapı tasarımında kullanılabilir [45,47,49,107,108]. Rečnik ve ark. [36] evrik sınırların tane sınırlarında oksijen yüzeyini açıkta bırakmaları nedeniyle, daha yüksek bir potansiyel bariyere sebep olarak doğrusal olmayan davranışı geliştireceklerini önermişlerdir. Lee ve Maier [109] $(000\bar{1})|| (000\bar{1})$ ve $(0001)|| (0001)$ düzlemlerinden bir araya getirilmiş ZnO çift kristal sistemlerinin elektriksel özelliklerini inceledikleri çalışmalarında $(000\bar{1})|| (000\bar{1})$ yapısında, Rečnik ve ark. [36] önermelerine paralel olarak daha yüksek bariyer etkisi gözlemlenmiştir. Pozitif polariteye sahip (0001) yüzeyleri ise önemli derecede varistör özelliği göstermemiştir. Lee ve Maier [109] bu bulgulara bağlı olarak evrik sınır içeren varistörlerin, düşük bariyer etkisine sahip Zn^{+2} yüzeyleri kapandığı için daha yüksek elektriksel performans sergileyeceğini önermişlerdir. $(0001)|| (0001)$ yüzeylerinden bir araya getirilmiş Co katkılı çift kristal sisteminin elektriksel özellikleri Oba ve ark. [110] tarafından da çalışılmış ve doğrusal olmayan akım voltaj karakteri gözlenmiştir. Bununla birlikte, Haskell ve ark. [111] ticari ZnO-esaslı varistörlerde mikro kontak ile elektriksel ölçümler gerçekleştirmiş ve evrik sınırların tane sınırlarıyla benzer I-V özelliği taşıdıklarını ancak daha yüksek eşik voltajına sahip olduklarını göstermişlerdir. Dolayısıyla, varistörün elektriksel performansı, mikroyapıda tane sınırlarıyla birlikte evrik sınırların kontrolüyle de ilişkilidir.

Yukarıda özetlenen çalışmalar, ZnO esaslı varistörlerin mikroyapısında ZnO-ZnO tane sınırı yapısının kontrolünün aynı zamanda elektrostatik bariyerlerin ve ilişkili olarak varistörün elektriksel özelliklerinin de kontrolü anlamına geldiğini göstermektedir. Mikroyapının kristallografik olarak yönlendirilmesi, kristal yapıya ve yönelme tipine bağlı olarak belirli yönlerde

uyumlu tane sınırları meydana getireceği için tane sınırı kontrolünde önemli derecede rol oynayabilir. Daha önceki bir çalışmamızda [10], yönlendirilmiş çekirdeklerle kontrollü tane büyümesi tekniği (Templated Grain Growth-TGG) ile yüksek derecede yönlenmeye sahip ZnO-esaslı varistörlerin üretilebilirlikleri gösterilmişti. TGG tekniğinde, çekirdek görevi görececek iri ve anizometrik partiküller ince toz matrisi içerisinde, yüksek kayma kuvveti içeren şekillendirme süreçleri (şerit döküm ve ekstrüzyona gibi) ile yönlendirilirler. Isıl işlem süresince, anizometrik partiküllerin ince matris tanelerini yutarak büyümesi nihai mikroyapıda yönlenmenin gelişimi ile sonuçlanır [77,112-115]. Bu teknikle üretilen ZnO esaslı varistörlerin mikroyapısı; yönlenmiş anizometrik ZnO tanelerinin yanında, tane yönlenmesine bağlı olarak belirli yönlerde gelişen uyumlu ve eş tane sınırları, spesifik tane sınırı düzlemleri, yönlenmiş evrik sınırlar ve anizotropik ıslatmaya bağlı olarak tercihli şekilde dağılmış Bi_2O_3 'ce zengin sıvı faz gibi karakteristik özellikler sergileyebilir. Bu tür bir mikroyapı, yukarıda özetlenen ve birçoğunda tane sınırlarına benzetim yapabilmek için tek kristallerin kullanıldığı çalışmalar için model niteliği taşımaktadır. Bu nedenle, özellikle tane sınırı oryantasyonu ile elektriksel özellikler arasındaki ilişkinin daha iyi anlaşılabilmesi için yönlenmiş mikroyapıya sahip ZnO esaslı varistörlerin incelenmesi son derece önemlidir. Tane sınırı oryantasyonu ile elektriksel özellikler arasındaki ilişkilerinin açıklanması, ZnO-esaslı varistörlerde elektriksel performansın kontrolünü arttıracak için teknolojik olarakta değer taşımaktadır.

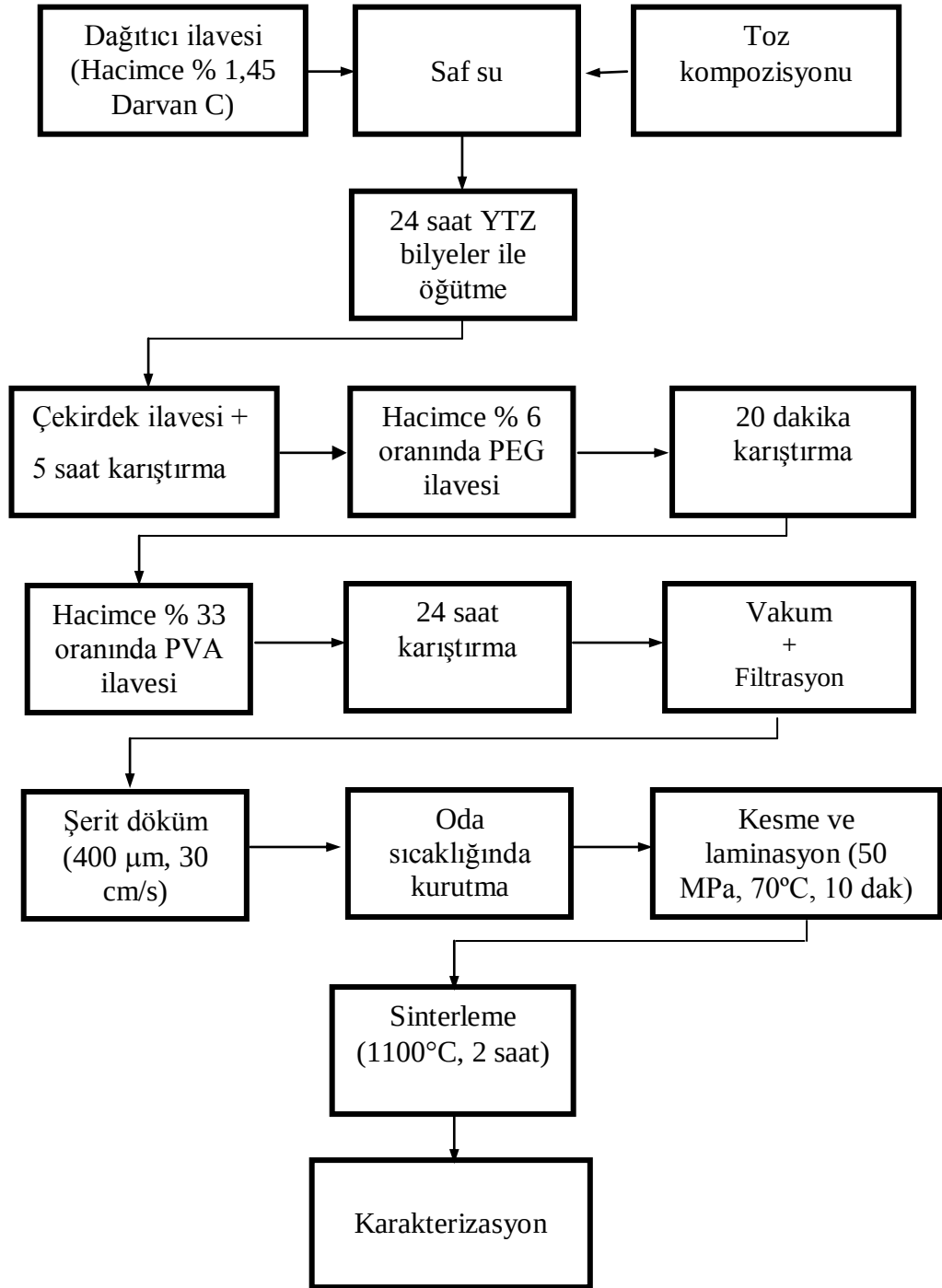
Tezin bu bölümünde sunulan çalışmanın amacı, TGG yöntemi ile üretilmiş ZnO-esaslı varistörlerde yönlenme ile elektriksel özellikler arasındaki ilişkinin incelenmesidir. Yönlenmiş varistörlerde mikroyapı ve yönlenme gelişimi ile elektriksel özellikler üç yönde de incelenmiş ve aynı kompozisyona sahip geleneksel mikroyapıdaki referans varistör numuneleriyle karşılaştırılmıştır.

7.1. Deneyisel Çalışmalar

7.1.1. Numune Üretimi

Bu çalışmada, tane büyümesini hızlandırıcı etkiye sahip molce %97 ZnO, %1 Bi₂O₃, %0.5 Co₃O₄, %0.5 SnO₂, %0.5 TiO₂ ve %0.5 Mn₃O₄ içeren düşük voltaj varistör kompozisyonu kullanılmıştır. Kullanılan oksitler yüksek kimyasal saflığa (>%99) sahiptir. Mn₃O₄, MnO₂ tozunun 1100°C’de 8 saat süreyle kalsinasyonu ile elde edilmiştir. Yukarıda verilen kompozisyon ile 3 farklı numune grubu üretilmiştir; şerit döküm yöntemi ile şekillendirilen çekirdek içermeyen (0T) ve %10 oranında anizometrik ZnO çekirdekleri içeren numuneler (10T) ve tek yönlü pres ile şekillendirilen çekirdek içermeyen numuneler (R).

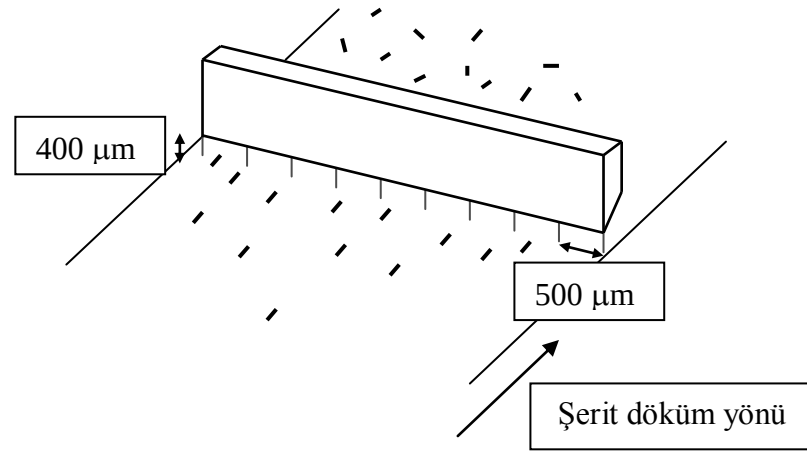
0T ve 10T numunelerinin hazırlanmasında kullanılan şerit döküm prosesine ait akım şeması Şekil 7.1’de sunulmuştur. Yukarıda verilen varistör kompozisyonu ile hazırlanan %33 oranında katı içeren süspansiyon, sulu sistemde itriya stabilize zirkonya bilyeler ile 24 saat değirmende öğütülmüştür. Anizometrik ZnO çekirdekleri içeren 10T kompozisyonunda, çekirdek miktarı kadar (%10) ticari ZnO tozu ilk karışımdan çıkartılarak kompozisyon hazırlanmıştır. Dağıtıcı olarak hacimce %1.45 oranında amonyum polimetakrilat (%25’lik çözelti, Darvan C, R.T. Vanderbilt Com., Inc.) solüsyonu kullanılmıştır. Öğütme basamağından sonra süspansiyonlar çekirdek ilavesi yapılmak üzere manyetik karıştırıcı üzerine aktarılmıştır. Çekirdek ilavesinden sonra 0T ve 10T süspansiyonlarının her ikisi de 5 saat daha manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Daha sonra süspansiyona, şerit döküm çamuru hazırlamak üzere gerekli olan plastikleştirici (katı bazda hacimce %6) ve bağlayıcı (katı bazda hacimce %33) ilaveleri yapılmıştır. Plastikleştirici olarak polietilen glikol (PEG 3000, Fluka, Steinheim, İsviçre) ve bağlayıcı olarak polivinil alkol (PVA 72000, Merck, Darmstadt, Almanya) kullanılmıştır. Şerit döküm ilavelerinden sonra çamur, organiklerin toz yüzeylerine absorplanması ve homojen bir biçimde dağıtılması için 24 saat süreyle daha karıştırılmıştır. Hazırlanan döküm çamuru, hava kabarcıklarının sistemden uzaklaştırılması için vakumda bekletilip, 104 µm’luk elekten geçirilmiştir.



Şekil 7.1. 0T ve 10T numunelerinin hazırlanmasında kullanılan şerit döküm prosesine ait akım şeması

Şerit döküm, Şekil 7.2’de sunulduğu gibi, iğnemsiz ZnO çekirdeklerin yönelme kalitesinin artırılması için 400 µm yüksekliğindeki doktor bıçağının

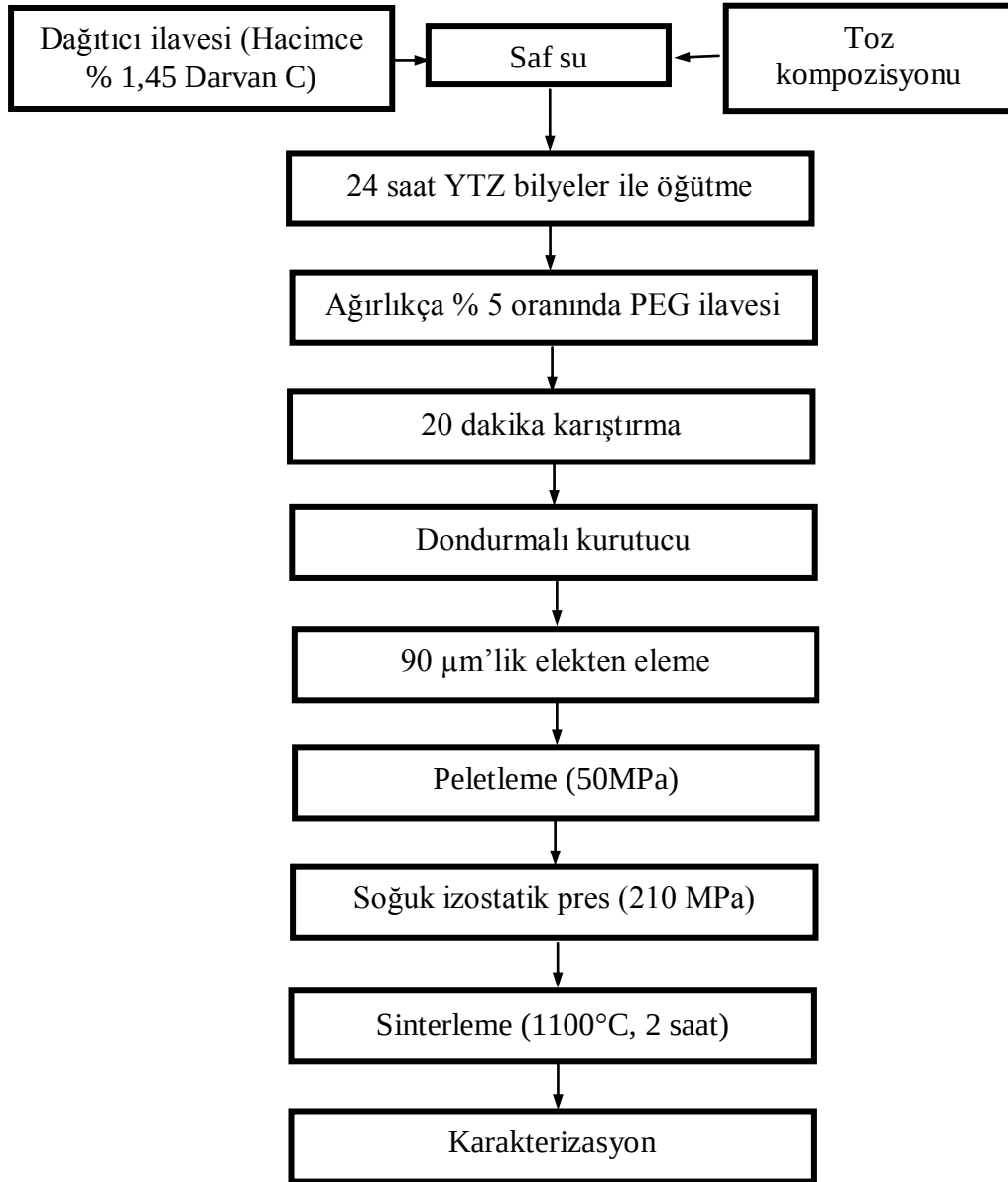
önüne 500 µm aralıklarla dizili iğnelerden oluşmuş bir tarak yerleştirilerek gerçekleştirilmiştir. Döküm, cam altlık üzerine 30 cm/sn hızla yapılmıştır. Oda sıcaklığında kurutulan dökümlerden 70 µm kalınlığında şeritler elde edilmiştir. Bu şeritler 2x2 cm² boyutlarında kesilmiş, döküm yönü göz önünde bulundurularak 30 katman üst üste dizilmiş ve 50 MPa basınç ve 70°C sıcaklıkta 10 dakika süre ile preslenmişlerdir (Carver Auto C, ABD). Preslenen numuneler tel kesme cihazı (Well Diamond Wire Saw, 3242, İsviçre) ile 7x6x2 mm boyutlarında kesilmişlerdir. Bağlayıcı giderme işlemi 1°C/dakika ısıtma hızı ile 550°C tepe sıcaklığında 30 dakika süre ile gerçekleştirilmiştir (Carbolite 1100 kül fırını, İngiltere).



Şekil 7.2. Şerit döküm yöntemi ile şekillendirmede kullanılan bıçağın şematik gösterimi

R kodlu numunelerinin hazırlanmasında kullanılan prosese ait akım şeması Şekil 7.3’de sunulmuştur. Proses öğütme basamağı sonuna kadar 0T ve 10T numunelerinin prosesi ile aynıdır. Öğütme sonrası süspansiyona bağlayıcı olarak ağırlıkça % 5 oranında polietilenglikol (PEG 3000, Fluka, Steinheim, İsviçre) ilave edilmiş ve 20 dakika süreyle karıştırılmıştır. Daha sonra süspansiyon negatif basınçta 24 saat süreyle dondurmalı kurutucu (Labconco FreeZone 6, ABD) ile kurutulmuş ve 90 µm’lik elekten elenmiştir. Elenen tozlar 50 MPa basınç ile

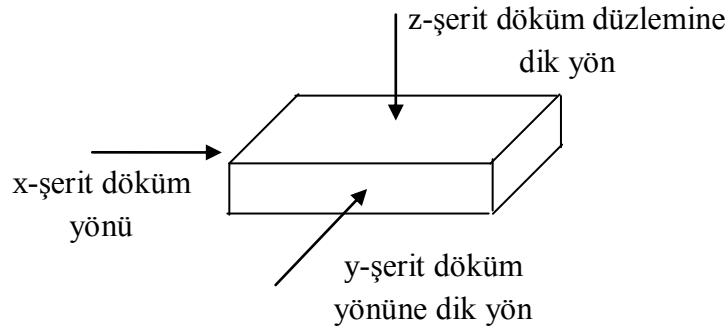
şekillendirilmiştir (Carver, ABD). Elde edilen peletler 210 MPa basınçta 2 dakika süreyle soğuk izostatik pres ile preslenmişlerdir. 0T ve 10T numuneleri de, R kodlu numunelerle benzer ham yoğunluklara sahip olmaları için aynı koşullarda soğuk izostatik pres ile preslenmişlerdir. Hazırlanan tüm numuneler (0T, 10T, R) normal atmosferde 1100°C sıcaklıkta 2 saat süreyle sinterlenmişlerdir (Protherm, Alser Teknik, Ankara, Türkiye).



Şekil 7.3. Tek yönlü presleme ile şekillendirilen numunelerin üretiminde kullanılan sürece ait akım şeması

7.1.2. Mikroyapı ve Yönlenme Karakterizasyonu

Hazırlanan numunelerde mikroyapı karakterizasyonu alan salım tabancalı taramalı elektron mikroskobu (FEG-SEM, Supra 50 VP, Zeiss, Almanya) ile incelenmiştir. Analizler şerit döküm numuneleri için Şekil 7.4’de gösterildiği gibi her üç yönden de yapılmıştır; x-şerit döküm yönü, y-şerit döküm yönüne dik yön ve z-şerit döküm düzlemine dik yön. Preslenmiş numunelerin (R) analizleri ise dikey kesitten gerçekleştirilmiştir. Mikroyapı analizleri öncesi ilgili numune yüzeyleri 0.04 µm boyutundaki koloidal silikaya kadar parlatılmış ve seyreltik hidroklorik çözeltisi ile 10 s süreyle kimyasal olarak dağlanmıştır (HCl:H₂O = 1:40). Faz dağılımı ve fazların kompozisyonları enerji dağılımlı x-ışınları spektrometresi (EDX, Oxford Instruments., İngiltere) ile dağlanmamış yüzeylerde incelenmiştir.



Şekil 7.4. Analiz yönlerinin şematik gösterimi.

Varistör numunelerinde morfolojik yönlenme SEM mikroyapılarının stereolojik analizleri ile değerlendirilmiştir (Image Tool, University of Texas Health Science Center, San Antonio, Teksas). Her bir yön ve her bir numune için 250 ile 500 arasında ZnO tanesi analiz edilmiştir. Tanelerin ana ve ikincil eksenleri, ana eksenle numune yüzeyi arasındaki açı (sapma açısı, θ), uzama oranı ve her bir tanenin yüzey alanı hesaplanmıştır. Tanelerin anizometrisi şerit döküm yöntemi ile hazırlanmış saf ZnO’nun (ZOT) stereolojik analizi sonucu elde edilen ortalama uzama oranına (1.5) göre değerlendirilmiştir. Buna göre uzama oranı 1.5’den yüksek olan taneler anizometrik olarak kabul edilmiş ve yönlenme

fraksiyonu bu taneler baz alınarak hesaplanmıştır. Mikroyapıda yönlenme fraksiyonu (f), maksimum $\pm 20^\circ$ sapma yapmış anizometrik tanelerin alanları toplamının tüm tanelerin alanları toplamına bölünmesiyle elde edilmiştir. Stereolojik analizler sonucu elde edilen yönlenme verileri March-Dollase [116] fonksiyonunun kullanımı ile yönlenme dağılımı parametresinin (r) hesaplanmasında kullanılmıştır (Eşitlik 7.1);

$$P(f, r, \theta) = f \{r^2 \cos^2 \theta + r^{-1} \sin^2 \theta\}^{-3/2} + (1-f) \quad (7.1)$$

θ = sapma açısı

f = yönlenme fraksiyonu

r = yönlenme dağılımı parametresi (yönlenme dağılımı parametresi r, 0'la 1 arasında değerler almaktadır. r değerinin 0'a yaklaşması yönlenme kalitesinin arttığını göstermektedir).

Ortalama tane boyutu çizgisel kesişme metodu ile ölçülmüştür. Yüksek derecede yönlenmiş anizometrik taneler içeren mikroyapıların analizleri için dikey ve yatay doğrultularda paralel çizgiler kullanılmıştır. Örneğin; tanelerin dikey doğrultuda yönlendiği bir mikroyapıda dikey çizgiler tanenin boyunu, yatay çizgiler ise enini hesaplamada kullanılmıştır. Morfolojik yönlenme gözlenmeyen mikroyapıların analizinde ise gelişigüzel çizilmiş çizgilerden yararlanılmıştır.

Tüm numuneler için mikroyapılardaki kristallografik yönlenme gelişimi x-ışınları difraktometresi (XRD, Rigaku, Rint 2200, Tokyo, Japonya) ile analiz edilmiştir. XRD analizleri $30-70^\circ$ arasında Cu $K\alpha_1$ ışınları kullanılarak yürütülmüştür. Yönlenme fraksiyonu, x-ışınları tabanlı yarı kantitatif bir yöntem olan Lotgering faktörü kullanılarak hesaplanmıştır (Eşitlik 7.2) [117].

$$f = (p - p_0) / (1 - p_0) \quad (7.2)$$

f = Lotgering faktörü (Lotgering faktörü, f, yönlenmemiş ve yönlenmiş numuneler için sırasıyla 0 ve 1 değerlerini almaktadır)

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

p_0 = yönlendirilmemiş numunedeki (00l) pikleri şiddetlerinin tüm piklerin şiddet toplamına oranı ($p_0 = \sum (00l) / \sum (hkl)$)

Varistör numunelerinin mikroyapılarında ki bölgesel yönlenmenin analizi için geri saçılan elektron difraktometresi (EBSD, HKL Technologies) analizlerinden yararlanılmıştır. EBSD ile elde edilen Kikuchi kırınım desenleri INCA Crystal yazılımı (Oxford Instruments, İngiltere) ile otomatik olarak çözülmüştür. EBSD analizleri şerit döküm numunelerde, ikincil elektron görüntüsü ve ters pole figürü haritaları çakıştırıldığında, morfolojik ve kristalografik yönlenmenin birlikte değerlendirilebilmesi için üç yönden de yapılmıştır. Oryantasyon dağılım parametresinin hesaplanması için Eş. 7.1’de sunulan March-Dollase denklemi ve (0001) EBSD pole figür verileri kullanılmıştır. Herhangi bir polar açığa ait şiddet, (0001) EBSD pole figürü verilerindeki o polar açısı için sayılan piksel değerleri toplanarak hesaplanmıştır. March-Dollase fonksiyonundaki f , yönlenme fraksiyonu ise INCA Crystal yazılımı (Oxford Instruments, İngiltere) ile 10° açısı toleransı verilerek hesaplanmıştır.

7.1.3. Elektriksel Karakterizasyon

Şerit döküm yöntemi ile üretilen varistör numunelerinin akım-voltaj (I-V) ve kapasitans-voltaj (C-V) karakteristikleri x-, y- ve z-yönlerinden (Şekil 7.4) analiz edilmişlerdir. R kodlu numunelerin analizleri ise preleme yönünden gerçekleştirilmiştir. Elektriksel karakterizasyon öncesi numunelerin ilgili yüzleri gümüş pasta ile elektrotlanmış ve numuneler 600°C ’de 15 dakika süre ile ısıtılma işlemi tabi tutulmuşlardır. Eşik voltajının (V_T) ve doğrusal olmayan katsayının (α) hesaplanması için 1 ve 10 mA/cm² akımlarda numunelerin nominal varistör voltajları (V_N) ölçülmüştür (Keithley 2410 yüksek voltaj kaynağı, ABD). α değerleri Eşitlik 7.3 de verilen formül ile hesaplanmıştır [5,15]. Sızıntı akımı 1 mA/cm²’deki nominal voltajın %75’inde ölçülmüştür.

$$\alpha = 1 / \log (E_2 / E_1) \quad (7.3)$$

$E_{1,2} = 1$ ve 10 mA/cm^2 akım yoğunluğu için gereken elektriksel alanlar (V)

Varistör numunelerin C-V karakteristikleri oda sıcaklığında, 100 Hz frekansta ve 0-100 V arasında, dijital voltmetre kontrollü (Keithley 2410 yüksek voltaj kaynağı, ABD) bir LCR metre (Agilent E4980A LCR metre, 20 Hz-2 MHz, harici DC bias bağlantısı - Agilent 16065A, US) ile ölçülmüştür. Verici yoğunluğu (N_D), bariyer yüksekliği (Φ_B), arayüz bölgelerinin yoğunluğu (N_s) ve fakirleşme bölgesi genişliği (L) Schottky bariyeri modeline ve bu modelin C-V ile ilişkisine göre aşağıda verilen eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır [118-120].

$$N_d = \frac{2D(V_2 - V_1)}{\epsilon_s S^2 d(C_2 - C_1)} \quad (7.4)$$

$$\Phi_B = (e\epsilon_s N_d S^2) / (8c_0^2 N^2) \quad (7.5)$$

$$L = \left(\frac{2\Phi_B \epsilon_s}{eN_d} \right)^{1/2} \quad (7.6)$$

$$N_s = \left(\left(\frac{2N_d \Phi_B \epsilon_s}{e} \right) \right)^{1/2} \quad (7.7)$$

N_d = verici yoğunluğu

Φ_B = bariyer yüksekliği

L = fakirleşme bölgesi genişliği

N_s = arayüz bölgelerinin yoğunluğu

D = numune kalınlığı

$V_{1,2}$ = doğrusal bölgede seçilen bias voltajları

ϵ_s = çinko oksitin dielektik sabiti

S = kesit alanı (elektrot alanı)

d = ortalama çinko oksit tane boyutu

$C_1 = ((1/C_1)-(1/2C_0))^2 \dots V_1$ voltajındaki kapasitans değeri

$C_2 = ((1/C_2)-(1/2C_0))^2 \dots V_2$ voltajındaki kapasitans değeri

N = tane sınırı sayısı

e = elektron yükü

7.2. Sonuçlar

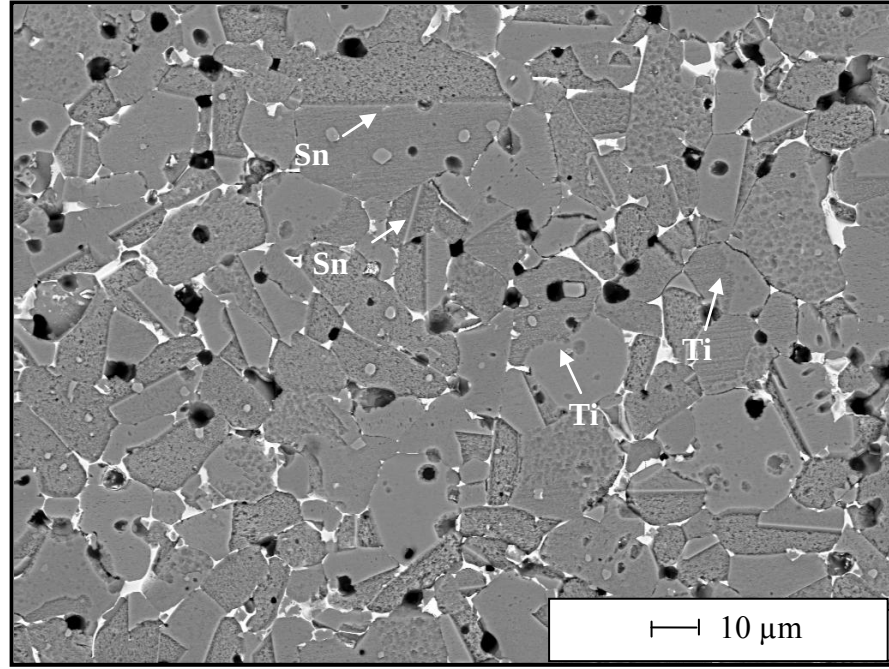
7.2.1. Mikroyapı ve Yönlenme Gelişimi

Stereolojik analizler ile elde edilen sonuçlar Çizelge 6.1’de özetlenmiştir. Bölüm 7.1.2’de değinildiği gibi dikey ve yatay doğrultularda tane boyutları sadece yüksek derecede morfolojik yönlenme gösteren mikroyapılar ve yönler için alınmıştır. Bu nedenle R kodlu numunede ve diğer numunelerin x-yönlerinde bu veriler (d_D ve d_Y) yer almamaktadır. Benzer şekilde, yönlenme gösteren mikroyapılarda düzensiz çizgilerin kullanıldığı doğrusal kesişim metodu uygulanmadığı için y- ve z-yönlerinde d verileri bulunmamaktadır.

Çizelge 7.1. 1100°C sıcaklıkta 2 saat süreyle sinterlenen R, 0T ve 10T numunelerine ait stereolojik analiz sonuçları. (d – ortalama tane boyutu, d_D ve d_Y – sırasıyla dikey ve yatay doğrultularda hesaplanan ortalama tane boyutları, σ – standart sapma ve AO – aspekt oranı)

	d ($\pm\sigma$) (μm)	d_D ($\pm\sigma$) (μm)	d_Y ($\pm\sigma$) (μm)	AO
R	10.3 (5.3)	-	-	1.85 (0.60)
0T-x	11.3 (4.2)	-	-	1.64 (0.46)
0T-y	-	12.5 (2.7)	7.7 (0.9)	1.94 (0.64)
0T-z	-	11.5 (3.3)	7.3 (1.0)	1.83 (0.60)
10T-x	12.5 (5.1)	-	-	1.54 (0.38)
10T-y	-	14.2 (3.0)	7.4 (0.4)	2.47 (0.86)
10T-z	-	12.6 (2.6)	7.5 (0.4)	2.42 (0.80)

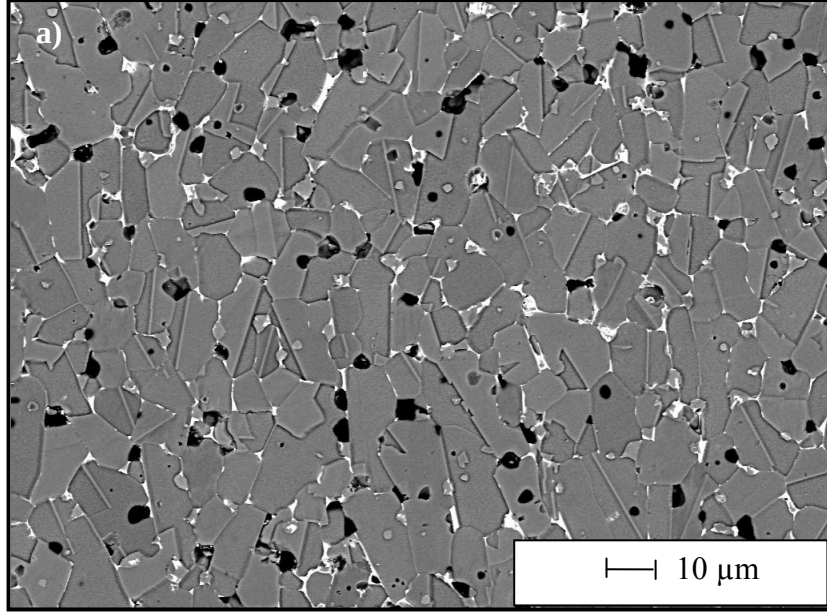
R kodlu numuneye ait mikroyapı resmi Şekil 7.5’de sunulmuştur. Ortalama tane boyutu yaklaşık 10 μm ($\sigma = 5$) ve aspekt oranı 1.85 olarak hesaplanan ZnO taneleri mikroyapı resminde görüldüğü gibi geniş bir tane boyutu dağılımı sergilemektedir. Bununla birlikte, mikroyapı analizleri iki farklı tip evrik sınırın varlığına dikkat çekmektedir; az sayıda düzensiz şekle sahip sınırlar ve yüksek miktarda düzgün evrik tane sınırları. Düzensiz şekle sahip olan evrik sınırların gelişimi, Makovec ve Trontelj [83] tarafından 1200°C’de sinterlenen ZnO-Bi₄Ti₃O₁₂ sisteminde gösterildiği gibi TiO₂ katkılı ZnO sistemlerinde karakteristiktir. Düzgün bir hat izleyen evrik sınırlar ise Daneu ve ark. [49,107] tarafından gösterildiği gibi SnO₂ katkılı ZnO sistemlerinde baskın olarak gelişmektedir.



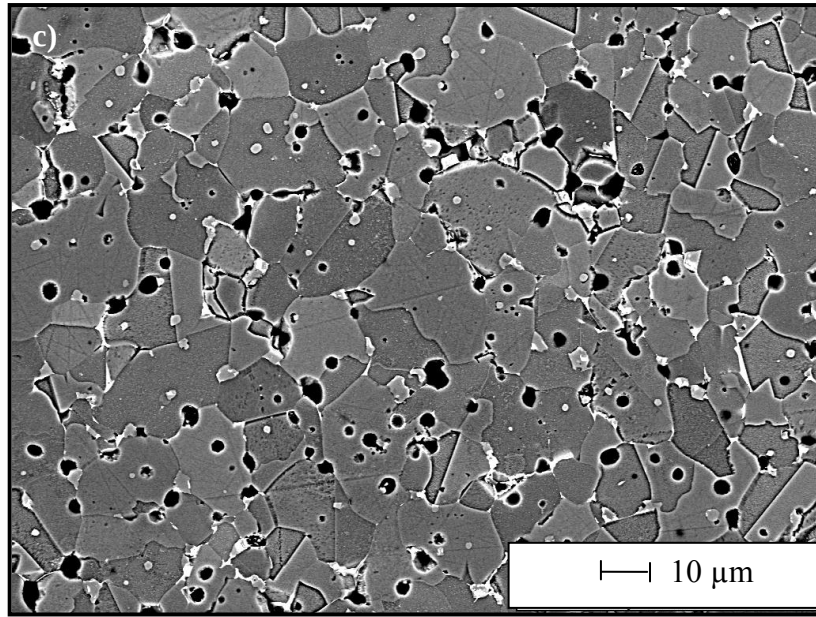
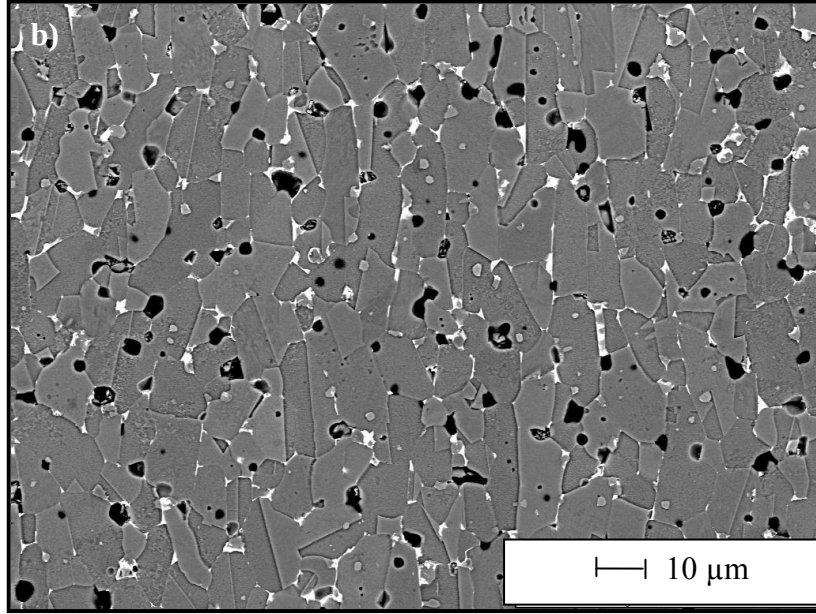
Şekil 7.5. 1100°C sıcaklıkta 2 saat süreyle sinterlenen R numunesinin kesitine ait SEM resmi. Oklar Sn- ve Ti-katkılarına bağlı olarak gelişen evrik sınırları göstermektedir

Şekil 7.6 a-c ve Şekil 7.7 a-c sırasıyla 0T ve 10T numunelerinin z-, y- ve x-yönlerinden alınan SEM resimlerini göstermektedir. 0T-z numunesinin mikroyapısı (Şekil 7.6 a), yüksek miktarda anizometrik taneler ve bunların arasında dağılmış az sayıda eş eksenli tanelerden oluşmaktadır. Bu yön için ölçülen uzama oranı R numunesine benzer şekilde 1.83 değerindedir. Ancak 0T-z mikroyapısında anizometrik taneler uzun eksenleri şerit döküm yönüne dik olacak şekilde yönlendirilerek sistemde önemli derecede morfolojik yönlenme meydana getirmiştir. Bu sisteme ait yönlenme fraksiyonu stereolojik analizler sonucu 0.58 olarak hesaplanmıştır. Şekil 7.7 a, sisteme % 10 oranında anizometrik ZnO çekirdeklerinin eklenmesiyle mikroyapıda anizometrik partikül sayısının, aspekt oranının ve yönlenme fraksiyonunun arttığını göstermektedir. Bu gözlemlerle uyumlu olarak aspekt oranı ve yönleme fraksiyonu için hesaplanan değerler sırası ile 2.42 ve 0.80'dir (Çizelge 7.1). 0T ve 10T numuneleri için benzer tane morfolojileri aspekt oranlarında bir miktar artış (0T ve 10T için sırasıyla 1.94 ve

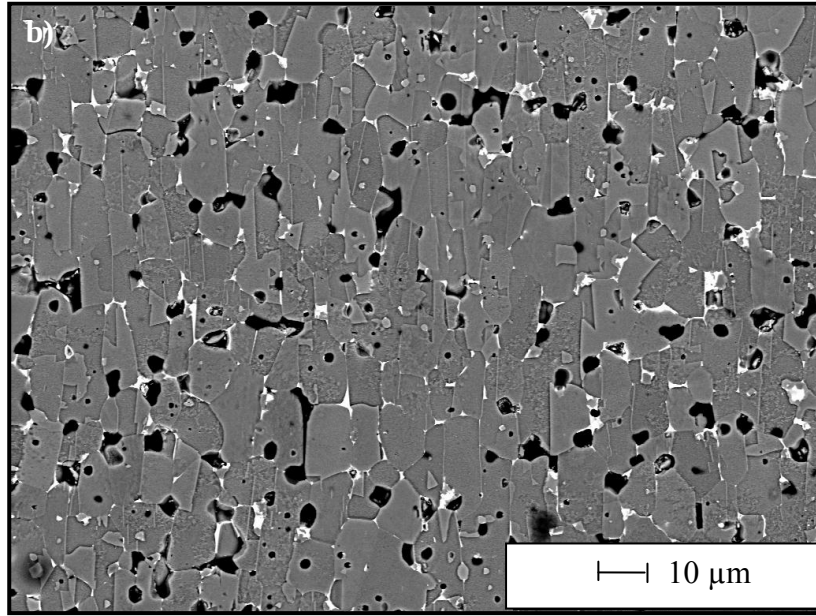
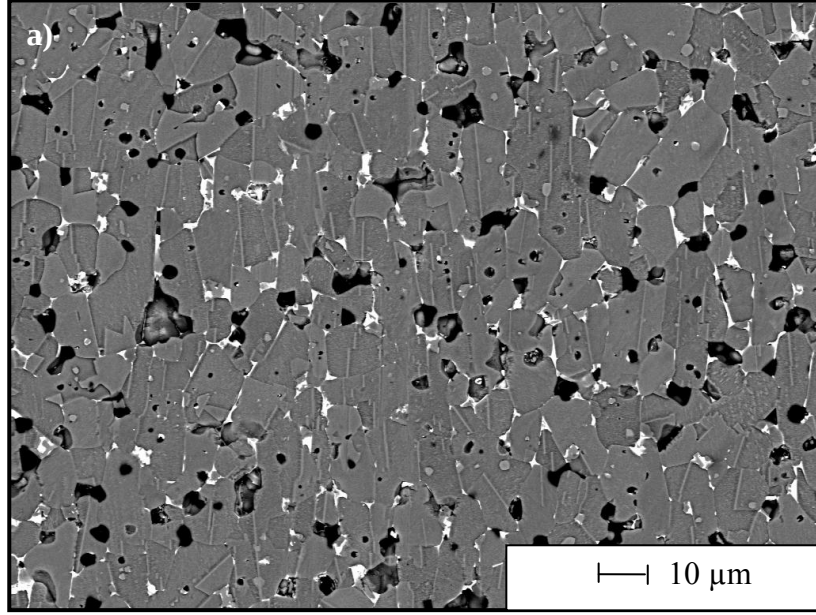
2.47) ile y-yüzeylerinde de gözlenmektedir (Şekil 7.6 b ve Şekil 7.7 b). Ancak bu yönde morfolojik yönelmenin z-yüzeyinden daha yüksek olduğu dikkat çekmektedir (Şekil 7.6 a ve Şekil 7.7 a).



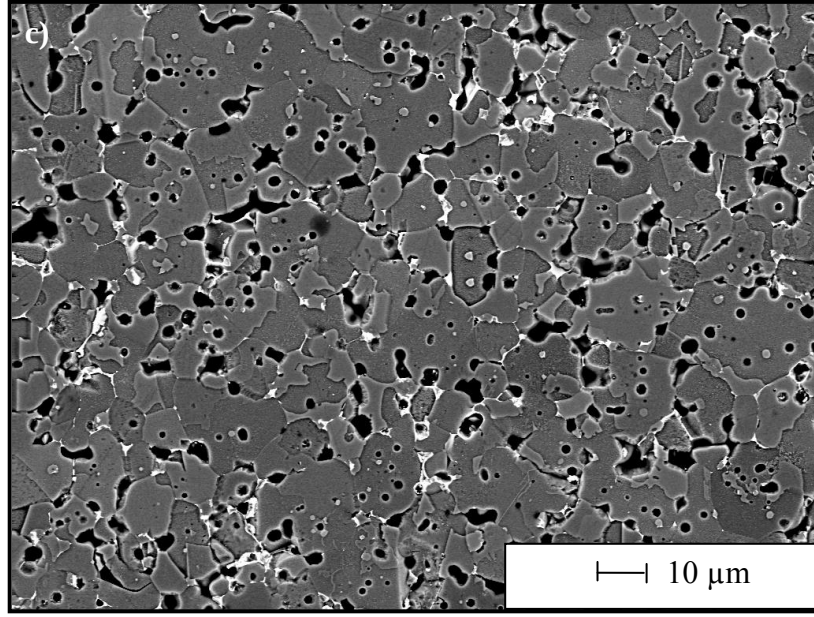
Şekil 7.6. 1100°C sıcaklıkta 2 saat süreyle sinterlenen OT numunelerine ait a) z-, b) y- ve c) x-yönlerinden alınan SEM görüntüleri



Şekil 7.6. (Devam) 1100°C sıcaklıkta 2 saat süreyle sinterlenen 0T numunelerine ait a) z-, b) y- ve c) x-yönlerinden alınan SEM görüntüleri



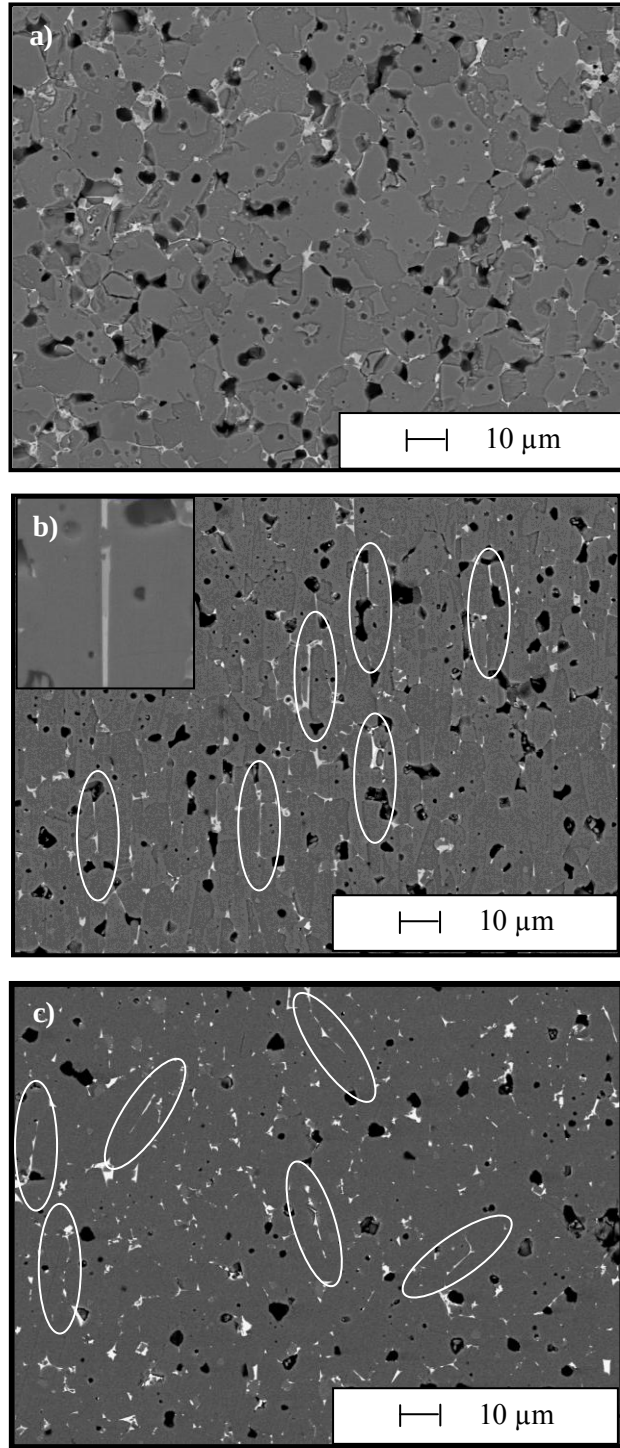
Şekil 7.7. 1100°C sıcaklıkta 2 saat süreyle sinterlenen 10T numunelerine ait a) z-,
b) y- ve c) x-yönlerinden alınan SEM görüntüleri



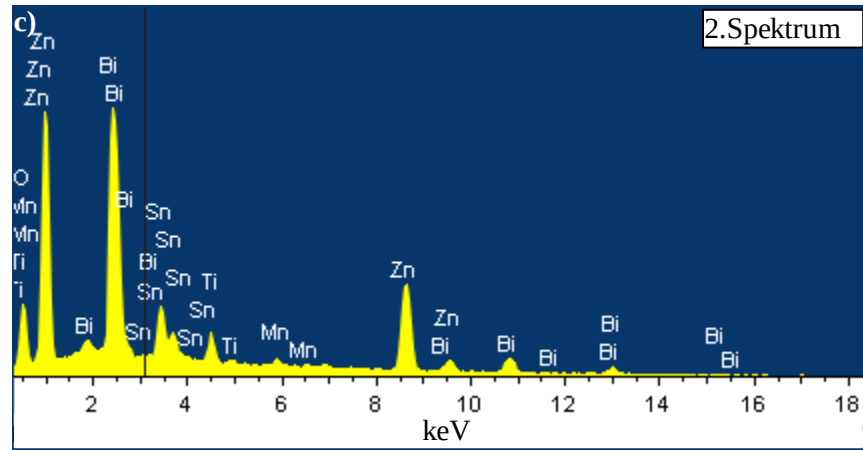
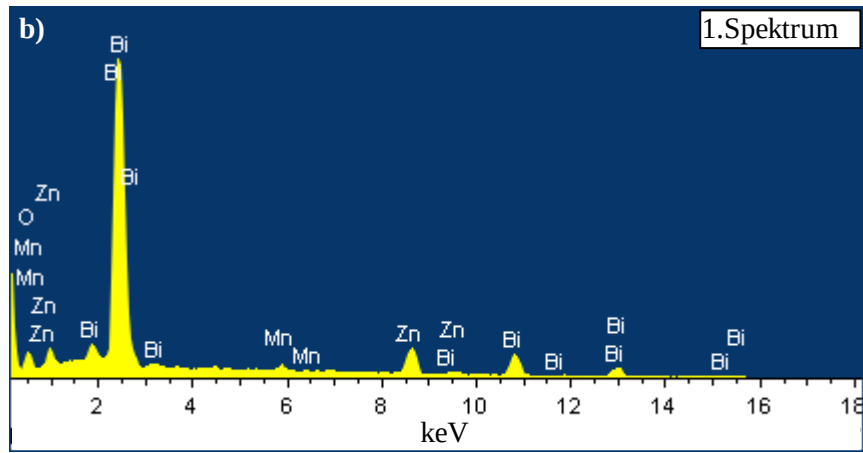
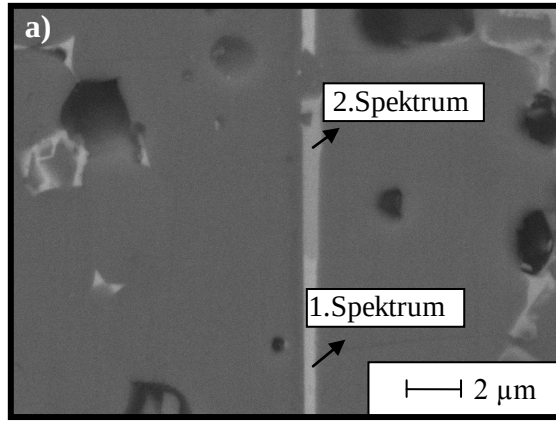
Şekil 7.7. (Devam) 1100°C sıcaklıkta 2 saat süreyle sinterlenen 10T numunelerine ait a) z-, b) y- ve c) x-yönlerinden alınan SEM görüntüleri

z- ve y-yönlerinden alınan SEM görüntüleri mikroyapılarda sadece tanelerin değil, evrik sınırlarında tane yönlenmesine bağlı olarak aynı şekilde yönlendiğini işaret etmektedir. 10T numunesine ait SEM görüntüleri (Şekil 7.7 a ve b) ayrıntılı olarak incelendiğinde Sn-tipi evrik sınırların basamaklar oluşturduğu gözlenmektedir. 0T numunesinde (Şekil 7.6 a ve b) ise Sn-tipi düz evrik sınırlar bu tür bir yapı göstermemektedir. Her iki sisteminde şerit döküm yönünden alınan mikroyapı görüntüleri (Şekil 7.6 c ve Şekil 7.7. c) tanelerin neredeyse eş eksenli olduklarını göstermektedir. 0T-x ve 10T-x için bulunan uzama değerleri sırası ile 1.64 ve 1.54'dür (Çiz. 7.1). Ayrıca bu yönde alınan analizlerde yönlenmeye bağlı olarak kalay katkılı evrik tane sınırı sayısının azaldığı görülmektedir. Ti katkılı evrik sınırlar ise hala gözlenebilmektedir. Bu durum 10T numunesinde daha yüksek yönlenmeyle ilişkili olarak daha baskın şekilde ortaya çıkmıştır. Şekil 7.6 ve Şekil 7.7'de verilen mikroyapılar ZnO tanelerinin, eksenleri şerit döküm yönüne paralel olacak şekilde yönlenmiş plakalar şeklinde büyüdüklerini önermektedir.

Şekil 7.8 a – c dağlanmamış 10T numunesine ait mikroyapıları x-, y- ve z-yönlerinden göstermektedir. x-yönünde ikincil fazlar (Bi_2O_3 'çe zengin faz, piroklor) çoğunlukla üçlü veya çoklu tane kesişim noktalarında küçük inklüzyonlar şeklinde yer almaktadır. (Şekil 7.8 a). Ancak, y ve z yönlerine bakıldığında bu fazların daha fazla bulunduğu ve tanelerin uzun eksenleri tarafından oluşturulan tane sınırları boyunca yayıldığı gözlenmektedir (Şekil 7.8 b ve c). Şekil 7.9'da, bu faza ait geri yansıyan elektron görüntüsü (a) üzerinden yapılan EDX analizleri (b ve c) ve Çizelge 7.2'de Şekil 7.9 c'de sunulan spektruma ait kantitatif EDX analiz sonucu verilmiştir. Geri yansıyan elektron görüntüsündeki kontrast ve kantitatif EDX analizleri faz içeriğinin yorumlanmasında kullanılmıştır. Buna göre açık renkte olan bölge ortalama atomik ağırlığı daha yüksek olan bizmutça zengin faza aittir. Bu bölgeden alınan EDX nokta analizi (Şekil 7.9 b) bu sonucu doğrular niteliktedir. Spektrumda yer alan Zn piki elektron demeti-numune etkileşim hacminden veya Bi_2O_3 'çe zengin fazda çözünen çinkodan kaynaklı olabilir. Koyu renkli fazdan alınan EDX spektrumu, Çizelge 7.2'de sunulan kantitatif elementer analiz ile birlikte incelendiğinde, $\text{Bi}:(\text{Sn}+\text{Ti})$ katyon oranının $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ yapısındaki 1:1 katyon oranına sahip piroklor faza yakın olduğu görülmektedir. Bu sonuç, uzun tane sınırlarının bizmutça zengin fazla birlikte piroklor fazla da kaplı olduğuna işaret etmektedir (Birçok farklı tane sınırından alınan EDX analizleri benzer sonuçlar göstermektedir).



Şekil 7.8. 10T numunesine ait (a) x-, (b) y- ve (c) z-yönlerinden alınmış SEM görüntüleri. (b)'de şekil içerisinde tane sınırının yüksek büyütmedeki görüntüsü sunulmuştur

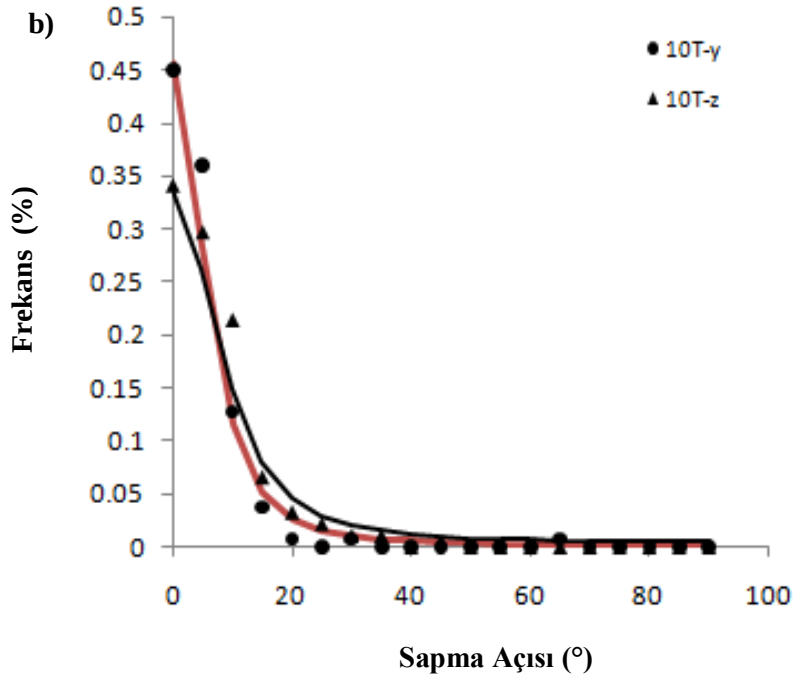
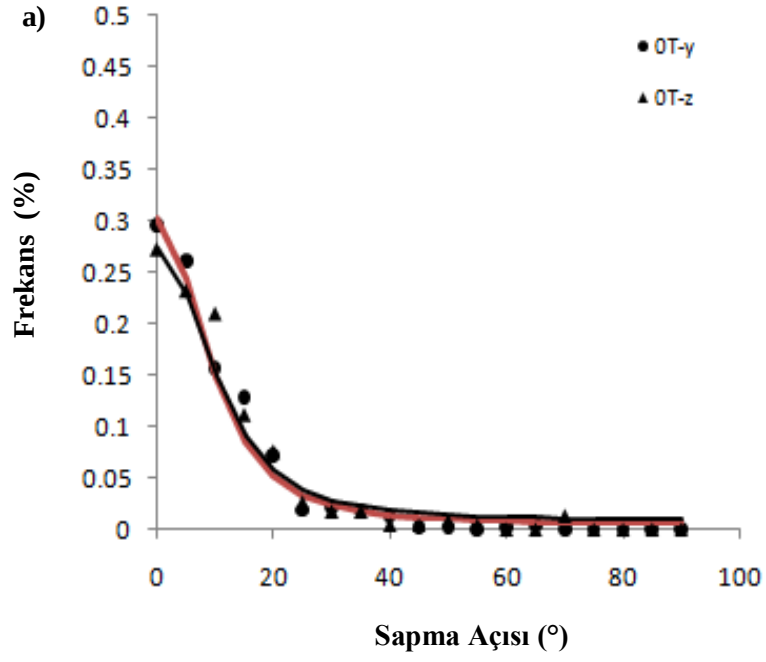


Şekil 7.9. a) 10T-y numunesinde ikincil fazdan EDX analizlerinin alındığı noktaları gösteren geri yansıyan elektron görüntüsü, b) ve c) sırasıyla, mikroyapıda gösterilen 1. ve 2. noktalara ait EDX spektrumları

Çizelge 7.2. Şekil 7.9 (c)'de sunulan EDX spektrumuna ait elementer analiz verileri

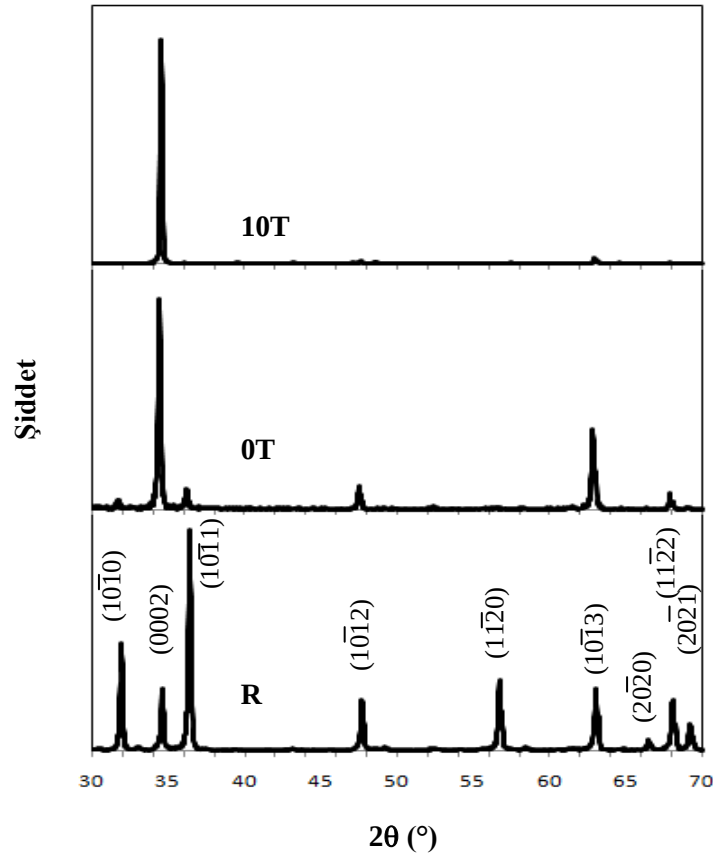
Element	% Ağırlıkça	% Atomik
O K	5.19	50.60
Ti K	1.15	3.74
Mn K	0.27	0.78
Zn K	11.83	28.22
Sn L	4.44	5.84
Bi M	14.51	10.82

Şekil 7.10 a) ve b) sırası ile 0T ve 10T numuneleri için bulunan sapma açıları dağılımının March-Dollase fonksiyonuna (Eş. 7.1) oturtulmasıyla elde edilen eğrileri göstermektedir. Stereolojik analizlerle r parametresinin hesaplanmasında yine stereolojik analizlerle elde edilen yönlenme fraksiyonu kullanılmıştır. 0T numunesinin z- ve y-yönleri için hesaplanan r parametreleri sırası ile 0.38 ve 0.36 iken 10T numunesi için hesaplanan değerler 0.34 ve 0.27'dür. Elde edilen sonuçlar mikroyapı gözlemlerini destekler niteliktedir. Buna göre sisteme çekirdek ilavesi sadece anizometrik tanelerin sayısını arttırmamakta aynı zamanda mikroyapıyı düzenleyerek yönleme kalitesini de yükseltmektedir. Ayrıca y-yönünde yönlenme kalitesi z-yönüne göre her iki sistemde de daha yüksektir. Bu durum 10T numunesinin mikroyapısında daha belirgindir.



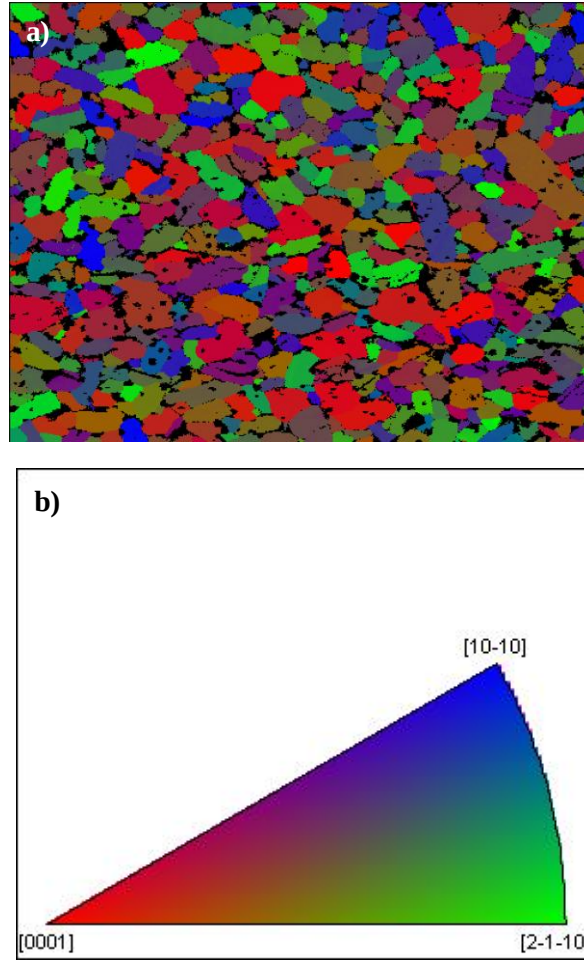
Şekil 7.10. a) 0T ve b) 10T numunelerinin y- ve z-yönleri için hesaplanan sapma açılarının March-Dollase fonksiyonuna oturtulmasıyla elde edilen dağılım.

Şekil 7.11’de R, 0T ve 10T numunelerine ait XRD desenleri sunulmuştur. R ve 0T numunelerinin XRD desenleri karşılaştırıldığında 0T’ye ait desende (0002) pik şiddetinin artarken diğerlerinin azaldığı gözlenmektedir. 10T numunesinin deseninde ise sadece iki pik ayırt edilebilmektedir; yüksek şiddetteki (0002) piki ve düşük şiddetteki ($10\bar{1}3$) piki. XRD verilerinden hesaplanan Lotgering faktörü 0T için 0.52 bulunurken 10T için 0.98 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar numunelerde morfolojik yönelme yanında kristallografik yönelmenin de geliştiğini ve yönelmenin % 10 oranında çekirdek ilavesi ile arttırılabildiğini göstermektedir.



Şekil 7.11. 1100°C sıcaklıkta, 2 saat süreyle sinterlenen R, 0T ve 10T numunelerine ait XRD desenleri

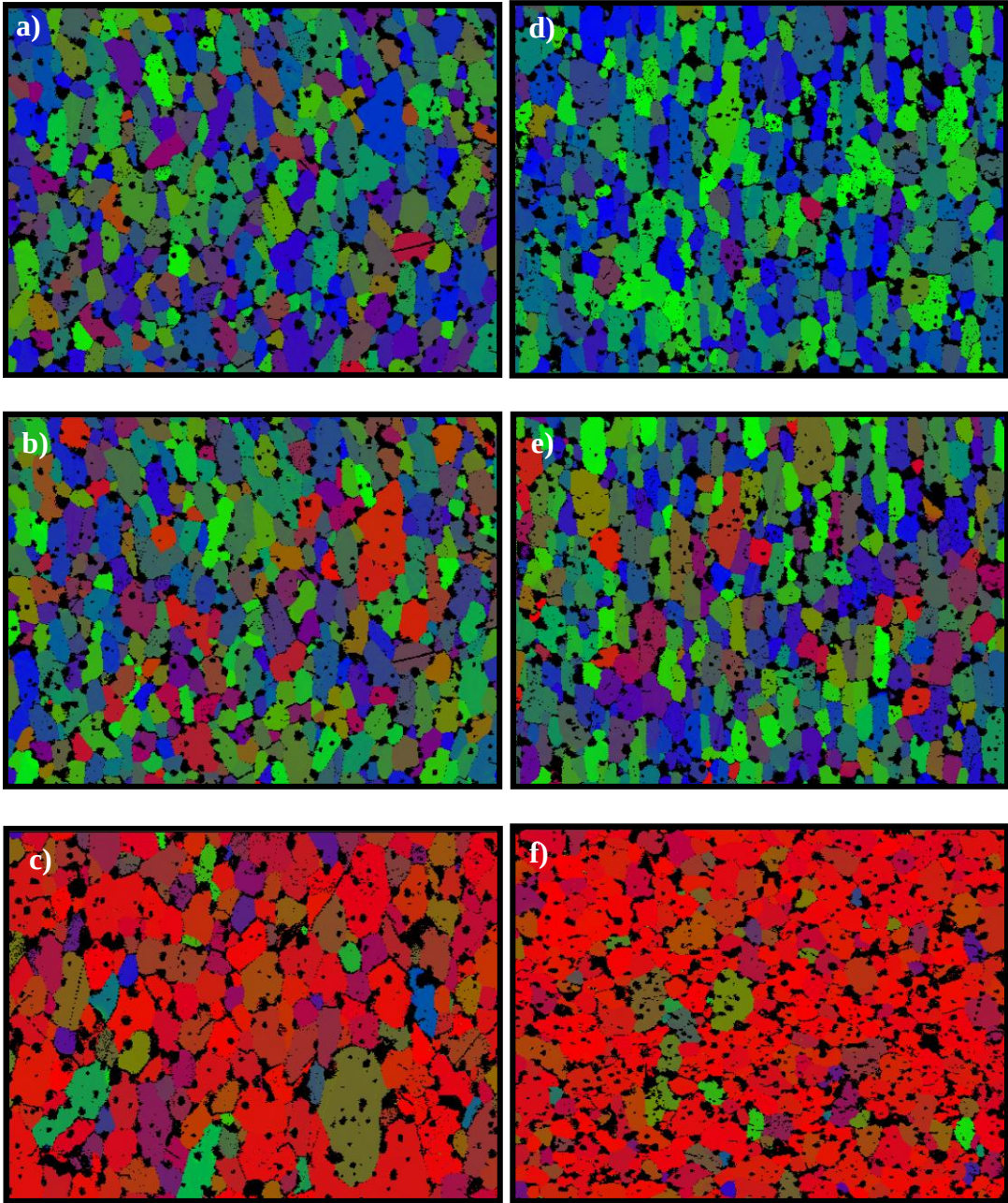
Numunelerde mikroyönlenme ve oryantasyon dağılımı EBSD analizleriyle çalışılmıştır. Şekil 7.12, R numunesine ait EBSD ters pole figürü (inverse pole figure – IPF) haritasını ve stereografik üçgeni göstermektedir. Kırınım haritası, stereografik üçgende (Şekil 7.12 b) verilen renk kodları göz önünde bulundurularak değerlendirildiğinde mikroyapıda kristallografik yönlenmenin olmadığı gözlenmektedir.



Şekil. 7.12. a) R numunesine ait EBSD ters pole figür haritası ve b) stereografik üçgen

IPF haritaları 0T ve 10T numunelerinde morfolojik yönlenme ile kristallografik yönlenmenin birlikte değerlendirilmesi için kullanılmıştır. Şekil 7.13 a-f, 0T ve 10T numunelerine ait z-, y- ve x-yönlerinden alınan EBSD IPF haritalarını göstermektedir. Her bir numunede z- ve y-yönleri için tek bir yönden

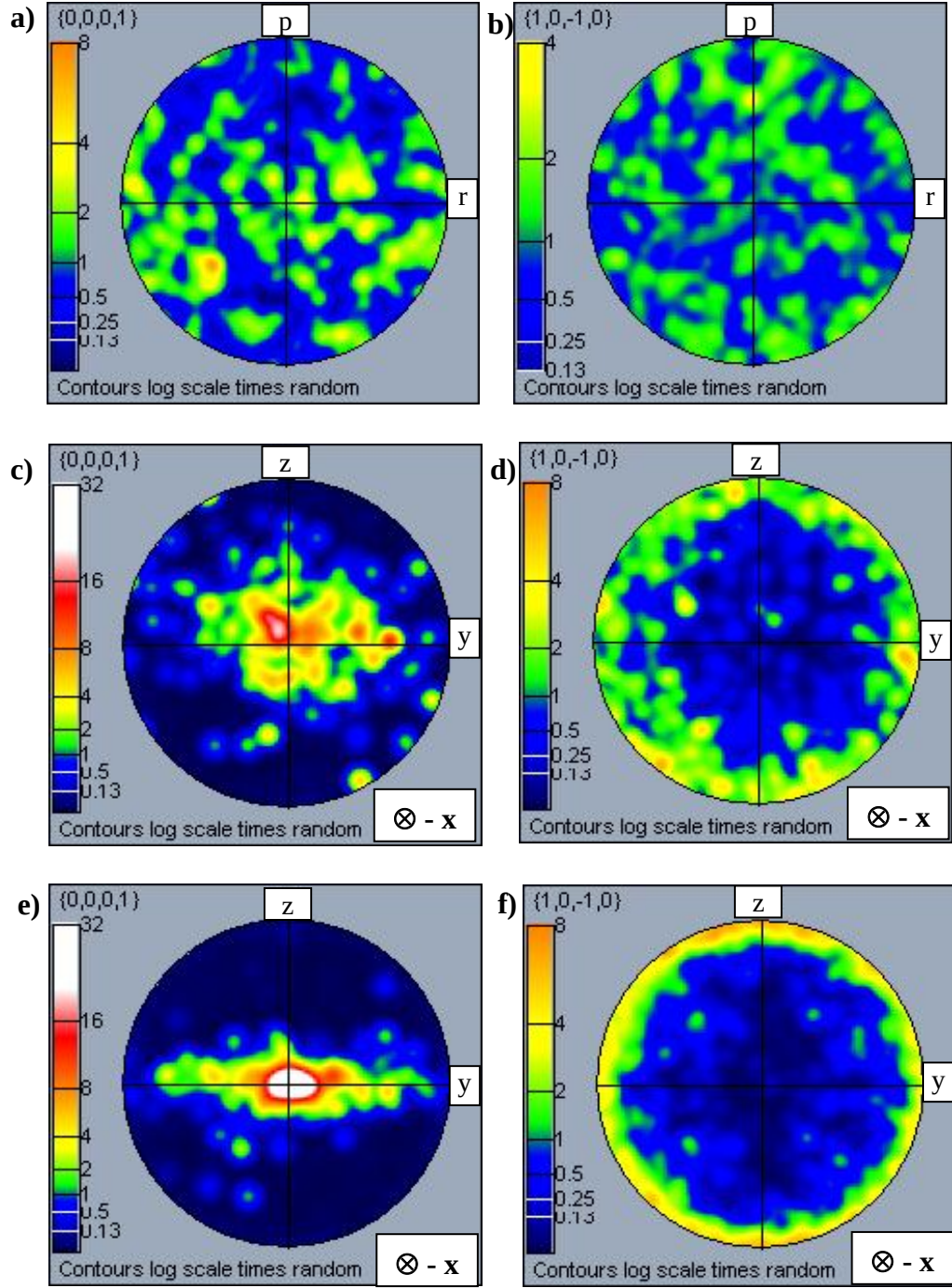
analiz yapılmıştır. Bu nedenle, Şekil 7.13’de sunulan mikroyapılardan a ile b ve d ile e mikroyapısal özellikler bakımından eş görünmektedir. Ancak, x-yönlerinde mikroyapılar farklı tane morfolojisi sergilediğinden bu yönlerde analizler tekrarlanmıştır (EBSD analizlerinde Euler açıları tespit edildiğinden tek bir yönden yapılan analiz üç boyutlu olarak değerlendirilebilmektedir. Ancak hazırlanan numuneler farklı yönlerde farklı kristallografik yönelme ile beraber farklı morfolojik yönelme de sergilemektedir. Dolayısıyla, tek bir yönden yapılan analiz tek tip tane morfolojisini farklı kristallografik yönlerle karşılaştıracağından karışıklığa neden olabilir. Bu nedenle analizler her üç yönden de yapılmış ve değerlendirmede z- ve x-yönleri kullanılmıştır). 0T ve 10T numunelerinin IPF haritalarından görüldüğü gibi yeşil ve mavi renklerin baskın oluşu z- ve y-yönlerinde prizmatik düzlemlerin yönlendiğini işaret etmektedir (Şek. 7.13 a, b ve d, e). Ancak, mikroyapı analizlerinde de (Şekil 7.6 ve Şekil 7.7 a ve b) gözlendiği gibi z- ve y-yönleri arasında yönelmede belirgin farklılıklar bulunmaktadır. y-yönünden yapılan stereolojik analizler z-yönü ile karşılaştırıldığında daha iyi bir morfolojik yönelmeye işaret etmesine rağmen (Şekil 7.10 a ve b) IPF haritalarında z-yönlerinde y-yönlerine göre daha yüksek derecede kristallografik yönelme gözlenmektedir (Şekil 7.13 a ve d). Bununla birlikte x-yönünden alınan haritalar (Şekil 7.13 c ve f) iki numunede de [0001] yönelmesini işaret etmektedir (0T ve 10T numunelerinin x-yönlerinde yapılan stereolojik analizler (Çizelge 7.1) tane boyutunun benzer olduğunu göstermektedir. Ancak Şekil 7.6 c ve Şekil 7.7 c’de sunulan SEM görüntülerinde ve Şekil 7.13 c ve f’de sunulan IPF haritalarında tane boyutu arasında fark gözlenmektedir. Bu yönde, 10T numunesinde daha yüksek sayıda Ti-katkılı evrik sınırın olması görsel olarak bu yanılgıya neden olabilir).



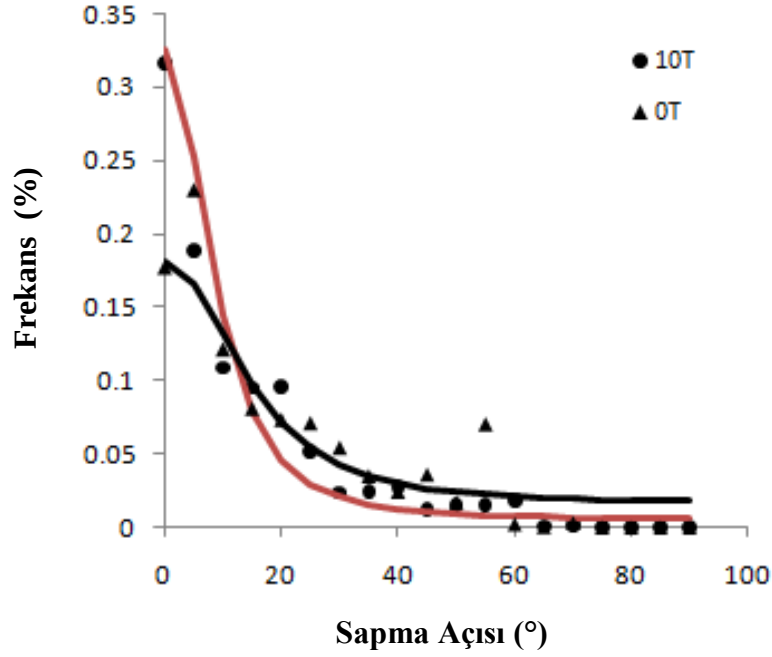
Şekil 7.13. 0T ve 10T numunelerine ait (a,d) z-, (b,e) y- ve (c,f) x-yönlerinden alınan EBSD ters pole figürü haritaları

Şekil 7.14 a-f’de, R, 0T ve 10T numunelerine ait $\{0001\}$ ve $\{10\bar{1}0\}$ eşit alan pole figür projeksiyonları (PF) sunulmuştur. R numunesi için pole figürde p ve r sırasıyla presleme ve radyal yönleri ifade etmektedir. R numunesine ait PF sonuçları (Şek. 7.14 a ve b), XRD ve IPF haritalaması sonuçlarını doğrular nitelikte bu numunede görülür derecede bir kristallografik yönlenme olmadığını göstermektedir. Bu bulgular, R numunesinin, kristallografik yönlenmenin elektriksel özellikler üzerine etkilerini incelerken referans numune olarak kullanılmaya uygun olduğunu ortaya koymaktadır. 0T ve 10T numunelerine ait PF sonuçları (Şekil 7.14), IPF haritalarıyla (Şekil 7.13) birlikte incelendiğinde x-yönünde (0001) ve y- ile z-yönlerinde prizmatik düzlemlerin gelişimi her iki sistemdede (0001) fiber yönlenmesi elde edildiğini göstermektedir. Çekirdek içeren 10T sisteminde daha yüksek derecede yönlenme PF analizlerinde de görülmektedir. 10T sisteminin (0001) PF projeksiyonu (Şekil 7.14 e) yakından incelendiğinde y-yönünde şiddet dağılımının z-yönüne göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu sonuç, yukarıda IPF haritaları ile değerlendirilen z-yüzeyinde y-yüzeyine göre daha yüksek kristallografik yönlenme gelişimi olduğu bulgularını desteklemektedir.

Şekil 7.15, PF verilerinden elde edilen azimuth açılarının March - Dollase fonksiyonuna oturtulduğu eğrileri göstermektedir. Bu eğrilerden elde edilen r parametreleri 0T ve 10T numuneleri için sırasıyla 0.47 ve 0.34 değerlerindedir. Bu sonuç, çekirdek ilaveli 10T sisteminde daha yüksek kalitede yönlenme elde edildiğini göstermektedir.



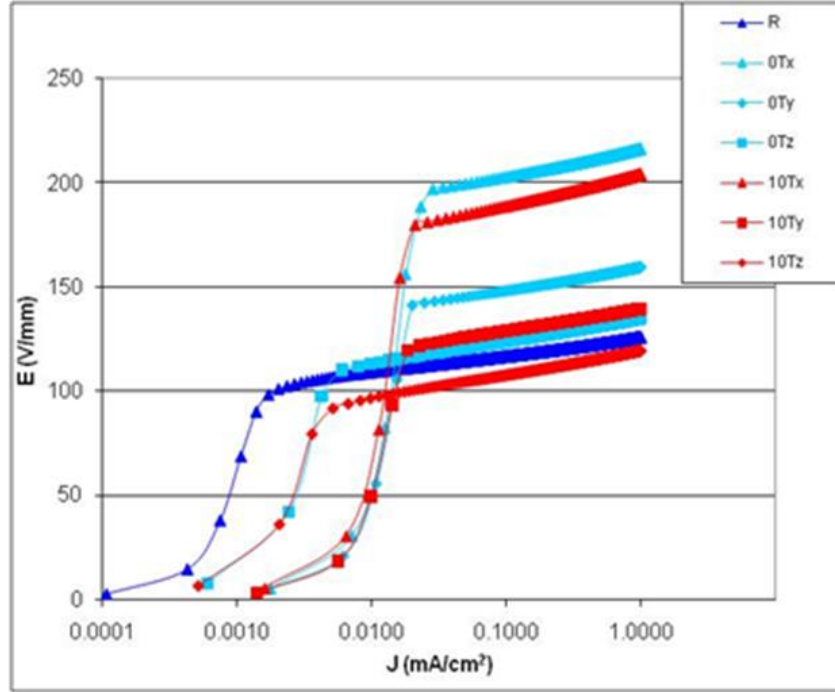
Şekil 7.14. R, 0T ve 10T numunelerine ait (a),(c),(e) {0001} ve (d),(e),(f) {10 $\bar{1}0$ } eşit alan pole figürü projeksiyonları. P-pres yönü, r-radyal yön, x-şerit döküm yönü, y-şerit döküm yönüne dik yön, z-şerit döküm düzlemine dik yön. x-yönü sayfa düzleminden içeriye doğrudur



Şekil 7.15. 0T ve 10T numuneleri için PF verilerinden elde edilen azimuth açılarının March - Dollase fonksiyonuna uyandırılması

7.2.2. Elektriksel Karakterizasyon

Şekil 7.16’da, R, 0T ve 10T sistemleri için yöne bağlı olarak akım yoğunluğu-elektrik alan (J-E) grafikleri sunulmuştur. Bu analizlerden elde edilen veriler Çizelge 7.3’de özetlenmiştir. R kodlu numuneler 31 ve 1.1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ olmak üzere sırasıyla en yüksek doğrusal olmayan katsayı α ve en düşük sızıntı akımı yoğunluğu değerlerine sahiptir (Çizelge 7.3). Şekil 7.16’da görüldüğü gibi 0T ve 10T numuneleri aynı yönler için benzer J-V davranışları sergilemektedir. Ancak 0T’de eşik voltajı her bir yön için daha yüksektir. Doğrusal olmayan katsayıda yöne bağlı olarak önemli derecede bir değişiklik meydana gelmemiştir. Sızıntı akımı yoğunlukları maksimum x- ve y-yönleri için ölçülmüştür (14-18 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$). Her bir kompozisyon için yöne bağlı olarak farklı değer alan eşik voltajları mikroyapısal gözlemlerle uyumlu şekilde ZnO tane boyutu ile ters orantılı değişmektedir.

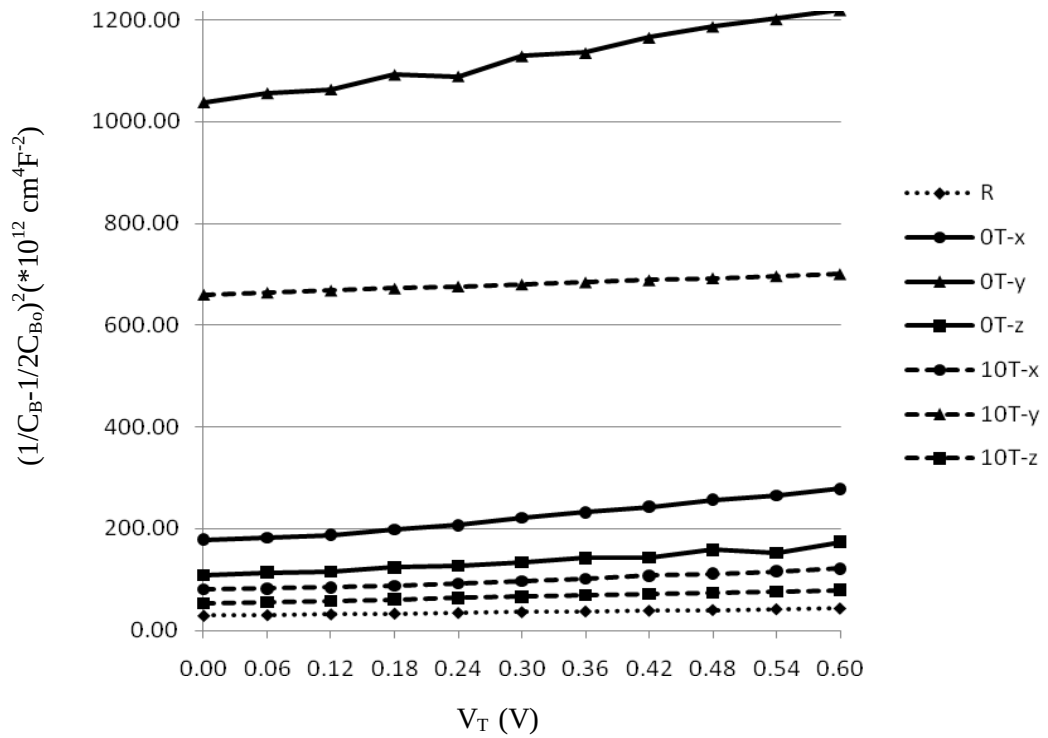


Şekil 7.16. R, 0T ve 10T numunelerine ait J-E grafikleri. R numunesi presleme yönünde, 0T ve 10T numuneleri ise her üç yönde de karakterize edilmiştir

Çizelge 7.3. R, 0T ve 10T numunelerine ait J-E analizi sonuçları. (V_T (V/mm) – eşik voltajı, N_{TS} – tane sınırı sayısı, V_{TS} (V) – tane sınırı voltajı, α – doğrusal olmayan katsayı, I_L ($\mu A/cm^2$) – sızıntı akımı yoğunluğu, σ – standart sapma)

Numune	$V_T(\pm\sigma)$	N_{TS}	V_{TS} (V)	$\alpha (\pm\sigma)$	$I_L (\pm\sigma) (\mu A)$
R	122 (1.96)	96	1.3	31 (2.7)	1.1 (0.16)
0T-x	213 (7.33)	136	1.6	26 (4.49)	18.0 (1.83)
0T-y	156 (10.37)	86	1.8	24 (5.07)	15.5 (1.38)
0T-z	133 (2.75)	79	1.7	24 (1.71)	6.1 (1.10)
10T-x	202 (9.56)	132	1.5	24 (3.65)	17.8 (2.01)
10T-y	138 (5.03)	78	1.8	24 (2.05)	14.3 (0)
10T-z	118 (2.45)	69	1.7	21 (3.37)	5.2 (0.46)

Şekil 7.17’de R, 0T ve 10T numunelerine ait kapasitans – voltaj (C – V) davranışları sunulmuştur. Çizelge 7.4’de ise tüm numune sistemleri için yöne bağlı olarak C – V analizlerinden hesaplanan Schottky bariyer yüksekliği, verici yoğunluğu, arayer bölgesi yoğunluğu ve fakirleşme bölgesi genişliği değerleri verilmiştir. R numunesi için hesaplanan Schottky bariyer yüksekliği değeri 0.58’dir (Çizelge 7.4). 0T ve 10T numuneleri için ise bariyer yükseklikleri yöne bağlı olarak; $\phi_B(x) < \phi_B(y) < \phi_B(z)$ sırasını izlemektedir ve bu değerler 10T numunesi için ilgili yönlerde 0T numunesinden daha yüksektir. Genel olarak, 0T ve 10T sistemlerinin bariyer yükseklikleri arayer bölgesi yoğunluğuna bağlı olarak artmaktadır. 0T ve 10T sistemleri yöne bağlı olarak J-V eğrilerindekine benzer şekilde aynı eğilimi göstermektedirler. Ancak, fakirleşme bölgesi derinliği dışında hesaplanan değerler yönlenmenin yüksek olduğu 10T numunesinde daha yüksektir. 0T ve 10T numunleri R numunesinden daha yüksek sızıntı akımı yoğunluğuna sahip olmalarına rağmen verici yoğunlukları daha düşük olarak hesaplanmıştır.



Şekil 7.17. R, 0T ve 10T numunelerine ait C – V karakteristikleri. V_T , tek bir tane sınırına uygulanan voltaj

Çizelge 7.4. R, 0T ve 10T numunelerine ait C-V analizi sonuçları. (Φ_B (eV) – bariyer yüksekliği, N_d (cm⁻³) – verici yoğunluğu, N_s (cm⁻²) – arayüz bölgesi yoğunluğu, L (nm) – fakirleşme bölgesi genişliği, σ - standart sapma)

Numune	$\Phi_B(\pm\sigma)$ (eV)	$N_d(\pm\sigma)$ (cm ⁻³)	$N_s(\pm\sigma)$ (cm ⁻²)	$L(\pm\sigma)$ (nm)
R	0,53 (0.02)	1,02E+18 (9.90E+16)	2,24E+12 (1.29E+11)	22 (1)
0T-x	0,38 (0.07)	2.31E+17 (1.24E+17)	8.96E+11 (3.37E+11)	43 (12)
0T-y	0,52 (0.06)	1.31E+17 (8.96E+16)	7.72E+11 (2.90E+11)	68 (19)
0T-z	0,63 (0.23)	2.42E+17 (6.40E+16)	1.19E+12 (3.18E+11)	50 (6)
10T-x	0,42 (0.05)	4.82E+17 (2.11E+17)	1.35E+12 (3.65E+11)	30 (6)
10T-y	0,69 (0.02)	3.01E+17 (1.18E+17)	1.37E+12 (2.80E+11)	49 (11)
10T-z	1,14 (0.40)	6.54E+17 (1.07E+17)	2.63E+12 (5.93E+11)	40 (5)

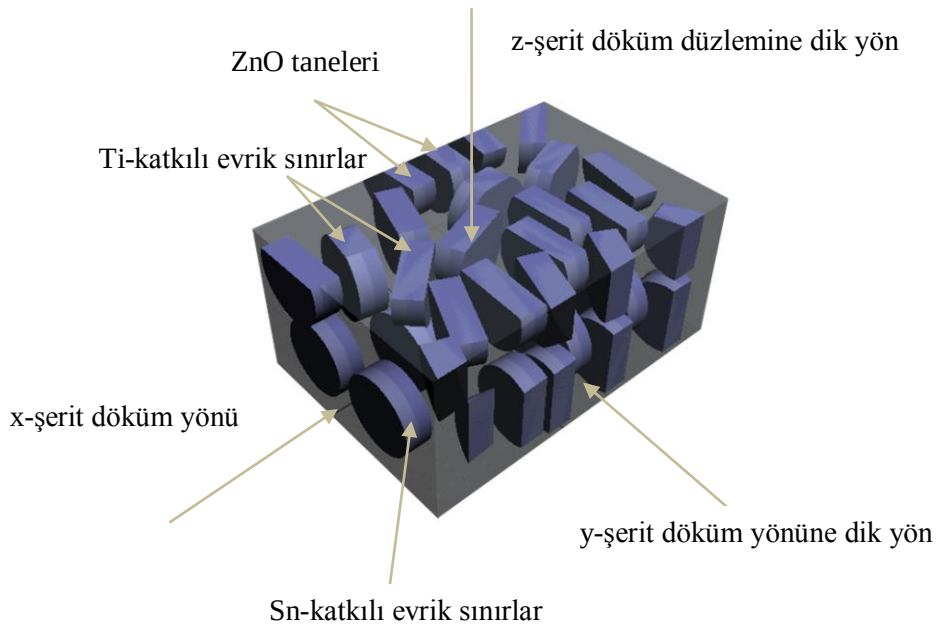
7.3. Yorumlar

7.3.1. Mikroyapı ve Yönlenme Gelişimi

Sonuçlar bölümünde sunulan mikroyapı ve yönlenme karakterizasyonu bulguları 0T ve 10T sistemleri için aşağıda sıralanan ve Şekil 7.18’de şematik olarak sunulan mikroyapısal özellikleri ortaya koymaktadır.

- i) Mikroyapılar, boylamsal eksenleri şerit döküm yönüne paralel olan plaka şekilli ZnO tanelerinden oluşmaktadır (Şekil 7.18),

- ii) Elde edilen yönlenme x-yönünün bazal, y- ve z-yönlerinin ise prizmatik düzlemlerce kaplandığı (0001) fiber yönlenmesidir,
- iii) ZnO taneleri Sn- ve Ti-katkılı olmak üzere iki tip evrik sınır içermektedir. Sn-katkılı evrik sınırlar tane yönlenmesine bağlı olarak şerit döküm yönüne dik olarak yönlenmişlerdir (Şekil 7.18),
- iv) Bizmut oksitçe zengin faz ve piroklor fazları tercihli olarak ZnO tanelerinin uzun eksenlerince (bazal düzlemlerince) oluşturulan tane sınırlarında yer almaktadır.



Şekil 7.18. 0T ve 10T numunelerinin mikroyapısal özelliklerinden bazılarının şematik olarak gösterimi

Çekirdek içermeyen 0T sisteminde meydana gelen yönlenme gelişimi, şerit döküm sırasında oluşan yüksek kayma kuvvetlerine bağlı olarak ham bünyede yönlenebilecek anizometrik ZnO matris tozları ile ilişkilendirilmiştir. Yönlenen matris tozlarının sinterleme süresince prizmatik yönlerde büyümesi mikroyapılarda gözlenen plaka şekilli tanelerin oluşumuna ve morfolojik yönlenmenin gelişimine neden olabilir. SnO_2 ve TiO_2 katkılı ZnO sistemlerinde prizmatik yönlerde anizometrik tane büyümesi davranışı karakteristiktir [49,83,107]. Bu katkılar ZnO tanelerinde evrik tane sınırı oluşumuna yol açmaktadırlar. Evrik sınır içeren taneler, Ostwald kabalaşmasından çok daha

baskın olarak, sınıra paralel şekilde abartılı tane büyümesi davranışı gösterirler [49,107,108]. Evrik sınır içeren tanelerin yönlenmesi ve sinterleme süresince normal tanelerin bu taneler tarafından yutulması durumunda mikroyapıda yönlenme gelişimi gözlenebilir. Bu bilgiler doğrultusunda, 0T sisteminde mikroyapı ve yönlenme gelişimi için ana rolü evrik sınırların oynadığı söylenebilir. Ancak, 0T sistemi ile yüksek derecelerde yönlenmiş mikroyapı eldesi mümkün değildir. Bu sisteme hacimce % 10 oranında ZnO çekirdek ilavesi ZnO tanelerinin aspekt oranlarını, yönlenme fraksiyonunu ve yönleme kalitesini önemli derecede arttırmaktadır. 10T sisteminde 0T sisteminden farklı olarak gözlenen basamaklı yapıdaki Sn-katkılı evrik sınırlar (Şekil 7.7 a ve b) bu sistemde farklı büyüme birimleri olduğuna işaret ediyor olabilir (Örneğin; ZnO çekirdekleri). Bölüm 6.3’de sunulduğu gibi sentezlenen ZnO çekirdeklerinde bulunan evrik sınırlar, sinterleme süresince gelişecek yeni evrik sınırlar için Sn katkısının yerleşebileceği yüksek enerjili bölgeler gibi davranabilir. Tane içerisinde Sn katkısının yerleşebileceği bölgelerin artması basamaklı yapıda evrik sınır oluşumuna yol açabilir. 10T sisteminde gözlenen bu yapı, bu sistemde büyüme birimlerinin ZnO çekirdekleri olduğunu gösterebilir. Ancak, Bölüm 8.2’de değinilecek olan kesikli sinterleme deneyleri, ZnO çekirdeklerin kararlılıklarını sıvı faz varlığında ve uygulanan sinterleme rejiminde koruyamadıklarını göstermiştir. Bu bulgu, ZnO çekirdeklerinin mikroyapıyı sinterleme sırasında değil şekillendirme sırasında etkilemesi gerektiğini ortaya koymaktadır. Bu çalışmada kullanılan ZnO çekirdeklerinin ortalama aspekt oranı Bölüm 6.2’de sunulduğu gibi yaklaşık 5 değerindedir (Çizelge 6.2). Buna bağlı olarak, 10T sisteminde 0T sistemine göre ham bünyede hacimce en az çekirdek konsantrasyonu (%10) kadar daha iyi yönlendirilebilecek partikül bulunmalıdır. Ayrıca şerit döküm sırasında iri çekirdek partikülleri sürüklemeye etkisi ile matris tozunun yönlenmesine de katkıda bulunarak nihai mikroyapıda gözlenen yüksek derecelerde yönlenmeye ($f = 0.98$) neden olabilir (0T ve 10T sistemlerinde mikroyapı ve yönlenme gelişimi tezin 3. bölümünde (8.başlık) ayrıntılı olarak incelenmiştir).

ZnO-esaslı varistör sisteminde evrik sınırlarca kontrol edilen tane büyümesi nihai mikroyapıda x-yönünün bazal ve y- ile z-yönlerinin prizmatik

düzlemlerce kaplı olduğu fiber yönlenmeye neden olmaktadır. Ancak, yönlenme tipi fiber olmasına rağmen y- ve z-yüzeyleri tamamen eş mikroyapısal özelliklere sahip değildir. Sonuçlar bölümünde sunulduğu gibi iki yön birbiri ile karşılaştırıldığında y-yüzeyinde morfolojik, z-yüzeyinde ise kristallografik yönlenme yüksektir. Her iki sistem için de (0T ve 10T) gözlenen bu durum ham bünyede ZnO matris veya çekirdek yönlenme kalitesinin y- ve z-yönleri arasında farklı olmasına bağlanmıştır. ZnO tanelerinin z-yönünde yönlenmesine, şerit döküm sırasında meydana gelen kayma kuvvetlerinin yanında presleme sırasında meydana gelen yüksek plastik deformasyon da (~% 8) katkıda bulunabilir. Ancak, ZnO çekirdeklerinin veya matris tanelerinin x-y düzleminde (şerit döküm düzleminde) yönlenmeleri sadece döküm sırasında meydana gelen kayma kuvvetlerine bağlıdır. Dolayısıyla, bu yönlerde tanelerin sapma olasılıkları daha yüksektir. Sonuçlar bölümünde IPF ve PF haritaları (Şekil 7.13 ve 7.14) ile gösterilen y-yönündeki sapmalar bu varsayımları desteklemektedir. Diğer taraftan, mikroyapı ve stereolojik analizlerle sunulduğu gibi y-yönünde morfolojik yönlenme z-yönüne göre daha yüksektir. Plaka şekilli tanelerin kesitlerinin dördörtgen geometride olması nedeniyle, x-yönünde sapma gösteren tanelerin bazal düzlemleri tamamen y-yönüne bakmıyorsa yönlenme derecelerinin gözlenmesi mümkün değildir. Ancak, tanelerin x-yönünden sapmaları z-yönünden gözlenebilir. Bu yapı Şekil 7.18'deki şematik gösterimde sunulmuştur.

ZnO tanelerinin x-yönünden sapmaları mikroyapıda sıvı fazın dağılımını da etkileyebilir. Bi_2O_3 'çe zengin fazın ZnO tanelerinin bazal düzlemlerince oluşturulan uzun tane sınırlarına yerleşimi, düşük yönlenmeye sahip plaka şekilli taneler arasında oluşan boşluklardan kaynaklanabilir. Bu boşluklar, sinterleme süresince oluşan sıvı fazın penetre olacağı havuz rolü oynayabilir. Sıvı fazın tercihli olarak ZnO tanelerinin bazal düzlemlerine yerleşimi, kristallografik düzleme bağlı tercihli ıslatmadan kaynaklı da olabilir. Clarke [22] ZnO-esaslı varistörlerde komşu tanelerden birinin bazal düzlemince oluşturulan tane sınırlarında sürekli taneler arası faz tespit etmiştir. Bazal düzlemce oluşturulmayan tane sınırlarında ise tane sınırı fazının sürekli olmadığını göstermiştir. Bu davranışı ZnO'nun bazal düzlemleri ile sıvı faz arasındaki düşük serbest yüzey enerjisine bağlamıştır.

7.3.2. Elektriksel Özellikler

Geleneksel bir varistörün makroskopik elektriksel özellikleri, farklı elektriksel karakterlere sahip tane sınırlardan örülü bir ağ tarafından belirlenir. Bu tane sınırları sahip oldukları elektriksel özelliklere göre “iyi”, “kötü” ve “ohmik” olarak sınıflandırılırlar [122-123]. İyi özellikteki bir tane sınırı relatif olarak yüksek sızıntı akımı direncine ve yüksek doğrusal olmayan ($\alpha > 30$) karaktere sahiptir. Kötü tane sınırları iyi özellikteki tane sınırlarından $10^2 - 10^3$ oranında daha düşük sızıntı akımı direnci ve düşük doğrusal olmayan karakter ($\alpha \approx 10$) sergilerler. Ohmik tane sınırları ise bu tane sınırlarından farklı olarak doğrusal olmayan davranış göstermezler ve genelde aktif olmayan tane sınırları olarak nitelendirilirler. Bu tane sınırlarının sızıntı akımı dirençleri iyi tane sınırlarından $10^2 - 10^5$ oranında daha düşüktür [122-127]. Farklı özellikteki bu tane sınırlarının oluşumları; katkıların dağılımına, tane sınırında yer alan oksijen konsantrasyonuna, Bi_2O_3 ’çe zengin fazın varlığına ve bu fazın kalınlığına önemli derecede bağlıdır [103,125,128]. Taneler arasındaki Bi_2O_3 ’çe zengin fazın kalınlığının artması varistörün elektriksel özelliklerini olumsuz yönde etkilemektedir [103-105]. Ayrıca, Olsson ve Dunlop [103] piroklor faz ile kaplı tane sınırlarının ohmik özellikte olup varistör davranışı sergilemediğini göstermişlerdir.

Sonuçlar bölümünde Şekil 7.8 b ve c’de sunulan SEM resimlerinden görüldüğü gibi yönlenmiş mikroyapıya sahip numunelerde ZnO tanelerinin bazal düzlemleri yüksek miktarda ikincil faz ile kaplıdır. Şekil 7.9’da verilen EDX analizleri bu fazın “kötü” ve/veya “ohmik” sınır oluşumuna yol açabilecek Bi_2O_3 ’çe zengin faz ve piroklor fazdan oluştuğuna işaret etmektedir. Bu numuneler x- ve y-yönlerinde en yüksek sızıntı akımı değerlerine sahiptir (Şekil 7.16 ve Çizelge 7.3). Akımın ilerlediği yöne dik yöndeki mikroyapısal özellikler değerlendirildiğinde (z-yüzü analizleri; Şekil 7.6 a ve Şekil 7.7 a), yönlenme derecesi düşük olan plaka şekilli taneler nedeniyle Bi_2O_3 ’çe zengin fazın veya piroklor fazının x- ve y-yönlerinde bir ağ oluşturabilecekleri gözlenmektedir (Şekil 7.18). Oluşan bu ağ yapısı yüksek sızıntı akımlarının geçebileceği düşük dirençli bir hat gibi davranabilir. Bi_2O_3 ’çe zengin faz veya piroklor fazlarının iki

elektrot arasında numune boyunca süreklilik göstererek bir hat kurma ihtimalleri, y-yönünde gözlenen yüksek morfolojik yönlenmeye bağlı olarak z-doğrultusunda daha düşüktür. 0T ve 10T numunelerinin z-yönlerinde daha düşük sızıntı akımı sergilemeleri bu mikroyapısal özelliklerle açıklanabilir. Bunların ötesinde, 0T ve 10T numunelerinin aynı yönler için benzer elektriksel davranış sergilemeleri yönlenme fraksiyonu ve kalitesinin, olasılıkla kritik bir değere kadar düşük akım bölgesinde önemli bir rol oynamadıklarını göstermektedir. Her iki sistem için de gözlenen benzer davranışlar “kötü” veya “ohmik” sınırların yönlenerek numune boyunca bir hat kurmalarının hat sayısından bağımsız olarak sızıntı akımlarını arttırabileceğini işaret etmektedir. Geleneksel mikroyapıya sahip R kodlu numunelerde taneler arası fazların üçlü veya çoklu tane birleşim noktalarına dağılmaları 0T ve 10T için gözlenen düşük dirençli hat oluşumunu engelleyebilir. Dolayısıyla R sistemi Şekil 7.16’da gözlemlendiği gibi en yüksek sızıntı akımı direncini sergilemelidir.

J – E karakterizasyon sonuçları R ve yönlenmiş numune sistemlerinin (0T ve 10T) eşik voltajları arasında da önemli derecede fark olduğunu ortaya koymaktadır. Ayrıca, 0T ve 10T numuneleri, sahip oldukları morfolojik yönlenmenin bir sonucu olarak eşik voltajı değerlerinde yüksek derecede anizotropi sergilemektedirler. Her iki sistem için de eşik voltajları, akımın tanelerin kısa eksenlerini izlediği x-yönü için en yüksek değerleri almaktadır (Çizelge 7.2). y- ile z-yönleri karşılaştırıldığında ise y-yönü için eşik voltajlarının daha yüksek olduğu gözlenmektedir. Bu sonuç, z-yüzeyinde y-yüzeyine göre daha düşük olarak elde edilen morfolojik yönlenmenin (Şekil 7.10), y-yönünde daha fazla tane sınırı oluşturmaya bağlanmıştır. Tane sınırı başına düşen voltaj değerleri (V_{TS}) hesaplandığında ise R numunesinin en düşük değeri sergilediği görülmektedir (Çizelge 7.2). R sistemi ile karşılaştırıldığında yönlenmiş numunelerin x-yönünde V_{TS} değerlerindeki artış, mikroyapılarda bulunabilecek ohmik sınırların varlığı ile ilişkilendirilmiştir. Bartkowiak ve ark. [123] eşik voltajına ulaşıldığında, varistör özelliği gösteren tane sınırı direçlerinin ohmik sınırların direnci altına düştüğünü ve bu nedenle akımın ohmik sınırlardan kaçarak aktif varistör sınırlarını takip ettiğini göstermişlerdir. Dolayısıyla mikroyapıda bulunabilecek ohmik sınırlar, akımın izlediği yolu uzatarak tane sınırı voltajının

yüksek hesaplanmasına neden olabilir. 0T ve 10T sistemleri için V_{TS} değerleri kendi içlerinde karşılaştırıldığında (Çizelge 7.3), hesaplanan Schottky bariyer yükseklikleri (Çizelge 7.4) ile uyumlu olacak şekilde x-yönlerinde en düşük değerler gözlenmektedir. z-yönleri ile karşılaştırıldığında y-yönleri daha düşük Schottky bariyerine sahip olmalarına rağmen bu yönler için hesaplanan daha yüksek V_{TS} değerleri yine y-yönlerinde bulunan ohmik sınırların varlığına bağlanmıştır.

Çizelge 7.4’de görüldüğü gibi 0T ve 10T sistemlerinin sahip oldukları doğrusal olmayan katsayı (α) değerleri R numunesine göre daha düşüktür. Rečnik ve ark. [36] evrik sınıra sahip ZnO tanelerince oluşturulan tane sınırlarında, tanelerin oksijen yüzeylerinin yer alması nedeniyle daha yüksek bariyer etkisi ve ilişkili olarak daha yüksek α değerleri elde edilebileceğini önermişlerdir. Buna göre 0T ve 10T sistemlerinin x-yönlerinde α değerlerinin, mikroyapıda yönelen Sn-katkılı evrik sınırlara bağlı olarak önemli derecede artış göstermeleri beklenebilirdi. Ancak, Bi_2O_3 ’çe zengin fazın ve piroklor fazlarının ZnO tanelerinin bazal düzlemlerinde kalın bir tabaka halinde yer alması x-yönündeki tane sınırlarının efektif yüzey alanlarını azaltabilir. Bartkowiak ve ark. [123] ile Vojta ve ark. [129] varistör mikroyapısında bulunan ohmik sınırların doğrusal olmayan davranışı etkileyebileceğini göstermişlerdir. Bartkowiak ve ark. [123] piroklor tarafından oluşturulan ohmik tane sınırlarının belirli bir perkülasyon limitine kadar α değerlerini etkilemediklerini gösterebilir de her iki çalışmada [123,129] bu sınırların doğrusal olmayan bölgeyi daralttıklarını ortaya koymaktadır. Diğer taraftan Bartkowiak ve ark. [122] başka bir çalışmalarında, α katsayısının mikroyapıda bulunan zayıf varistör özelliği gösteren “kötü” tane sınırları tarafından önemli derecede düşürüldüğünü ortaya koymuşlardır. 0T ve 10T mikroyapılarında bazal düzlemlerde bulunan Bi_2O_3 ’çe zengin faz ve piroklor fazları “kötü” ve “ohmik” sınırların her ikisini de oluşturabilir ve beklenen α katsayısı değerlerine ulaşılmasını engelleyebilirler.

7.4. Genel Değerlendirme

Yüksek derecede yönlendirilmiş mikroyapıya sahip ZnO-esaslı varistörler yönlendirilmiş çekirdekli kontrollü tane büyümesi tekniği (TGG) ile üretilmişlerdir. Üretilen numuneler, ZnO tanelerinin bazal düzlemlerinin x-, prizmatik düzlemlerinin ise y- ve z-yönlerinde yönlendiği fiber tipi yönlendirme karakterine sahiptir. Mikroyapısal analizler Bi_2O_3 'çe zengin fazın ve piroklor fazının çoğunlukla ZnO tanelerinin bazal düzlemlerinde yer aldıklarını göstermektedir. Bu durum, varistörün elektriksel özelliklerini olumsuz yönde etkileyen “kötü” ve/veya “ohmik” sınırların oluşumuna neden olmaktadır. Yönlendirilmiş mikroyapıya sahip numuneler x- ve y-yönlerinde en yüksek sızıntı akımı değerlerini göstermişlerdir. Bu davranış, yönlendirme ekseninden sapma gösteren plaka şekilli ZnO taneleri nedeniyle bu yönlerde “kötü” ve “ohmik” sınırlardan oluşan bir hat kurulmasına bağlanmıştır.

Bu çalışma ile elde edilen sonuçlar, mükemmel fiber tipi yönlendirilmeye sahip ZnO-esaslı bir varistörde, $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$ arasındaki anizotropik ısıtma davranışına bağlı olarak belirli bir yön için benzer tane sınırları elde edilebileceğini göstermektedir. Bu anlayış, yüksek Schotky bariyerine sahip “iyi” özellikteki tane sınırlarının tek bir yönde dizilimlerini sağlayarak ZnO-esaslı varistörlerin performansını arttırmada kullanılabilir. Özellikleri çok az sayıdaki tane sınırı tarafından kontrol edilen minyatür ZnO-esaslı varistörler için bu tasarım büyük önem taşıyabilir.

8. ZnO-ESASLI VARİSTÖRLERDE YÖNLENME GELİŞİMİ ve EVRİK TANE SINIRLARININ YÖNLENME GELİŞİMİ ÜZERİNE ETKİLERİ

Çinko oksit esaslı varistörlerin performansları; varistör davranışının tane sınırlarında gelişen sırt sırta Schottky bariyerleri tarafından kontrol edilmesi nedeniyle elektronik yapı [3], bariyer yüksekliğinin, ZnO tanelerinin n- ve tane sınırlarının p-tipi katkılanma derecesine bağlı olması nedeniyle atomik yapı [3,130] ve varistörün eşik voltajı, mekanik özellikleri ve enerji absorplama yeteneği ile ilişkilerinden dolayı ise mikroyapı ve makroyapı düzeylerinde kontrol edilmektedir [5,12,15]. Genel olarak değerlendirildiğinde ise varistörlerde mikroyapı, tüm düzeylerde kontrolü sağlayan bir araç gibi düşünülebilir. Örneğin; bariyer yükseklikleri mikroyapıda yer alan ikincil fazların kalınlıklarından etkilenmektedir [98,103,120]. Bir başka örnek, mikroyapı ve makroskopik eşik voltajı ilişkisi olarak verilebilir. Varistörün eşik voltajı, kabaca iki elektrot arasındaki tane sınırlarının eşik voltajı toplamına eşittir. Tane sınırı sayısı verilen bir kalınlık için ZnO tane boyutuna bağlı olduğu için varistörün eşik voltajı mikroyapıdaki ZnO tane boyutu ile kontrol edilebilir. Böylece, mikroyapı kontrolü ile makroskopik bir özellik olan cihaz geometrisinde esneklik sağlanabilir. Bunların yanında, hassas mikroyapı kontrolü varistörün performansını kaybetmeden uzun süreler kullanılmasında kritik rol oynamaktadır. Mikroyapıda anormal tane büyümesi gibi heterojenlikler, akımın daha kısa yol izleyeceği iri taneli bu bölgelerde lokalize olmasına ve varistörün fazladan ısıyarak daha hızlı yorulmasına veya bozunumuna neden olabilmektedir [5,15].

ZnO-esaslı varistörlerde mikroyapının uygulanan sinterleme rejimi ile kontrolü Bi_2O_3 'ün yüksek buhar basıncı nedeniyle oldukça zordur. Tane büyümesi istendiğinde uygulanan uzun sinterleme sürelerinde bizmut kaybı nedeniyle varistör özellikleri olumsuz yönde etkilenmektedir [131-132]. Mikroyapı kontrolünde genelde kullanılan yöntem kimyasal kompozisyonun modifikasyonudur. Kimyasal kompozisyon üreticiden üreticiye farklılık gösterse de nihai mikroyapı çoğu kez evrik sınır içeren ZnO taneleri, bizmutça zengin fazlar, piroklor ve spinel fazlarından oluşmaktadır [5,15]. İdeal bir varistör ise

sadece eş tane boyutuna sahip iletken ZnO taneleri ve bizmut fazınca oluşturulmuş dirençli tane sınırı fazından oluşan homojen bir mikroyapı sergilemelidir [108]. Geleneksel seramik üretim süreçleri ile ikincil fazlar oluşturmadan bu tür bir mikroyapı eldesi oldukça güçtür. Bir çoğunun ticari kullanımı olmasa da, literatürde ZnO-esaslı varistörlerin üretimi üzerine ikincil fazların homojen dağıtımını veya tercihen azaltılmasını sağlayarak dar tane boyut dağılımlı mikroyapı eldesi amaçlayan farklı üretim teknikleri bulunmaktadır. Bu çalışmalar; i) varistör kompozisyonunun yaş kimyasal yöntemlerle hazırlanması [134,135], ii) ikincil fazların sentezlenerek direk kullanımı [136,137], iii) evrik sınır kontrollü tane büyümesi kullanımı [45,48,49], iv) ZnO çekirdek ilavesi [138-142], v) yönlendirilmiş çekirdekle kontrollü tane büyümesi tekniği (TGG) ve manyetik alan kullanarak yönlendirilmiş mikroyapı eldesi şeklinde sıralanabilir [10,143]. İlk yöntem, varistör kompozisyonundaki metaloksitlerin değirmende karıştırılması yerine, yaş kimyasal metotlarla metal tuzlarından birlikte çöktürülmesini veya ZnO üzerine kaplanmasını içermektedir. Böylece kompozisyondaki bileşenler mikro düzeyde karıştırılarak daha homojen bir mikroyapı eldesi sağlanabilmekte ve ikincil fazların miktarları azaltılabilmektedir. Puyané ve ark. [134] yaş kimyasal metotlarla çinkookzalit (Zn_2O_4) sentezi sırasında çözeltiye, bizmut, kobalt, mangan, nikel ve antimuan tuzlarını ilave ederek varistör kompozisyonu hazırlamışlar ve bu tozların kullanımı ile üretilen varistörlerin geleneksel yöntemle üretilenlerden daha yüksek yoğunluk ve varistör performansı gösterdiğini bildirmişlerdir. İkinci yöntemde, varistör mikroyapısında tane sınırlarında yer alan ve ohmik sınır oluşturmakla birlikte kaçak akımı arttıran piroklor fazının azaltılması amacıyla varistör bileşenleri önceden reaksiyona sokularak ikincil fazlar sentezlenmekte ve kompozisyon sentezlenen bu fazların karıştırılmasıyla hazırlanmaktadır [136,137]. Branković ve ark. [137] önceden reaksiyona sokarak hazırladıkları Co ve Mn katkılı ZnO, Mn^{+2} veya Zn^{+2} ile stabil hale getirilmiş γ - Bi_2O_3 ve $Zn_7Sb_2O_{12}$ -tipi spinel fazları ile ürettikleri varistörlerde yüksek α değerleri elde etmişler (~50) ancak bu yöntemin homojen karıştırma sağlayacak metotlarla kullanılması gerektiğini vurgulamışlardır. Üçüncü yöntemde mikroyapıda tane boyutu kontrolü, tercihli büyüme gösteren evrik sınır içeren ZnO tanelerinin konsantrasyonlarının ayarlanması ile sağlanmaktadır. İnce

tane boyutu gerektiren yüksek voltaj varistörlerinde tane boyutu kontrolü genelde tane sınırlarına yerleşerek büyümeyi engelleyen spinel fazın oluşturulması ile gerçekleştirilmektedir. Bu nedenle, yüksek voltaj varistör kompozisyonlarında $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ -tipi spinel yapan Sb_2O_3 sıklıkla kullanılmaktadır. Bernik ve ark. [48] spinel oluşturmayacak kadar düşük miktarlarda Sb_2O_3 (<500 ppm) kullanarak mikroyapıda evrik sınır oluşturulması ile tane boyutunun kontrol edilebileceğini göstermişler ve 250 ppm'in altında Sb_2O_3 ilavesinin mikroyapıda iri (55-70 μm), 500 ppm Sb_2O_3 ilavesinin ise ince (12 μm) tane boyutu ile sonuçlandığını bildirmişlerdir. Evrik sınır içeren ZnO taneleri, birbirlerini durduruncaya kadar matristeki normal taneleri yiyerek büyüme eğilimindedirler. Bernik ve ark. [48] bulgularını, Sb_2O_3 miktarı ile birlikte evrik sınır içeren tane sayısının artmasına bağlı olarak hızlı büyüme eğilimi gösteren bu taneler arasındaki mesafenin kısalması ile açıklamışlardır. Nihai mikroyapı, evrik sınır konsantrasyonunun düşük olduğu durumlarda taneler birbirlerini durduruncaya kadar daha çok mesafe katettikleri için iri, yüksek olduğu durumlarda ise daha az mesafe ilerleyebildikleri için ince tane boyutu sergilemektedir. Dördüncü yöntem olan ZnO çekirdek ilavesi düşük voltaj varistörlerinde kontrollü tane büyümesi sağlanması için önerilmektedir. Yukarıda değinildiği üzere mikroyapıda tane büyümesini sağlamak üzere kullanılan uzun sinterleme süreleri Bi_2O_3 kaybına neden olarak varistör özelliklerini negatif yönde etkilemektedir. Düşük voltaj varistörlerinde sıvı fazın reaktivitesini arttırarak tane büyümesini hızlandıran TiO_2 ilavesi ise anormal tane büyümesine neden olmaktadır. Çekirdek ilavesi ile yapılan çalışmalarda ise tane büyümesinin daha homojen olarak sağlanabildiği gösterilmiştir [144]. ZnO çekirdekleri genelde sinterlenmiş BaO/ZnO peletlerinin sıcak suda tane sınırında yer alan BaO fazının çözülmesi ve ardından ZnO tanelerinin elenmesiyle elde edilmektedir. Elde edilen çekirdekler genellikle 20-140 μm boyutlara sahip isometrik yapıdadır [138-140]. Eda ve ark. [138] çekirdek kullanımı ile yüksek sinterleme sıcaklığı ve uzun sinterleme sürelerine ihtiyaç duyulmadan 6 V/mm değerinde eşik voltajı elde etmişlerdir. Sazuo ve ark.'da [139] çekirdek ilavesi ile hazırladıkları kompozisyonlarda doğrusal olmayan katsayıyı (α) önemli derecede değiştirmeden eşik voltajının düşürülebildiğini göstermişlerdir. Sun ve ark. [145] diğer çalışmalardan farklı olarak ergimiş tuz

sentezi ile üretilen 100 – 500 μm boyutlarında çubuksu yapıda ZnO çekirdekleri kullanmışlar ve mikroyapıda farklı Schotkky bariyer yüksekliği ve eşik voltajlarıyla farklı I-V özelliği sergileyen üç tip tane sınırı olduğunu göstermişlerdir. Ancak bu çalışmada, elektriksel özellikleri ölçülen tane sınırları sadece kimyasal kompozisyon ve ikincil fazların varlığına göre sınıflandırılmış ve kullanılan anizometrik çekirdekler ile ilişki kurulmamıştır. ZnO-esaslı varistörlerde yine anizometrik ZnO çekirdekleri kullanımı ile, ancak temelde nihai mikroyapıda yönlenme elde etmek üzere ilk çalışmalar Suvacı ve Özer [10] tarafından, yönlendirilmiş çekirdekle kontrollü tane büyümesi tekniği (TGG) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu teknikle, çekirdek konsantrasyonuna bağlı olarak tane boyutu ve mikroyapıda elde edilen yönlenmeyle ilişkili olarak tane sınırı özellikleri kısmi olarak kontrol edilebilmektedir. Tane boyutu artan çekirdek konsantrasyonu ile birlikte, çekirdekler arasındaki mesafenin azalması nedeniyle düşmektedir [10]. Mikroyapıda meydana gelen yönlenme ise Bölüm 7.3.1’de değinildiği üzere sıvı fazın anizotropik ısıtma davranışına bağlı olarak varistörün elektriksel özelliklerinin gelişiminden sorumlu Bi_2O_3 ’çe zengin fazın dağılımını etkilemekte ve verilen bir yön için benzer özelliklerde tane sınırlarının eldesini sağlayabilmektedir. Katkı elemanlarının dağılımının mikroyapıda gelişen yönlenmeye bağlı olarak kontrollü Kinemuchi ve ark. [143] tarafından manyetik alanda yönlendirilen ZnO- Pr_6O_{11} sisteminde de gösterilmiştir. Bu çalışma sonucunda elde edilen yönlenmiş mikroyapıya sahip varistör, sızıntı akımı değerlerinde anizotropi göstermiştir. TGG tekniği, manyetik alanla yönlendirme prosesi ile karşılaştırıldığında, üretimi ayrı bir süreç gerektiren anizometrik çekirdeklere ihtiyaç duyulması, bu çekirdeklerin ham bünyede paketlenmeyi negatif olarak etkilemesi ve sınırlandırılmış sinterlemeye yol açabilmeleri gibi dezavantajlar içermektedir. Ancak çekirdek kullanımı yukarıda değinildiği üzere mikroyapıda yönlenme sağlayarak tane sınırı özelliklerini manipule etmekle birlikte tane boyutu kontrolüne de imkan tanımaktadır. Her iki teknikte, varistör özelliğinin geliştiği tane sınırlarını kısmi olarak kontrol edebildiği için gelecek nesil varistörlerin üretimi için potansiyel taşımaktadır. Bu nedenle bu tekniklerle üretilen malzemelerde mikroyapı gelişiminin anlaşılması son derece önemlidir.

Tezin bu bölümünde sunulan çalışmanın amacı, TGG yöntemi ile üretilen ZnO-esaslı varistörlerde mikroyapı ve yönelme gelişimi mekanizmalarının anlaşılmasıdır. Bu amaçla, bir önceki bölümde sunulan çalışmada kullanılan düşük voltaj varistör kompozisyonu ele alınmış ve bu kompozisyonda mikroyapı üzerinde etkili ana bileşenler (Bi_2O_3 , TiO_2 ve SnO_2) ile iki ve üç bileşenli yeni kompozisyonlar hazırlanarak mikroyapı gelişimleri incelenmiştir.

8.1. Deneysel Çalışmalar

8.1.1. Numune Üretimi

Bir önceki çalışmada, tane büyümesini hızlandırıcı etkiye sahip molce %97 ZnO, %1 Bi_2O_3 , %0.5 TiO_2 , %0.5 SnO_2 , %0.5 Co_3O_4 , , ve %0.5 Mn_3O_4 içeren düşük voltaj varistör kompozisyonu kullanılmıştır. Bu kompozisyonda Bi_2O_3 sıvı faz sinterlemesi sağlayarak, TiO_2 ve SnO_2 ise ZnO tanelerinde evrik sınır oluşumuna neden olarak mikroyapıyı kontrol etmektedir. TiO_2 bileşeni aynı zamanda sıvı fazın reaktivitesini arttırarakta yoğunlaşma ve tane büyümesi üzerinde önemli rol oynamaktadır. Kompozisyondaki Co_3O_4 ve Mn_3O_4 bileşenleri ise temelde varistör özelliğini arttırıcı katkılardır ve mikroyapı gelişimi üzerindeki etkileri TiO_2 ve SnO_2 kadar yüksek değildir [49,108,146]. Bu nedenle mikroyapı gelişimi saf ZnO sisteminden başlayarak sadece Bi_2O_3 , TiO_2 ve SnO_2 katkıları eşliğinde incelenmiştir. Kullanılan kompozisyonların molce bileşimleri aşağıda verilmiştir;

- i) Saf ZnO,
- ii) % 99 ZnO + % 1 Bi_2O_3
- iii) % 98.5 ZnO + % 1 Bi_2O_3 + % 0.5 TiO_2
- iv) % 98.5 ZnO + % 1 Bi_2O_3 + % 0.5 SnO_2

Yukarıda sunulan kompozisyonlar ile şerit döküm yöntemi kullanılarak % 0 ve % 10 oranlarında anizometrik ZnO çekirdekleri içeren numuneler hazırlanmıştır. Çekirdeklerin Rayleigh kararsızlığı gösterdiğine ve sinterleme sırasında matris içerisinde morfolojilerinin değiştiğine önceki bölümlerde değinilmişti. Bu nedenle, kullanılan çekirdeklerin bir kısmı (tüm kompozisyonda

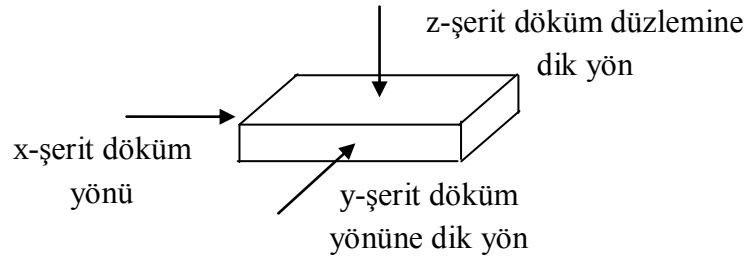
yaklaşık % 3 oranında), sinterleme süresince şekil değiştirdiklerinde mikroyapıda takip edilebilmeleri için üzerlerinde yoğun dağlama izleri bulunan yığından seçilmişlerdir (Bölüm 6.2, Şekil 6.12). Bu hata yapısının, sinterleme sırasında çekirdeklerin davranışına etkileri bilinmediği için geri kalan çekirdek miktarı (yaklaşık % 7) bu izin belirgin olmadığı başka bir yığından seçilmiştir. Numune üretim süreci bir önceki bölümde 7.1.1 alt başlığında sunulan şerit döküm süreci ile aynıdır. Bu nedenle bu bölümde tekrar üretim sürecine yer verilmemiştir.

Hazırlanan tüm kompozisyonlar düşük voltaj varistör sistemi ile aynı rejimde, normal atmosferde 1100°C sıcaklıkta 2 saat süreyle sinterlenmişlerdir. Bunun yanında mikroyapı gelişiminin takip edilmesi için kritik sıcaklıklarda kesikli sinterleme deneyleri de yürütülmüştür. Çekirdeklerin sıvı faz varlığında davranışlarının incelenebilmesi için ZnO-Bi₂O₃ sistemi ötektik sıcaklığının (~740°C) biraz üzerinde, 780°C’de 1, 5, 15, 30 ve 60 dakika sürelerle sinterlenmiş ve bu süreler sonunda fırından direk alınarak oda sıcaklığına ani olarak soğutulmuşlardır. Benzer kesikli deneyler, hazırlanan tüm kompozisyonlar için 840, 940, 1030 ve 1100°C sıcaklıklarda 1 dk süre ile yürütülmüştür (Carbolite 1700, asansörlü fırın, İngiltere).

Ham numunelerin yoğunlukları makroskopik boyutsal ölçümlerle, sinterlenen numunelerin yoğunlukları ise Arşimet metodu ile ölçülmüştür.

8.1.2. Mikroyapı Karakterizasyonu

Hazırlanan numunelerde mikroyapı karakterizasyonu taramalı elektron mikroskobu (FEG-SEM, Supra 50 VP, Zeiss ve Evo 50, Zeiss, Almanya) ile incelenmiştir. Mikroyapı karakterizasyonları, ham numunelerde çekirdek ve matris tanelerinin yönlenme analizleri ile başlamıştır. Bu analizler presleme ve döküm etkisinin yönlenme üzerindeki etkilerini ayrı olarak inceleyebilmek için y-yönünden preslenmiş numunelerde ve z-yönünden tek şerit numunelerde yürütülmüştür (Şekil 8.1). Bu yönlerden alınan mikroyapı görüntülerinin stereolojik analizleri (Image Tool, University of Texas Health Science Center, San Antonio, Teksas) ile ham bünyedeki yönlenme derecesi nitel olarak değerlendirilmiştir.



Şekil 8.1. Analiz yönlerinin şematik gösterimi

Sinterlenmiş numunelerde, mikroyapı analizleri öncesi ilgili numune yüzeyleri $0.04\ \mu\text{m}$ boyutundaki koloidal silikaya kadar parlatılmış ve her bir numune yüzeyinin yarısı seyreltik hidroklorik asit çözeltisi ile 10 s süreyle kimyasal olarak dağlanmıştır ($\text{HCl}:\text{H}_2\text{O} = 1:40$). Çekirdek ve matris tanelerinin birbirinden ayırt edilmesini sağlayan dağlama izlerini kaybetmemek için mikroyapı gelişimi süresince çekirdek davranışı dağlanmamış yüzeyler takip edilerek incelenmiştir. Mikroyapılarda tane boyut analizi ise dağlanmış yüzeylerden alınan görüntülerin stereolojik analizleri ile yürütülmüştür (Image Tool, University of Texas Health Science Center, San Antonio, Teksas).

Mikroyapılarda gelişen anizometrik tane büyümesi SEM ile birlikte x-ışınları difraktometresi (XRD, Rigaku, Rint 2200, Tokyo, Japonya) analizleri ile değerlendirilmiştir. Bölüm 7.3.1’de değinildiği üzere z-yönünde yönlenme kontrolü, x-yönüne göre daha yüksektir. Bu nedenle analizler, yönlenme dağılımından bağımsız olarak sadece anizometrik tane büyümesinin değerlendirilmesine destek olması açısından z-yönünden gerçekleştirilmiştir. XRD analizleri $30\text{-}70^\circ$ arasında $\text{Cu K}\alpha_1$ ışınları kullanılarak yürütülmüştür.

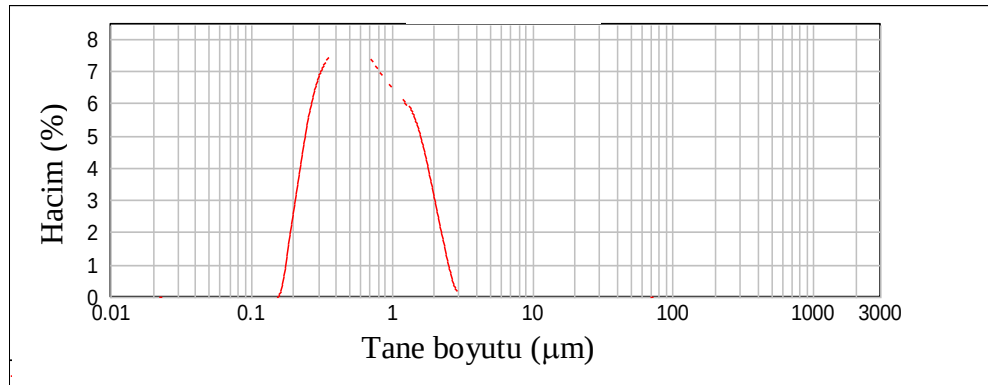
Bu bölümden sonra numunelerle ilgili sonuçlar ve yorumlar kompozisyonu, çekirdek miktarını, ilgili yönü, sinterleme sıcaklığını ve süresini gösteren bir kodlama ile sunulmuştur. Bu kodlama; $\text{ZnBiSnTi-}\alpha\text{T-x/y/z-sıcaklık-süre}$ şeklindedir. Zn, Bi, Sn ve Ti ilgili oksitleri, α çekirdek yüzdesini ve x/y/z analiz yönünü (Şekil 8.1) göstermektedir. Örneğin; $\text{ZnBi-10T-y-1100-2h}$, 1100°C ’de 2 saat süreyle sinterlenmiş hacimce % 10 oranında çekirdek içeren $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ sistemin y-yönünü ifade etmektedir.

8.2. Sonuçlar

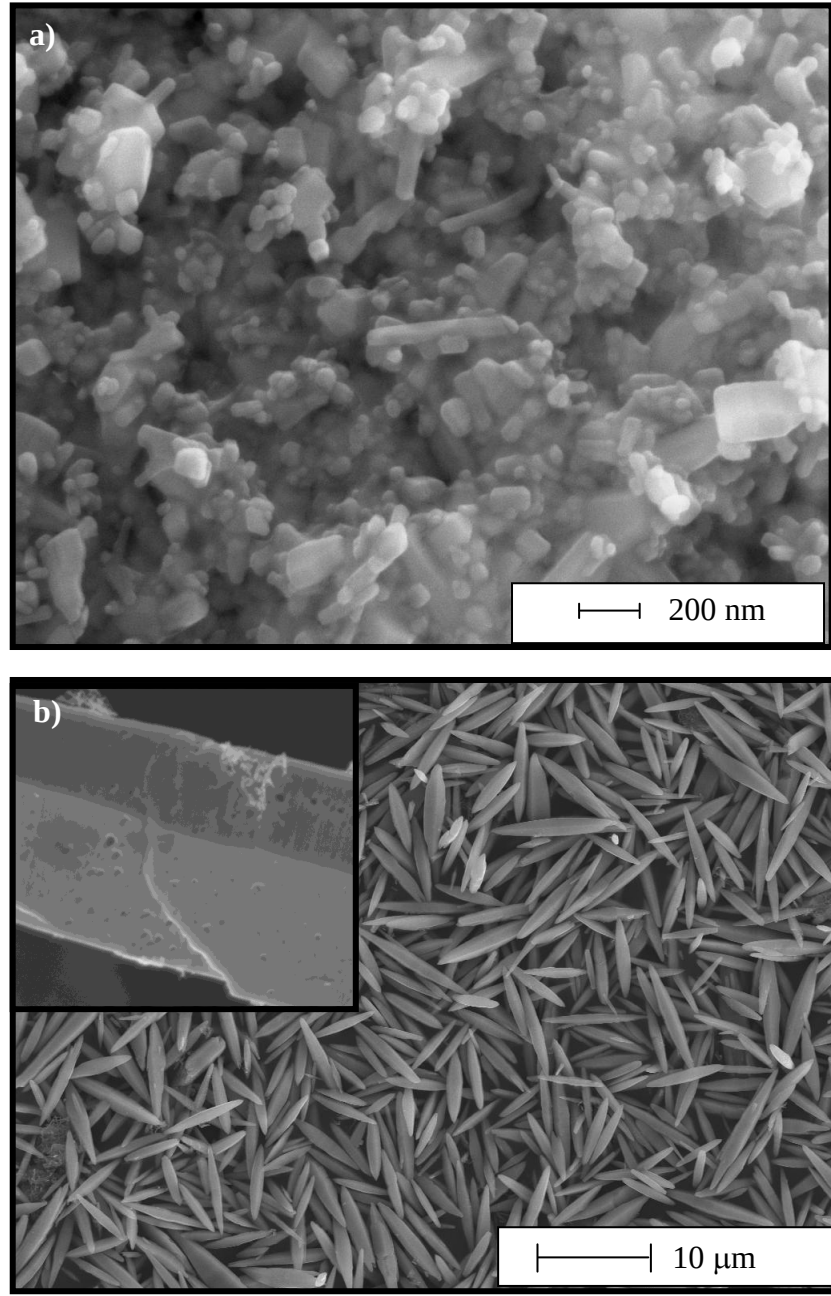
8.2.1. Ham numunelerin mikroyapı karakterizasyonu

Ham numunelerde gerçekleştirilen çekirdek ve matris tanelerinin yönlenme analizleri saf ZnO sisteminde yürütülmüştür. Diğerkompozisyonlarda kullanılan başlangıç hammaddeleri farklı yüzey alanlarına sahip olsalar da kompozisyondaki miktarları çok düşük olduğu için döküm çamuru viskozitesi ve ilişkili olarak yönlenme üzerine etkileri ihmal edilebilir. Bu nedenle, analizler sadece birkaç farklı kompozisyonda tekrarlanmış ve yakın sonuçlar elde edildiği görülerek tüm kompozisyonların benzer ham mikroyapılara sahip olduğu kabul edilmiştir.

şekil 8.2’de, 24 saat bilyeli değirmende dağıtılan ticari ZnO tozuna ait tane boyut analizi sunulmuştur. Analiz sonucundan görüldüğü gibi matris olarak kullanılan ZnO tozunun öğütme sonrası ortalama tane boyutu 0,6 μm ’dir. şekil 8.3 a’da ticari ZnO ve b’de çekirdek olarak kullanılan anizometrik ZnO tozuna ait SEM resimleri verilmiştir. SEM resminden görüldüğü gibi kullanılan matris tozu da çubuksu morfolojide anizometrik yapıdadır. Çekirdek olarak kullanılan ve ortalama tane uzunluğu ile kalınlığı sırasıyla 7 ve 1,5 μm olan anizometrik ZnO tozunun yapısına (şekil 8.3 b) ait ayrıntılı bilgi Bölüm 6.3’de verilmişti. Sinterleme sırasında bu partiküllerin izlenmesini sağlayan dağlama izleri şekil 8.3 b’de ite sunulan mikroyapıda görülmektedir.



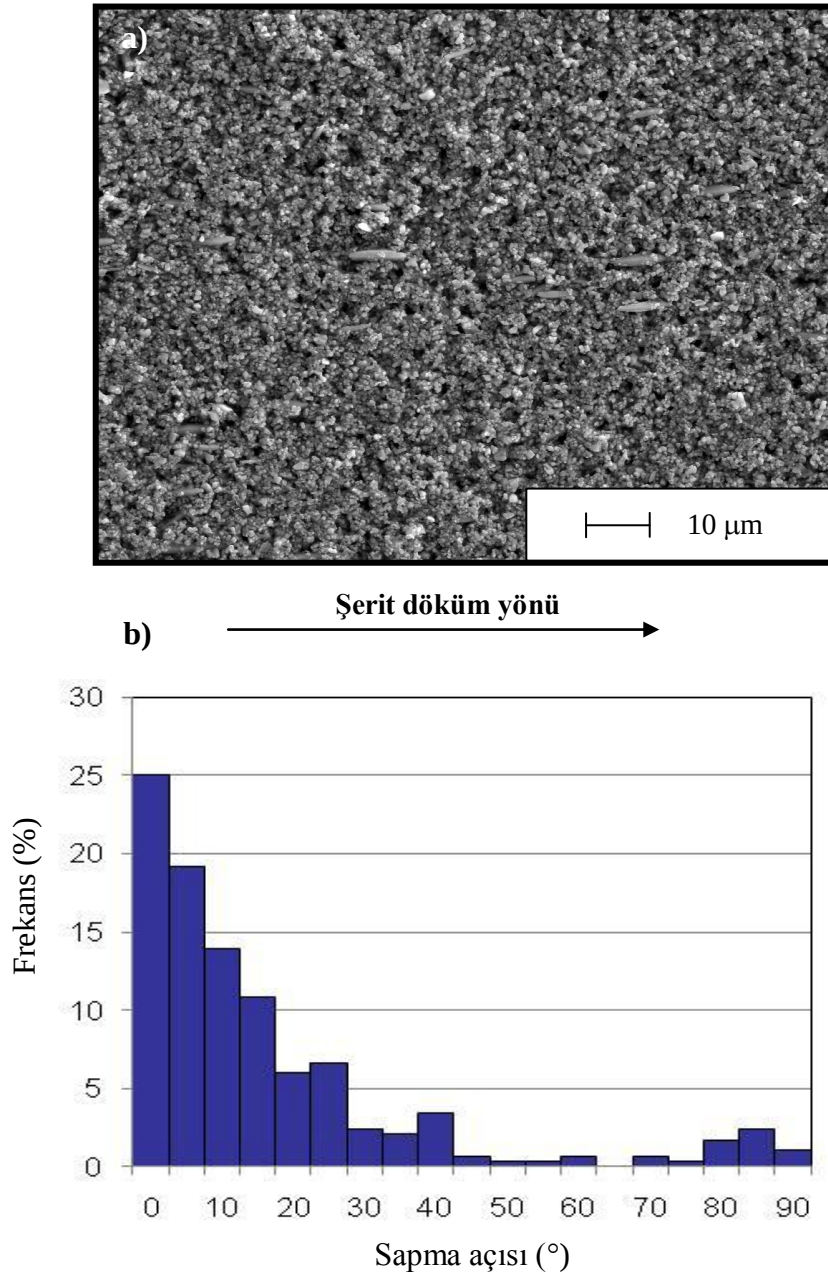
şekil 8.2. 24 saat bilyeli değirmende öğütülen ticari ZnO tozuna ait tane boyut analizi sonucu



Şekil 8.3. (a) Öğütme sonrası ticari ZnO tozuna ve (b) hidrotermal yöntemle sentezlenen anizometrik ZnO partiküllerine ait SEM resimleri. (b) içindeki resim partiküller üzerindeki dağlama izlerini göstermektedir

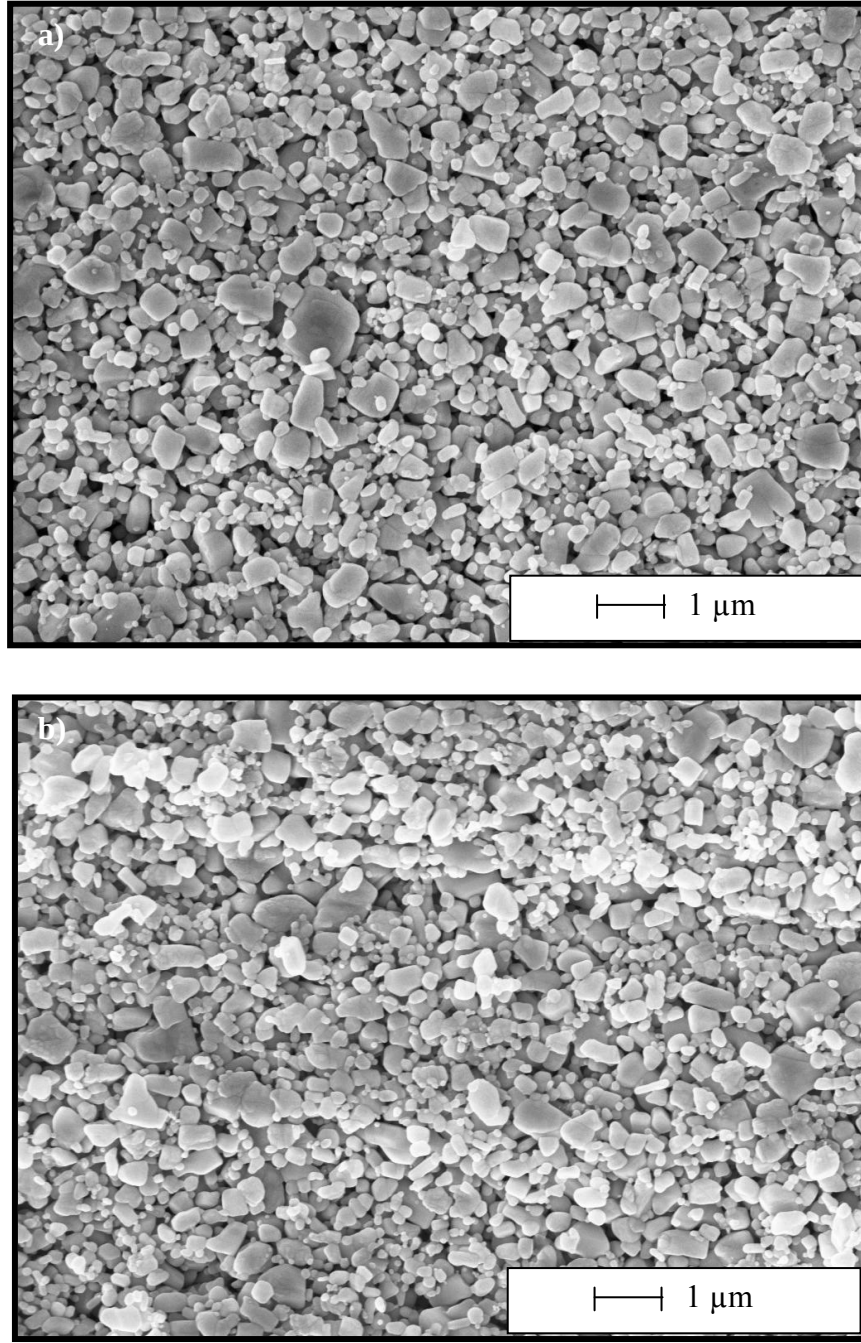
Şekil 8.4 a'da, %10 oranında çekirdek içeren saf ZnO numunesine ait ham şeridin z-yönünden alınan SEM resmi ve b'de bu mikroyapıda yer alan çekirdeklere ait sapma açısı – frekans grafiği sunulmuştur. Mikroyapıdan

görüldüğü gibi anizometrik ZnO çekirdeklerinin bir çoğu küçük sapmalarla c-eksenleri şerit döküm yönüne paralel olacak şekilde yönelmişlerdir. Stereolojik analizlerle elde edilen sapma açısı – frekans grafiğinde gözlenen düşük açılardaki dar dağılım da yönelme kalitesinin yüksek olduğuna işaret etmektedir.

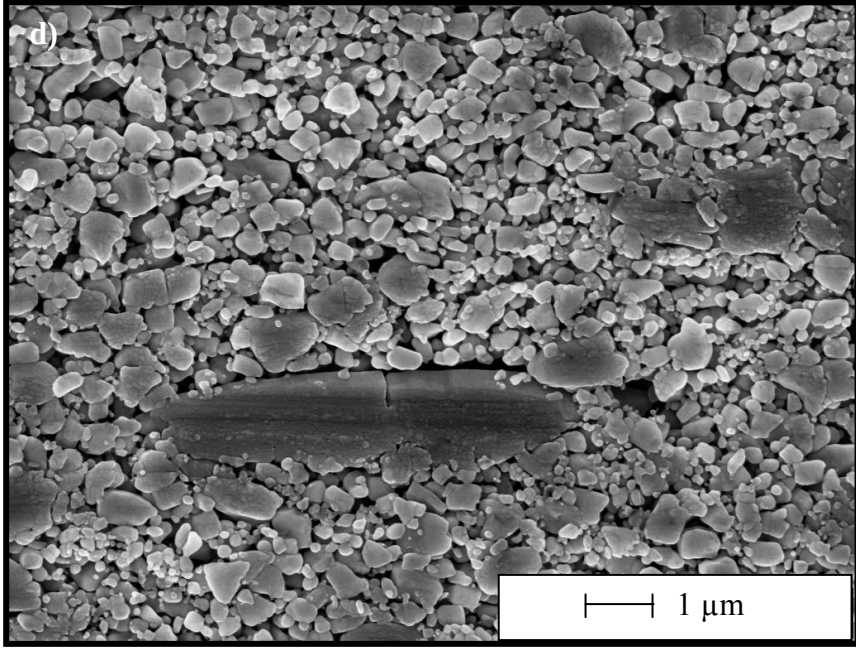
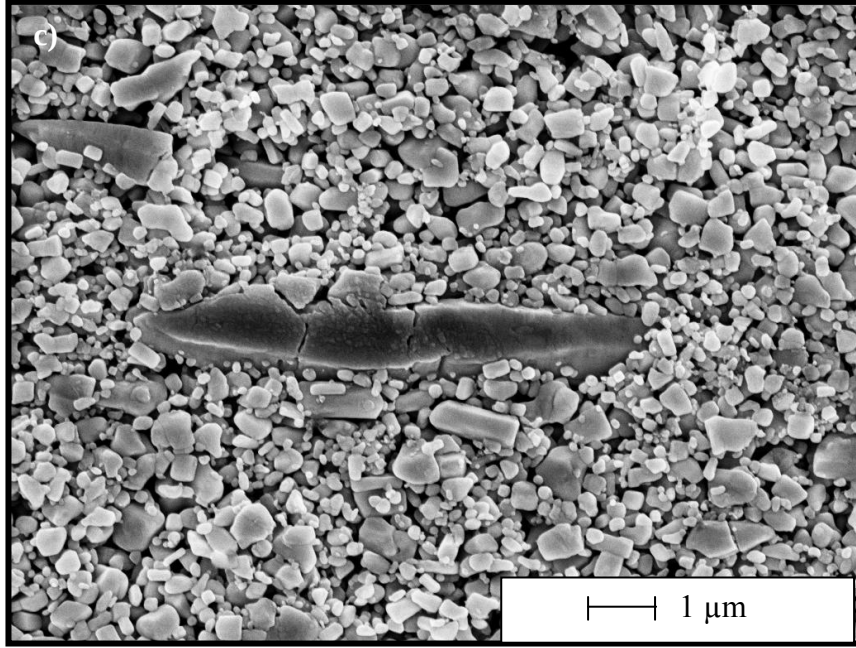


Şekil 8.4. (a) %10 oranında çekirdek içeren saf ZnO numunesine ait ham şeridin z-yönünden alınan SEM resmi ve (b) bu mikroyapıda yer alan çekirdeklere ait sapma açısı – frekans grafiği

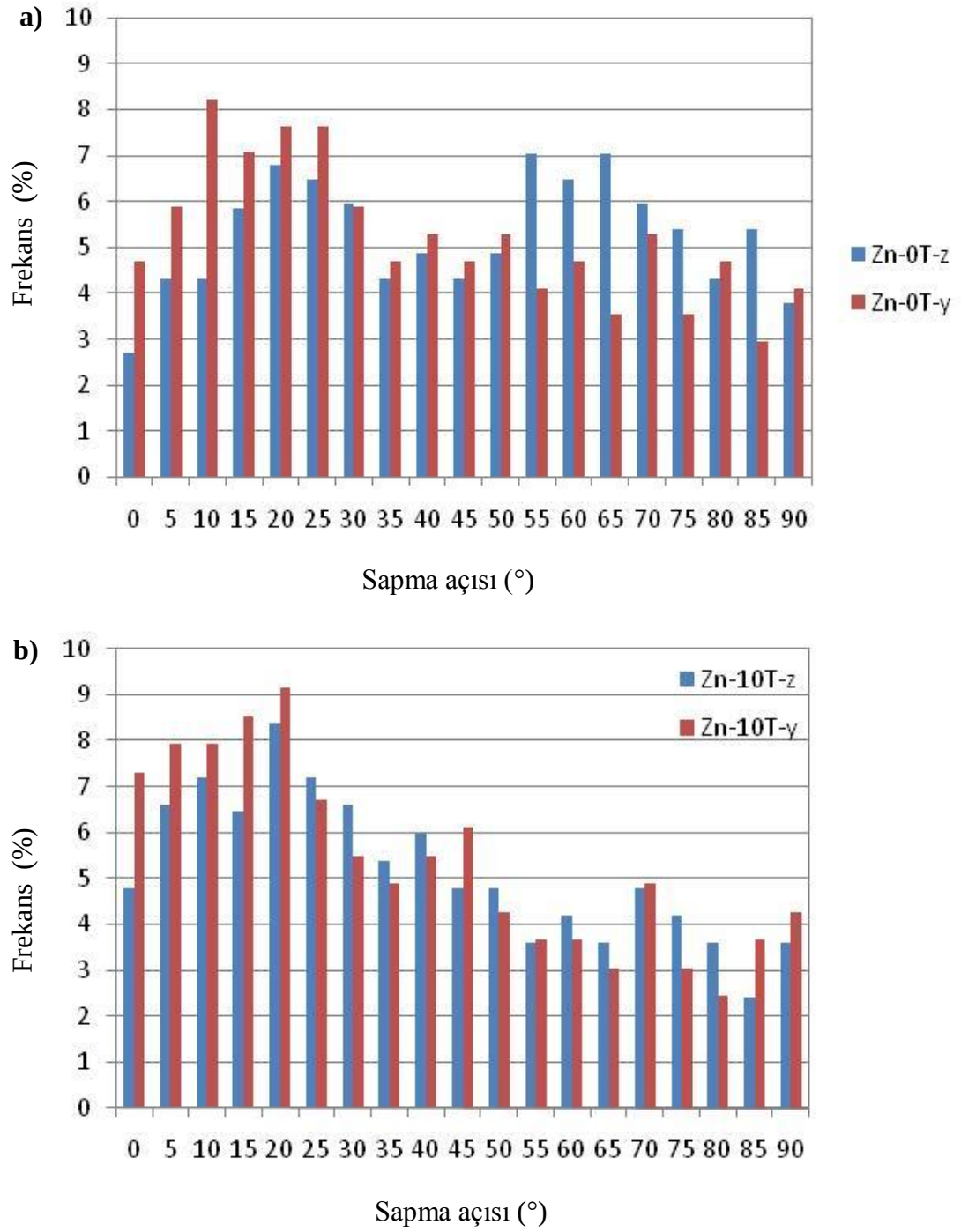
Şekil 8.5 a ve b’de sunulan Zn-0T-z ve Zn-0T-y ile c ve d’de sunulan Zn-10T-z ve Zn-10T-y ham numunelerine ait SEM resimleri şerit döküm, presleme ve çekirdek ilavesinin matris tanelerinin yönlenmesi üzerine etkilerini göstermektedir. Şekil 8.6 a ve b’de ise matris tanelerindeki yönlenme, Şekil 8.5’de sunulan mikroyapıların stereolojik analizleri ile elde edilen sapma açısı – frekans grafikleri ile sunulmuştur. Ham bünyelerin mikroyapısında yürütülen stereolojik analizlerde ince tane boyutu, paketlenme ve nispeten yüksek topografi gibi nedenlerle tanelerin seçimi oldukça güçtür. Bu nedenle analizlerde sadece, boyutları ortalama tane boyutundan yüksek ($d > 600$ nm) matris taneleri kullanılmıştır. Bununla birlikte numune hazırlama sırasında ham bünyelerin yüzeyleri çok kolay deforme olabileceği için analizler yanlış yorumlanabilir. Bu nedenlerle stereolojik analizler ile elde edilen kantitatif sonuçlar, sadece ham mikroyapıların kendi içlerinde karşılaştırılmasında kullanılacaktır. z-yönünden yapılan mikroyapı analizleri ve stereolojik analizler ile yönlenme üzerine sadece şerit döküm etkisi, y-yönünden yapılan analizler de ise şerit dökümle birlikte preslemenin etkileri de değerlendirilebilir. 0T numunesinin şerit döküm düzleminden alınan SEM görüntüsünde (z-yönü, Şekil 8.5 a), matris tanelerinde belirgin bir yönlenme gözlenmemektedir. Ancak, Şekil 8.5 b’de sunulan 0T’ye ait mikroyapı, matris tanelerinin presleme doğrultusunda yönlendiklerini göstermektedir. Şekil 8.6 a’da sunulan sapma açısı-frekans grafiğindeki y-yönünde yönlenme dağılımının düşük açılara kayması da bu gözlemi desteklemektedir. Bununla birlikte, stereolojik analiz alınan matris tanelerinden 20° ’nin altında yönlenmeye sahip olanların oranı z-yönü için %24, y-yönü için ise %34 olarak hesaplanmıştır. Bu değerler de, yönlenmenin presleme doğrultusunda daha yüksek olduğunu göstermektedir. Şekil 8.5’de sunulan mikroyapılar yakından incelendiğinde, çekirdek ilavesinin matris yönlenmesini önemli derecede arttırdığı gözlenmektedir. Şekil 8.6’da sunulan sapma açısı-frekans grafikleri de her iki yönde 10T numunesinde 0T’ye göre daha yüksek yönlenme olduğunu doğrulamaktadır. 10T numunesi için stereolojik analizler ile hesaplanan 20° ’nin altında yönlenmiş matris tanelerinin oranı z-yönü için %33 ve y yönü için %41’dir. Bu değerler, 10T sisteminde 0T sistemine benzer şekilde presleme doğrultusunda daha yüksek yönlenme olduğunu göstermektedir.



Şekil 8.5. (a), (b) sırasıyla Zn-0T-z ve Zn-0T-y ve (c), (d) sırasıyla Zn-10T-z ve Zn-10T-y ham numunelerine ait SEM resimleri

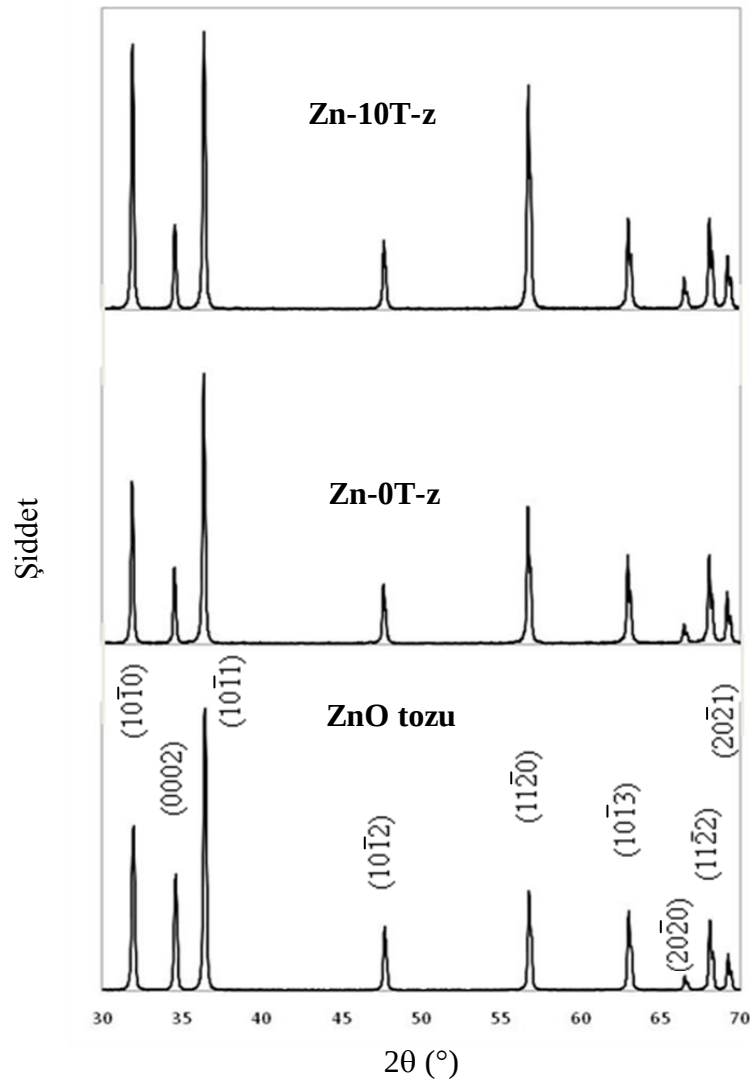


Şekil 8.5. (Devam) (a), (b) sırasıyla Zn-0T-z ve Zn-0T-y ve (c), (d) sırasıyla Zn-10T-z ve Zn-10T-y ham numunelerine ait SEM resimleri



Şekil 8.6. Matris tanelerinin yönlenmesi üzerine (a) preslemenin ve (b) çekirdek ilavesinin etkilerini gösteren sapma açısı – frekans grafikleri

Stereolojik analizlerle gösterilen ham bünyedeki yönelme XRD analizleri ile de desteklenmiştir. Şekil 8.7’de, Zn-0T ve Zn-10T numunelerine ait XRD analizleri toz ZnO numunesinin XRD deseni ile karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. Analizler z-yönünden alındığı için yönelme kalitesi üzerine bir bilgi vermemekte ancak şerit döküm düzlemindeki (veya z-doğrultusundaki) yönelmeyi göstermektedir. XRD desenlerinde $(10\bar{1}0)$ pik şiddetinin en yüksek ikinci pike oranı $(10\bar{1}1)$ toz, Zn-0T ve Zn-10T numuneleri için sırasıyla 0.56, 0.59 ve 0.95 değerlerindedir. Bu sonuçlar, Zn-0T numunesinde zayıf olmakla birlikte bir miktar yönelme olduğuna, Zn-10T numunesi için ise partiküllerin şerit döküm düzlemi içinde belirgin derecede yönlendiğine işaret etmektedir.



Şekil 8.7. ZnO tozu, Zn-0T-z ve Zn-10T-z numunelerine ait XRD desenlerinin karşılaştırılması

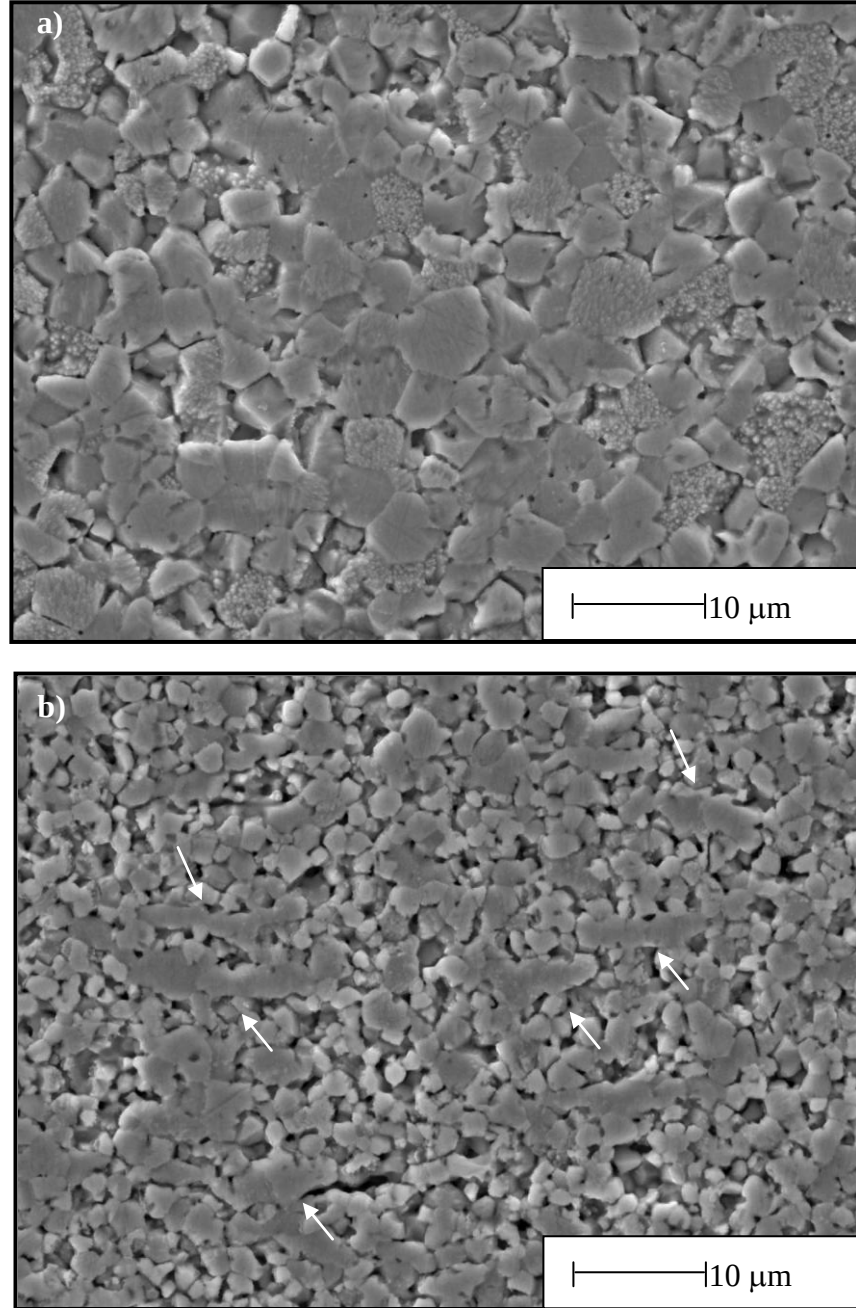
8.2.2. Saf ZnO Sistemi

Şekil 8.8’de, 1100°C sıcaklıkta 2 saat süreyle sinterlenen saf ZnO kompozisyonunda 0T ve 10T sistemleri için sırasıyla a) ile b) z-yönlerinden ve c) ile d) x-yönlerinden alınan SEM analizleri sunulmuştur. Çizelge 8.1’de ise bu sisteme ait relatif ham yoğunluk, relatif sinterlenmiş yoğunluk ve tane boyutu değerleri verilmiştir. Mikroyapı resimleri, her iki sistemde de ZnO tanelerinde evrik sınır gelişimi olmadığını göstermektedir. Dolayısıyla sistemde, kullanılan matris tozu veya üretim süreci kaynaklı bir safsızlık bulunmadığı söylenebilir. Bu sonuç, ileri ki bölümlerde yer alan ve evrik sınır oluşturan katkıların mikroyapı gelişimi üzerine etkilerinin incelendiği çalışmalar için önem taşımaktadır.

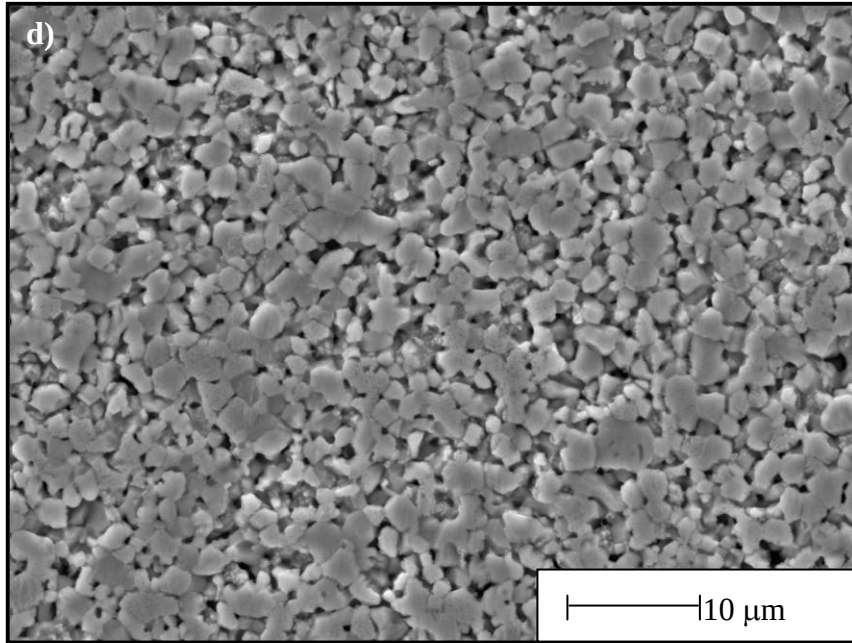
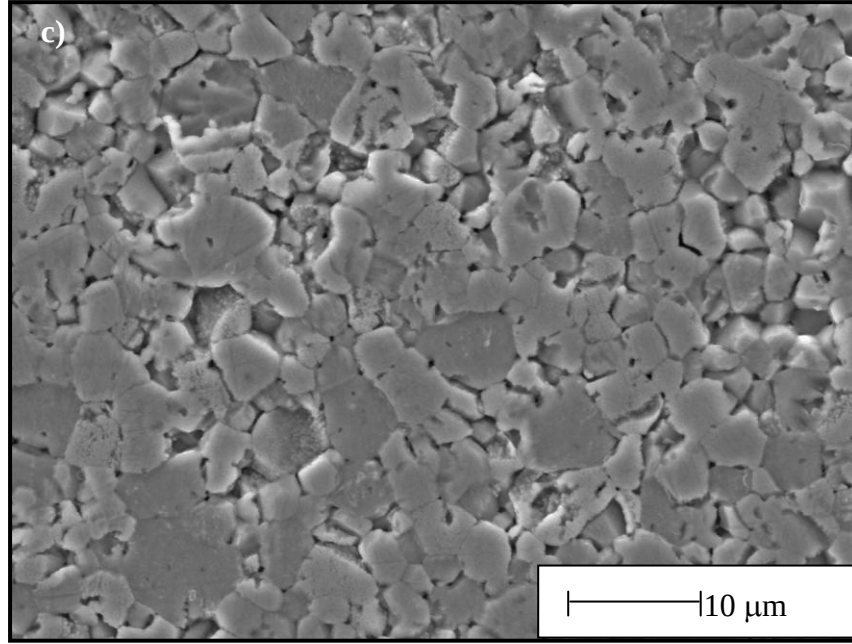
Şekil 8.8 a ve c’de sunulan 0T numunesine ait SEM görüntüleri mikroyapının ortalama tane boyutu 4 µm olan izometrik tanelerden oluştuğunu ve relatif olarak yoğun bir yapı sergilediğini göstermektedir. 0T ve 10T numunelerinin mikroyapıları karşılaştırıldığında, 0T sistemine %10 oranında çekirdek ilavesinin yoğunlaşmayı ve ilişkili olarak tane büyümesini önemli derecede düşürdüğü gözlenmektedir (Şekil 8.8 ve Çizelge 8.1). Çekirdek ilavesinin sinterlemede neden olduğu bu sınırlandırmaya Çizelge 8.2’de sunulan doğrusal çekme verileri de işaret etmektedir. Çizelgeden görüldüğü gibi 10T sisteminde anizotropik sinterleme küçülmesi meydana gelmektedir. Sinterleme çekirdeklerin yönlenme doğrultusunda (x-yönü) önemli derecede engellenmektedir. 0T ile karşılaştırıldığında küçülme oranındaki azalma y-yönünde de gözlenmektedir. Bu sonuç, çekirdeklerin y-yönünde sapma göstermesiyle ilişkilendirilebilir. 10T sisteminde x- ve y-yönlerinde sınırlanan küçülme, sinterleme süresince yüzey enerjisinin azaltılması için çekirdeklerin daha az sapma göstermesi beklenen z-doğrultusunda artmıştır (0T ve 10T sistemleri için sırasıyla % 16 ve % 17, Çizelge 8.2).

Şekil 8.8 b’de sunulan mikroyapı yakından incelendiğinde, görülen yoğun bölgelerin şerit döküm yönünde yönlenmiş olmaları ve benzer yapıların x-yönünden alınan SEM analizinde (Şekil 8.8 d) bulunmuyor olması, bu bölgelerin morfolojileri kısmen bozulmuş çekirdekler olduğuna işaret etmektedir. Çekirdeklerin sinterleme sonrasında morfolojilerini kısmen yitirmelerine rağmen

ortalama boy ve kalınlıklarını korudukları görülmektedir (ortalama boy $\sim 7 \mu\text{m}$ ve ortalama kalınlık $\sim 1.5 \mu\text{m}$). Sinterleme süresince belirgin büyüme sergilememelerine rağmen çekirdekler saf ZnO sistemde varlıklarını koruyabilmektedirler. Bu durum yapılan XRD analizleri ile de desteklenmiştir.



Şekil 8.8. (a) Zn-0T-z-1100-2h, (b) Zn-10T-z-1100-2h (c) Zn-0T-x-1100-2h ve (d) Zn-10T-x-1100-2h numunelerine ait SEM resimleri. (a) ve (c)'de sunulan SEM resimlerinde şerit döküm doğrultusu resmin uzun eksenidir



Şekil 8.8. (Devam) (a) Zn-0T-z-1100-2h, (b) Zn-10T-z-1100-2h (c) Zn-0T-x-1100-2h ve (d) Zn-10T-x-1100-2h numunelerine ait SEM resimleri. (a) ve (c)'de sunulan SEM resimlerinde şerit döküm doğrultusu resmin uzun eksenidir

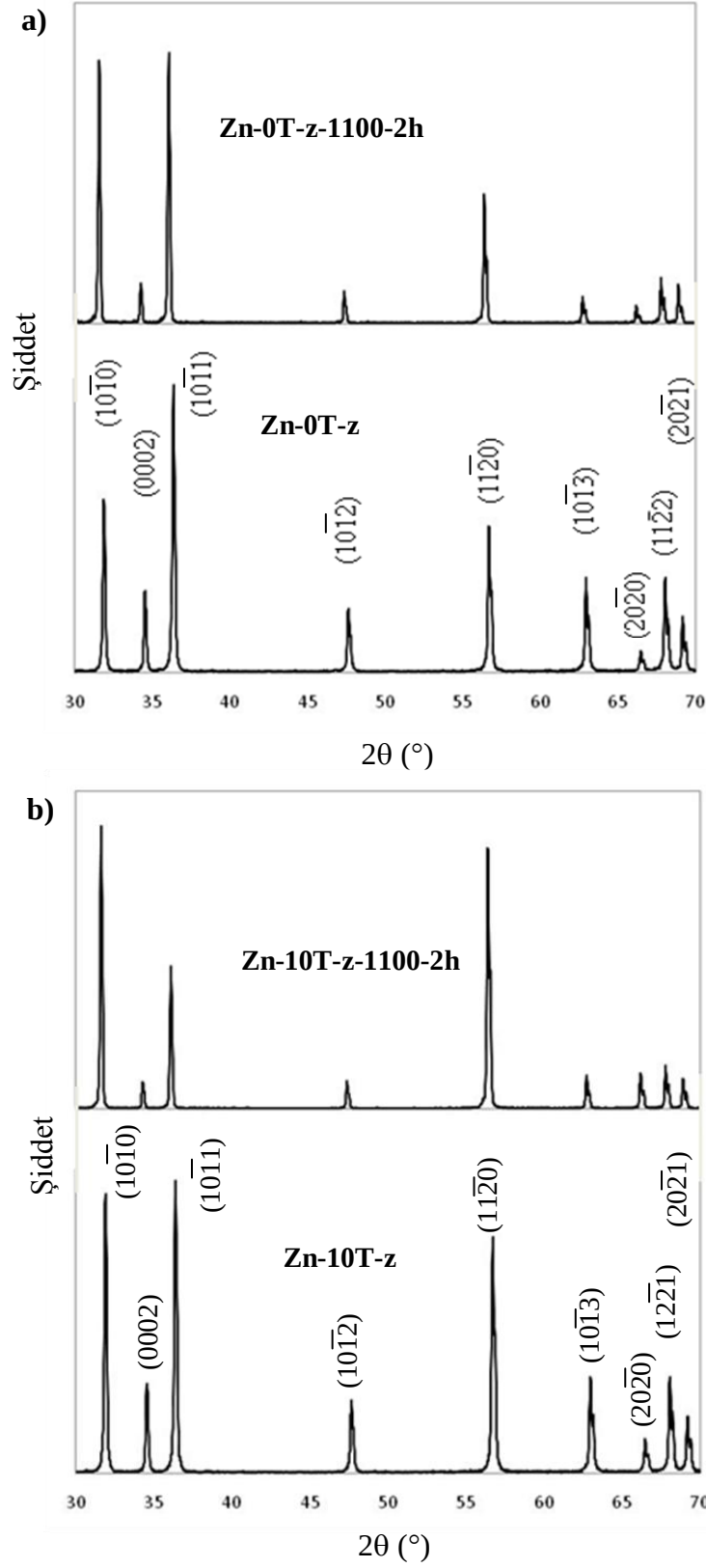
Çizelge 8.1. Zn-0T-1100-2h ve Zn-10T-1100-2h numunelerine ait relatif ham yoğunluk, relatif sinterlenmiş yoğunluk ve tane boyutu değerleri. 10T sistemi için verilen tane boyutu değerleri sadece matris taneleri dikkate alınarak hesaplanmıştır

Numune	Relatif ham yoğunluk (%)	Relatif sinterlenmiş yoğunluk (%)	Ortalama tane boyutu (μm)
Zn-0T-1100-2h	56 $\pm$ 3	97 $\pm$ 3	4 $\pm$ 2,2
Zn-10T-1100-2h	56 $\pm$ 3	90 $\pm$ 3	2 $\pm$ 0,5

Çizelge 8.2. Zn-0T-1100-2h ve Zn-10T-1100-2h numunelerine ait doğrusal çekme verileri

Numune	Doğrusal küçülme (%)		
	x	y	z
Zn-0T-1100-2h	16 $\pm$ 1	17 $\pm$ 1	16 $\pm$ 0,5
Zn-10T-1100-2h	10 $\pm$ 1	15 $\pm$ 0,5	17 $\pm$ 0,5

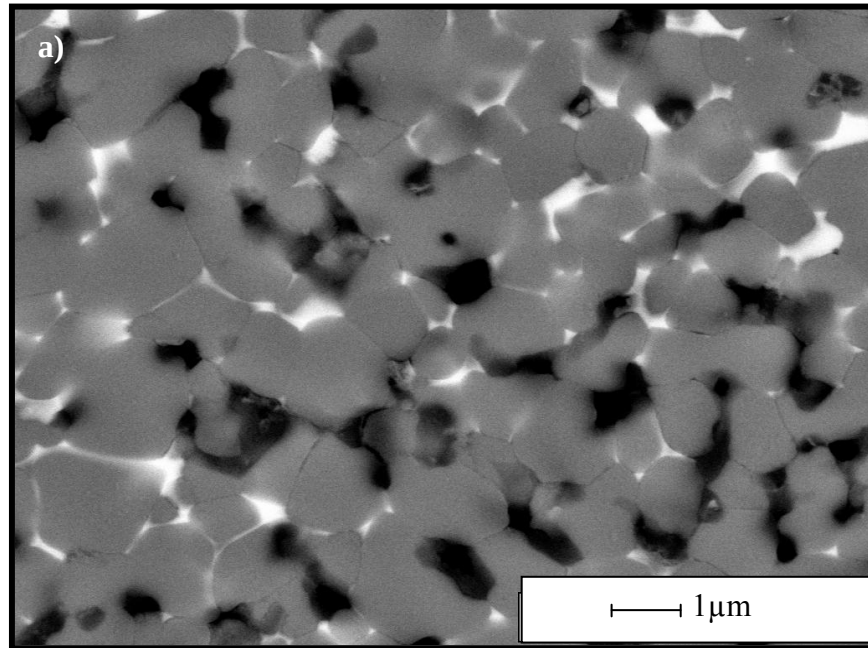
Şekil 8.9 a ve b’de sırasıyla Zn-0T-z-1100-2h ve Zn-10T-z-1100-2h numunelerine ait XRD analizleri, aynı yön ve kompozisyonlara ait ham ZnO numunelerinin XRD desenleri ile karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. Her iki sistem için de (10 $\bar{1}$ 0) pik şiddetlerindeki artış, sinterleme süresince mikroyapılarda belirgin olmasa da kristallografik yönlenme geliştiğine işaret etmektedir. 0T ve 10T sistemleri için sırası ile 0.31 ve 0.55 olarak hesaplanan Lotgering faktörü değerleri de bu zayıf yönlenmeye işaret etmektedir (XRD analizleri z-yönünden alındığı için hesaplanan Lotgering faktörü (0001) yönlenmesine dair bir ip ucu vermemektedir. Ancak, deneysel bölümde değinildiği gibi z-yönünden yapılan XRD analizleri, yönlenme kalitesinden çok anizometrik tane büyümesinin etkinliğini izlemek için kullanılmaktadır).



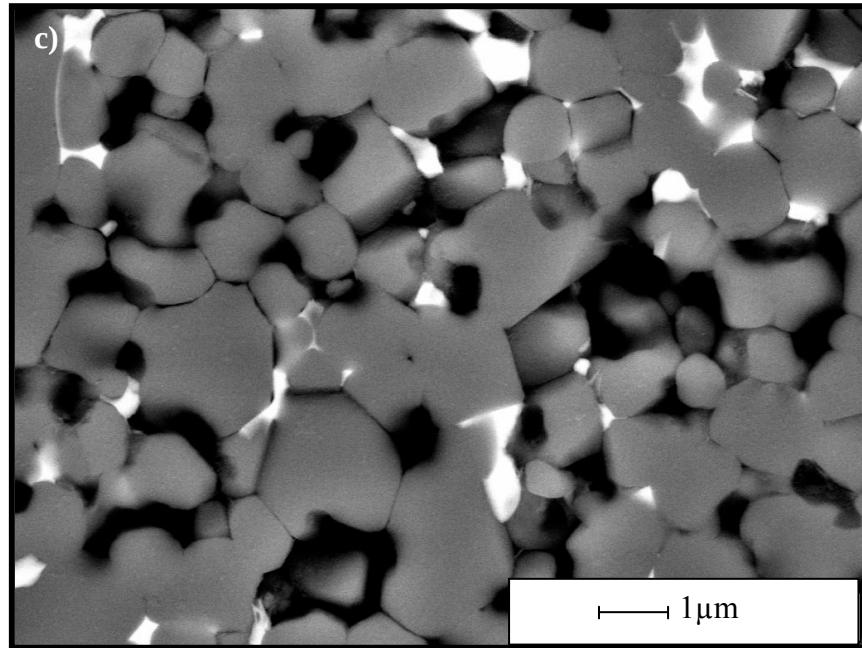
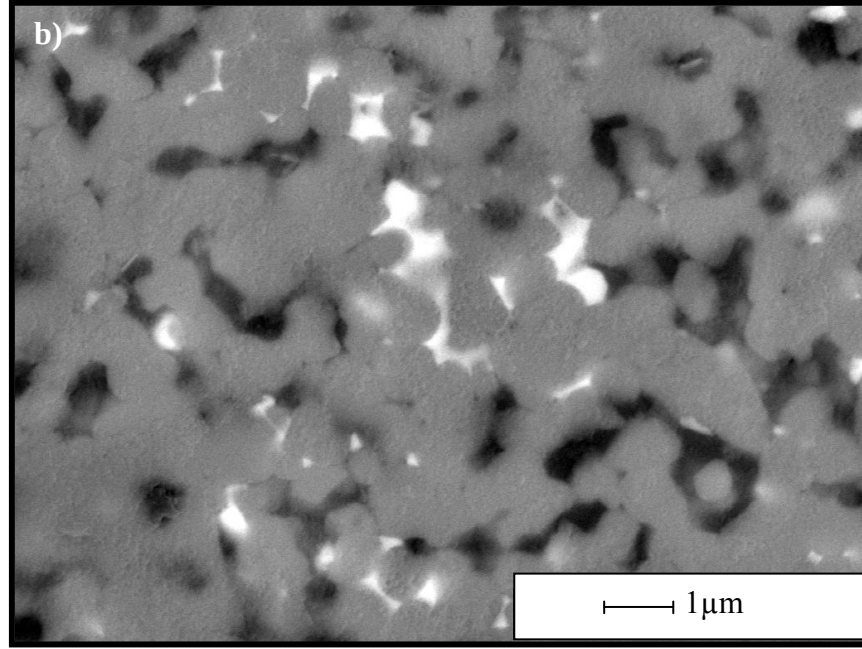
Şekil 8.9. (a) Zn-0T-z ve Zn-0T-z-1100-2h ve (b) Zn-10T-z ve Zn-10T-z-1100-2h numunelerine ait XRD desenlerinin karşılaştırılması

8.2.3. ZnO-Bi₂O₃ Sistemi

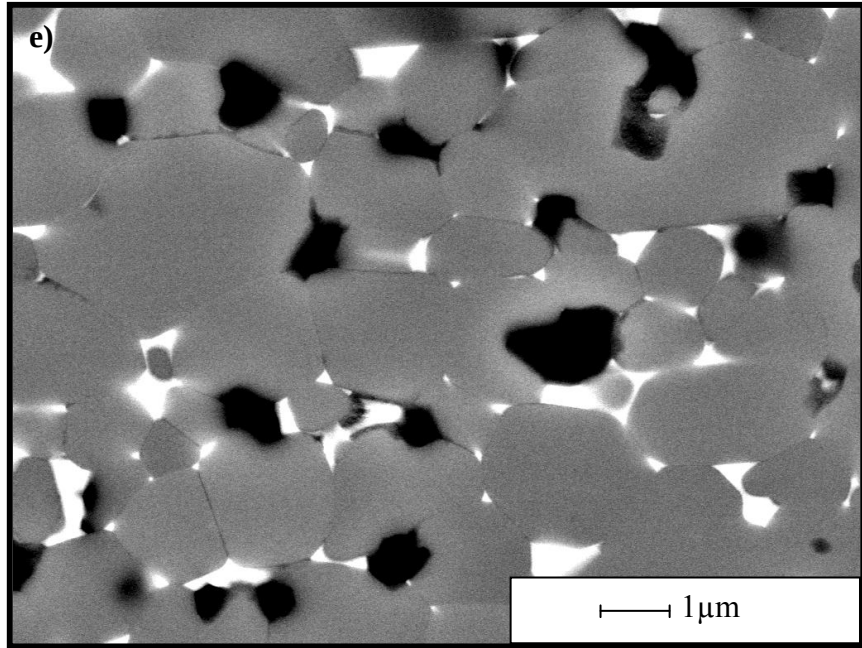
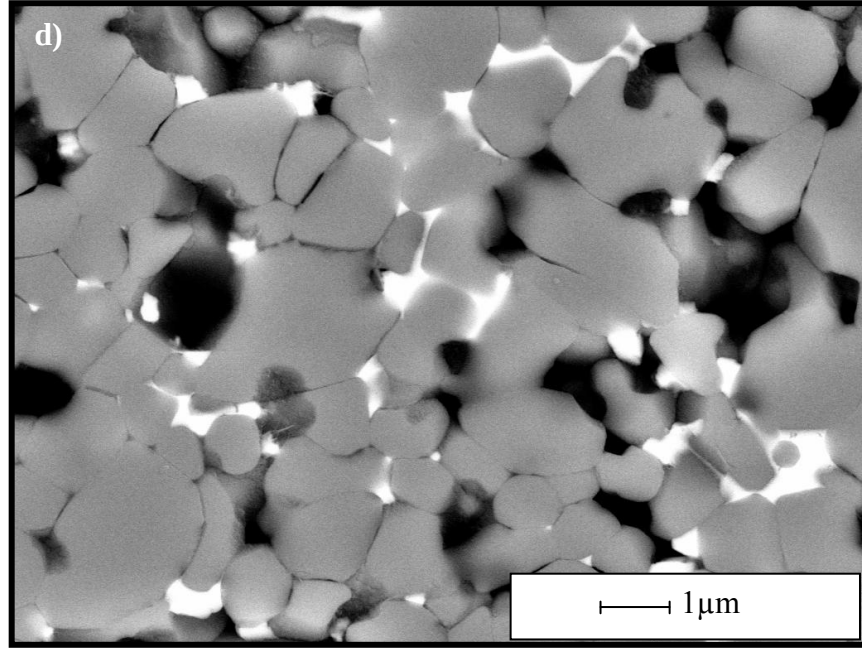
Şekil 8.10 ve 8.11 sırası ile ZnBi-0T-y ve ZnBi-10T-y sistemlerinin 780°C sıcaklıkta a) 1, b) 5, c) 15, d) 30 ve e) 60 dakika süreler ile sinterlenmeleri sonucu elde edilen mikroyapı resimlerini göstermektedir. Mikroyapı resimleri, her iki sistem için de 1 dk sonun da dahi taneler arasında belirgin bir temasın kurulduğunu, dolayısıyla sıvı faz sinterlemesinde görülen yeniden düzenlenme aşamasının geçildiğini, süreyle birlikte yoğunlaşmanın arttığını ancak belirgin tane büyümesinin başlamadığını göstermektedir. Bununla birlikte 10T sistemi 0T sistemini geriden takip etmektedir. Şekil 8.11’de sunulan mikroyapılarda görüldüğü gibi bu sistemde, anizometrik ZnO çekirdeklerinin tek başlarına veya ZnO matrisi içerisinde kararlı oldukları sıcaklıklarda, sıvı fazın etkisiyle çözünmeye ve morfolojilerini değiştirmeye başladıkları gözlenmektedir. Çekirdeklerin, özellikle sivri uçlarında meydana gelen çözünme 1 dakika sonunda dahi fark edilir derecededir (Şekil 8.11 a).



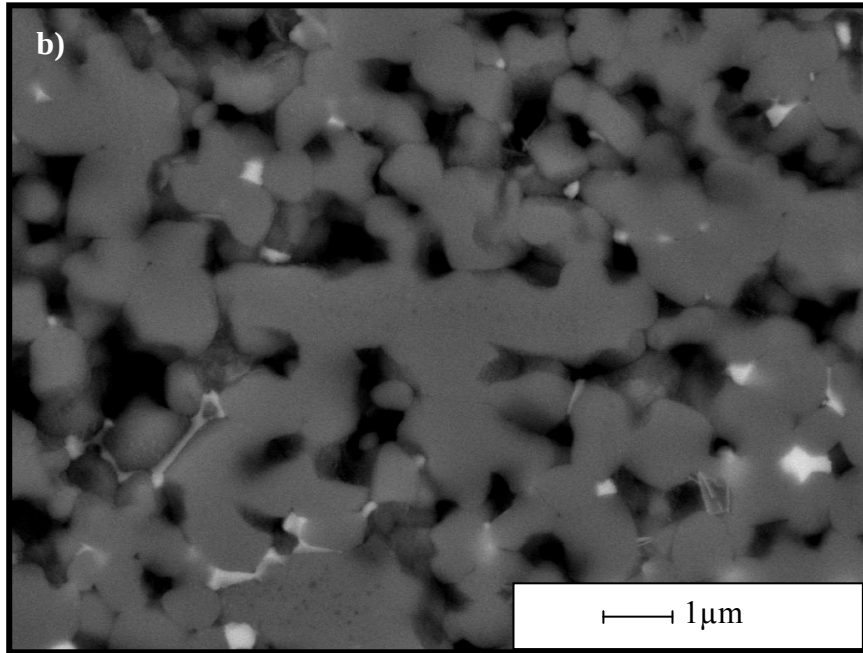
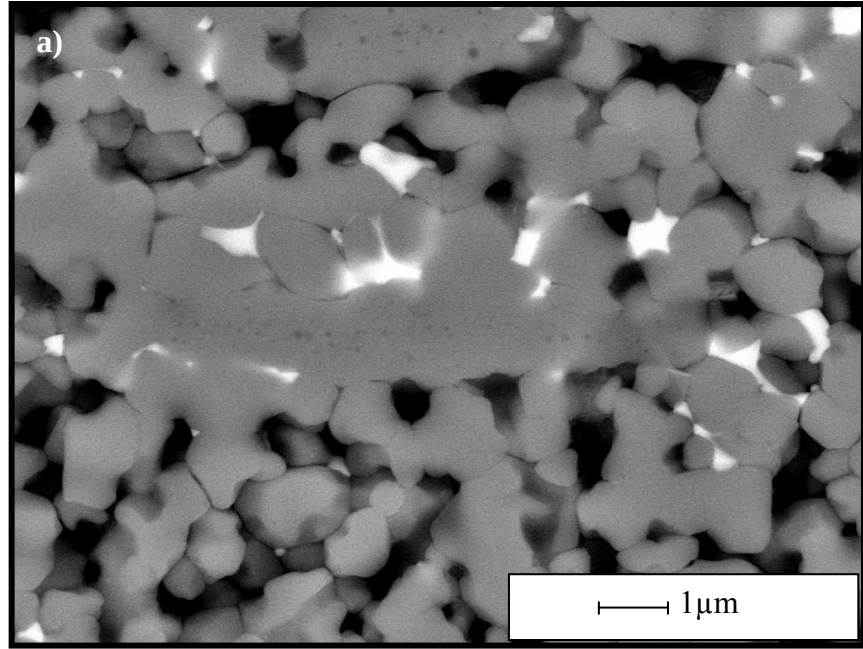
Şekil 8.10. 780°C sıcaklıkta (a) 1, (b) 5, (c) 15, (d) 30 ve (e) 60 dakika süreler ile sinterlenen ZnBi-0T sistemine ait y-yönünden alınmış SEM görüntüleri



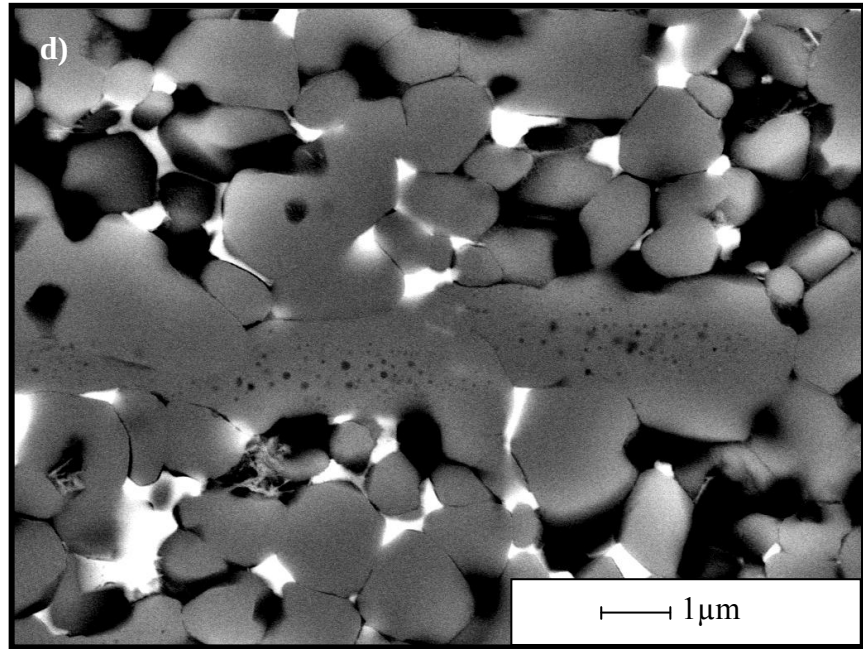
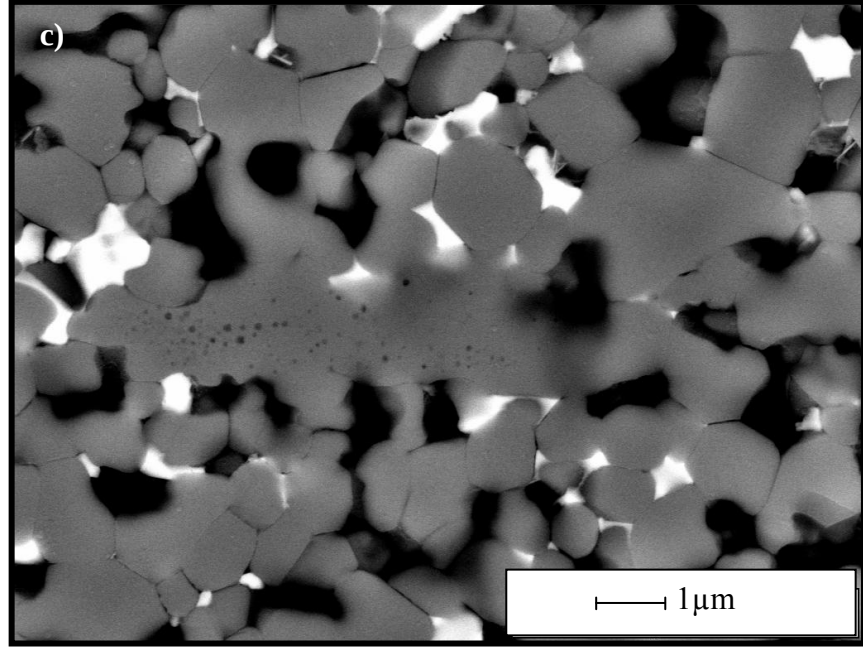
Şekil 8.10. (Devam) 780°C sıcaklıkta (a) 1, (b) 5, (c) 15, (d) 30 ve (e) 60 dakika süreler ile sinterlenen ZnBi-0T sistemine ait y-yönünden alınmış SEM görüntüleri



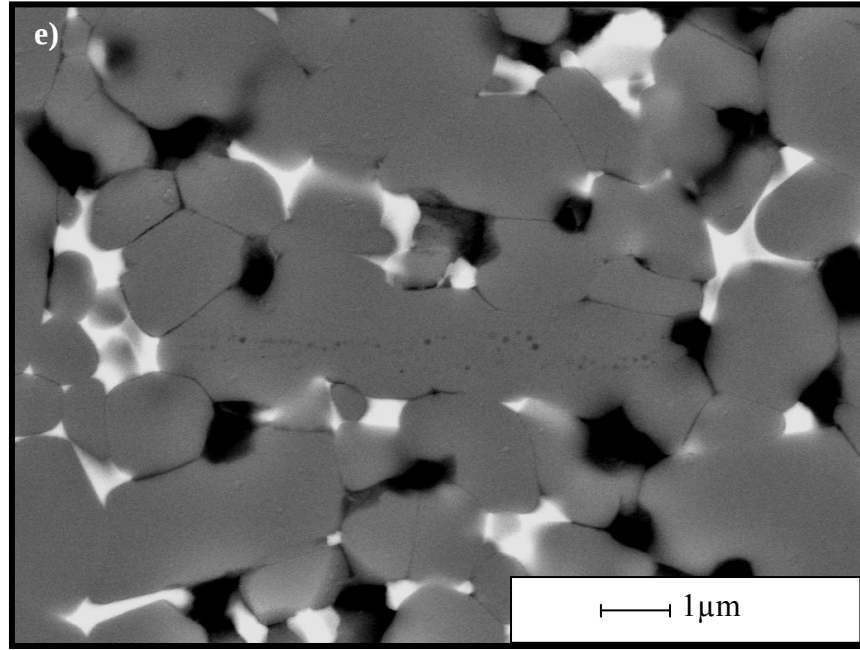
Şekil 8.10. (Devam) 780°C sıcaklıkta (a) 1, (b) 5, (c) 15, (d) 30 ve (e) 60 dakika süreler ile sinterlenen ZnBi-0T sistemine ait y-yönünden alınmış SEM görüntüleri



Şekil 8.11. 780°C sıcaklıkta (a) 1, (b) 5, (c) 15, (d) 30 ve (e) 60 dakika süreler ile sinterlenen ZnBi-10T sistemine ait y-yönünden alınmış SEM görüntüleri

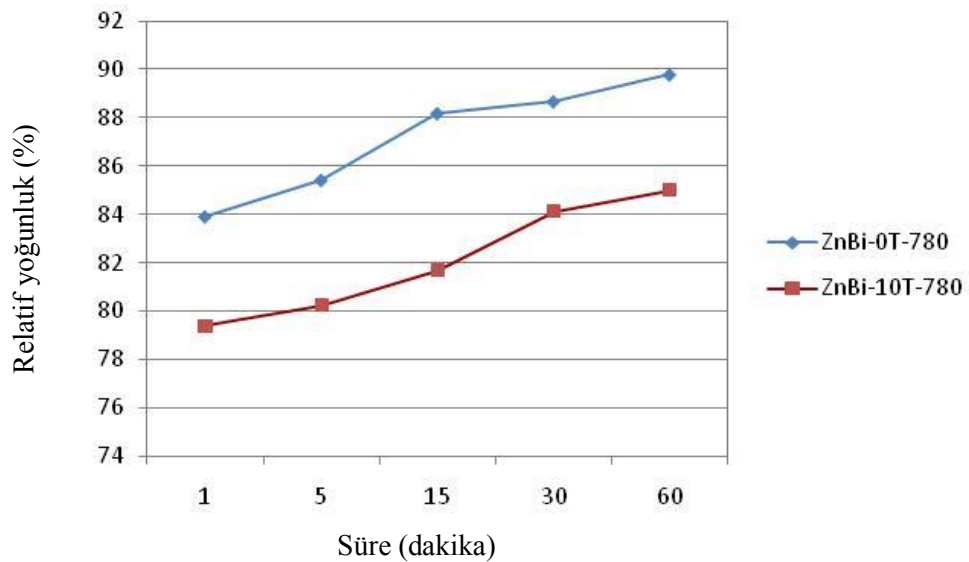


Şekil 8.11. (Devam) 780°C sıcaklıkta (a) 1, (b) 5, (c) 15, (d) 30 ve (e) 60 dakika süreler ile sinterlenen ZnBi-10T sistemine ait y-yönünden alınmış SEM görüntüleri



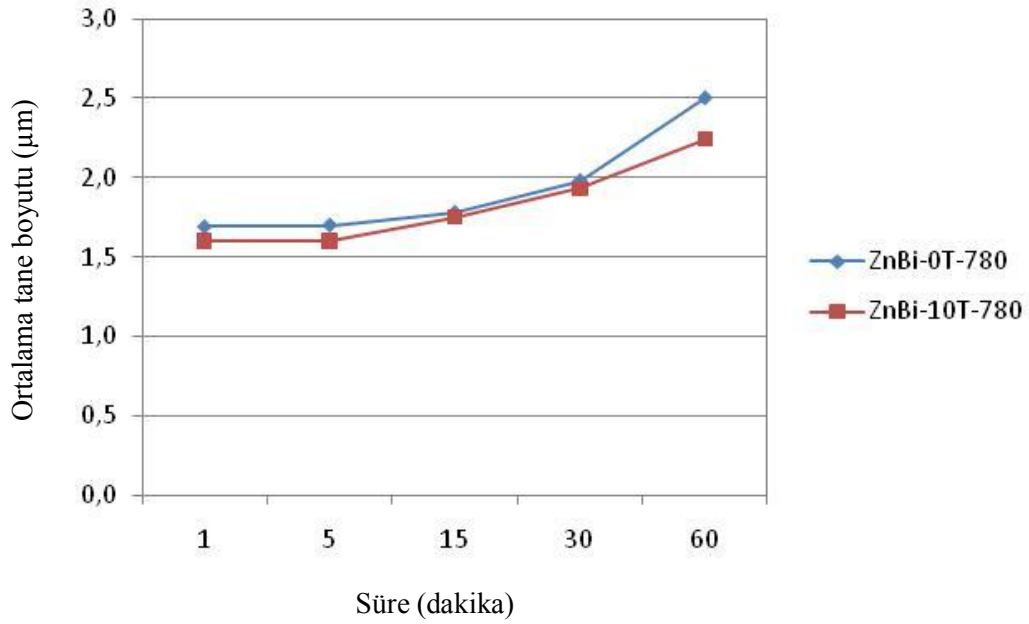
Şekil 8.11. (Devam) 780°C sıcaklıkta (a) 1, (b) 5, (c) 15, (d) 30 ve (e) 60 dakika süreler ile sinterlenen ZnBi-10T sistemine ait y-yönünden alınmış SEM görüntüleri

Şekil 8.12’de 780°C sıcaklıkta sinterlenen ZnBi-0T ve ZnBi-10T sistemleri için sinterleme süresi – yoğunluk grafikleri sunulmuştur. Grafikten görüldüğü gibi ZnO-Bi₂O₃ sistemine hacimce % 10 oranında çekirdek ilavesi mikroyapı gözlemlerini destekler nitelikte yoğunlaşmayı geciktirmektedir.



Şekil 8.12. 780°C sıcaklıkta sinterlenen ZnBi-0T ve ZnBi-10T sistemleri için sinterleme süresi – yoğunluk grafiği

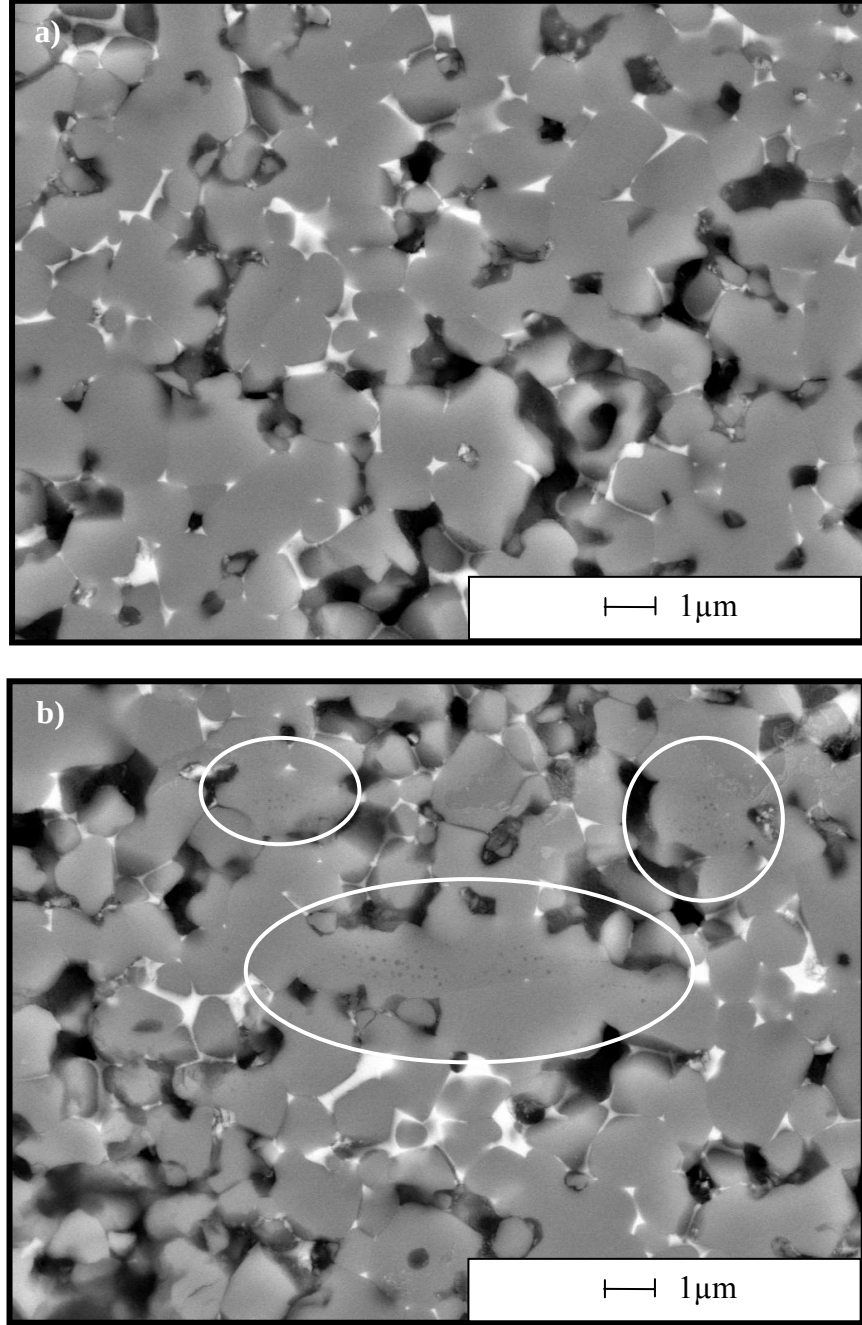
Şekil 8.13’de 780°C sıcaklıkta sinterlenen ZnBi-0T ve ZnBi-10T sistemleri için sinterleme süresi – tane boyutu grafikleri sunulmuştur. 10T sisteminin yoğunluğu 0T sistemini geriden takip etmesine rağmen (Şekil 8.12) belirgin tane büyümesi henüz başlamadığı için iki sistem arasında tane boyutu üzerinde belirgin bir fark bulunmamaktadır (Şekil 8.13).



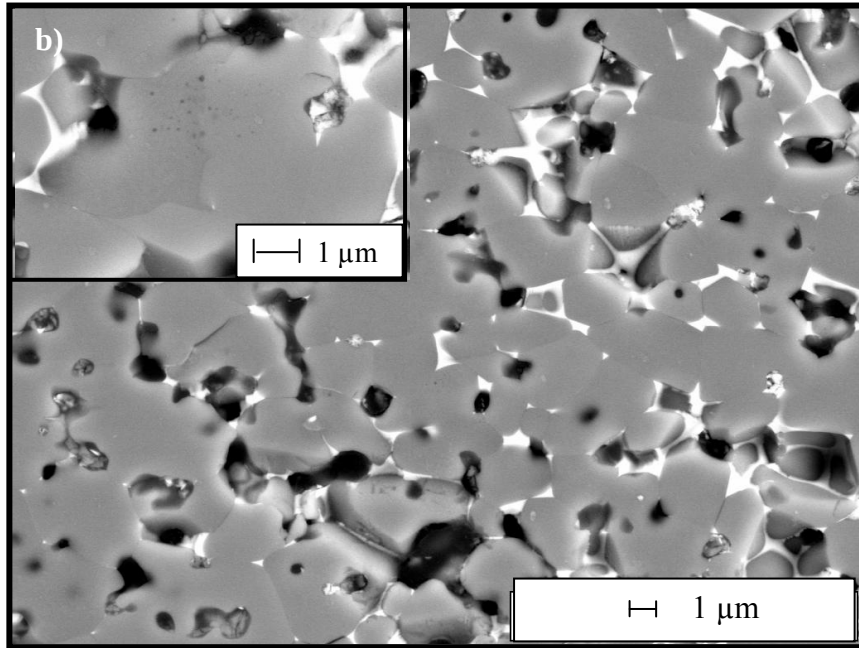
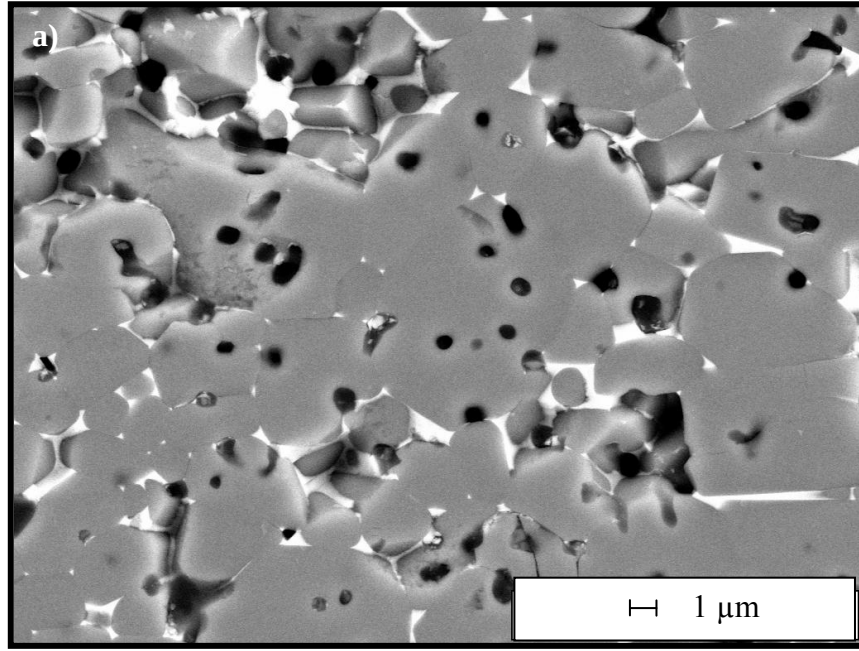
Şekil 8.13. 780°C sıcaklıkta sinterlenen ZnBi-0T ve ZnBi-10T sistemleri için sinterleme süresi – ortalama tane boyutu grafiği

Şekil 8.14-8.17 a) ZnBi-0T ve b) ZnBi-10T sistemlerine ait sırasıyla 840°C, 940°C, 1030°C ve 1100°C sıcaklıklarda 1 dakika süre ile sinterlenen numunelerin y-yönünden alınan SEM görüntülerini göstermektedir. 840°C’de çekirdeklerin bir bölümünün morfolojilerini kısmi olarak koruyabildiği, geri kalanının ise izometrik hale geçmeye başladıkları görülmektedir (Şekil 8.14 b’de işaretli taneler). 940°C ve üzerinde ise (Şekil 8.15 – 8.17) Zn-Bi-10T mikroyapılarında neredeyse anizometrik morfolojide çekirdek kalmamıştır. Şekil 8.15 ve 8.16 b’de içte sunulan SEM resimleri, dağlama izlerinden tanınan izometrik hale geçen çekirdekleri göstermektedir (Çekirdekler, 1030°C sıcaklığa kadar dağlama izlerinden takip edilebilmektedir. Ancak bu sıcaklıktan sonra, tane büyümesinin belirgin derecede artmasıyla tane içlerine hapsolan porozite ve yüksek sıcaklıkta izlerin belirginliğini yitirmesi nedenleriyle takip

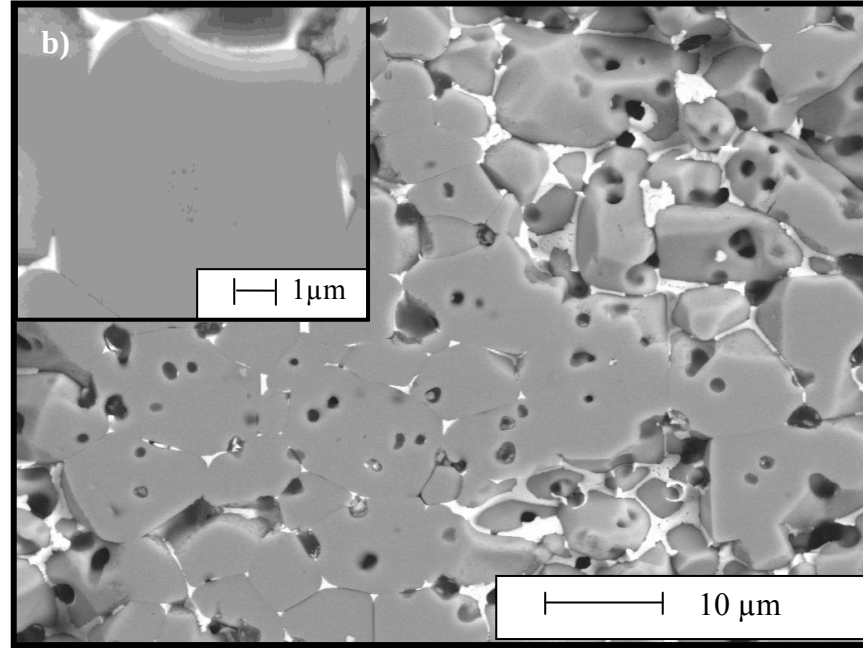
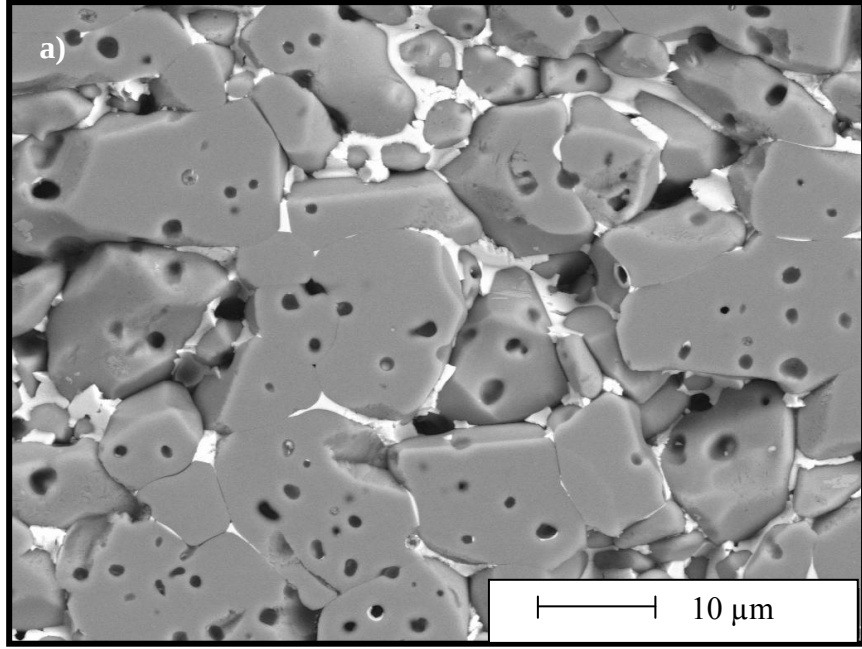
edilememektedirler). İzometrik hale geçen çekirdeklerin boyutları her iki sıcaklık içinde matris tanelerinin boyutları ile kıyaslanabilir derecededir.



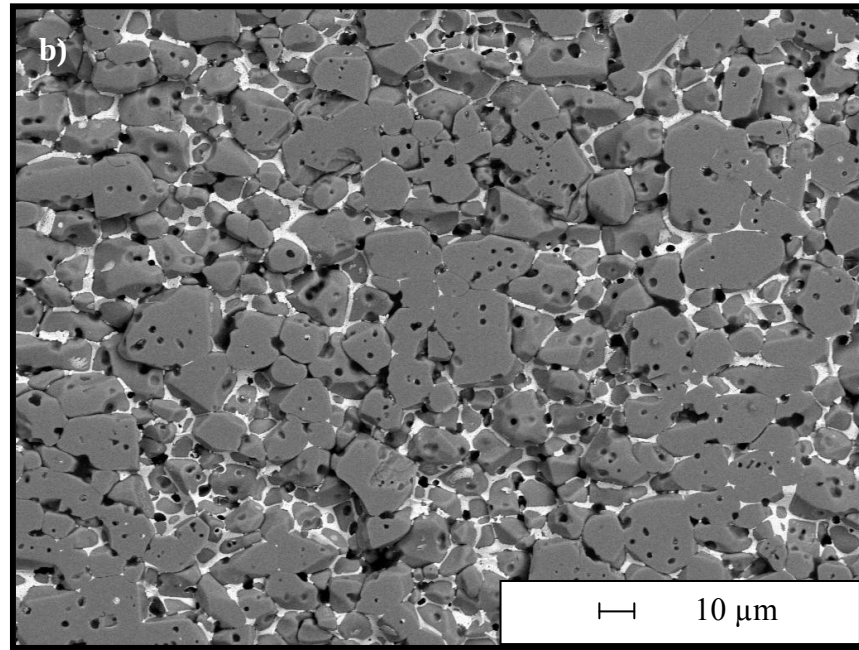
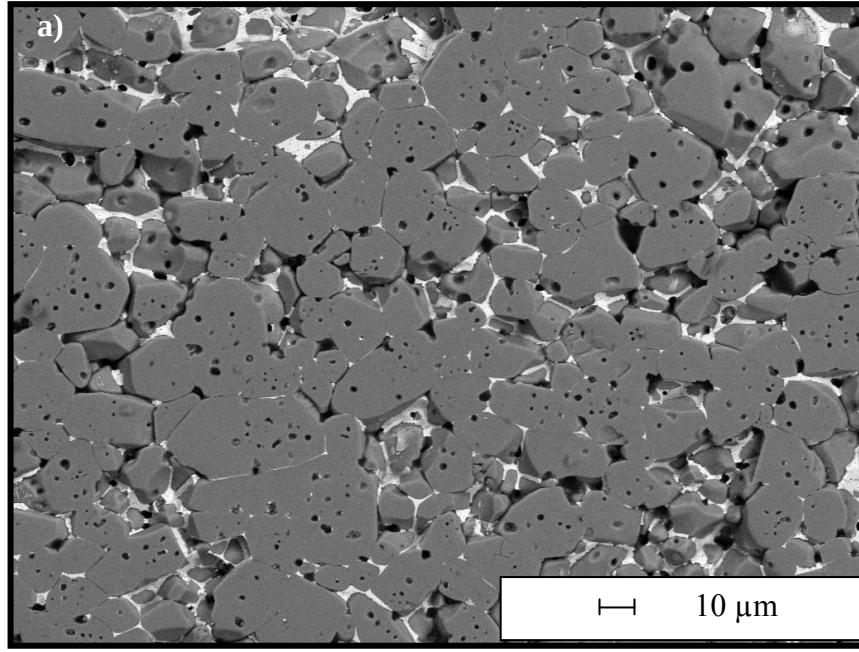
Şekil 8.14. 840°C sıcaklıkta 1 dakika süreyle sinterlenen (a) ZnBi-0T ve (b) ZnBi-10T sistemlerine ait y-yönünden alınan SEM görüntüleri



Şekil 8.15. 940°C sıcaklıkta 1 dakika süreyle sinterlenen (a) ZnBi-0T ve (b) ZnBi-10T sistemlerine ait y-yönünden alınan SEM görüntüleri



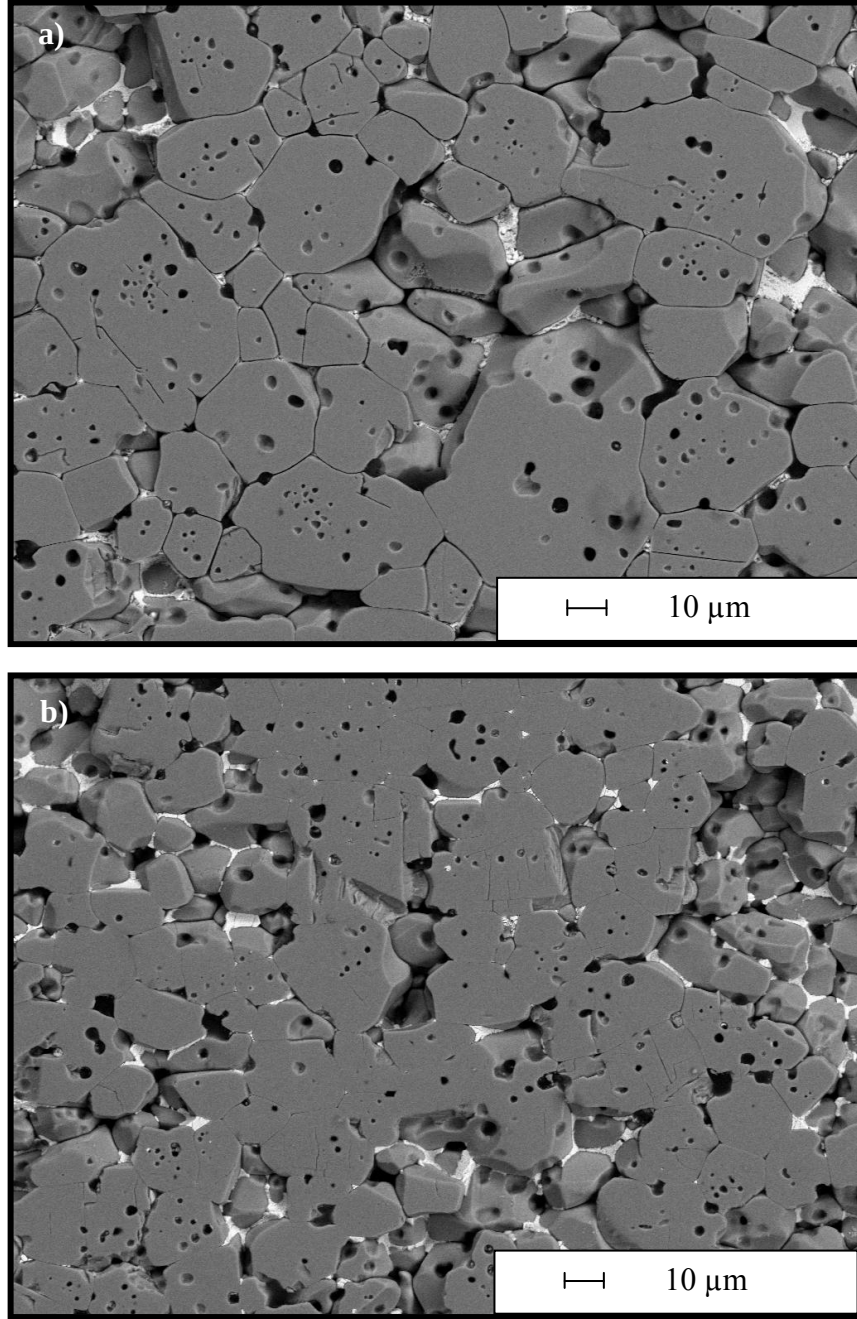
Şekil 8.16. 1030°C sıcaklıkta 1 dakika süreyle sinterlenen (a) ZnBi-0T ve (b) ZnBi-10T sistemlerine ait y-yönünden alınan SEM görüntüleri



Şekil 8.17. 1100°C sıcaklıkta 1 dakika süreyle sinterlenen (a) ZnBi-0T ve (b) ZnBi-10T sistemlerine ait y-yönünden alınan SEM görüntüleri

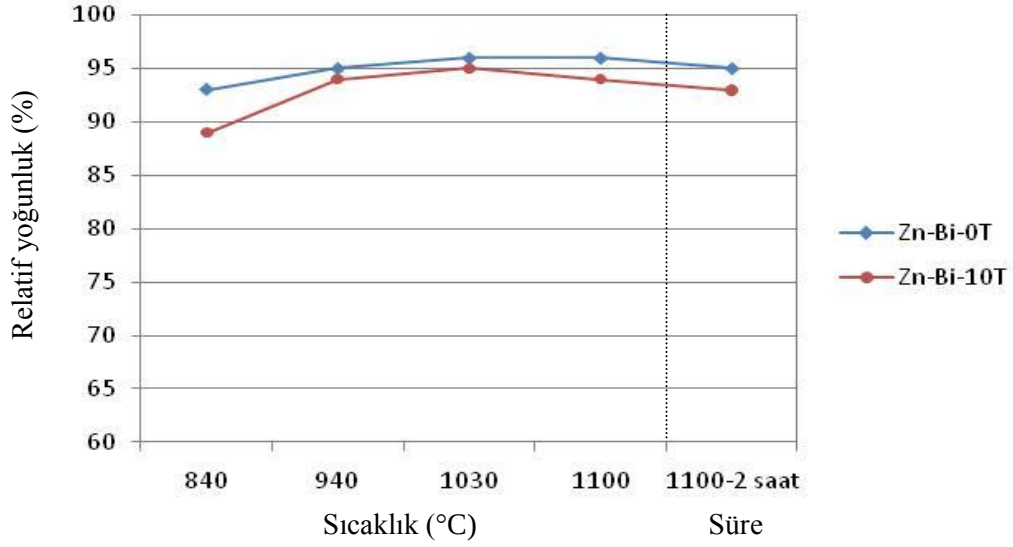
Şekil 8.18 a ve b sırasıyla 1100°C sıcaklıkta 2 saat süreyle sinterlenen ZnBi-0T ve ZnBi-10T sistemlerine ait SEM görüntülerini vermektedir. Diğer SEM görüntülerinden farklı olarak bu numuneler için dağlanmış yüzeylerden alınan görüntüler sunulmuştur. Mikroyapılardan görüldüğü gibi 0T ve 10T

sistemleri tane boyutu dışında eş mikroyapı sergilemektedirler. Her iki sistem için de tanelerde evrik sınır oluşumuna rastlanmamıştır (kompozisyon evrik sınır oluşturan katkı içermemesine rağmen bazı durumlarda sistemde bulunabilecek safsızlıklar bu hatayı meydana getirebilir).

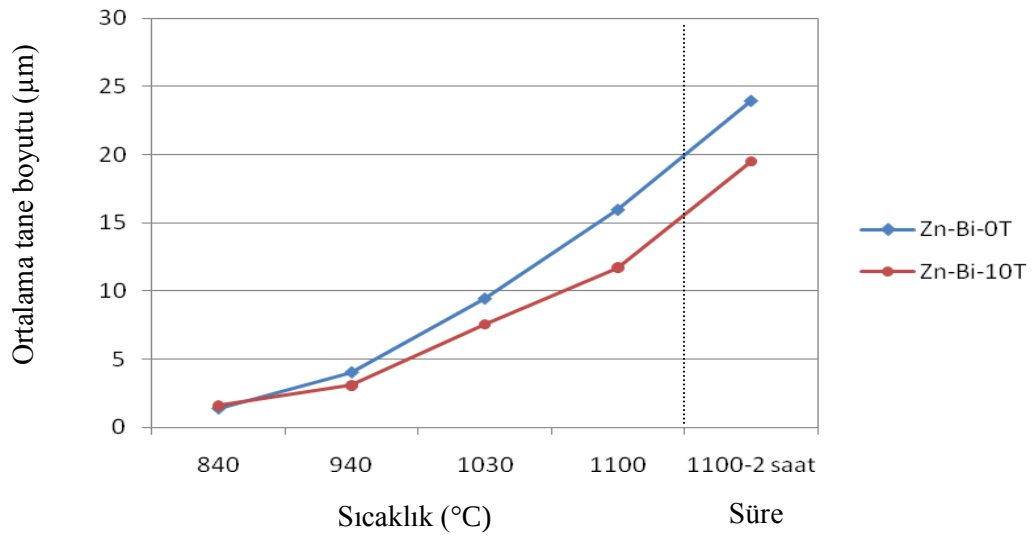


Şekil 8.18. 1100°C sıcaklıkta 2 saat süreyle sinterlenen (a) ZnBi-0T ve (b) ZnBi-10T sistemlerine ait y-yönünden ve dağlanmış yüzeylerden alınan SEM görüntüleri

Şekil 8.19 ve Şekil 8.20’de sinterleme sıcaklığı/süresi – relatif yoğunluk ve sinterleme sıcaklığı/süresi – tane boyutu grafikleri verilmiştir. Şekil 8.19’da görüldüğü gibi 0T ve 10T sistemlerinin yoğunlukları sıcaklığın 940°C’ye yükselmesiyle birbirlerine yaklaşılmaktadır. Bu sıcaklıktan sonra her iki sistem için de nispeten yakın değerlerle seyreden yoğunluklar 1030°C’de maksimum değere ulaşmakta ve artan sıcaklık ve sinterleme süresi ile tekrar düşmektedirler.

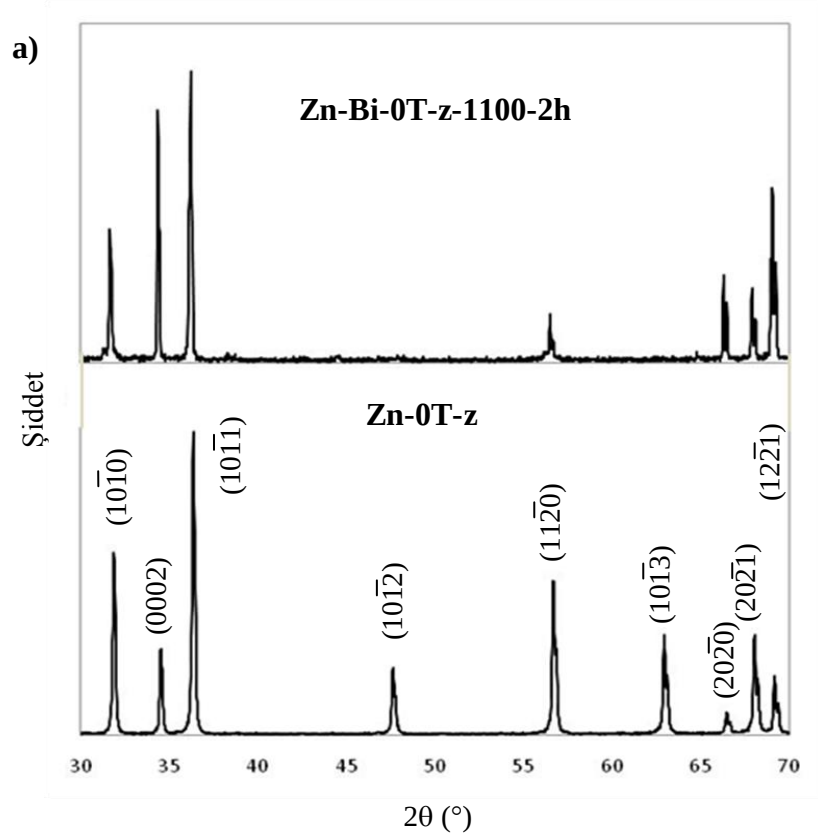


Şekil 8.19. ZnBi-0T ve ZnBi-10T sistemleri için sinterleme sıcaklığı/zamanı – yoğunluk grafiği

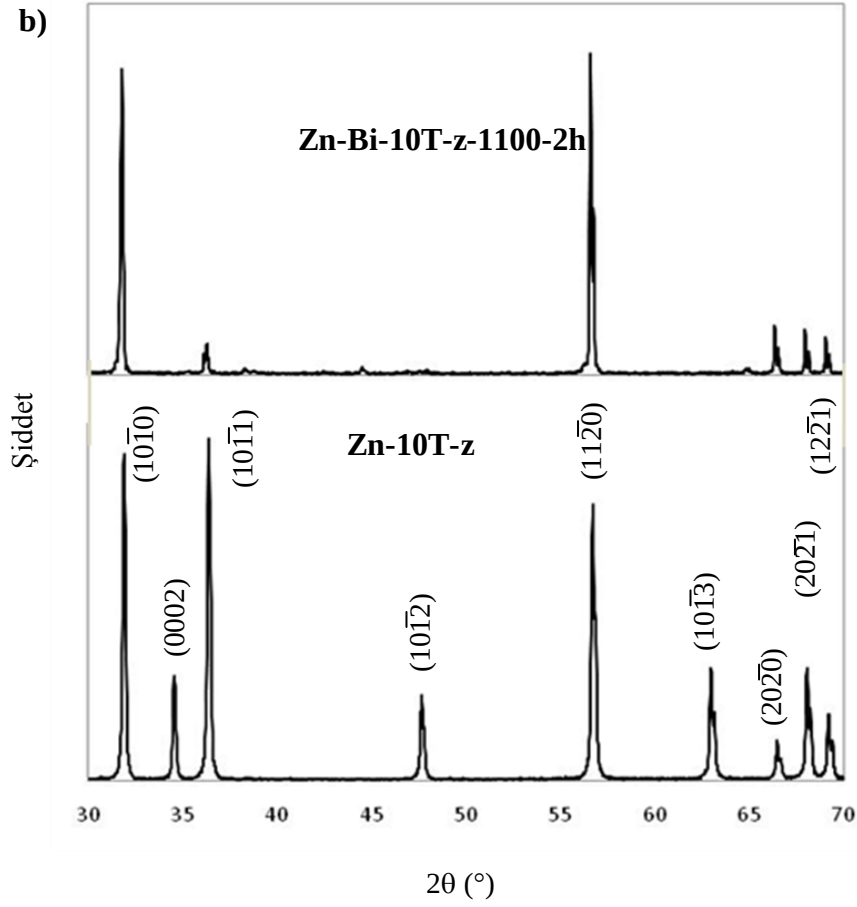


Şekil 8.20. ZnBi-0T ve ZnBi-10T sistemleri için sinterleme sıcaklığı/zamanı – tane boyutu grafiği

Şekil 8.21’de 1100°C sıcaklıkta 2 saat süreyle sinterlenen (a) Zn-Bi-0T ve (b) Zn-Bi-10T numunelerinin XRD analizleri Zn-0T ve Zn-10T numunelerinin XRD desenleri ile karşılaştırmalı olarak sunulmuştur (Bölüm 8.2.1’de değinildiği gibi ham bünyelerde benzer yönlenme davranışları beklendiği için her bir kompozisyonun XRD analizi ham ZnO numuneleriyle karşılaştırılmıştır). XRD analizlerinden görüldüğü gibi Zn-Bi-0T sisteminde $(10\bar{1}1)$ ve Zn-Bi-10T sisteminde ise $(10\bar{1}1)$ prizmatik düzlemlere ait pik şiddetleri 1100°C sıcaklıkta 2 saat süreyle sinterleme sonucunda belirgin derecede artmıştır.



Şekil 8.21. a) Zn-0T-z ve Zn-Bi-0T-z-1100-2h ve b) Zn-10T-z ve Zn-10T-z-1100-2h numunelerine ait XRD desenlerinin karşılaştırılması



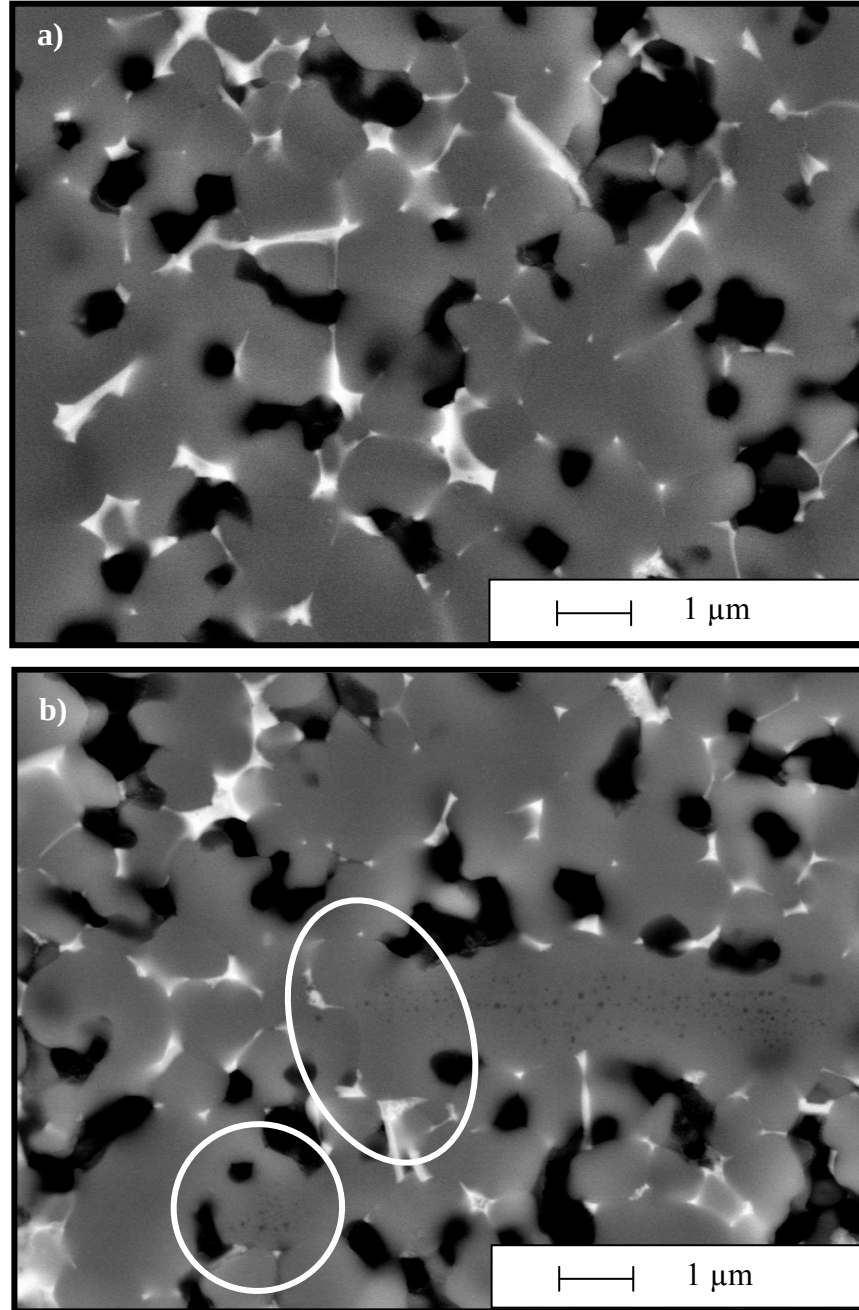
Şekil 8.21. (Devam) a) Zn-0T-z ve Zn-Bi-0T-z-1100-2h ve b) Zn-10T-z ve Zn-10T-z-1100-2h numunelerine ait XRD desenlerinin karşılaştırılması

8.2.4. ZnO-Bi₂O₃-TiO₂ Sistemi

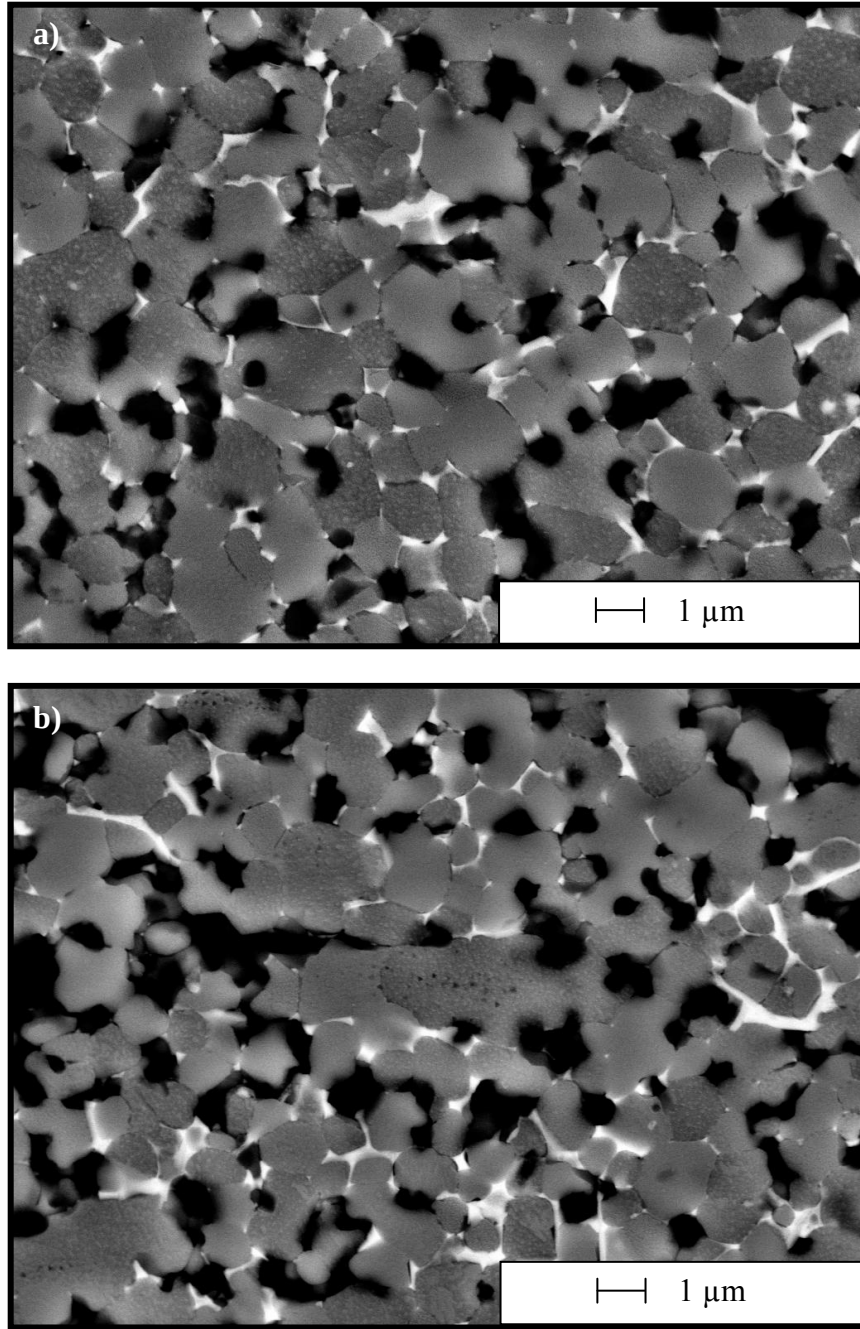
ZnO sistemine TiO₂ katkısının neden olduğu evrik sınırların gözlenebilmesi için bu bölümde, çekirdeklerin izlenebildiği sıcaklıklarda (840°C ve 940°C) dağlanmamış ve dağlanmış mikroyapılar birlikte, çekirdeklerin takip edilemediği yüksek sıcaklıklarda (1030°C ve 1100°C) ise sadece dağlanmış mikroyapılar sunulmuştur.

Şekil 8.22 a ve b sırasıyla dağlanmamış ZnBiTi-0T-y-840-1dk ve ZnBiTi-10T-y-840-1dk kompozisyonlarının mikroyapılarını, Şekil 8.23 a ve b ise aynı kompozisyonların dağlanmış mikroyapılarını göstermektedir. Mikroyapılardan görüldüğü gibi aynı sıcaklıkta sinterlenen ZnO-Bi₂O₃ sistemine benzer şekilde

anizometrik ZnO çekirdeklerinin bir kısmı izometrik yapıya dönüşmüş bir kısmı ise morfolojilerini kısmen koruyabilmiştir. Şekil 8.22 b’de yapısını kısmen koruyan çekirdeğin uç kısmında büyüme görülebilmektedir. Dağlanmış mikroyapılarda görülen taneler herhangi bir evrik sınır gelişimine işaret etmemektedir (Şekil 8.23).



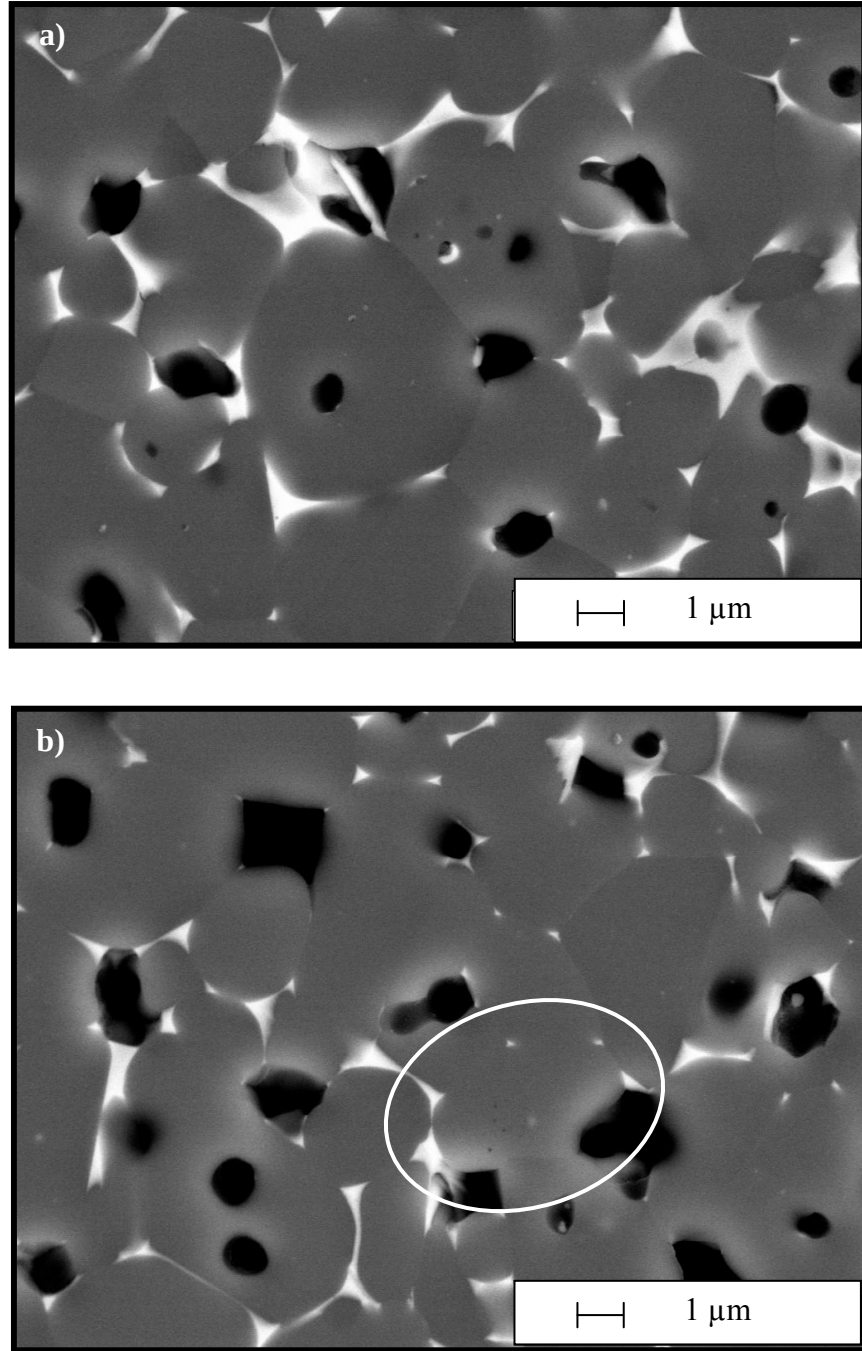
Şekil 8.22. 840°C sıcaklıkta 1 dakika süreyle sinterlenen a) ZnBiTi-0T ve b) ZnBiTi-10T sistemlerine ait y-yönünden alınan SEM görüntüleri



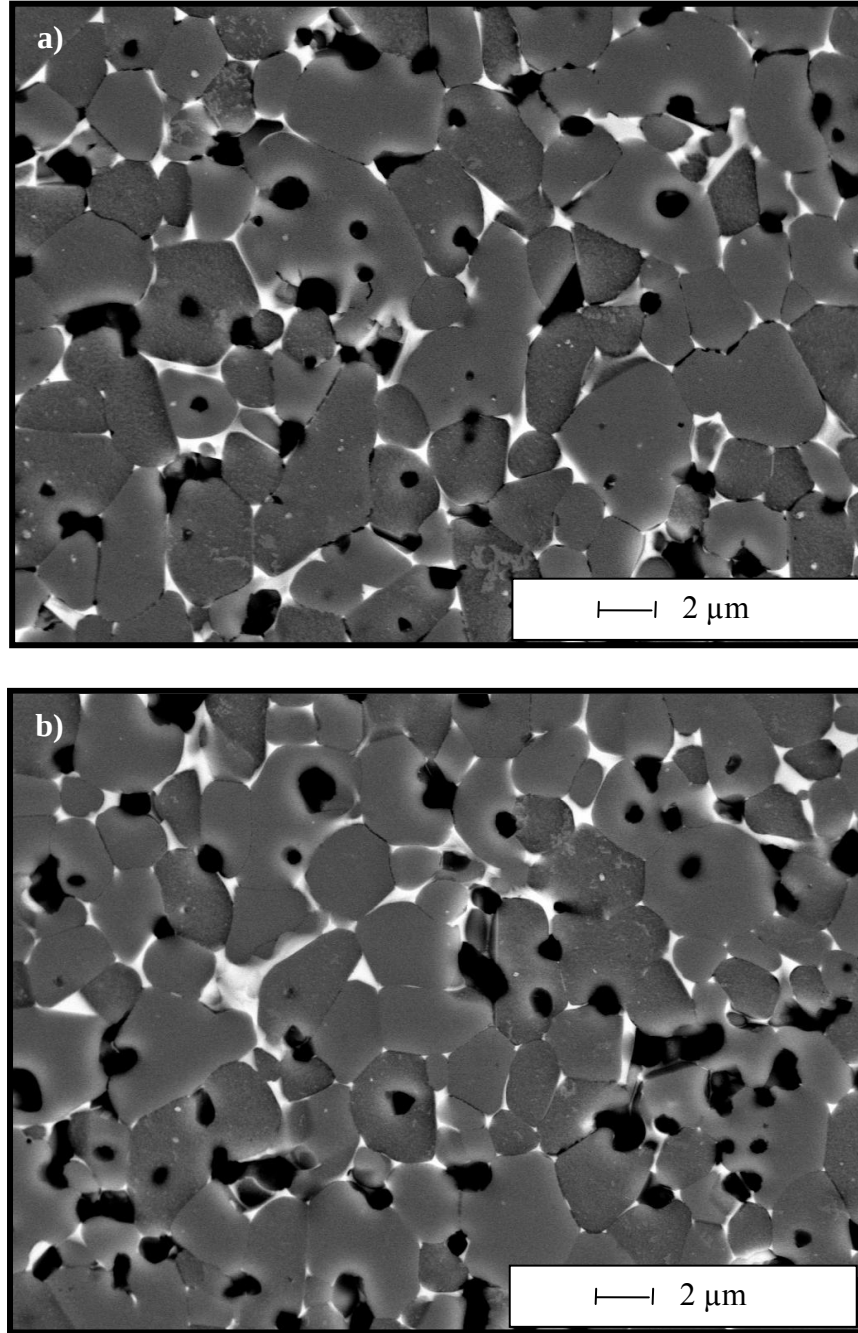
Şekil 8.23. 840°C sıcaklıkta 1 dakika süreyle sinterlenen a) ZnBiTi-0T ve b) ZnBiTi-10T sistemlerine ait y-yönünün dağlanmış yüzeylerinden alınan SEM görüntüleri

Şekil 8.24 a ve b sırasıyla dağlanmamış ZnBiTi-0T-y-940-1dk ve ZnBiTi-10T-y-940-1dk kompozisyonlarının mikroyapılarını, Şekil 8.25 a ve b ise aynı kompozisyonların dağlanmış mikroyapılarını göstermektedir. Bu mikroyapılarda

yapılan gözlemler de $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ sistemine benzer şekilde, 940°C sıcaklığa çıkılırken yapıdaki tüm çekirdeklerin matris taneleriyle benzer boyutta izometrik morfolojiye dönüştüklerini göstermektedir.



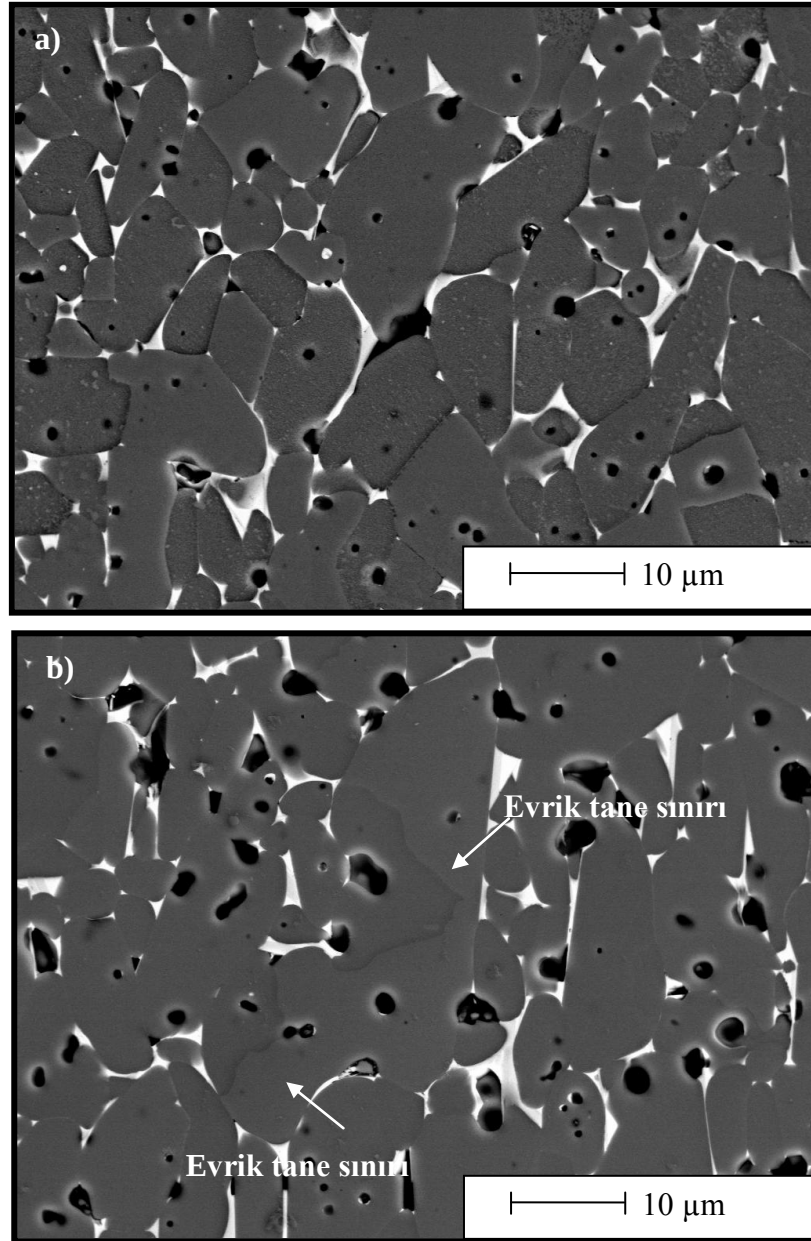
Şekil 8.24. 940°C sıcaklıkta 1 dakika süreyle sinterlenen a) ZnBiTi-0T ve b) ZnBiTi-10T sistemlerine ait y-yönünden alınan SEM görüntüleri



Şekil 8.25. 940°C sıcaklıkta 1 dakika süreyle sinterlenen a) ZnBiTi-0T ve b) ZnBiTi-10T sistemlerine ait y-yönünün dağlanmış yüzeylerinden alınan SEM görüntüleri

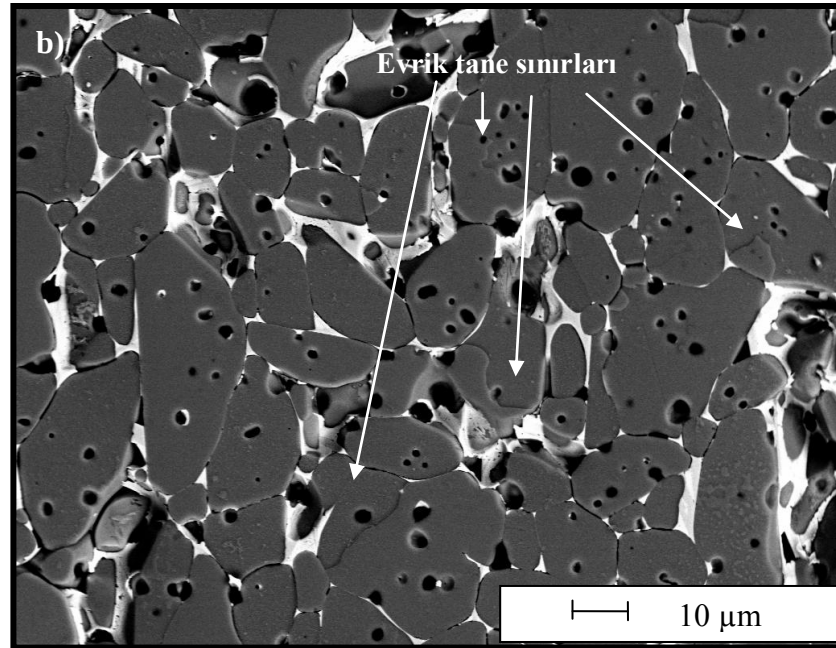
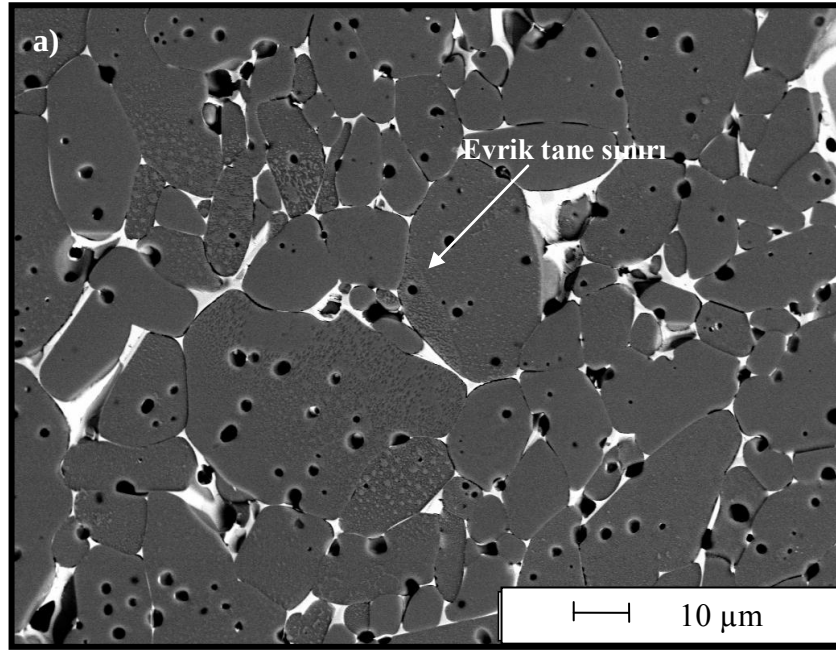
Şekil 8.26 a ve b sırasıyla ZnBiTi-0T-y-1030-1dk ve ZnBiTi-10T-y-1030-1dk numunelerine ait mikroyapıları göstermektedir (Şekil 8.26 ve sonrakilerde

sunulan tüm mikroyapılar dağlanmış yüzeylere aittir). 0T ve 10T sistemlerinin mikroyapıları karşılaştırıldığında, 10T sisteminde abartılı tane büyümesi gözlenmektedir (Şekil 8.26 b). Bu davranışı sergileyen tanede aynı zamanda evrik sınırın varlığı dikkat çekmektedir. Her iki mikroyapı da, çok zayıf olmakla birlikte şerit döküm yönüne dik yönde morfolojik yönelme sergilemektedir.

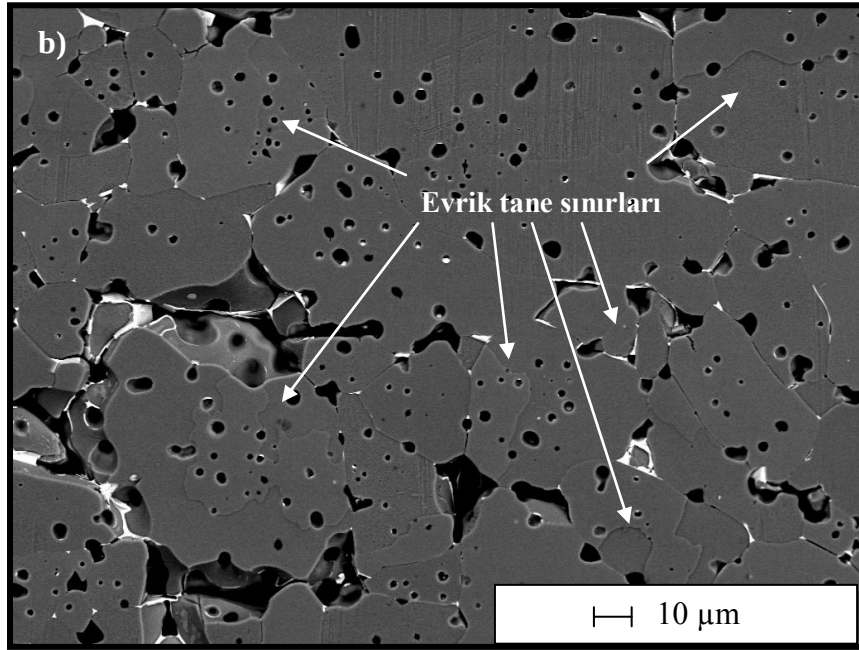
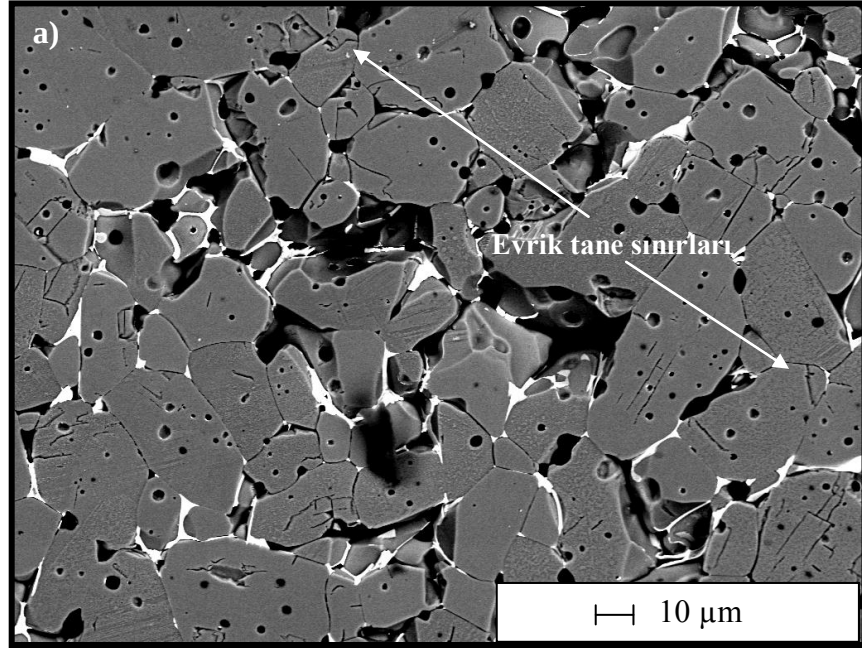


Şekil 8.26. 1030°C sıcaklıkta 1 dakika süreyle sinterlenen a) ZnBiTi-0T ve b) ZnBiTi-10T sistemlerine ait y-yönünün dağlanmış yüzeylerinden alınan SEM görüntüleri

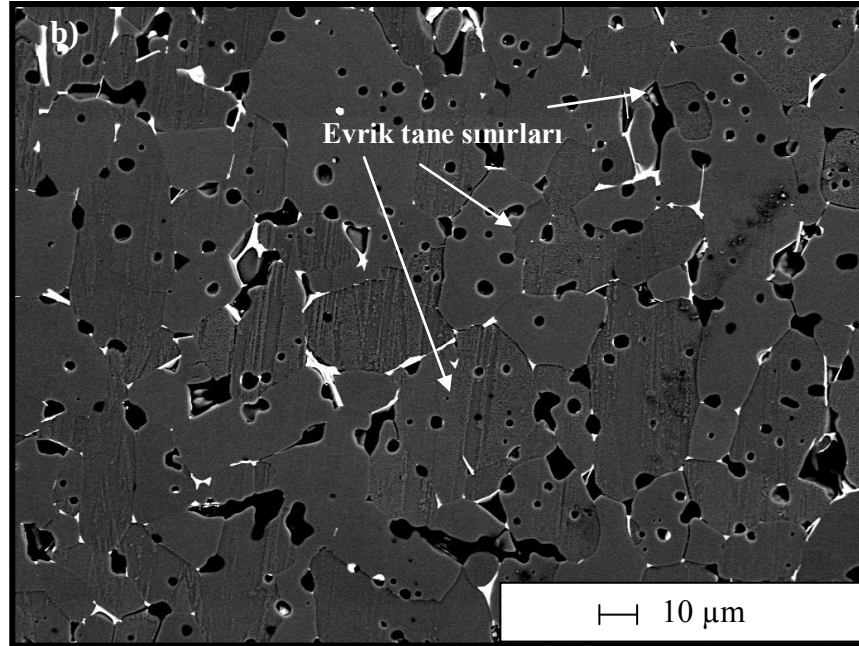
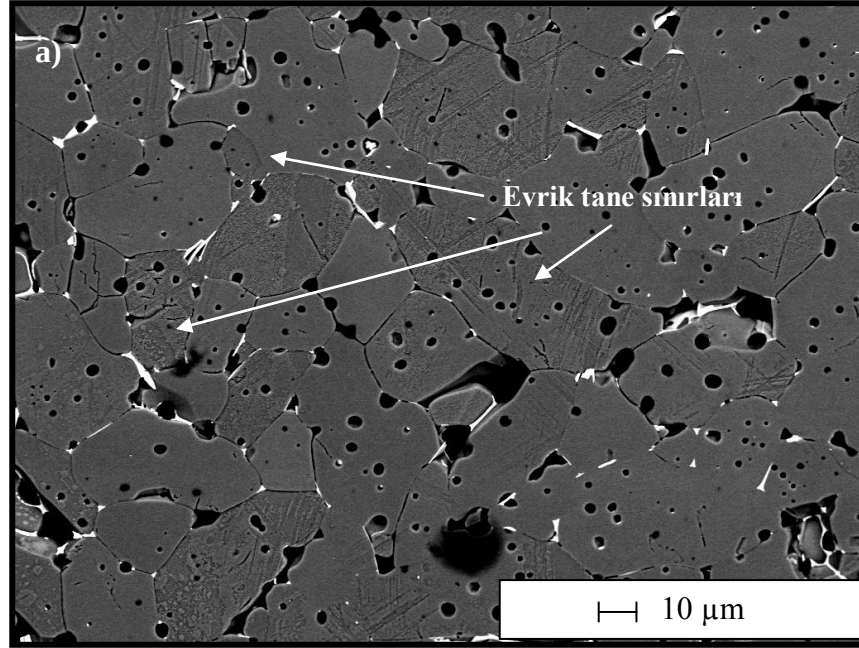
Şekil 8.27 a ve b sırasıyla ZnBiTi-0T-y-1100-1dk ve ZnBiTi-10T-y-1100-1dk numunelerine ait mikroyapıları göstermektedir. 1100°C sıcaklıkta 2 saat süreyle sinterlenen 0T ve 10T sistemlerine ait mikroyapılar ise x-yönü için Şekil 8.28 ve y-yönü için 8.29’da sunulmuştur. x-yönünden alınan SEM görüntülerinde mikroyapıların izometrik tanelerden oluştuğu görülmektedir (Şekil 8.28). y-yönünde ise 1030°C sıcaklıkta sinterlenen numunelerde gözlenen (Şekil 8.26) zayıf morfolojik yönelme özellikle 10T sisteminde varlığını sürdürmektedir. Mikroyapılardan görüldüğü gibi 1030°C’den sonra evrik sınır gelişimi 0T ve 10T sistemlerinin her ikisinde de gözlenmeye başlanmıştır. Ancak ilginç olarak, bu sıcaklıklardaki tüm mikroyapılar için 10T sisteminde daha fazla sayıda evrik sınıra rastlanmaktadır.



Şekil 8.27. 1100°C sıcaklıkta 1 dakika süreyle sinterlenen (a) ZnBiTi-0T ve (b) ZnBiTi-10T sistemlerine ait y-yönünün dağlanmış yüzeylerinden alınan SEM görüntüleri

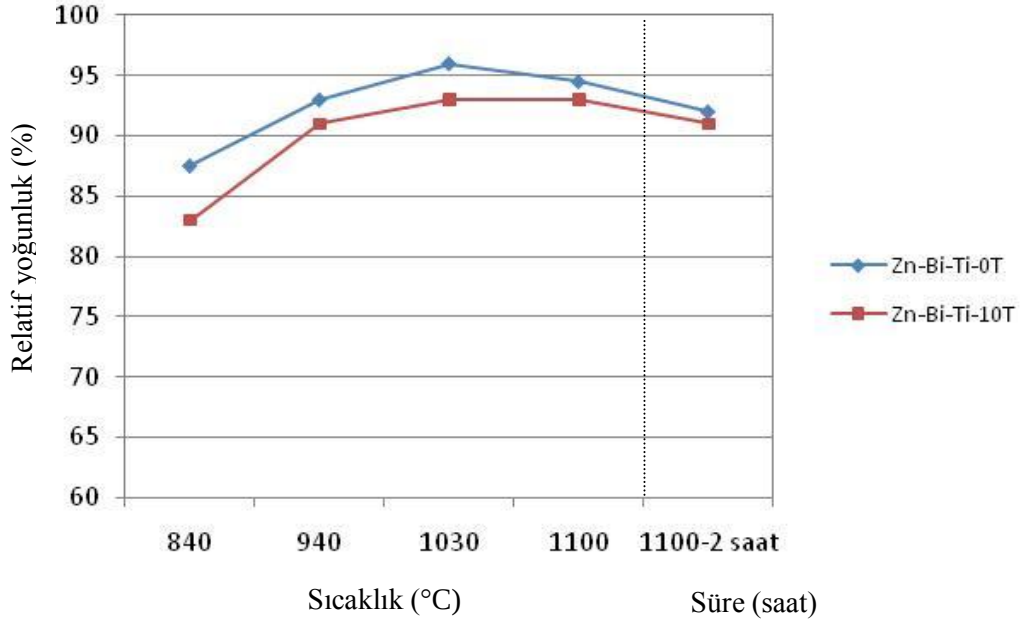


Şekil 8.28. 1100°C sıcaklıkta 2 saat süreyle sinterlenen (a) ZnBiTi-0T ve (b) ZnBiTi-10T sistemlerine ait x-yönünden dağlanmış yüzeylerden alınan SEM görüntüleri



Şekil 8.29. 1100°C sıcaklıkta 2 saat süreyle sinterlenen (a) ZnBiTi-0T ve (b) ZnBiTi-10T sistemlerine ait y-yönünden dağlanmış yüzeylerden alınan SEM görüntüleri

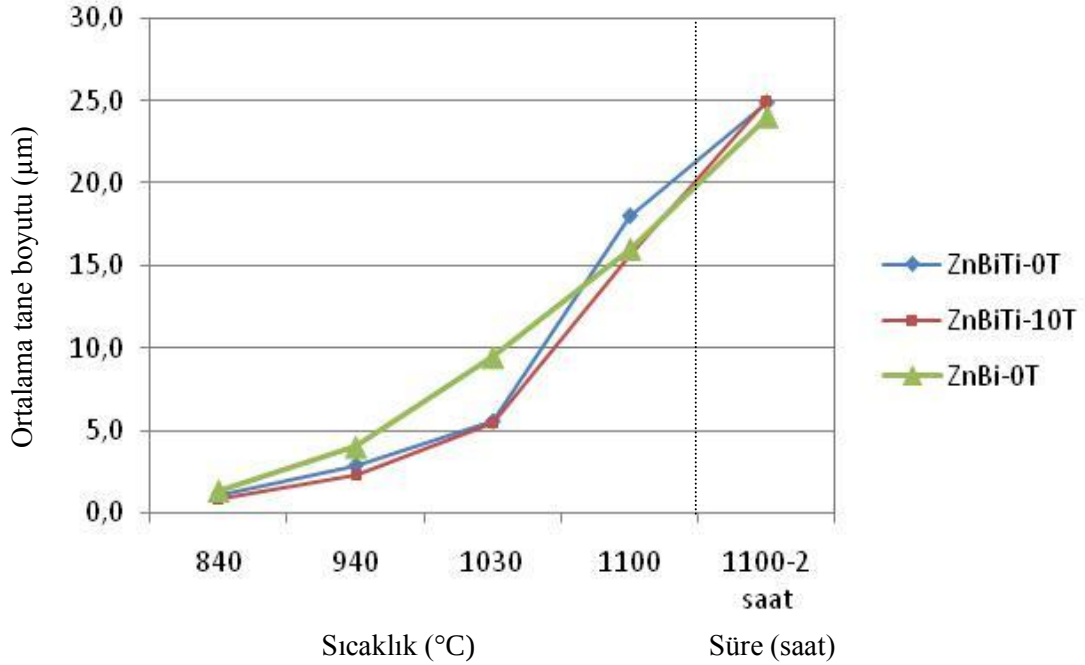
Şekil 8.30'da sinterleme sıcaklığı/süresi – relatif yoğunluk grafikleri verilmiştir. Grafikten görüldüğü gibi 0T ve 10T sistemlerinin yoğunlaşma davranışı, mikroyapı gelişimlerinde olduğu gibi ZnO-Bi₂O₃ sisteminin davranışıyla benzerlik göstermektedir. Bu sistem için de sıcaklığın 940°C'ye yükselmesiyle yoğunluklar birbirlerine yaklaşmakta ve 1030°C'den sonra düşüşe geçmektedirler.



Şekil 8.30. ZnBiTi-0T ve ZnBiTi-10T sistemleri için sinterleme sıcaklığı/süresi – yoğunluk grafiği

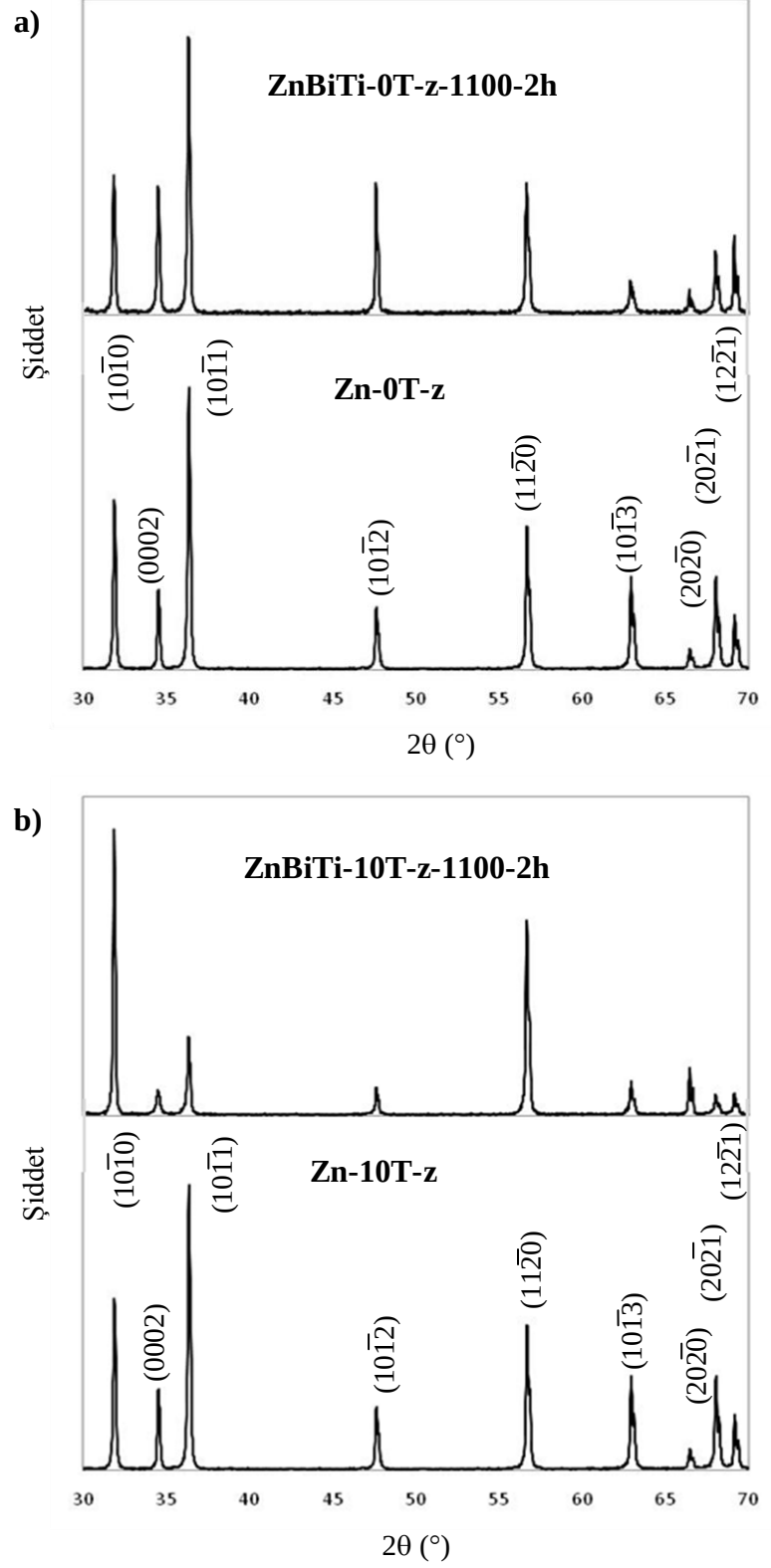
Şekil 8.31'de ZnBiTi-0T ve ZnBiTi-10T sistemlerinin sinterleme sıcaklığı/süresi – tane boyutu grafiği ZnBi-0T sistemiyle karşılaştırmalı olarak sunulmuştur (Grafiklerin seçilebilir olması açısından ZnBi-10T sistemi çizdirilmemiştir). Yoğunluk benzerliğinden farklı olarak ZnBiTi sistemi ile ZnBi sistemi mikroyapıların ortalama tane boyutu değerlerinde farklılık göstermektedir. ZnO-Bi₂O₃ sistemine TiO₂ ilavesi 1030°C'nin altında tane boyutunu düşürmekte, bu sıcaklığın üzerinde ise arttırmaktadır. Şekil 8.31'de görüldüğü gibi 1030-1100°C sıcaklıkları arasında tane boyutu önemli derecede artmaktadır. ZnBiTi sistemi kendi içerisinde karşılaştırıldığında, çekirdek ilavesinin düşük de olsa yoğunluk farkı yaratmasına rağmen (Şekil 8.30) matris tane boyutu üzerinde

önemli bir etkisi olmadığı görülmektedir. 1100°C sıcaklıkta 2 saat sinterleme sonucu 10T sistemi 0T sisteminin tane boyutunu yakalamaktadır.



Şekil 8.31. ZnBiTi-0T, ZnBiTi-10T ve ZnBi-0T sistemleri için sinterleme sıcaklığı/zamanı – tane boyutu grafiği

Şekil 8.32’de 1100°C sıcaklıkta 2 saat süreyle sinterlenen (a) ZnBiTi-0T ve (b) ZnBiTi-10T numunelerinin XRD analizleri ham Zn-0T ve Zn-10T numunelerinin XRD desenleri ile karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. XRD analizlerinden görüldüğü gibi ZnBiTi-0T sisteminde ZnBi-0T (Şekil 8.21) sistemine benzer şekilde $(10\bar{1}1)$ ve ZnBiTi-10T sisteminde ise $(10\bar{1}0)$ prizmatik düzlemlerine ait pik şiddetleri 1100°C sıcaklıkta 2 saat süreyle sinterleme sonucunda belirgin derecede artmıştır.

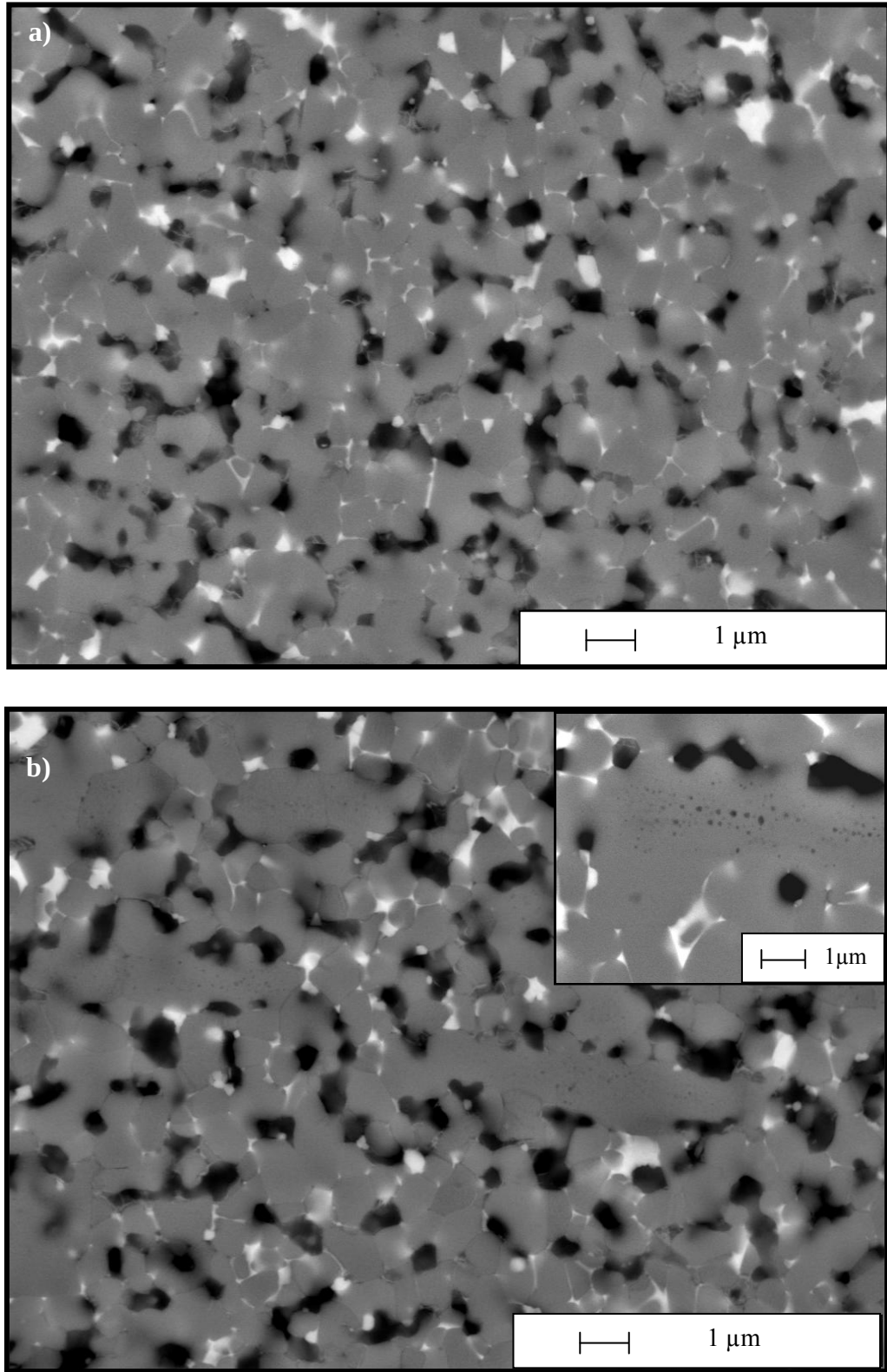


Şekil 8.32. a) Ham Zn-0T-z ve ZnBiTi-0T-z-1100-2h ve b) ham Zn-10T-z ve ZnBiTi-10T-z-1100-2h numunelerine ait XRD desenlerinin karşılaştırılması

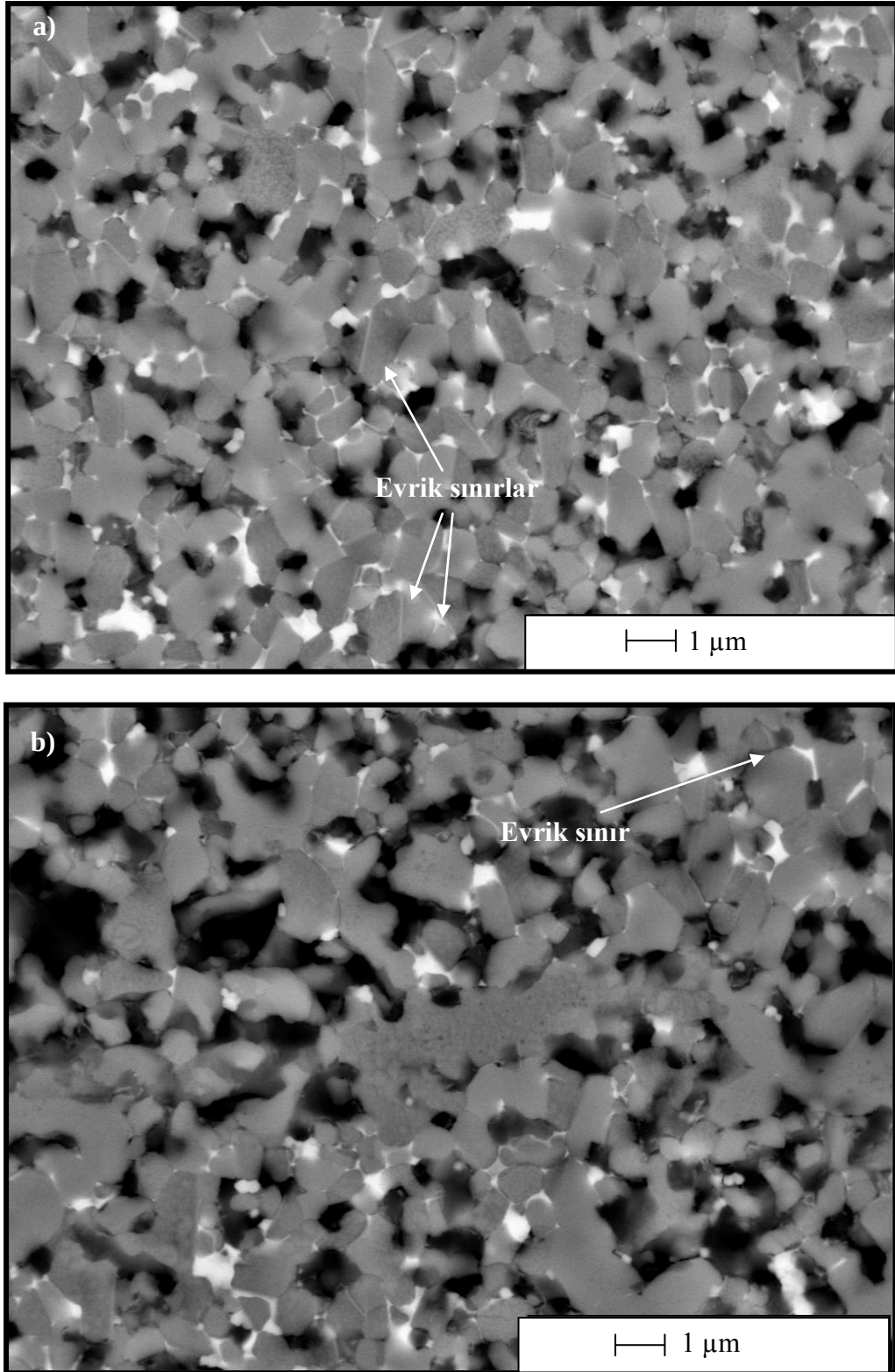
8.2.5. ZnO-Bi₂O₃-SnO₂ Sistemi

TiO₂ sisteminde olduğu gibi, ZnO sistemine SnO₂ katkısının neden olduğu evrik sınırların gözlenebilmesi için bu bölümde de çekirdeklerin izlenebildiği sıcaklıklarda (840°C ve 940°C) dağlanmamış ve dağlanmış mikroyapılar birlikte, çekirdeklerin takip edilemediği yüksek sıcaklıklarda ise sadece dağlanmış mikroyapılar sunulmuştur.

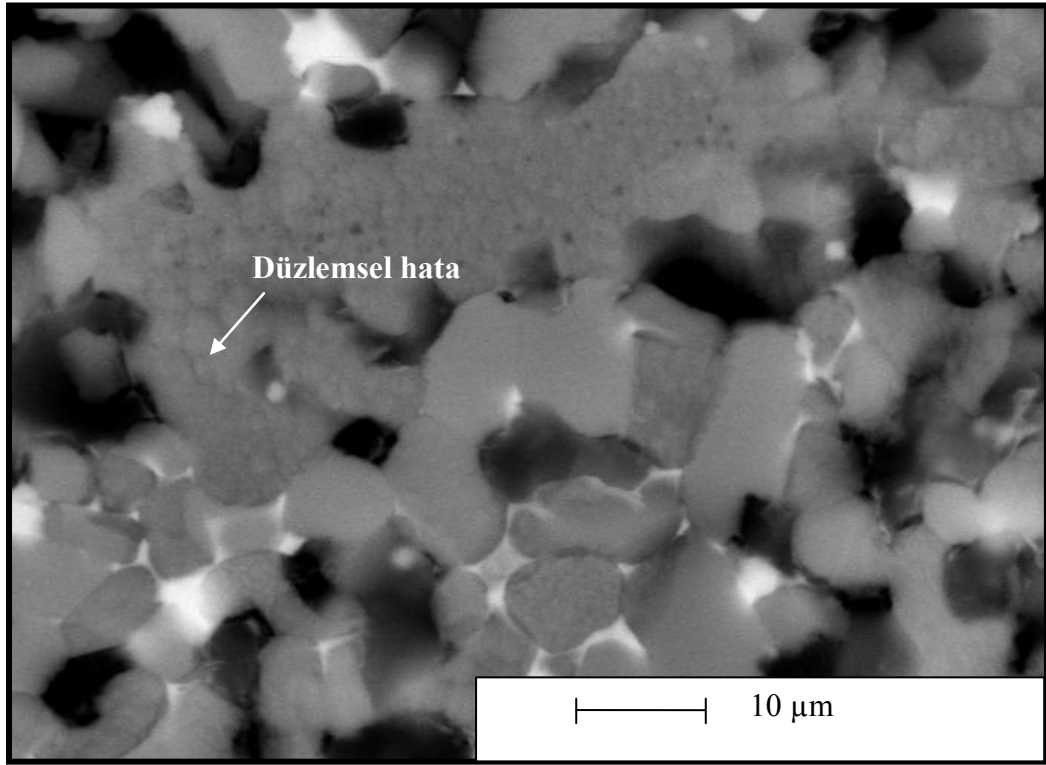
Şekil 8.33 a ve b sırasıyla dağlanmamış ZnBiSn-0T-y-840-1dk ve ZnBiSn-10T-y-840-1dk kompozisyonlarının mikroyapılarını, Şekil 8.34 a ve b ise aynı kompozisyonların dağlanmış mikroyapılarını göstermektedir. 10T sistemine ait mikroyapılar, Şekil 8.22 b’de sunulan mikroyapı, ZnBiTi-10T-y-840-1dk kompozisyonundakine benzer şekilde, anizometrik ZnO çekirdeklerinin bazılarının uç kısımlarında büyüme olduğunu göstermektedir (Şekil 8.33 b’de iç kısımda sunulan mikroyapı ve Şekil 8.34 b). Şekil 8.35, Şekil 8.34 b’de görülen ZnO çekirdeğinin yüksek büyütmede çekilmiş SEM resmini vermektedir. Mikroyapı, çekirdeğin büyüyen uç kısmında düzlemsel bir hata olabileceğine işaret etmektedir. Bu yapı tüm çekirdekler üzerinde hakim olmasa da bir çok çekirdekte benzer büyüme davranışına rastlanmıştır. Dağlanmış mikroyapılar (Şekil 8.34), 840°C’de evrik sınırların gelişmeye başladığını göstermektedir.



Şekil 8.33. 840°C sıcaklıkta 1 dakika süreyle sinterlenen a) ZnBiSn-0T ve b) ZnBiSn-10T sistemlerine ait y-yönünden alınan SEM görüntüleri



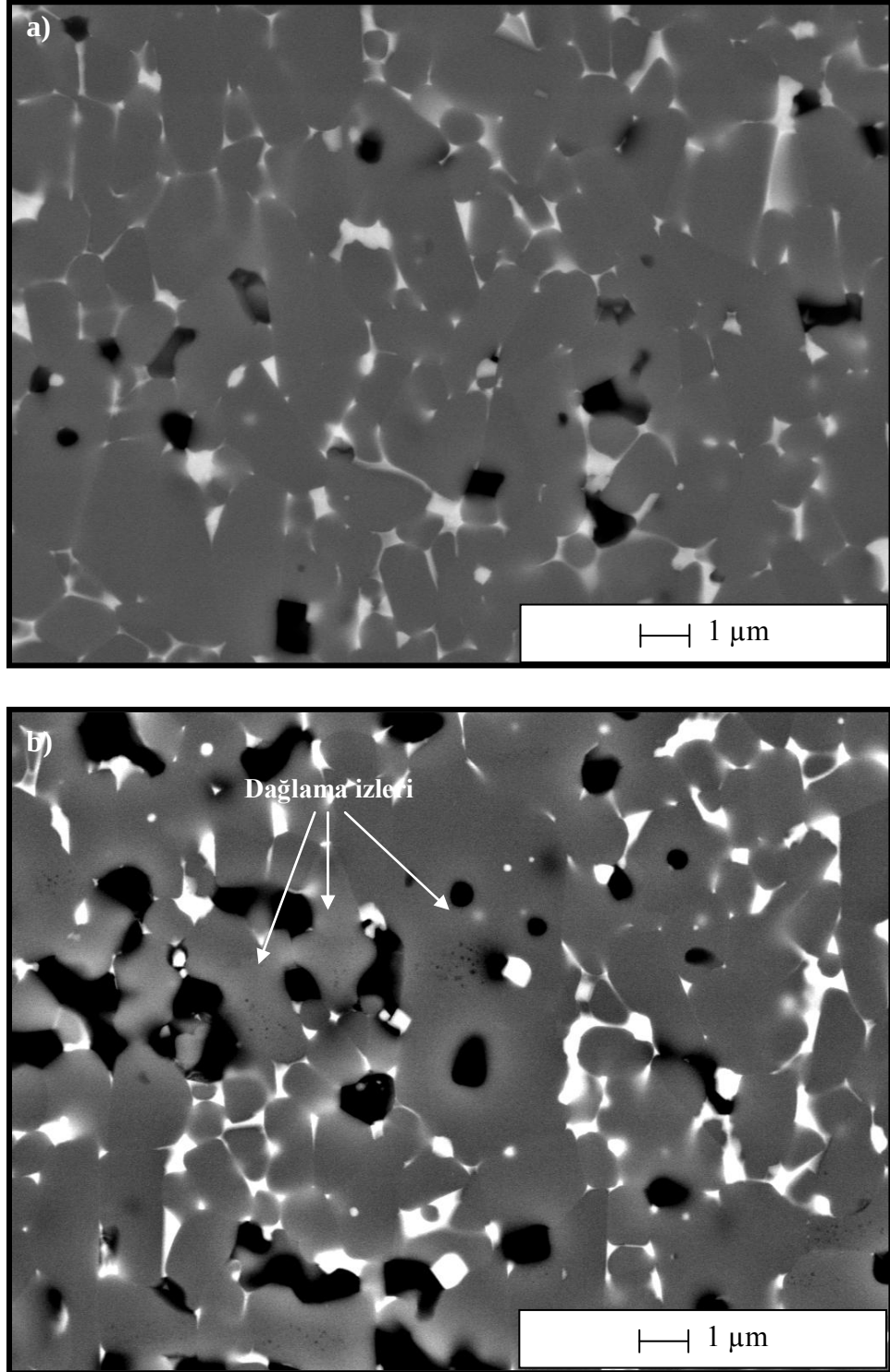
Şekil 8.34. 840°C sıcaklıkta 1 dakika süreyle sinterlenen a) ZnBiSn-0T ve b) ZnBiSn-10T sistemlerine ait y-yönünün dağlanmış yüzeylerinden alınan SEM görüntüleri



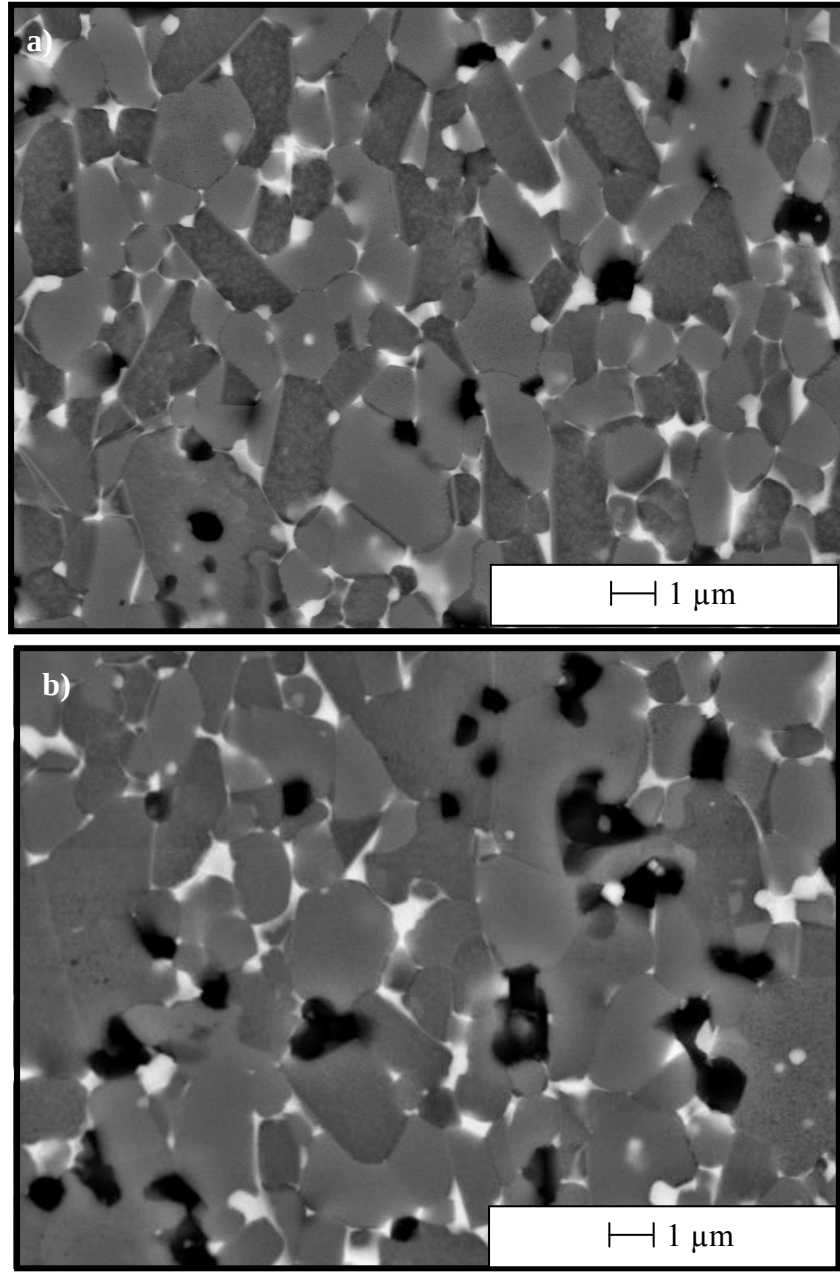
Şekil 8.35. Şekil 8.34 b)'de sunulan mikroyapının yüksek büyütmede alınmış görüntüsü

Şekil 8.36 a ve b sırasıyla dağlanmamış ZnBiSn-0T-y-940-1dk ve ZnBiSn-10T-y-940-1dk kompozisyonlarının mikroyapılarını, Şekil 8.37 a ve b ise aynı kompozisyonların dağlanmış mikroyapılarını sunmaktadır. Bu sıcaklıkta sinterlenen 0T ve 10T sistemlerinin her ikisinde de belirgin derecede morfolojik yönlenme başladığı görülmektedir. Mikroyapılar, tanelerin şerit döküm yönüne dik olarak a-yönlerinde anizometrik şekilde büyüdüklerini göstermektedir. Şekil 8.36 b'de görülen dağlama izleri içeren sıralı üç tane oldukça dikkat çekicidir. Buraya kadar sıkça tekrarlandığı gibi dağlama izleri bu tanelerin morfolojileri değişmiş çekirdekler olduğunu göstermektedir. Ancak gözlenen yapı, partiküllerin, gerçekte uç kısmında anizometrik olarak a-yönünde büyürken diğer taraftan da boğumlaşarak üçe bölünen tek bir çekirdeğin parçaları olabileceğine işaret etmektedir. İki uçtaki tanenin arasındaki mesafe ($\sim 4.5 \mu\text{m}$) kullanılan çekirdeklerin ortalama tane boyutuna ($7 \mu\text{m}$) yakın bir değerdedir. Bu boyutların birbirine yakın olması yapılan gözlemi desteklemektedir. ZnBi ve ZnBiTi kompozisyonlarından farklı olarak bu kompozisyonda morfolojilerini kaybeden

çekirdeklerin büyük bir bölümünün matris tanelerinden daha iri oldukları gözlenmiştir.



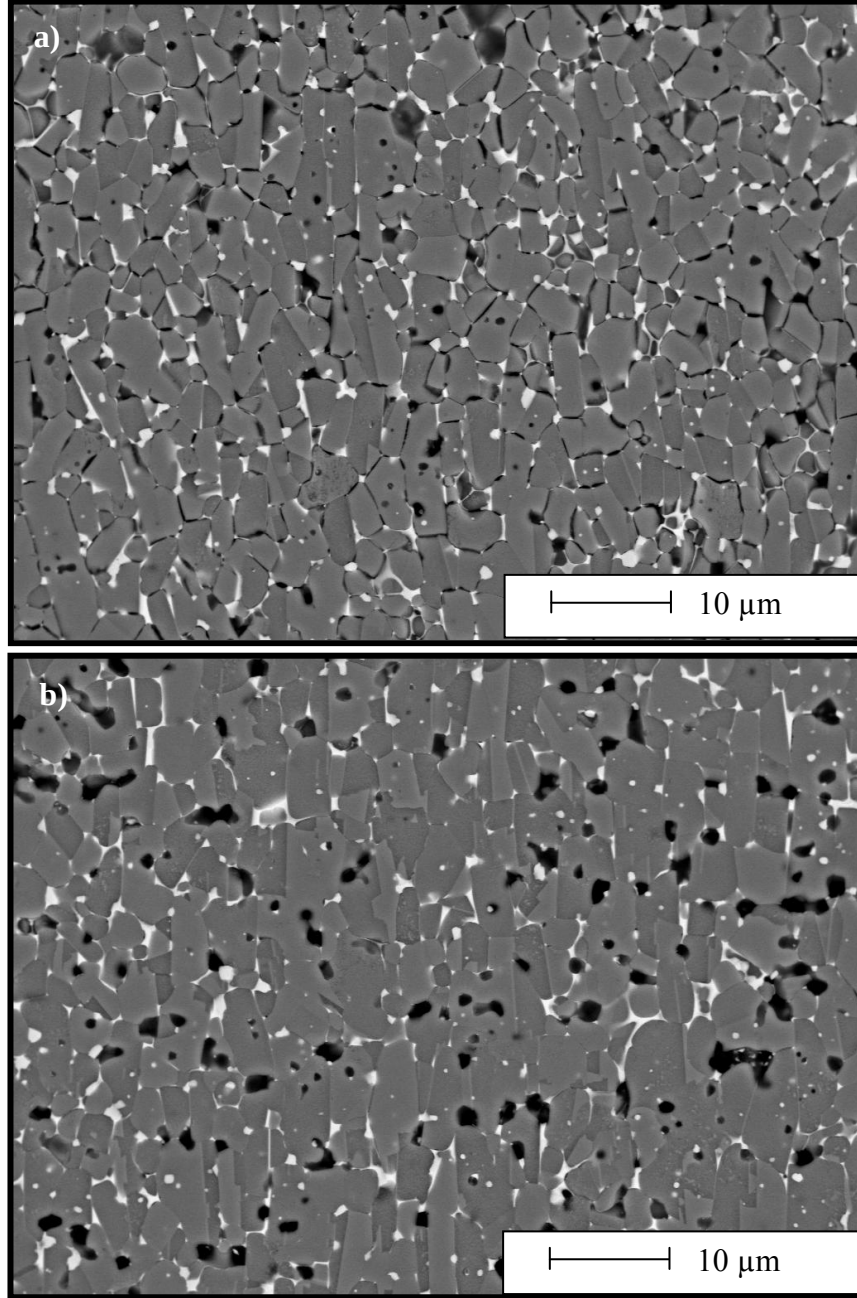
Şekil 8.36. 940°C sıcaklıkta 1 dakika süreyle sinterlenen a) ZnBiSn-0T ve b) ZnBiSn-10T sistemlerine ait y-yönünden alınan SEM görüntüleri



Şekil 8.37. 940°C sıcaklıkta 1 dakika süreyle sinterlenen a) ZnBiSn-0T ve b) ZnBiSn-10T sistemlerine ait y-yönünün dağlanmış yüzeylerinden alınan SEM görüntüleri

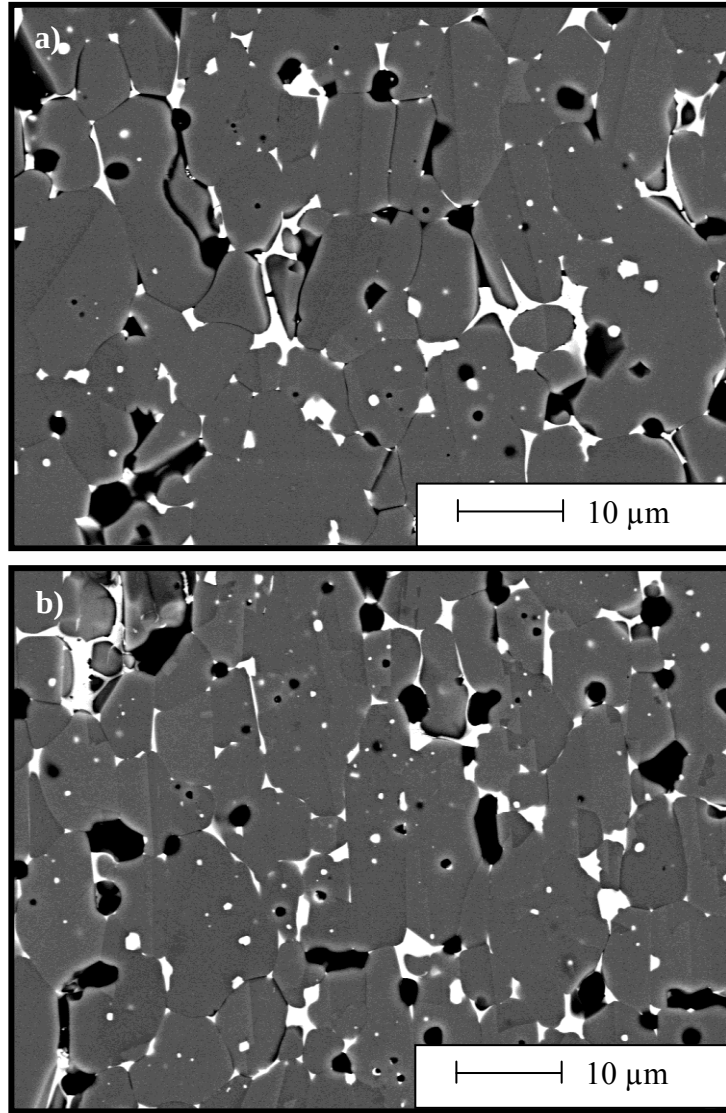
Şekil 8.38 a ve b sırasıyla ZnBiSn-0T-y-1030-1dk ve ZnBiSn-10T-y-1030-1dk numunelerine ait mikroyapıları göstermektedir (Şekil 8.38 ve sonrakilerde sunulan tüm mikroyapılar dağlanmış yüzeylere aittir). Bu sıcaklıkta, mikroyapılarda gözlenen morfolojik yönlenme oldukça belirgin hale gelmektedir. Her iki mikroyapıda da yönlenmiş ZnO taneleri ve yönlenmiş evrik sınırlar

karakteristiktir. 0T ve 10T mikroyapılarını birbirinden ayıran en önemli özellik ise, evrik sınırların 0T mikroyapısında düz, 10T mikroyapısında ise basamaklı bir hat izlemeleridir. Bu fark daha önce Bölüm 7.2’de sunulan düşük voltaj varistör miroyapılarında da gözlenmiştir.

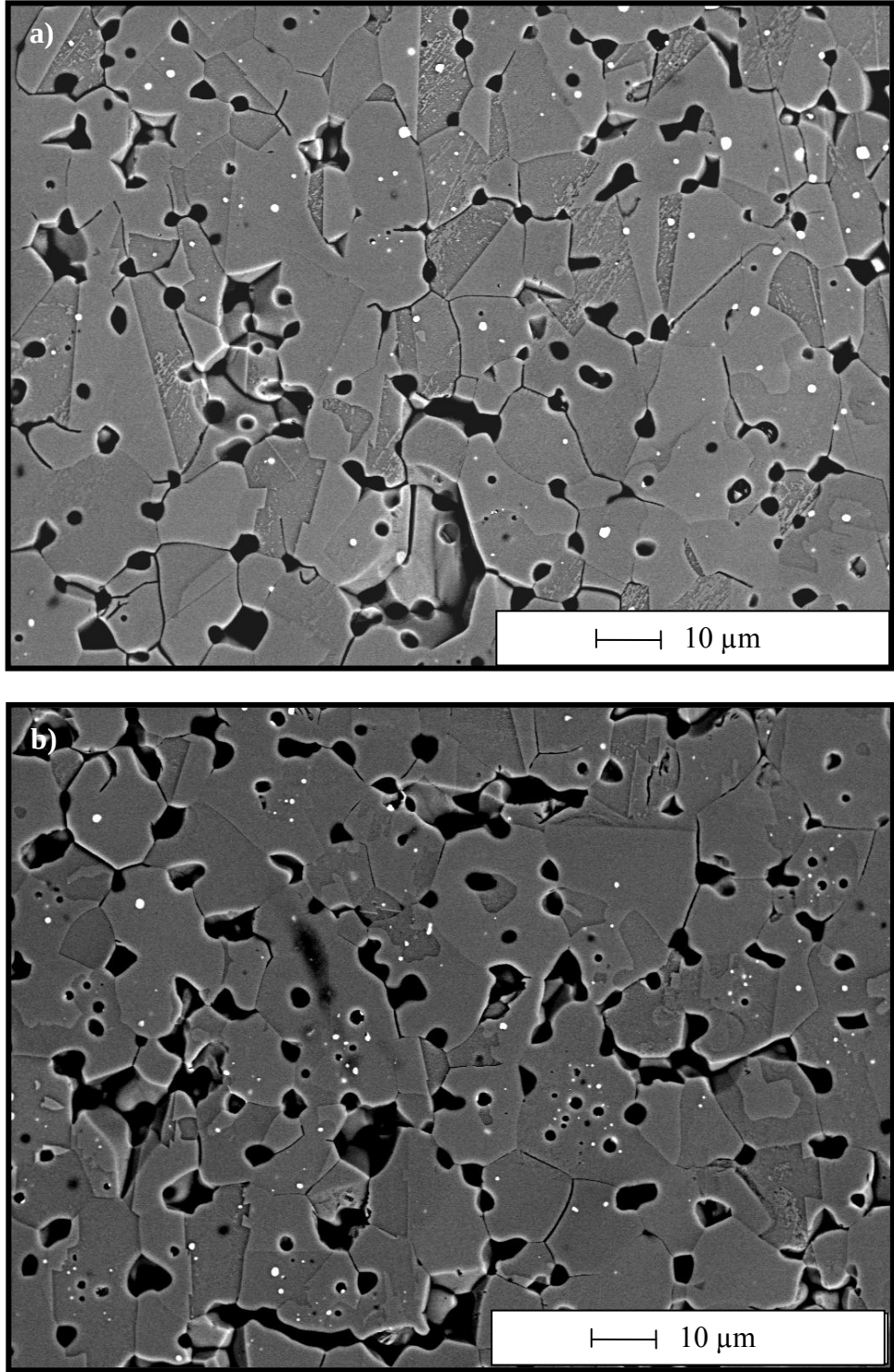


Şekil 8.38. 1030°C sıcaklıkta 1 dakika süreyle sinterlenen a) ZnBiSn-0T ve b) ZnBiSn-10T sistemlerine ait y-yönünün dağlanmış yüzeylerinden alınan SEM görüntüleri

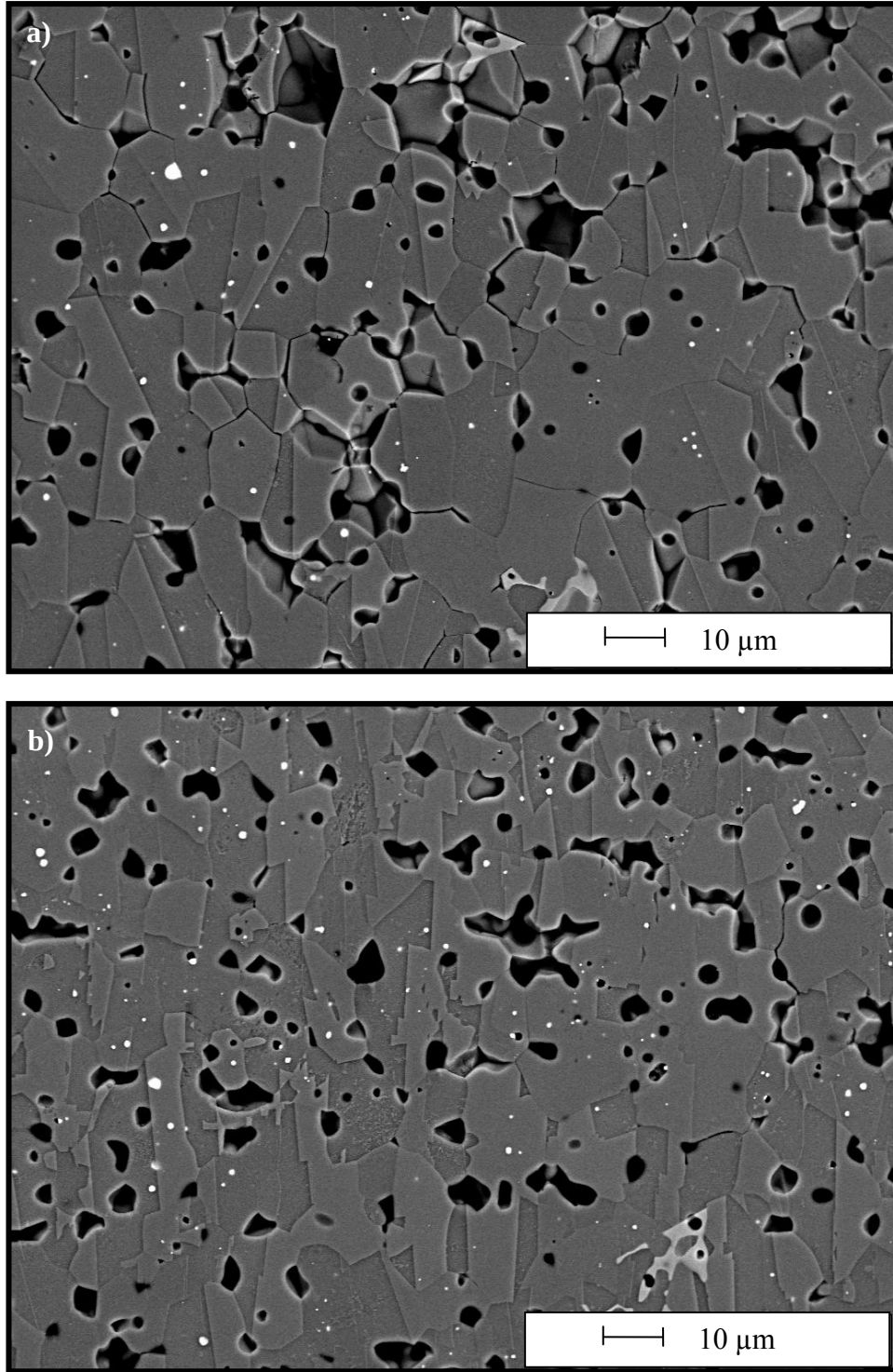
Şekil 8.39 a ve b sırasıyla ZnBiSn-0T-y-1100-1dk ve ZnBiSn-10T-y-1100-1dk numunelerine ait mikroyapıları göstermektedir. 1100°C sıcaklıkta 2 saat süreyle sinterlenen 0T ve 10T sistemlerine ait mikroyapılar ise x-yönü için Şekil 8.40 ve y-yönü için 8.41’de sunulmuştur. Her iki sistem içinde mikroyapılar, Şekil 8.40’da x-yönü için izometrik ve 8.41’de y-yönü için, a-yönünde yönlenmiş anizometrik taneler sergilemektedir. Yüksek sıcaklıklarda sinterlenen 0T ve 10T sistemlerinin mikroyapılarındaki en dikkat çekici nokta tane büyümesinin 1100°C sıcaklıkta önemli derecede artış göstermesidir.



Şekil 8.39. 1100°C sıcaklıkta 1 dakika süreyle sinterlenen a) ZnBiSn-0T ve b) ZnBiSn-10T sistemlerine ait y-yönünün dağlanmış yüzeylerinden alınan SEM görüntüleri

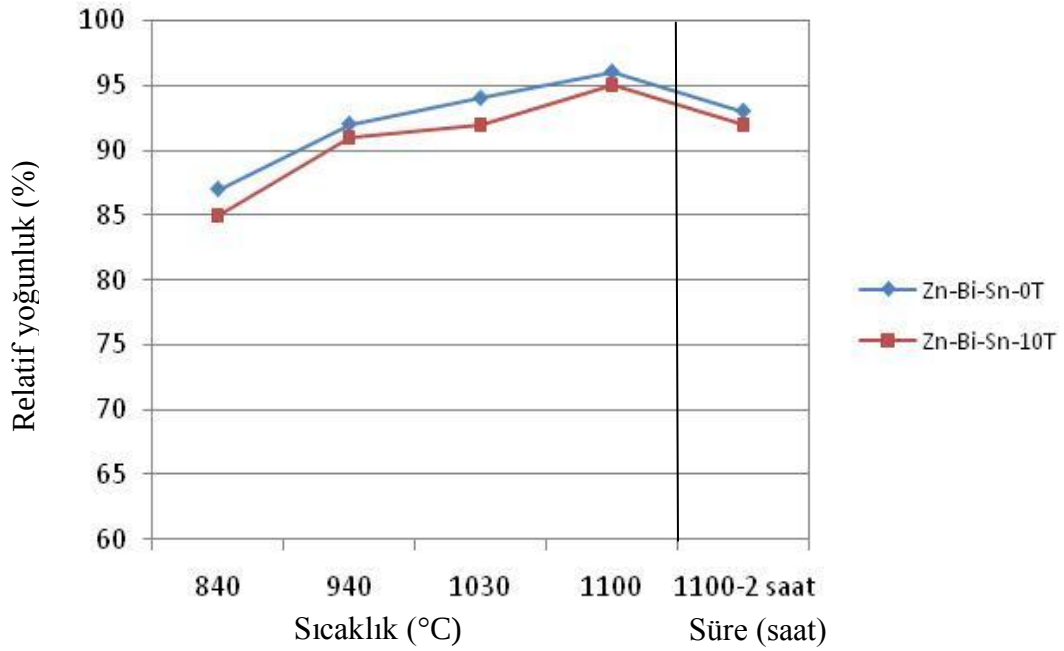


Şekil 8.40. 1100°C sıcaklıkta 2 saat süreyle sinterlenen a) ZnBiSn-0T ve b) ZnBiSn-10T sistemlerine ait x-yönünün dağlanmış yüzeylerinden alınan SEM görüntüleri



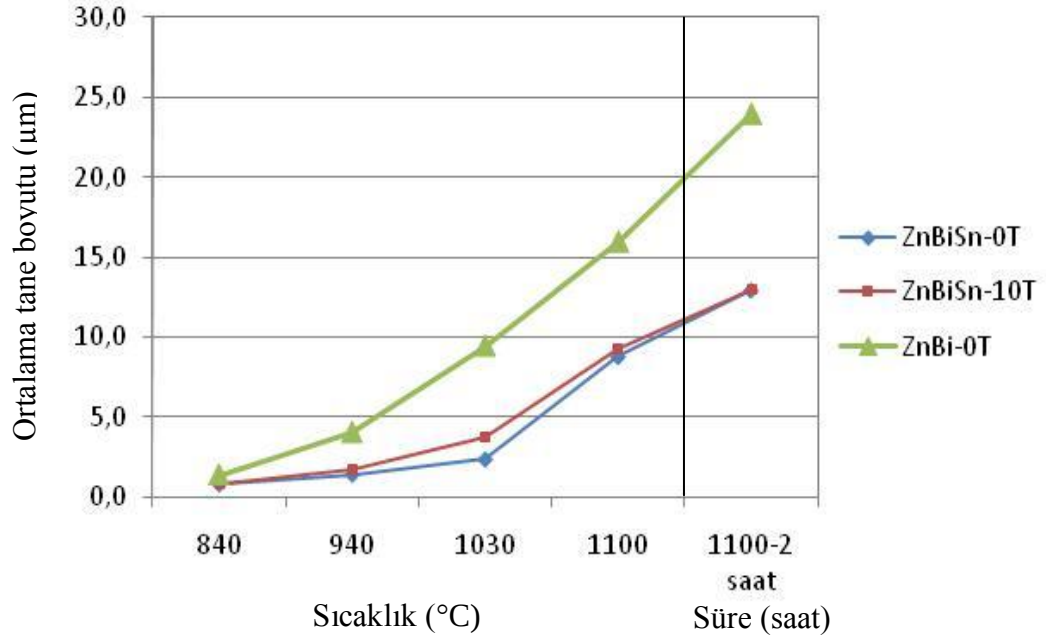
Şekil 8.41. 1100°C sıcaklıkta 2 saat süreyle sinterlenen a) ZnBiSn-0T ve b) ZnBiSn-10T sistemlerine ait y-yönünün dağlanmış yüzeylerinden alınan SEM görüntüleri

Şekil 8.42’de sinterleme sıcaklığı/süresi – relatif yoğunluk grafikleri verilmiştir. Grafikten görüldüğü gibi ZnBiSn-0T ve ZnBiSn-10T sistemlerinin yoğunlaşma davranışı, ZnBi ve ZnBiTi sistemlerinden farklı olarak 1100°C’de maksimuma ulaşmakta ve bu sıcaklıkta 2 saat sinterleme sonucu tekrar azalmaktadır. 0T ve 10T sistemlerinin yoğunlukları arasında önemli derecede fark görülmemektedir.



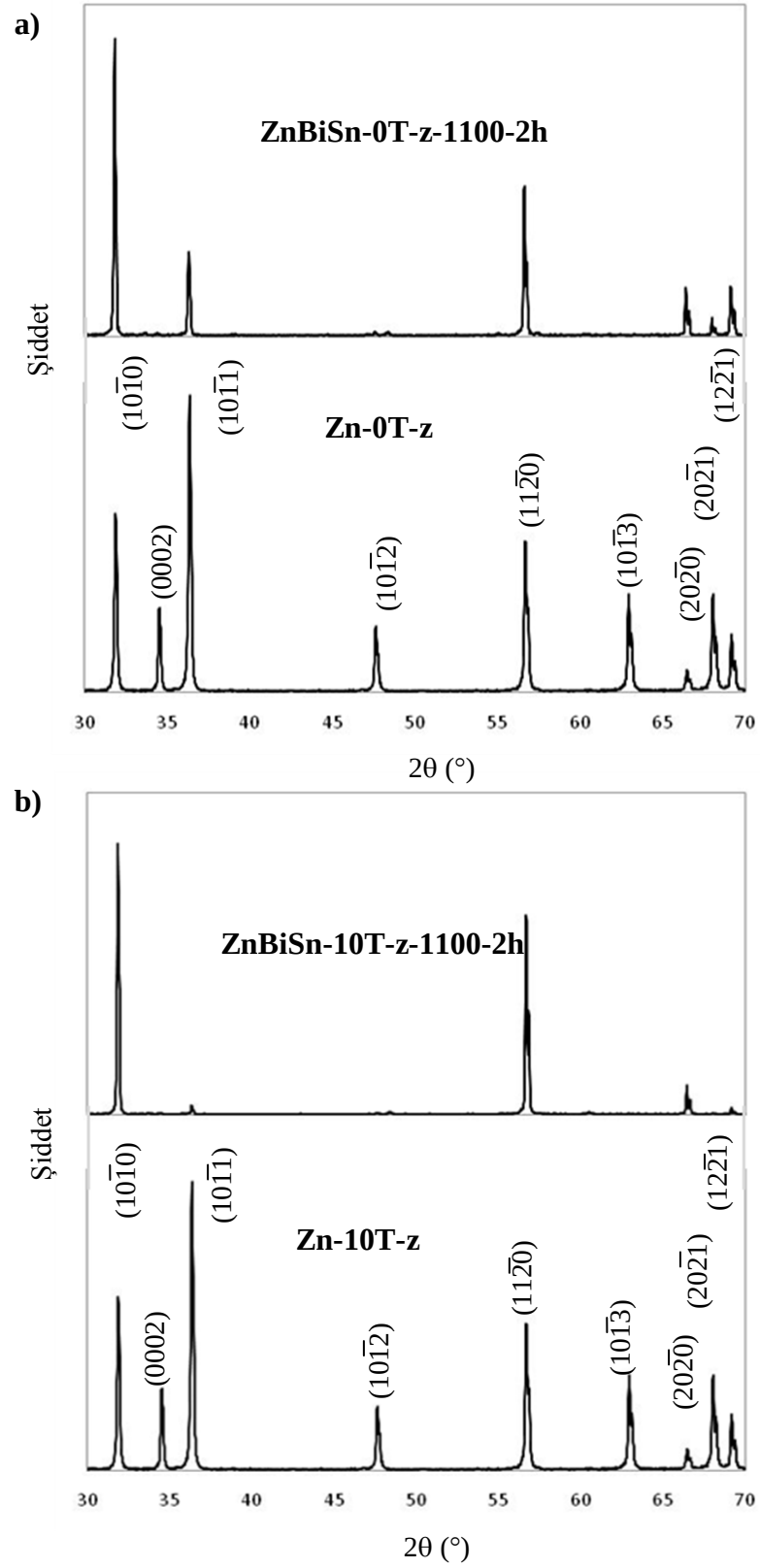
Şekil 8.42. ZnBiSn-0T ve ZnBiSn-10T sistemleri için sinterleme sıcaklığı/süresi – yoğunluk grafiği

Şekil 8.43’de ZnBiSn-0T ve ZnBiSn-10T sistemlerinin sinterleme sıcaklığı/süresi – tane boyutu grafiği ZnBi-0T sistemiyle karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. Grafikten görüldüğü gibi ZnO-Bi₂O₃ sistemine SnO₂ ilavesi tüm sinterleme sıcaklıkları için tane boyutunu önemli derecede düşürmüştür. ZnBiSn-0T ve ZnBiSn-10T kompozisyonları kendi içinde karşılaştırıldığında, çekirdek ilaveli sistemde tane boyutunun 840°C geçildikten sonra çekirdeksiz sistemin düşük farkla da olsa üzerinde ilerlediği görülmektedir.



Şekil 8.43. ZnBiTi-0T, ZnBiTi-10T ve ZnBi-0T sistemleri için sinterleme sıcaklığı/zamanı – tane boyutu grafiği

Şekil 8.44’de 1100°C sıcaklıkta 2 saat süreyle sinterlenen a) ZnBiSn-0T ve b) ZnBiSn-10T numunelerinin XRD analizleri ham Zn-0T ve Zn-10T numunelerinin XRD desenleri ile karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. XRD analizlerinden görüldüğü gibi ZnBiSn-0T sisteminde (10 $\bar{1}$ 0) pik şiddeti belirgin derecede artmaktadır. ZnBiSn-10T sisteminde ise neredeyse sadece prizmatik düzlemler görülebilmektedir.



Şekil 3.44. a) Ham Zn-0T-z ve ZnBiSn-0T-z-1100-2h ve b) ham Zn-10T-z ve ZnBiSn-10T-z-1100-2h numunelerine ait XRD desenlerinin karşılaştırılması

8.3. Yorumlar

8.3.1. Ham numunelerin mikroyapı karakterizasyonu

Sonuçlar bölümünde sunulan ham numune karakterizasyonları, 10T’de çok daha kuvvetli olmakla birlikte 0T ve 10T sistemlerinin her ikisinde de şerit döküm, presleme ve çekirdek ilavesine bağlı olarak yönlenme meydana geldiğini göstermektedir. Şekil 8.4’de sunulan ZnO çekirdeklerine ait sapma açısı-frekans grafiğindeki düşük açılarda toplanma, çekirdeklerin döküm yönünde ve Şekil 8.7’de sunulan XRD desenindeki (10 $\bar{1}$ 0) düzlemine ait pik şiddetindeki artış ise döküm düzleminde yönlendiklerini nitel olarak göstermektedir. Bu sonuçlar, döküm çamurunun ve döküm koşullarının çekirdeklerin yönlenmesi için uygun olduğunu göstermektedir.

Şerit döküm sırasında çekirdekler gibi anizometrik yapıda ancak daha düşük aspekt oranına sahip (~ 1.6) matris taneleri de yönlenmektedir. 0T sistemi için matris tanelerinin yönlenmesi özellikle presleme doğrultusunda belirgindir (Şekil 8.5 b). Bu doğrultudaki yönlenme, döküm sırasında bıçak altında oluşan hız gradyantının bıçak boyunca iğneler arasında oluşandan daha yüksek olmasına bağlı olabilir. Bununla birlikte, presleme sırasında z-yönünde meydana gelen yaklaşık % 8 oranındaki plastik deformasyon yönlenmeye katkıda bulunabilir. Ancak, matris tanelerinin hem x- hem de z-doğrultularında yönlenmelerindeki en belirgin artış sisteme yapılan çekirdek ilavesi ile meydana gelmiştir (Şekil 8.5 (c) ile (d) ve Şekil 8.6 (b)). Gözlenen bu artış, iri matris tanelerinin döküm sırasında çekirdeklerin etrafında meydana gelen sürüklenme kuvvetleriyle yönlenmelerine bağlanabilir. Dolayısıyla çekirdekler sadece kendileri yönlenmemekte aynı zamanda ham bünneyi düzenleyerek matris tanelerinin yönlenmesine de katkıda bulunmaktadır.

Çekirdek ilavesi ham bünneyi düzenlemesine rağmen paketlenme üzerinde negatif etki göstermektedir. Saf ZnO ve diğer tüm kompozisyonların 0T ve 10T sistemleri için geometrik olarak hesaplanan relatif ham yoğunlukları yaklaşık olarak aynı bulunmuştur (% 56 $\pm$ 3). Çekirdeklerin %100 yoğun oldukları kabul edilirse, hacimce % 10’luk çekirdek ilavesinin, bu oranda yoğun malzeme ile

poroz matrisin yer değiştirmesi anlamına geleceği için yoğunluğu arttırmayı beklenirdi. Örneğin, % 56 ham yoğunluğa sahip Zn-0T sistemine % 10 oranında çekirdek ilave edildiğinde yoğunluğun % 60.4'e çıkması beklenirdi. Ancak çekirdek ilaveli sistemlerin, çekirdeksiz kompozisyonlarla aynı ham yoğunluk değerine sahip olmaları, çekirdeklerin matriste paketlenmeyi bozduğuna işaret etmektedir.

8.3.2. Saf ZnO sistemi

Bölüm 7.3.1'de çekirdek ilavesi yapılmadan hazırlanan düşük voltaj varistör sisteminin 1100°C sıcaklıkta 2 saat süreyle sinterlenmesi sonucu belirgin derecede kristallografik ve morfolojik yönlenme sergilediğine değinilmişti. Gözlenen yönlenme, şekillendirme sırasında kayma kuvvetleri altında yönlenen ZnO matris taneleri ile ilişkilendirilmişti. Yukarıda sunulduğu gibi ham bünyede yapılan analizler şerit döküm ve preslemenin matris tanelerini yönlendirdiğini doğrulamaktadır. Ancak düşük voltaj varistör sistemi ile aynı koşullarda sinterlenen Zn-0T kompozisyonu, morfolojik veya belirgin derecede kristallografik yönlenme sergilememektedir. Zn-0T sisteminde, tek kristalin gösterdiği prizmatik ve bazal düzlemlerin büyüme hızı farkını belirgin hale getirecek reaktif bir sıvı faz gibi difüzyon ortamı bulunmadığından veya sistemde anizometrik büyümeyi hızlandıran evrik sınır oluşturucu katkılar yer almadığından ham bünyede gözlenen yönlenme sinterleme sonucunda önemli derecede yükselmeyebilir. Bu sisteme yapılan %10 oranında çekirdek ilavesi de nihai mikroyapıdaki yönlenmeyi belirgin biçimde kuvvetlendirmemekte aksine yoğunlaşma ve tane büyümesini engellemektedir.

Bölüm 6.3'de değinildiği gibi kullanılan çekirdekler yüksek sıcaklıklarda Rayleigh kararsızlığı sergilemektedir. Ancak 1100°C'de 2 saat sonunda morfolojilerini kısmi olarak korudukları için (şekil 8.14 d) sinterleme süresince rijit partiküller olarak davrandıkları söylenebilir. Bu tür rijit partiküllerin bulunduğu sistemlerde sinterleme, ham paketlenmenin bozulması, rijit partiküller arasında perkülasyonun olması veya rijit partiküllerin matriste meydana getirdiği gerilmeler nedeniyle sınırlandırılabilir [147]. Çekirdek ilavesinin paketlenme

üzerine negatif etkisi bir önceki bölümde sunulmuştu. Sudre ve ark. [148] düşük paketlenmeye neden olan matrisle takviye faz arasındaki boşlukların kapatılmasının, sinterleme süresince ince matrisin kendi içerisinde çekme eğilimi sergileyeceğinden mümkün olmadığını göstermişlerdir. Dolayısıyla çekirdeklerle matris arasındaki temasın düşük olması, difüzyonun sağlanacağı bir yüzeyin bulunmaması gibi bu boşlukların giderek açılması nedeniyle de yoğunluğu düşürebilir (Şekil 8.8 b’de matris ile çekirdekler arasında ince çatlaklar görülmektedir). Sinterleme sonunda çekirdeklerde belirgin bir büyüme gözlenmemesi de çekirdeklerle matris arasındaki temasın düşük olduğunun bir göstergesidir. Ham paketlenmenin bozulması yanında, Zn-10T sisteminde gözlenen yüksek anizotropik küçülme çekirdeklerin matriste gerilme meydana getirerek sinterlemeyi sınırlandırdıklarının kanıtı olarak sunulabilir. Daha önce benzer sistemlerde yürütülen çalışmalar, sinterlemenin baskın olarak, anizometrik rijit partiküllerin uzun eksenleri boyunca matriste meydana gelen çekme gerilimleri nedeniyle sınırlandığını göstermektedir [147-149]. Çekirdek içeren sistemde x-yönünde gözlenen düşük doğrusal çekme çekirdeklerin yönlenme doğrultularında sinterlemeyi sınırlandırdığını işaret etmektedir. Sinterleme sonunda Zn-10T sistemi ancak % 90 relatif yoğunluğa ulaşabilmiştir. Bu yoğunluğa kadar tane sınırlarında kalan porozite nedeniyle mikroyapıda belirgin tane büyümesi gözlenmesi beklenemez. Yukarıda değinildiği gibi çekirdeklerde de büyüme gözlenmemiştir. Ancak Şekil 8.9 (b)’de sunulan XRD analizi için hesaplanan f değeri (0.55) yönelen çekirdeklerin yanında, yönelmiş iri matris tanelerinin de % 90 yoğunluğa kadar sınırlı olarak büyümüş olabileceklerini önermektedir.

8.3.3. ZnO-Bi₂O₃ Sistemi

Bir önceki bölümde, çekirdeklerin ham bünyede matris paketlenmesini negatif yönde etkilediğinden bahsedilmişti. Şekil 8.11’de sunulan mikroyapılardaki yüksek çekirdek – matris teması, sıvı fazın etkisi ile yeniden düzenlenme sırasında paketlenmenin iyileşmesine ve incelenen yönde (y-yönü) gözlenen presleme etkisine bağlanabilir. Çekirdeklerin matris ile temas yüzeyleri

yakından incelendiğinde birçok yüzeyin çekirdek tarafında iç bükey olduğu görülmektedir. Dolayısıyla sinterlemenin ilerleyen kademelerinde malzeme difüzyonunun çekirdek tarafına olması beklenebilir. Ancak bu geometri, Bölüm 6.3’de değinilen Rayleigh küçülmesinin, sıvı fazın etkisiyle daha düşük sıcaklıklara taşınması ve dolayısıyla çekirdeklerin boğumlaşmasından da kaynaklanabilir. Morfolojideki bu değişimle birlikte, sıvı fazın çekirdeklerin yüksek enerjili sivri uçlarını çözdüğü görülmektedir. Çekirdek uçlarındaki çözünmeye yüksek yüzey eğriliğinin yanında, artan yoğunlaşmayla birlikte bu bölgelerde meydana gelen basma gerilmeleri de yardımcı olabilir. Bu sıcaklıkta sıvı fazın varlığına rağmen sistemde meydana gelen gerilmelere, 0T ve 10T sistemlerinin yoğunlukları arasındaki farkta işaret etmektedir (Şekil 8.12). 940°C’den sonra çekirdeklerin izometrik hale geçmesi ile (Şekil 8.15 b) sistemde bulunan sinterleme gerilmelerinin azalması beklenir. Sıcaklığın 940°C’ye yükselmesiyle 0T ve 10T sistemlerinin yoğunlukları arasındaki farkın önemli derecede düşmesi gerilmelerin azaldığının bir göstergesidir (Şekil 8.19).

ZnO-Bi₂O₃ sisteminde yoğunlukların bir tepe noktasından sonra (1030°C) azalmaya başlaması, yüksek buhar basıncı nedeniyle yapıdan ayrılan Bi₂O₃’e bağlanabilir (Şekil 8.19). En düşük yoğunluk değerleri 1100°C’de 2 saat süreyle sinterlenen numunelerde gözlenmiştir (0T ve 10T için sırasıyla ~ % 95 ve 93). Aynı sıcaklıkta sinterlenen saf ZnO’da elde edilen değerler 0T ve 10T sistemleri için sırasıyla ~ % 97 ve 93’tü. Şekil 8.8 ve 8.18’de sunulan mikroyapılar karşılaştırıldığında saf ZnO sistemine sıvı faz ilavesinin tane büyümesini önemli derecede arttırdığı görülmektedir. Artan tane sınırı hareketine bağlı olarak tane içlerinde kalan porozite, yapıdan ayrılan Bi₂O₃ ile birlikte bu sistemlerde gözlenen yoğunluk düşüşünü açıklayabilir. Sıvı faz ilavesi ile tane büyümesinde meydana gelen artış beklenen bir durumdur. Ancak, çekirdek ilaveli sistemler için katı hal sinterlemesinde büyüme göstermeyen çekirdeklerin sıvı faz varlığında nasıl davrandıkları önemlidir.

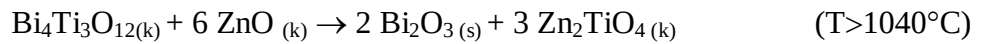
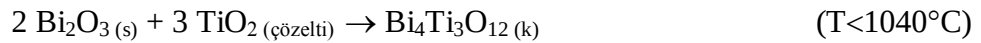
Yukarıda anizometrik ZnO çekirdekleri üzerine sunulan bulgular, çekirdeklerin 840°C üzerinde morfolojilerini kaybederek izometrik hale geçtiklerini ve dönüş tamamlandığında matris taneleriyle benzer boyutlara sahip olduklarını söylemektedir. Bu durumda çekirdekleri matris tanelerinden ayıran tek

özellik Bölüm 6.3’de anlatıldığı gibi yüksek derecede hatalı yapıya sahip olmalarıdır. Çekirdekler üzerinde gözlenen ve abartılı tane büyümesi davranışı gösteren evrik tane sınırları, ZnO-Bi₂O₃ sisteminde bu sınırları besleyecek katkı olmadığı için büyüme üzerinde önemli derecede etkili olamazlar (Şekil 8.18’de sunulan dağlanmış Zn-Bi-10T mikroyapısında evrik sınıra rastlanmamıştır). Bunların dışında, matris ve çekirdek partikülleri sinterlemenin her aşamasında sıvı fazın varlığına bağlı olarak temas halindedirler. Bu durumda ZnO-Bi₂O₃ sistemi için, sinterleme süresince matris ve çekirdek partiküllerinden hangisinin tercihli olarak büyüyeceği temelde komşu partiküller arasındaki boyut farkı ve taneyi saran sıvı fazın kalınlığıyla ilgili olmalıdır. Komşu tanelere göre boyut avantajına sahip olan veya difüzyon yolunu kısaltacak az miktarda sıvı fazla sarılı olan tane, matris veya bozunmuş çekirdek olduğu fark etmeksizin hızlı büyümelidir. Bu noktada, 0T ve 10T sistemini birbirlerinden ayıran en önemli özellik 10T sisteminin ham bünyesinde % 10 oranında daha yüksek yönlenmeye sahip çekirdek ve bu çekirdeklerin yönlendirdiği iri matris tanelerinin bulunmasıdır. Dolayısıyla saf ZnO sisteminden farklı olarak sıvı fazın varlığıyla yoğunlaşma sağlanması, uygun koşullara sahip yönlenmiş partiküllerin büyümesine ve sistemde belirli dereceye kadar yönlenme gelişimine neden olmaktadır. Şekil 8.18 (b)’de sunulan mikroyapı morfolojik yönlenme sergilemese de, Şekil 8.21’de sunulan XRD analizi çekirdek ilavesinin mikroyapıda belirli düzeyde kristallografik yönlenme meydana getirdiğini göstermektedir ($f = 0.79$).

8.3.4. ZnO-Bi₂O₃-TiO₂ Sistemi

Şekil 8.31’de sunulan sinterleme sıcaklığı/süresi - tane boyutu grafiği, ZnO-Bi₂O₃ sistemine TiO₂ ilavesinin nispeten düşük sıcaklıklarda tane boyutunu düşürdüğü, 1100°C sıcaklığa doğru ise arttırdığını göstermektedir. ZnO-Bi₂O₃ sisteminde TiO₂ ilavesinin tane büyümesi üzerine olan etkisi temelde ZnO tanelerinde abartılı büyüme davranışına neden olan evrik sınırların gelişimiyle açıklanmaktadır [108]. Bunun yanında, aşağıda özetleneceği üzere TiO₂ ve Bi₂O₃ arasında meydana gelen reaksiyonlarla sıvı fazın miktarındaki değişim de yoğunlaşma ve mikroyapı gelişimi üzerinde etkilidir.

ZnO-Bi₂O₃ ikili sisteminde oluşan Bi₃₈ZnO₅₈ ara bileşiği 740°C’de ergiyerek sıvı fazı meydana getirmektedir. Bu sisteme TiO₂ ilavesi, 860°C’de ergiyen Bi₁₂TiO₂₀ fazının oluşmasına neden olmaktadır. TiO₂/Bi₂O₃ oranını bu fazı oluşturan oranın üzerine (~0,17) çıkarmak, TiO₂’nin daha fazla Bi₂O₃ bağlamasına neden olarak sistemde daha yüksek miktarda Bi₁₂TiO₂₀ ve ilişkili olarak daha az Bi₃₈ZnO₅₈ oluşumu ile sonuçlanmaktadır. Dolayısıyla 740 - 860°C sıcaklıkları arasında oluşan sıvı faz azalmaktadır [108]. Sung ve Kim [150] ve Suzuki ve Bradt [151] ZnO-Bi₂O₃ sistemine TiO₂’nin düşük miktarlardaki bu ilk ilavesiyle 1050°C’nin altında gözlenen azalan tane boyutunu, Bi₂O₃ sıvı fazının ıslatma derecesinin düşmesiyle ilişkili olabileceğini bildirmişlerdir. TiO₂/Bi₂O₃ oranının 0,17 – 1,5 arasında olduğu durumlarda oluşan Bi₁₂TiO₂₀ yanında Bi₄Ti₃O₁₂ fazı da meydana gelmektedir. Oranı 1,5’e doğru arttırmak ise Bi₁₂TiO₂₀ fazının azalmasına ve Bi₄Ti₃O₁₂ fazının artmasına neden olmaktadır [108]. Bu artış aynı zamanda sinterleme sonunda ZnO tane boyutunun artmasıyla sonuçlanmaktadır. Gözlenen tane büyümesi Bi₄Ti₃O₁₂ fazının sistemde reaksiyona girmeden kalan sıvı fazın reaktivitesini arttırmasıyla açıklanmaktadır [151]. Ancak, uygun TiO₂ katkı oranıyla sıvı fazın reaktivitesi artsa da 1050°C’nin altında elde edilen tane boyutu ZnO-Bi₂O₃ ikili sisteminde ulaşılan tane boyutunun altındadır [151,152]. Bi₄Ti₃O₁₂ fazı yaklaşık 1040°C’ye kadar kararlıdır (Bazı kaynaklarda 1050°C, 35). Dolayısıyla bu fazın oluşumu, 860-1040°C arasındaki sıcaklıklarda sıvı fazı azaltmaktadır. Bi₄Ti₃O₁₂ fazı 1040°C’de aşağıdaki reaksiyonla Bi₂O₃ sıvı fazı ve Zn₂TiO₄ fazlarına ayrışır [150].



TiO₂/Bi₂O₃ oranının 1,5’in üzerinde olduğu durumlarda Bi₄Ti₃O₁₂ fazı yanında Zn₂TiO₄ spinel fazı da oluşmaktadır. Oranın artması, sistemdeki Bi₂O₃ miktarı ile sınırlı olan Bi₄Ti₃O₁₂ fazı oluşumunu etkilemezken, Zn₂TiO₄ spinel fazının miktarını arttırır [108].

Bu çalışmada kullanılan TiO₂/Bi₂O₃ oranı 0,5 değerindedir. Dolayısıyla, yukarıda açıklandığı üzere 840°C’de yürütülen deneylerde, sistemde Bi₁₂TiO₂₀ ve

$\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ fazlarının, 940°C ve 1030°C sıcaklıklarında ise $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ fazının oluşumu beklenmektedir. $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ sistemi ile karşılaştırıldığında nispeten düşük sıcaklıklarda gözlenen tane boyutundaki düşüş (Şekil 8.31), TiO_2 ilavesi ile sıvı fazın miktarında meydana gelen azalmaya bağlanmıştır. Sıvı faz miktarındaki azalma, Şekil 8.19 ve Şekil 8.30'da görüldüğü gibi ZnBi sistemine göre ZnBiTi sisteminde yoğunluk düşüşüne neden olmaktadır. Bunun dışında, Şekil 8.22'de görüldüğü gibi çekirdeklerin morfolojilerini değiştirmeye başladığı sıcaklık sıvı faz miktarından önemli derecede etkilenmemiştir. Şekil 8.31'de, 1100°C 'de gözlenen tane boyutundaki artış yine yukarıda açıklandığı üzere $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ fazının 1040°C 'de ZnO ile reaksiyona girerek Bi_2O_3 sıvı fazı vermesiyle açıklanmaktadır. Literatürde daha önce rapor edildiği gibi [50,83], bu reaksiyon sonucu açığa çıkan spinel fazı, ZnO tanelerinde abartılı tane büyümesine neden olan evrik sınırlar geliştiği için tane büyümesi üzerinde etkili olamamaktadır. Evrik sınırlar, Oswald kabalaşması ile tane büyümesi mekanizmasından çok daha baskın şekilde hata düzlemine paralel olarak anizometrik büyüme davranışı sergilerler [45,49]. Şekil 8.31'den görüldüğü gibi ZnBiTi-10T sisteminde dahi 1100°C 'de 2 saat sinterleme sonucunda nihai tane boyutu evrik sınır gelişimine bağlı olarak ZnBi-0T sistemini geçmektedir.

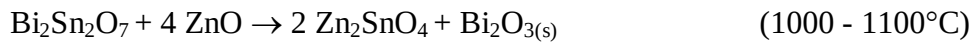
ZnBiTi kompozisyonu kendi içerisinde karşılaştırıldığında, $10T$ sisteminin yoğunluğu $0T$ sistemini geriden takip etmesine rağmen 1100°C sıcaklıkta 2 saat sinterleme sonucu nihai tane boyutlarının benzer oldukları gözlenmektedir. Bu sonuç, $0T$ mikroyapısı ile karşılaştırıldığında $10T$ mikroyapısında tane büyümesini hızlandıran evrik sınırların daha yüksek sayıda yer almasına bağlanmıştır (Evrik sınıra sahip ZnO taneleri mikroyapıda baskın olduklarında tane boyutu, büyüme mesafesinin azalması nedeniyle evrik sınır sayısı ile ters orantılı olarak değişir. Ancak $0T$ ve $10T$ sistemlerinde evrik sınırlar sadece anormal tane büyümesi sergileyen sınırlı sayıda tanede bulunmaktadır. Dolayısıyla büyüme sırasında bir engelle karşılaşmayan bu taneler bulundukları sistemde ortalama tane boyutunu yükseltmektedirler). Aynı miktarlarda TiO_2 içermelerine rağmen $10T$ sisteminde daha sık evrik sınır gözlenmesi Ti^{+4} iyonunun tercihli olarak çekirdekleri zehirlenmesiyle ilgili olabilir. Ancak bu

sonuçlar, Ti^{+4} katkılı evrik sınırların düzensiz şekilleri nedeniyle takiplerinin zor olmasına bağlı olarak kuvvetli bulgular şeklinde değerlendirilmemiştir.

Özellikle 10T numunesinde olmak üzere $1030^{\circ}C$ 'den sonra mikroyapılarda zayıf morfolojik yönlenme gözlenmiştir. Bununla beraber, Şekil 8.32'de sunulan XRD deseni de 10T numunesinde belirli bir derecede kristallografik yönlenme geliştiğini göstermektedir ($f = 0,61$). Gelişen yönlenme, bir önceki bölümde değinildiği gibi %10 oranında iyi yönlenmiş çekirdeklerin ve bu çekirdeklerin yönlendirdiği matris tanelerinin uygun koşullara sahip olanlarının büyümesiyle ilişkili olabileceği gibi çekirdeklerin evrik sınır oluşumuna daha elverişli olmaları dolayısıyla da tercihli büyüme göstermeleri ile ilgili olabilir.

8.3.5. $ZnO-Bi_2O_3-SnO_2$ Sistemi

SnO_2 katkısının yoğunlaşma ve tane büyümesi üzerine etkisi, TiO_2 sistemine benzer şekilde evrik sınır gelişimine yol açmasının yanında Bi_2O_3 ile verdiği reaksiyonlara göre değerlendirilmelidir. $ZnO-Bi_2O_3$ sistemine yapılan SnO_2 katkısı $700^{\circ}C$ civarında Bi_2O_3 ile reaksiyona girerek $Bi_2Sn_2O_7$ piroklor fazını oluşturmaktadır. Piroklor fazı $1000-1100^{\circ}C$ sıcaklıkları arasında aşağıda verilen reaksiyonla Zn_2SnO_4 spinel ve Bi_2O_3 sıvı fazına ayrılmaktadır. Soğuma sırasında spinel ve sıvı faz tekrar piroklor vermek üzere reaksiyona girebilir.



$ZnBiSn$ ve $ZnBi$ sistemlerinin yoğunlaşma grafikleri karşılaştırıldığında (Şekil 8.41 ve Şekil 8.19), SnO_2 ilavesi ile gözlenen yoğunluk düşüşü sıvı fazın piroklor tarafından tutulmasına bağlanmıştır. Şekil 8.42, yoğunluk düşüşüyle beraber tane büyümesinin de belirgin derecede azaldığını göstermektedir. $1030^{\circ}C$ 'den sonra sıvı fazın tekrar oluşmasına bağlı olarak, yoğunluklarda önemli bir artış meydana gelmezken tane boyutu hızlı bir şekilde yükselmektedir. $1030^{\circ}C$ 'de sinterlenen numunelerin mikroyapılarında (Şekil 8.38) görülen hakim evrik sınır yapısı, tane büyümesi üzerinde sıvı faz miktarının yanında bu hata yapısının da etkili olduğunu önermektedir. Şekil 8.42'deki $ZnBiSn-0T$ ve

ZnBiSn-10T numuneleri kendi içlerinde karşılaştırıldığında, çekirdek ilaveli sistemin 840°C haricinde az farkla da olsa 0T sistemininden daha yüksek tane boyutuna sahip olduğu gözlenmektedir. 10T sisteminin yoğunluğu 0T sistemini geriden takip etmesine rağmen elde edilen bu bulgu çekirdeklerin tane büyümesi üzerinde etkili olabileceğini önermektedir (Benzer sonuç ZnBiTi sisteminde 1100°C’de 2 saat yapılan sinterleme için yorumlanmıştı). Gözlenen tane boyut artışı, 10T sisteminin ham bünyesinin 0T sistemine göre sahip olduğu yüksek yönlenme ile ilişkilendirilebilir. Evrik sınır içeren taneler birbirlerini durduruncaya kadar büyüme eğilimindedirler. Dolayısıyla daha yüksek ham yönlenmeye sahip bir mikroyapıda evrik sınır içeren tanelerin nispeten daha fazla büyüebileceği yer olduğu söylenebilir. Ancak, 0T ve 10T sistemlerinin tane boyutları arasındaki fark evrik sınırların yapıda henüz hakim olmadığı 940°C sıcaklıkta da gözlenmektedir. Buna bağlı olarak, 10T sisteminde gözlenen daha yüksek tane boyutu çekirdeklerin tane büyümesine katılmış olabileceklerini önermektedir.

TiO₂ veya SnO₂ ilavesi ile ZnO-Bi₂O₃ sisteminden farklı olarak büyüme gösteren çekirdekler, bu ilaveler ile çekirdeklerin düşük sıcaklıklarda (780°C) bozunumunu hızlandıran sıvı fazın azalmasıyla ilişkili olabilir. Ancak sıvı faz miktarı, çekirdeklerin başlangıçta matris taneleriyle benzer boyuta sahip uç kısımlarından büyüme nedenini açıklayamamaktadır. Bu davranış, çekirdeklerin uçlarında matris tanelerinden önce evrik sınırların gelişmeye başlamasıyla açıklanabilir. Bölüm 6.3’de özetlendiği gibi çekirdekler, ortalarında bulunan bir düzlemsel hatanın iki ucuna doğru [0001] yönlerinin geliştiği iğnemsî yapılardır. Evrik sınırlar ise teorik kısmın 4. başlığı altında anlatıldığı üzere ZnO kristalinin (0001) düzleminde çekirdeklenmektedir. Bu hata yapısına sahip taneler, hata düzlemine paralel şekilde (prizmatik yönlerde) anizometrik olarak büyüme eğilimindedirler. Çekirdeklerin sahip olduğu yüksek hata yapısı ve baş taraflarında açıkta bulunan (0001) düzlemleri evrik sınır oluşturan katkıların yerleşmesi için tercihli bölgeler yaratabilir. Matris tanelerinden önce zehirlenen çekirdek partikülleri, evrik sınır içermeyen komşu ZnO tanelerini yiyerek büyüebilirler. Mikroyapılarda görülen büyüme yönü de, çekirdeklerin uçları [0001] yönünü gösterdiğine göre evrik sınırların büyüme davranışına benzer

şekilde prizmatik yönlerdedir. Şekil 8.35’de sunulan mikroyapı bu hipotezi doğrular nitelikte büyüyen çekirdeğin baş tarafında bulunan bir düzlemsel hataya işaret etmektedir. Bununla birlikte, 0T sisteminden farklı olarak basamaklı yapıda evrik sınır içeren 10T sistemi, bu mikroyapıda evrik sınırların çekirdeklendiği 0T’den farklı bölgelerin yer aldığına işaret etmektedir. Bu yapı, tane içerisinde yer alan farklı çekirdeklenme bölgelerine bağlı olarak evrik sınırın başka bazal düzlemlere sıçrayabilmesiyle açıklanmaktadır [45].

ZnBi ve ZnBiTi kompozisyonlarında çekirdek ilavesi ile yönlenmede meydana gelen artış temelde çekirdek ilaveli sistemlerin ham bünyede daha yüksek yönlenmelere sahip olmalarıyla açıklanmıştır. ZnBiSn kompozisyonunda ise evrik sınırların kontrol ettiği tane büyümesiyle, 0T ve 10T sistemlerinin her ikisinde de yüksek derecede morfolojik ve kristallografik yönlenme meydana geldiği gözlenmektedir (Şekil 8.32 ve 8.43). XRD verilerinden hesaplanan θ değerleri 0T ve 10T numuneleri için sırasıyla 0.65 ve 0.93’tür. ZnO-Bi₂O₃ sistemine yapılan SnO₂ ilavesinin yönlenmede meydana getirdiği önemli artışın, ham bünyede yönelen iri tanelerin yanında, yönelen çekirdeklerin bir kısmında gözlenen büyümeye de bağlı olduğu düşünülmektedir.

8.4.Genel Değerlendirme

Çalışma sonucunda elde edilen bulgular aşağıdaki şekilde özetlenebilir;

i) 0T ve 10T sistemlerinin her ikisinde de şerit döküm, presleme ve çekirdek ilavesine bağlı olarak yönelme meydana gelmektedir. 0T numunesinde gözlenen yapı, kullanılan ticari anizometrik ZnO tozunun şerit döküm ve presleme sırasında yönelmesine bağlanmıştır. 10T sisteminde çekirdeklerin yanında matris taneleri de yüksek derecede yönelmektedir. Çekirdek ilavesi ile matriste meydana gelen yönelme artışı, döküm sırasında çekirdeklerin etraflarında meydana getirebileceği sürüklenme kuvvetlerine bağlanmıştır.

ii) Çekirdeklerin varlığında katı hal sinterlemesi, yoğunlukta önemli derecede düşüşle sonuçlanmıştır. Sıvı faz ilavesi ise sınırlandırılmış sinterlemeyi azaltarak 0T ve 10T sistemlerinin yoğunluğunu yaklaştırmaktadır.

iii) Çekirdekler, katı hal sinterlemesinde kararlı oldukları düşük sıcaklıklarda ($<1000^{\circ}\text{C}$), Bi_2O_3 sıvı fazı varlığında bozunmaktadırlar. Her sistem için bozunma 940°C 'den önce tamamlanmaktadır.

iv) $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ sistemi için çekirdekler bozunarak morfolojilerini değiştirdiklerinde, matris taneleriyle benzer boyutlarda izometrik tane şekli almaktadırlar. Bu durumda $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ sistemi için, sinterleme süresince matris ve çekirdek partiküllerinden hangisinin tercihli olarak büyüyeceği temelde komşu partiküller arasındaki boyut farkı ve taneyi saran sıvı fazın kalınlığıyla ilgili olmalıdır. Çekirdeklerde gözlenen hata yapısının bu tanelerde büyümeyi hızlandırması beklenebilir. Ancak mikroyapılarda çekirdeklerin büyüdüğüne dair bit kanıt bulunamamıştır. Bu kompozisyon için çekirdek ilaveli sistemde gözlenen yüksek kristallografik yönelme, iyi derecede yönelmiş çekirdekler ve bu çekirdeklerin yönlendirdiği iri matris taneleriyle ilişkilendirilmiştir.

v) $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ve $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ kompozisyonlarında, TiO_2 ilavesi için az, SnO_2 ilavesi içinse nispeten daha yüksek sayıda çekirdeğin baş taraflarından büyümeye başladıkları gözlenmiştir. Çekirdeklerin uçlarının $[0001]$ yönünü göstermesi ve prizmatik yönlerde meydana gelen büyüme, TiO_2 ve SnO_2 ilavesine bağlı olarak gelişen evrik sınırların büyüme üzerinde rol oynayabileceğini göstermektedir. Çekirdeklerin matris tanelerinden önce büyümeye başlamaları, evrik sınırların önce çekirdekler üzerinde geliştiğini işaret etmektedir. Çekirdekler yüksek hata yapılarından dolayı, matris tanelerine göre daha yüksek oranda evrik sınırların gelişebileceği bölgelere sahip olabilirler.

vi) Yüksek buhar basıncına sahip SnO_2 , evrik sınır oluşumu için birçok ZnO tanesini zehirleyerek mikroyapının genelinde hakim olurken, TiO_2 ilavesi az sayıda taneyi etkileyerek abartılı tane büyümesine neden olmaktadır. SnO_2 ilavesi ile çekirdeklerin ve evrik sınırların varlığına bağlı olarak yüksek derecede morfolojik ve kristallografik yönelme elde edilmiştir.

KAYNAKLAR

1. Blatter, G. ve Greuter, F., “Electrical Breakdown at Semiconductor Boundaries”, *Phy. Rev. B*, 34, 8555-8573, 1986.
2. Blatter, G. ve Greuter, F., “Carrier Transport Through Grain Boundaries in Semiconductors”, *Phy. Rev. B*, 33, 3952-3966, 1986.
3. Tuller, H.L., “ZnO Grain Boundaries: Electrical Activity and Diffusion”, *J. Electroceramics*, 4, 33-40, 1999.
4. van de Krol, R. ve Tuller, H.L., “Electroceramics—the role of interfaces”, *Solid State Ionics*, 150, 167-179, 2002.
5. Gupta, T. K., “Application of Zinc Oxide Varistors”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73 [7], 1817–1840, 1990.
6. Elfving, M., *Nanoscale Characterization of Barriers to Electron Conduction in ZnO Varistor Materials*, Doktora Tezi, Acta University, Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertations from the Faculty of Science and Technology 686, Uppsala, 2002.
7. Matsuoka, M., “Nonohmic Properties of Zinc Oxide Ceramics”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **10** (6), 736–746, 1971.
8. Kong, L., Zhang, L. ve Yao, X., “TiO₂ Based Varistors Derived from Powders Prepared by a Sol-Gel Process”, *Mat. Lett.*, 32, 5-8, 1997.
9. Li, C.P., Wang, J.F., Su, W.B., Chen, H.C., Wang, Y.J. ve Zhuang, D.X., “Effect of Sinter Temperature on the Electrical Properties of TiO₂-based Capacitor–Varistors”, *Mat. Lett.*, 57 [8], 1400-1405, 2003.
10. Suvaci, E. ve Özer, İ.Ö., “Processing of textured zinc oxide varistors via templated grain growth”, *J. Euro. Ceram. Soc.*, 25, 1663-1673, 2005.
11. Özer, İ.Ö., *ZnO ve ZnO Esaslı Seramiklerde Çekirdek Kullanımı ile Mikroyapı Kontrolü*, Y.Lis. Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir, 2004.
12. Levinson, L.M., *Electronic Ceramics*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1998
13. Hozer, L., *Semiconductor Ceramics*, Ellis Horwood, Ltd., İngitere, 1994.
14. Eda, K., “Zinc Oxide Varistors”, *IEEE Electrical Insulation Magazine*, 5, 28-41, 1989.

15. Clarke, D. R., “Varistor Ceramics,” J. Am. Ceram. Soc., 82 [3], 485–502, 1999.
16. Carlson, W.G. ve Gupta, T.K., “Improved Varistor Nonlinearity via Donor Impurity Doping”, J. Appl. Phys., 53, 5746-5753, 1982.
17. Einzinger, R., “Evolution of Physical Models for ZnO-Varistors”, Semiconductors: Physical Properties and Applications, 228-244, 1985.
18. Haddad, A. ve Warne, D.F., *Advances in High Voltage Engineering*, IET Power and Energy Series 40, Seri editörleri Johns, A.T. ve Warne, D.F., Lightning Source UK, Ltd., Milton Keynes, İngiltere, 2007.
19. Pike, G.E., “Electronic Properties of ZnO Varistors: A New Model, Grain Boundaries in Semiconductors”, Materials Research Society Symposium Proceedings, 5, editörler H. J. Leamy, G. E. Pike, ve C. H. Seager, Amsterdam, Hollanda, 369-380, 1982.
20. Matsuoka, M., “Non-ohmic Properties of Zinc Oxide Ceramics”, Jpn. J. Appl. Phys., 10, 736-46, 1971.
21. Levinson, L.M. ve Philipp, H.R., “The Physics of Metal Oxide Varistors”, J. Appl. Phys., 46, 1332-1341, 1975.
22. Clarke, D.R., “The Microstructural Location of the Intergranular Metal-Oxide Phase in a Zinc Oxide Varistor”, J. Appl. Phys., 49, 2407-2411, 1978.
23. Kingery, W. D., Vander Sande, J. B. ve Mitamura, T., “A Scanning Transmission Electron Microscopy Investigation of Grain-Boundary Segregation in a ZnO-Bi₂O₃ Varistor”, J. Am. Ceram. Soc., 62, 221-222, 1979.
24. Einzinger, R., “Grain Junction Properties of ZnO Varistors”, Appl. Surf. Sci, 3, 390-408 1979.
25. Grovenor, C.R.M., “Grain Boundaries in Semiconductors”, J. Phys. C: Solid State Phys. 18, 4079-4119, 1985.
26. Greuter, F. ve Blatter, G., “Electrical Properties of Grain Boundaries in Polycrystalline Compound Semiconductors”, Semicond. Sci. Technol., 5, 111-137, 1990.
27. Tuller, H.L., “ZnO Grain Boundaries: Electrical Activity and Diffusion”, J. Electroceramics, 4, 33-40, 1999.

28. Pike, G.E., *Semiconducting Polycrystalline Ceramics*, Materials Science and Technology, 11, Editör M. V. Swain. VCH, Weinheim, Almanya, 731–754, 1994.
29. Özgür,Ü, Alivov, Ya., I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M.A., Doğan, S., Avrutin, V., Cho, S.-J. ve Morkoç, H., “A Comprehensive Review of ZnO Materials and Devices”, *J. Appl. Phys.*, 98, 2005.
30. Kulkarni, A.J., Wang, J., Sarasamak, K., Limpijumnong, S., Ke, F.J. ve Zhou, M., “Polymorphism of Zinc Oxide Nanowires”, *Advances in Heterogeneous Material Mechanics*, 70-78, 2008.
31. Coleman, V.A. ve Jagadish, C., *Zinc Oxide-Bulk, Thin Films and Nanostructures*, Editörler C. Jagadish ve S.J. Pearton, Elsevier Science, 2006.
32. *Zinc Oxide Rediscovered*, The New Jersey Zinc Company, New York, 1957.
33. *Transparent Conductive Zinc Oxide: Basics and Applications in Thin Film Solar Cells*, Springer Series in Materials Science, Editörler K. Ellmer, A. Klein ve B. Rech, Springer, 2008.
34. Mariano, A.N. ve Hanneman, R.E., “Crystallographic Polarity of ZnO Crystals”, *J. Appl. Phys.*, 34, 384-388, 1963.
35. *Zinc Oxide -- A Material for Micro- and Optoelectronic Applications*, II. Mathematics, Physics and Chemistry, 194, Editörler N.H. Nickel ve E. Terukov, Springer, Hollanda, 2005.
36. Rečnik, A., Daneu, N., Walther, T. ve Mader, W., “Structure and Chemistry of Basal-Plane Inversion Boundaries in Antimony Oxide-Doped Zinc Oxide”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 84 [11] 2657–68, 2001.
37. Westwood, A.D. ve Michael, R.N., “Inversion Domain Boundaries in Aluminum Nitride”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74, 1226-1239, 1991.
38. Kim, J.C. ve Goo, E., “Inversion Twin Boundaries in Zinc Oxide”, *J. Am.Ceram. Soc.*, 73, 877–884, 1990.
39. Austerman, B. ve Gehman, W. G., “The Inversion Twin Prototype in Beryllium Oxide”, *J. Mater. Sci.*, 1, 249-60, 1966.
40. Chikawa, J., ve Austerman, S. B., “X-ray Diffraction Contrast of Inversion Twin Boundaries in BeO Crystal”, *J. Appl. Crys.*, 1, 165-71, 1968.

41. Trontelj, M., ve Kraševcevec, V., "The Microstructure of Sb-Doped ZnO Ceramics, Science of Ceramics", Vol. 14. Editör D. Taylor, Institute of Ceramics, Shelton, İngiltere, 915–920, 1988.
42. Bruley, J., Bremer, U. ve Krasevec, V., "Chemistry of Basal Plane Defects in Zinc Oxide-Antimony Oxide (0.1 mol%) Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., 75 [11], 3127-28, 1992.
43. Senda, T. ve Bradt, R.C., "Grain Growth of Zinc Oxide During the Sintering of Zinc Oxide–Antimony Oxide Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., 74, 1296–302, 1991.
44. McCoy, M.A., Grimes, R.W. ve Lee, W.E., "Inversion Domain Boundaries in ZnO Ceramics", J. Mater. Res., 11, 2009–2019, 1996.
45. Rečnik, A., Daneu, N., ve Bernik, S., "Nucleation and Growth of Basal-Plane Inversion Boundaries in ZnO", J. Eur. Ceram. Soc. 27, 1999-2008, 2007.
46. Jo, W., Kim, S.J. ve Kim, D.Y., "Analysis of the Etching Behavior of ZnO Ceramics", Acta Mat., 53, 4185-4188, 2005.
47. Daneu, N., Rečnik, A. ve Bernik, S., "Grain Growth Control in Sb₂O₃-Doped Zinc Oxide", J. Am. Ceram. Soc., 86 [8], 1379-1384, 2003.
48. Bernik, S., Bernard, J., Daneu, N. ve Rečnik, A., "Microstructure Development in Low-Antimony Oxide-Doped Zinc Oxide Ceramics", J. Am. Ceram. Soc., 90, 3239-3247, 2007.
49. Bernik S., ve Daneu, N., "Characteristics of SnO₂-Doped ZnO-Based Varistor Ceramics", J. Eur. Ceram. Soc., 21, 1879–82, 2001.
50. Makovec, D., Kolar, D., ve Trontelj, M., "Sintering and Microstructural Development of Metal Oxide Varistor Ceramics", Mater. Res. Bull., 28, 803–11, 1993.
51. Lee, J. S. ve Wiederhorn, S. M., "Effects of Polarity on Grain-Boundary Migration in ZnO", J. Am. Ceram. Soc., 87, 1319–1323, 2004.
52. Lu, C.-H. ve Yeh, C.-H., "Influence of Hydrothermal Conditions on the Morphology and Particle Size of Zinc Oxide Powder", Ceram. Int., 26, 351-377, 2000.

53. Zhang, J., Sun, L., Yin, J., Su, H., Liao, C. ve Yan, C., “Control of ZnO Morphology via a Simple Solution Route”, *Chem. Mater.*, 14, 4172-4177, 2002.
54. Li, P., Liu, H., Xu, F.-X. ve Wei, Y., “Controllable Growth of ZnO Nanowhiskers by a Simple Solution Route”, *Mat. Chem. and Phys.*, 112, 393-397, 2008.
55. Tani, T., Mädler, L. ve Pratsinin, S.E., “Homogeneous ZnO Nanoparticles by Flame Spray Pyrolysis”, *J. Nanoparticle Res.*, 4, 337-343, 2002.
56. Viswanathan, R. ve Gupta, R.B., “Formation of Zinc Oxide Nanoparticles in Supercritical Water”, *J. Supercritical Fluids*, 27, 187-193, 2003.
57. Koudelka, L., Horak, J. ve Jariabka, P., “Morphology of Polycrystalline ZnO and its Physical Properties”, *J. Mat. Sci.*, 29, 1497-1500, 1994.
58. Wu, C., Qiao, X., Chen, J. ve Wang, H., “Controllable ZnO Morphology via Simple Template-Free Solution Route”, *Mat. Chem. and Phys.*, 102, 7-12, 2007.
59. Zhou, J., Zhao, F., Wang, Y., Zhang, Y. ve Yang, L., “Size-controlled Synthesis of ZnO Nanoparticles and Their Photoluminescence Properties”, *J. Luminescence*, 122-123, 195-197, 2007.
60. Huang, M.H., Mao, S., Felck, H., Yan, H.Q., Wu, Y.Y., Kind, H., Weber, E., Russo, R. ve Yang, P.D., “Room-Temperature Ultraviolet Nanowire Nanolasers”, *Science*, 292, 1897-1899, 2001.
61. Wang, Z.L., “Zinc Oxide Nanostructures: Growth, Properties and Applications”, *J. Phys.: Condens. Matter*, 16, 829-858, 2004.
62. Schmidt-Mende, L. ve MacManus-Driscoll, J.L., “ZnO-Nanostructures, Defects and Devices”, *Materialstoday*, 10, 40-48, 2007.
63. Polsongkram, D., Chamininok, P., Pukird, S., Chow, L., Lupan, O., Chai, G., Khallaf, H., Park, S. ve Schulte, A., “Effect of Synthesis Conditions on the Growth of ZnO Nanorods via Hydrothermal Method”, *Physica B*, 403, 3713-3717, 2008.
64. Tani, T., Isobe, S., Seo, W.-S. ve Koumoto, K., “Thermoelectric Properties of Highly Textured (ZnO)₅In₂O₃ Ceramics”, *J. Mat. Chem.*, 11, 2324-2328, 2001.

65. Ning, J.-L., Jiang, D.-M., Kim, K.H. ve Shim, K.B., “Influence of Texture on Electrical Properties of ZnO Ceramics Prepared by Extrusion and Spark Plasma Sintering”, *Ceram. Int.*, 33, 107-114, 2007.
66. Mahmud, S., Abdullah, J., Putrus, G., Chong, J. ve Mohamad, K., “Nanostructure of ZnO Fabricated via French Process and its Correlation to Electrical Properties of Semiconducting Varistors”, *Synthesis and Reactivity in Inorganic Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry*, 36, 155-159, 2006.
67. Nicholson, D.G. ve Mastin, T.W., “Durability of Soap-Treated Zinc Oxide Paints”, *Industrial and Engineering Chemistry*, 34, 996-1002, 1942.
68. Suchanek, W.L., “Systematic Study of Hydrothermal Crystallization of Zinc Oxide (ZnO) Nano-sized Powders with Superior UV Attenuation”, *J. Cry. Growth*, 312, 100-108, 2009.
69. Sakka, Y., Halada, K. ve Ozawa, E., “Synthesis of ZnO Particles by the Homogeneous Precipitation Method”, *Ceramic Transactions—Ceramic Powder Science II*, 1, The American Ceramic Society Inc., 1988.
70. Oliveira, A.P.A, Hocheplid, J.-F., Grillon, F. ve Berger, M.H., “Controlled Precipitation of Zinc Oxide Particles at Room Temperature”, *Chem. Mater.*, 15, 3202-3207, 2003.
71. Ray, S., Nath, S.K., Kumar, A., Agarwala, R.C., Agarwala, V., Chaudhari, G.P. ve Daniel, B.S.S., “Controlled Synthesis of ZnO Nanoflowers and Nanorods by Sonochemical Method”, *Nanomaterials and Devices: Processing and Applications*, 277-282, 2009.
72. Messing, G. L., Trolrier-McKinstry, S., Sabolsky, E. M., Duran, C., Kwon, S., Brahmaroutu, B., Park, P., Yilmaz, H., Rehrig, P.W., Eitel, K.B., Suvaci, E., Seabaugh, M. ve Oh, K.S., “Templated Grain Growth of Textured Piezoelectric Ceramics”, [*Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 29](#), 45-96, 2004.
73. Degen, A. ve Kosec, M., “Effect of pH and Impurities on the Surface Charge of Zinc Oxide in Aqueous Solution”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 20, 667-673, 2000.
74. Adair, J., H., Kerchner, J., A., Bell, N., S. ve Carasso, M., L., *Application of Chemical Principles in the Solution Synthesis and Processing of Ceramic and Metal Particles*, Synthesis and Characterization of Advanced Materials

- (Symposium, Orlando, FL, August 1996), Chapter 9, M. A. Serio, D. M. Gruen, ve R. Malhotra. American Chemical Society, Washington, DC, 1996.
75. Ring, T.A., *Fundamentals of Ceramic Powder Processing and Synthesis*, Academic Press, ABD, 1996.
 76. Park, D.-S., Bae, B.-C., Hang, B.-D., Kim, H.D. ve Park, C., “Preparation, Microstructure and Properties of Silicon Nitride Ceramics with Aligned Whisker Seeds”, *Key Engineering Materials*, 237, 175-1784, 2003.
 77. Suvaci, E. ve Messing, G. L., “Critical factors in the Templated Grain Growth of textured reaction-bonded alumina”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 [8], 2041–2048, 2000.
 78. Li, W.-J., Shi, E.-W., Zhong, W.-Z. ve Yin, Z.-W., “Growth Mechanism and Growth Habit of Oxide Crystals”, *Journal of Crystal Growth*, 203, 186-196, 1999.
 79. Liu, C., Li, H., Jie, W., Zhang, X., ve Yu, D., “Preparation of ZnO Cluster and Rod-like Whiskers Through Hydrothermal Methods”, *Materials Letters*, 60, 1394-1398, 2006.
 80. Du, J., Liu, Z., Huang, Y., Gao, Y., Han, B., Li, W., Yang, G., “Control of ZnO Morphologies via Surfactants Assisted Route in the Subcritical Water”, *Journal of Crystal Growth*, 280, 126-134, 2005.
 81. Wei, H., Wu, Y., Lun, N. ve Hu, C., “Hydrothermal Synthesis and Characterization of ZnO Nanorods”, *Materials Science and Engineering A*, 393, 80-82, 2005.
 82. Sekiguchi, T., Miyashita, S., Obara, K., Shishido, T. ve Sakagami, N., “Hydrothermal Growth of ZnO Single Crystals and Their Optical Characterization”, *J. Crys. Growth*, 214-215, 72-76, 2000.
 83. Makovec, D. ve Trontelj, M., “Extended Defects in ZnO Ceramics Containing $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, Additive”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 77 [5], 1202-1208, 1994.
 84. Plateau, J., Transl. Annual Reports of the Smithsonian Institution, 1863, 1873.
 85. Rayleigh, L., *Proc. London Math. Soc.*, 10, 4, 1878
 86. Santala, M.K. ve Glaeser A.M., Rayleigh, “Instabilities in Crystalline Solids: Evolution of Finite-Aspect-Ratio Pore Channels in Sapphire”, *Acta Mat.*, 56, 1967-1980, 2008.

87. Karim, S., Toimil-Molares, M.E., Balogh, A.G., Ensinger, W., Cornelius, T.W., Khan, E.U. ve Neumann, R., “Morphological Evolution of Au Nanowires Controlled by Rayleigh Instability”, *Nanotechnology*, 17, 5954-5959, 2006.
88. Zhang, Y., Yan, Y. ve Zhu, F., “The Periodic Instability of Diameter of ZnO Nanowires via a Self-oscillatory Mechanism”, *Nanoscale Res. Lett.*, 2, 492-495, 2007.
89. Rafferty, A., Gun'ko, Y. ve Raghavendra R., “An investigation of co-fired varistor-ferrite materials”, *J. Euro. Ceram. Soc.*, 24, 7, 2005-2013, 2004.
90. Mahan G.D, Levinson L.M., ve Philipp H.R., “Theory of Conduction in ZnO Varistors”, *J. Appl. Phys.* 50, 2799-2812, 1979.
91. Pike, G. E. ve Seager, C. H., “The DC Voltage Dependence of Semiconductor Grain Boundary Resistance”, *J. Appl. Phys.* **50**, 3414-3422, 1979.
92. Pike, G. E., Kurtz, S. R., Gourley, P. L., Philipp, H. R., ve Levinson, L. M., “Electroluminescence in ZnO Varistors: Evidence for Hole Contributions to the Breakdown Mechanism”, *J. Appl. Phys.* **57**, 5512-5518, 1985.
93. Hower, P. L. ve Gupta, T. K., “A Barrier Model for ZnO Varistors”, *J. Appl. Phys.*, 50, 4847–4855, 1979.
94. Oba F., Nishitani, S. R., Adachi, H., Tanaka, I., Kohyama, M. ve Tanaka, S., “*Ab initio* study of symmetric tilt boundaries in ZnO”, *Physical Review B*, 63, 2001.
95. Sato, Y., Yamamoto, T. ve Ikuhara, Y., “Atomic Structures and Electrical Properties of ZnO Grain Boundaries”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 90 [2] 337–357, 2007.
96. Leach, C., “Crystallographic control of the barrier structure in zinc oxide varistors”, *International Journal of Inorganic Materials* 3 1117–1119, 2001.
97. Leach, C., “Grain boundary structures in zinc oxide varistors”, *Acta Materialia* 53 237–245, 2005.
98. Elwing, M., Österlund, R., ve Olsson, E., “Differences in Wetting Characteristics of Bi₂O₃ Polymorphs in ZnO Varistor Materials”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 [9], 2311 – 2314, 2000.

99. Luo, J., ve Chiang, Y.-M., “Existence and Stability of Nanometer-thick Disordered Films on Oxide Surfaces”, *Acta Mat.* 48, 4501–4515, 2000
100. Qian, H., Luo, J. ve Chiang, Y.-M., “Anisotropic wetting of ZnO by Bi₂O₃ with and without nanometer-thick surficial amorphous films”, *Acta Mat.*, 56, 862–873, 2008.
101. Morris, W.G. ve Cahn, J.W., *Grain Boundaries in Engineering Materials*, Editörler J. L. Walter, J. H. Westbrook ve D. A. Woodford, Claitors Basımevi, 223-233, 1975.
102. Kingery, W. D., Vander Sande, J. B. ve Mitamura, T., “A Scanning Transmission Electron Microscopy Investigation of Grain-Boundary Segregation in a ZnO-Bi₂O₃ Varistor”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 62 [3-4], 221-222, 1979.
103. Olsson, E. ve Dunlop, GL., “Characterization of individual interfacial barriers in a ZnO varistor material”, *J. Appl. Phys.*, 66 [8], 3666-3675, 1989.
104. Takemura T, Kobayashi M, Takada Y, Sato K. *J Am Ceram Soc* 1986;69:430.
105. Gambino JP, Kingery WD, Pike GE, Levinson LM, Philipp R, *J. Am. Ceram. Soc.*, 4, 642, 1989.
106. Bruley, J., Bremer, U. ve Krasevec, V., “Chemistry of Basal Plane Defects in Zinc Oxide-Antimony Oxide (0.1 mol%) Ceramics”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75 [11], 3127-28, 1992.
107. Daneu, N., Rečnik, A., Bernik, S. ve Kolar, D., “Microstructural Development in SnO₂-Doped ZnO–Bi₂O₃ Ceramics”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 [12] 3165–71, 2000.
108. Bernik, S., Daneu, ve N., Rečnik, A., “Inversion boundary induced grain growth in TiO₂ or Sb₂O₃ doped ZnO-based varistor ceramics”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24, 3703–3708, 2004.
109. Lee, J.-S. ve Maier, J., “High barrier effects of (000 $\bar{1}$)/(000 $\bar{1}$) zinc oxide bicrystals: Implication for varistor ceramics with inversion boundaries”, *J. Mater. Res.*, 20 [8], 2101-2109, 2005.

110. Oba, F., Sato, Y., Yamamoto, T., Ikuhara ve Y., Sakuma, T., “Current–Voltage Characteristics of Cobalt-Doped Inversion Boundaries in Zinc Oxide Bicrystals”, *J. Am. Cer. Soc.*, 86, 1616 -1618, 2003.
111. Haskell,B.A., Souri, S.J. ve Helfand, M.A., “Varistor Behavior at Twin Boundaries in ZnO”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82, 2106-2110, 1999.
112. Seabaugh, M. M., Kersch, I. H. ve Messing, G. L., “Texture development by Templated Grain Growth in liquid phase sintered α -alumina”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 80, 1181–1188, 1997.
113. Seabaugh, M. M., Hong, S. H. ve Messing, G. L., *Processing of textured ceramics by Templated Grain Growth*, In *Ceramic Microstructure: Control at the Atomic Level*, ed. E. P. Tomsia and A. Glaeser. Plenum, New York, 1998, pp. 303–310.
114. Messing, G. L., Seabaugh, M. M. ve Hong, S. H., *Tailoring microstructure development via Templated Grain Growth*, In *Ceramic Processing Science*, ed. G. L. Messing, F. F. Lange ve S. Hirano, American Ceramic Society, Westerville, OH, 1998, pp. 497–502.
115. Messing, G.L., *Textured Ceramics*, *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Elsevier Science, Ltd., 9129-9131, 2001.
116. Dollase, W. A., “Correction of Intensities for Preferred Orientation in Powder Diffractometry: Application of the March Model”, *J. Appl. Crystallogr.*, **19**, 267–72, 1986.
117. Lotgering, F. K., “Topotactical reactions with ferrimagnetic oxides having hexagonal crystal structures—I”, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **9** [2], 113–123, 1959.
118. Mukae, K., Tsuda, K. ve Nagasawa, I., “Capacitance-vs-voltage characteristics of ZnO varistors”, *J. Appl. Phys.*, 1979, 50 (6, 4475–4476, 1979.
119. Fan, J. ve Freer, R., “The electrical properties and d.c. degradation characteristics of silver doped ZnO varistors”, *J. Mater. Sci.*, 28, 1391–1395, 1993.
120. Sun, H. T., Zhang, L. Y. veYao, X., “Electrical nonuniformity of grain boundaries within ZnO varistors”, *J. Am. Ceram. Soc.*,76, 1150–1155, 1993.

121. Makovec, D. ve Trontelj, M., "Extended Defects in ZnO Ceramics Containing $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Additive", J. Am. Ceram. Soc., 77 [5], 1202-1208, 1994.
122. Bartkowiak, M., Mahan, G.D., Modine, F.A. ve Alim, M.A., "Multiple-Peaked Structure in the Nonlinearity Coefficient of ZnO Varistors", J. Appl. Phys., 35, 414 – 417, 1996.
123. Bartkowiak, M., Mahan, G.D., Modine, F.A., Alim, M.A., "Influence of Ohmic Grain Boundaries in ZnO Varistors", J. Appl. Phys., 79 [1], 273 – 281, 1996.
124. Tao M, Bui A, Dorlanne O, Loubiere A., Different "Single Grain Junctions" within a ZnO Varistor, J. Appl. Phys., 61, 1562, 1987.
125. Cao ZC, Wu RJ, Song RS., Ineffective Grain Boundaries and Breakdown Threshold of Zinc Oxide Varistors, Mater. Sci. Eng. 1994;B22:261.
126. Wang H, Li W, Cordaro JF, "Single Junctions in ZnO Varistors Studied by Current-Voltage Characteristics and Deep Level Transient Spectroscopy", Jpn. J. Appl. Phys., 34, 1765, 1995.
127. Wang H, Schulze WA, Cordaro JF, "Averaging Effect on Current-Voltage Characteristics of ZnO Varistors", Jpn. J. Appl. Phys., 34, 2352, 1995.
128. Hohenberger G, Tomandi G, Ebert R, Taube T. J. Am. Ceram. Soc. 1991;74:2067.
129. Vojta A, Wen Q, Clarke DR., "Comp Mat Sci 1996;6:51.
130. Chiang, Y.M. ve Ikeda, J.A.S., "Grain Boundary Segregation in Semiconducting Oxides", Grain Boundaries and Interfacial Phenomena in Electronic Ceramics, 3-18.
131. Rubia, M.A., Peiteado, M., Fernandez, J.F. ve Caballero, A.C., "Compact Shape as a Relevant Parameter for Sintering ZnO- Bi_2O_3 Based Varistors", J. Eur. Ceram. Soc., 24, 1209-1212, 2004.
132. Han, J.H. ve Kim, D.Y., "Fabrication of Dense ZnO-Varistors by Atmosphere Sintering", J. Eur. Ceram. Soc., 18, 765-770, 1998.
133. Bernik, S., Daneu, ve N., Rečnik, A., "Inversion boundary induced grain growth in TiO_2 or Sb_2O_3 doped ZnO-based varistor ceramics", J. Eur. Ceram. Soc., 24, 3703–3708, 2004.

134. Puyan , R., Guy, I. ve Metz, R., “High Performance Varistor Discs Obtained from Chemically Synthesized Doped Zinc Oxide Powder”, *J. Sol-Gel Sci. and Tech.*, 13, 575–578, 1998.
135. Wang, Y., Li, S., Zhang, M., Cheng, P., Lin, Y. ve Alim, M.A., “Improvement of energy-handling capability of the ZnO varistors prepared by fractional precipitation on the seed materials”, *J. Mater. Sci: Mater Electron*, 18, 495-503, 2007.
136. Bernik, S., Brankovic, G., Rustja, S., Zunic, M., Podlogar, M. ve Brankovic, Z., “Microstructural and Compositional Aspects of ZnO-Based Varistor Ceramics Prepared by Direct Mixing of the Constituent Phases and High-Energy Milling”, *Ceramics International*, 34, 1495-1502, 2008.
137. Brankovic, Z., Brankovic, G., Bernik, S. ve Zunic, M., “ZnO Varistors with Reduced Amount of Additives Prepared by Direct Mixing of Constituent Phases”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2006.
138. Eda, K., Inada, M. ve Matsuoka, M., “Grain Growth Control in ZnO Varistors Using Seed Grains”, *J. Appl. Phys.*, 54, 1095-1099, 1983.
139. Souza, F.L., Gomes, J.W., Bueno, P.R., Cassia-Santos, M.R., Araujo, A.L., Leite, E.R., Longo, E. ve Varela J.A., “Effect of the Addition of ZnO Seeds on the Electrical Proprieties of ZnO-Based Varistors”, *Mat. Chem. and Phys.*, 80, 512-516, 2003.
140. Fan, J. ve Freer, R., “Varistor Properties and Microstructure of ZnO–BaO Ceramics”, *J. Mat. Sci.*, 32, 415-419, 1997.
141. Hennings, D., “Control of Microstructure with Seed Grains”, *Ceram. Int.*, 17, 283-286, 1991.
142. Xu, Q., Chen, W. ve Yuam, R.Z., “Influence of Size of Seed Grains and Sintering Condition on Varistor Properties of ZnO-Bi₂O₃-TiO₂-Sb₂O₃” *Ceramics Transactions of the Nonferrous Metals Society of China*, 11, 328-332, 2001.
143. Kinemuchi, Y., Okanou , K., Wiff, J.P., Kaga, H., Tanaka, S., Uematsu, K. ve Watari, K., “Anisotropic Varistor via Magnetic Texturing”, *Ceramic Engineering and Science Proceeding* 29, 163-168, 2008.

144. Fah, C.P. ve Wang, J., "Effect of high-energy mechanical activation on the microstructure and electrical properties of ZnO-based varistors", *Solid State Ionics*, 132, 107–117, 2000.
145. Sun, H., Zhou, Q., Zhang, L. ve Yao, X., "Inhomogeneity of Grain Boundaries of ZnO Varistor", *J. Mater. Sci. Tech.*, 10, 273-278, 1994.
146. Günay, V., Gelecek-Sulan, O. Ve Özkan, O.T., "Grain Growth Kinetic in $x\text{CoO} - 6\text{wt. \% Bi}_2\text{O}_3 - (94-x) \text{ZnO}$ ($x=0, 2, 4$) Ceramic System", *Ceram. Int.*, 30, 105-110, 2004.
147. Ozer, I.O., Suvaci, E., Karademir, B., Missiaen, J.M., Carry, J.P. ve Bouvard, D., "Anisotropic Sintering Shrinkage in Alumina Ceramics Containing Oriented Platelets", *J. Am. Ceram. Soc.*, 89, 1972-1976, 2006.
148. Sudre, O. ve F. F. Lange, "Effect of Inclusions on Densification: I, The Desintering Phenomenon," *J. Am. Ceram. Soc.*, 75, 3241–51, 1992.
149. Scherer, G. W., "Sintering with Rigid Inclusions", *J. Am. Ceram. Soc.*, 70, 719–25, 1987.
150. Sung, G.Y. ve Kim, C.H., "Crystallographic Study of ZnO Grain in the $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3 - \text{MnO-TiO}_2$ Varistor System", *Ceram. Trans.*, 3, Advances in Varistor Technology, Editör L.M. Levinson, Am. Ceram. Soc., Westerville, OH, 101-107, 1989.
151. Suzuki, H. ve Bradt, R.C., "Grain Growth of ZnO in $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ Ceramics with TiO_2 Additions", *J. Am. Ceram. Soc.*, 78, 1354-1360, 1995.
152. Peigney, A., Anderianjatuvo, H., Legros, R. ve Rousset, A., "Influence of Chemical composition on Sintering of Bi-Ti- Doped Zinc Oxide", *J.Mater. Sci.*, 22, 2229-2236 1987.
153. Makovec, D., Kolar, D. ve Trontelj, M., "Sintering and Microstructural Development of Metal Oxide Varistor Ceramics", *Mater. Res. Bull.*, 28, 803-811, 1993.
154. Makovec, D. ve Trontelj, M., "Extended Defects in ZnO Ceramics Containing $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ Additive", *J. Am. Ceram. Soc.*, 77, 1202–1208, 1994.